

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

CÁSSIO DA SILVA DIAS

**ESTUDO DA OBTENÇÃO E EMISSÕES GASOSAS DE MICROEMULSÕES
COMBUSTÍVEIS DE ÓLEO DE BABAÇU**

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

São Luis
2010

CÁSSIO DA SILVA DIAS

**ESTUDO DA OBTENÇÃO E EMISSÕES GASOSAS DE MICROEMULSÕES
COMBUSTÍVEIS DE ÓLEO DE BABAÇU**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para a defesa de dissertação como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

São Luis
2010

Dias, Cássio da Silva

Estudo da obtenção e emissões gasosas de microemulsões combustíveis de óleo de babaçu/ Cássio da Silva Dias. – 2010. 83 f.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel.
Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Pós-graduação em química, 2010.

1. Emulsão. 2. Tecnologia química. 3. Microemulsão. 4. Biocombustível. 5. Emissões gasosas. I. Título.

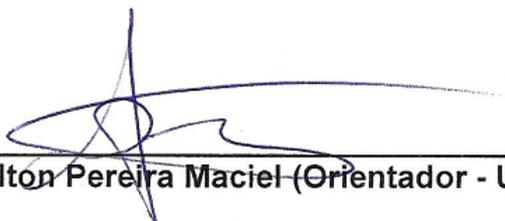
CDU 66 - 911.48

ESTUDO DA OBTENÇÃO E EMISSÕES GASOSAS DE MICROEMULSÕES COMBUSTÍVEIS DE ÓLEO DE BABAÇU

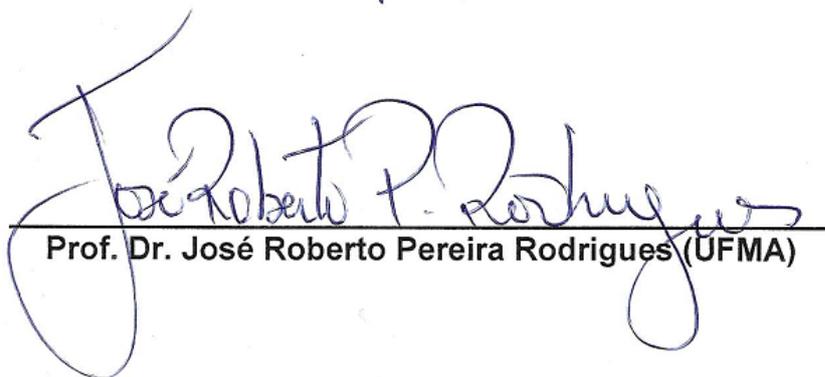
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para a defesa de dissertação como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 26 / 11/ 2010

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador - UFMA)



Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues (UFMA)



Prof.ª Dr.ª Carla Verônica Rodarte de Moura (UFPI)

*Dedico este trabalho a Deus, que nos tem
dado toda sabedoria e entendimento.*

*A minha família, pela compreensão nos
momentos de minha ausência.*

*Aos meus amigos, pelo companheirismo e
incentivo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus nosso Senhor, dono de toda sabedoria, pela sua constante presença em todos os momentos de minha vida e a minha família pelo apoio em todas as minhas decisões.

Aos professores Dr. Adeilton Pereira Maciel e Dr. Fernando Carvalho Silva pelas orientações, amizade, apoio e incentivo a pesquisa no decorrer de todo o trabalho.

A professora Dr. Kátia pelo apoio e incentivo a pesquisa.

Aos professores Dr. Francisco Sávio e Dr. Thomas Bonierbale pelo apoio que nos deram nesse trabalho e ao núcleo de biodiesel.

A FAPEMA e CAPES pelo apoio a pesquisa com as bolsas concedidas.

Ao IFMA pela oportunidade de trabalho e a UFMA pelo apoio que me deu para conclusão desse trabalho.

Ao Glene do LPQAP, pela grande ajuda nas análises, que foram fundamentais para a conclusão desse trabalho.

Ao Marcelo Beraldo, Coordenador de Produção Industrial da CLEALCO AÇUCAR E ÁLCOOL S. A., pelas amostras de óleo fúsel concedidas que foram fundamentais para realização desse trabalho.

Ao Hilton, pela ajuda e apoio no decorrer de todo o trabalho.

A Kiany, pelo apoio no trabalho e muito incentivo quando ingressei na pós-graduação.

A Aline, minha namorada, pelo amor, carinho, companheirismo e incentivo.

Aos amigos e companheiros do Núcleo de Biodiesel: Sinara, Mauro, Sergiane, Inocêncio, Jaqueline, Darlan, Djavânia, Karlene, Sérgio, Luzenir, Aparecida, Natividade, Renilma, Romário, Renata, Rógenes, Rosane, Geise, Jéssica, Mitchell, Gizele João e Sandro, pelos momentos de convivência ter nos ajudado a desenvolvermos um verdadeiro espírito de equipe.

A todos os colegas da UFMA: Waléria, Ethiane, Ana Paula, Fernanda e Jonas, pela grande amizade durante esses dois anos de pós-graduação.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Química que direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

“Não que por nós mesmos, sejamos capazes, de pensar alguma coisa, como se partisse de nós, pelo contrário, a nossa suficiência vem do Deus”.

2 Co. 3: 4

RESUMO

A utilização do óleo de babaçu *in natura* em motores do ciclo diesel é limitada, tendo em vista que sua alta viscosidade pode ocasionar a formação de gomas e entupimento dos bicos injetores do motor. Entretanto, a obtenção de microemulsões a partir do óleo vegetal, álcool hidratado e óleo fúsel constitui uma alternativa para redução da viscosidade do sistema, apresentando vantagens nos aspectos sociais, econômicos e ambientais. O objetivo desse trabalho é a obtenção de microemulsões combustíveis. Na primeira etapa foram avaliados os parâmetros físico-químicos do óleo de babaçu, sendo então, construído um diagrama de fases a partir dos componentes formadores das microemulsões. Posteriormente, fez-se a seleção da região de microemulsão dos sistemas com maior proporção de óleo vegetal nos quais foram realizados ensaios físico-químicos de caracterização, sendo escolhido um sistema com proporção de 60% do óleo vegetal para ser testado puro e misturado ao diesel em um motor. A eficiência da combustão das microemulsões e de suas misturas binárias com o diesel no motor, baseou-se na quantificação do consumo, vazão dos gases e emissões de CO, CO₂ e NOx. Os sistemas microemulsionados apresentaram uma redução significativa da viscosidade, quando comparado ao óleo de babaçu degomado, ficando-as semelhantes ao diesel e atingindo valores equivalentes aos padrões de comercialização. Houve uma melhora nos índices de emissões gasosas para as misturas das microemulsões com o B5.

Palavras-chave: Microemulsões, Óleo de babaçu, Biocombustíveis, Emissões gasosas.

ABSTRACT

In nature babassu oil can be applied as fuel in diesel engines. However, such practice is limited by its high viscosity and gum formation tendency. Conversely, vegetal oil-based microemulsions often have appropriated combustion and physicochemical properties. In such context, this work aims to evaluate microemulsions from vegetal oil, hydrated alcohol and fusel oil as an alternative fuel. Thus, the babassu chemical properties were determined by several analyses and its miscibility pattern was evaluated by means of phase diagrams. Based on such study, were selected microemulsion with high oil content. Among them, the 60% oil-based ternary system has presented desired characteristics, being evaluated as pure or binary diesel blended fuels. The combustion efficiency, for all samples, was evaluated according to fuel consumption, gaseous exhaust emission. In general, all microemulsified systems has presented low viscosities, being inferior to the initial oil and equivalent to diesel. Furthermore, it was observed a significant reduction of the gaseous releases for B5 microemulsion blend.

Keywords: Microemulsion, Babassu oil, Biofuel, Gaseous emission.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Reação de esterificação do glicerol (formação do glicerídeo), onde R_1 , R_2 e R_3 representam grupos alquilas.....	19
Figura 2.2: Representação das fórmulas estruturais das moléculas de glicerol.....	20
Figura 2.3: Palmeira de Babaçu.....	21
Figura 2.4: Composição física do fruto do babaçu.....	22
Figura 2.5: Matriz energética brasileira e mundial	27
Figura 2.6: Consumo de diesel no Brasil.....	28
Figura 2.7: Evolução da produção brasileira de etanol.....	30
Figura 2.8: Evolução da produção de biodiesel no Brasil.....	31
Figura 2.9: Reação de obtenção de biodiesel	32
Figura 2.10: Representação esquemática da estrutura básica de um surfactante.....	34
Figura 2.11: Representação esquemática da orientação das microemulsões..	36
Figura 2.12: Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário.....	38
Figura 2.13: Classificação de Winsor.....	39
Figura 4.1. Procedimento de obtenção do sistema microemulsionado.....	49
Figura 4.2: Motor do ciclo diesel (YANMAR) usado na avaliação do consumo, vazão e emissões gasosas.....	50
Figura 4.3: Esquema usado para medida do consumo de combustível.....	51
Figura 4.4: Esquema de medida de vazão de gás.....	52
Figura 4.5: Esquema usado para avaliação da vazão, emissões gasosas e consumo das ME combustíveis e suas misturas com B5.....	53
Figura 4.6: Analisador de gases com sonda de medida de concentração volumétrica dos gases O_2 , CO , CO_2 e NO_x	54
Figura 5.1: Transição de emulsão para microemulsão.....	60
Figura 5.2: Diagrama de fases psdoternário de óleo de babaçu degomado, etanol hidratado (combustível) e óleo fúsel.....	62

Figura 5.3:	Diesel, ME e misturas (B5 com ME = emulsão): (A) Microemulsão pura; (B) Diesel puro; (C) B5; (D) B5 + 5% ME (M5B5); (E) B5 + 10% ME (M10B5); (F) B5 + 20% ME (M20B5) e (G) B5 + 30% ME (M30B5).....	63
Figura 5.4:	Consumo de B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro.....	64
Figura 5.5:	Vazão dos gases de exaustão dos combustíveis B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro.....	66
Figura 5.6:	Emissões de CO para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro.....	67
Figura 5.7:	Emissões de CO ₂ para o B5, ME e suas misturas relativas ao diesel puro.....	68
Figura 5.8:	Emissões de NO _x para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro.....	6

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Produção de amêndoa de babaçu em toneladas por estado.....	23
Tabela 2.2: Composição de ácidos graxos em óleo de babaçu.....	23
Tabela 2.3: Parâmetros físico-químicos do óleo de coco babaçu.....	24
Tabela 2.4: Classificações das emulsões de acordo o tamanho das gotículas.....	33
Tabela 2.5: Principais diferenças entre as emulsões e microemulsões.....	37
Tabela 5.1: Caracterização físico-química do óleo de babaçu degomado....	56
Tabela 5.2: Testes de miscibilidade entre os componentes das ME.....	57
Tabela 5.3: Massa específica do óleo fúsel.....	58
Tabela 5.4: Proporção dos componentes utilizados na preparação do diagrama de fases.....	59
Tabela 5.5: Valores de densidade e viscosidade cinemática das microemulsões obtidas.....	62
Tabela 5.6: Emissões do diesel, B5, misturas de B5 com ME e ME puras	67

LISTA DE EQUAÇÕES

	Pág.
Equação 2.1:	40
Equação 2.2:	40
Equação 2.3:	41
Equação 4.1:	49
Equação 4.2:	49
Equação 4.3:	49
Equação 4.4:	52

LISTA DE ABREVIATURAS

- A/O – *Água / Óleo*
- ANP – *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*
- ANVISA – *Agência Nacional de Vigilância Sanitária*
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- B5 – *Diesel com 5% de Biodiesel*
- CONAB – *Companhia Nacional de Abastecimento*
- DLS – *Dynamic Light Scattering*
- EHL – *Equilíbrio Hidrófilo-lipófilo*
- EMBRAPA – *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*
- LPQP – *Laboratório de Pesquisas em Química Analítica*
- M10B5 – *B5 + 10% de microemulsão*
- M20B5 – *B5 + 20% de microemulsão*
- M30B5 – *B5 + 30% de microemulsão*
- M5B5 – *B5 + 5% de microemulsão*
- MAPA – *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*
- ME – *Microemulsão ou Microemulsões*
- MME – *Ministério de Minas e Energias*
- NuBio – *Núcleo de Biodiesel*
- O/A – *Óleo / Água*
- PNPB – *Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel*
- PROÁLCOOL – *Programa Nacional do Alcool*
- PROÓLEO – *Programa Nacional de Óleos Vegetais Para Fins Energéticos*
- PVC – *Policloreto de Vinila*

SUMÁRIO

	Pág.
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 FUNDAMETAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 Óleos vegetais.....	19
2.1.1 Produção de óleos vegetais.....	20
2.1.1.1 Óleo de babaçu.....	20
2.2 Óleo fúsel.....	24
2.2.1 Composição do óleo fúsel.....	25
2.2.2 Utilização do óleo fúsel.....	25
2.3 Combustíveis.....	26
2.3.1 Óleo diesel.....	27
2.3.2 Biocombustíveis.....	29
2.3.2.1 Etanol.....	29
2.3.2.2 Biodiesel.....	31
2.3.2.3 Microemulsões.....	32
2.3.2.3.1 <i>Surfactantes</i>	34
2.3.2.3.2 <i>Co-surfactantes</i>	35
2.3.2.3.3 <i>Fase Oleosa</i>	35
2.3.2.3.4 <i>Estruturas das microemulsões</i>	36
2.3.2.3.5 <i>Diagramas de fases</i>	37
2.3.2.3.6 <i>Classificações de Winsor</i>	38
2.3.2.3.7 <i>Teoria de formação das microemulsões</i>	40
2.3.2.3.8 <i>Caracterização das microemulsões</i>	41
2.3.2.3.9 <i>Aplicação das Microemulsões</i>	42
3 OBJETIVOS.....	44
3.1 Objetivo geral.....	45
3.2 Objetivos específicos.....	45
4 METODOLOGIA.....	46
4.1 Equipamentos.....	47
4.2 Reagentes.....	47
4.3 Obtenção das microemulsões combustíveis.....	47
4.3.1 Caracterização físico-química do óleo de babaçu.....	48

4.3.2	Teste de miscibilidade.....	48
4.3.3	Construção do diagrama de fases.....	48
4.4	Caracterização das microemulsões combustíveis.....	50
4.5	Avaliação do B5, ME e misturas com B5 no motor do ciclo diesel.....	50
4.5.1	Testes de consumo.....	51
4.5.2	Esquema de medidas da vazão dos gases.....	51
4.5.3	Testes das emissões gasosas.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1	Análises físico-químicas do óleo de babaçu.....	56
5.2	Teste de miscibilidade.....	57
5.3	Construção do diagrama de fases.....	58
5.4	Testes físico-químicos das microemulsões combustíveis.....	62
5.5	Testes no motor.....	64
5.5.1	Consumo de combustíveis.....	64
5.5.2	Vazão dos gases.....	66
5.5.3	Emissão de gases de combustão em relação ao diesel puro.....	66
6	CONCLUSÃO.....	71
	<i>REFERENCIAS.....</i>	<i>73</i>

Capítulo 1

Introdução

A utilização de substitutos para os combustíveis derivados do petróleo tem sido ultimamente intensificada. Isto se deve ao pressuposto que as reservas de petróleo podem chegar ao fim, além do apelo ambiental no que diz respeito a diminuição de gases poluentes liberados na queima de seus derivados. Neste contexto, o uso de derivados da biomassa (biocombustíveis) tem sido uma das principais alternativas para substituição dos combustíveis derivados do petróleo. De acordo com vários resultados expostos na literatura científica, uma das vantagens dos biocombustíveis é uma significativa diminuição da carga poluente lançada na atmosfera (MAZIERO *et al.*, 2006; LIF e HOLMBERG, 2006).

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

Houve tentativas de utilização de óleos vegetais em substituição ao diesel, porém o uso de óleos vegetais em motores do ciclo diesel sem nenhum tratamento prévio é limitada, tendo em vista que sua alta viscosidade pode reduzir a longevidade do motor, elevando seus custos de manutenção (AGARWAL *et al.*, 2008).

