

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ
TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA**

**DESENVOLVIMENTO DE BIODIESEL MICROEMULSIONADO COM
REAPROVEITAMENTO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL**

**Guaratinguetá
2013**

JUCIMARA RODRIGUES DE MORAES

DESENVOLVIMENTO DE BIODIESEL MICROEMULSIONADO COM
REAPROVEITAMENTO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Carrocci

Co-Orientador: Prof. Dr. Edgard Paz Perez

Guaratinguetá
2013

M827d

Moraes, Jucimara Rodrigues de
Desenvolvimento de biodiesel microemulsionado com
reaproveitamento de resíduos de óleos vegetais / Jucimara Rodrigues de
Moraes - Guaratinguetá : [s.n.], 2013.
125 f. : il.

Bibliografia: f. 109-125

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Carrocci
Coorientador: Prof. Dr. Edgard Paz Perez

1. Biodiesel 2. Biocombustíveis 3. Diagramas de fase I. Título

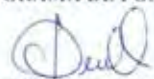
CDU 662.7(043)

JUCIMÁRA RODRIGUES DE MORAES

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

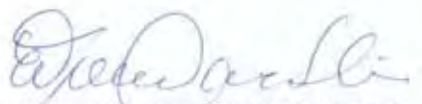
BANCA EXAMINADORA:



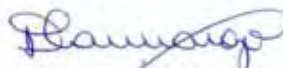
Prof. Dr. LUIZ ROBERTO CARROCCI
Orientador / UNESP/Feg




Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
UNESP/Feg



Prof. Dr. ELIANA VIEIRA CANETTIERI
UNESP/Feg



Prof. Dr. DANIELA CAMARGO VERNILLI
EEL/USP



Prof. Dr. VALESKA ALVES CORRÊA
UNITAU

Fevereiro de 2013

DADOS CURRICULARES

JUCIMARA RODRIGUES DE MORAES

NASCIMENTO 19.04.1963 – Varginha – MG

FILIAÇÃO Leoncio Gomes Pereira de Moraes
Antonia Rodrigues de Moraes

1982/1988 Curso de Graduação em Farmácia e Bioquímica
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara da
Universidade Estadual Paulista - UNIP.

1993 Curso de Especialização em Magistério do Ensino Superior na
Universidade Paulista em São Paulo.

2007/2008 Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, nível
Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus
de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu mestre, Dr. Celso Charuri, por ampliar minha visão e a possibilidade de acelerar minha evolução.

Ao meu filho, benção na minha vida.

Ao meu irmão Leoncio que sempre teve uma importância grandiosa em minha vida.

Aos meus amigos, todos que, de alguma forma, auxiliaram na contribuição deste trabalho.

Ao meu namorado, pela paciência e companheirismo.

Em, muito especial com muito carinho e admiração que tenho, ao meu orientador Professor Carrocci, que possibilitou um enorme aprendizado e crescimento pessoal.

Agradeço a OXITENO, COMERCIAL BONO, BRASEQ, FACCAMP, INPE e à CAPES, os quais possibilitaram a realização deste trabalho por fornecer matérias primas, auxiliar em utilização de equipamentos para os testes realizados, possibilitar utilização de laboratórios e auxílio financeiro por determinado período do doutorado.

MORAES, J. R.. **Desenvolvimento de Biodiesel Microemulsionado com Reaproveitamento de Óleo Vegetal Residual**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

A crescente demanda por energia aumenta a busca por fontes energéticas alternativas a fim de se desvencilhar daquelas não renováveis. Todavia, a decisão por uma fonte energética leva em conta fatores técnicos, econômicos, sociais, políticos e ambientais. O termo biodiesel aplica-se ao combustível substituto do óleo diesel, constituído de ésteres obtidos a partir de óleos vegetais, por processo de transesterificação com álcoois em meio ácido ou básico. A utilização de óleos vegetais como combustível apresenta vantagens, principalmente, quanto às emissões de gases nocivos. Contudo, apresenta desvantagens como elevada viscosidade e falta de volatilidade, e seu processo de obtenção gera resíduo não totalmente aproveitável. Sistemas microemulsionados aparecem como um tipo de combustível alternativo, pois se ampliam os limites advindos das propriedades de cada componente da mistura. Pode-se intervir na redução das emissões de poluentes e também em suas características. Permite a utilização de substâncias com menor valor econômico e reaproveitamento de resíduos, constituindo-se como substitutos para os derivados de petróleo, propiciando autossuficiência energética, fortalecimento do agronegócio, desenvolvimento regional sustentável, geração de emprego/renda e melhoria da qualidade do ar.

PALAVRAS-CHAVES: biodiesel, microemulsões, biocombustível, diagrama de fase, óleo de fritura, nanoemulsões.

MORAES, J. R. . **Development of Biodiesel using Micro-emulsion systems and recovering Residual Vegetable Oil.** 2013. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Engineering Faculty, Guaratinguetá Campus, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

The growing demand for energy increases the search for alternatives to replace fossil sources by renewable energy sources. Nevertheless, the decision for an energy source shall consider technical factors, economic, social and environmental aspects as well. The term biodiesel refers to the substitute fuel for the original diesel, obtained from vegetable oil esters, by means of chemical transesterification with alcohols in acid or basic media. The use of vegetable oils as fuel presents many advantages, mainly concerning lower harmful gas emission. Although, they present disadvantages as high viscosity and lack of volatility, and their production process generates residues not completely usable. Micro-emulsion systems appear as alternatives because it is possible to take better advantage of the properties of each component of the system. It is possible to manipulate the system in order to reduce gas emissions and also their characteristics. It allows the use of components with lower economical value and recovery of residual products, becoming valuable substitutes for petrol derivatives, reducing external energy dependence, strengthen the agro-business, providing sustainable regional development, job and revenue generation and air quality improvement.

KEYWORDS: biodiesel, microemulsion, biofuel, phase diagram, frying oil, nanoemulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da Transesterificação de um triglicerídeo genérico com metanol.	26
Figura 2. Esquema da Transesterificação de um triglicerídeo genérico com metanol.	27
Figura 3. Tipos de rancidez em óleo ou gorduras usados em frituras.....	36
Figura 4. Degradação do óleo durante a fritura de alimentos.	37
Figura 5. Estrutura básica do tensoativo.	14
Figura 6. Alguns exemplos de tensoativos aniônicos.	45
Figura 7. Alguns exemplos de tensoativos aniônicos.	46
Figura 8. Estrutura espacial micelar.....	47
Figura 9. Molécula da água.	50
Figura 10. Estrutura de microemulsão O/A e A/O.	52
Figura 11. Classificação de Winsor: A) Winsor I, B) Winsor III, C) Winsor II, D) Macroemulsão, visualmente estabilizada, E) Winsor IV (microemulsão). (OLIVEIRA; SCARPA., 2001).....	54
Figura 12. Esquema: a) pontes de hidrogênio entre as moléculas de água; b) esquema representativo de forças intermoleculares.	55
Figura 13. Esquema do espalhamento de luz laser ao encontrar uma micela.	60
Figura 14. Escala de E.H.L.....	62
Figura 15. Diagrama ternário de fase mostrando a região de microemulsão.	65
Figura 16. Demonstração: A) Diagrama de fase quaternário e B) Diagrama pseudoternário de fase; ambos mostrando a região de microemulsão.....	66
Figura 17. Foto da Câmara de Combustão, sendo a esquerda a parte superior e à direita a parte inferior.....	76
Figura 18. Esquema da câmara de combustão com as linhas de fluidos.	77
Figura 19. Viscosímetro rotacional do tipo Brookfield acoplado ao banho termostático.....	80
Figura 20. Centrifuga utilizada no ensaio de floculação.....	81
Figura 21. a) Zetasizer Nano ZS; b) Cubeta especificada pelo fabricante do equipamento; c) Volume de amostra.	81
Figura 22. Resultados da determinação do E.H.L. do óleo vegetal residual (fritura).....	85
Figura 23. Resultados da determinação do E.H.L. do óleo diesel.	85
Figura 24. Resultados da determinação do E.H.L. da mistura de óleo diesel e óleo vegetal residual.	86
Figura 25. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 4,6.	87
Figura 26. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 5,5.	88
Figura 27. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 6,0; na proporção 4:1 de T/C, respectivamente.	89
Figura 28. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 6,0; na proporção 4:1 de T/C, respectivamente.	90
Figura 29. Gráfico da emissão de CO do óleo diesel.....	92
Figura 30. Gráfico da emissão de CO da amostra 1 do biodiesel nanoemulsionado.....	93
Figura 31. Gráfico da emissão de CO da amostra 2 do biodiesel microemulsionado.	93
Figura 32. Gráfico da emissão de CO ₂ do óleo diesel.....	94
Figura 33. Gráfico da emissão de CO ₂ da amostra 1 do biodiesel nanoemulsionado.....	94
Figura 34. Gráfico da emissão de CO ₂ da amostra 2 do biodiesel microemulsionado.	94
Figura 35. Gráfico da emissão de UHC do óleo diesel.	95
Figura 36. Gráfico da emissão de UHC da amostra 1 do biodiesel nanoemulsionado.....	95
Figura 37. Gráfico da emissão de UHC da amostra 2 do biodiesel microemulsionado.	96
Figura 38. Gráfico da emissão de NO _x do óleo diesel.....	96
Figura 39. Gráfico da emissão de NO _x da amostra 1 do biodiesel nanoemulsionado.....	97

Figura 40. Gráfico da emissão de NOx da amostra 2 do biodiesel microemulsionado.	97
Figura 41. Gráfico da emissão de CO do óleo diesel e das duas amostras.	98
Figura 42. Gráfico da emissão de CO ₂ do óleo diesel e das amostras.	98
Figura 43. Gráfico da emissão de UHC do óleo diesel e das amostras.....	98
Figura 44. Gráfico da emissão de NOx do óleo diesel e das amostras 1 e 2.....	99
Figura 45. Ensaio de Centrifugação.....	101
Figura 55. Gráfico de análise do tamanho da partícula da amostra 1 antes da queima.	102
Figura 56. Gráfico de análise do tamanho da partícula da amostra 1 após a queima.	103
Figura 59. Gráfico de análise do tamanho da partícula da amostra 2 antes da queima.	103
Figura 60. Gráfico de análise do tamanho da partícula da amostra 2 após a queima.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais (%).	33
Tabela 2. Relação da temperatura do ponto de fumaça de óleos vegetais.	37
Tabela 3. Comparação entre o óleo diesel e o biodiesel.	41
Tabela 4. Especificações dos combustíveis biodiesel de óleo de frituras e óleo diesel e o óleo diesel B20.	41
Tabela 5. Aparência da emulsão em função do tamanho da partícula da fase dispersa.	43
Tabela 6. Poder calorífico das amostras nanoemulsionada (amostra1) e microemulsionada (amostra 2), do óleo diesel e do biodiesel.	92
Tabela 7. Resultados das viscosidades médias dos óleos e cotensoativo a 25°C e 40°C.	99
Tabela 8. Resultados das viscosidades médias dos óleos e cotensoativo a 25°C.	100
Tabela 9. Resultados das viscosidades médias das amostras após a queima.	101
Tabela 10. Resultados fornecidos pelo sistema de informação do Zetasizer.	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O = emulsão água em óleo

CMC = constante micelar crítica

CO = Monóxido de Carbono

DLS = *Dynamic Light Scattering* = Espalhamento Dinâmico da Luz

E.H.L. = Equilíbrio Hidrófilo Lipófilo

GL = graduação Gay Lussac

°INPM = porcentagem de álcool em peso ou grau alcoólico INPM

KOH = Hidróxido de Potássio

NaOH = Hidróxido de Sódio

NO_x = Óxidos de Nitrogênio

O/A = emulsão óleo em água

PCI = Poder Calorífico Inferior

PCS = Poder Calorífico Superior

pH = Potencial hidrogeniônico

PIT = *Phase Inversion Temperature* = Temperatura de Inversão de Fases

SO₂ = Dióxido de Enxofre

T/C = Relação Tensoativo/Cotensoativo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	OBJETIVO GERAL	17
1.1.1	OBJETIVO ESPECÍFICOS.....	17
1.2	MOTIVAÇÃO.....	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1	ÓLEO DIESEL	19
2.1.1	CARACTERÍSTICAS DO DIESEL	19
2.1.1.1	Viscosidade.....	19
2.1.1.2	Massa Específica	20
2.1.1.3	Teor de Enxofre.....	21
2.1.1.4	Volatilidade.....	22
2.1.1.5	Calor de Vaporização	22
2.1.1.6	Índice de Cetano	22
2.1.1.7	Poder Calorífico	23
2.1.1.8	Ponto de Fulgor	24
2.1.1.9	Cinzas	24
2.1.1.10	Água e Sedimentos	24
2.2	BIODIESEL.....	25
2.2.1	CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL.....	28
2.2.1.1	Viscosidade.....	28
2.2.1.2	Massa Específica	29
2.2.1.3	Teor de Enxofre.....	29
2.2.1.4	Volatilidade.....	29
2.2.1.5	Índice de Cetano.....	30
2.2.1.6	Poder Calorífico	30
2.2.1.7	Ponto de Fulgor	31
2.2.1.8	Cinzas	31
2.3	ÓLEOS VEGETAIS.....	31
2.3.1	ÓLEO DE SOJA.....	34
2.3.2	ÓLEO DE FRITURA	35
2.3.2.1	Geração de Óleo de Fritura	38
2.4	DIFERENÇAS FÍSICOQUÍMICAS ENTRE ÓLEOS VEGETAIS E ÓLEO DIESEL	40
2.5	EMULSÕES.....	42
2.6	TENSOATIVOS	43
2.7	COTENSOATIVO	48
2.8	ETANOL.....	48
2.9	ÁGUA.....	49
2.10	MICROEMULSÕES	50
2.10.1	TENSÃO SUPERFICIAL E INTERFACIAL.....	54
2.11	ESTABILIDADE DAS EMULSÕES.....	56
2.11.1	INSTABILIDADES FÍSICAS DAS EMULSÕES	57
2.11.1.1	Floculação	57
2.11.1.2	Cremagem.....	58
2.11.1.3	Coalescência.....	59
2.11.2	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS MICROEMULSÕES	59
2.11.2.1	Determinação da Viscosidade	59

2.11.2.2	Determinação do Tamanho das Micelas	60
2.12	EQUILIBRIO HIDRÓFILO LIPÓFILO (E.H.L.)	61
2.13	OBTENÇÃO DE EMULSÕES	63
2.14	DIAGRAMAS DE FASE	64
2.14.1	CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO DE FASES.....	66
3	METODOLOGIA	67
3.1	OBTENÇÃO DO BODIESEL	68
3.1.1	VERIFICAÇÃO DA AFINIDADE ENTRE OS ÓLEOS	68
3.1.2	VERIFICAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO VEGETAL RESIDUAL (FRITURA)	68
3.1.3	ESCOLHA DOS AGENTES EMULSIVOS	69
3.1.3.1	Determinação do E.H.L. dos Óleos (Fase Oleosa).....	69
3.1.4	MISTURA DOS COMPONENTES DO BODIESEL.....	71
3.1.5	CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS PSEUDOTERNÁRIOS DE FASE	72
3.1.5.1	Verificação da Proporção Tensoativo e Cotensoativo	72
3.1.5.2	Verificação do E.H.L. do Biodiesel.....	73
3.1.6	OBTENÇÃO DO BODIESEL MICROEMULSIONADO E NANOEMULSIONADO	74
3.2	DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO INFERIOR.....	74
3.3	OBTENÇÃO DOS RESULTADOS DE QUEIMA EM CÂMARA DE COMBUSTÃO INTERNA (ESCALA LABORATORIAL).....	75
3.3.1	APRESENTAÇÃO DO LABORATÓRIO DE COMBUSTÃO.....	75
3.4	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS MICROEMULSÕES	79
3.4.1	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE.....	79
3.4.2	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA	80
3.4.3	ENSAIO DE CENTRIFUGAÇÃO	80
3.4.4	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS MICELAS	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1	OBTENÇÃO DO BODIESEL	82
4.1.1	VERIFICAÇÃO DA AFINIDADE ENTRE OS ÓLEOS	84
4.1.2	VERIFICAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO VEGETAL RESIDUAL (FRITURA)	84
4.1.3	DETERMINAÇÃO DO E.H.L. DOS ÓLEOS (FASE OLEOSA)	84
4.2	DIAGRAMAS PSEUDOTERNÁRIOS DE FASE.....	86
4.3	DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO INFERIOR.....	91
4.4	QUEIMA EM CÂMARA DE COMBUSTÃO INTERNA.....	92
4.5	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS MICROEMULSÕES	99
4.5.1	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE.....	99
4.5.2	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA.....	100
4.5.3	ENSAIO DE CENTRIFUGAÇÃO	101
4.5.4	DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS MICELAS	102
5	CONCLUSÃO.....	106
	TRABALHOS FUTUROS.....	110
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

1 INTRODUÇÃO

O homem aprendeu a viver no planeta se utilizando das máquinas térmicas, algumas delas dependentes de fontes energéticas não renováveis. Contudo o mesmo vem procurando o aprimoramento do desempenho destas máquinas e adaptando-as aos mais variados tipos de combustíveis em desenvolvimento, sendo que a decisão por uma fonte energética leva em conta fatores técnicos, econômicos, sociais, políticos e ambientais.

Como a demanda de energia é crescente no mundo atual, faz-se necessário a racionalização no uso dos combustíveis convencionais já existentes, buscando-se aumento na eficiência dos motores atuais e se deparando com legislações rigorosas ao nível de controle de emissões, e isto motiva o desenvolvimento de combustíveis alternativos para uso em motores diesel.

De acordo com estudo feito no mercado automobilístico, o número de veículos no mundo passará de 800 milhões para dois bilhões até 2050. Como os combustíveis mais utilizados são derivados do petróleo e esta é uma reserva limitada (não renovável), os combustíveis alternativos estão sendo desenvolvidos em todo o mundo (NASCIMENTO, 2004).

No Brasil, existem dezesseis refinarias e treze delas produzem o óleo diesel brasileiro, as demais são produtoras de fertilizantes, óleo lubrificante, asfalto e gás natural. Tais refinarias produzem diferentes tipos de óleo diesel de acordo com a demanda de mercado e da legislação brasileira (ANP, 2012).

A maior escala de produção é do diesel denominado automotivo comum que tem designação S50, S500 ou S1800, dependendo do teor de enxofre presente, e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) determina em quais cidades e estados brasileiros cada um deve ser utilizado. É adicionado corante para a diferenciação dos mesmos e evitar fraudes.

Vários estudos vêm sendo realizados com diversos tipos de combustíveis como o biodiesel, misturas binárias de óleo diesel e óleos vegetais, diesel e álcool, misturas ternárias de diesel, óleos vegetais e álcool, emulsões e microemulsões, com o intuito de se obter um biodiesel que tenha baixos níveis de emissões e melhore a eficiência dos motores (XING-CAI, 2004).

As motivações para o desenvolvimento do biodiesel no mundo estão relacionadas com a preocupação ambiental/ecológica - "Efeito Estufa", na busca de substitutos para os derivados de petróleo, auto-suficiência energética, no fortalecimento do agronegócio, desenvolvimento regional sustentável, geração de emprego e renda e melhoria da qualidade do ar pela substituição de combustível fóssil por renovável, uma matriz energética muito diferente.

As características do biocombustível usado podem ter considerável influência sobre o projeto do motor, pois, estas podem alterar a potência, a eficiência, o consumo e, em muitos casos, alterar a confiabilidade e durabilidade do mesmo, sobretudo as emissões (FERNANDES, 2005).

Segundo Liotta e Montalvo (2003) a utilização de compostos oxigenados, especialmente etanol, é uma alternativa para reduzir as emissões de particulados. No entanto, esta redução depende da estrutura molecular do diesel e do conteúdo de oxigênio do combustível, conforme Kitamura, *et al.* (2001). Desta forma, a composição do diesel e a utilização de aditivos influenciará diretamente nas propriedades de volatilidade, densidade, número de cetano, viscosidade e comportamento a baixas temperaturas, segundo observado por Ladommatos, *et al.* (1996).

O biodiesel obtido a partir de emulsões, particularmente as microemulsões, é uma alternativa para reduzir as emissões de poluentes, como também, melhorar a eficiência dos motores. Estudos mostram que a adição de água no diesel, a qual se consegue somente por meio de microemulsão, reduz emissões de NO_x (óxidos

de nitrogênio) e enxofre, monóxido de carbono, fuligem, hidrocarbonetos, material particulado e também melhora a eficiência dos motores pela formação de vapores de água, em alta pressão, na câmara de combustão (ABU-ZAID, 2004). Outro aspecto relevante é o emprego de substâncias de menor valor econômico, reaproveitamento de resíduos (em destaque óleos de fritura) ou de fontes renováveis (DANTAS, 2001).

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver um biodiesel microemulsionado, a partir de misturas com o óleo diesel, resíduo vegetal (óleo após a fritura de alimentos), etanol e água; se utilizando de uma metodologia de obtenção que não requer reação química (não gerando resíduo indesejável de reação).

1.1.1 Objetivo Específicos

São objetivos específicos desta tese de doutorado:

- Reaproveitar resíduos gerados da área alimentícia.
- Avaliar os parâmetros que interferem na obtenção do sistema durante seu desenvolvimento.
- Determinar o Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (E.H.L.) dos óleos (diesel e de fritura) para se conseguir a microemulsão.
- Determinar o melhor par emulgente a ser usado para a obtenção do biodiesel microemulsionado.
- Verificar a proporção dos componentes da mistura através de diagramas pseudoternários de fase.
- Construir diagramas pseudoternários de fase fundamentados no E.H.L. de cada óleo.
- Verificar a maior porcentagem de água aceitável pelo sistema microemulsionado.
- Desenvolver a formulação (composição) e preparação do microemulsão do biocombustível constituído de uma mistura com óleo vegetais (soja após ter sido utilizado para fritar alimentos) com diesel e etanol.

1.2 Motivação

O intuito de se chegar a um processo simples de obtenção de biodiesel e facilmente exequível, sem gastos significativos de energia para o processo, se utilizando de componentes com acessibilidade (inclusive sendo um dos constituintes resíduo de descarte com potencial contaminante do meio ambiente), não precisando recorrer às reações químicas, que comumente geram subprodutos (resíduos).

Ainda optando pela natural interação dos componentes do biodiesel apenas pelo contato devidamente sequencial das proporções adequadas para que ocorresse a interação espontânea dos mesmos.

Obter um biocombustível aplicável sem a utilização de processos de obtenção complexos e poder contribuir ao desenvolvimento de biocombustíveis e ao reaproveitamento de resíduos altamente poluentes do meio ambiente.

O sistema emulsivo é um o mais complexo e fascinante que existe dentro das dispersões coloidais. Um desafio extremamente atrativo de desenvolver um biocombustível dentro da área de transmissão e conversão de energia interfaciando com a área farmacêutica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Óleo Diesel

O óleo diesel é um combustível de composição complexa obtido do petróleo e, portanto, sua estrutura e propriedades físicas e químicas são dependentes dos processos de obtenção e da natureza do petróleo. Sua constituição básica é constituída por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, mistura de hidrocarbonetos e ésteres (metílicos ou etílicos), compostos nitrogenados e oxigenados. Em menor quantidade, substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, metais, entre outros. Tais hidrocarbonetos são formados por moléculas compostas de 8 a 40 átomos de carbono (SILVA, 1998).

A produção de óleo diesel é direcionada a atender os diversos requisitos de utilização nos motores, com de algumas especificações para que os veículos tenham desempenho adequado e emissões de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais atendendo às características físicas e químicas, tais como: viscosidade, densidade (massa específica), volatilidade, calor de vaporização, índice de cetano, ponto de escoamento, ponto de fulgor, teor de enxofre, cinzas (WISNIEWSKI, 2010).

2.1.1 Características do Diesel

2.1.1.1 Viscosidade

É a resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Correa *et al.* (2005) mostraram que a viscosidade aparente de sistemas microemulsionados e emulsionados é dependente do volume de fase e da natureza da fase oleosa, visto que o aumento do volume de fase interna oleosa provoca aumento da viscosidade aparente e que

microemulsões com estruturas bicontínuas apresentam valores de viscosidade mais baixos.

A diminuição da viscosidade da fase contínua ou dispersa aumenta a probabilidade de coalescência no impacto, principalmente nas macroemulsões. Em condições estacionárias, pode-se esperar que a diminuição da viscosidade leve a maior elevação ou sedimentação, de acordo com os preceitos da lei de Stokes (TADROS, VINCENT, 1983). Seu controle visa permitir uma boa atomização do óleo e preservar sua característica lubrificante. A viscosidade do combustível em motores de ciclo diesel exerce influência muito pronunciada nos bicos injetores (RAMOS *et al.*, 2003).

Viscosidades altas proporcionam maiores diâmetros de gota e alta penetração do jato. O efeito da alta viscosidade em câmaras de combustão menores pode ser um fator crítico, ocasionando má atomização do combustível com conseqüente combustão incompleta, além de dificuldade na partida, inclusive aumento de emissão de fumaça e material particulado. No intuito de se evitar tais problemas, há a necessidade de se fazer especificações de valores mínimos e máximos (MAY *et al.*, 2005). Se a viscosidade for muito baixa, pode proporcionar desgastes excessivos nas partes auto lubrificantes do sistema de injeção de combustível, vazamentos na bomba de combustível e danos ao pistão (ORTHABER, GLATTER, 2000).

2.1.1.2 Massa Específica

A massa específica é uma propriedade física importante e pode ser utilizada para distinguir uma substância pura de uma impura, pois a densidade das substâncias que não são puras (misturas) é uma função da sua composição. Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, variando-se a massa específica, varia-se a massa de combustível injetada.

Uma alteração relativamente pequena na temperatura pode afetar consideravelmente o valor da massa específica, enquanto que a alteração de pressão tem que ser relativamente alta para que o valor da densidade seja afetado.

Altos valores de massa específica causam um incremento da mistura ar/combustível, provocando o aumento das emissões de particulados, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos. Por outro lado, a variação para valores muito baixos de massa específica acarreta perda de potência e problemas de dirigibilidade (MARTINELLI, 1998). O valor especificado pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) para a massa específica do óleo diesel está compreendido no intervalo de 820,0 a 865,0 kg/m³.

2.1.1.3 Teor de Enxofre

O enxofre presente no diesel advém do próprio petróleo, pois está presente em sua composição, mesmo ocorrendo a remoção para que o óleo diesel fique com o mínimo de teor de enxofre. Quando ocorre a queima do diesel, o enxofre presente se transforma em óxidos de enxofre que são descarregados na atmosfera ou se transformam em ácidos na câmara de combustão.

Quanto menor teor de enxofre presente no diesel, menor é a redução do desgaste de anéis e cilindros, diminuindo também a formação de depósitos nos cilindros do motor. Para o meio ambiente, essa menor quantidade de enxofre no combustível é muito significativa, pois reduz a emissão de material particulado e de óxidos de enxofre (PERALTA, 2000). Os óxidos de enxofre na atmosfera, em contato com vapor de água ali presente se transformam em ácidos, e quando precipita na forma de chuva causa uma série de problemas ao meio ambiente e ao homem (chuva ácida).

2.1.1.4 Volatilidade

A volatilidade indica possível formação de resíduo ou coque, pois durante a injeção do combustível são formadas gotas submicrométricas que devem sofrer rápida evaporação e se misturarem ao ar na câmara de combustão. Caso isto não ocorra haverá comprometimento da combustão acarretando aumento de resíduo e na formação de NO_x (BAN WEISS *et al.*, 2007). Os compostos com alto peso molecular (acima de 350 u.a.) representam um potencial risco de acúmulo se tiverem ponto de ebulição acima de 360°C (MENEZES *et al.*, 2006).

2.1.1.5 Calor de Vaporização

Peralta (2000) explica que o calor de vaporização de um fluido é a quantidade de calor necessária para evaporar um mol deste fluido sem mudar a sua temperatura. Pode ser medido à temperatura da mistura ar-combustível quando o combustível evapora após a injeção. Um baixo calor de vaporização permite uma combustão mais completa, reduzindo as emissões de poluentes após a queima. Um alto calor de vaporização provoca atraso de ignição do combustível, quando este é pulverizado no ar aquecido, devido ao resfriamento da temperatura do ar. Portanto, este é um dos parâmetros mais importante para combustíveis alternativos.