Entretanto, os melhores resultados na utilização de óleo vegetal (triglicerídeos) são obtidos quando suas moléculas são transesterificadas, resultando em uma mistura de monoésteres denominada de biodiesel. Outro meio de provocar uma significativa redução na viscosidade do óleo vegetal é através da preparação de emulsões a partir de um álcool de cadeia curta estabilizada por um tensoativo, que dependendo do tamanho das gotículas formadoras do sistema final, podem ser denominadas de microemulsões (DANTAS *et al.*, 2000; LIF *et al.*, 2010). As microemulsões apresentam algumas vantagens em relação ao biodiesel dentre essas pode ser destacada a facilidade de obtenção do biocombustível, que se dá por simples mistura dos componentes, o que dispensa alta qualificação técnica dos operadores para sua produção.

Por se tratar de um processo espontâneo a temperatura ambiente, a formação das microemulsões combustíveis não consome energia, nesse processo, também não ocorre reação química, dessa forma tem-se um custo inferior a outros processos, como o Craqueamento Térmico Catalítico e de Transesterificação

(produção de biodiesel), além de não exigir a construção de unidades industriais para a sua produção.

Levando-se em consideração as vantagens técnicas das microemulsões, no presente trabalho serão preparadas microemulsões (ME) combustíveis a partir de óleo de babaçu, abundante no Estado do Maranhão, álcool hidratado (álcool combustível) e óleo fúsel (mistura de alcoóis superiores). Esse biocombustível será usado puro e em misturas binárias com o diesel num motor de ciclo diesel. Será realizado estudo ambiental das ME, relacionado ao funcionamento do motor e as emissões do monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x).

No capítulo 2 (página 17) deste trabalho, foi feita uma ampla revisão da literatura sobre óleos vegetais, combustíveis usados no Brasil e as microemulsões. No capítulo 3 (página 44) encontram-se os objetivos do presente trabalho. O capítulo 4 (página 46) descreve o procedimento metodológico de obtenção das microemulsões, bem como a preparação das misturas com o diesel (B5) e os testes no motor. No capítulo 5 (página 55) encontram-se os resultados alcançados e as discussões com base nos artigos encontrados na literatura científica, que abordam temas parecidos ou que encontram-se inseridos dentro da mesma linha de pesquisa do presente trabalho. No capítulo 6 (página 68) são feitas as considerações finais, correlacionando os objetivos com resultados alcançados.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Óleos vegetais

A substituição dos combustíveis fósseis por óleos vegetais teve seu marco inicial no ano de 1898, quando Rudolf Diesel testou óleo de amendoim em seus motores. Naquela época, Rudolf Diesel chegou a afirmar que:

“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo, irão se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.” (RINALDI *et al.*, 2007).

O uso de derivados do petróleo foi preferido como fonte de energia pela sua abundância e baixos preços na época. Dessa forma o uso de óleos vegetais como combustível ficou então restrito as situações de emergência, como as crises no abastecimento mundial de petróleo, que ocorreram na época da 2ª Guerra Mundial (INOUE, 2008; SOUSA *et al.*, 2009).

De acordo com Polizelli (2007), os óleos vegetais em geral são compostos de triglicerídeos, formados pela esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos insaturados de cadeias longas (Figura 2.1).

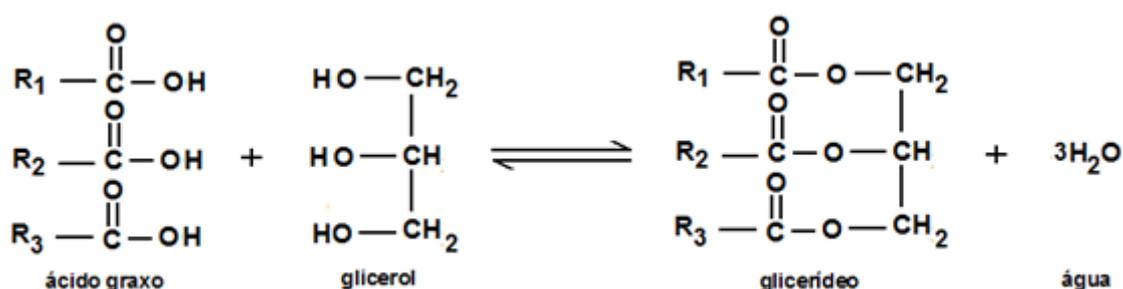


Figura 2.1. Reação de esterificação do glicerol (formação do glicerídeo), onde R₁, R₂ e R₃ representam grupos alquilas.

Os óleos vegetais podem apresentar na sua composição moléculas de glicerol ligadas a uma, duas ou até três moléculas de ácidos graxos, sendo classificados como mono, di ou triglicerídeos respectivamente (Figura 2.2). Podendo ainda, apresentar um percentual que vai de 0,3 a 2% de ácidos graxos livres, ou seja, moléculas de ácidos não-ligadas ao glicerol, sendo estes ácidos responsáveis

pela acidez dos óleos vegetais ou gorduras (BRANDÃO, 2004).

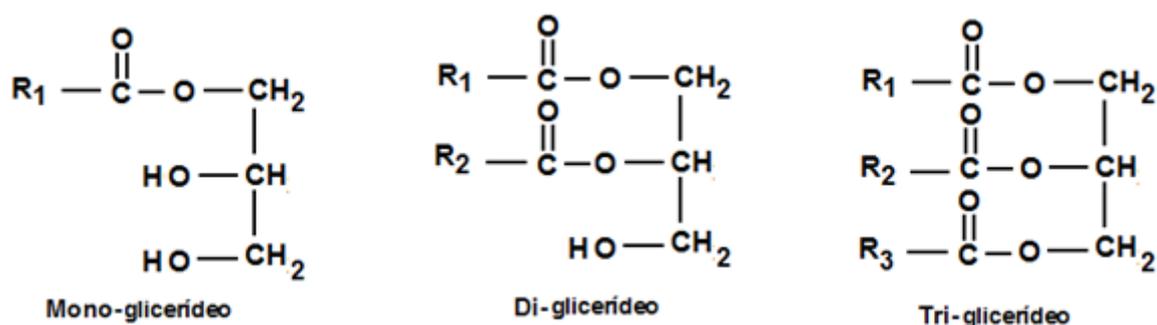


Figura 2.2: Representação das fórmulas estruturais das moléculas de glicerol.

2.1.1 Produção de óleos vegetais

O Brasil atualmente se destaca pela produção do óleo vegetal de soja, que segundo a EMBRAPA (2010), o país em 2009 foi o segundo maior exportador desta oleaginosa com 57,1 milhões de toneladas do grão. Sendo o Mato Grosso o estado brasileiro de maior destaque com 17, 848 milhões de toneladas, seguido pelo estado do Paraná com 11, 896 milhões de toneladas. O potencial e a produção do óleo de soja poderiam ser superiores aos indicadores atuais, tendo em vista que a exportação é feita em grãos. Isto se deve a demanda criada pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que casou um grande impulso nas cadeias produtivas das oleaginosas energéticas com o aumento da produção, organização dos produtores e da comercialização de óleos vegetais. Com isso, vê-se o Brasil com um grande potencial no que diz respeito a disponibilidade de matéria-prima para produção de biocombustíveis.

2.1.1.1 Óleo de babaçu

O óleo de babaçu é extraído das amêndoas contidas nos frutos da palmeira de babaçu classificada por alguns botânicos como *Orbignya oleifera*, *O. speciosa*, *O. martiana*, ou ainda, *O. phalerata*. A palmeira do coco babaçu é de origem brasileira, encontrada na região amazônica e mata atlântica do Estado da Bahia e Maranhão. É uma planta típica da região de transição entre o cerrado, a mata amazônica e o semi-árido nordestino brasileiro (Figura 2.3). Com crescimento

espontâneo nas matas da região amazônica. Cada Palmeira pode produzir anualmente 2.000 frutos (CHAVES *et al.*, 2006).



Figura 2.3: Palmeira de Babaçu (BIONDI *et al.*, 2008)

De maneira geral, praticamente todas as palmeiras em especial o babaçu, concentra altos teores de matérias graxas, ou seja, gorduras de aplicação alimentícia ou industrial. Assim, o principal destinatário das amêndoas do babaçu são as indústrias locais de esmagamento, produtoras de óleo bruto que constitui cerca de 65% do peso da amêndoa (BIODIESELBR, 2010).

Segundo Teixeira, (2008) os frutos possuem um formato elipsoidal, mais ou menos cilíndrico, pesando entre 90 a 280 gramas e, apresentando de 3 a 5 amêndoas em cada fruto e apresenta uma camada externa rija denominada epicarpo, que envolve uma camada secundária rica em amido, denominada mesocarpo. O endocarpo é a camada mais rígida que contém as amêndoas de onde é extraído o óleo (Figura 2.4).

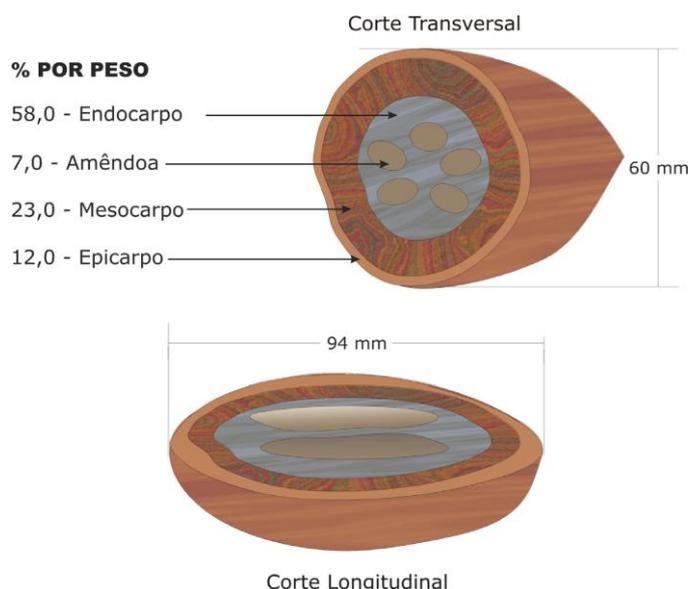


Figura 2.4: Composição física do fruto do babaçu (NASCIMENTO, 2004).

A amêndoa de babaçu é praticamente o único sustento de grande parte da população interiorana sem terras das regiões onde ocorre o babaçu: apenas no Estado do Maranhão a extração de sua amêndoa envolve o trabalho de mais de 300 mil famílias. Em especial, mulheres acompanhadas de suas crianças: as "quebradeiras", como são chamadas.

O estado do Maranhão destaca-se como principal produtor nacional de babaçu, com área estimada em 10 milhões de hectares de palmácea e, com uma produção anual de 8.360.183 toneladas de coco (CONAB, 2010).

De acordo com os dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) em 2008 foram coletadas 110 636 toneladas de amêndoas de babaçu, sendo que o principal produtor, o Estado do Maranhão, concentrou 94,4% do total nacional. O segundo maior Estado produtor é o Piauí com 5 070 toneladas coletadas. Em seguida vem Ceará (359 toneladas), Tocantins (345 toneladas) e Bahia (341 toneladas). O maior Município produtor é Vargem Grande, no Maranhão, com uma produção de 5.805 toneladas, equivalente a 5,2% da produção nacional.

A Tabela 2.1 mostra dados referente à produção brasileira e estadual de amêndoa de coco babaçu por estado nos anos de 2006, 2007 e 2008.

Tabela 2.1: Produção de amêndoa de babaçu em toneladas por estado.

UF	2006 Quantidade	2007 Quantidade	2008 Quantidade
Brasil	117.150	114.874	110.636
Amazonas	11	12	12
Pará	24	27	30
Tocantins	846	356	345
Maranhão	110.418	108.745	104.479
Piauí	5.158	5.032	5.070
Ceará	354	358	359
Bahia	339	345	341

Fonte: (CONAB, 2010).

Quimicamente, o óleo de babaçu é considerado do tipo saturado, visto que 82 a 88% de sua composição são de ácidos saturados (Tabela 2.2). A sua composição é centrada em 8 ácidos graxos principais: cáprico, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico (BRANDÃO, 2005).

Tabela 2.2: Composição de ácidos graxos em óleo de babaçu

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

ND – não determinado

Fonte: (Codex , 2001).

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

No Brasil ainda não existe parâmetros e órgãos que regulamentam o padrão de qualidade de gorduras e óleos vegetais para fins combustíveis, no entanto, sabe-se que as determinações de alguns parâmetros são de suma importância para preparação de combustíveis. Portanto, na preparação de biocombustíveis é muito freqüente usar as mesmas normas recomendados pela ANVISA para identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais para fins alimentícios, como por exemplo, a Codex Alimentarius - FAO/OMS (Tabela 2.3) (ANVISA, 2005).

Tabela 2.3: Parâmetros físico-químicos do óleo de coco babaçu.

Parâmetros Físico-Químicos	Limites para o Óleo de Babaçu
Índice de acidez	0,6 mg KOH/g
Índice de peróxido (meq/Kg)	Máximo 10
Índice de saponificação	248 - 265
Índice de Iodo (Wijs)	10 - 18
Densidade Relativa a 20°C/25°C	0,914 - 0,917

Fonte: (Codex, 2001).

2.2 Óleo fúsel

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

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

O óleo fúsel é um líquido amarelado de odor desagradável, sendo que aproximadamente 60% dele têm ponto de ebulição entre 122 °C e 138 °C. Para cada 1000L de etanol produzido, sobram em média 2,5 L de óleo fúsel (PÉREZ *et al.*, 2001).

2.2.1 Composição do óleo fúsel

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

Dependendo da proporção dos componentes do óleo fúsel, pode-se ter misturas azeotrópicas, isto é, misturas que apresentam ponto de ebulição constante, comportando-se como se fossem substâncias puras. Desta forma, processos convencionais de destilação não conseguem separar os componentes do óleo fúsel. Neste caso, a separação é feita por membranas seletivas (GARCIA, 2008).

2.2.2 Utilização do óleo fúsel

O Brasil produziu 25.742.195 m³ de etanol na safra 2009/10, com isso torna-se evidente que o volume de óleo fúsel produzido anualmente é considerável (MAPA, 2010), desse modo ultimamente tem se intensificado a realização de estudos para dar uma maior aplicabilidade ao óleo fúsel.

De acordo com a literatura os compostos oriundos da destilação do álcool têm utilização mais restrita, podendo ser usado para desnaturação do álcool ou como antiespumante durante a produção de açúcar.

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

Pérez *et al.*, (2001) realizaram estudos de determinação de alcoóis, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel por cromatografia gasosa. Os resultados apresentaram maiores teores de alcoóis isomílico e isobutílico

além de conter álcool butílico, álcool propílico, álcool etílico, álcool metílico, ésteres e aldeídos.

Por ser constituído principalmente por álcoois superiores, o óleo fúsel ultimamente tem sido empregado como surfactante, cuja função é diminuir a tensão interfacial formadas em misturas de líquidos imiscíveis.

2.3 Combustíveis

Durante muito tempo o ser humano realizou trabalho, sem utilização de máquinas para garantir a sua produção. A Revolução Industrial foi um marco em que o homem começou a ter interesse na mecanização dos meios de produção e a se preocupar com aprimoramento das máquinas; passando a usar os mais diversos tipos de combustíveis para sua movimentação.

Por definição, combustível é toda substância capaz de reagir com oxigênio (ou outro comburente) liberando energia maior do que a fornecida inicialmente, ou seja, o processo de combustão é exotérmico.

Os combustíveis podem ser obtidos das mais variadas fontes, porém a principal fonte é o petróleo. Contudo, atualmente tem-se procurado racionalizar o uso dos combustíveis de origens fósseis, tendo em vista que, as suas reservas são limitadas e causam grandes impactos ambientais, principalmente aqueles relacionados ao ciclo do carbono. Segundo Fernandes (2005), essa necessidade, aliada ao aumento da eficiência dos motores atuais, à imposição de legislações rigorosas ao controle de emissões e a demanda crescente de energia, tanto nos países industrializados como nos países em desenvolvimento, têm exigido o desenvolvimento de combustíveis alternativos para uso em motores diesel.

O Brasil é um dos maiores mercados consumidores de combustíveis do mundo. De acordo com a *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis* (ANP), em 2009 o consumo de combustíveis no mercado brasileiro foi de 108,8 bilhões de litros.

O aumento no consumo de combustível no Brasil nos últimos anos não é tão preocupante devido a inserção do etanol hidratado e anidro (misturado a gasolina) e biodiesel na matriz energética nacional (ANP, 2010). Porém os combustíveis fósseis ainda figuram como a base da matriz energética brasileira e mundial (Figura 2.5).