2.1.1.6 Índice de Cetano

O índice de cetano mede a capacidade rápida de autoignição do combustível ao ser injetado dentro do ar aquecido e comprimido do motor e corresponde ao percentual volumétrico de cetano e alfa metilnaftaleno contido no óleo combustível. A qualidade de ignição indica o tempo mínimo necessário para que o combustível inicie a combustão do óleo diesel e está diretamente ligada ao índice de cetano. 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. Conseqüentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo (PETROBRÁS, 2012).

Baixos índices de cetano acarretam dificuldades na partida do motor a frio e depósitos nos pistões, além de permitir o aparecimento de fumaça preta na exaustão devido à combustão incompleta e mau funcionamento do motor (BAN WEISS *et al.*, 2007).

Altos índices de cetano têm as seguintes influências: facilidade de partida a frio, o motor atinge mais rapidamente a temperatura de trabalho, impede os efeitos de detonação e suas conseqüências, permite ao motor funcionamento mais suave, minimiza as emissões de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Quanto maior for o índice de cetano, menor será o retardo de ignição e melhor será sua capacidade de iniciar a queima (PERALTA, 2000).

2.1.1.7 Poder Calorífico

O poder calorífico é definido como a quantidade de calor liberado pela combustão completa de uma unidade de massa de combustível. Portanto, quantifica a energia interna desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando submetido ao processo de queima (SANTOS, 2004).

Existem dois tipos: a) o poder calorífico superior (PCS) é a energia liberada na forma de calor por unidade de massa do combustível com toda a água formada durante reação de oxidação (combustão completa) no estado líquido, a volume constante; b) o poder calorífico inferior (PCI) leva em consideração a energia liberada na forma de calor, a pressão constante com a água formada no estado de vapor (SILVA e SILVA, 2008). O poder calorífico inferior médio do óleo diesel brasileiro é de 42,3 MJ/kg (ANP, 2011).

2.1.1.8 Ponto de Fulgor

O Ponto de fulgor é a mínima temperatura na qual o combustível deve ser aquecido para gerar quantidade de vapor suficiente e forme mistura com o ar capaz de se inflamar na presença de uma fonte de calor. Essa característica do óleo diesel está ligada a sua inflamabilidade e é útil para se conhecer os cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do combustível (LUCIANO, 1991). A Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) estipula o Ponto de Fulgor mínimo como sendo de 38 °C.

2.1.1.9 Cinzas

As cinzas são teores de resíduos inorgânicos, normalmente sólidos, obtidos após a queima de uma amostra do combustível e mede a abrasão que tais resíduos advindos da combustão podem causar ao motor. Ademais, 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, 2004).

2.1.1.10 Água e Sedimentos

A presença de água no combustível pode causar danos ao sistema de alimentação, interferir no processo de combustão e provocar corrosão nos reservatórios (NASCIMENTO, 1999). Ela surge nos estoques de óleo diesel a partir da condensação da umidade relativa do ar que entra no tanque pelo bocal de respiro. A água microemulsionada ou emulsionada no diesel reduz emissões e melhora o rendimento dos motores (ABU-ZAID, 2004).

Os sedimentos são representados por minúsculas partículas presentes no diesel, provenientes do processo de refino, ou até mesmo no carregamento, abastecimento e transporte; podendo prejudicar o sistema de injeção por provocar obstrução no momento que o combustível for injetado na câmara de combustão (NASCIMENTO, 2004).

A presença desses contaminantes em níveis superiores aqueles prefixados, são altamente prejudiciais ao diesel, pois aceleram sua deterioração e prejudicam sua combustão além de acelerar a saturação dos filtros e provocar danos ao sistema de combustível (PETROBRÁS, 2012).

2.2 Biodiesel

O termo biodiesel é definido como biocombustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou conforme regulamento, para a geração de outro tipo de energia, derivado de biomassa renovável, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, aprovada pelo Congresso Nacional).

Stournas *et al* (1995) discorre que o termo biodiesel aplica-se ao combustível substituto do óleo diesel, constituído de ésteres obtidos a partir de óleos vegetais, por processo de transesterificação (uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcoóxidos) em presença de álcoois de cadeias curtas e de catalisador básico, ácido ou enzimático, ilustrada na figura 1. O biodiesel apresenta maior higroscopicidade (propensão a absorver água) e menor estabilidade à oxidação.

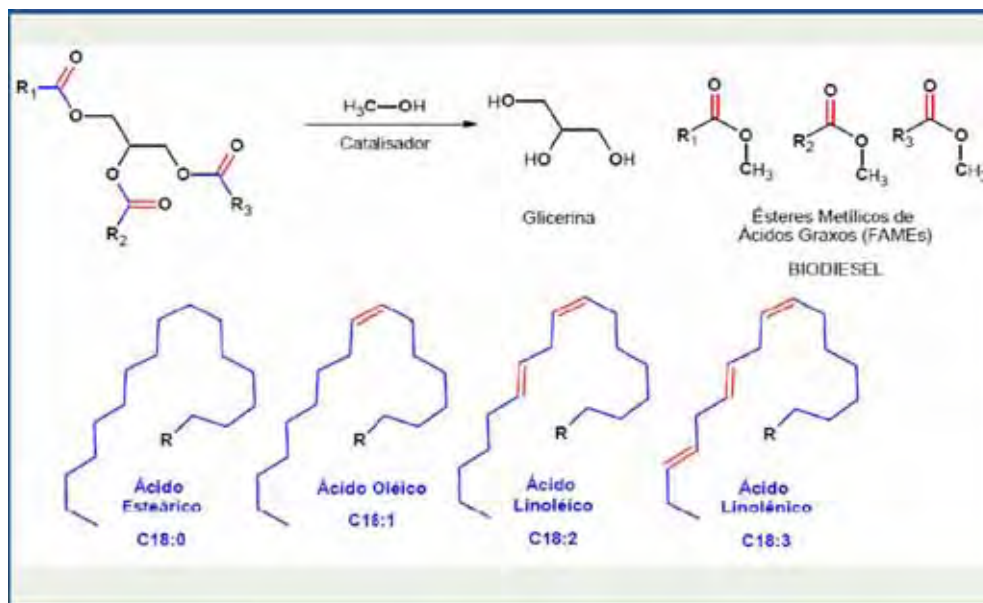


Figura 1. Esquema da Transesterificação de um triglicerídeo genérico com metanol. (WISNIEWSKI, 2010).

Fuduka, Kondo e Noda (2001) destacam também a pirólise e a emulsificação como métodos de obtenção de biodiesel, sendo que esta possibilita diminuir inconvenientes do processo de pirólise. Um dos principais problemas com a utilização do biodiesel está relacionado com a qualidade de ignição em relação ao diesel convencional em razão da matéria prima utilizada para a sua obtenção.

As matérias primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais (girassol, canola, mamona, dendê, amendoim, algodão, pinhão manso e soja), gordura animal, óleos e gorduras residuais, como por exemplo, óleo de fritura (GRIMALDI; GONÇALVES; ANDO, 2005).

As principais gorduras animais passíveis de serem transformadas em biodiesel são o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco. Como a biomassa de origem animal apresenta alto teor de ácidos graxos saturados, o que determina aumento do ponto de névoa e causam entupimento do filtro após resfriamento, propriedades indesejadas (LEBEDEVA *et al.*, 2006). No entanto, a alta viscosidade e pobres características de vaporização indicam que eles precisam de modificações antes de usá-los em motores a diesel (SENTHIL *et al.*, 2005).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com o óleo diesel (apresenta solubilidade), ou mesmo com o etanol sem que qualquer necessidade de se promover adaptação nos motores. As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada à mistura (PARENTE, 2003). A Lei brasileira 11097/05 prevê a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (Biodiesel B2) até 2008 e que misturas de 5 a 20% (B5-B20) se tornem obrigatórias até 2013.

A princípio, a transesterificação é uma reação reversível. Contudo, o glicerol formado é praticamente insolúvel no biodiesel obtido, o que reduz significativamente a extensão da reação reversa e favorece o rendimento da mesma, porém constitui-se como resíduo de reação (figura 2) (KNOTHE, 2005). A glicerina é considerada altamente poluidora. Tem aplicação nas áreas alimentícia, cosmética e farmacêutica. Porém, estes setores não conseguem absorver toda a quantidade de glicerina gerada (10% da quantidade de biodiesel obtido) não só pela quantidade formada, mas também pelo fato dela não possuir alto grau de pureza (APPLEBY, 2006).

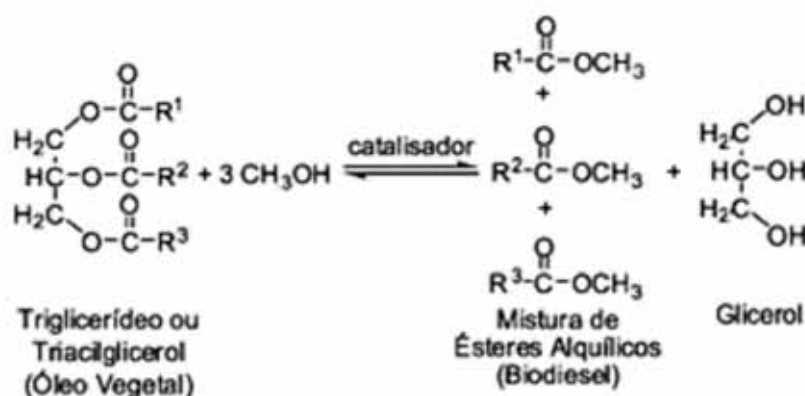


Figura 2. Esquema da Transesterificação de um triglicerídeo genérico com metanol. (RINALDI *et al.*, 2007).

No geral, a transesterificação pode ser catalisada tanto por ácidos como por bases. No entanto, a reação catalisada por bases, principalmente quando se utiliza hidróxido ou alcoóxido de sódio ou de potássio, apresenta a vantagem de poder ser

realizada à temperatura ambiente e, mesmo assim, ser mais rápida que a transesterificação catalisada por ácidos, a qual necessita ser realizada em temperaturas elevadas, mais ou menos em torno de 170 °C (FREEDMAN *et al.*, 1984).

2.2.1 Características do Biodiesel

2.2.1.1 Viscosidade

À medida que aumenta o comprimento da cadeia carbônica e o grau de saturação (ligações simples entre carbonos) do biodiesel, há aumento da viscosidade, o que ocasiona uma combustão heterogênea por deficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005). Para Aboofazeli *et al* (2000) afirmam que sistemas com elevada viscosidade, também podem conter erros experimentais no tamanho das gotículas, em razão de que a técnica de determinação é fundamentada no movimento Browniano das gotículas em dispersão, sendo o coeficiente de difusão das gotículas no meio o principal parâmetro levado em consideração. Segundo Resolução ANP nº 42 de 16/12/2009 e Resolução ANP nº 33 de 30/09/2010, a viscosidade deve estar entre 2,0 a 5 cSt.

Os óleos residuais de fritura apresentam viscosidade ligeiramente maior à viscosidade dos óleos vegetais virgens da mesma espécie, contudo o biodiesel obtido a partir desses óleos tem viscosidade próxima à faixa do óleo diesel e a combustibilidade desse biodiesel é semelhante a do biodiesel produzido a partir dos óleos vegetais virgens (Knothe e Steidley, 2009).

2.2.1.2 Massa Específica

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular das suas moléculas constituintes, tanto em número de insaturações como em tamanho, e está relacionada com o sistema de doseamento do combustível do motor e com os padrões de atomização. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decresce quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula (WISNIEWSKI, 2010). Ela, a 20°C, deve estar entre 820 a 850 kg/m³ segundo a ANP.

2.2.1.3 Teor de Enxofre

O teor de enxofre presente no biodiesel é inferior ao do óleo diesel, o que lhe confere vantagem em relação ao diesel puro, pois elimina a emissão de gases de enxofre (SO₂, por exemplo) que ocorre normalmente nos motores a diesel (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O biodiesel apresenta um nível de enxofre muito baixo em decorrência de suas matérias primas, mas sua presença é um indicador da contaminação dos combustíveis diesel, resultante do catalizador utilizado no processo de produção do biodiesel. Em 2006, a especificação do enxofre para estes combustíveis desceu para 15 ppm (GERPEN *et al.*, 2004).

2.2.1.4 Volatilidade

A volatilidade possibilita prever propriedades como pressão de vapor, massa específica, calor de vaporização, viscosidade e tensão superficial do biodiesel (YUAN; HANSEN; ZHANG, 2005). A medida de volatilidade de um combustível é dada pela temperatura na qual o combustível volatiliza 90% de sua massa. Quanto menor a temperatura, maior a volatilidade do mesmo.

2.2.1.5 Índice de Cetano

Este parâmetro indica o tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel, portanto, reflete a qualidade da ignição do combustível. Quanto maior ele for, menor será o tempo de ignição. O índice de cetanos aumenta com o comprimento da cadeia carbônica não ramificada, desta forma, o n-hexadecano (cetano de cadeia não ramificada, produto parafínico comercializado como cetano) é estabelecido como padrão de valor de 100 na escala de cetano, enquanto que para o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (cadeia ramificada) é atribuído o valor 15 (WISNIEWSKI, 2010).

Segundo Parente (2003), Van Gerpen (2006) e Knothe (2006), quanto mais elevado for o índice de cetano, menor o retardo de ignição de um combustível e melhor é a qualidade da combustão num motor diesel. Os óleos residuais de fritura apresentam saturação maior em relação aos óleos virgens da mesma espécie e, portanto, originando um biodiesel com um índice de cetano ligeiramente maior (Knothe e Steidley, 2009; Knothe, 2008).

2.2.1.6 Poder Calorífico

A temperatura de combustão é muito elevada nos motores, assim a água contida nos mesmos se encontra vaporizada e, portanto, é o poder calorífico inferior que é considerado (CEFET-MG, 2009).

O poder calorífico é parâmetro de muita importância na caracterização de um combustível, pois para liberar a mesma quantidade de energia, se o mesmo apresentar um poder calorífico menor, seu consumo será maior (SANTOS, 2004).

2.2.1.7 Ponto de Fulgor

Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel. No caso do biodiesel puro, esse valor encontra-se próximo aos 170°C, o que reduz em muito o risco de incêndio se comparado ao diesel. Porém, mínima quantidade de álcool adicionada ao biodiesel ocasiona num decréscimo bastante significativo desse parâmetro. Muito importante atentar, principalmente, quando a transesterificação foi realizada com metanol que, além de altamente inflamável, apresenta elevada toxidez (TECBIO, 2012).

2.2.1.8 Cinzas

Teores de cinzas acima das especificações legais podem causar corrosão e entupimentos em motores, além de causar risco a saúde humana e ao meio ambiente e indicam contaminantes inorgânicos no biodiesel. O teor máximo de cinzas sulfatadas em biodiesel é de 0,020% massa estabelecido pela norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3987) e pela RANP 07/08 (métodos analíticos ABNT NBR 6294, ASTM D874 e EN ISO 3987).

2.3 Óleos Vegetais

Os óleos e gorduras são compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio, com predomínio do hidrogênio. São insolúveis na água, mas solúveis em solventes orgânicos como o benzeno, éter de petróleo e clorofórmio (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

Os óleos vegetais são produtos naturais, constituídos da mistura de ésteres derivados do glicerol (componente alcoólico), triglicerídeos, cuja cadeia de ácidos

graxos (ácidos monocarboxílicos não ramificados) contém de 8 a 20 átomos de carbono. Sendo um triol, o glicerol pode formar mono, di ou triésteres. Os glicerídeos geralmente contêm dois ou três ácidos graxos diferentes. Portanto, os óleos e gorduras são misturas de glicerídeos de diversos ácidos graxos (ésteres de glicerol), cuja composição é dependente do tipo e origem da matéria prima (BRASIL, 1985). Existem ainda em concentrações variáveis ácidos graxos livres, fosfoglicerídeos, sacaroglicerídeos, esfingolipídios, álcoois superiores e os seus ésteres e éteres, esteróis, hidrocarbonetos, pigmentos, lipovitaminas, antioxidantes e compostos aromáticos (HOYDONCKX *et al.*, 2004).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos classificados, segundo a cadeia carbônica, em saturados (sem duplas ligações) e insaturados (com uma ou mais duplas ligações). Os ácidos graxos saturados não apresentam nenhuma dupla ligação e quando apresentam dez ou mais carbonos são sólidos à temperatura ambiente, devido ao ponto de fusão aumentar com o aumento do número de átomos de carbonos na cadeia. Os ácidos graxos insaturados são caracterizados por terem de uma a seis ligações duplas reativas na molécula e designam-se por ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados, respectivamente. Sempre que possuem mais de uma dupla ligação, eles apresentarão um ponto de fusão mais baixo e, em regra, são líquidos à temperatura ambiente (CHEFTEL e CHEFTEL, 1980).

Tanto a composição química quanto o número de insaturações, variam conforme a espécie oleaginosa. A análise da composição de ácidos graxos constitui-se na primeira etapa de uma avaliação preliminar da qualidade carburante do óleo bruto, ou de seus produtos de transformação. Conforme Vieira, Pierre e Castro (2005), dentre os óleos vegetais extraídos da oliva, da soja, do algodão e do milho, o da primeira oleaginosa é a único que apresenta índices elevados de ácido oléico (63%), que é monoinsaturado. As demais oleaginosas são constituídas, principalmente, pelo ácido linoléico (poliinsaturado). Dois ácidos graxos são denominados essenciais: o ácido linoléico e o α -linolênico, e estão presentes em abundância nos óleos vegetais como o de algodão, girassol, milho e de soja (tabela 1) (ROONEY e WEATHERLEY, 2001).

Tabela 1. Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais (%).

Óleo Vegetal	Palmítico	Estearico	Olèico	Linolênico
Algodão	29	1	13	57
Milho	6	2	44	48
Soja	14	4	24	52
Girassol	6	3	18	73
Palma	41	5	42	10
Pequi	40	2	47	4

O número, a posição e a geometria das duplas ligações na molécula do ácido graxo, afetam a taxa de oxidação. Assim, por exemplo, os isômeros *cis* (quando os ligantes de maior massa situam-se do mesmo lado da molécula) são mais susceptíveis à oxidação do que os isômeros *trans* (quando os ligantes de maior massa se situam em lados diferentes da molécula) e os não conjugados mais reativos do que os conjugados. A presença de ácidos graxos livres pode incorporar metais catalíticos presentes no equipamento ou nos tanques e recipientes de estocagem, provocando o aumento da taxa de oxidação. A taxa de oxidação dos óleos e gorduras é independente da pressão de oxigênio, quando o fornecimento de oxigênio é ilimitado. Entretanto em baixa pressão de oxigênio a taxa de oxidação é proporcional à pressão do oxigênio. Os efeitos da pressão do oxigênio são influenciados por outros fatores, tais como: a temperatura e a área superficial de exposição (EDER, 1999).

Com o aumento da temperatura, a taxa de concentração de oxigênio torna-se menos influente, pois o oxigênio é menos solúvel em temperatura elevada e a taxa de oxidação aumenta de acordo com a área superficial, onde o óleo ou a gordura são expostos ao contato com o ar. Entretanto, quando a relação volume e superfície aumentam, reduzindo a pressão parcial do oxigênio, a taxa de oxidação se torna menor (BRETILLON, 1998).

Além das características físicoquímicas das oleaginosas, a utilização do tipo de óleo vegetal para a produção de biodiesel está associada principalmente a questões geográficas dos países onde são produzidos. Na Europa, os óleos de girassol e de colza são mais utilizados; nos EUA, é o óleo de soja; e nos países asiáticos, é o óleo de palma (Knothe, 2008). Baseando-se na constituição química, todos os óleos vegetais apresentam vantagens e dificuldades variadas para sua utilização. O óleo de mamona apresenta elevada viscosidade em relação aos outros óleos vegetais, apesar de apresentar certa afinidade com a água e ser bem oxigenado. O óleo de girassol tende a gerar entupimentos no motor, pela presença de ceras em sua constituição. Alguns óleos vegetais têm maior propensão a formar mais sabão que o biodiesel, como é o caso do óleo de algodão. Além destes aspectos, o custo de produção é levado em consideração para a escolha como matéria prima à produção de biodiesel. Nesse sentido, a soja é a que apresenta menor custo, perdendo somente ao óleo residual de fritura (BELTRÃO, 2008).

2.3.1 Óleo de Soja

A soja é um grão que se destaca economicamente, em níveis nacionais e internacionais visto que, dentre ela representou 57 % de toda a produção mundial de grãos no ano de 2004. Essa elevada importância econômica da soja, também se repercute no consumo do óleo de soja, que no ano de 2004 representou 30 % do consumo mundial de óleos vegetais comestíveis.

No Brasil, a soja é predominantemente utilizada para o processamento do grão em óleo e proteína. O processamento de alimentos a nível industrial é geralmente realizado com óleo de soja e, em menor extensão, com gordura vegetal hidrogenada e outros tipos de óleos vegetais (SOYSTATS, 2005).

2.3.2 Óleo de Fritura

A fritura por imersão, importante forma de processamento de alimentos utilizada em todo o mundo, faz uso dos óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor. Porém, estes óleos sofrem degradações através de reações oxidativas, que os torna inadequados ao contínuo processamento de alimentos (ARELLANO, 1993).

As alterações que ocorrem durante esse processo advêm de reações hidrolíticas, térmicas e oxidativas, sendo que a intensidade das mesmas depende de fatores como temperatura associada ao tempo de fritura, a relação superfície e volume do óleo, o tipo de aquecimento (fonte térmica), origem do óleo, adição de óleo frio e novo, e a natureza do alimento a ser frito (MASSON *et al.*, 1999). A oxidação é acelerada pela alta temperatura do processo na presença de oxigênio e é a principal responsável pela modificação das características físicas, químicas e organolépticas (relativas ao sabor, odor) do óleo. Este se torna escuro, viscoso, tem aumentada sua acidez e apresenta odor desagradável, esta situação é comumente designada por ranço (COSTA NETO; FREITAS; WASZCZYNSKYJ, 1995).

Estudos com óleos aquecidos por longos períodos e submetidos a temperaturas elevadas demonstraram que os produtos resultantes contêm mais de 50% de compostos polares, que são os produtos de degradação dos triglicerídeos (polímeros, dímeros, ácidos graxos oxidados, diglicerídeos e ácidos graxos livres) (BILLEK, 1985).

A degradação dos óleos vegetais depende da concentração de ácidos graxos insaturados em sua composição, o que normalmente é alta e, por este motivo, estão mais susceptíveis a sofrerem oxidação em relação aos óleos com menor quantidade de poliinsaturados (ver figura 3) (LOLOS *et al.*, 1999). A maior incidência de oxidação também está associada à relação superfície e volume do óleo, pois quanto maior esta relação maior a taxa de degradação do óleo. Isto acontece porque a superfície

específica de óleo em contato com o ar está diretamente relacionada com o desenvolvimento das reações oxidativas (PÉREZ;CAMINO, 1986).

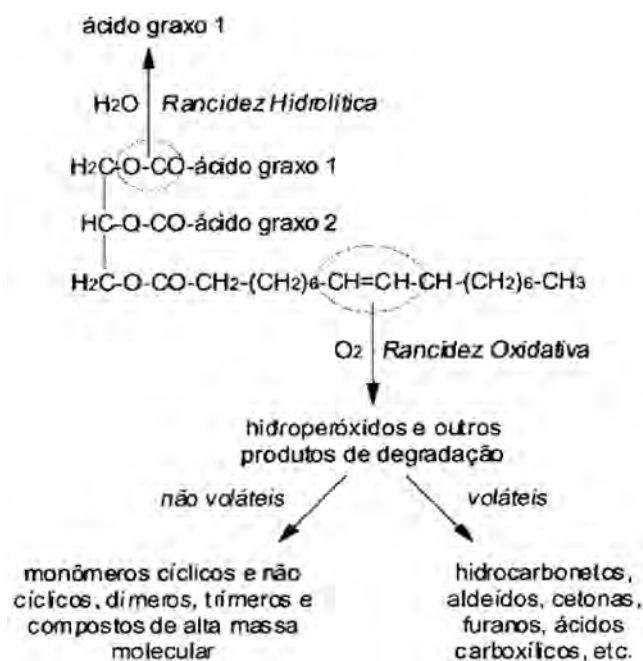


Figura 3. Tipos de rancidez em óleo ou gorduras usados em frituras.
Fonte: PLANK, 1994.

A avaliação dos óleos de fritura se dá por meio de uma ampla variedade de métodos analíticos (ORTHOEFER; COOPER, 1996). Dentre eles destacam-se os índices denominados de analíticos rápidos, que são de grande utilidade para a avaliação da evolução do óleo de fritura em aplicações diretas. Entre estes métodos se encontram o índice de acidez (média de $2,7 \pm 0,1$ mg de KOH – Hidróxido de sódio), sendo para o biodiesel de 0.50 mg KOH/g de biodiesel), o índice de peróxidos, o índice de iodo, as medidas de viscosidade, o índice de saponificação e outros (tabela 2) (MASSON *et al.*, 1997; GONÇALVES *et al.*, 2011). A presença de compostos poliméricos aumenta o nível de fumaça do motor, diminui a viscosidade do óleo lubrificante e acarreta diminuição da potência do mesmo pela queima incompleta de produtos secundários (COSTA NETO, 2000).

Tabela 2. Relação da temperatura do ponto de fumaça de óleos vegetais.

Tipo de Óleo	Ponto de fumaça
Soja	240°C
Canola	233°C
Milho	215°C
Girassol	183°C

Em média, acima de 150 °C, o processo de degradação do óleo de fritura começa a ser acelerado, sendo que as reações que ocorrem são a **hidrólise** (reação da água liberada pelo alimento com o óleo), **oxidação** (reação do óleo com o ar, tornando o óleo rançoso e com espuma) e **polimerização** (formação de polímeros devido a altas temperaturas) da molécula dos triacilgliceróis, aumentando a viscosidade do óleo e do seu índice de acidez (COSTA NETO e FREITAS, 1996). A degradação do óleo pode ser dividida em fases, conforme mostra a figura 4:

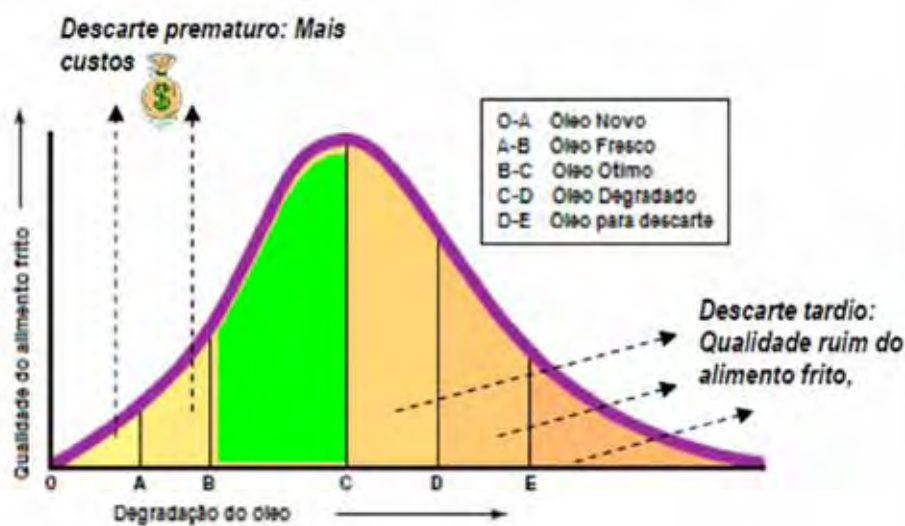


Figura 4. Degradação do óleo durante a fritura de alimentos.
 Fonte: (COSTA NETO e FREITAS, 1996)

Óleo Novo: Não existe produto de alteração.