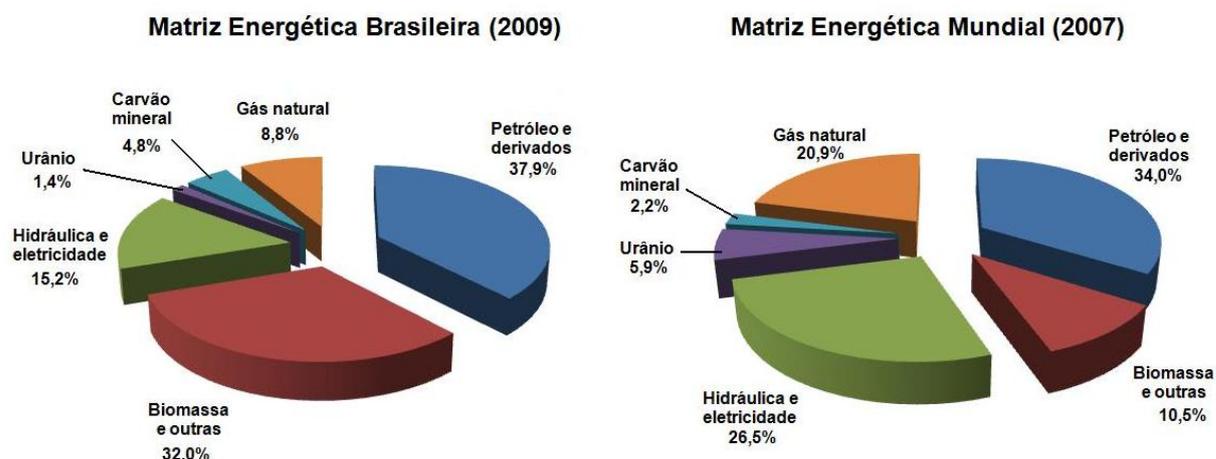


Figura 2.5: Matriz energética brasileira e mundial (MME, 2010).

De acordo com o MME (2010), o principal responsável pelo crescimento no consumo aparente de combustíveis no Brasil foi o etanol hidratado, com uma elevação de 23,9 %, passando de 13,2 bilhões de litros em 2008 para 16,4 bilhões de litros em 2009. No etanol anidro (misturado à gasolina) houve elevação de 0,9%: de 6,2 bilhões de litros para 6,3 bilhões de litros.

2.3.1 Óleo diesel

De acordo com Brandão (2005) o óleo diesel é um combustível proveniente do petróleo (fonte não renovável) constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, oleofínicos, aromáticos e em menor quantidade, por substâncias com átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio e outros.

Segundo a ANP (2010) o consumo do diesel de petróleo tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, com retração de 4,8 % em 2009 na comparação com os primeiros seis meses de 2008, sendo este um reflexo da crise econômica entre os anos de 2008 e 2009. A Figura 2.6 ilustra um gráfico do consumo do diesel no Brasil entre 2000 e 2009.

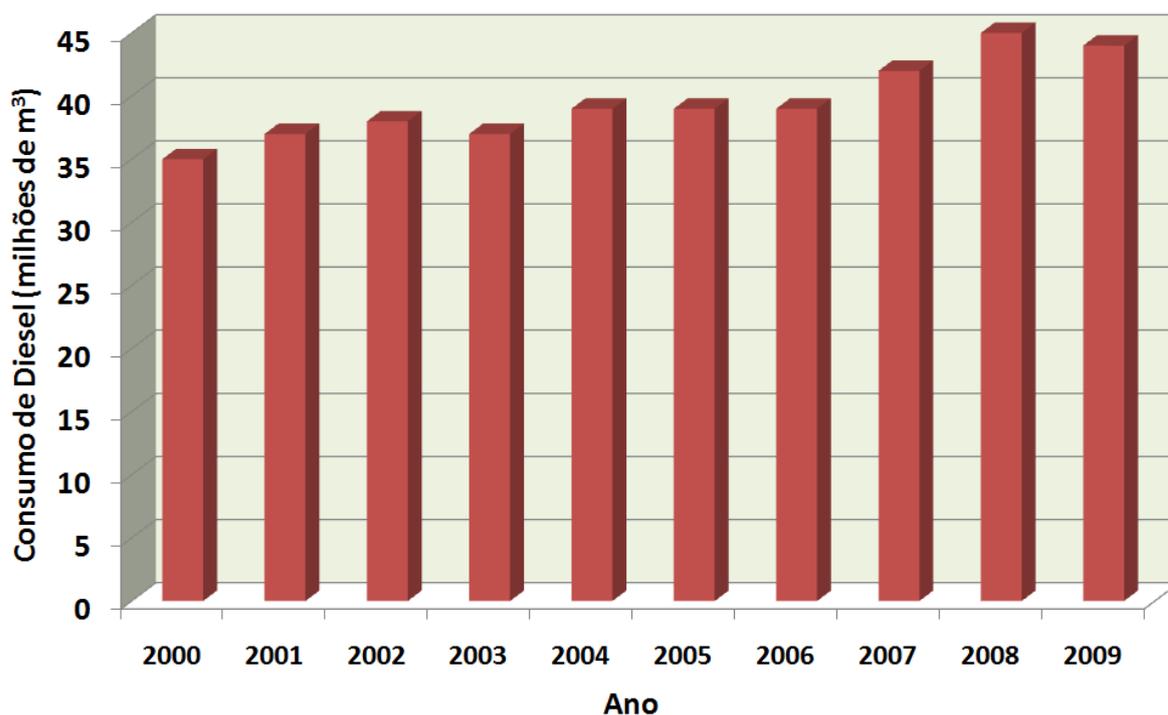


Figura 2.6: Consumo de diesel no Brasil (ANP, 2010).

O aumento do consumo do diesel nos últimos anos é considerado uma questão preocupante pelo teor de enxofre apresentado. O enxofre é um elemento químico extremamente indesejável para o meio ambiente e também para os motores a diesel, pois durante a combustão, o trióxido de enxofre, ao reagir com a água forma o ácido sulfúrico, que corrói partes metálicas do motor (mancais, guias de válvulas, etc.). Se a concentração desse elemento for elevada, as emissões de material particulado serão elevadas, assim como as emissões de poluentes primários como SO_2 e SO_3 , acarretando grandes prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente através da formação de chuvas ácidas (DESPOLUIR, 2008).

A adição de biodiesel ao diesel tem sido uma das medidas tomadas, objetivando resolver o problema da lubricidade do óleo diesel que é dada pelo enxofre e com isso reduzir as emissões de gases tóxicos e materiais particulados que são lançados na atmosfera.

2.3.2 Biocombustíveis

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

Neste mesmo sentido, com o objetivo de substituir óleo diesel por óleos vegetais em mistura de até 30 % em volume, incentivar a pesquisa tecnológica para promover a produção de óleos vegetais nas diferentes regiões do país e buscar a total substituição do óleo diesel por óleos vegetais o Governo Federal lançou no início da década de 80 o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PROÓLEO). Já neste momento pesquisas realizadas pela Universidade Federal do Ceará resultaram na obtenção de biodiesel a partir do óleo de algodão (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2008).

Outra ação importante foi a criação em 2005 do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que teve por objetivo a implementação, técnica de economia para produção e uso do biodiesel, baseado na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (ANP, 2010).

2.3.2.1 Etanol

De acordo com a EMBRAPA (2010), o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com mais de sete milhões de hectares plantados, produzindo mais de 480 milhões de toneladas de cana, surgindo como líder nos métodos de produção de etanol de cana-de-açúcar.

Segundo a CONAB (2010) a produtividade média brasileira de cana-de-açúcar está estimada em 82.103 kg/hectare, 0,6 % maior que a da safra 2009/10, mostrando equilíbrio nas duas safras. O Centro-Sul destaca-se devido às condições de produção, tamanho de lavoura, tipo de solo, topografia, clima e tecnologia

aplicada. O Gráfico ilustrado na Figura 2.7 mostra a evolução da produção brasileira de etanol de cana-de-açúcar, considerado o principal componente da matriz brasileira de biocombustíveis.

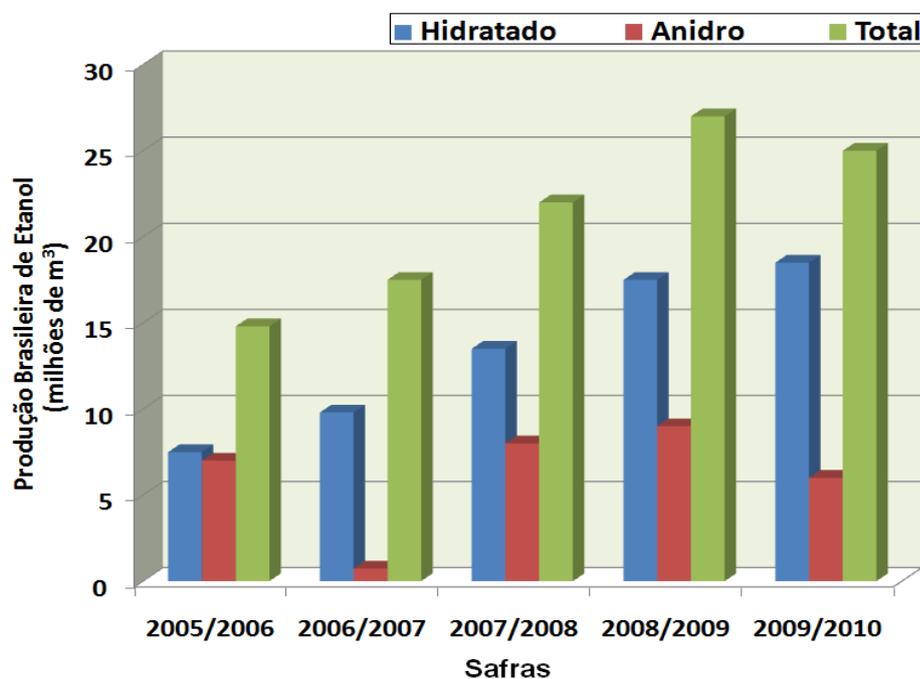


Figura 2.7: Evolução da produção brasileira de etanol (MAPA, 2010).

Do total da cana esmagada, 301.517,2 mil toneladas (45,4%) foram destinadas à produção de açúcar, as quais devem produzir 38.667 mil toneladas do produto. O restante, 36.2816,2 mil toneladas (54,6%) destinadas à produção de álcool, devem gerar um volume total de 28.500 milhões de litros de álcool, deste total, 8.359,9 milhões de litros são de álcool anidro e 20.140,1 milhões de litros serão de álcool hidratado (CONAB, 2010).

Nos últimos anos observa-se que o Brasil tem buscado maximizar os resultados das culturas empregadas como fontes de agroenergia. Além de estudos sobre o álcool oriundo da cana-de-açúcar existem focos de pesquisa sobre etanol de amido e de celulose, visando a sustentabilidade e a consolidação do Programa de Energia Renovável no Brasil. Dessa forma tem-se um país com interesses cada vez maiores, quando se refere a investimentos em pesquisa, produção, e comercialização de biocombustíveis (EMBRAPA, 2009).

2.3.2.2 Biodiesel

O marco legal do uso do biodiesel no Brasil foi respaldado pelo lançamento do PNPB em 2005, que culminou na criação da Lei 11.097/05, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu um percentual obrigatório de 2 % de biodiesel na mistura com o diesel, a partir de 1º de janeiro de 2007, e 5 % até 2013 com 8 % facultativo. Porém esse patamar foi atingido antes do prazo máximo estabelecido pela lei, com obrigatoriedade de aumento para 3 % a partir de 1º de julho de 2008, 4 % a partir de 1º de julho de 2009 e 5 % a partir de 1º de janeiro de 2010 (ANP, 2010). Devido ao aumento do percentual de biodiesel nas misturas com diesel, nos últimos anos tanto a sua produção quanto a comercialização têm aumentado cada vez mais (Figura 2.8).

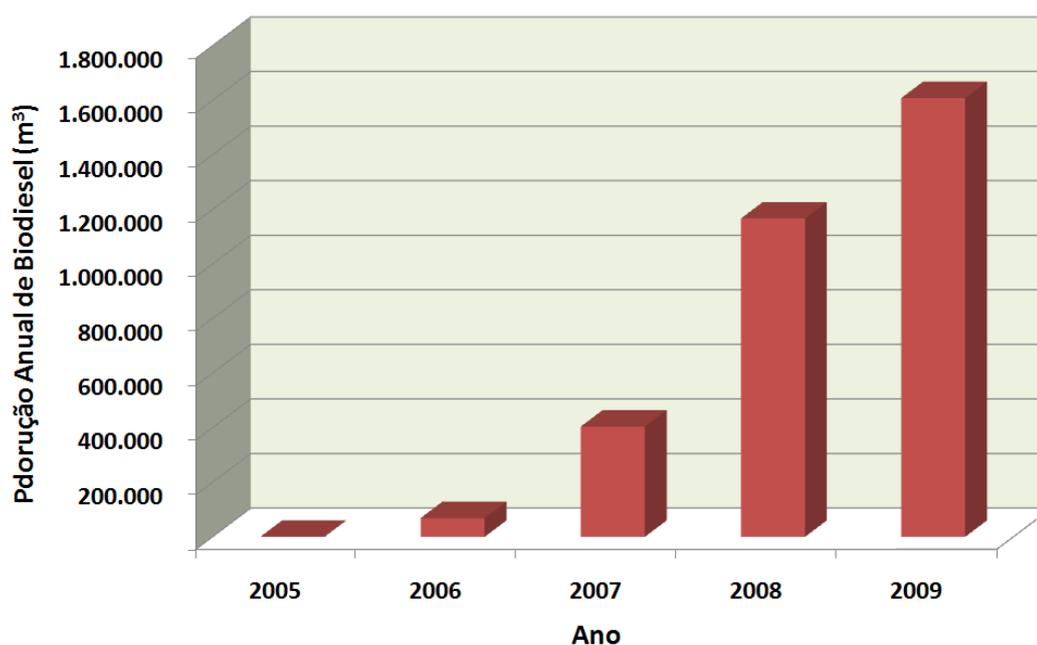


Figura 2.8: Evolução da produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2010).

O aumento considerável da produção de biodiesel tem sido um reflexo da obrigatoriedade de sua adição no diesel, com aumento de 2 para 5% nos três últimos anos. Segundo a ANP (2009), o aumento do consumo de biodiesel em 2009 foi em torno de 39% maior que os anos anteriores.

No Brasil as comercializações de combustíveis devem ser feitas, se as propriedades destes estiverem dentro dos limites estabelecidos pela agência reguladora de combustíveis, a ANP.

De modo geral, o biodiesel é um biocombustível que pode ser obtido a partir da transesterificação de triglicerídeos (Figura 2.9).

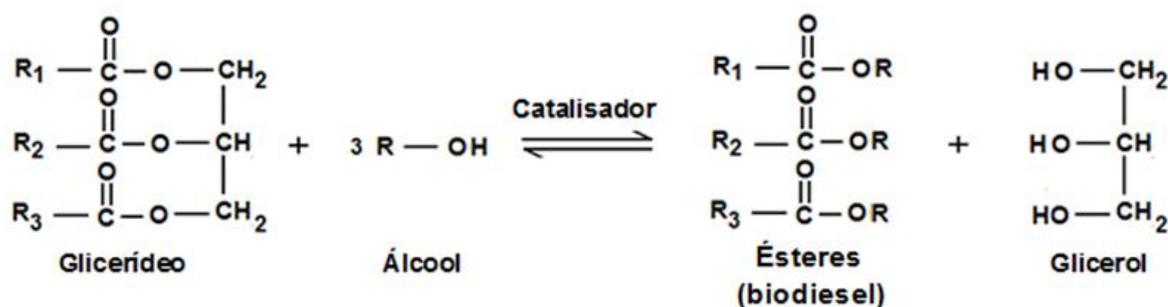


Figura 2.9: Reação de obtenção de biodiesel (transesterificação).

2.3.2.3 Microemulsões

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis obtidos pela dispersão entre duas fases imiscíveis ou praticamente imiscíveis, que de acordo com a hidrofília ou lipofília da fase dispersante, estes sistemas classificam-se em óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O) (ZANIN *et al.*, 2001).