Óleo Fresco: O produto frito fica ligeiramente mais tostado e sua superfície é um pouco mais crocante.

Óleo Ótimo: A cor do alimento frito torna-se dourada, sua superfície é mais rígida e crocante, e este adquire aroma característico típico de fritura.

Óleo em Degradação: O alimento frito torna-se de baixa qualidade, sua superfície muito endurecida, com manchas e excessiva quantidade de óleo absorvida.

Óleo para descarte: Os alimentos fritos invariavelmente possuem vida de prateleira curta com sabor e aroma desagradáveis, a superfície é muito dura e escura, existe excesso de óleo absorvido e o centro do alimento com seu interior sem cozinhar totalmente (COSTA NETO e FREITAS, 1996).

2.3.2.1 Geração de Óleo de Fritura

A fritura é basicamente um processo de desidratação (ou de secagem) em que o óleo serve como meio de transferência de calor para o alimento e tem sido muito utilizada de forma doméstica, principalmente em função do estilo de vida e hábito alimentar propiciando a sua utilização de forma excessiva (RABELO; FERREIRA, 2008). A temperatura utilizada está na faixa de 180° e 190°C, segundo Ans, Mattos e Jorge (1999). Além da utilização doméstica, ela também é usada por estabelecimentos comerciais, como lanchonetes, restaurantes, bares, cadeias de alimentação rápida (*fast food*), indústrias de salgadinhos (*snacks, chips*), bem como por feirantes de praças e passeios públicos (JORGE; LOPES, 2003).

Pesquisas apontam que os brasileiros consomem aproximadamente 3 bilhões de litros de óleo de cozinha por ano (INTERJORNAL, 2008). Contudo não se têm mensuradas as quantidades de óleo de fritura geradas em todo o país, apenas em poucas regiões como, por exemplo, segundo o Centro de Saúde Ambiental da Prefeitura Municipal de Curitiba, estima-se que somente nos restaurantes industriais da cidade e região metropolitana, cuja população totaliza 3.260.292 habitantes, são mensalmente geradas cerca de 100 toneladas de óleos de fritura. Afora a geração de óleo de fritura, também não se conhece a situação real da utilização e descarte desses óleos utilizados no processo de frituras no Brasil. Portanto, considerando a grande

diversidade de estabelecimentos que utilizam esses óleos, é difícil fazer um levantamento preciso da disponibilidade desse resíduo em grandes centros urbanos (LIMA; GONÇALVES, 2000).

O aproveitamento de resíduos de frituras vem ganhando espaço investigativo com proposição de metodologias de reciclo apropriadas, destacando-se entre outros, a produção de ésteres de ácidos graxos (WUST, 2004). E ainda não existe um modelo de descarte ideal do produto, mesmo assim vem utilizando, como alternativa, o reaproveitamento do óleo de fritura depois de reciclado como matéria prima na produção de sabão, detergente, resina para tintas, amaciante, ração para animais, sabonete, glicerina, lubrificante para carros e máquinas agrícolas, biodiesel e outros (RABELO; FERREIRA, 2008).

Muitos dos *fast-foods* e estabelecimentos comerciais da área alimentícia, por descartarem uma quantidade significativa de óleos e gorduras residuais, utilizam-se da terceirização com empresas, órgãos ou entidades licenciados pelo órgão competente da área ambiental para destinar o óleo de fritura de forma a não contribuir negativamente ao meio ambiente, uma vez que esse óleo não deve ser descartado na rede pública de esgoto (ANVISA, 2004).

Estes estabelecimentos comerciais (restaurantes, bares, lanchonetes, pastelarias, hotéis) e residências jogam o óleo comestível (de cozinha) usado na rede de esgoto, provocando o entupimento das tubulações nas redes de esgoto, aumentando em até 45% os seus custos de tratamento e causando danos ao meio ambiente (ANVISA, 2004).

O óleo sendo menos denso que a água fica na superfície criando uma barreira que dificulta a entrada de luz e a oxigenação da água comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática, os fitoplânctons. Além de gerar graves problemas de higiene e mau cheiro, causa o mau funcionamento das estações de tratamento de efluentes. Para retirar o óleo e desentupir são empregados produtos químicos altamente

tóxicos, o que acaba criando uma cadeia perniciosa. Além de causar danos irreparáveis ao meio ambiente constitui uma prática ilegal punível por lei (ALBERICE; PONTES; 2004).

Assim, o reaproveitamento de resíduos gerados por esses ramos sendo destinados à produção de biodiesel, é uma possibilidade de incremento da produção e da conscientização sobre a importância de preservação ambiental, tendo em vista a grande necessidade de buscar alternativas energéticas limpas como forma de contribuir para um desenvolvimento sustentável menos poluente (COSTA NETO, 2000).

2.4 Diferenças Físicoquímicas entre Óleos Vegetais e Óleo Diesel

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta, principalmente, da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbono variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (RAMOS *et al.*, 2003).

Ao contrário dos óleos vegetais, os óleos derivados do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. No caso dos óleos vegetais de estrutura predominantemente insaturada, a decomposição térmica inicia-se em temperaturas próximas a 250 °C, onde os glicerídeos sofrem uma série de reações químicas, com a formação subsequente de compostos poliméricos. Observa-se comportamento semelhante com os óleos de frituras. A presença de compostos poliméricos aumenta a temperatura de destilação dos óleos vegetais, eleva o nível de fumaça e reduz a viscosidade do óleo lubrificante. A queima incompleta dos produtos

secundários acarreta diminuição de potência do motor. Tal comportamento, não é observado com derivados metanolizados ou etanolizados (biodiesel), cuja mistura é destilada quase integralmente em temperatura inferior a 350 °C, não se verificando qualquer decomposição do óleo (BRASIL, 1985).

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais possuem baixo teor de enxofre, o biodiesel oriundo somente dessas fontes é, então, praticamente isento desse elemento, sendo um combustível limpo diferenciando do diesel mineral, que possui enxofre na sua composição, causando prejuízo para o meio ambiente, conforme mostra a tabela 3 (SRIVASTAVA, PRASAD; 2000).

Tabela 3. Comparação entre o óleo diesel e o biodiesel.

	Óleo Diesel	Biodiesel
Composição	Hidrocarbonetos C8 a C22	Ésteres C12 a C18
Fonte	Não renovável	Renovável
Matéria prima	Petróleo	Óleo Vegetal
Poder Calorífico	45 MJ/kg	39,4 a 41,8 MJ/kg
Nº Cetano	40 a 50	50 a 70
Enxofre	0 a 0,2 %	0 a 0,0024 %
Aplicação	Motor ciclo diesel	Motor ciclo diesel

Fonte: Costa Neto *et al.*, 2000.

Mittelbach, Roth e Bergmann (1996) observaram, em pesquisa realizada em motores, que os níveis de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e materiais particulados foram inferiores ao diesel, porém a emissão de gases nitrogenados foi superior a do óleo diesel (tabela 4).

Tabela 4. Especificações dos combustíveis biodiesel de óleo de frituras e óleo diesel e o óleo diesel B20.

Características	Biodiesel puro	Diesel Puro	Mistura B20
Viscosidade (cSt, 40°C)	5,14 (3 a 6)	3,05 (3 a 6)	3,54 (3 a 6)
Densidade (g/cm ³)	0,8828	0,8359	0,8449
Umidade (ppm)	1.390	58	550

2.5 Emulsões

Emulsões são preparações heterogêneas e sistemas termodinamicamente instáveis, compostas de dois fluidos imiscíveis, convencionalmente descritos como água (constituindo a fase aquosa) e óleo (constituindo a fase oleosa), cada qual disperso em finas gotículas sobre o outro, que retornam para as fases de água e óleo separadamente, através da fusão ou coalescência de gotículas, a menos que sejam cineticamente estabilizadas por um terceiro componente, o agente emulsificante. A fase interna ou dispersa (ou, ainda, denominada descontínua) apresenta-se como pequenas gotículas e o líquido dispersante são chamados de fase externa ou dispersante (ou ainda, contínua). As emulsões são classificadas como óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), dependendo da localização de cada fase. A relação entre as proporções das fases dispersa e dispersante é importante para a quantidade de agentes emulsivos, ou seja, uma grande quantidade de fase interna requer elevada quantidade de tensoativo, o que implica em uma alteração da razão entre as fases (ANSEL *et al.*, 2000; ECCLESTON, 2002; FLORENCE e ATWOOD, 2003).

As unidades estruturais das emulsões são as micelas, que são formadas pela dispersão em gotículas de uma fase, as quais são envolvidas por uma camada de agente emulsificante, com sua parte da molécula de mesma característica de solubilidade voltada para tal gotícula. Desse modo, no interior das micelas encontra-se a fase interna dispersa de modo descontínuo, isto é, gotículas fracionadas e separadas entre si e em relação à fase externa de maior proporção. Pode-se afirmar que elas são o resultado da autoestruturação de agentes emulgentes de maneira a atingir um estado mínimo de energia. Quando essas micelas apresentam-se com diâmetro médio uniforme e distância intermicelar regular (sistemas monodispersos) as formulações apresentam maior estabilidade, e quando as micelas apresentam-se em tamanhos e distâncias pouco regulares (sistemas polidispersos) ocorre menor estabilidade devido à tendência de separação das fases (VOIGT, 1982; LACHMAN *et al.*, 2001).

O tamanho das partículas da fase dispersa serve para classificá-las em: macroemulsões, nanoemulsões e microemulsões, conforme mostra a tabela 3 (LACHMAN *et al.*, 2001; AULTON, 2005).

Tabela 5. Aparência da emulsão em função do tamanho da partícula da fase dispersa.

Tamanho da Micela (μm)	Aparência	Classificação
>1	Branco	Macroemulsão
0,1 – 1	Esbranquiçado	Macroemulsão
0,05 – 0,1	Semitransparente	Nanoemulsão
<0,05	Transparente	Microemulsão

Fonte: LYSSANT, 2004.

2.6 Tensoativos

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, as quais têm a característica de possuírem solubilidades diferentes quando presentes em meio aquoso. As moléculas anfifílicas são formadas por um grupo estrutural com afinidade por componente apolar, chamado de grupo hidrofóbico (lipofílico), ligado a outro que tem grande afinidade por componente polar, chamado de grupo hidrofílico (lipofóbico). Estes grupos se comportam de maneiras distintas. Usados para modificar um meio reacional, estes agentes permitem solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc). Apresentam a função de emulsificantes e podem formar emulsões tanto do tipo O/A ou A/O dependendo do equilíbrio apresentado entre as partes polar e apolar de sua estrutura, denominado tecnicamente de equilíbrio hidrófilo lipófilo (E.H.L.) (PELIZZETTI e PRAMAURO, 1985; FLORENCE e ATWOOD, 2003).

O grupo lipofílico dos tensoativos é geralmente formado por cadeias hidrocarbônicas lineares ou ramificadas, contendo ou não, grupos aromáticos. O grupo hidrofílico, determinante da solubilidade do tensoativo em água, é altamente polar, e em sua composição destacam-se: hidroxilas (-OH), aminas (-NH₂), carboxilas (-COO), sulfônicos (-SO₃), sulfatos (-O SO₃⁻), alcoxilados [-(OCH₂CH₂)_n-OH] (FLORENCE e ATWOOD, 2003; HOLMBERG, 2003).

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto, conhecida também por “cauda apolar”, variando de 8 a 18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo polar (ou iônico), designado “cabeça polar”, como ilustra a figura 4. Dependendo de X, os tensoativos podem ser classificados como não iônicos e tensoativos iônicos: catiônicos, aniônicos e anfóteros (PELIZZETTI e PRAMAURO, 1995).

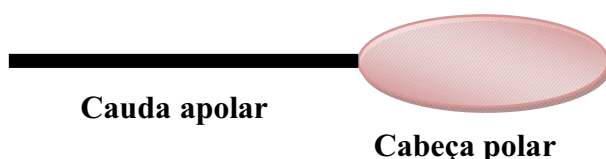


Figura 5. Estrutura básica do tensoativo.

Os tensoativos iônicos apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica, ao se dissociarem em água, formando íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos). Os tensoativos aniônicos mais conhecidos são os alquil alcanatoatos (ou sabões) que são derivados de gorduras animais, ou óleos vegetais, por reações de saponificação (figura 6). As principais características desta classe são a baixa resistência a eletrólitos, à dureza de água, além da baixa eficiência em meios ácidos, em que os grupos aniônicos são protonados e a capacidade de atuação do tensoativo é reduzida (HOLMBERG, 2003; FERNANDES, 2005).

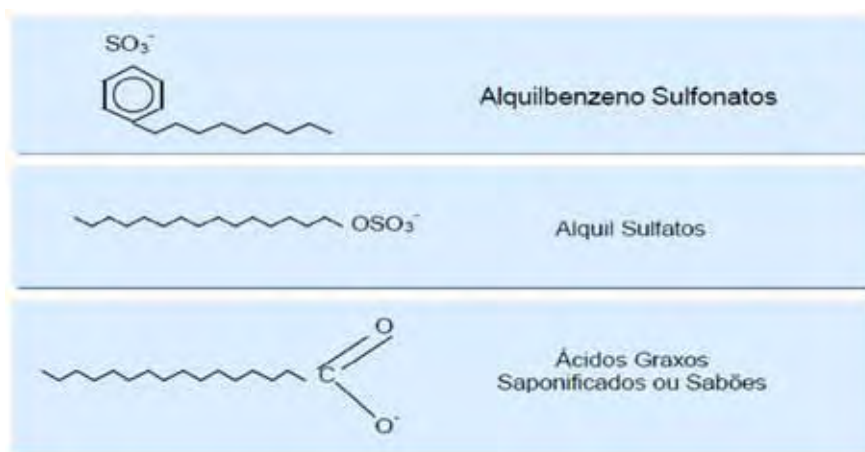


Figura 6. Alguns exemplos de tensoativos aniônicos.
Fonte: SILVA *et al.*, 2003.

Na classe dos tensoativos catiônicos, cuja parcela representativa da molécula é composta por grupos com carga positiva, destacam-se sais de amônio quaternário (solúveis tanto em meio ácido como em meio alcalino, proporcionando aumento de viscosidade e ação bactericida) e aminas de cadeias longas (utilizadas como óleos lubrificantes, como inibidores de corrosão em superfícies metálicas e como coletores de flotação na indústria de minérios). Eles são compatíveis com os tensoativos não iônicos e anfóteros, e incompatíveis, exceto em casos especiais, com os tensoativos aniônicos (FLORENCE e ATWOOD, 2003; HOLMBERG, 2003; FERNANDES, 2005).

Os tensoativos anfóteros apresentam, em sua molécula, carga positiva ou negativa, de acordo com o pH do meio, podendo ser aniônicos, catiônicos ou não iônicos. Quando o pH do meio for maior que 7, o tensoativo será aniônico; se menor que 7, ele será catiônico; e se for igual a 7, será não iônico. As betaínas constituem-se exemplos destes tensoativos e são amplamente empregadas em cosméticos e em mineração. Apresentam compatibilidade com os demais tensoativos (ROCHA, 2006; FLORENCE e ATWOOD, 2003).

Os tensoativos não iônicos não fornecem íons em solução aquosa e a sua solubilidade em água se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água, pois sua parte hidrófila é composta por cadeias alcooxiladas. As principais características desta classe são a elevada

resistência a eletrólitos, à dureza de água (íons de cálcio e magnésio) e o bom desempenho em ampla faixa de pH (meio ácido ou alcalino), além de apresentarem compatibilidade com os demais tensoativos (FLORENCE e ATWOOD, 2003; ROCHA, 2006; FERNANDES, 2005). A figura 7 apresenta alguns exemplos:

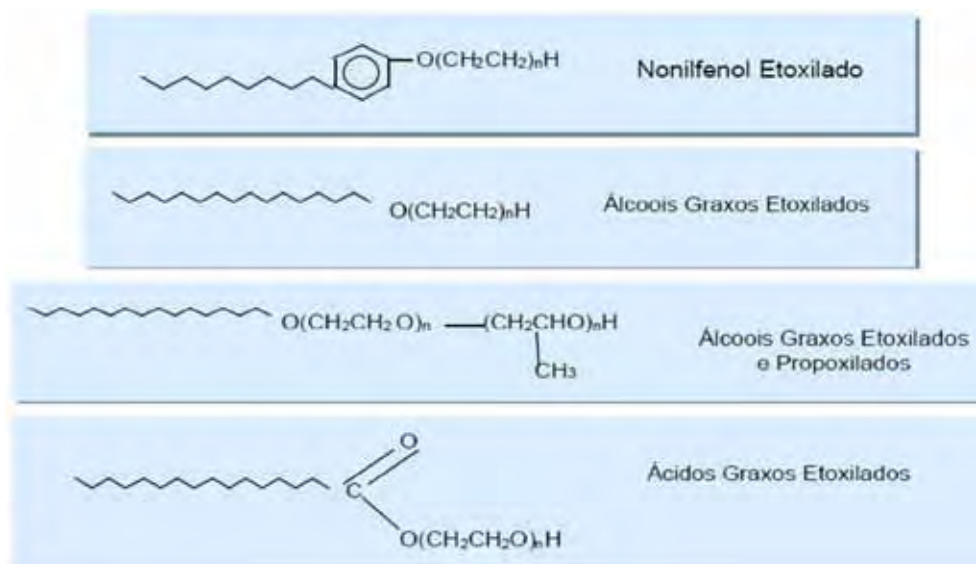


Figura 7. Alguns exemplos de tensoativos aniônicos.
Fonte: SILVA *et al.*, 2003).

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, também conhecidas como estruturas micelares (SCHWUGER & SCHOMÄCKER, 1995). As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que, dinamicamente, se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração e uma dada temperatura, denominada **concentração micelar crítica**, formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. Tal processo é entendido de micelização e é uma característica de cada tensoativo. Abaixo dessa concentração micelar crítica, o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros, quando a concentração dele está abaixo, porém próxima dessa concentração micelar crítica, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. As micelas (figura 8) são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do

tensoativo ficar abaixo da concentração micelar crítica (PELIZZETTI & PRAMAURO, 1985).



Figura 8. Estrutura espacial micelar.
Fonte: <http://farm5.static.flickr.com>

Em soluções aquosas, os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão superficial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre a saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais se encontram em permanente equilíbrio dinâmico com os monômeros. A concentração micelar crítica é influenciada, de modo particular, basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica; podendo ser detectada experimentalmente através da descontinuidade no comportamento de algumas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo. Este fenômeno é responsável por algumas características e propriedades dos tensoativos. Os tensoativos, quando dissolvidos em água, formam um filme na superfície do líquido, concentrando-se, portanto, nessa região, reduzindo a tensão interfacial ou superficial da água até que a interface seja completamente saturada com moléculas de tensoativos. A água, por forças eletrostáticas, atrai os grupos polares

enquanto os grupos apolares têm pouca afinidade por ela (LACHMAN *et al.*, 2001; PRISTA *et al.*, 2003).

2.7 Cotensoativo

O cotensoativo é um composto orgânico não iônico se associado a um tensoativo iônico ou iônico se associado a um tensoativo não iônico. Tem como função auxiliar na estabilização do sistema emulsionado ou microemulsionado (ANSEL *et al.*, 2000; PELIZZETTI & PRAMAURO, 1985).

Normalmente, se emprega álcoois de cadeia curta (até quatro carbonos), apesar de amins e ácidos orgânicos desempenharem a mesma função num sistema emulsionado (MOURA, 2002).

A adição de um cotensoativo diminui o tamanho das gotículas e amplia as regiões de microemulsões por ter maior eficiência na redução da tensão interfacial entre óleo-água do sistema, proporcionando a redução máxima do tamanho das gotículas da fase interna. Condição para a formação e estabilidade termodinâmica das microemulsões, além de promoverem fluidificação do filme interfacial formado pelo emulgente, impedindo, assim, o aumento significativo da viscosidade do sistema obtido (CORREA *et al.*, 2005).

2.8 Etanol

O etanol também conhecido como álcool etílico é um composto orgânico obtido por fermentação biológica alcoólica de carboidratos presentes em vegetais, como a cana de açúcar, amido de milho e beterraba, entre outros. Deste processo de obtenção resulta o álcool etílico hidratado combustível utilizado em motores do tipo *flex fuel*. Submetendo este etanol a um processo de desidratação obtém-se o álcool etílico anidro

combustível, cujo teor alcoólico mínimo é de 99,3° INPM e é eficiente aditivo oxigenado para a gasolina brasileira. A diferença deste para o etanol anidro PA (para análise) está principalmente relacionada ao teor alcoólico (99,8 GL – Gay Lussac) (UNICA, 2007).

Segundo Suppes *et al.*(2001) e Liu *et al.*(2011) vários estudos vêm sendo realizados para misturas do etanol com o óleo diesel, com o intuito de minimizar a poluição emitida durante a queima do óleo diesel. Porém, por causa, principalmente, da miscibilidade entre estes combustíveis, impossibilita a utilização de percentuais elevados de etanol à mistura e requer um aditivo emulsificador para impedir a formação de fases no sistema. Outra dificuldade está relacionada ao fato do etanol apresentar baixo índice de cetano, o que provoca um decréscimo no valor deste índice quando da mistura, fazendo com que se utilize de um melhorador de índice de cetano.

2.9 Água

Por ser uma molécula dipolar tende a alinhar-se entre si de forma que o polo negativo de uma aponta na direção do polo positivo da outra. Em função do tamanho pequeno e do grande campo eletrostático, o átomo de hidrogênio é atraído pelo átomo eletronegativo (oxigênio), este tipo de ligação é denominada de pontes de hidrogênio (figura 9) (ALLEN *et al.*, 2007). A resultante das forças atrativas tem módulo máximo quando a molécula está na superfície livre, assim existe uma forte tendência das moléculas que se encontram dentro da camada superficial sofrerem a ação da tensão na direção interior do líquido e, por isso, a superfície deste tende a se contrair espontaneamente nessa direção e seu interior fica sujeito a uma enorme pressão (FLORENCE e ATWOOD, 2003).



Figura 9. Molécula da água.

Fonte: http://hermes.ucs.br/ccet/defq/naeq/material_didatico/textos_interativos_27.htm

O coeficiente de tensão superficial da água está associado às propriedades da camada superficial da mesma. Quando existe passagem de moléculas do interior do líquido para a camada superficial, a energia associada ao trabalho que as demais moléculas realizam sobre elas é negativa. Por isso, as moléculas da camada superficial têm energia potencial maior do que as moléculas do interior do líquido. Por outro lado, dentre todos os possíveis estados de equilíbrio compatíveis com as restrições que lhe são impostas, um sistema está naquele estado para o qual a energia é mínima. Desse modo, o estado de equilíbrio de um líquido é aquele para o qual a área da superfície livre é a menor possível. Em outras palavras, devem existir forças na superfície livre de um líquido, tangentes a essa superfície, agindo no sentido de reduzir a sua área, que são denominadas de forças de tensão superficial (FLORENCE e ATWOOD, 2003; ALLEN *et al.*, 2007; LACHMAN *et al.*, 2001; PRISTA *et al.*, 2003).

2.10 Microemulsões

O termo microemulsão foi introduzido por Hoar e Schulmann, em 1943, como sendo uma dispersão transparente, fluida, opticamente isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de tensoativos e, algumas vezes, também um cotensoativo. São

opticamente (a olho nú) transparentes em decorrência do diminuto tamanho dos micros domínios de água e óleo (10 a 200 nm), porém não refratam o comprimento de onda da luz visível (LACHMAN *et al*, 2001).

As microemulsões são formadas por tensoativo e/ou cotensoativo na presença da fase apolar e polar, formando assim um filme misto que reduz a tensão interfacial a valores muito baixos. São consideradas misturas termodinamicamente estáveis, transparentes e, geralmente, compostas de quatro componentes: tensoativo, cotensoativo, composto polar e apolar. Elas podem ser formadas com várias configurações, dependendo de sua composição. Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob a forma de pequenas gotículas envolvidas por uma membrana constituída pelas moléculas do tensoativo e de um cotensoativo. Estas estruturas são conhecidas como microemulsões água em óleo (A/O) e, neste domínio, ocorrem às micelas inversas, onde as moléculas anfífilicas nas membranas são orientadas com a parte lipofílica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água. Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste domínio ocorrem em micelas do tipo diretas, onde a cabeça polar do tensoativo é voltada para a fase contínua aquosa e a cauda apolar se dirige para o interior hidrófobo da micela. Devido à baixa tensão interfacial, estes sistemas são capazes de dissolver um elevado número de substâncias (SCHWUGER; SCHOMÄCKER, 1995).

As propriedades condutoras podem ser conferidas a este sistema pelo surfactante ou pela adição de um eletrólito suporte. Quando as propriedades das microemulsões estiverem adequadamente ajustadas, estas podem solubilizar simultaneamente compostos apolares, polares e iônicos (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Entretanto, a possibilidade de formar microemulsão depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinada não somente pela sua estrutura química, mas também por outros fatores como temperatura, força iônica e a presença de cotensoativo. A mistura de tensoativos com equilíbrio hidrófilo-lipófilo

adequado proporciona a condição máxima de dispersão do óleo e da água. O tamanho final das micelas é influenciado pelo tempo e intensidade de agitação (OLIVEIRA; SCARPA, 2001). Quando a proporção dos constituintes de uma microemulsão é misturada em proporção adequada, ela pode se formar espontaneamente (FLORENCE e ATWOOD, 2003).

Assim, a formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como tensoativo, água (fase aquosa), óleo (fase oleosa) e, quando necessário, o cotensoativo (figura 10) (LAWRENCE, 1996; OLIVEIRA *et al.*, 1997; DALMORA, OLIVEIRA, 1999; ALLEN; POPOVICH; ANSEL, 2007), sendo que a orientação para sistemas O/A ou A/O é dependente das propriedades físico-químicas do tensoativo e do óleo, da relação entre as proporções tensoativo/cotensoativo e entre as proporções água/óleo adequadas ao equilíbrio hidrófilo-lipófilo (E.H.L.) do sistema formado (CONSTANTINIDES *et al.*, 1994; OLIVEIRA ; SCARPA, 2001; ALLEN; POPOVICH; ANSEL, 2007).



Figura 10. Estrutura de microemulsão O/A e A/O. (OLIVEIRA; SCARPA., 2001).

Segundo Sirotti *et al.* (2002), as microemulsões podem formar várias estruturas, tais como gotículas (micelas) de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas randômicas bicontínuas, gotículas ordenadas e misturas lamelares com ampla faixa de equilíbrio entre elas e com excesso de fase oleosa e/ou aquosa, sendo que a formação

dessas estruturas depende do tensoativo, do cotensoativo e da natureza do óleo. Portanto, a escolha adequada e as concentrações desses componentes tornam-se extremamente importantes para a orientação desses sistemas. A formação de muitas partículas pequenas (ao invés de menos partículas, grandes) causa um grande aumento na entropia e, portanto uma redução na energia livre. Este aumento de entropia é suficiente para compensar o aumento da energia livre causado pelo aumento de área interfacial, desde que nela existente apresente-se muito pequena.

A forma dos agregados micelares e a formação das microemulsões podem ser controladas e entendidas pelo chamado *fator de empacotamento* da molécula do agente emulsivo na micela. Para obtê-lo é necessário se conhecer a razão entre o volume da cadeia carbônica do tensoativo, a área de sua fração polar (hidrofílica) e o comprimento de sua fração apolar (lipofílica). Assim, se tal razão for maior que uma unidade, a curvatura dos agregados está direcionada para a água, visto que a porção lipofílica do tensoativo está voltada para a fase oleosa, fazendo com que a repulsão eletrostática seja baixa. Quando a razão for menor que uma unidade, faz gerar uma situação na qual a repulsão eletrostática se torna alta (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

O tamanho das micelas pode ser determinado pela razão molar entre o agente emulsivo e a água, porém a mistura quaternária de fase oleosa/ fase aquosa/ tensoativos/ cotensoativo nem sempre conduzirá a um sistema disperso homogêneo, podendo coexistir diferentes estruturas em equilíbrio, constituindo-se em sistemas multifásicos (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a fase oleosa, a fase aquosa e/ou a interfase (tensoativos/cotensoativo) foi proposto por Winsor em 1948. A classificação de Winsor é baseada na natureza das fases envolvidas em virtude da quantidade de óleo e/ou água em excesso e favorece à visualização e entendimento da estabilidade dos sistemas emulsionados. Estabelece quatro tipos de sistemas (Figura 11): a) Winsor I – é representada pelo equilíbrio bifásico entre a fase microemulsionada O/A e a fase oleosa em excesso; b) Winsor II –

é representada pelo equilíbrio bifásico entre a fase microemulsionada (A/O) e a fase aquosa em excesso; c) Winsor III – é representada pelo equilíbrio trifásico entre a fase oleosa (superior) com a fase emulsionada (intermediária) e a fase aquosa (inferior); e d) Winsor IV – é um sistema no qual existe apenas a microemulsão, ou seja, visualmente monofásico.

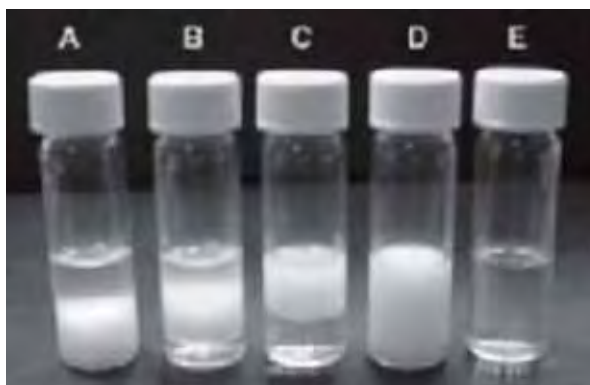


Figura 11. Classificação de Winsor: A) Winsor I, B) Winsor III, C) Winsor II, D) Macroemulsão, visualmente estabilizada, E) Winsor IV (microemulsão). (OLIVEIRA; SCARPA., 2001).

Muitas teorias têm sido propostas na tentativa de explicar como os emulgentes promovem a emulsificação e mantêm a estabilidade da emulsão. Embora tais teorias se apliquem de maneira específica a determinados tipos de agentes emulsivos e condições ainda assim, servem para explicar a formação deste complexo sistema (ALLEN *et al.*, 2007).

2.10.1 Tensão Superficial e Interfacial

A tensão superficial, ou interfacial, é uma força cujos efeitos se manifestam em nível molecular e em nível macroscópico. Na água (pura quimicamente: H_2O) existem forças de atração, entre suas moléculas, neste caso especificamente, manifestado pelas pontes de hidrogênio, que, na superfície do líquido, geram uma resultante denominada de tensão superficial, conforme demonstra a figura 12. Isto resulta numa baixa energia livre de superfície (PRISTA *et al.*, 2003).

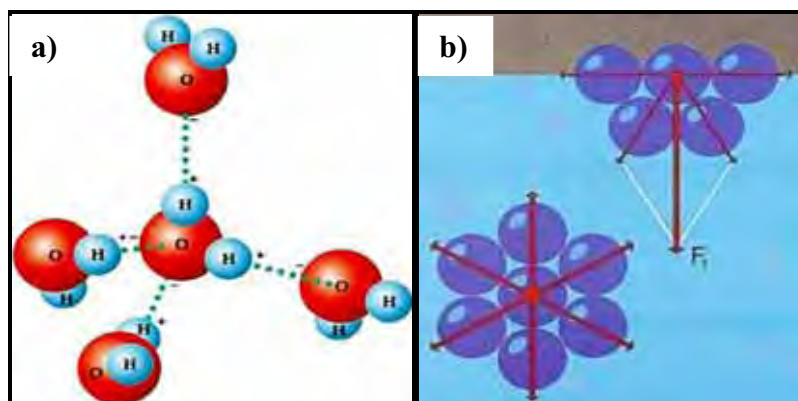


Figura 12. Esquema: a) pontes de hidrogênio entre as moléculas de água; b) esquema representativo de forças intermoleculares.

Fonte: <http://www.vestibulandoweb.com.br>

Quando água (fase aquosa) e óleo (fase oleosa) são misturados e agitados surgem gotículas de tamanhos variados. Como existe uma tensão interfacial dos líquidos, devido às duas fases imiscíveis terem forças de atração intermoleculares diferentes sobre as suas moléculas localizadas na interface, o desequilíbrio das forças que atuam sobre as moléculas da interface leva à atração das mesmas para o centro do líquido da mesma espécie, fazendo com que o número de moléculas existentes à superfície seja o menor possível, ao mesmo tempo em que ocorre repulsão entre as moléculas das fases. Isto promove uma mudança gradual na densidade da região interfacial, o mesmo acontecendo com as moléculas da fase oleosa. Normalmente, quanto maior for o grau de imiscibilidade maior a tensão interfacial (LACHMAN *et al*, 2001; FLORENSE e ATWOOD, 2003).

Esta subdivisão representa um aumento extremamente significativo da energia livre de superfície interfacial somente obtida à custa de certo trabalho ou energia. O trabalho realizado, nesse sentido, representa o denominado *fator mecânico* na obtenção de emulsões com a finalidade de vencer a tensão interfacial do líquido a dispersar. Embora a redução da tensão interfacial da tensão superficial reduza a energia livre de superfície produzida durante a dispersão não é duradoura. Na realidade, qualquer sistema que, em dado momento, apresente uma energia potencial superior ao seu estado de energia inicial tem sempre a tendência de retornar ao seu estado inicial.

Assim sendo, são os agentes emulsificantes que atuam como barreiras interfaciais (LACHMAN *et al*, 2001; PRISTA *et al*, 2003).

Uma dispersão fina de óleo e água necessita de uma grande área de contato interfacial e a sua produção requer uma quantidade de trabalho igual ao produto da tensão interfacial pela mudança de área. Na visão termodinâmica, este trabalho traduz a energia livre de superfície do sistema. Uma energia interfacial elevada favorece a redução da área interfacial, inicialmente por favorecer que as gotículas tenham o formato esférico (área de superfície mínima para um dado volume) e, posteriormente, levando-as a coalescer (com uma diminuição resultante do número de gotículas). Esta é a razão para se usar a expressão “termodinamicamente instável” na definição clássica de emulsão (FLORENSE e ATWOOD, 2003; LACHMAN *et al*, 2001; PRISTA *et al*, 2003).

2.11 Estabilidade das Emulsões

Entende-se por estabilidade a capacidade que uma emulsão tem de resistir às modificações em suas propriedades ao longo do tempo: quanto mais estável, mais lentas serão as mudanças. A perda de estabilidade pode ocorrer por diferentes processos físicos e químicos. Uma emulsão estável é aquela que mantém suas gotas dispersas na fase contínua por um tempo considerável, sem que haja a separação de fases (PRISTA *et al*, 2003; AULTON, 2005).

A instabilidade física é resultante de alterações na distribuição espacial ou na organização estrutural das moléculas em decorrência de fatores intrínsecos (composição do sistema emulsivo) e extrínsecos (luz, agitação, variação de pressão e/ou temperatura) ao sistema emulsivo. tais como floculação (agregação reversível), coalescência (agregação irreversível), cremagem e inversão de fases, conforme

descrita na dissertação de Moraes (2008) (FLORENSE e ATWOOD, 2003; LACHMAN *et al.*, 2001; PRISTA *et al.*, 2003; AULTON, 2005).

A inversão de fases em emulsões, de óleo/água para água/óleo e vice versa, ocorre pela variação de algumas condições de emulsificação: a) adição de ordem do emulsificante; b) natureza do emulsificante; c) porcentagem de volume de fase interna; d) a fase em que o emulsificante está dissolvido; e) temperatura do sistema; f) adição ou presença de eletrólito; g) método de preparação e h) uniformidade no tamanho das micelas formadas (ROSEN, 1989).

Os agentes de consistência presentes nas fases oleosa e aquosa das emulsões, além dos tensoativos emulsificantes e antioxidantes, desempenharam um papel fundamental na estabilidade das formulações, pois aumentam a viscosidade da mesma o que dificulta um novo rearranjo das micelas (PROENÇA *et al.*, 2006).

A estabilidade química está relacionada à integridade química dos componentes da mistura combustível e é importante para selecionar as condições de armazenagem (temperatura, luz, umidade), escolha dos agentes emulsivos e cotensoativos, bem como a ordem de se promover a mistura (ANSEL *et al.*, 2000).

2.11.1 Instabilidades Físicas das Emulsões

2.11.1.1 Flocculação

A flocculação é definida como a agregação reversível das gotículas da fase interna (dispersa) na forma de agregados tridimensionais e é influenciada pelas alterações na superfície dos glóbulos emulsionados. As gotículas conservam sua identidade, porém cada aglomerado apresenta comportamento, fisicamente, como uma unidade única (ALLEN *et al.*, 2007; LACHMAN *et al.*, 2001; AULTON, 2005).

A reversibilidade deste tipo de agregação depende da força da interação entre as gotículas, tal como foi determinada pela natureza química do emulgente, da razão dos volumes das fases e da concentração das substâncias dissolvidas, principalmente os eletrólitos e emulgentes. E ela pode ser alcançada mediante agitação (PINHO, STORPIRTIS, 1998; AULTON, 2005).

A presença de alta densidade de carga sobre as gotículas dispersas garante a presença de uma barreira com alta energia, reduzindo a incidência de floculação. Isto pode ser previsto e modelado no desenvolvimento da formulação (LYSSANT, 2004; AULTON, 2005).

2.11.1.2 Cremagem

A cremagem, também conhecida como *creaming*, se caracteriza pela separação do sistema emulsivo em duas fases. Dependendo das massas específicas entre as fases dispersa e dispersante, as gotículas tendem a sobrenadar ou sedimentar. Efetivamente, a cremagem está relacionada com o movimento browniano de um número de gotículas com uma dispersão alargada e tais movimentos acabam por interferir com o movimento das outras, com isto podem causar a deformação das gotículas, resultando na separação do sistema (SHAW, 1975; AULTON, 2005; LACHMAN *et al.*, 2001).

Contudo, tal efeito não constitui um problema sério de estabilidade, uma vez que a uniformidade da dispersão pode ser restabelecida mediante simples agitação. Porém, ela é indesejável tanto do ponto de vista estético, como também irá dificultar na utilização da emulsão, além de aumentar a probabilidade de ocorrer a coalescência entre as gotículas (AULTON, 2005; LACHMAN *et al.*, 2001).

2.11.1.3 Coalescência

A coalescência é um processo de crescimento das gotículas (micelas) durante o qual estas se juntam para formarem gotículas maiores. Essa mudança no tamanho (e forma) das gotículas altera a área superficial e, por conseguinte, altera a energia livre do sistema, levando a separação do mesmo de maneira irreversível (TADROS, VINCENT, 1983; LACHMAN *et al.*, 2001).

2.11.2 Determinação da Estabilidade das Microemulsões

A determinação da estabilidade das microemulsões é feita pela verificação de parâmetros físicos relacionados à estabilidade cinética do sistema emulsivo e, portanto, está diretamente relacionada às suas propriedades físicoquímicas (BECKER, 1965 *apud* LACHMAN *et al.*, 2001).

2.11.2.1 Determinação da Viscosidade

A viscosidade e a aparência de uma emulsão são controladas, em parte, pelo tamanho das partículas (micelas) da fase dispersa e a proporção entre as fases interna e externa (LYSSANT, 2004). Ela influencia fortemente a energia requerida para formar as micelas e a velocidade de difusão das mesmas na fase externa (BASTIDAS, 2007).

A viscosidade pode ser determinada medindo a resistência do fluido ao movimento de rotação de eixos metálicos de um reômetro, por exemplo, o de Brookfield, quando imersos na amostra. O cilindro imerso no fluido está ligado a um transdutor através de uma haste rígida (*spindle* ou sensor). Durante a rotação, o atrito do fluido sobre o cilindro faz com que se desenvolva um momento de torque que é registrado pelo transdutor. Quando se atinge o equilíbrio, a força que se opõe ao

movimento é igual à viscosidade aparente (dinâmica), que é registrada pelo viscosímetro e que está associada à velocidade angular imposta (BRASEQ, 2011).

2.11.2.2 Determinação do Tamanho das Micelas

Entre as técnicas utilizadas para a determinação do tamanho das micelas (partículas) em sistema disperso (emulsão) está o espalhamento de luz dinâmico (DLS). O aparelho emite um feixe de luz (laser) que atinge o detector. As micelas que se movimentam, em decorrência do movimento browniano, promovem flutuação na intensidade da luz espalhada ao longo do tempo (figura 13). O instrumento é conectado a um sistema de informação que utiliza algoritmos para extrair as taxas de variação da intensidade da luz espalhada para partículas com diferentes tamanhos, podendo-se observar a distribuição de tamanhos das micelas em uma amostra. O sistema de informação plota os resultados em um gráfico de distribuição de tamanhos de partícula tendo a variação da intensidade da luz espalhada em função do tamanho de partícula (distribuição por intensidade) (Zetasizer Nano Series User Manual, 2004).

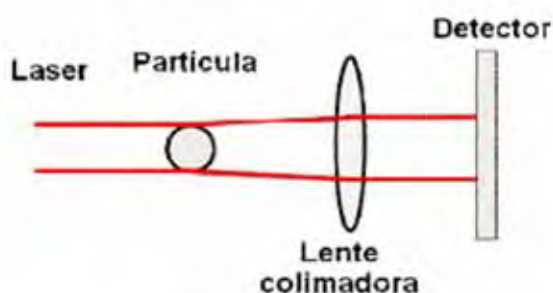


Figura 13. Esquema do espalhamento de luz laser ao encontrar uma micela. (KIPPAX, 2005).

Grandes partículas espalham a luz com ângulos pequenos e com alta intensidade; as pequenas partículas espalham a luz com ângulos maiores com menor intensidade (KIPPAX, 2005). Um sistema disperso contendo micelas pequenas implica

numa maior velocidade de flutuação da intensidade de luz espalhada, pois elas se movimentam mais rapidamente e passam diante do feixe de luz em número maior de vezes dentro de um intervalo de tempo. É existente uma relação entre a velocidade de flutuação da luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas e, também, uma função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada (Método Analítico OXITENO, 2011).

2.12 Equilíbrio Hidrófilo Lipófilo (E.H.L.)

O equilíbrio hidrófilo lipófilo (E.H.L.) foi introduzido por Griffin, em 1948, e representa um sistema empírico para classificar, numericamente, um agente emulsivo, bem como definem as emulsões O/A e A/O, segundo as suas características hidrofílicas e lipofílicas. Isto favorece a escolha dos agentes emulsivos que irão compor a emulsão, pois cada uma em particular apresenta um valor de E.H.L., o qual dependerá dos componentes (óleos) presentes na fase oleosa e suas respectivas proporções. Ele criou uma escala, atualmente, entre os valores de 0 a 18 para os agentes emulsivos e, de acordo com esta escala, aqueles emulgentes cujo valor de EHL estão compreendidos entre 3 e 9 possuem características lipofílicas, portanto capazes de gerar emulsões do tipo A/O e para os emulgentes que possuem valor de EHL entre 8 e 18 possuem características hidrofílicas, sendo agentes emulsivos adequados para formar emulsões do tipo O/A, conforme mostra a figura 14 (PRISTA *et al.*, 2003).

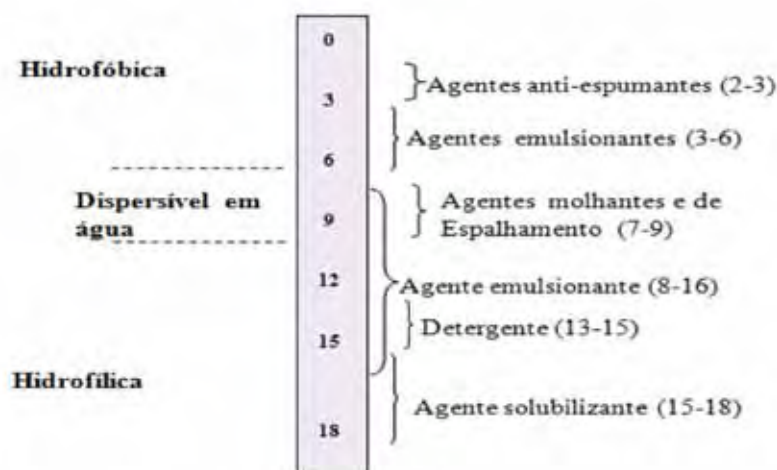


Figura 14. Escala de E.H.L.
Fonte: AULTON, 2005

Uma emulsão apresenta máxima estabilidade quando o valor do E.H.L. do emulgente é igual ao valor do E.H.L. do sistema emulsionado, o qual é dependente do tipo de óleos utilizados, na fase oleosa, e suas respectivas proporções. Quando do emprego de um novo tipo de óleo ou um novo emulgente, para os quais não se conheçam os valores respectivos de E.H.L., é imperativo determiná-los experimentalmente. A mistura de emulgentes é mais efetiva que utilizar um único agente emulsivo, geralmente de características opostas. Um exemplo clássico é a associação do Tween 80 (E.H.L. =15) e o Span 80 (E.H.L. =4,3), pois atuam na forma de agregado e não de monômero, ou seja, funcionam pelo mecanismo de repulsão de cargas ou pelo mecanismo de formação de filme ou ambos. Esta junção fornece potencialmente uma variedade maior de espécies de micelas que podem se adaptar às pequenas variações dos componentes da emulsão ou das condições as quais ela está submetida (PRISTA *et al.*, 2003).

Quando uma mistura de emulsificantes (alto e baixo E.H.L., como no exemplo clássico) é usada, existe a possibilidade de que o filme consista de moléculas alternando umas com as outras. Consequentemente, as ligações H entre as cadeias (pontes de hidrogênio) e cada uma das gotas através das moléculas de H₂O irão conferir maior estabilidade ao filme interfacial (LYSSANT, 2004).

O E.H.L. de uma associação de agentes emulsivos ou de um sistema emulsionado (sistema emulsivo) pode ser determinado por:

$$\text{EHL} = \sum_{i=1}^N X_i \cdot (\text{EHL})_i \quad (4.5.1)$$

Onde:

X_i : Proporção em razão mássica do composto i

$(\text{E.H.L.})_i$: Equilíbrio hidrófilo lipófilo do composto i

N : Quantidade de agentes emulsivos

2.13 Obtenção de Emulsões

A formação espontânea de emulsões é um fato não muito comum de acontecer. Este tipo de formação é denominado de autoemulsificação e ocorre quando uma emulsão se forma sem que haja aplicação de qualquer agitação externa. As misturas emulsificáveis e as microemulsões são exemplos de sistemas autoemulsionáveis. Assim sendo, a preparação das mesmas pelos métodos habituais requer, frequentemente, uma sequência de processos com vista à fase dispersa (interna) em gotículas e sua estabilização na fase dispersante (externa). Para reduzir a fase descontínua (interna) em pequenas gotículas é necessária a aplicação de energia na forma de calor, agitação mecânica, vibração ultrassônica ou elétrica. A duração de agitação (mecânica ou ultrassônica), tal como a variação da temperatura, têm uma influência profunda e complexa sobre o processo de emulsificação. A vibração ultrassônica é conseguida através da utilização de aparelhos de ultrassom, que emitem ondas sonoras e estas interferem como movimento browniano das moléculas e das partículas presentes no meio (LACHMAN *et al.*, 2001).

Durante o período de agitação inicial requerida para a emulsificação formam-se gotículas (micelas). Porém, à medida que a agitação continua a colisão entre elas aumenta e também aumenta a probabilidade de ocorrer a coalescência (descrito no item 2.10.1.3 deste trabalho). O tempo necessário para a emulsificação é, geralmente, determinado empiricamente. Além da duração de agitação, a forma como é aplicada também afeta a velocidade de mistura das fases, interferindo com a estabilidade da emulsão formada (LACHMAN *et al.*, 2001; PRISTA *et al.*, 2003).

O processo clássico de emulsificação se utiliza a energia térmica, promovendo o aquecimento das fases separadamente e, posteriormente, verter uma sobre a outra, sob agitação constante, respeitando a ordenação de incorporação das mesmas dependendo do tipo de emulsão a se obter, O/A ou A/O, como também a intensidade e sentido da agitação que varia especificamente para cada sistema emulsionado, pois depende dos constituintes que compõe cada fase. Para as emulsões nas quais existe uma determinada temperatura de inversão de fases, a emulsão concentrada deve ser preparada acima dessa temperatura permitindo a obtenção de emulsões com gotículas com tamanhos bastante reduzidos. Tal como na preparação por agitação, a temperatura usada é crítica. A temperatura na qual se atinge o limite entre as fases chama-se temperatura de inversão de fases, conhecido como PIT (*Phase Inversion Temperature*) na literatura inglesa (AULTON, 2005; LACHMAN *et al.*, 2001). Para o presente trabalho não se optou pela obtenção das microemulsões pelo método clássico, uma vez que a maioria de sua composição apresenta constituintes voláteis.

2.14 Diagramas de Fase

O diagrama de fases é uma representação gráfica das fases presentes num dado sistema para determinadas condições de temperatura, pressão e composição química, fornecendo informações sobre o comportamento do sistema em questão e, principalmente, constituindo uma ferramenta na obtenção das proporções dos

constituintes que compõe o sistema analisado. De acordo com as proporções de cada parte componente constituinte do sistema pode-se delimitar a região de microemulsão. Um sistema formado por três componentes (água, óleo e tensoativo) tem representação gráfica através de um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo. As regiões de macroemulsão (parte inferior, em branco, da figura 15), de nanoemulsão (lateral direita, em branco, da figura 15) e de microemulsão ficam delineadas (FERNANDES, 2005).



Figura 15. Diagrama ternário de fase mostrando a região de microemulsão.

Já os diagramas de fase quaternários, assim designados pelo sistema que representam serem constituídos por fase aquosa (salina ou não), fase oleosa, tensoativo e cotensoativo e, neste caso, necessitam de uma representação tetraédrica, onde cada vértice representa um componente puro. Tais representações tridimensionais são de difícil construção, visualização e interpretação e, como alternativa, são usados os diagramas de fase pseudoternários, nos quais os componentes são agrupados e supõe-se que formam pseudoconstituintes puros, o que facilita a utilização. Normalmente, as relações empregadas são: água/tensoativo constante e a relação tensoativo/cotensoativo constante, além das fases aquosa e oleosa. A primeira relação é mais utilizada em estudos de difusão de luz e a segunda quando se estuda o comportamento das regiões de microemulsão. A Figura 16 mostra o esquema de um diagrama de fase pseudoternário e um diagrama de fase quaternário (FERNANDES, 2005).

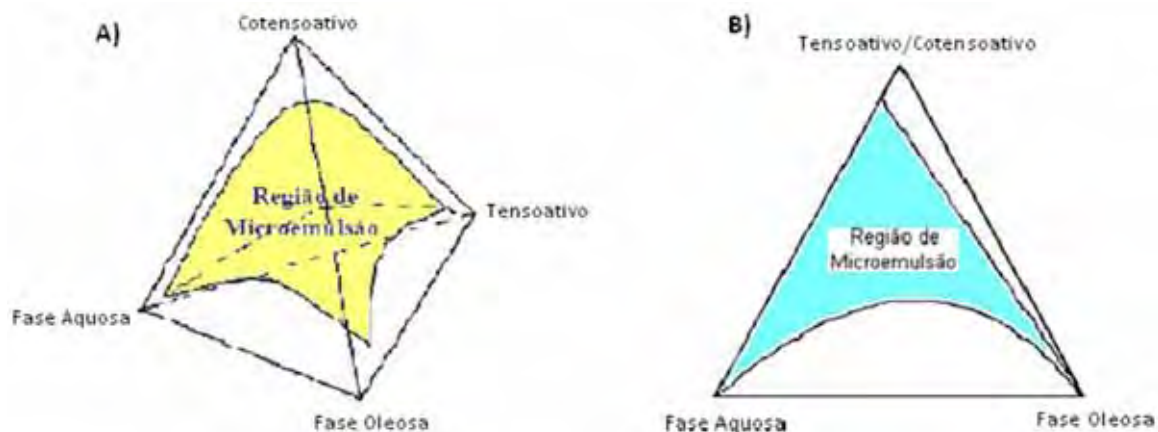


Figura 16. Demonstração: A) Diagrama de fase quaternário e B) Diagrama pseudoternário de fase; ambos mostrando a região de microemulsão.

2.14.1 Construção do Diagrama Pseudoternário de Fases

Para se obter o diagrama pseudoternário de fases conta-se com dois métodos. Um método se baseia na introdução da fase aquosa, ao sistema, por meio de titulação, ou seja, promover a adição gradual de pequenas quantidades desta fase (de até, no máximo, menos que 1 % em massa do sistema) sobre uma relação fixa fase oleosa/tensoativo até percorrer todo o diagrama, promovendo a marcação dos postos na qual ocorreu mudança de fase. Posteriormente, repete-se o procedimento, utilizando-se a fase oleosa como titulante e mantendo-se fixa a relação fase aquosa/tensoativo (HIGUCHI; CONNORS, 1965).

O outro método baseia-se na preparação de amostras com sua composição fixa, ou seja, contendo a fase oleosa, a fase aquosa e o tensoativo/cotenssoativo. Assim, cada amostra é correspondente a pontos específicos e distribuídos organizadamente por todo o diagrama. O preparo das mesmas se dá em ampolas de vidro, seladas hermeticamente, as quais são agitadas vigorosamente e submetidas ao aquecimento num banho termostático, sob a temperatura de estudo (HIGUCHI; CONNORS, 1965).

3 METODOLOGIA

O desenvolvimento e a obtenção do biodiesel microemulsionado foram realizados no laboratório de Farmacotécnica da FACCAMP (Faculdade de Campo Limpo Paulista, situada no campus de Campo Limpo Paulista - SP). Os tensoativos utilizados neste trabalho foram cedidos pela OXITENO S.A. de Mauá (SP), o etanol anidro foi cedido pela empresa COMERCIAL BONO no Jaçanã (SP -capital) e os demais componentes adquiridos comercialmente, sendo o óleo diesel automotivo metropolitano, cujas características são especificadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) segundo o Regulamento Técnico ANP N° 2/2006 da Resolução ANP N° 15, de 17 de julho de 2006 disponível no portal www.anp.gov.br.

Durante os testes, utilizou-se termohigrômetro, marca INSTRUTEMP para as tomadas de temperatura ambiente e umidade relativa do ar, aproveitando para observar sua interferência nos experimentos.

À medida que se evoluía no desenvolvimento para a obtenção do biodiesel microemulsionado, mais se conhecia, empiricamente, sobre o comportamento do sistema a ser formado, como também os fatores e as variáveis que interferiam na obtenção deste tipo de microemulsão, tanto intrínsecos como extrínsecos.

Inicialmente, se trabalhou com volumes de 100,0 mL para a obtenção das amostras, passou-se, então, para 50,0 mL. Sempre baseado na razão mássica entre os constituintes do sistema emulsivo. Posteriormente, reduziu-se o volume para a correspondência de 4,0 a 10,0 g.

3.1 Obtenção do Biodiesel

3.1.1 Verificação da Afinidade entre os Óleos

Inicialmente, foi feita a verificação visual da solubilidade entre o óleo diesel e óleo vegetal (soja) e o óleo residual (fritura), pois se há solubilidade entre eles forma uma única fase homogênea (solução). Este teste foi realizado por amostragem aleatória simples, através da mistura, sob agitação mecânica, com proporções entre óleo diesel/óleo vegetal (soja) e óleo diesel/óleo residual de fritura. Tais proporções seguiram, respectivamente, 65%/35%; 70%/30%; 75%/25%; 80%/20%; 85%/15%; 90%/10% em razão mássica. A proporção escolhida foi a de 85 % de óleo diesel com 15 % de óleo residual de fritura.