Quando as emulsões apresentam gotículas menor que 0,1 μm são classificadas como microemulsões (Tabela 2.4) (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Dessa forma o tamanho da gotícula é fortemente afetado pela mistura de um tensoativo no sistema, havendo tendência de diminuir o tamanho das gotículas com o aumento da concentração do tensoativo, gerando um sistema opticamente transparente ou translúcido denominado microemulsão (ME) (LEITE, 2009).

Tabela 2.4: Classificações das emulsões de acordo o tamanho das gotículas

Tamanho (μm)	Denominação	Aspecto
2 - 20	Macroemulsão	Branca leitosa
0,1 – 0,3	Nanoemulsão	Branca azulada
<0,1	Microemulsão	Translúcida
0,01	Soluções micelares	Transparentes
0,001	Soluções moleculares	Transparentes

Fonte: (LEITE, 2009)

As microemulsões são nanogotas de um líquido imiscível disperso em outro, que devido a adição de um tensoativo e posteriormente de um co-tensoativo, estabiliza o sistema (LIM *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2008), a formação desses sistemas é espontânea e termodinamicamente estável, quando atingida a proporção adequada dos componentes. O termo microemulsão foi introduzido por HOAR e SCHULMAN (1943), os quais descreveram estes sistemas como transparentes ou translúcidos, obtidos por titulação a partir de uma emulsão comum, a qual apresenta aspecto leitoso e, quando adicionado um álcool de cadeia média, este sistema clarifica (SCHULMAN, *et al.*; 2002).

Microemulsões são sistemas isotrópicos e transparentes de dois líquidos imiscíveis, (usualmente água e óleo) estabilizados por um filme de compostos tensoativos. A transparência demonstrada por estes sistemas está relacionado ao fato das partículas serem muito menor do que os comprimentos de onda da radiação na região visível. Por esta razão, várias denominações, como microemulsão, submicroemulsão e nanoemulsão têm sido utilizadas para designar esse sistema. Apesar da denominação “micro” o sistema é formado por gotículas nanométricas com diâmetro da ordem de 1 a 100 nm dispersas em uma fase contínua (DANIELSSON e LINDIMAN, 1981; MENDONÇA, 2005; BOONME *et al.*, 2006; FANUN, 2007).

A composição das microemulsões geralmente envolve a combinação de três ou quatro componentes, tais como: fase polar (geralmente aquosa), fase apolar (geralmente oleosa), tensoativo e, quando necessário, um co-tensoativo (geralmente um álcool de cadeia curta) (CONSTANTINIDES *et al.*, 1994).

2.3.2.3.1 Surfactantes

Os surfactantes são compostos que, como o nome indica, possuem atividade na superfície da interface entre duas fases, tais como ar/água, óleo/água, e na superfície de sólidos. Os surfactantes, também são chamados de tensoativos, ou ainda, emulsionantes, e são caracterizados pela presença de uma região polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica) em suas estruturas moleculares. Podem formar emulsões do tipo A/O ou O/A, os quais são definidas principalmente, pelo equilíbrio que existe entre a parte polar e a apolar do emulsionante empregado, que é numericamente representada em uma escala que vai de zero a vinte em função do tamanho da cadeia polar presente nas moléculas do emulsionante. Assim, valores inferiores a dez indicam predominância da parte apolar, tornando-as adequadas para o preparo de emulsões A/O. Ao contrário, valores superiores a dez apontam a prevalência da região polar e o emprego dessas substâncias na obtenção de emulsões O/A (JUNIOR *et al.*, 2003).

Um tensoativo típico possui a estrutura R–X (Figura 2.10), na qual R é considerada a parte apolar variando de 8 a 18 átomos de carbono (normalmente linear) e X é a parte polar (BENAZZI, 2005).

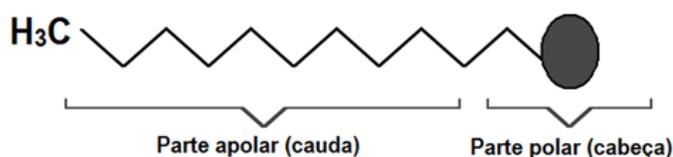


Figura 2.10: Representação esquemática da estrutura básica de um surfactante.

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

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

2.3.2.3.2 *Co-surfactantes*

Os co-surfactantes, também denominados de co-tensoativos, ou ainda, co-emulsionantes, são responsáveis pela redução da tensão interfacial necessária para a formação e estabilidade termodinâmica das microemulsões, além de promoverem a fluidificação do filme interfacial formado pelo emulsionante, o que impede a elevação significativa da viscosidade do sistema. Os co-surfactantes mais usados na preparação das microemulsões são geralmente alcoóis de cadeias curtas e glicóis que possuem na faixa de dois a dez átomos de carbono (ABOOFAZEL *et al.*, 1995; JÚNIOR *et al.*, 2003).

2.3.2.3.3 *Fase oleosa*

Os principais parâmetros relacionados com a escolha da fase oleosa a ser empregada no preparo de uma microemulsão estão relacionados, principalmente, à possibilidade de obtenção do próprio sistema (JÚNIOR *et al.*, 2003).

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

Na obtenção das microemulsões combustíveis, geralmente são empregados óleos vegetais (triglicerídeos) como fase polar, que são basicamente uma mistura de ésteres derivados do glicerol, cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. O tamanho da cadeia alquílica do óleo influencia fortemente a distribuição do co-surfactante nas fases óleo e água, bem como a composição e propriedades físico-químicas das microemulsões (MENDONÇA, 2005).

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

2.3.2.3.4 Estruturas das microemulsões

As microemulsões podem ser de vários tipos (Figura 2.11), tais como gotículas de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas randômicas bicontínuas, gotículas ordenadas e misturas lamelares com ampla faixa de equilíbrio entre elas e com excesso de fase oleosa e/ou aquosa, sendo que a formação dessas estruturas depende do tensoativo, do co-tensoativo e da natureza do óleo (KUMAR *et al.*, 1999; FORMARIZ *et al.*, 2005).

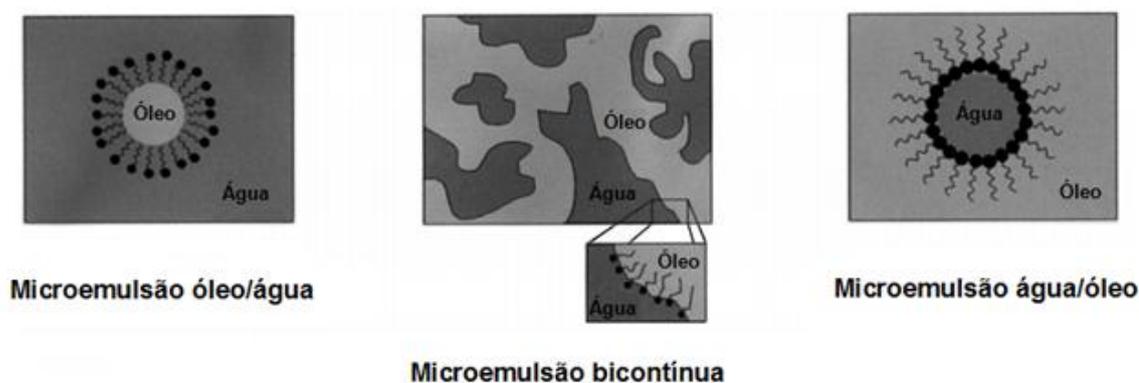


Figura 2.11: Representação esquemática da orientação das microemulsões (LAWRENCE, REES, 2000).

Geralmente, os sistemas do tipo A/O são formados quando a concentração de fase aquosa é baixa e com emulsionantes com o equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL); o componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico. Os sistemas do tipo O/A são formados na presença de baixa concentração de fase oleosa e com emulsionantes que apresentam equilíbrio lipófilo-hidrófilo; o componente lipofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente hidrofílico (JUNIOR *et al.*, 2003; FORMARIZ *et al.*, 2005). As microemulsões de estruturas bicontínuas são obtidas quando se dispõe de quantidades aproximadamente iguais de óleo e água que se apresentam como fases contínuas, formando uma rede dinâmica com nanocamadas do surfactante nas interfaces (MENDONÇA, 2005).

A principal característica das ME é formar a fase interna por homogeneização suave dos componentes da mistura. Sua estabilidade termodinâmica oferece vantagens sobre as dispersões instáveis, tais como as

suspensões e emulsões, podendo ser utilizada por tempo muito mais amplo (Tabela 2.5) (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Tabela 2.5: Principais diferenças entre as emulsões e microemulsões.

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

Fonte: (MARTINIANO, 2009).

A principal desvantagem das microemulsões, em relação as emulsões se relaciona à utilização de elevadas concentrações de emulsionantes e co-emulsionantes. A escolha dos emulsionantes e co-emulsionantes dependerá da aplicação da microemulsão. De forma geral, eles devem ser atóxicos para emprego em produtos farmacêuticos. Entretanto, esta limitação varia dependendo do uso pretendido. Maiores restrições são impostas aqueles que se destinam à administração via oral e, principalmente, aos que devem ser preparados de forma estéril (parenterais e oftálmicos) (VANDAMME, 2002; JUNIOR *et al.*, 2003). Como biocombustível, as microemulsões não deverão produzir carga poluente maior que os combustíveis fósseis.

2.3.2.3.5 Diagramas de fases

Na preparação dos sistemas microemulsionados é essencial se levar em consideração a proporção, natureza, estrutura do tensoativo, co-tensoativo e óleo. Portanto, a construção de um diagrama de fases (Figura 2.12) pode ser considerada uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições experimentais as

ME existem e poder selecionar a região do diagrama com as proporções dos componentes que se deseja trabalhar (FORMARIZ *et al.*, 2004; POLIZELLI, 2007).

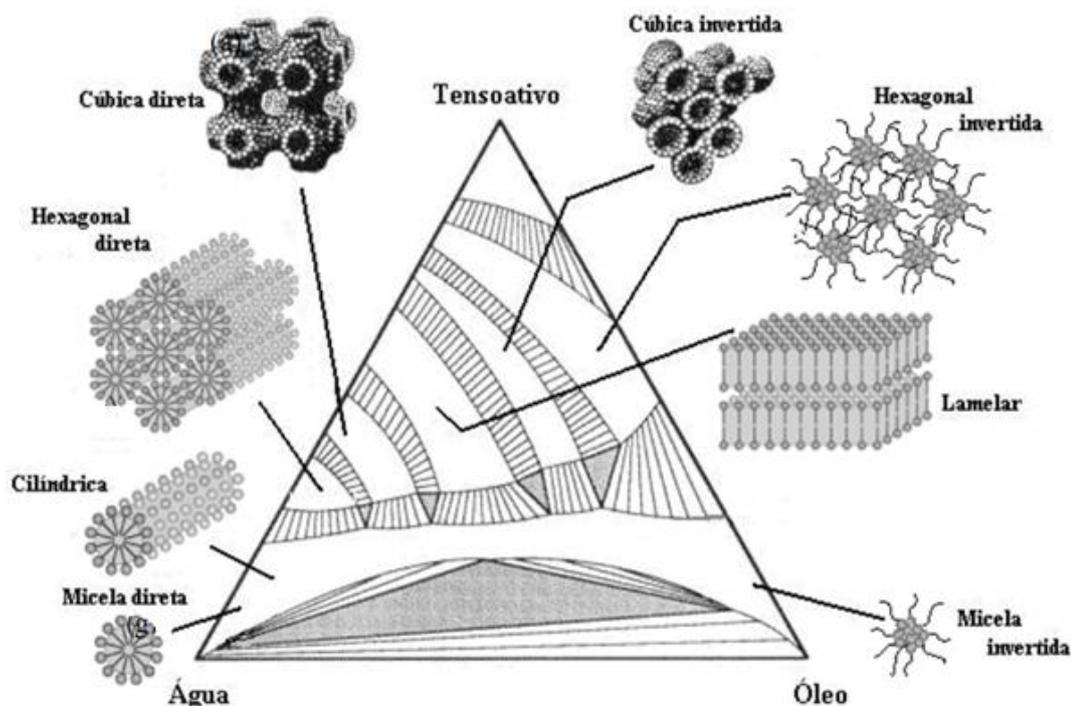


Figura 2.12: Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário (PEGADO, 2008).

Os diagramas pseudoternários podem ser obtidos a partir de dados de titulação ou pela preparação de amplo número de amostras com diferentes proporções dos componentes. A vantagem do primeiro método é que este pode ser usado para estudar grande número de amostras de diferentes composições de maneira rápida (BHARGAVA *et al.*, 1987; LAWRENCE, REES, 2000).

2.3.2.3.6 Classificações de Winsor

A formação de microemulsões e seu equilíbrio com sistemas heterogêneos foram inicialmente estudados por Winsor, que criou um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e fases aquosas e oleosas. Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas (Figura

2.13) (PAUL; MOULIK, 2001; OLIVEIRA *et al.*,2004; CHAI *et al.*, 2005; FORMARIZ *et al.*,2005):

Winsor I: representado pelo equilíbrio entre a fase emulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da emulsão, a fase oleosa posiciona-se acima da emulsão. Uma microemulsão O/A coexiste com excesso de fase aquosa, ou seja, corresponde a um sistema bifásico.

Winsor II: nesse caso o equilíbrio ocorre entre a fase emulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a emulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa. Uma microemulsão A/O coexiste com excesso de fase oleosa.

Winsor III: nessa classificação existem três fases em equilíbrio: óleo, emulsão e água; o óleo é a fase superior, a emulsão a fase intermediária e a água, a fase inferior. É uma fase microemulsionada intermediária em equilíbrio com fase oleosa e aquosa em excesso.

Winsor IV: este é um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico. Corresponde a fase microemulsionada pura, ou seja, um sistema monofásico microemulsionado, em escala macroscópica, constituído por uma fase única.

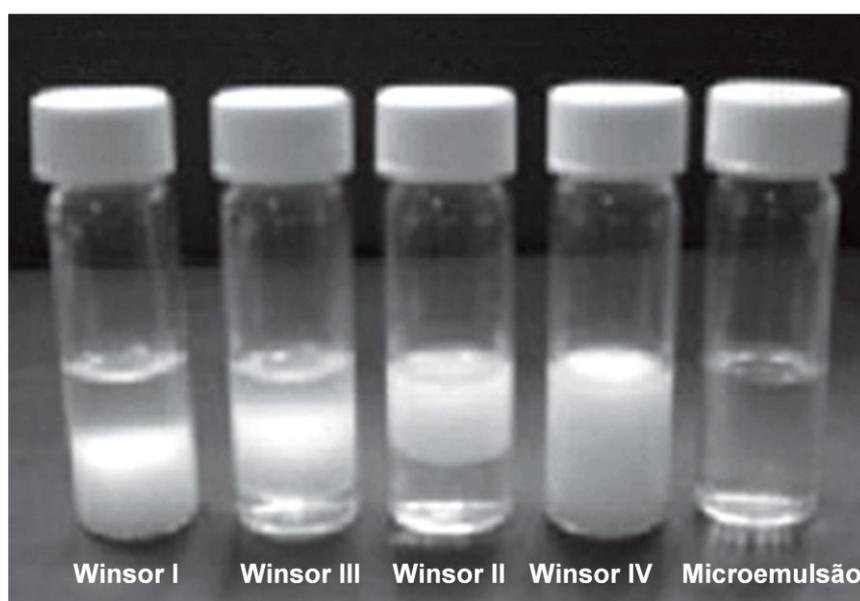


Figura 2.13: Classificação de Winsor (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

2.3.2.3.7 Teoria de formação das microemulsões

A teoria de formação das emulsões e das microemulsões foi relatada por Oliveira e colaboradores (2004), que descreve que se dois líquidos imiscíveis são misturados, mantendo-se agitação constante, as duas fases tendem, inicialmente, a formar gotículas dispersas de um dos líquidos no interior do outro, porém cessada a agitação, as gotículas tendem a coalescer e os líquidos separam-se novamente. Assim, o processo de emulsificação implica num grande aumento de área interfacial ($S_1 \rightarrow S_2$) a qual leva a aumento brusco de energia livre de superfície ($G_1 \rightarrow G_2$). Este fenômeno pode ser descrito pela Equação 2.1, onde γ_i representa a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa.

$$\gamma_i = \gamma_{o/a} - \pi \quad \text{Equação 2.1}$$

Se considerarmos que o aumento da área interfacial ($S_1 \rightarrow S_2$) é imprescindível, do ponto de vista tecnológico, uma das alternativas para a estabilização do sistema seria fornecer energia mecânica, continuamente, de modo a manter a área interfacial aumentada, e isso, embora necessário, por si só não é suficiente, pois vence a barreira da tensão superficial apenas temporariamente, enquanto durar a agitação (SHAH, 1998). No caso das ME a diminuição da tensão interfacial é devido à presença de grande quantidade de tensoativos incorporados na interface A/O, geralmente, associado a um co-tensoativo, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelos agentes emulsificantes comuns (LAWRENCE; REES, 2000; OLIVEIRA; SCARPA, 2001). Assim, o sistema forma-se espontaneamente quando a energia remanescente da interface é muito próxima de zero, conforme descrito pela Equação 2.2 (FORMARIZ *et al.*, 2004).

$$\Delta E = E_2 - E_1 \approx 0 \quad \text{Equação 2.2}$$

Segundo HO e HSIAO (1996), tensão interfacial muito baixa ($\gamma_i < 10^{-3}$ dina) é um pré-requisito para formação das MEs, e a absorção do tensoativo na área interfacial causa uma pressão bidimensional (π) que aumenta a pressão interfacial,

ou seja, quando $(\gamma_{a/o})a$ é menor do que π , γ_i é negativo, conseqüentemente a ME forma-se espontaneamente (Equação 2.3).

$$\gamma_i = (\gamma_{a/o})a - \pi \quad \text{Equação 2.3}$$

Em que, $(\gamma_{a/o})a$ é a tensão interfacial A/O, após o potencial químico do tensoativo em cada fase ter sido equalizado por partição. O resultado disso indica que os tensoativos de caráter muito hidrofílico ou lipofílico são inapropriados para a formulação de ME, mesmo com a ajuda de co-tensoativos.

A posição geométrica dos tensoativos na interface pode ser outro fator de influência a ser considerado em termos de seus efeitos na curvatura e na fluidez da interface. Como consequência, a adição de um co-tensoativo é capaz de reduzir a energia livre na interface e a tensão através da sua incorporação na camada interfacial, formando filmes flexíveis, atuando, também, modificando o valor do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) do sistema de tensoativos para um valor ótimo e adequado para a formação das ME. O EHL requerido para formar MEs O/A situa-se entre 12 e 18 (LAWRENCE, RESS, 2000; VANDAMME, 2002; JUNIOR *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

2.3.2.3.8 Caracterização das Microemulsões

A caracterização de um sistema microemulsionado pode ser feita por diversos métodos, mas para a elucidação da sua microestrutura devem-se levar em consideração os resultados de mais de um método. A literatura postula que técnicas experimentais diferentes podem ser usadas para obter informações sobre a dinâmica e estrutura das ME (KAHLWEIT *et al.*, 1987). Entre as técnicas mais difundidas tem-se a microscopia de luz polarizada, para verificar a isotropia do sistema, o espalhamento de luz para medir o diâmetro da gotícula ou fase dispersa, métodos espectroscópicos, como ressonância magnética nuclear, para determinar a estrutura interna (ROSSETI, 2006), e outros métodos mais tradicionais, como densidade, viscosidade (η), índice de refração (IR) e condutividade elétrica (σ) (CONSTANTINIDES *et al.*, 1995). O método mais utilizado para a caracterização de ME é o espalhamento dinâmico de luz (DLS – Dynamic Light Scattering). Trata-se

de uma técnica não invasiva para a medição do tamanho das gotículas, com tamanho menor que 1 μm . Quando essas gotículas são iluminadas por um feixe de luz laser, ocorre o espalhamento da luz, sendo que essa intensidade de luz espalhada, detectada num ângulo determinado, varia numa taxa dependente da velocidade de difusão das gotículas, as quais, por sua vez, são governadas pelo seu tamanho (ROSSETI, 2006). Fornecem informações diretas sobre o movimento translacional das gotículas (SILVA *et al*, 2002), permitindo o cálculo do seu tamanho através de relações empíricas adequadas. Caso o sistema disperso esteja em elevadas concentrações, a interpolação torna-se dificultada em razão das interações intergotículas, sendo necessário, nestes casos, fazer uma diluição do sistema microemulsionado (FORMARIZ *et al.*, 2005). Em equipamentos convencionais de DLS a luz é espalhada pelas gotículas em todos os ângulos, porém são detectadas apenas em 90° , convencionalmente, as variações na medição da intensidade da luz espalhada são convertidas em pulsos elétricos, os quais são armazenados em um correlacionador digital, onde as informações sobre o tamanho das gotículas são geradas a partir destes dados (MENDONÇA *et al.*, 2003).

2.3.2.3.9 Aplicação das microemulsões

Os sistemas microemulsionados, devido sua elevada capacidade de solubilização de substâncias, têm sido bastante usados para aumentar a estabilidade, solubilidade e biodisponibilidade de alguns fármacos na solubilização de vitaminas, sistema de liberação de drogas oftálmicas, além de favorecer o poder de absorção, devido à presença de tensoativo (FORMARIZ *et al.* 2005, JUNIOR *et al.*, 2003, OLIVEIRA *et al.*, 2004, VANDAMME 2002).

Shwab e colaboradores (1985) prepararam e caracterizaram microemulsões como combustíveis alternativos para motores do ciclo diesel, empregando uma variedade de oleaginosas como soja, girassol, gergelim, nabo, utilizando como co-surfactante solução de etanol e 1-butanol como surfactante. Os resultados mostraram que houve uma redução substancial na viscosidade dos óleos vegetais.

Chandra e Kumar (2007) prepararam e testaram microemulsões combustíveis em um motor de ignição por compressão. As microemulsões foram obtidas a partir de óleo diesel, acetato de etila e etanol 85 %, 90 %, 95 % e 100 % e

determinadas as suas propriedades como combustíveis. Os resultados mostraram que as propriedades dos sistemas preparados com etanol puro e etanol 95 % foram compatíveis com o óleo diesel indicando a possibilidade de uso em motores.

Qi *et al.*, (2009) testaram microemulsões em um motor de ignição por injeção direta de compressão. Na ocasião usaram biodiesel metílico de soja, água, Span 80 como surfactante e etanol como co-surfactante, com o objetivo de avaliar o desempenho, combustão, emissões e comparar os resultados com os do biodiesel puro. Os resultados indicaram um menor consumo de combustível (microemulsões) em comparação com o biodiesel, além de redução nas emissões de óxidos de nitrogênio (NOx).

Dentre outras aplicações podemos citar o uso das microemulsões como constituintes de alimentos devido ao seu elevado poder de solubilização, pode ser usado aumentar a biodisponibilidade de vitaminas. Na fabricação de cosméticos para produtos de limpeza de pele. Na extração petróleo baseada na baixa tensão interfacial que dá uma boa mobilidade as gotículas do óleo retidas nos poros do reservatório. Na extração de metais e agrotóxicos em amostras de solo e efluentes. Atualmente vários pesquisadores têm dado outras aplicações para as microemulsões, preparado-as para serem usadas como aditivo ou diretamente como combustível em motores (KLIER, 2000; PAUL; MOULIK, 2001; DANTAS *et al.*, 2001).

Capítulo 3

Objetivos

3.1 Objetivo geral

Obter microemulsões combustíveis de óleo de babaçu e realizar testes de suas misturas com diesel B5 em um motor do ciclo diesel.

3.2 Objetivos específicos

- Obter microemulsões combustíveis a partir do óleo de babaçu, etanol hidratado e óleo fúsel;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade e ponto de fulgor) das microemulsões obtidas;
- Avaliar o desempenho das microemulsões e suas misturas com o B5 num motor diesel;
- Avaliar os níveis de emissão de gases produzidos pelo motor na queima de combustíveis a base de microemulsões e fazer uma comparação com os gases emitidos na queima do diesel.

Capítulo 4

Metodología

Neste capítulo estão descritos os procedimentos de execução do trabalho, os equipamentos, vidrarias e reagentes utilizados. A maioria das etapas foram realizadas no Laboratório do Núcleo de Biodiesel (NuBio/UFMA) e algumas realizadas no Laboratório de Pesquisas em Química Analítica de Petróleo (LAPQAP/UFMA).

4.1 Equipamentos

Agitador de tubo de ensaio (QUIMIS), Agitador magnético modelo DI-03 (DIST), Ponto de fulgor (Pensky-Martens), Balança analítica modelo AY220 (SHIMADZU), Banho termostático modelo CT 52 (SCHOTT), Densímetro: Density Meter DMA-4500 (Anton Paar), Estufa (FANEM), Célula de medição de gases, Analisador de gases (TEG-GA 12) e Motor diesel (YANMAR).

4.2 Reagentes

Óleo diesel puro (PETROBRÁS), Óleo diesel com 5% de biodiesel (BR), Óleo de babaçu degomado (OLEAMA), Álcool hidratado combustível (PETROBRÁS) e Óleo fúsel (CLEALCO).

4.3 Obtenção das microemulsões combustíveis

Na obtenção das ME é de fundamental importância a caracterização físico-química da matéria-prima (óleo vegetal), a fim de verificar o seu estado de conservação e condições de uso. Portanto, o óleo vegetal de babaçu degomado foi inicialmente seco numa estufa a 100° C durante 4 horas, com a finalidade de retirar a umidade para posterior realização dos testes físico-químicos.

4.3.1 Caracterização físico-química do óleo vegetal de babaçu

De acordo com as normas ASTM foram realizados no Laboratório do Núcleo de Biodiesel (NuBio/UFMA) os ensaios físico-químicos para o óleo de babaçu, sendo eles: índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo e índice de saponificação. No Laboratório de Pesquisas em Química Analítica de Petróleo (LPQAP/UFMA), foram realizados os testes de viscosidade e massa específica.

Após a realização dos ensaios físico-químicos com o óleo vegetal de babaçu, fez-se necessário a realização de testes de miscibilidade entre os constituintes do sistema microemulsionado: óleo de babaçu, álcool hidratado (co-surfactante) e óleo fúsel, que apresenta elevada concentração de alcoóis butílico e amílico (PÉREZ *et al.*, 2001) sendo, portanto, uma boa alternativa para ser empregado como surfactante no preparo das microemulsões combustíveis, uma vez que os surfactantes agem na diminuição da tensão interfacial formada pelas misturas heterogêneas, como por exemplo, as compostas por óleo vegetal de babaçu e álcool hidratado usado nesse estudo.

4.3.2 Teste de miscibilidade

O teste de miscibilidade indica quais dos componentes são insolúveis ou solúveis a temperatura ambiente. Este ensaio foi realizado para verificar se é possível obter um sistema homogêneo a partir de dois constituintes sem a presença de um terceiro.

Após a realização dos testes de miscibilidade, fez-se necessário a construção de um diagrama de fases, com objetivo de saber as proporções dos componentes usados na preparação das ME.

4.3.3 Construção do diagrama de fases

Os diagramas de fases são construídos a partir de dados de titulação obtendo-se diferentes proporções dos componentes. Este método possibilita o estudo de uma grande quantidade de amostras com diferentes composições de maneira rápida (FORMARIZ *et al.*, 2005).

Para construção do diagrama de fases ternário partiu-se de várias proporções dos constituintes, sendo inicialmente preparada a emulsão de óleo de babaçu e álcool hidratado, a qual foi titulada com o surfactante (óleo fúsel) até a clarificação do sistema indicando a formação de ME (Figura 4.1).



Figura 4.1. Procedimento de obtenção do sistema microemulsionado.

As massas e volumes dos reagentes utilizados para obtenção de cada sistema microemulsionado (óleo de babaçu, álcool hidratado e óleo fúsel) gastos, foram transformados em frações mássicas, utilizando suas densidades e usando as Equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

- Fração mássica da fase oleosa

$$X_o = m_o / (m_o + m_a + m_s) \quad \text{Equação 4.1}$$

- Fração mássica da fase aquosa

$$X_a = m_a / (m_o + m_a + m_s) \quad \text{Equação 4.2}$$

- Fração mássica do tensoativo

$$X_s = m_s / (m_o + m_a + m_s) \quad \text{Equação 4.3}$$

Em que: m_o = massa da fase oleosa; m_a = massa da fase aquosa; m_s = massa de óleo fúsel.

Tais valores foram utilizados para obtenção de um gráfico que representa o diagrama de fases ternário, sendo observadas duas regiões distintas, uma homogênea que é considerada a região de microemulsão e outra heterogênea.

4.4 Caracterização das microemulsões combustíveis

Antes da realização dos testes das microemulsões no motor do ciclo diesel, estas foram caracterizadas, a fim de observar quais dos sistemas apresentavam características próximas às do diesel de petróleo. Os ensaios físico-químicos realizados de acordo com a norma internacional “*American Society for Testing and Materials*” (ASTM), recomendados pela ANP no LPQAP foram: densidade (ASTM D4052), viscosidade (ASTM D445) e ponto de fulgor (ASTM D93).

4.5 Avaliação do B5, ME e misturas com B5 no motor do ciclo diesel

Em um motor do ciclo diesel YANMAR (Figura 4.2), instalado no Laboratório do Núcleo de Biodiesel da UFMA, foram avaliados o consumo, vazão dos gases e emissões gasosas para o diesel puro, B5, misturas, ME puras e suas misturas.



Figura 4.2: Motor do ciclo diesel (YANMAR) usado na avaliação do consumo, vazão e emissões gasosas.

4.6.1 Testes de consumo

Uma proveta de 100 ml adaptada a mangueira de combustível do motor (Figura 4.3) foi usada para medir o consumo (litros por hora) do diesel puro, microemulsão, B5 e suas misturas, sendo todos os ensaios realizados em rotação constante e sem interrupção do funcionamento do motor.



Figura 4.3: Esquema usado para medida do consumo de combustível.

Após as medidas do consumo dos combustíveis compararam-se os resultados e, para cada combustível testado mediu-se a vazão dos gases.

4.5.2 Medidas da vazão dos gases

A vazão dos gases foi medida com o auxílio de um sistema montado como esquematizado na Figura 4.4. O sistema é composto por uma mangueira adaptada ao cano de escapamento do motor de saída de gases borbulhando em uma proveta com água para a formação de bolhas. Com o auxílio de uma régua foram medidos os valores aproximados do diâmetro das bolhas.

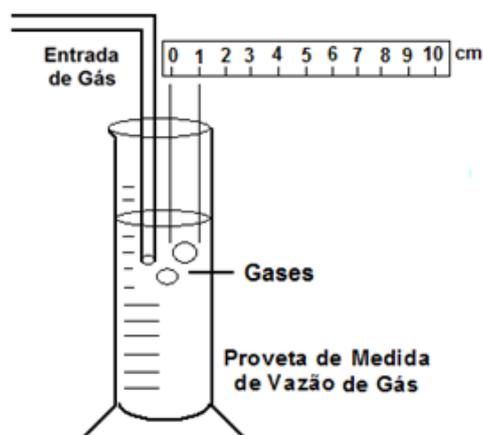


Figura 4.4: Esquema de medida de vazão de gás.

Com o resultado do diâmetro das bolhas e da quantidade de bolhas formadas por minuto, calculou-se o valor aproximado da vazão dos gases, para cada combustível usado no motor diesel com o auxílio da Equação 4.4. A geometria da bolha foi considerada como uma esfera perfeita.

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad \text{Equação: 4.4}$$

Em que,

v é o volume médio das bolhas;

r é o valor da média dos raios das bolhas.

As vazões dos gases de combustão foram calculadas multiplicando-se o volume médio das bolhas pela quantidade bolhas formadas por minuto.

4.5.3 Testes das emissões gasosas

O sistema para avaliação das emissões, consumo e vazão dos gases oriundos da câmara de combustão do motor, encontra-se na Figura 4.5.