3.1.2 Verificação das Características do Óleo Vegetal Residual (Fritura)

Para o óleo vegetal residual foram investigados seus índices de acidez e de iodo. Na determinação do índice de acidez, que expressa o número de miligramas de NaOH (hidróxido de sódio) necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama de óleo. Foram pesados 10,000 g do óleo vegetal residual e dissolvidos a uma mistura de éter etílico e álcool absoluto em partes iguais previamente neutralizada com solução de hidróxido de sódio 0,1N usando fenolftaleína como indicador e calculado seu fator de correção. Posteriormente, procedeu-se titulação do óleo com o mesmo hidróxido até o aparecimento de uma coloração rósea persistente por 30 segundos.

Para a determinação do índice de iodo, que expressa o número de miligramas de iodo absorvidos por um grama de óleo, procedeu-se o preparo de duas soluções titulantes, a solução de Wijs (onde 1,0 mL de reagente possui 13,00 mg de iodo) e a solução de Hanus (onde 1,0 mL de reagente possui 13,2 mg de iodo). Então, pesou-se 1,000 g de óleo vegetal residual e dissolveu-se em 50,0 mL de uma mistura de éter

etílico e etanol absoluto, em partes iguais, usando uma solução de amido como indicador. Promovida a titulação até o aparecimento de coloração azulada persistente.

3.1.3 Escolha dos Agentes Emulsivos

A escolha teve como base as características físicoquímicas dos óleos utilizados e dos tensoativos (principalmente seu estado físico), a classificação dos agentes emulsivos e seus respectivos E.H.L.. Também se levou em consideração os tensoativos compatíveis com o produto a ser obtido, ou seja, um biocombustível. Segundo Prista *et al.* (2003), a quantidade de agentes emulsivos deve ser de, no mínimo, um par sendo um mais lipofílico e o outro mais hidrofílico de maneira a se conseguir a maior estabilidade no sistema emulsivo a ser formado.

Desta forma, testou-se com os seguintes pares emulgentes: monoestearato de glicerila (E.H.L.= 3,8) e, Span 20 (E.H.L.= 8,6) e Tween 80 (E.H.L.= 15,0), Span 60 (E.H.L.=4,7) e Tween 80 (E.H.L.= 15,0), Span 80 (E.H.L.= 4,3) e Tween 80 (E.H.L.= 15,0). Dentre todas testados, escolheu-se a mistura clássica do Span 80 (Monooleato do sorbitano) e Tween 80.

Para a associação e escolha de tensoativos (agentes emulsivos), teve-se como critério a polaridade dos mesmos, empregando um com características hidrofílicas e outro com características lipofílicas.

3.1.3.1 Determinação do E.H.L. dos Óleos (Fase Oleosa)

Para a determinação do E.H.L. do óleo de soja, do óleo residual vegetal (fritura) e do óleo diesel, seguiu-se a metodologia proposta por Griffin (descrito no item 2.13). A temperatura utilizada tanto para o óleo vegetal de soja como para o óleo residual vegetal (fritura) foi de 80°C, contudo para o óleo diesel foi de 40°C, a escolha da temperatura é baseada no ponto de ebulição da fase oleosa. Todos os testes seguiram

repetição de dez vezes cada. Os diferentes valores de E.H.L. escolhidos são em decorrência das proporções utilizadas mediante a técnica empregada.

A primeira bateria de testes, trabalhando com 4% de agentes emulsivos (interfase), 5% de água (fase aquosa) e 91% de óleo vegetal de soja (fase oleosa), variando o E.H.L. em: 2,76; 3,76; 4,76; 5,76 e 6,76. Outro teste realizado com 5% de agentes emulsivos, 10% água e 85% de óleo vegetal de soja, variando o E.H.L. em: 4,84; 5,37; 5,91; 6,44; 6,98; 7,5; 8,0; 8,58; 9,7 e 10,0. No intuito de verificar possível interferência no teor da fase aquosa em relação à fase oleosa, com a mesma variação de E.H.L. e a mesma proporção de agentes emulsivos, utilizando 5% de água e, portanto, 90% de óleo. Conforme as emulsões obtidas mostravam sua instabilidade através do surgimento de efeito winsor (descrito no item 2.10) observado visualmente, novos testes eram realizados e a bateria que se mostrou mais favorável à determinação do óleo de soja foi com a variação de E.H.L.: 4,84; 5,37; 5,91; 6,44; 6,98; 7,5; 8,0; 8,58. Sendo constituído por com 5% de agentes emulsivos, 10% água e 85% de óleo vegetal de soja.

Repetiu-se o mesmo procedimento, descrito acima, para o óleo diesel e o óleo vegetal residual (fritura). A utilização do óleo de soja serviu de comparativo para a escolha do óleo vegetal a ser utilizado na obtenção do biodiesel microemulsionado, levando-se em consideração que o óleo vegetal residual originariamente de soja.

Com o intuito de comparação e verificar seu comportamento, procedeu-se a determinação de E.H.L. da mistura formada por 15% de óleo vegetal residual de fritura e 85% de óleo diesel, uma vez que esta mistura faria parte da etapa final de obtenção do biodiesel. A técnica empregada foi a mesma usada para os óleos individualmente.

3.1.4 Mistura dos Componentes do Biodiesel

Inicialmente, tentou-se verificar como os componentes da mistura do biodiesel se comportavam, então foram colocados em contato e observou-se como se comportavam com a variação de suas proporções. Mantendo-se fixos 5% de etanol combustível (cotensoativo) e 4% de par emulgente (Span 80 e Tween 80); variando as proporções entre o óleo diesel e o óleo vegetal de soja, respectivamente: 86%/5%; 81%/10%; 76%/15; 71%/20% e 66%/25%. Depois se repetindo trocando o óleo vegetal de soja pelo óleo vegetal residual de fritura. A proporção entre o par emulgente foi calculada para se obter uma emulsão do tipo O/A com E.H.L. 10,5. Todos estes ensaios foram repetidos testando-se, como par emulgente o Span 80 e o Tween 20, o par Span 20 e o Tween 80 e o par Span 80 e o Tween 80. Depois foi realizado o mesmo teste trocando o etanol combustível com o etanol anidro e com o etanol comercial. A ordem de mistura se deu, primeiramente, com o par emulgente e o cotensoativo, vertendo a fase oleosa sobre a interfase, à temperatura ambiente e sob agitação em agitador magnético.

Novos testes foram realizados, trabalhando com variação de E.H.L.: 8,6; 6,9; 6,6; 6,3 e 5,9; tendo 4% de par emulgente (Span 80 e Tween 80), utilizando 2% de etanol combustível. Duas fases foram montadas: a) 2% de etanol, 94% de óleo vegetal de soja e os agentes emulsivos; e b) 2% de etanol, 94% de óleo diesel e os agentes emulsivos. Ambas as fases (a e b) à temperatura de 40°C, sob agitação, vertendo uma sobre a outra, aquosa sobre a oleosa. Repetido o ensaio usando: 5% de etanol e 91% dos óleos; 10% de etanol e 86% de cada óleo; e 15% de etanol e 81% dos óleos; usando a mesma metodologia de preparação.

A afinidade entre o óleo vegetal de soja com o etanol combustível e com o etanol anidro nas seguintes proporções: 2% etanol e 94% de óleo; 5% de etanol e 91% óleo de soja; 10% etanol e 86% óleo; e 15% de etanol e 81% de óleo, porém contendo 4% do par emulgente (Span 80 e Tween 80) em cada conjunto de proporção.

O mesmo foi realizado com o óleo vegetal residual de fritura e todo o teste foi repetido usando o etanol anidro e etanol comercial no lugar do etanol combustível, tendo o óleo de soja como um comparativo ao óleo vegetal residual, tendo como seu precursor o óleo vegetal de soja. Desta maneira, seguiu-se com os experimentos optando-se somente pelo óleo vegetal residual de fritura e pelo etanol anidro.

3.1.5 Construção dos Diagramas Pseudoternários de Fase

Para se conseguir construir os diagramas pseudoternários de fases era necessário se ter a proporção entre os óleos (óleo diesel e o óleo vegetal residual de fritura) que compõe a fase oleosa, a escolha do cotensoativo (etanol anidro), a escolha e a proporção entre os agentes emulsivos e o cotensoativo, além do E.H.L. do sistema emulsivo a ser formado.

Para a construção dos diagramas, promoveu-se a mistura da fase oleosa com a mistura dos agentes emulsivos (T) e titulando-se com a água, conforme a primeira metodologia descrita no item 2.15.1 deste trabalho.

Os componentes para a construção dos diagramas pseudoternários de fases foram: como par emulgente o Span 80 e o Tween 80 na proporção de 4:1 com o etanol anidro (cotensoativo), a fase oleosa composta por 15% de óleo vegetal residual (fritura) com 85% de óleo diesel, estabelecendo diferentes E.H.L. desse sistema, sendo eles: 4,6; 5,5; 5,8; 6,4 e 7,0. Dados estes obtidos pelos testes feitos e descritos nos próximos subitens.

3.1.5.1 Verificação da Proporção Tensoativo e Cotensoativo

Foi montado um sistema com 10% de água, 10% de fase oleosa e 80% de tensoativos e cotensoativo (etanol anidro), estes em proporções 1:1; 1:4; 2:3, 3:7 e 4:1, respectivamente. Titulou-se com água destilada e a mistura com maior estabilidade se

apresentava favorável à escolha. A proporção de tensoativo e cotensoativo que se mostrou mais adequada foi a de 4:1, respectivamente.

A escolha das proporções de tensoativos e cotensoativo teve como base o fundamento teórico da quantidade mínima de agentes emulsivos necessários à formação do sistema emulsionado com a máxima estabilidade possível. Isto também foi utilizado para a quantidade máxima de etanol anidro (cotensoativo) que tal sistema suporta de maneira a não interferir com a estabilidade do mesmo. Particularmente para o cotensoativo, levou-se em consideração sua contribuição no biocombustível a ser formado.

3.1.5.2 Verificação do E.H.L. do Biodiesel

Mediante a tantas possibilidades de empregar os diferentes valores de E.H.L., optou-se por averiguar qual ou quais conseguiam aceitar a maior quantidade de água em seu sistema. Então, na proporção, par emulgente (tensoativo) e cotensoativo (T/C), de 1:1, respectivamente, com os E.H.L.: 4,6; 4,84; 4,95; 5,16; 5,37; 5,9 e 6,44. Repetiu-se este ensaio com a proporção de 1:5 de agentes emulsivos (Span 80 e Tween 80) e de cotensoativo, respectivamente, com os seguintes E.H.L.: 5,1; 5,5; 6,0; 6,4; 7,0 e 7,5. Depois, nestas mesmas condições se variou o par emulgente com Span 20 e Span 80.

Utilizando a proporção de agentes emulsivos (Tensoativos) e cotensoativo (etanol anidro) 4:1, a fase oleosa composta por 15% de óleo vegetal residual de fritura com 85% de óleo diesel e os E.H.L.: 4,6; 5,5; 5,8; 6,4; 7,0; 8,2; 8,6 e 9,5, no intuito de visualizar a interferência do E.H.L. do sistema e a quantidade de água que o mesmo consegue suportar.

Com os resultados deste ensaio e conhecendo-se o E.H.L. de cada óleo pôde-se, então escolher os E.H.L. do sistema para a construção dos diagramas pseudoternários de fases.

3.1.6 Obtenção do Biodiesel Microemulsionado e Nanoemulsionado

Para a obtenção do biodiesel microemulsionado e nanoemulsionado, procedeu-se a transposição de escala para submeter o biodiesel obtido à queima em câmara de combustão. Foram preparados, numa primeira bateria 14 quilogramas de biodiesel que ficou nanoemulsionado (amostra 1). Numa segunda bateria de preparação, obtiveram-se trinta e quatro quilos de biodiesel nanoemulsionado (amostra 2).

3.2 Determinação do Poder Calorífico Inferior

A determinação do poder calorífico inferior das amostras foi realizada no Laboratório Físicoquímico do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Cachoeira Paulista – SP. Através da utilização de um calorímetro adiabático para combustíveis (calorímetro de Berthelot-Mahler) C-5000 automático, seu isolamento térmico do meio se dá por meio de um recipiente de paredes finas que é envolvido por outro recipiente fechado de paredes mais grossas e isolantes para realizar testes sobre a quantidade de calor trocado entre dois ou mais corpos de temperaturas diferentes.

Este instrumento permite trocas térmicas, a serem determinadas pela medição direta da temperatura. Portanto há a correlação entre a troca térmica e a quantidade mensurada no calorímetro. É esta relação que determina o modelamento matemático do calorímetro.

O combustível é queimado dentro do calorímetro de forma a transferir o calor para a água (fluido de resfriamento) e pela mudança de propriedades do fluido de resfriamento medidas no equipamento (PERES *et al.*, 2007).

Mediu-se a massa, de cada amostra, a ser adicionada no compartimento para combustível. Posteriormente, este foi inserido no recipiente, após seu fechamento injetou-se oxigênio, de forma a se ter uma quantidade suficiente para a combustão ser o mais completa possível, até estabilização.

3.3 Obtenção dos Resultados de queima em câmara de combustão interna (escala laboratorial)

3.3.1 Apresentação do Laboratório de Combustão

Os testes de queima em câmara de combustão foram realizados nas instalações do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Cachoeira Paulista - SP.

Esse laboratório conta com uma câmara de combustão (figura 17) com forma de um cilindro vertical, cuja altura atinge 2 metros e 25 cm de diâmetro. Esse cilindro vertical é formado por um tubo central cujas paredes são de chapas de aço inoxidável e dispões (por onde circula os gases advindos da queima) e circula água fria para promover refrigeração com o objetivo de dificultar possíveis reações químicas continuem ocorrendo na linha de amostragem, pois induz a erros de medida.



Figura 17. Foto da Câmara de Combustão, sendo a esquerda a parte superior e à direita a parte inferior.

A circulação dessa água é propiciada por uma bomba KSB com uma vazão que varia de 5 a 55 l/min, cuja altura manométrica possui valores entre 5 a 65m; acionada por um motor trifásico de 0,75 kW e sua medição é feita através de um rotâmetro marca Dwyer de 0 a 3,5 GPM.

Na parte inferior da câmara encontra-se o queimador do tipo “swirler” com ângulo entre as suas pás possibilitando ajustar a estrutura da zona de recirculação formada a jusante do mesmo, de tal forma que a geometria da chama adequada à situação experimental investigada. Na lança central do queimador está acoplado o dispositivo para injeção do combustível formado pelo bico atomizador, do tipo *Y-Jet*, projetado de maneira que sua posição direcione o spray de resíduo formado não incidente diretamente sobre a chama para não apagá-la. o ancorador de chama, do tipo *swirler* axial (LACAVA, 2000).

A câmara de combustão possui um visor para inspeção visual da chama e termopares *chromel-alumel* (tipo K), que registram as temperaturas de entrada e saída da água de refrigeração, bem como a temperatura dos gases dentro da câmara de combustão. Bem na saída da câmara de combustão está instalada uma sonda que capta os gases de formados pela combustão e enviados para os analisadores de gases situados numa sala próxima à da câmara de combustão. Tais analisadores constituem um sistema de análise de gases, o qual é composto por três painéis, onde, no primeiro

painel, os gases fluem através de um banho de gelo para condensar o vapor de água presente e que escoam através de um sistema de filtros que permite a retirada da água e das partículas sólidas. Essa retirada é fundamental porque a presença delas interfere na leitura da emissão dos gases analisados, ou seja, em sua composição. No segundo painel, encontram-se os medidores de UHC, que opera na faixa de 0 a 100 ppm e NO_x , na faixa de 0 a 10.000 ppm. Um terceiro painel com os medidores de CO , cuja escala varia de 0 a 5%; CO_2 , varia de 0 a 18% e O_2 , com variação de 0 a 100%. Todos os sinais captados pelos analisadores de gases, como também nos termopares da câmara de combustão e nas linhas de combustível e de ar de atomização são arquivados num sistema de coleta de dados composto por um microcomputador AMD Athlon XP 2200, 1,81 GHz e 512 Mb de memória RAM, cujo programa instalado é o Lab View que monitora os experimentos.

As linhas de fluidos necessárias à queima, inclusive a de fornecimento de combustível compõe um sistema que está associado a uma garrafa pressurizada com nitrogênio (figura 18). Um rotâmetro, marca Applitech, constituído de uma válvula agulha na tubulação faz a regulação da vazão desejada de combustível, o que favorece realizar a medida de vazão do mesmo. Possui também um filtro para evitar o entupimento do injetor com possíveis partículas contidas no combustível e carregadas por ele. Consta, ainda de uma válvula, tipo abre-fecha, para iniciar ou interromper a alimentação de combustível e, na entrada do atomizador, um manômetro Bourdon (de 0 a 700 kPa) que mede a pressão de injeção do mesmo.

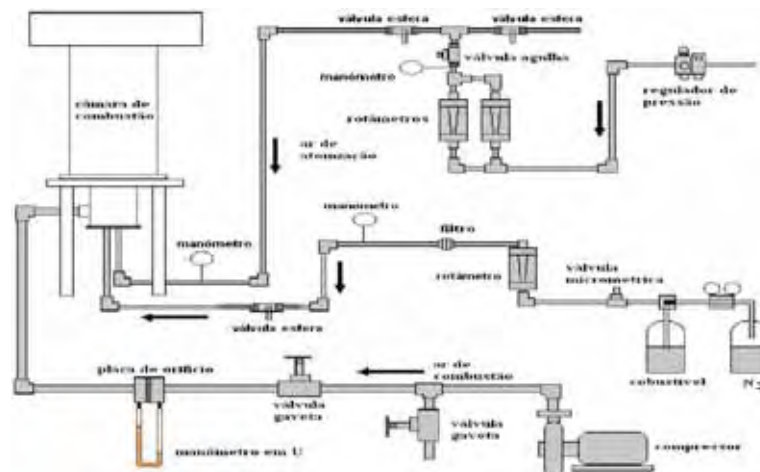


Figura 18. Esquema da câmara de combustão com as linhas de fluidos.

O fornecimento de ar para a combustão é feito por dois compressores radiais marca IBRAM, modelo CR-8, instalados em paralelo, que suprem ao sistema uma vazão de 70 g/s de ar. Ele tem uma válvula gaveta para descarregar parte do ar para a atmosfera de maneira a controlar a vazão de ar fornecido ao queimador. A vazão dessa linha é medida através de um medidor de placas de orifício, o qual se encontra conectado a um manômetro diferencial de vidro em U, de 0 a 1500 mmca, constante de tomadas de pressão localizada aos lados da placa desse orifício. A faixa de vazão medida com este instrumento depende da pressão diferencial e da relação entre os diâmetros da tubulação e da placa. O diâmetro do tubo é de 35 mm, sendo utilizada uma placa de 19,96 mm de diâmetro, que permite operar nas vazões que se fazem necessárias.

O ar de atomização conta com um compressor de pistões marca Schutlz, que proporciona ar comprimido com uma pressão de 690 kPa, ele possui um controlador de pressão. O valor máximo atingido na escala deste aparelho é 400 kPa manométricos. A medida da vazão do ar de atomização é realizada através de dois rotâmetros, sendo o primeiro, da marca Dwyer, cuja faixa de vazão varia de 0 a 1 l/min, e o segundo, da marca Omel, com uma faixa de vazão de 0 a 2,5 l/min e, na saída deles, encontram-se um manômetro (medir a pressão) e um termopar tipo K para medir a temperatura do ar que passa pelo medidor de vazão, além de uma válvula agulha para promover a regulação da vazão de ar. Ambos foram calibrados nas condições normais (pressão de 1 atmosfera e temperatura de 0 °C).

Os fabricantes de rotâmetros calibram esses medidores condições padrões. Então, foi necessário realizar a calibração com os biocombustíveis obtidos neste trabalho. Para tal utilizou-se uma proveta de 2.000 mL, uma balança de 0 a 5000,00 g com uma precisão de 0,0010 g e um cronômetro com uma precisão de 0,01 s. em cada posição da válvula de regulação foi registrada a marcação da escala do rotâmetro e medidos a temperatura do biocombustível, a massa de um volume aproximado de 2.000 mL desse líquido e o tempo necessário para atingir esse volume. Pela divisão da massa medida de biocombustível e o tempo gasto obteve-se a vazão mássica.

Posteriormente, deu-se início ao ensaio de queima, começando por ligar os compressores de ar de atomização e de combustão e a bomba de água de refrigeração da câmara. As válvulas de alimentação desses três fluidos para a câmara de combustão foram abertas. Abrindo também a válvula da linha de biocombustível e promovendo a ignição da chama. Procedeu-se a regulação dos equipamentos nos valores desejados e aguardava-se o sistema entrar em regime de estabilização (a média foi de quase 120 minutos). A sua obtenção se deu pela observação da estabilidade das temperaturas dentro da câmara de combustão, e da temperatura da água na saída do sistema. Então, os dados eram coletados durante dez minutos. Novamente regulavam-se os equipamentos em outros valores desejados e o período de espera era de dez minutos para estabilizar o sistema e fazer novamente a coleta dos dados.

3.4 Determinação da Estabilidade das Microemulsões

3.4.1 Determinação da Viscosidade

A determinação de viscosidade foi feita para os óleos: vegetal de soja, vegetal residual (fritura) e o diesel; o etanol anidro, como também das amostras destinadas à queima (biodiesel microemulsionado), designadas amostra 1, amostra 2 e amostra 3.

A viscosidade foi medida em um viscosímetro rotacional do tipo Brookfield modelo LVDV-II+Pro, número de série RY78385, com acessório dispositivo para pequenas amostras SSA (*Small Simple Adapter*) e sensor de cisalhamento (*spindle*) SC4-18, com geometria cilíndrica coaxial, acoplado a um banho termostático à temperatura de 25°C e 40°C, com sistema de circulação externo de água, modelo TCSD2PG39537, como mostrado na figura 19 (no laboratório de ensaios da empresa BRASEQ, situada em Jariné - SP). As leituras foram realizadas nas velocidades de rotação: a) 30, 60, 90 e 200 rpm para o óleo diesel; b) 2.5, 5, 10,20 e 50 rpm para o

óleo de fritura; c) 70, 80 e 90 rpm para o etanol anidro; d) 10, 20, 25 e 100 rpm para as amostras 2 e 3.



Figura 19. Viscosímetro rotacional do tipo Brookfield acoplado ao banho termostático.

3.4.2 Determinação da Massa Específica

A massa específica foi determinada usando o método do picnômetro que se baseia na pesagem do picnômetro vazio, em balança analítica marca Shimadzu, modelo AX 200, depois o mesmo contendo água destilada e, posteriormente, com as amostras. A medição foi realizada em ambiente com temperatura controlada de $20 \pm 0,5$ °C todos à temperatura de 20°C. O ensaio foi repetido três vezes para cada substância e feito o cálculo da massa específica (RESENDE, 2004).

3.4.3 Ensaio de Centrifugação

Em tubo de ensaio cônico graduado para centrífuga (marca Spencer, modelo 80-2B, figura 20), foi adicionado 5,0 g de cada amostra, pesado em balança semianalítica (Gehaka, Mod. BG 4000) e submetido ao ciclo de 3.000 rpm durante trinta minutos à temperatura ambiente ($22,0 \pm 0,5$ °C).



Figura 20. Centrífuga utilizada no ensaio de floculação.

3.4.4 Determinação do Tamanho das Micelas

O tamanho das micelas foi determinado utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (figura 21 a), localizado no laboratório físicoquímico do departamento de pesquisa e desenvolvimento da OXITENO S.A., Mauá – SP. As amostras não precisaram sofrer nenhum tratamento prévio ao ensaio (diluição) e foram introduzidas, separadamente, em cubeta especificada pelo fabricante do equipamento para medida de tamanho de partículas (figura 21 b), como os *Cuvettes* de Poliestireno 10X10X45mm (DTS0012). O volume de amostra é determinado pelo equipamento, conforme mostra a figura 21 c.

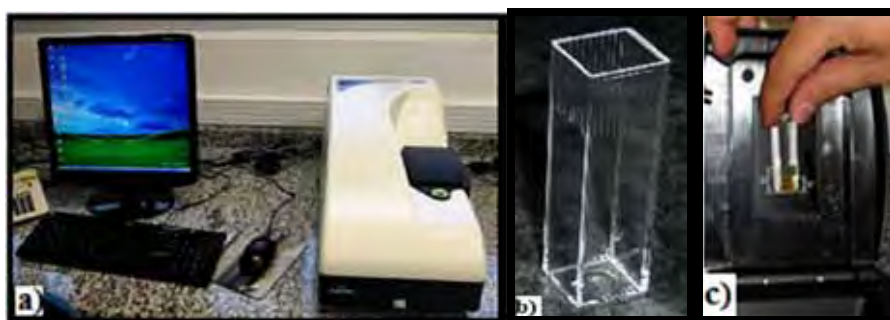


Figura 21. a) Zetasizer Nano ZS; b) Cubeta especificada pelo fabricante do equipamento; c) Volume de amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção do Biodiesel

Durante esta etapa foi possível observar a sensibilidade do sistema emulsivo (biodiesel microemulsionado), principalmente durante a preparação, às variações de parâmetros físicos e químicos envolvidos tanto internos (intrínsecos) quanto externos (extrínsecos) ao sistema emulsivo (biodiesel microemulsionado).

Observou-se a interferência dos fatores intrínsecos: a) relação da proporção entre os componentes da microemulsão; b) a ordem de mistura e incorporação dos mesmos; c) o tempo e a proporção de inserção dos componentes, principalmente, do cotensoativo (etanol anidro) e da água.

A relação da proporção dos componentes do biodiesel microemulsionado era esperada em função da própria composição química do óleo diesel e do óleo vegetal residual (apresentadas no item 2 desta tese), pois estas direcionam o comportamento físicoquímico, termodinâmico e reológico à microemulsão formada. Este fator interfere diretamente no sistema emulsivo, conforme descrito na literatura (itens: 2.5, p.31; 2.9, p.43 e item 2.7, p.39 do presente trabalho).

Notou-se que o tempo e a proporção de inserção dos componentes interferiam no êxito de obtenção da microemulsão de biodiesel. Havendo a necessidade de aguardar o momento exato para a adição do cotensoativo e, principalmente, da fase aquosa. Ou seja, da quantidade total a ser inserida, de ambos, o sistema não permitiu que fossem incorporados de uma única vez, sendo necessário parcelar sua adição. Algo, de certa forma, esperado em virtude das características físicoquímicas da fase oleosa, da interfase do sistema e da fase aquosa constituída apenas pela água. E esse conjunto apresenta relação direta na tensão interfacial da microemulsão (itens 2.8 e 2.8.1, p.42 a 44) e dificulta a formação das micelas (item 2.6, p.37 e item 2.7, p.39).

Os principais fatores extrínsecos que interferiram foram: a) a temperatura muito baixa interferia na quantidade de água absorvida pelo sistema; b) a umidade relativa do ar interferia na quantidade de água absorvida pelo sistema, quanto maior tanto menor a porcentagem de água a ser inserida, chegando a desestabilizar a emulsão e impedindo de se chegar à microemulsão. c) tempo e intensidade de agitação ao sistema (microemulsão), quanto maior, melhor a incorporação das fases; visto que são específicos para cada sistema emulsivo.

O biodiesel microemulsionado se mostrou extremamente sensível à temperatura, tanto ambiente como durante sua preparação. A temperatura muito baixa dificultava a incorporação e obtenção da microemulsão, possivelmente pela diferença de viscosidade entre o óleo diesel e o óleo vegetal residual (fritura), sendo que deste último é muito maior que a do diesel. A temperatura elevada compromete indiretamente esse sistema emulsivo, uma vez que sua fase oleosa é constituída de óleo diesel que é volátil e o cotensoativo (etanol anidro) também, ocasionado perda mássica destes componentes e interferindo na proporção pré-estabelecida (explicado no item 2.7, p.39). Ainda a variação da temperatura mostrou uma relação indiretamente proporcional com a umidade relativa do ar, quanto maior a temperatura ambiente, menor a umidade relativa e quanto menor a temperatura ambiente, maior a umidade relativa do ar.

Outra interferência, ao sistema emulsivo, bastante significativa foi a umidade relativa do ar, pois dificultou e muito quando se apresentava acima de 60% dificultava a incorporação da fase aquosa, ou seja, saía da região de microemulsão e turvava antes mesmo de se terminar a adição de toda a proporção de água previamente calculada e estabelecida. Não se conseguia adicionar a mesma proporção de água, quando se apresentava entre 35 e 60%. Interferência também observada, quando a umidade relativa do ar estava abaixo de 35%, pois a microemulsão aceitava quantidade maior de água, porém quando aumentava a umidade, esse sistema formado se desestabilizava. Compreensível, pois como a água é polar exerce a função de eletrólito

à microemulsão e interfere na proporção dos componentes que, por sua vez, influencia na energia livre da superfície interfacial do sistema por modificação da tensão nela presente, promovendo a desestabilização do equilíbrio hidrófilo lipófilo dimensionado, bem como do equilíbrio termodinâmico inicialmente formado (item 2.7, p.38 e item 2.8.1, p.43).

4.1.1 Verificação da Afinidade entre os Óleos

Em todas as proporções ensaiadas não houve separação entre os óleos, demonstrando a solubilidade entre os mesmos e optou-se pela proporção de 85% de óleo diesel e 15% de óleo vegetal residual (fritura), inclusive pela razão de se conseguir obter o biodiesel microemulsionado dentro das normas preconizadas pela ANP de combustíveis.

4.1.2 Verificação das Características do Óleo Vegetal Residual (Fritura)

O óleo vegetal residual apresentou cor amarelo claro, límpido e seu índice de iodo na faixa de 126,97 a 127,61 mg I₂ /100 g .

4.1.3 Determinação do E.H.L. dos Óleos (Fase Oleosa)

Na determinação do E.H.L. do óleo de soja foi de 6,98, sendo que o óleo vegetal residual apresentou estabilidade em E.H.L. de 5,91; 6,44 e 6,98 (figura 22). Pela média dos E.H.L. obtidos foi de 6,44.

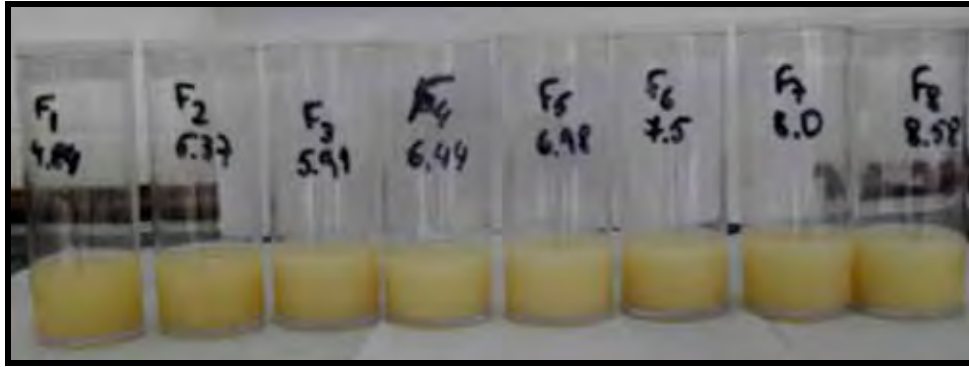


Figura 22. Resultados da determinação do E.H.L. do óleo vegetal residual (fritura).

O óleo diesel apresentou E.H.L. igual a 5,37 e, atipicamente, em 8,0 (figura 23).

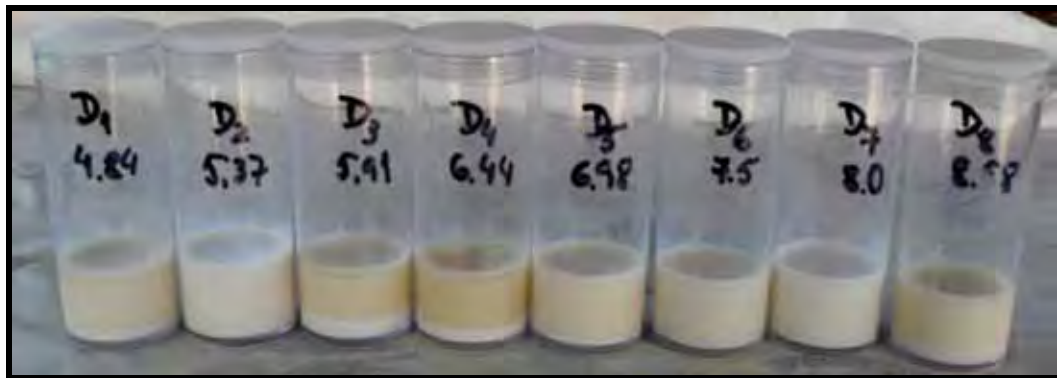


Figura 23. Resultados da determinação do E.H.L. do óleo diesel.

Para a mistura de óleo diesel e óleo vegetal residual obteve-se E.H.L. 5,91; 7,5 e 8,0 (figura 24), estando semelhantes aos resultados do E.H.L. Tanto do óleo diesel como também do óleo vegetal residual, resultado congruente com a literatura, uma vez que cada componente da fase oleosa interfere no E.H.L. do sistema formado e a fase oleosa está em muito maior proporção.

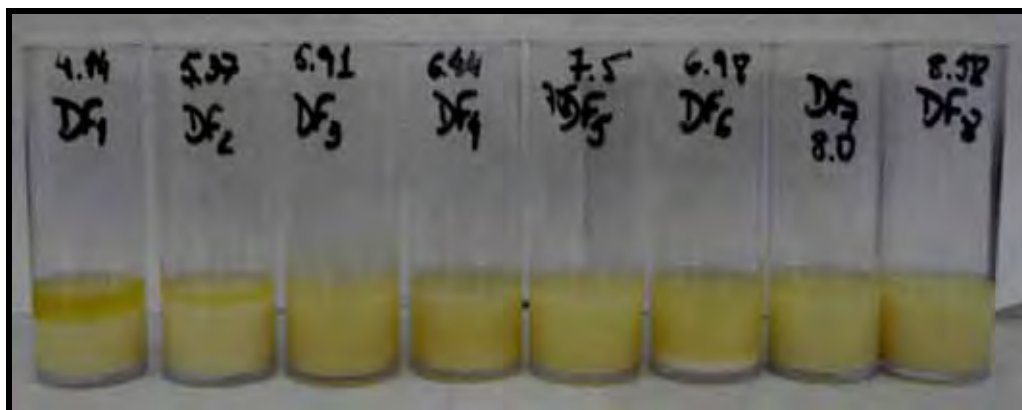


Figura 24. Resultados da determinação do E.H.L. da mistura de óleo diesel e óleo vegetal residual.

Os resultados obtidos nesta etapa favoreceram a escolha do E.H.L. do sistema final obtido, ou seja, o biodiesel microemulsionado.

4.2 Diagramas Pseudoternários de Fase

Dos diagramas obtidos, seis diagramas estavam adequados ao critério de escolha dos mesmos, tendo como base a região de microemulsão e as proporções dos componentes do sistema que se enquadrasse nas características do combustível. Das proporções experimentadas entre o óleo diesel e o óleo vegetal residual (fritura) a que se mostrou mais adequada foi 85%: 15%, respectivamente, e constituiu a fase oleosa. Os diagramas pseudoternários de fases obtidos com E.H.L. 4,6; 5,5; 5,8; 6,4 e 7,0, em todos a área de interesse está situada no canto direito inferior de cada diagrama que corresponde, no mesmo, a escala de 0,125 a 0,375 à direita e 0,75 até próximo de 1, na escala inferior (horizontal); pois é exatamente nesta área que se localiza a maior proporção de fase oleosa do sistema e se enquadra dentro da proposição de 76,5% de óleo diesel, 13,5% de óleo vegetal residual, aproximadamente, e 5% de agentes emulsivos com o cotensoativo.

O diagrama pseudoternário de fases com E.H.L. igual a 4,6 foi o que se mostrou com menor região de microemulsão (figura 25), sendo que a maior absorção de água se deu a partir do oitavo ponto, ou seja, acima de 70% de T/C. Mesmo em condições

ambientais favoráveis em termos de temperatura e umidade relativa do ar. Este resultado obtido não torna este E.H.L. uma escolha adequada para o biodiesel final.

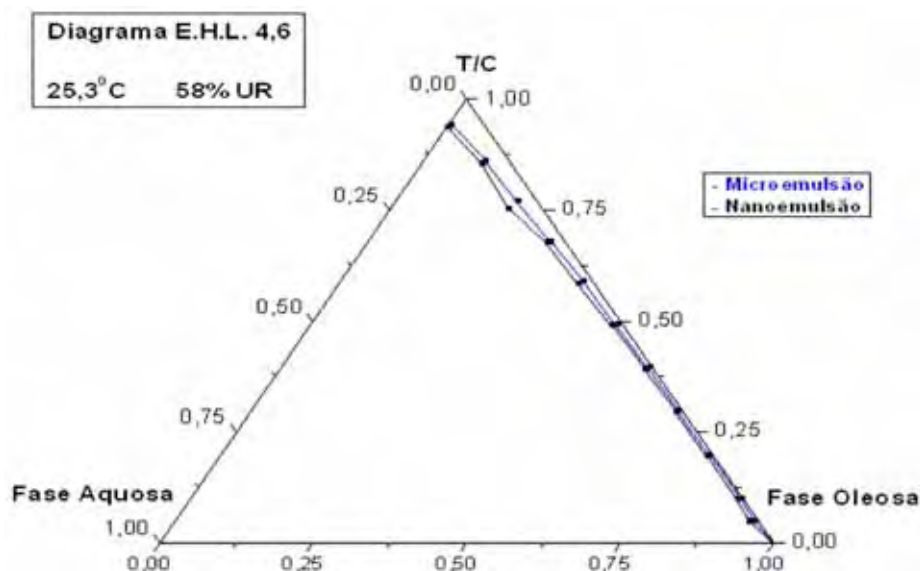


Figura 25. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 4,6.

No diagrama pseudoternário com E.H.L. igual a 5,5 (figura 26) se mostrou muito semelhante ao de E.H.L. 4,6 e apesar da temperatura ambiente estar adequada, a umidade relativa do ar se apresenta alta fazendo com que o sistema absorva menos água e com muito pequena porcentagem de água sai rapidamente da região de microemulsão. Isto pode, de certa forma, ter interferido neste resultado. Além desses fatores extrínsecos ao sistema, deve-se levar em conta os fatores intrínsecos, pois com maior proporção de interfase (T/C), o que está direcionando a aceitação da entrada de água é a concentração micelar crítica estabelecida pelos tensoativo utilizados (conforme descrito no item 2.6, p.39). A área de nanoemulsão também se apresenta pequena e extremamente próxima a da microemulsão.

Estes resultados demonstram que os sistemas não se apresentam em equilíbrio adequado entre as fases que os compõem, sendo assim não conseguem estabelecer o arranjo adequado à formação de micelas regulares e menores, característica da

microemulsão e somente a região de macroemulsão se forma com maior facilidade (maior área).

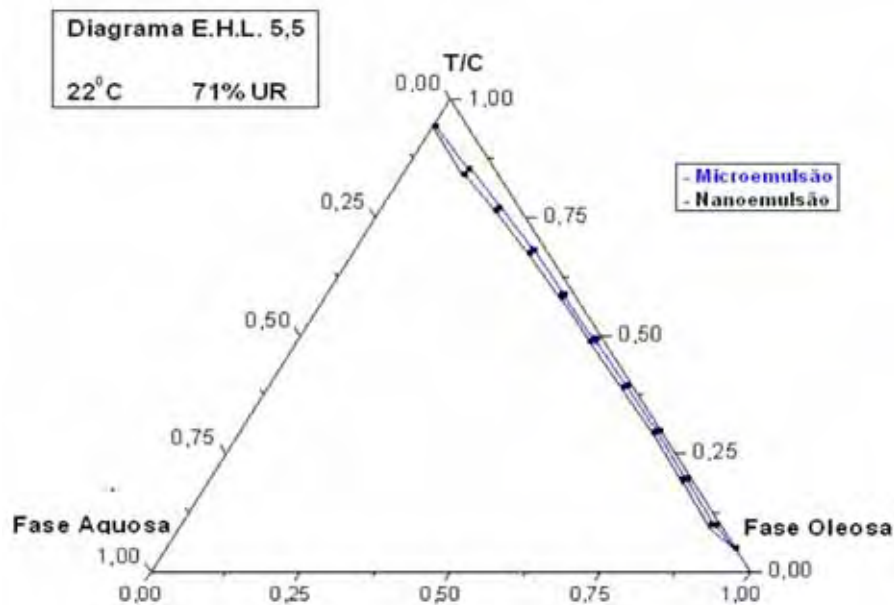


Figura 26. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 5,5.

Para o diagrama com E.H.L. igual a 6,0 (figura 27) observa-se uma maior área de microemulsão em relação aos diagramas dos E.H.L. anteriores. A região de interesse inicia logo após o primeiro ponto e o sistema absorve muito mais água que os outros E.H.L.. A área de nanoemulsão também se apresenta maior em relação aos vistos nos E.H.L. 4,6 e 5,5. Os fatores extrínsecos, como temperatura e umidade relativa do ar, estão favoráveis, ou seja, temperatura nem muito elevada e nem muito baixa e a umidade dentro do valor que não interfere negativamente com o sistema. O fator intrínseco, como o E.H.L. 6,0 está em proximidade com o E.H.L. de cada constituinte, presente em maior proporção (óleo diesel e óleo vegetal residual), que compõe o E.H.L. do sistema fazendo com que se equilibrem melhor, promovendo a interação adequada das fases levando à formação mais regular das micelas, inclusive em tamanho menor e em maior proporção. Automaticamente, a área de macroemulsão diminui.

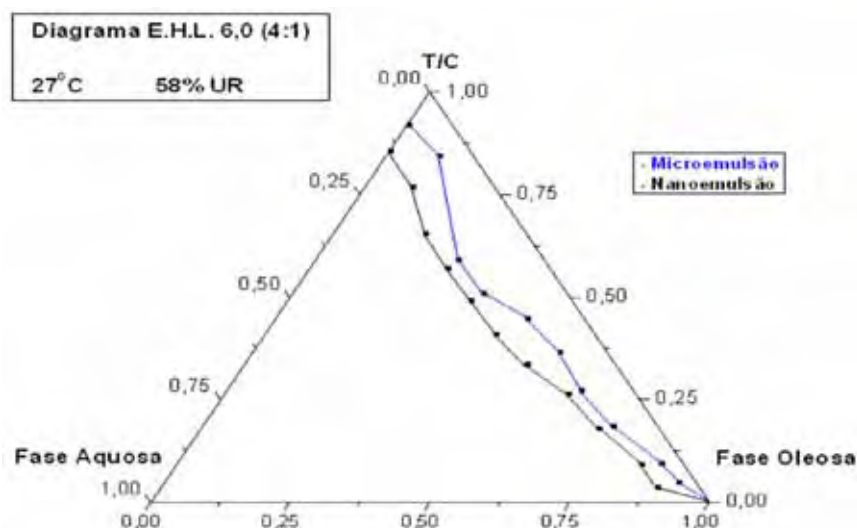


Figura 27. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 6,0; na proporção 4:1 de T/C, respectivamente.

O diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. igual a 6,0 na proporção de T/C 1:1 (figura 28) serve de comparativo com o anterior. Apesar de ambos possuírem o mesmo E.H.L., a relação de agentes emulsivos (T) e o cotensoativo (C) interfere significativamente na formação das micelas de interesse para este trabalho. Percebe-se que a região de microemulsão reduziu sensivelmente em relação à da proporção T/C 4:1, isto se deve ao fato da quantidade de agentes emulsivos não ser suficiente para organizar equilibradamente as micelas, possibilitando novos e variados rearranjos. Até mesmo a região de nanoemulsão diminuiu, conseqüentemente a de macroemulsão aumentou. Inclusive a taxa de absorção de água, pelo sistema, também decresceu em relação ao de proporção 4:1 (figura 30) porque não há moléculas anfífilas (tensoativos) suficientes para agregar a água. As temperaturas ambientes de cada diagrama estão bem próximas e somente a umidade relativa do ar do diagrama de E.H.L. 6,0 1:1 está mais alta podendo ter interferido nesse resultado, visto que o sistema é sensível à mesma, quando se apresenta elevada, possibilitando um novo comportamento.

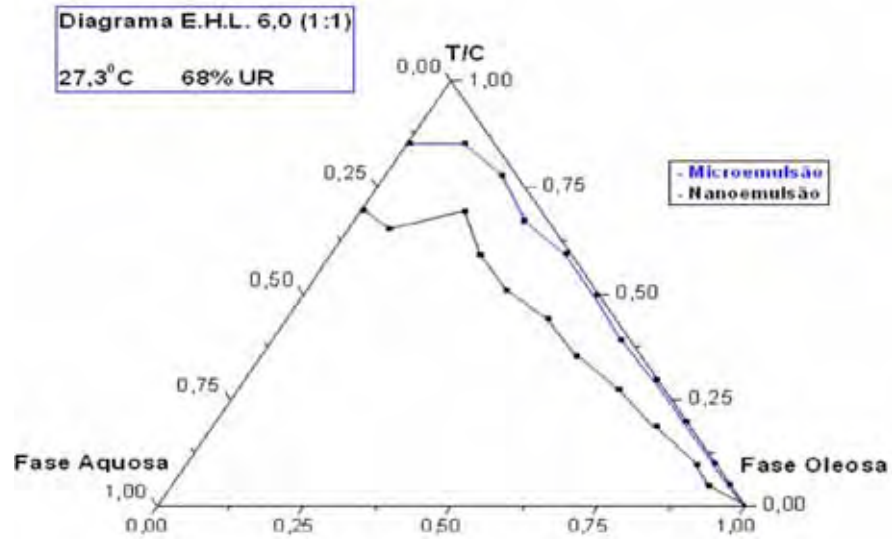


Figura 28. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 6,0; na proporção 4:1 de T/C, respectivamente.

Observa-se que no diagrama com E.H.L. 6,44, a região de microemulsão apresenta-se ligeiramente menor em relação ao de E.H.L. 6,0 na mesma proporção de agentes emulsivos e cotensoativo (figura 29). A região de nanoemulsão é significativamente menor e a de macroemulsão maior. Quanto aos fatores extrínsecos se mantiveram semelhantes com a ressalva à temperatura que, deste, se apresentou um pouco mais baixa.

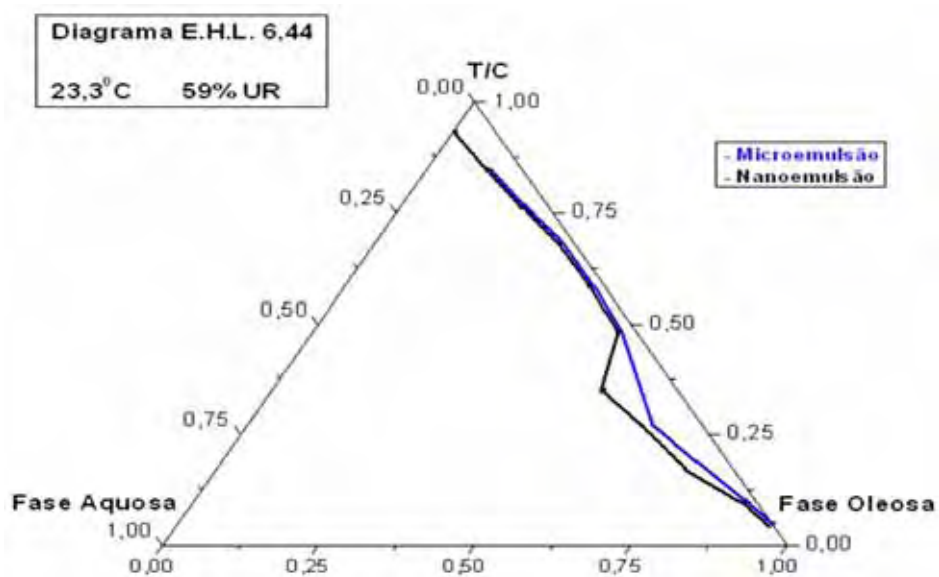


Figura 29. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 6,44.

O diagrama com E.H.L. 7,0 apresenta uma menor região de microemulsão comparado com os de E.H.L. 6,0 e 6,44 e também menor a área entre as regiões de nano e microemulsão, sendo a região de interesse inferior aos diagramas referidos (figura 30), mesmo tendo semelhantes fatores extrínsecos ao sistema. Este E.H.L. situa-se mais distante do E.H.L. individual dos constituintes da fase oleosa, esta diferença interfere com o arranjo micelar e, portanto, com o tamanho da região de microemulsão. As condições ambientais, tanto para a temperatura quanto para a umidade relativa do ar, são muito favoráveis e se tornam menos interferentes ao sistema disperso em questão.

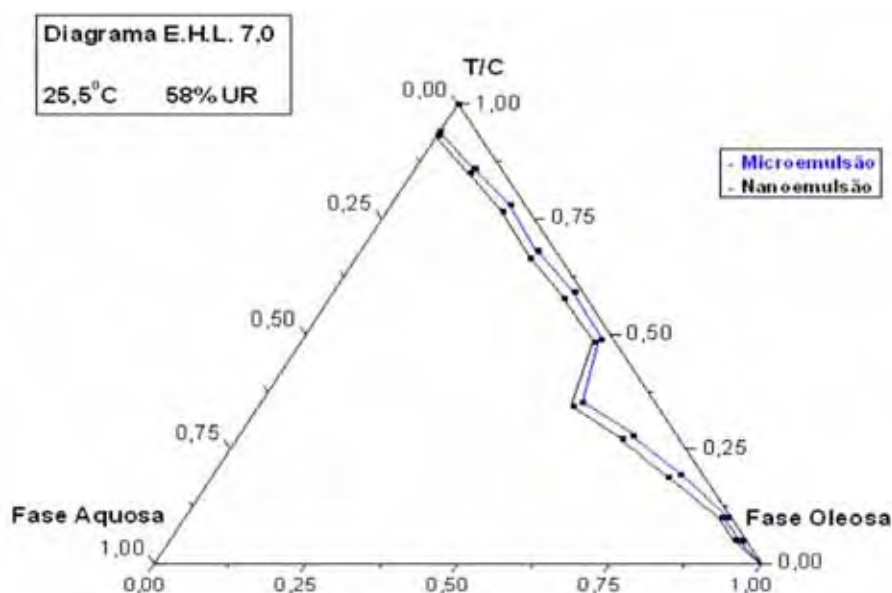


Figura 30. Diagrama pseudoternário de fase com E.H.L. 7,0.

4.3 Determinação do Poder Calorífico Inferior

A temperatura média da determinação foi de 23,77°C, a massa das amostras foi de 0,3017 g. Os resultados obtidos nesta determinação foram convertidos de J/g para MJ/kg, como especificado nas normas da ANP e tabelado em comparativo com o óleo diesel, conforme a tabela 6.

Tabela 6. Poder calorífico das amostras nanoemulsionada (amostra1) e microemulsionada (amostra 2), do óleo diesel e do biodiesel.

Teste	Amostra 1	Amostra 2	Óleo diesel	Biodiesel
Poder calorífico (MJ/kg)	43,7	43,4	45,0	39,4 a 41,8

As duas amostras apresentaram poder calorífico ligeiramente superior ao biodiesel atualmente comercializado, porém as duas apresentaram valor abaixo do óleo diesel comum puro. Tal resultado mostra que ambas, independente, de seu arranjo micelar e estabilidade termodinâmica, possuem quantidade de energia interna bem próxima ao biodiesel.

4.4 Queima em Câmara de Combustão Interna

As figuras 29, 30 e 31 apresentam os resultados das emissões de monóxido de carbono (CO) obtidos pela queima do óleo diesel e das amostras 1 e 2 respectivamente. Nota-se que a amostra 2 emitiu maior quantidade de CO em comparação com as demais e com o óleo diesel. O óleo diesel emitiu menor quantidade deste poluente.

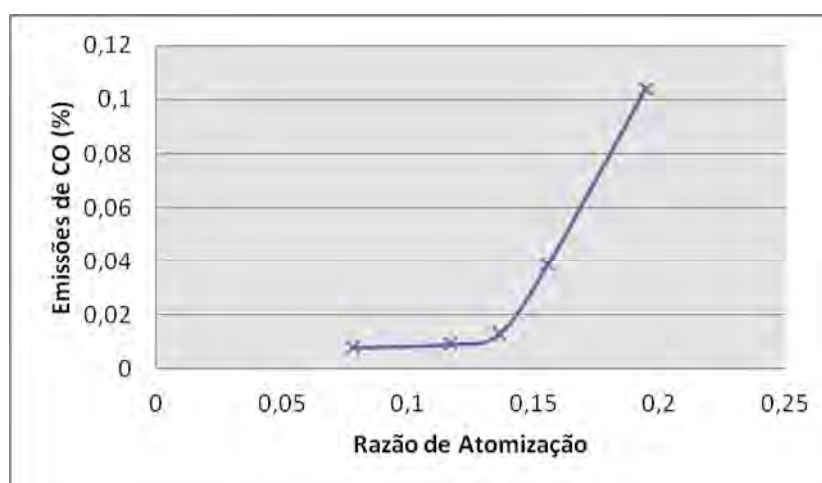


Figura 29. Gráfico da emissão de CO do óleo diesel.

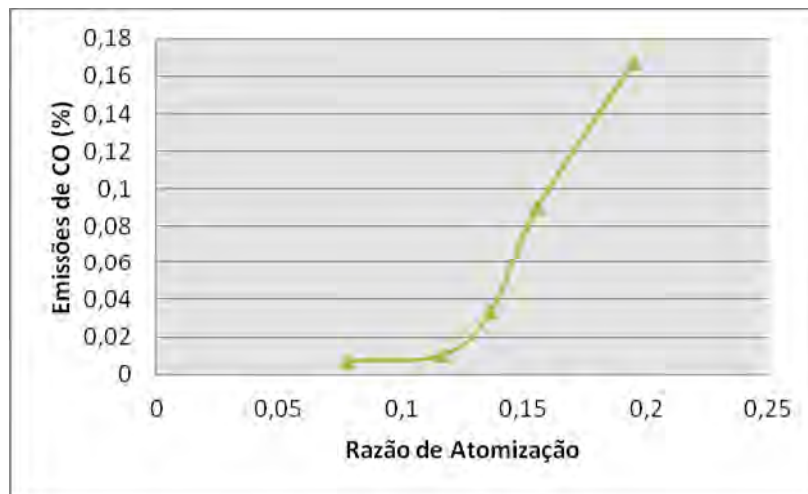


Figura 30. Gráfico da emissão de CO da amostra 1 do biodiesel nanoemulsionado.

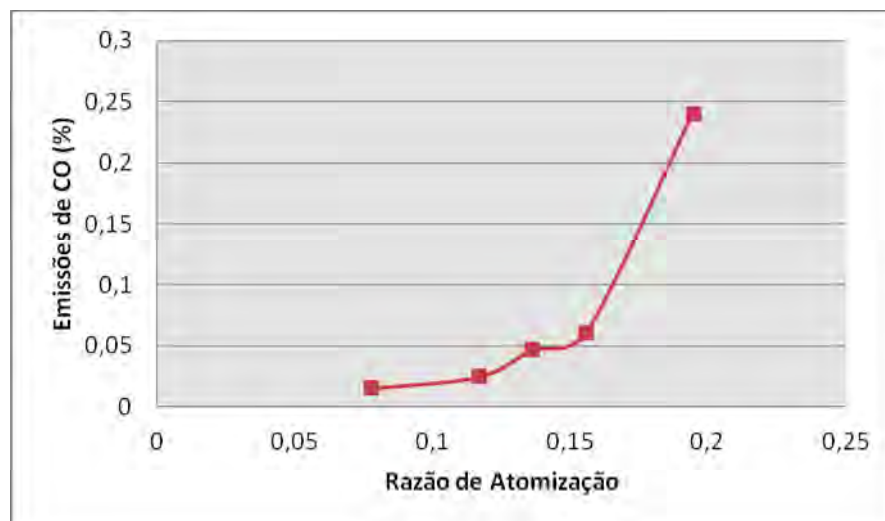


Figura 31. Gráfico da emissão de CO da amostra 2 do biodiesel microemulsionado.