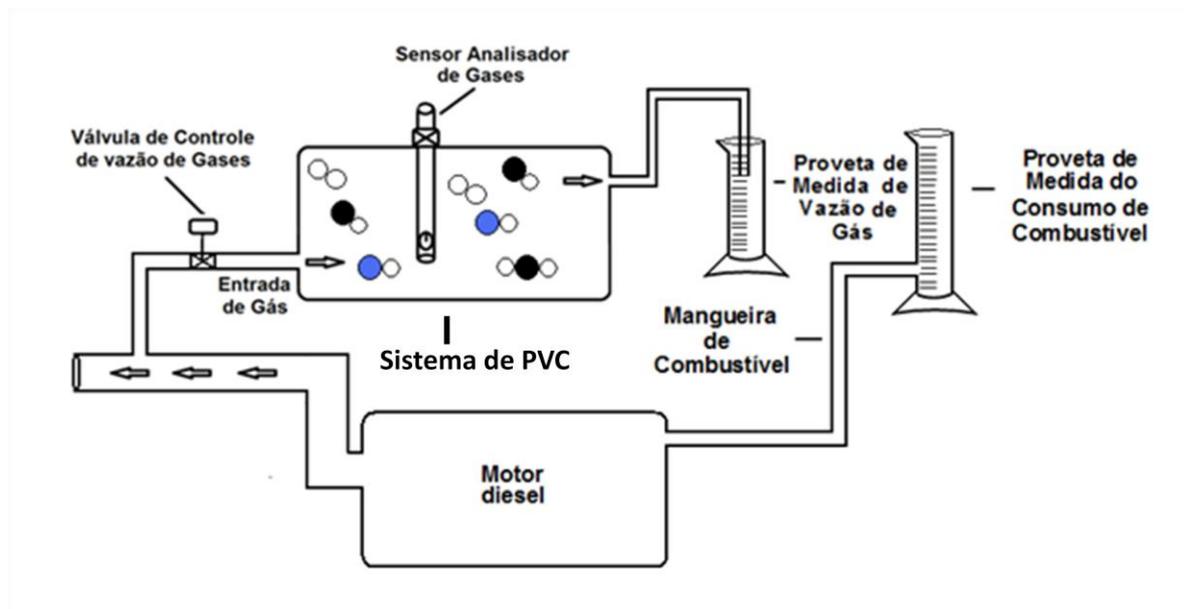


Figura 4.5: Esquema usado para avaliação da vazão, emissões gasosas e consumo das ME combustíveis e suas misturas com B5.

Para receber os gases de exaustão foi acoplado um sistema construído em PVC ao cano de escapamento do motor, sendo que todas as medidas de concentração dos gases foram realizadas em triplicata, introduzindo a sonda (sensor) do analisador TEG-GA 12 (Figura 4.6), no sistema de recepção dos gases.



Figura 4.6: Analisador de gases com sonda de medida de concentração volumétrica dos gases O_2 , CO , CO_2 e NO_x .

O analisador utilizado nas medidas de concentração volumétrica dos gases, foi inicialmente calibrado a temperatura ambiente em um local com distância aproximada de 15 metros do motor, apresentando concentrações de 20,95% de O_2 , 0 ppm de CO , 0,00% CO_2 e 0 ppm NO_x . Posteriormente o analisador foi programado para realizar as medidas de concentração dos gases num intervalo de 30 segundos. Os relatórios das medidas foram salvos na memória do analisador e posteriormente transferidos para um computador. Os gases cujas concentrações foram determinadas na queima do diesel, B5, ME e suas misturas com B5 são: monóxido de carbono, gás carbônico e os óxidos de nitrogênio.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Análises físico-químicas do óleo de babaçu

A caracterização físico-química do óleo é uma etapa considerada importante para avaliar a qualidade da principal matéria-prima utilizada no preparo dos sistemas microemulsionados.

Na Tabela 5.1 são mostrados os resultados da caracterização físico-química determinada para o óleo de babaçu degomado antes do preparo das ME.

Tabela 5.1: Caracterização físico-química do óleo de babaçu degomado.

Parâmetros Físico-Químicos	Óleo de Babaçu Degomado
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,2008
Índice de Peróxido (meq/Kg)	8,456
Índice de Saponificação	249,98
Índice de Iodo (Wijs)	17,22
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	29,18
Massa Específica a 20°C (kg/m ³)	921,3

O índice de acidez é considerado um dos ensaios importante quando se refere ao controle de qualidade do óleo vegetal. De acordo com Machado *et al.*, (2006) a elevação do índice de acidez do óleo pode ser decorrente da hidrólise enzimática nas sementes dos frutos em condições de alta umidade, e que a oxidação e rancidez do óleo é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres, aumentando assim o índice de acidez da matéria-prima.

Os parâmetros físico-químicos determinados, expostos na Tabela 5.1 mostram que o índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de iodo estão dentro dos limites estabelecidos pela Norma Codex Alimentarius, recomendada pela ANVISA (CODEX, 2001), indicando que o óleo degomado de babaçu está em boas condições de uso, podendo ser utilizado na produção de ME dentre outras aplicações.

5.2 Teste de miscibilidade

Os resultados expostos na Tabela 5.2 mostram o comportamento observado no teste de solubilidade dos componentes das ME: óleo de babaçu/etanol combustível/óleo fúsel.

Tabela 5.2: Testes de miscibilidade entre os componentes das ME

Sistemas	Misturas	Miscibilidade
1	1 ml de óleo de babaçu 1 ml de álcool hidratado	Imiscível
2	1 ml de óleo de babaçu 1 ml de óleo fúsel	Imiscível
3	1 ml de álcool hidratado 1 ml de óleo fúsel	Miscível

De acordo com os testes de miscibilidade realizados entre os componentes das ME, observou-se que nem todos os constituintes do sistema são miscíveis entre si.

A imiscibilidade do óleo de babaçu em álcool hidratado já era esperada, uma vez que os óleos são constituídos de ácidos graxos com uma cadeia carbônica longa, aumentando assim o seu caráter apolar e se tornando insolúvel no álcool hidratado que tem elevado caráter polar.

O óleo de babaçu e o óleo fúsel também não se misturaram, apesar de, apresentarem alcoóis butílicos e amílicos o mesmo apresenta ainda alcoóis de cadeia menores, aumentando o caráter polar da mistura, dificultando a solubilidade em óleo de babaçu.

Apenas álcool hidratado e óleo fúsel foram miscíveis entre si tendo, em vista que ambos os componentes são alcoóis e estabelecem ligações de hidrogênio.

5.3 Construção do diagrama de fases

A Tabela 5.3 mostra a massa específica do óleo fúsel usado na construção do diagrama de fases, com objetivo de determinar a massa de surfactante gasto nas titulações das emulsões preparadas pelo óleo de babaçu e álcool hidratado.

Tabela 5.3: Massa específica do óleo fúsel.

Amostra	Massa específica (Kg/m ³)
Óleo fúsel bruto	835.0
Óleo fúsel filtrado	825.4

A partir da densidade do óleo fúsel (Tabela 5.3), percebe-se uma pequena diferença entre as densidades das duas amostras, o que justifica gastar praticamente as mesmas quantidades de surfactante para construção do diagrama de fases pseudoternário; quer seja, óleo fúsel bruto ou óleo fúsel filtrado.

Na Tabela 5.4 estão expostas as proporções dos componentes gastos para construção do diagrama de fases e suas respectivas frações mássicas que foram usadas para construção do diagrama de fases pseudoternário.

Tabela 5.4: Proporção dos componentes utilizados na preparação do diagrama de fases.

Amostras	Proporções entre os constituintes das ME			Fração Mássica do Óleo (X_o)	Fração Mássica do Álcool (X_a)	Fração Mássica do Óleo Fúsel (X_s)	Fração Mássica Total (X_t)
	Óleo de Babaçu (g)	Álcool Hidratado (g)	Óleo Fúsel (ml)				
A	0,0460	1,0042	0	0,0438	0,9561	0	0,9999
B	1,0021	0,0809	0	0,9253	0,0746	0	0,9999
01	0,8008	0,2031	0,25	0,6617	0,1678	0,1704	0,9999
02	0,7532	0,2512	0,30	0,6015	0,2006	0,1977	0,9998
03	0,7021	0,3033	0,35	0,5424	0,2343	0,2231	0,9998
06	0,6032	0,4003	0,40	0,4523	0,3001	0,2475	0,9999
07	0,5020	0,5060	0,45	0,3639	0,3668	0,2692	0,9999
08	0,4005	0,6017	0,50	0,2830	0,4252	0,2916	0,9998
09	0,3040	0,7004	0,60	0,2027	0,4670	0,3302	0,9999
10	0,2518	0,7542	0,70	0,1589	0,4762	0,3647	0,9998
11	0,2029	0,8033	1,00	0,1105	0,4386	0,4507	0,9998
12	0,1012	0,9061	0,50	0,0712	0,6380	0,2906	0,9998
13	0,0501	0,9533	0,35	0,0387	0,7377	0,2234	0,9998

Conforme é mostrado na tabela 5.4 a amostra A apresenta 1 grama de álcool hidratado e foi titulado com óleo de babaçu, a amostra B apresenta 1 grama de óleo vegetal e foi titulado com álcool, sendo estas titulações cessadas no momento que foi observado a formação de emulsão. Para esses sistemas não foi usado óleo fúsel, uma vez que são os pontos do diagrama que não apresentam surfactante na nas suas composições.

Foi testada a formação de sistemas com 0,95 e 0,9 grama de óleo de babaçu, porém nesses sistemas há um predomínio da fase oleosa, o que acarreta dificuldade de visualização no momento exato de formação das ME, mesmo usando grandes quantidades dos componentes. Portanto, após a preparação das emulsões (pontos A e B), foram preparados emulsões com 0,8 de óleo de babaçu e 0,2 de álcool hidratado até 0,05 gramas de óleo de babaçu e 0,95 gramas de álcool

hidratado, sendo estas emulsões homogêneas tituladas com óleo fúsel até a clarificação do sistema, conforme é mostrado na Figura 5.1.

As transições de emulsão para microemulsão foram determinadas por titulação e o ponto de transição foi verificado visualmente. Na Figura 5.1, pode-se observar uma emulsão homogênea água/óleo e uma microemulsão do tipo Winsor IV, obtidas com óleo de babaçu, álcool hidratado e óleo fúsel.



Figura 5.1. Transição de emulsão para microemulsão.

O valores das frações mássicas do óleo de babaçu (X_o), álcool hidratado (X_a) e Oléo fúsel (X_s) foram utilizadas para construção do diagrama de fases pseudoternário com a extensão e a natureza das regiões de formação das ME (Figura 5.2).

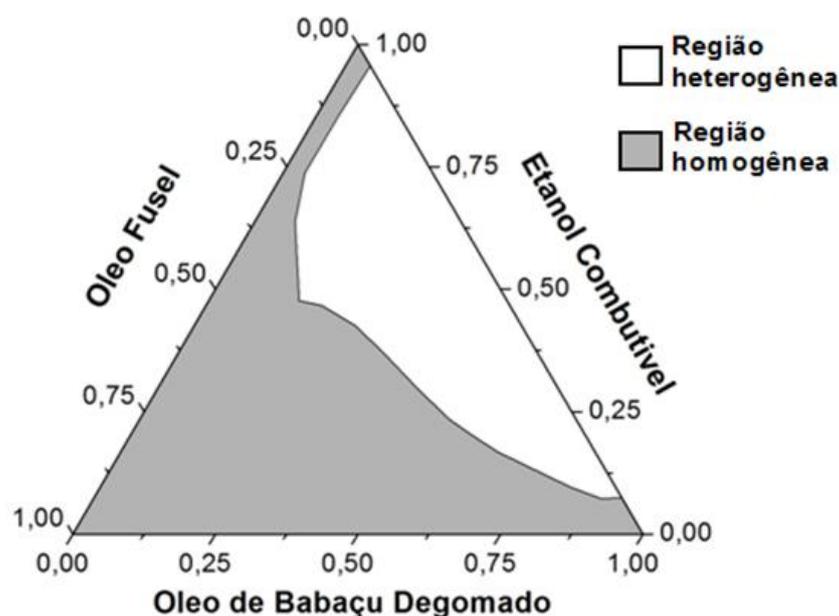


Figura 5.2: Diagrama de fases pseudoternário de óleo de babaçu degomado, etanol hidratado (combustível) e óleo fúsel.

Analisando-se o diagrama de fases mostrado na Figura 5.2, pode-se observar que cada vértice do diagrama indica um dos componentes das ME. Esse diagrama apresenta duas regiões, sendo uma delas, heterogênea com formulações que ocorrem como sistemas instáveis apresentando duas fases de imiscibilidade visíveis e, outra homogênea, que mostra a ampla região de ME que segundo Winsor recebe classificação IV. Qualquer combinação dos constituintes desse diagrama pode ser representada em percentagem dos três componentes (óleo vegetal, álcool hidratado e óleo fúsel).

Nesse diagrama pode ser observado que o tensoativo apresentou maior afinidade pela fase oleosa. Para maiores proporções de óleo de babaçu nas MEs são requeridas menores frações do tensoativo, que adicionado à mistura heterogênea age diminuindo a tensão interfacial que existe entre a fase oleosa e aquosa (álcool hidratado), favorecendo a estabilização do sistema.

Na região de microemulsão foram selecionados três sistemas, com proporções de 90, 75 e 60 % de óleo de babaçu, para realização de testes físico-químicos. O critério para escolha dessas composições foi pautado no uso de maior quantidade de óleo em relação ao álcool e óleo fúsel para obtenção das microemulsões.

5.4 Testes físico-químicos das microemulsões combustíveis

A Tabela 5.5 mostra os valores para os parâmetros físico-químicos determinados para as ME.

Tabela 5.5 – Valores de densidade e viscosidade cinemática das microemulsões obtidas.

Sistema	Óleo de Babaçu % (m/m)	Etanol Combustível % (m/m)	Óleo Fúsel % (m/m)	Densidade (Kg/m ³)	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)
ME ₁	90	7	3	0,9099	16,88
ME ₂	75	12,5	12,5	0,8962	9,75
ME ₃	60	20	20	0,8813	6,55

ME - Microemulsões de Óleo de babaçu, Álcool hidratado e Óleo fúsel.

De acordo com os dados da Tabela 5.5, todos os sistemas microemulsionados apresentam densidades dentro dos limites da ANP para biocombustíveis, entre 0,85 e 0,90 kg.m⁻³. No que se referem às viscosidades o sistema M₃ foi o que ficou mais próximo dos limites ANP (4,0 – 6,0 mm²/s). A viscosidade bem próxima dos limites estabelecidos pelo órgão regulamentador evidencia a eficiência que os sistemas microemulsionados têm para reduzir a viscosidade do óleo vegetal. Esses valores podem ser ainda menores, porém o objetivo do trabalho é usar maior quantidade de óleo vegetal, sendo, portanto, a principal matéria-prima usada na obtenção das ME. Os valores de ponto de fulgor para as ME apresentaram-se entre 19 e 21 °C, ficando entre, o ponto de fulgor do diesel (38°C) e do etanol (13°C). A queda no ponto de fulgor das ME em relação ao diesel é devido à presença do álcool na sua composição, que tem ponto de fulgor mais baixo que o diesel, desse modo, as ME requerem maiores cuidados no seu armazenamento e manuseio, porém, isso pode facilitar a partida do motor a frio.

Após a realização dos testes físico-químicos das ME, escolheu-se o sistema com 60% de óleo vegetal, sistema ME₃, uma vez que este apresentou viscosidade semelhante ao diesel. A partir do sistema escolhido prepararam-se cinco misturas, cada uma com percentagens em massa igual a: 5, 10, 20 e 30% de ME em B5.

Verificou-se que as misturas preparadas apresentaram aspectos turvo à medida que se aumentava a quantidade de microemulsão no B5, como mostra a Figura 5.3.

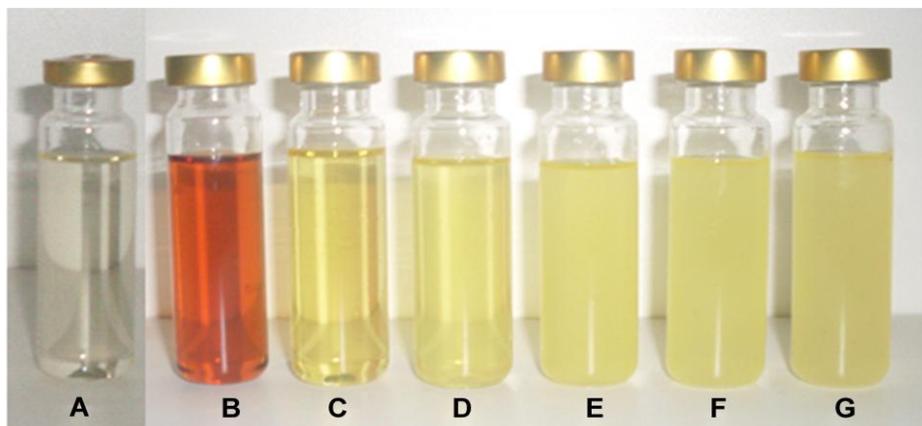


Figura 5.3: ME, Diesel e misturas (B5 com ME = emulsão): (A) Microemulsão pura; (B) Diesel puro; (C) B5; (D) B5 + 5% ME (M5B5); (E) B5 + 10% ME (M10B5); (F) B5 + 20% ME (M20B5) e (G) B5 + 30% ME (M30B5).