As figuras 32, 33 e 34 apresentam os resultados de emissões de gás carbônico (CO_2) obtidos pela queima do óleo diesel e das amostras 1, 2 e 3 respectivamente. Nota-se que o óleo diesel emitiu a maior quantidade deste poluente e, em ordem decrescente de emissão, foi seguido pela amostra 1 e amostra 2, a qual emitiu menor quantidade de CO_2 .

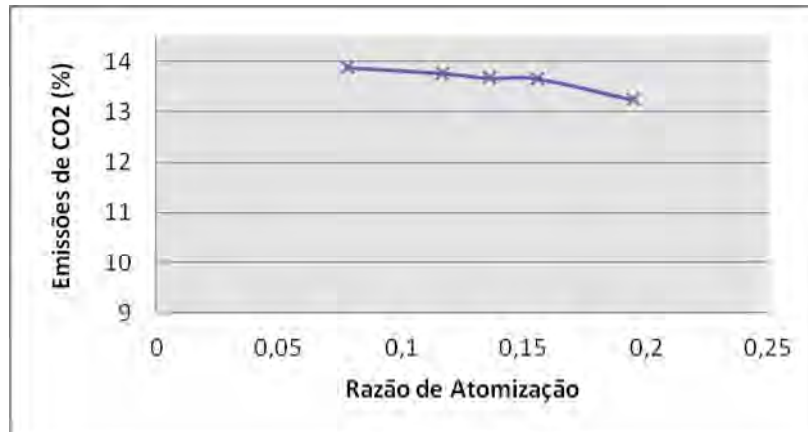


Figura 32. Gráfico da emissão de CO2 do óleo diesel.

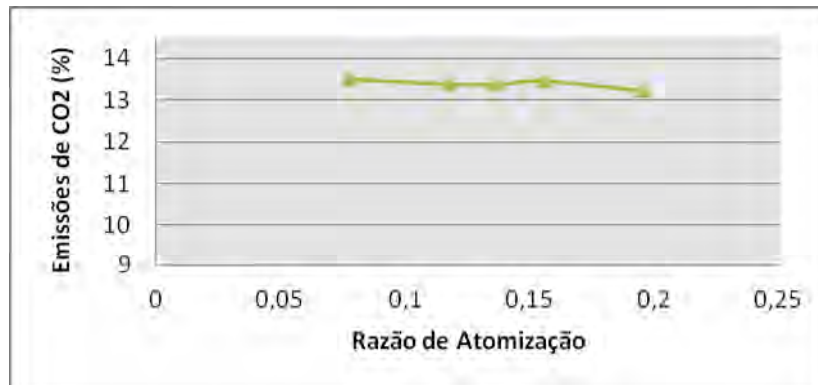


Figura 33. Gráfico da emissão de CO2 da amostra 1 do biodiesel nanoemulsionado.

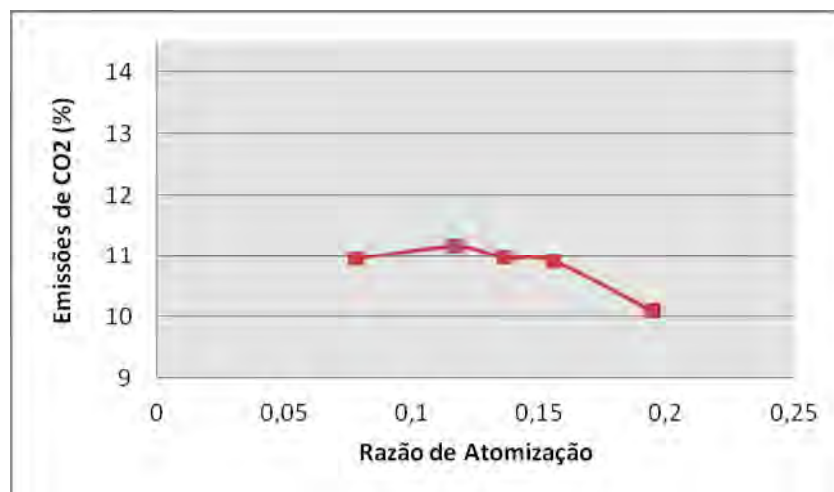


Figura 34. Gráfico da emissão de CO2 da amostra 2 do biodiesel microemulsionado.

As figuras 35, 36 e 37 apresentam os resultados de emissões de hidrocarbonetos (UHC) obtidos pela queima do óleo diesel e das amostras 1 e 2 respectivamente. Nota-se que o óleo diesel emitiu a menor quantidade e apresenta um comportamento muito semelhante à sua emissão de CO. A amostra 1 apresentou maior quantidade na emissão de UHC em comparação com o óleo diesel, sendo que a amostra 2 foi a que o emitiu em maior quantidade em relação a amostra 1 e ao óleo diesel.

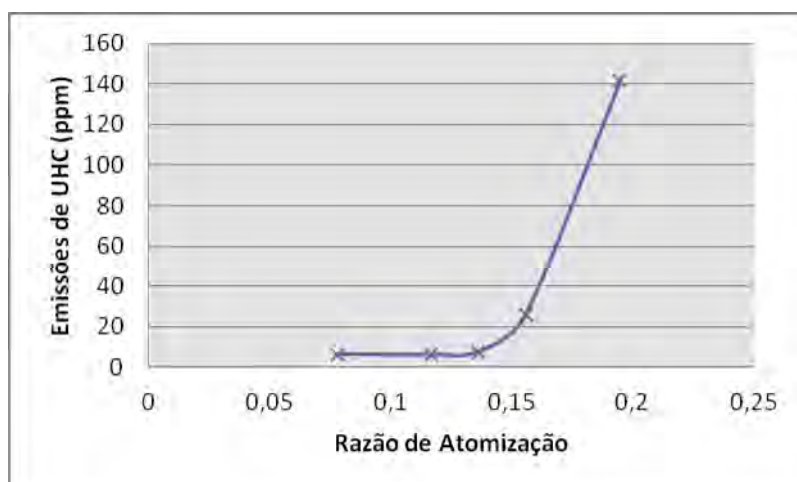


Figura 35. Gráfico da emissão de UHC do óleo diesel.

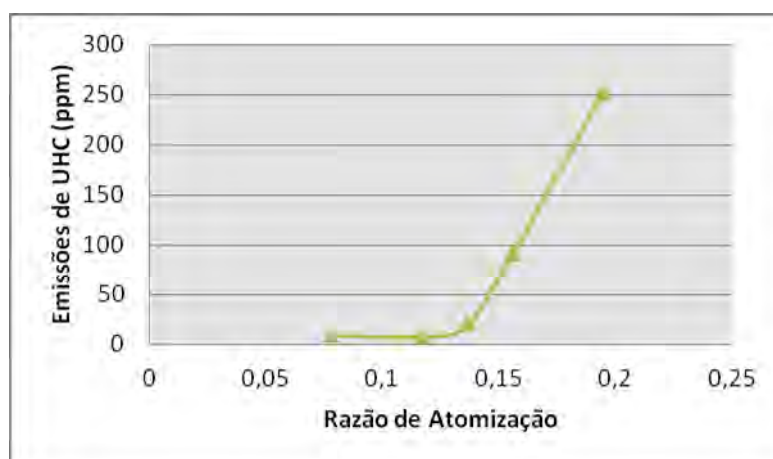


Figura 36. Gráfico da emissão de UHC da amostra 1 do biodiesel nanoemulsionado.

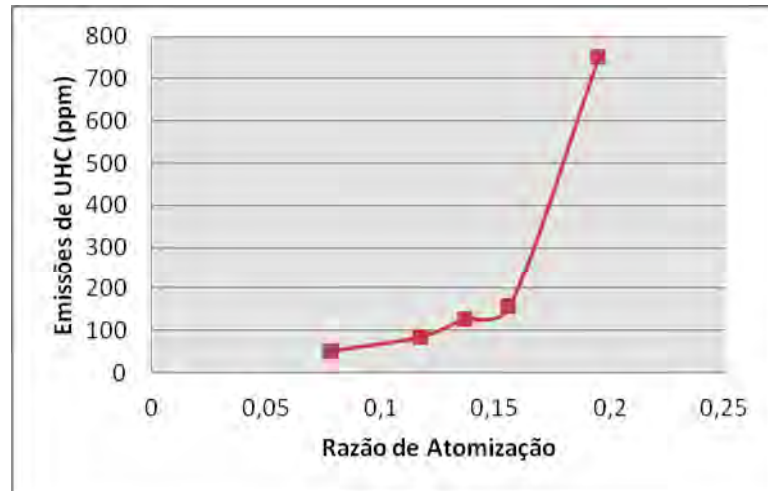


Figura 37. Gráfico da emissão de UHC da amostra 2 do biodiesel microemulsionado.

As figuras 38, 39 e 40 apresentam os resultados de emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) obtidos pela queima do óleo diesel e das amostras 1 e 2 respectivamente. Nota-se que a amostra 1 se apresentou muito semelhante ao óleo diesel. A amostra 3 foi a que emitiu a menor quantidade de NO_x . Percebe-se um comportamento oposto das emissões de NO_x em comparativo com as emissões de CO e UHC.

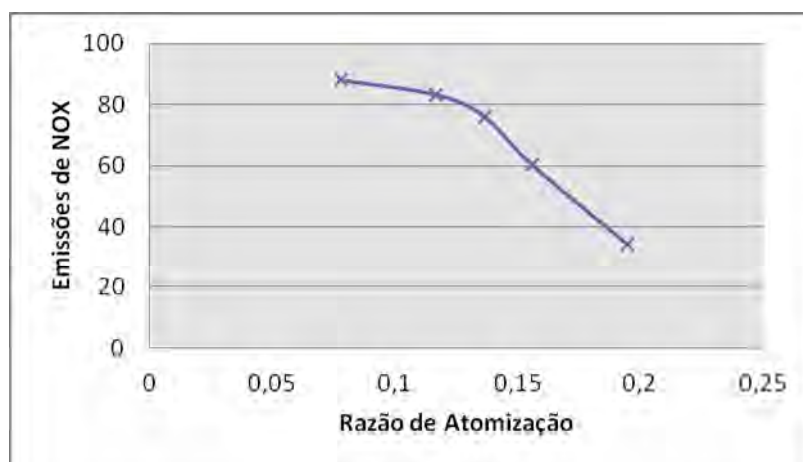


Figura 38. Gráfico da emissão de NO_x do óleo diesel.

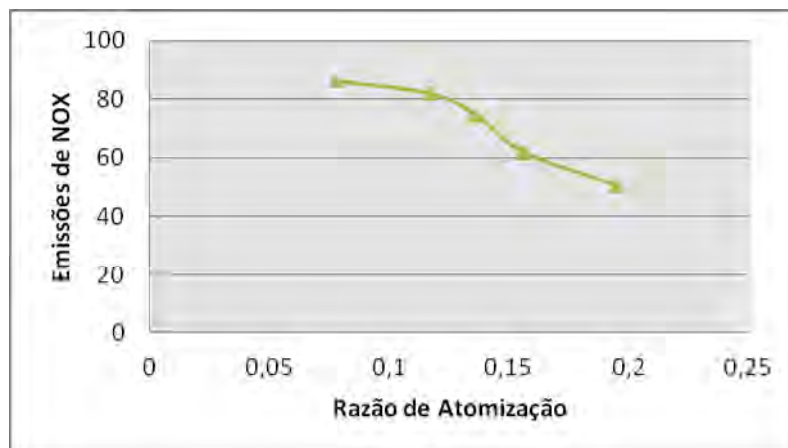


Figura 39. Gráfico da emissão de NOx da amostra 1 do biodiesel nanoemulsionado.

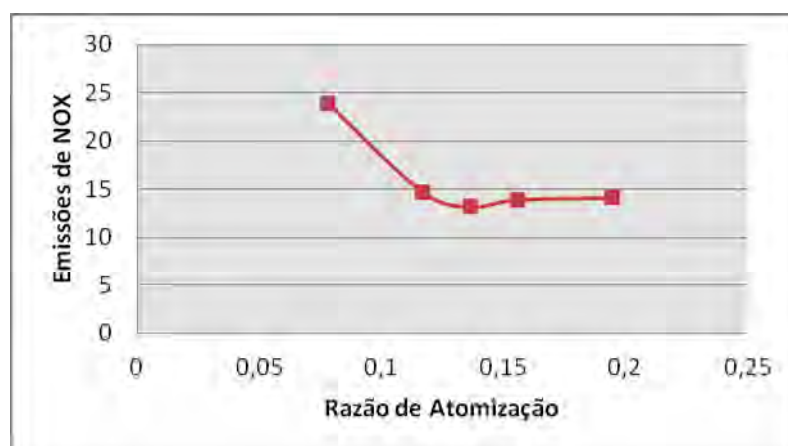


Figura 40. Gráfico da emissão de NOx da amostra 2 do biodiesel microemulsionado.

As figuras 41, 42 e 43 apresentam os resultados de emissões de CO, CO₂, UHC e NO_x) obtidos pela queima do óleo diesel e das amostras 1 e 2, respectivamente.

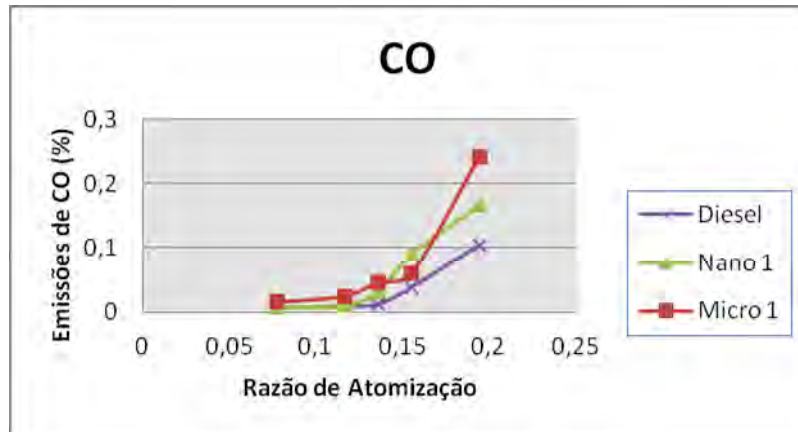


Figura 41. Gráfico da emissão de CO do óleo diesel e das duas amostras.

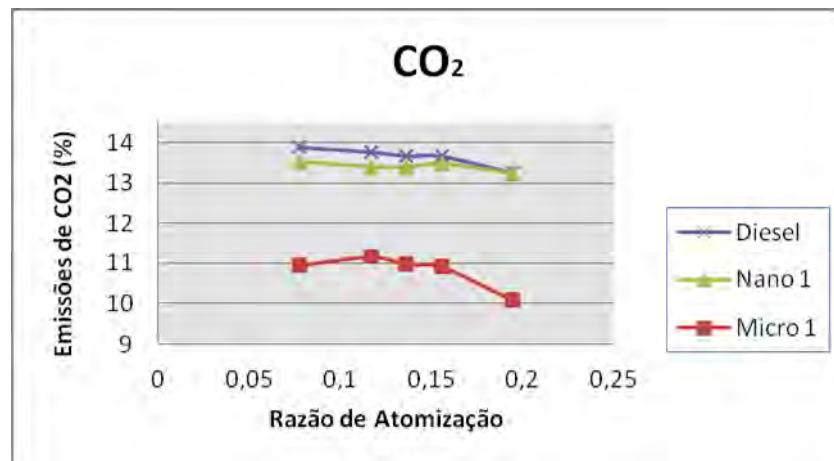


Figura 42. Gráfico da emissão de CO₂ do óleo diesel e das amostras.

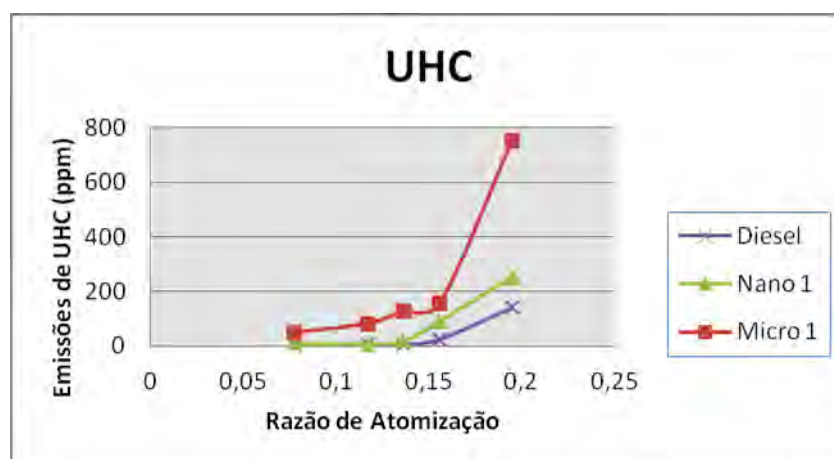


Figura 43. Gráfico da emissão de UHC do óleo diesel e das amostras.

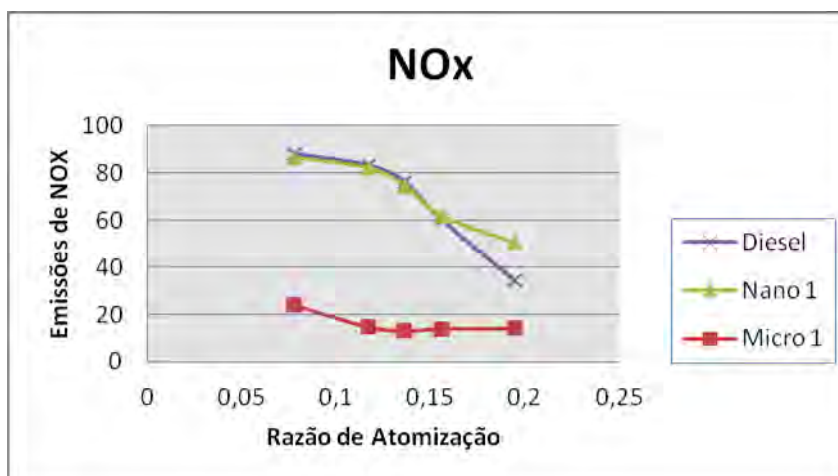


Figura 44. Gráfico da emissão de NOx do óleo diesel e das amostras 1 e 2.

4.5 Determinação da Estabilidade das Microemulsões

4.5.1 Determinação da Viscosidade

Os resultados correspondem à média das respectivas leituras realizadas para as amostras 1, 2 e 3 às temperaturas de 25°C e 40 °C, como também para o álcool etílico anidro, o óleo diesel puro, o óleo vegetal residual e o óleo de soja e estão representados nas tabelas 7.

Tabela 7. Resultados das viscosidades médias dos óleos e cotensoativo a 25°C e 40°C.

Temperatura	Viscosidade (cSt)						
	Óleo Diesel	Óleo de Soja	Óleo de Fritura	Etanol Anidro	Amostra 1		Amostra 2
25°C	4,41	55,59	54,68	1,83	8,51		7,62
40°C	3,65	-	35,2	-	6,2		5,38

Considerando a estabilidade termodinâmica das amostras analisadas e com o intuito de se comparar, em relação à estabilidade, a amostra nanoemulsionada e a microemulsionada, verificou-se a viscosidade antes e após o biocombustível ter circulado pela tubulação do sistema que alimenta a câmara de combustão no ensaio de queima, verificando assim a interferência ou alteração da pressão em suas características reológicas. O resultado está representado na tabela 8.

Tabela 8. Resultados das viscosidades médias dos óleos e cotensoativo a 25°C.

Viscosidade (cSt)	Amostra 1 Pré Queima	Amostra 1 Pós Queima	Amostra 2 Pré Queima	Amostra 2 Pós Queima
25°C	8,51	8,04	7,66	7,74
40°C	6,2	5,62	5,38	5,84

4.5.2 Determinação da Massa Específica

Houve certa variação na massa específica após sofrerem ação da pressão exercida pelo gás na tubulação do sistema de alimentação do bico ejetor de combustível na câmara de queima. A menor variação observada foi do biodiesel microemulsionado (amostra 2) o que não apresentou separação cremagem, floculação ou coalescência. As outras amostras ficaram nanoemulsionadas e apresentaram o efeito winsor, portanto não apresentaram desejável estabilidade. Os resultados das massas específicas estão dispostos na tabela 9.

Tabela 9. Resultados das viscosidades médias das amostras após a queima.

Massa específica (kg/L)					
Amostra 1 Pré Queima	Amostra 1 Pós Queima			Amostra 2 Pré Queima	Amostra 2 Pós Queima
886,02	884,63			885,26	883,79

4.5.3 Ensaio de Centrifugação

Neste ensaio, a amostra que se apresentou com alta estabilidade foi a amostra 4, a qual está microemulsionada; não apresenta cremagem, floculação e muito menos separação de fases. Tanto a amostra 1 como a 2 não apresentaram estabilidade, pois ocorreu separação das fases (aquosa e oleosa), conforme ilustra a figura 45. Tal comportamento era esperado visto que são termodinamicamente instáveis.

**Figura 45.** Ensaio de Centrifugação

A microemulsão teve um comportamento esperado, uma vez que é termodinamicamente estável, ou seja, suportou a energia advinda da centrifugação.

4.5.4 Determinação do Tamanho das Micelas

Segundo a metodologia utilizada, o resultado que se apresenta mais uniforme em tamanho de partícula é considerado bom quando é obtido um único pico no gráfico. A nano e a microemulsão obtidas se apresentaram dentro das faixas de tamanho preconizadas pela literatura para ambas.

Também para esta determinação, foi considerada a estabilidade termodinâmica das amostras analisadas. A fim de se fazer verificou-se o tamanho das micelas das amostras antes e após o biocombustível ter circulado pela tubulação do sistema que alimenta a câmara de combustão no ensaio de queima, verificando assim a interferência ou alteração da pressão em suas características reológicas.

Verifica-se, na amostra 1, tamanho de gotículas nanométrico (gráficos 55 e 56). Pelos gráficos obtidos, nota-se uma variação significativa no tamanho das micelas. Esta diferença é esperada em razão de que uma nanoemulsão, por ser termodinamicamente instável, se torna vulnerável aos fatores, principalmente físicos, de instabilidade evidenciando o sistema de Winsor formado (item 2.7, p.40), lembrando que esta amostra possui excesso de fase oleosa.

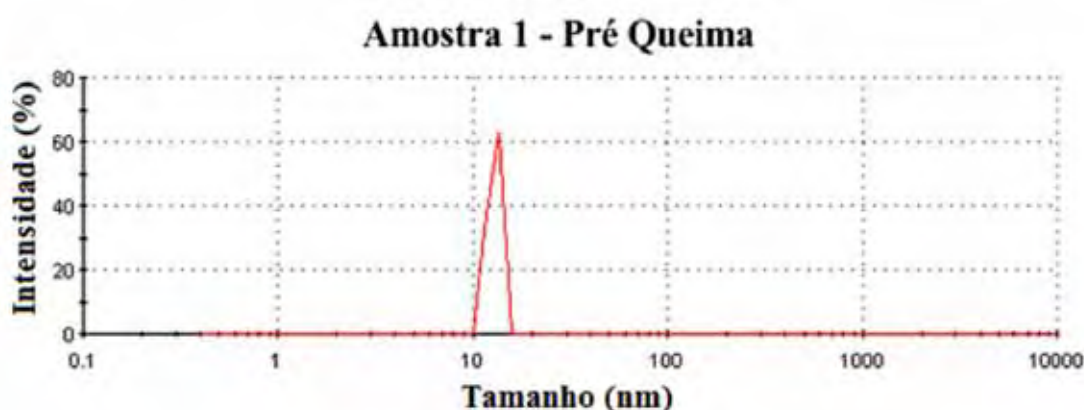


Figura 46. Gráfico de análise do tamanho da partícula da amostra 1 antes da queima.

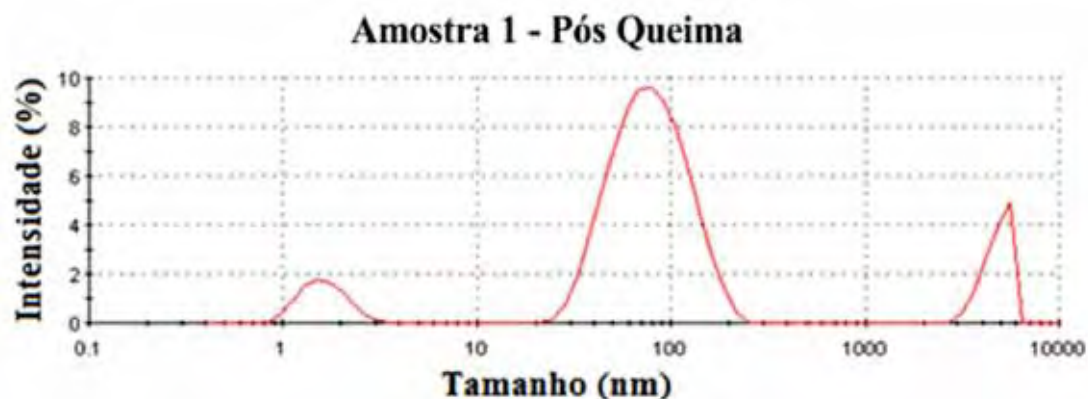


Figura 47. Gráfico de análise do tamanho da partícula da amostra 1 após a queima.

Os resultados da amostra 2 se mostram bem semelhantes entre si, com variação de tamanho no intervalo maior que 100 nm e menor que 1.000 nm (tamanho dentro do preconizado pela literatura para micelas microemulsionadas), mesmo tendo sofrido ação de pressão advinda do escoamento na tubulação da câmara de combustão. Indicando não ter sofrido interferência dessa pressão exercida na tubulação do sistema de alimentação da câmara de queima (figuras 59 e 60).

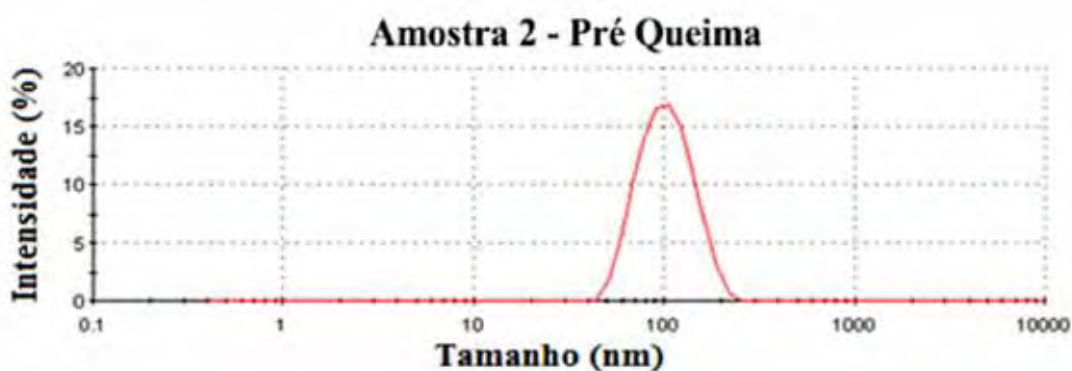


Figura 48. Gráfico de análise do tamanho da partícula da amostra 2 antes da queima.

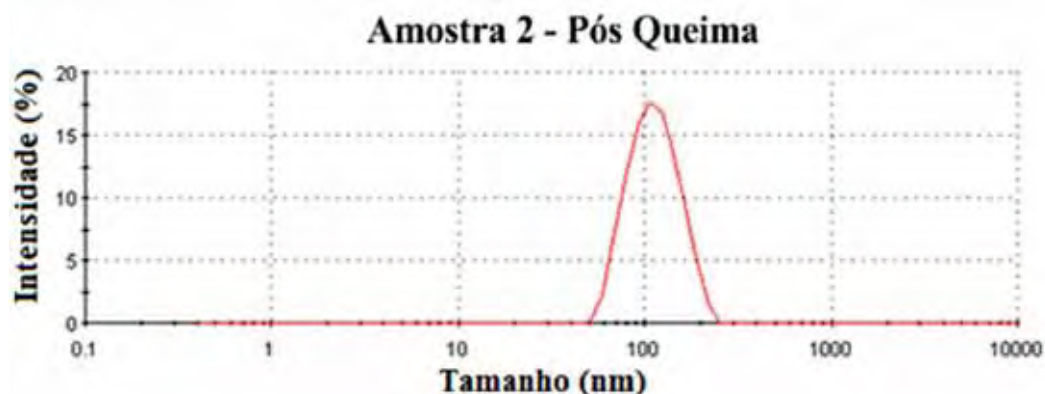


Figura 49. Gráfico de análise do tamanho da partícula da amostra 2 após a queima.