5.5 Testes no motor

5.5.1 Consumo de combustíveis

O gráfico a seguir (Figura 5.4) ilustra a variação do consumo do B5, das ME e de suas misturas com B5 em comparação com o diesel puro.

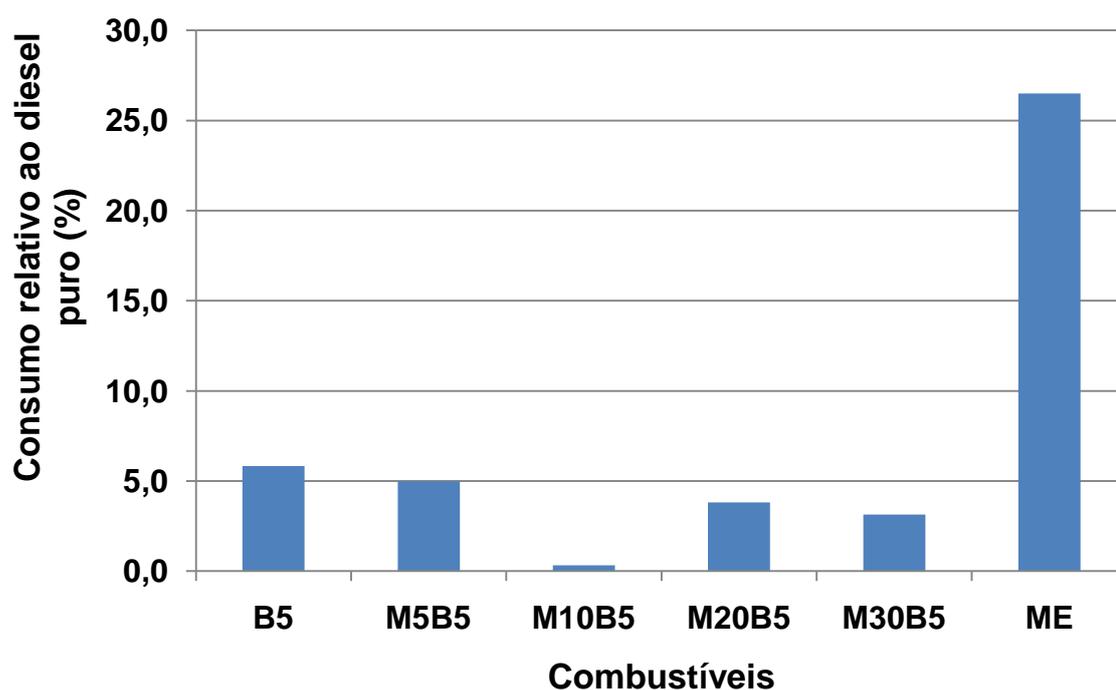


Figura 5.4: Consumo de B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro.

De acordo com os resultados ilustrados na Figura 5.4, o maior consumo para os combustíveis testados no motor foi observado para a ME em relação ao diesel puro, isso pode ser justificado pelo fato dos combustíveis a base de óleos vegetais (ME) apresentarem menor poder calorífico que o diesel (AGARVAL *et al.*, 2008). Este fato, em parte está relacionado ao álcool que é usado na formulação do biocombustível, no caso das microemulsões foram usados álcool hidratado e óleo fúsel (mistura de álcoois) que lhe atribuem um menor conteúdo energético. Dessa forma o motor exige um maior consumo de biocombustível para trabalhar na mesma potência do motor abastecido com o diesel.

O motor utilizado nos experimentos não está calibrado para utilizar óleos vegetais ou derivados, o que poderia influenciar significativamente na variação do consumo das ME. Dentre algumas recomendações para uso de combustíveis à base de óleos vegetais estão a de BARRETO e colaboradores (2008), que sugere o pré-tratamento do óleo vegetal, como a degomagem, pré-aquecimento do óleo vegetal *in natura* e que cada ciclo de funcionamento do motor deva começar com o diesel. Estas recomendações foram levadas em consideração no preparo das ME, misturas e testes no motor, uma vez que na ocasião foi usado óleo de babaçu degomado e testado primeiramente diesel puro por um tempo de 10 minutos antes de serem testadas as ME no motor diesel. O pré-aquecimento sugerido é com o objetivo de reduzir a viscosidade do óleo que neste caso foi substituído pela ME.

A adição de 5% de microemulsão ao B5 praticamente não modificou o seu consumo em relação ao B5, houve uma leve redução no consumo. Quando foram misturados 10% de microemulsão foi observada uma diminuição mais significativa no consumo de combustível que deve estar relacionada ao aumento da concentração de átomos de oxigênio na composição da mistura o que melhora também a sua combustão.

5.5.2 Vazão dos gases

Na Figura 5.5 estão ilustrados os valores aproximados da vazão dos gases de exaustão para os combustíveis testados no motor.

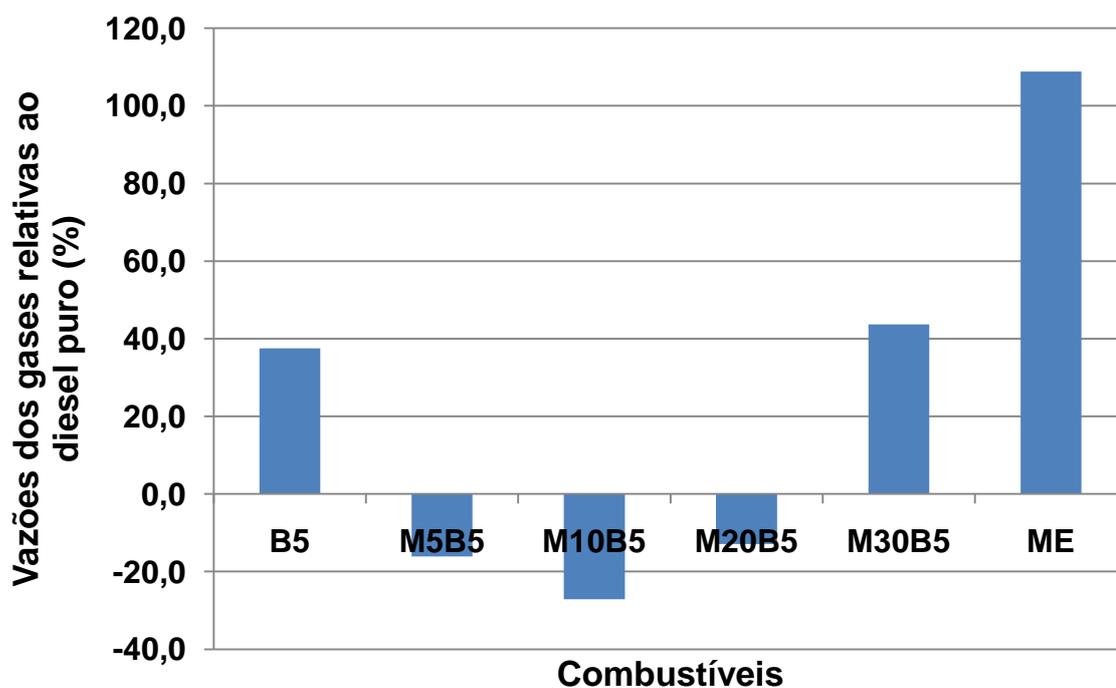


Figura 5.5: Vazão dos gases de exaustão dos combustíveis B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro.

Analisando os dados ilustrados na Figura 5.5, observa-se que menores vazões de gás foram para as misturas de M5B5, M10B5 e M20B5, e que maiores vazões de gases são observadas para o B5, M30B5 e MEs puras, estando, portanto relacionado ao consumo que foram maiores para estes combustíveis testados no motor diesel, sendo que todos os valores de vazão ficaram entre 33 e 97 L . h⁻¹.

5.5.3 Emissão de gases de combustão em relação ao diesel puro.

A Tabela 5.6 Mostra os valores de concentrações volumétricas de monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x) emitidos na queima do diesel, B5, misturas de B5 com ME e ME puras.

Tabela 5.6: Emissões do diesel, B5, misturas de B5 com ME e ME puras.

Combustíveis	Emissões gasosas		
	CO (ppm)	CO ₂ (%)	NO _x (ppm)
Diesel puro	343	3,35	86,17
B5	301,33	3,61	96,10
M5B5	282,67	3,73	110,20
M10B5	322,33	3,59	88,40
M20B5	472	3,54	63,9
M30B5	512,67	3,51	58,83
ME	1038,67	3,55	27,87

A partir dos valores das concentrações volumétricas, foram ilustrados os gráficos da variação das emissões de CO, CO₂ e NO_x em relação ao diesel puro.

Na Figura 5.6 está ilustrado o gráfico da emissão de monóxido de carbono (CO) para o B5, ME e suas misturas relativas ao diesel puro.

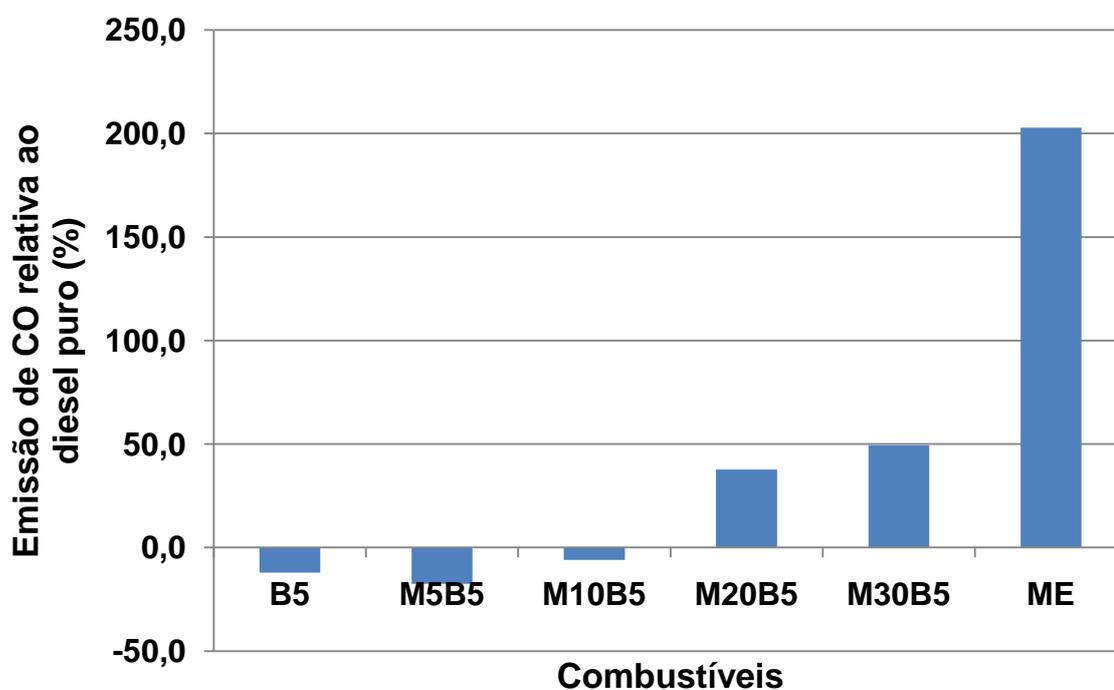


Figura 5.6: Emissões de CO para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro.

A partir dos dados das emissões de CO ilustrado na Figura 5.6, observa-se que a emissão desse gás aumenta a partir da adição de 20 % de ME na mistura, sendo bastante elevado na queima da ME. Esse resultado indica que a razão combustível/ar não foi adequada para a queima das misturas ME20B5, ME30B5 e para a ME, assim como para o consumo, o menor poder calorífico também pode ter influenciado, originando a formação de uma mistura pobre em O₂ na câmara de combustão, para o qual a quantidade de oxigênio disponível não foi suficiente para favorecer uma combustão completa, elevando consideravelmente o teor de CO emitido. Resultados semelhantes foram encontrados por Qi e Colaboradores (2009) quando compararam as emissões de CO para ME de etanol com biodiesel e água em relação ao biodiesel puro em diferentes cargas do motor.

Isso justifica que o motor precisa ser ajustado para operar com ME pura e misturas de 20% ou mais de ME, de modo que a combustão resulte em redução das emissões de CO em comparação com o diesel.

A Figura 5.7 mostra as emissões de gás carbônico (CO₂) para o B5, misturas M5B5, M20B5, M30B5 e ME relativas ao diesel puro.

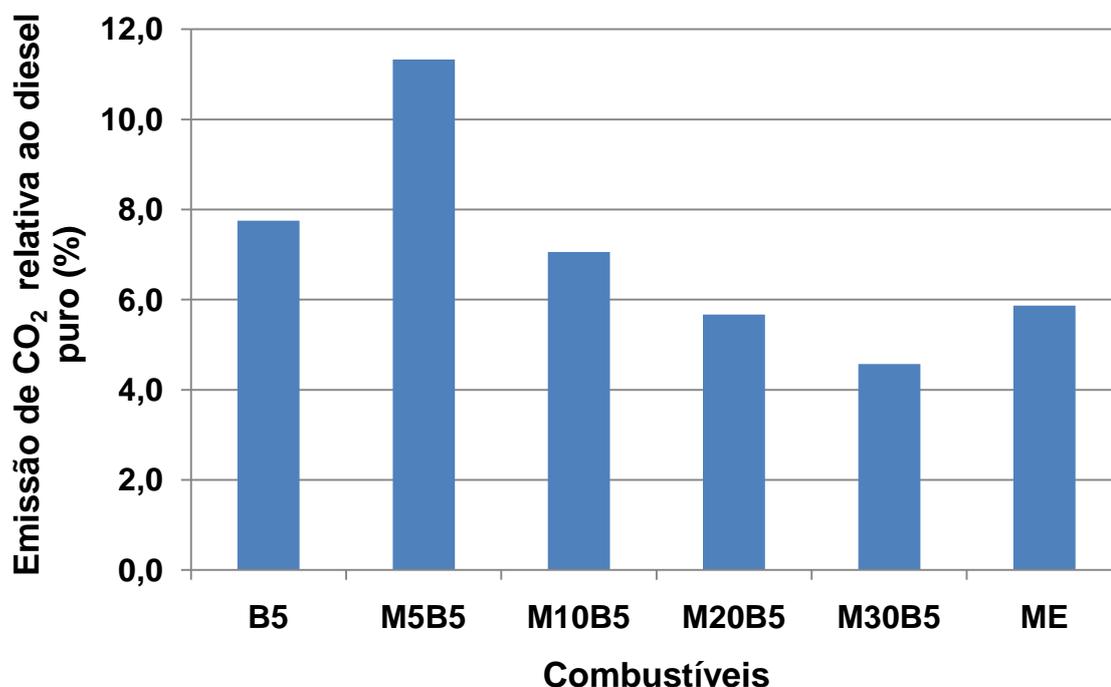


Figura 5.7: Emissões de CO₂ para o B5, ME e suas misturas relativas ao diesel puro.

Diante dos resultados da Figura 5.7, verifica-se que a emissão de CO_2 diminui em relação ao B5 a partir da adição de 10 % de ME ao B5, embora apresentasse um aumento significativo na mistura ME5B5 e voltando a apresentar um ligeiro aumento na ME pura, assim como na variação da emissão de CO (Figura 5,7). Porém, os níveis de emissões de CO_2 foram todos maiores que o diesel puro favorecendo uma combustão melhorada, porém vale ressaltar que a razão combustível/oxigênio ainda foi pouca pela elevada emissão de CO, e devido ao maior teor de oxigênio na composição do B5, ME pura e misturas em relação ao diesel, faz com que o nível de emissão de CO_2 seja maior.

Na Figura 5.8 estão ilustrados os valores das emissões de NO_x para os diferentes combustíveis testados no motor.