Na tabela 10, estão representados os resultados da análise do tamanho das micelas (partículas). Segundo o princípio da metodologia do instrumento (Zetasizer), o ideal de resultado que o gráfico representativo da análise feita tenha, no máximo, dois picos e que estejam próximos, pois indicam um sistema disperso mais uniforme. Quanto mais uniforme em tamanho, melhor é o resultado acusado pelo equipamento.

Tabela 10. Resultados fornecidos pelo sistema de informação do Zetasizer.

Amostra	Picos	PdI	Diam (nm)	% Intens	Larg (nm)	Média (nm)	Qualidade Leitura
1 AQ	P ₁	0,825	12,86	100,0	0,8936	1,820 e4	RQR
1 PQ	P ₁	0,260	83,31	78,6	36,8	103,3	RQR
	P ₂		4795	12,9	729,4		
	P ₃		1,653	8,6	0,4392		
	P ₂		217,7	19,5	69,63		
2 AQ	P ₁	0,093	106,1	100,0	33,81	95,59	Bom
2 PQ	P ₁	0,092	115,9	100,0	35,32	104,9	Bom

O Índice de Polidispersão (PDI) refere-se ao tamanho da partícula (micela) que desviou da média, a qualidade da leitura que o analisador fornece que está relacionada à homogeneidade da amostra e quando, a mesma não se apresenta em conformidade, ele acusa “*refer to quality report*” (referência de qualidade anotada, RQR), sendo indicativa de baixa qualidade de leitura.

Sendo assim, percebe-se que as amostras 2 (antes da queima, AQ e pós a queima, PQ) apresentam menor índice de dispersão e, portanto, menor desvio da média.

Para a amostra 1 (antes da queima, AQ) foi a que apresentou o maior desvio da média e, juntamente, com a amostra 1 após a queima (PQ) não se apresentaram uniformes no ensaio.

5 CONCLUSÃO

A presente tese teve como objetivo principal obter um biodiesel microemulsionado através do emprego de metodologia diferenciada das usualmente empregadas no desenvolvimento e produção de biodiesel e que atenda às especificações das normas da ANP.

Obter um biocombustível não se utilizando metodologia com alta complexidade, não gerando resíduos poluentes para essa produção e reaproveitando resíduo poluente oriundo de outras áreas são aspectos a serem considerados no desenvolvimento de biocombustíveis alternativos e que norteou este trabalho.

Enquanto se observa em outros trabalhos, também feitos através de misturas de óleos vegetais com o óleo diesel, porém utilizando como agentes emulsivos com elevada toxicidade e periculosidade de manuseio, este seguiu a direção da simplicidade e espontaneidade de formação da microemulsão.

O biodiesel microemulsionado apresentado nesta tese é do tipo A/O, visto que a fase oleosa está presente consideravelmente maior em relação à fase aquosa, o que é favorável para o combustível. Pois como a água se encontra no interior da micela e o sistema é termodinamicamente estável, a liberação da mesma pouco irá interferir à integridade do motor e até serve de auxílio na combustão do mesmo. Além disso, ele é translúcido, o que vai de encontro com o óleo diesel e os biocombustíveis atualmente utilizados.

Muito diferente do biocombustível nanoemulsionado que, apesar de também ser do tipo A/O, não se apresenta estável e, portanto, turvo e com separação das fases, interferindo com a maioria dos parâmetros analisados.

A área de nanoemulsão (diagrama pseudoternário de fases) absorve mais água em relação à área de microemulsão, porém ela é termodinamicamente instável e,

portanto, mais susceptível à instabilidade e a formar o sistema Winsor. Com isto dificulta a sua utilização como biocombustível, portanto seu manuseio (transporte, armazenamento) estará comprometido por haver a separação das fases que a compõe. Além disto, sua combustão se processa de maneira irregular e tendo o comprometimento na emissão dos poluentes.

É evidenciada a interferência do E.H.L. do sistema tem na obtenção das microemulsões. Quanto mais próximo ele estiver dos E.H.L. de seus constituintes, principalmente em relação à fase que está em maior proporção, maior é o arranjo adequado das micelas em uniformidade de tamanho.

Para a formação de uma microemulsão é necessário uma concentração ideal de tensoativo e de cotensoativo de maneira a formar o filme interfacial que proporcione o equilíbrio das fases que o constitui. A energia mecânica fornecida, através da agitação (intensidade, velocidade angular e tempo), ao sistema deve ser equilibrada para favorecer ao arranjo micelar.

Ao adicionar a água, ao sistema, deve-se fazê-lo pausadamente e baseada na proporcionalidade mássica entre todos os constituintes da emulsão. Do contrário, não se obtém o microemulsão espontâneo pretendido.

Tomando-se como base esses cuidados, o arranjo micelar desejado numa microemulsão se faz presente quando as micelas são formadas em tamanho micrométrico e uniformemente. A determinação do tamanho das micelas evidenciou isto e também ficou evidenciada a diferença da nanoemulsão e da microemulsão pelo teste de floculação, no qual o biocombustível microemulsão se manteve estável.

A literatura apresenta os biocombustíveis obtidos a partir de óleos vegetais como, pela sua combustão, ecologicamente viáveis por apresentarem emissão de NO_x

menor que do óleo diesel. Isto foi observado na amostra microemulsionada e não observado na amostra nanoemulsionada.

Minha Contribuição

Que este trabalho possa contribuir de maneira positiva à utilização de energia renovável, visto que ele se diferencia de outros métodos de obtenção de biodiesel, nos quais apresentam formação de resíduo que está sendo cumulativo e não, efetivamente, destinado à reciclagem em sua totalidade.

A metodologia desenvolvida neste trabalho é renovadora e com menor custo em termos energéticos para a obtenção do biodiesel. Enquadra-se na normativa preconizada pela ANP, quanto à porcentagem de óleo de origem vegetal, sem precisar lançar mão da transesterificação, bastando apenas proceder a uma filtragem simples. Com isto, há a utilização imediata de um resíduo sem custos adicionais para isto.

Ampliar a concepção de novos caminhos à pesquisa de desenvolvimento de biocombustíveis por apresentar possibilidade de se conseguir um biodiesel com menor complexidade e exequível ao processo de obtenção.

TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para futuros trabalhos inclui a determinação mais detalhada das propriedades físicoquímicas do biocombustível, bem como determinar as especificações preconizadas pela ANP e que não foram possíveis serem determinadas neste trabalho.

Repetir a metodologia apresentada nesta tese com misturas contendo maior porcentagem de óleo residual de fritura e também empregando outros óleos vegetais, partindo-se do E.H.L. e a proporção de tensoativos (agentes emulsivos) e cotensoativo utilizados neste trabalho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOOFAZELI, R.; BARLOW, D.; LAWRENCE, M.J. **Particle size analysis of concentrated Phospholipid microemulsions II. Photon correlation spectroscopy.** APPS PharmSci., Arlington , v.2, n.3, E.19, 2000. Disponível em:

<http://www.aapsj.org/view.asp?art=ps020319>. Acesso em: 02/01/2013.

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

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890403001791>.

Acesso em: 02/01/2013.

ALBERICE, R. M.; PONTES, F. F. F. **Reciclagem de óleo comestível usado através da fabricação de sabão.** *Engenharia Ambiental*, vol.1, No. 1, 2004.

ALLEN, L. V. Jr.; POPOVICH, N. G.; ANSEL, H. C. **Formas Farmacêuticas e Sistemas de Liberação de Fármacos.** 8º ed, São Paulo: Artmed, 2007.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2012. Disponível em: www.anp.gov.br

ANS, V. G.; MATTOS, E. S.; JORGE, N.. **Avaliação da Qualidade dos Óleos de Fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares.** *Ciência e tecnologia de Alimentos*, v. 19, n.3, p. 413-419, 1999. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611999000300021. Acesso em: 02/01/2013.

ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. G.; ALLEN, L. V. **Farmacotécnica: Formas Farmacêuticas & Sistemas de Liberação de Fármacos.** 6º ed., São Paulo: Editorial Premier, p. 398-400, 2000.

APPLEBY, D. B. **Glicerol.** In: Knothe et al. Manual do biodiesel. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. p.295-309.

ARELLANO, D. B. . **Estabilidade em Óleos e Gorduras**. Óleos & Grãos, no. 13, São Paulo, p. 10-13, 1993.

AULTON, M. E. **Delineamento de Formas Farmacêuticas**. 2º ed., Porto Alegre: Artemd, 677p, 2005.

BAN-WEISS G.A, CHEN J.Y, BUCHHOLZ B.A, DIBBLE R.W.. **A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; A new (old) theory**. Fuel Processing Technology, p. 88 e p. 659–667, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382007000215>. Acesso em: 02/01/2013.

BASTIDAS, T. J. P. “**Geração de Emulsões durante a Produção de Petróleo**”. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2007. Disponível em: http://www.maxwell.lambda.ele.pucRio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=11322@1. Acesso em: 02/01/2013.

BELTRÃO, N.. **Biodiesel tem tudo para dar certo no brasil**. VER. Bras. De Bioenergia, Ano 2, n. 4, p.9, 2008. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/download/revista/RBB4.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

BRASEQ – Brasileira de Equipamentos Ltda. **Manual nº M/98-211-B0104**. Brookfield Engineering Laboratories, Inc, 2011.

BRASIL (1985). Ministério da Indústria e do Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial, **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Brasília, STI/CIT, 364P.

CORREA, M.A.; SCARPA, M.V.; FRANZINI, M.C.; OLIVEIRA, A.G. **On the incorporation of the non-steroidal anti-inflammatory naproxen into cationic O/W microemulsions**. Colloids Surf. B, Amsterdam, v.43, p.106-112, 2005. Disponível em: <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/alimentos/article/view/14162>. Acesso em: 02/01/2013.

COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S. E.; WASZCZYNSKYJ, N. . **Avaliação de Pastéis Fritos em Óleo de Soja com diferentes tempos de Aquecimento**. B. Ceppa, V. 13, N. 2, Jul./Dez., P.91-98, 1995. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nxtAction=lnk&exprSearch=181176&indexSearch=ID>. Acesso em: 02/01/2013.

COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S. **Boletim CEPPA**. 1996 *apud* SANTOS, A.G.; LOREGIAN, H.B.; , SOARES, J.; BRASIL, A.N.; NUNES, D.L.. **Alterações ocorridas no óleo de cozinha durante o processo de fritura**. Acesso <http://www.enerbio.ind.br/wp-content/uploads/2011/05/568-Alteracoes-Ocorridas-no-Oleo-de-Cozinha-Durante-Fritura.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, 23(4), 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=s0100-40422000000400017&script=sci_arttext. Acesso em: 02/01/2013.

DALMORA, M.E.A.; OLIVEIRA, A.G. **Inclusion complex of piroxicam with b-cyclodextrin and incorporation in hexadecyltrimethylammonium bromide based microemulsion**. Int. J. Pharm., Amsterdam, v.184, p.157-164, 1999.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. **Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemultion**. Water Research, 35, p. 2219-2224. 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400005078>. Acesso em: 02/01/2013.

ECCLESTON, G. M. **Emulsions and microemulsions**. In: SWARBRICK,J.; BOYLAN, J. C. **Encyclopedia of pharmaceutical technology**, New York: Marcel Dekker. v. 3, p. 1066-1084. 2002.

FERNANDES, M. Y. **Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma.** Quím. Nova, 18, 633, 2005. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000400015. Acesso em: 02/01/2013.

FERNANDEZ, A.F. **Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/A.** Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Departamento de Ingeniería Química, Granada, 2006. Disponível em:

<http://pt.scribd.com/doc/63007971/Preparacion-caracterizacion-y-estabilidad-de-emulsiones-y-microemulsiones-O-W>. Acesso em: 02/01/2013.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A.. **Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, vol.28 no.1, São Paulo Jan./Feb., 2005. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000100004&script=sci_arttext. Acesso em: 02/01/2013.

FLORENCE A. T; ATTWOOD D. **Princípios Físico Químicos em Farmácia,** Editora da USP, São Paulo, p. 345-375; 413-455, 2003.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984.

FUDUKA, H.; KONDO, A.; NODA, H.. **Review - Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils.** J. Bioscience and Bioengineering. v. 92, n° 5, p. 405-416, 2001.

Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389172301802887>. Acesso em: 02/01/2013.

GERPEN, J.Van; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE,G.; **Biodiesel Analytical methods-August 2002-January 2004.** National Renewable Energy Laboratory; 2004. Disponível em:

<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36240.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

GONÇALVES, A.; SOARES, J.; BRASIL, A.N.; NUNES, D.L.. **Determinação do Índice de Acidez de Óleos e Gorduras Residuais para Produção de Biodiesel.** III Congresso da

Rede Brasileira Tecnologia de Biodiesel, p.188 e 189, 2011. Disponível em: <http://www.enerbio.ind.br/wp-content/uploads/2011/05/RBTB-Determinacao-do-Indice-de-Acidez.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

HOYDONCKX, H. E.; VOS, D. E GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, D.; CHAVAN, S. A.; JACOBS, P. A. **Esterification and transesterification of renewable chemicals**. *Top. Catal.* 27, 83, 2004. Disponível em: <http://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FB%3ATOCA.0000013543.96438.1a>. Acesso em: 02/01/2013.

INTERJORNAL. Agência SEBRAE de Notícias. Reciclagem. Disponível em: <http://asn.interjornal.com.br>. Acesso em: 02/01/2013.

JORGE, N.; LOPES, V. R. M. **Avaliação de óleos e gorduras de frituras coletados no comércio de São José do Rio Preto – SP**. Alimentação e Nutrição, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 149-156, 2003. Disponível em: <http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/view/852/731>. Acesso em: 02/01/2013.

KIPPAX, P.. **Measuring Particle Size Using Modern Laser Diffraction Techniques**. Artigo da Revista Paint & Coatings Industry. 2005. Disponível em: [http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/\\$file/MRK696-01.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/$file/MRK696-01.pdf). Acesso em: 04 de março de 2010.

KITAMOTO, D.; IKEGAMI, T.; SUZUKI, G. T.; SASAKI, A.; TKEYAMA, Y.; IDEMOTO, Y.; KOURA, Y.; YANAGISHITA, H.. **Biotechnol. LETT.** 2001, 23, 1709. DISPONÍVEL EM: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01022329>. Acesso em: 02/01/2013.

KNOTHE, G.. **“Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties**. *Energy & Fuels* 2008, 22, 1358–1364. Disponível em: <http://naldc.nal.usda.gov/download/14429/PDF>. Acesso em: 02/01/2013.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R.. **A comparison of used cooking oils: a very heterogeneous feedstock for biodiesel**. *Bioresource technology* vol. 100 ISSUE 23 DECEMBER, 2009. P. 5796-5801.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. AOCS Press: Champaign, Illinois, 2005, cap. 2 e 4.

LACAVA, P. T.. **Investigação experimental do enriquecimento do ar na incineração de resíduos aquosos**. Tese de doutorado do curso de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica na Área de Aerodinâmica, Propulsão e Energia no Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos – SP, 2000.

LACKMAN, L.; LIEBERMAN, H.A.; KANING, J.I. **Teoria e Prática na Indústria Farmacêutica**. Fundação Calouste : Lisboa. 2001.

LAW, CH. K. **Combustion Physics**. New York, Cambridge University Press, 2006.

Disponível em:

<http://pt.scribd.com/doc/54171412/The-Biodiesel-Handbook-Knothe-Van-Gerpen-and-Krahl>.

Acesso em: 02/01/2013.

LEBEDEVA, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVA, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K. **Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components**. Energy Fuels, 20, 2274, 2006. Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef060145c>. Acesso em: 02/01/2013.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. C. In: **Anais do Simpósio sobre Qualidade Tecnológica e Nutricional de Óleos e Processos de Frituras**. Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras; São Paulo, SP, 2000. Disponível em:

<http://www.oleosegorduras.org.br/index.php>. Acesso em: 02/01/2013.

LIU, J.; LI, G.; LIU, S. **Influence of ethanol and cetane number (CN) improver on the ignition delay of a direct-injection diesel engine**. Energy & Fuels. 25: 103, 2011.

Disponível em: http://www.ec.gc.ca/Publications/38897B60-B6DC-431B-B40B-21990881AAB9%5CEffect_Selected_Fuel_Quality_Param_Vehicle_Emissions_COMS_134_0.pdf. Acesso em: 02/01/2013.

LOLOS, M.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C. **Oxidative stability of potato chips: effect of frying oil type, temperature and antioxidants**. J. Sci. Food Agric, v.79, p.1524-1528, 1999.

Disponível em:

[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)10970010\(199908\)79:11%3C1524::AID-JSFA401%3E3.0.CO;2-H/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)10970010(199908)79:11%3C1524::AID-JSFA401%3E3.0.CO;2-H/abstract). Acesso em: 02/01/2013.

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.

LYSSANT, K.. **Emulsions and Emulsions Technology: Surfactant Science Series**. Volume 6, New York, 2004.

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

MASSON, L.; ROBERT, P.; IZAURIETA, M.; ROMERO, N.; ORTIZ, J. **Fat deterioration in deep fat frying of “french fries” potatoes at restaurant and food shop sector**. Grasas y Aceites, v.50, n.6, p.460-468, 1999. Disponível em:

<http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/695/706>. Acesso em: 02/01/2013.

MAY, C.Y.; LIANGA, Y.C.; FOONA, C.S.; NGAN, M.A.; HOOK, C.C.; BASIRON, Y.. **Key fuel properties of palm oil alkyl esters**. Fuel, v.84, p.1717-1720, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236105000724>. Acesso em: 02/01/2013.

MENEZES, E.W.; SILVA, R.; CATALUNA, R.; ORTEGA, R.J.C.. **Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and engine test**. Fuel, p. 815-822, 2006. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236105003121>. Acesso em: 02/01/2013.

MITTELBACH, M.; ROTH, G.; BERGMANN, A... **Simultaneous gas chromatographic determination of methanol and free glycerol in biodiesel**. Chromatographia 42(7/8): 431-434, 1996. *Apud* KNOTHE, G.. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, Vol. 44(2): 193-200, 2001. Disponível em: <http://naldc.nal.usda.gov/download/24651/PDF>. Acesso em: 02/01/2013.

MORAES, J. R.. **Avaliação Reológica de Nanoemulsões como Sistema Transdérmico para a liberação de Fármacos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

MOURA, E.F.. **Síntese de novos tensoativos aminados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas de corrosão de açocarbono**. Tese de doutorado pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, DEQ/PPGEQ, 2002. Disponível em: <ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/LeocadiaTCB.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

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.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G.M. **Biossurfactantes: propriedades e aplicações**. Química Nova, v. 25, n.5, p.772-776, 2002. Disponível em: <http://www.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2002/vol25n5/12.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V. **Microemulsões I: fundamentos teóricos da formação do sistema microemulsionado**. Infarma, Brasília, v.1, n.8, p.73-79, 2001.

ORTHOEFER, F.T.; COOPER, D.S. **Evaluation of used frying oil**. In: Am. Chem. Soc. (Ed). Deep Frying: chemistry, nutrition and practical applications. p.285-296, 1996.

PARENTE, E. J. S.. **Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. Unigráfica: Fortaleza, 2003.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E.. **Analitic Chimestry**. Acta, 169, 1. 1985.

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

PERES, S.; SCHULER, A.; ALMEIDA, C.H.T.; SOARES, M. B.; CAMPOS, R.; LUCENA, A.. **Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Cúmero de Cetano de Vários Tipos de Biodiesel Através da Cromatografia**. Recife: Universidade de Pernambuco, p.6, 2007. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/congresso2007/caracterizacao/.pdf>>. Acesso em 2 jan. 2013

PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. **Alteración de grasas usadas en fritura. I Comportamiento de aceites de oliva y girasol en freidoras**. Grasas y Aceites, v.38, n.5, p.307- 312, 1987.

PETROBRÁS. **Manual técnico Diesel S-50**. 2012. www.petrobras.com.br. Acesso em: 02/01/2013.

PINHO, J. J. R. G.; STORPIRTIS, S. **Formação e estabilidade física das emulsões**. Cosmetic & Toiletries, São Paulo, v. 10, n. 6. p. 44-56, nov/dez. 1998.

PLANK, C.; LORBEER, E.; *J. Chromatogr.* 1994, 683, 95. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967394891060>. Acesso em: 02/01/2013.

PRISTA, L.N.; ALVES, A.C.. **Tecnologia Farmacêutica**. 6^a edição. Lisboa. Ed. Calouste gulbekian. 2002.

PROENÇA, R.S.; ROMA, R.M.; OLIVEIRA, R.V.M.; GONÇALVES. M.M.; VILA, M.M.D.C. . **Avaliação da estabilidade de cremes empregando diferentes agentes de consistência**. Rev. Bras. Farm., 87(3): 74-77, 2006. Disponível em:

http://www.rbfarma.org.br/images/edicoesempdf/2006/N32006/pag_74a77_AVALIACAO.pdf

f. Acesso em: 02/01/2013.

RABELO, A. R.; FERREIRA, M. O. **Coleta seletiva de óleo residual de fritura para aproveitamento industrial.** Universidade Católica de Goiás, Goiânia, p. 1-19, jun. 2008.

Disponível em:

<http://www.ucg.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/Continua/COLETA%20SELETI VA%20DE%20C3%93LEO%20RESIDUAL%20DE%20FRITURA%20PARA%20AP% E2%80%A6.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. **Biodiesel.** Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. No. 31, 2003. Disponível em:

<http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio31/biodiesel.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Quím. Nova; vol.30 n.5, p. 1374. São Paulo ;Sept./Oct. 2007. Disponível em:

<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2007/vol30n5/53-ED06305.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

ROCHA, J. M. S.. **Boletim de biotecnologia.** Coimbra, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Disponível em: http://dequim.ist.utl.pt/bbio/64/pdf/agentes_tensioactivos.pdf. Acesso em: 02/01/2013.

ROONEY, D.; WEATHERLEY, L. R. . **The effect of reaction conditions upon lipase catalysed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid-liquid reactor.**

Process Biochemistry, v.36, p.947-953; 2001. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959201001303>. Acesso em: 02/01/2013.

ROSEN, Milton, J. **Surfactants and Interfacial Phenomena.** Second Edition, John Wiley & Sons, Canada, 1989.

SANTOS, M.L. S.. **Solid fuels combustion and gasification: modeling, simulation, and equipment operation**. CRC Press, 2004. 439 p. il. ISBN 08-2470-971-3.

SCHWUGER, M.J.; SCHOMÄCKER, R. **Microemulsions in Technical Processes**. Chemical Review, v. 95, n. 4, p.849-864,1995. Disponível em: http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?query_id=1&page=0&osti_id=94326. Acesso em: 02/01/2013.

SENTHIL, K.M, KERIHUEL, A.; BELLETTRE, J.; TAZEROUT, M.. **Investigations on the use of preheated animal fat as fuel in a diesel engine**. Renewable Energy, 2005;30:1443–56.

SHAW, D. S.. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Tradução: Juergen Heinrich Maar. Edgard Blucher, Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SILVA, A. C. . **Estudo de novos sistemas microemulsionados água/ óleo (A/O) visando sua aplicação como combustível**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1998 *apud* NUNES, S.K.S. (UFRN) ; COSTA, M.K (UFRN) ; FERNANDES M.R. (UFRN) ; BARROS NETO, E. L. (UFRN) ; DANTAS NETO (UFRN) ; KIRSCHNER, D.B (UFRN). **Avaliação de um novo redutor de turbidez para o óleo diesel**. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/9/9-512-631.htm>. Acesso em: 02/01/2013.

SILVA, B. C. F. e SILVA, V.. **Combustíveis e queimadores em caldeiras**. PROMINP – Engenheiro de suprimentos. Escola Politécnica, departamento de Engenharia Mecânica, 2008. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/27799732/Engenheiro-de-Suprimentos-Disciplina-de-FabricaCAo-e>. Acesso em: 02/01/2013.

SIROTTI, C.; COCEANI, N.; COLOMBO, I.; LAPASIN, R.; GRAS, M.. **Modeling of drug release from microemulsions: a peculiar case**. J. Membrane Sci., Amsterdam, v.204, p.401-412, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738802000698>

SOYSTATS, <http://soystats.com>. Acesso em 25/07/2005.

INTERJORNAL. Agência SEBRAE de Notícias. Reciclagem. Disponível em: <http://asn.interjornal.com.br>. Acesso em 10/04/2008.

SRIVASTAVA, A; PRASAD, R. **Triglycerides-Based Diesel Fuels**. Renewable & Sustainable Energy Reviews. v. 4, p.111– 133, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032199000131>. Acesso em: 02/01/2013.

STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A.. **Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel**. J. Am. Oil Chem. Soc. 1995, v. 72, n.4, 436-437, 1995. *Apud* RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M.. **Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio ambiental para o Brasil**. Rev. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, ed. 31, 2003. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio31/biodiesel.pdf>

SUPPES, G. J.; GOFF, M. BURKHART, M. L.; BOCKWINKEL, K. **Cetane improver analysis and impact of activation energy on the relative performance of 2-ethylhexyl nitrate and tetraethylene glycol dinitrate**. Energy Fuels. 15: 151, 2001. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/y2012/0132182.html>. Acesso em: 02/01/2013.

TADROS, T.F.; VINCENT. B. . **Emulsion stability**. In Encyclopedia of Emulsion Technology, V.1. F Becher, ed. New York: Marcel Dekker. 1983.

TECBIO. **Biodiesel**. 2012. Disponível em: http://www.tecbio.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=4&Itemid=3. Acesso em: 02/01/2013.

UNICA, UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR, 2007. **Produção e uso do etanol combustível no Brasil. Direcionamento da produção de etanol em percentagem. Impostos**. Disponível em: http://homologa.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/saibaMais/artigos/Producao/producao_etanol_unica.pdf. Acesso em: 02/01/2013.

VAN GERPEN, J.. **Conceitos Básico Sobre Motores Diesel e seus Combustíveis**. In: KNOTHE, G.. **Manual de Biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. Disponível em :

http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzy3n.pdf. Acesso em: 02/01/2013.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems**. *Bioresour. Technol.*, 92, 297, 2004. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240300230X>. Acesso em: 02/01/2013.

VIEIRA, F.; PIERRE, C.; CASTRO, H.. **Influência da composição em ácidos graxos de diferentes óleos vegetais nas propriedades catalíticas de uma preparação comercial de lipase pancreática**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 6., 2005. Anais eletrônicos... [s.l. : s.n], p. 1-6. Disponível em: www.feq.unicamp.br/~cobeqic/tBT24.pdf. Acesso em: 16 abr. 2010.

VOIGT, R. **Tratado de tecnologia farmacêutica**. Zaragoza: Acribia, 1982.

YUAN, W; HANSEN, A.C.; ZHANG, Q.. **Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels**. *Fuel*. 2005;84: 943-50. *apud* VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria 01 a 04 de Abril de 2012, Campos do Jordão, SP. Disponível em: <http://abratec1.tempsite.ws/abratec/cbratec8/trabalhos/113G.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

WISNIEWSKI; A.Jr. **Análise de Biodiesel e Enquadramento nas Especificações Brasileiras**. ENSEPETRO: Encontro Sergipano de Engenharia de Petróleo, UFS, 2010. Disponível em: <http://albertowj.files.wordpress.com/2010/12/prof-alberto-i-ensepetro.pdf>. Acesso em: 02/01/2013.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), FURB, 2004.

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;p.2013-2020, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236104001383>. Acesso em: 02/01/2013.

Zetasizer Nano Series User Manual. Man 0317 n. 1.1, 2004.