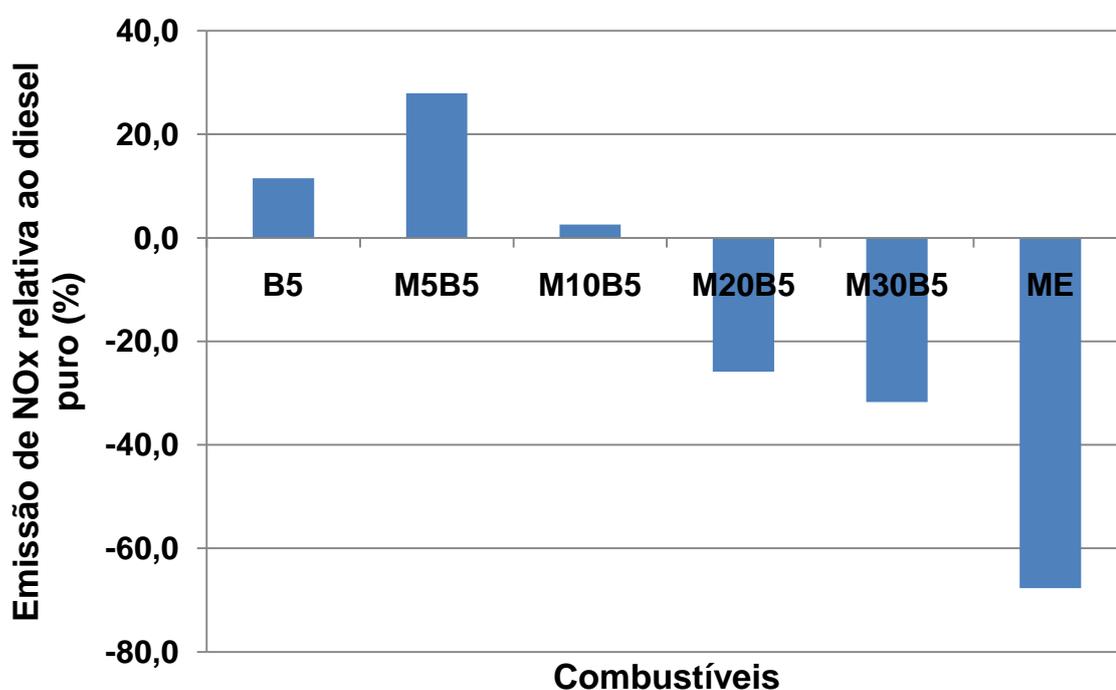


Figura 5.8: Emissões de NO_x para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro.

De acordo com os dados expostos na Figura 5.8, observa-se que os valores referentes às emissões de NO_x foram superiores para o B5, M5B5 e M10B5 em relação ao diesel puro e inferiores para M20B5, M30B5 e ME. Portanto, a adição de ME ao diesel contribui significativamente para redução das emissões dos NO_x , a maior redução foi observada para ME pura e apenas a mistura M5B5 apresentou

nível de emissão maior que o diesel comercializado atualmente (B5). Sendo assim, o uso desses sistemas como combustível é ambientalmente viável, pois minimizam a emissão de gases tóxicos na atmosfera.

Bhattacharya *et al.* (2006) realizaram trabalhos de testes de microemulsões de diesel, álcool, acetato de etila como surfactante e diesel em um motor de combustão interna. Os resultados foram comparados com as emissões do diesel puro, mostrando redução nos índices das emissões dos NO_x para microemulsões, que segundo os pesquisadores é devido a presença da água, etanol e acetato de etila nas microemulsões. O presente trabalho também apresentou redução nesses índices que pode estar relacionado ao álcool hidratado e óleo fúsel usado na obtenção das ME.

Capítulo 6

Conclusão

A obtenção das microemulsões empregando o óleo de babaçu e álcool hidratado é possível, porém podem ser obtidos sistemas com aspecto leitoso e instável que necessitam de maior quantidade de tensoativo.

Por meio da realização dos testes físico-químicos com os sistemas microemulsionados, observou-se que as ME constituíram uma alternativa para substituição parcial de óleo diesel como combustível.

Através dos combustíveis testados no motor verificou-se que os maiores consumos de combustíveis foram para a ME pura e o B5 em relação as suas misturas. Porém, esses resultados não inviabilizam o uso das ME e suas misturas, considerando que os motores do ciclo diesel precisam ser regulados para operarem com esses combustíveis.

Os níveis de emissão dos gases produzidos pelo motor diesel na queima de combustíveis a base de ME, apresentaram menores concentrações de CO₂ em relação ao diesel mineral puro, B5, M10B5 e maiores concentrações para as misturas de M20B5 e M30B5. As concentrações de CO para as ME foram maiores que o B5 e suas misturas, refletindo uma combustão incompleta. Ocorreu uma significativa redução dos valores das emissões de NO_x para as ME e suas misturas com diesel, quando comparado ao B5. Observou-se um aumento no consumo das ME no motor diesel e maiores concentrações de CO, isso é justificado pela não realização de ajustes no motor diesel e pela presença do álcool na composição das misturas.

As propriedades dos óleos vegetais variam com a preparação de sistemas microemulsionados a partir de uma emulsão composta por óleo de babaçu e álcool hidratado, estabilizada por um tensoativo como o óleo fúsel; deixando as propriedades do sistema próximas às do diesel e atendendo as recomendações dos órgãos fiscalizadores. Portanto, as microemulsões são consideradas alternativas viáveis para serem usadas em um motor do ciclo diesel, quando puras ou misturadas ao diesel, devido a redução das emissões de CO₂ e NO_x.

Referências

ABOOFAZELI, R.; PATEL N.; THOMAS M.; LAWRENCE M. J. **Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. IV. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water-lecithin-oil and cosurfactant.** The influence of oil. *Int J. Pharm.* v. 125. p. 107-116, 1995.

AGARWAL, D.; KUMAR, L.; AGARWAL, A. K. **Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine.** *Renewable energy.* v. 33 p. 1147–1156, 2008.

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

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/?pg=13660&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1282596119216>>. Acessado em: 20 de Jun. 2010.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) - Consumo aparente de combustíveis cresceu 0,3% na comparação entre 2008 e 2009. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/?pg=30451&m=diesel&t1=&t2=diesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1282166182110>>. Acessado em: 18 de ago. 2010.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – Consumo de combustíveis cresceu 2,7% na comparação entre 2008 e 2009. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/?pg=7577&m=consumo%20de%20diesel&t1=&t2=consumo%20de%20diesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1282596801946>>. Acessado em: 30 de mai. 2010.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) - Produção Nacional de derivados de petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=30451&m=diesel&t1=&t2=diesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1282166182110>>. Acessado em: 18 de ago. 2010.

ALVES, F. M.; TEXEIRA, N. T.; Óleo Fúsel no Desenvolvimento de Mudanças de Plantas Nativas. Rev. Brasileira de Agroecologia. n. 02, v. 04, p. 331-334, 2009.

BARRETO, E. J. F.; PINHO, J. T.; TIAGO, G. L.; RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M.; GONZALEZ, W. A. Tecnologias de Energias Renováveis. p.156, 1ª edição. Brasília-DF, nov. 2008.

BENAZZI, T. L. Estudo do comportamento de fases de sistemas contendo glicerol e óleo de oliva em propano na presença de surfactante. Erechim: URI, 2005. 94 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2005.

BHARGAVA, H.N.; NARURKAR, A.; LIEB, L.M. **Using microemulsions for drug delivery**. Pharm. Technol., Duluth, v.3, p. 46-54, 1987.

BHATTACHARYA, T. K.; CHANDRA, R.; MISHRA, T. N. **Performance Characteristics of a Stationary Constant Speed Compression Ignition Engine on Alcohol-Diesel Microemulsions**. The CIGR Ejournal. Manuscript EE 04 002. v. 3, 2006.

BIOCOMBUSTÍVEIS: O que você precisa saber sobre este novo mercado. p. 55, 2ª edição. PETROBRAS, 2008.

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

BIONDI, A., MONTEIRO, M., GLASS, V. “O Brasil dos Agrocombustíveis – Impactos das Lavouras sobre a Terra, o Meio e a Sociedade - Palmáceas, Algodão, Milho e Pinhão Manso”. ONG Reporter Brasil, 2008.

BOONME, P.; KRAUEL, K.; GRAF, A.; RADES, T. JUNYAPRASERT AND V. B. JUNYAPRASERT. **Characterization of Microemulsion Structures in the Pseudoternary Phase Diagram of Isopropyl Palmitate/Water/Brij 97:1-Butanol**. AAPS PharmSciTech. n° 45, 2006.

BRANDÃO, K. S. R. Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja (*Glicine sp*) e óleo de babaçu (*Orbignya martiniana*). 107 p. Monografia (Graduação). Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, 2005.

CHAVES, J. B. P.; MACHADO, G. C.; ANTONIASSI, R. **Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu**. Rev. Ceres v. 53, n. 308, p.463-470, 2006.

CHAI, J. L.; GOA, Y. H.; ZHOA, K. S.; LI, G. Z.; ZHANG, G. Y. **Studies on the phase properties of Winsor I-III type microemulsions with dielectric relaxation spectroscopy**. Chinese Chemical Letters, v. 16, n. 9, p. 1263-1266, 2005.

CHANDRA, R.; KUMAR, R. **Fuel properties of some stable alcohol-diesel microemulsions for their use in compression ignition engines**. Energy & Fuels, v. 21, p. 3410–3414, 2007.

Codex Alimentarius. Codex **standard for named vegetable oils, Named Vegetable Oils**, CODEX STAN 210, v. 8 p. 11-24, 2001.

Conselho Nacional de Abastecimento – (CONAB). Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/344b55c90f6d37e3beca41418e5df0e5..pdf>>. Acessado em 16 de ago. 2010.

CONSTANTINIDES, P.P. **Lipid microemulsions for improving drug dissolution and oral absorption: physical and biopharmaceutical aspects.** Pharm. Res., Arlington, v.12, p.1561-1572, 1995.

CONSTANTINIDES, P. P.; SCARLAT, J. P.; LANCASTER, C.; MARCELLO, J.; MARKS, G.; ELLENS, H.; SMITH, P. L. **Formulation and intestinal absorption enhancement evaluation of water-in-oil microemulsions incorporating medium-chain glycerides**, pharmaceutical research, v. 11, nº 10, p. 1385-1390, 1994.

DANIELSSON I., LINDMAN B. **The definition of microemulsion.** Colloids Surf 1981; 3:391- 5.

DANTAS, N. C. D.; SILVA, A. C.; NETO, A. A. D. **New microemulsion systems using diesel and vegetable oils.** Fuel. v. 80. p. 75 – 81, 2000.

DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MOURA, M. C. P. A.; NETO, E. L. B.; FORTE, K. R.; LEITE, R. H. L. **Heavy metals extraction by microemulsions.** Water Research, nº 37. p. 2709–2717, 2003.

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

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) – Pub. 2009. Disponível em:<http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod_pai=2&op_page=294>. Acessado em: 13 de jul. de 2010.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) – Pub. 2010: Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2010/junho/4a-semana/embrapa-agroenergia-apresenta-balanco-energetico-do-etanol-celulosico/?searchterm=PRODUÇÃO%20DE%20ETANOL>>. Acessado em: 02 de ago. 2010.

FANUN, M. **Conductivity, viscosity, NMR and diclofenac solubilization capacity studies of mixed nonionic surfactants microemulsions.** Journal of Molecular Liquids. v. 135, p. 5 – 13, 2007.

FERNANDES, M. R. Desenvolvimento de um novo combustível microemulsionado base-diesel. Dissertação (Mestrado), p. 70. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2005.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C., SILVA JÚNIOR, A. A. da; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. de. **Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos,** Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 41, n. 03, p. 301-313, 2005.

FORMARIZ, T.P.; WANCZINSKI, B.J.; JÚNIOR-SILVA, A.A.; SCARPA, M.V.; OLIVEIRA, A.G. **Biotecnologia de sistemas coloidais aplicável na otimização do efeito terapêutico de fármacos usados no tratamento do câncer.** Infarma, Brasília, v.16, n.1, p.44-57, 2004.

FU, C.; ZHOU, H.; WU, H.; CHEN, J.; KUANG, Y. **Research on electrochemical properties of nonaqueous ionic liquid microemulsions.** Colloid Polym Science, v. 286, p. 1499–1504, 2008.

GARCIA, V. Subproduto da destilaria de óleo fúsel: Caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial. Dissertação – Mestrado. Escola de Engenharia Mauá, p. 98. São Caetano do Sul-SP, 2007.

HO, H.; HSIAO, C.C.; SHEU, M.T. **Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs.** J. Pharm. Sci., Washington, v.85, p.138-143, 1996.

INOUE, G. H. Uso de óleo vegetal em um motor estacionário do ciclo diesel. Tese (Doutorado). p. 91. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. 2008.

- JÚNIOR, A. S. C.; FIALHO, S. L.; CARNEIRO, L. B.; ORÉFICE, F. **Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica.** Arq Bras Oftalmol, v. 66, p. 385-391, 2003.
- KAHLWEIT, M.; STREY, R.; HAASE, D. **How to study microemulsions.** J. Coll. Int. Sci, London, v.118, p.436-453, 1987.
- KLIER, J.; TUCKER, C.J.; KALANTAR, T.H.; GREEN, D.P. **Properties and applications of Microemulsions.** Adv. Mater, v. 12, p. 1751 -1757, Dez. 2000.
- KUMAR, P.; MITTAL, K.L. Handbook of Microemulsion Science and Technology. New York: Marcel Dekker, Inc. 1999.
- LAWRENCE, M. J.; RESS, G. D.; **Microemulsion-based media as novel drug delivery systems.** Advanced Drug Delivery Reviews. v. 45 p. 89–121, 2000.
- LEITE, M. F. Desenvolvimento e caracterização de microemulsões contendo extrato e óleo essencial de *Baccharis dracunculifolia* para enxaguatório bucal. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, p.166. Ribeirão Preto-SP, 2009.
- LIF, A.; STARKA, M.; NYDÉNA, M.; HOLMBERG, K. **Fuel emulsions and microemulsions based on Fischer–Tropsch diesel.** Rev. Colloids and Surfaces A: v. 354. p. 91– 98, 2010.
- LIF, A.; HOLMBERG, K. **Water-in-diesel emulsions and related systems.** Advances in Colloid and Interface Science, v.123, p. 231- 239, 2006.
- LIM, T. H.; THAM, M. P.; LIU, Z.; HONG, L.; GUO, B. **Nano-structured proton exchange membranes molded by polymerizing bi-continuous microemulsion.** Journal of Membrane Science, v. 290, p. 146–152, 2007.

MARTINIANO, L. C. Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução. Tese (Doutorado), 105 p. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2009.

MAZIERO, J. V. G.; CORRÊA, I. M.; TRIELLI, M. A.; BERNARDI, J. A. D'AGOSTINI, M. F. Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol como combustível. Engenharia na Agricultura, v.14, n.4, p. 287-292, Viçosa-MG, 2006

MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S. **Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements.** J. Braz. Chem. Soc. v. 14, nº. 4, p. 628-636, 2003.

MENDONÇA, C. R. B. Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo em meios não-aquosos. Tese (Doutorado). 206 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2005.

Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/PAGE/MAPA/ESTATISTICAS/PRODUCAO/06-PROD.%20BR%20ETANOL_0.PDF> Acessado em 03 de Ago. 2010.

Ministério de Minas e Energias (MME). Disponível em:< http://www.mme.gov.br/mme/noticias/destaque_foto/destaque_0066.html> Acessado em 16 de ago. 2010.

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

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. **Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos.** *Quim. Nova*, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004.

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.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. **Uses and applications of microemulsions.** *Current Science*, v. 80, n. 8, 25 APRIL 2001.

PEGADO, R. M. Estudo das Propriedades de Físico-Químicas de Biocombustíveis Microemulsionados. Dissertação (Mestrado), 89 p. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2008.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. **Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel.** *Quim. Nova*, v. 24, nº 1, p. 10-12, 2001.

POLIZELLI, M. A. Estudo da Formação de Microemulsões em Misturas de Surfactante/Água/Óleos Vegetais e Interação Com Vitaminas e Sais. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto-SP, 2007.

QI, D. H.; CHEN, H.; MATTHEWS, R. D.; BIAN, Y. ZH. **Combustion and emission characteristics of ethanol–biodiesel–watermicro-emulsions used in a direct injection compression ignition engine.** *Fuel*, v. 89, p. 958-964, 2009.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V. E SCHUCHARDT, U. **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** *Quim. Nova*, v. 30, n. 05, p. 1374-1380, 2007.

ROSSETI, F.C. Microemulsões como sistema de liberação cutânea para zinco ftalocianina tetrassulfonada na terapia fotodinâmica do câncer de pele. 104p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Universidade São Paulo, Ribeirão Preto-SP, 2006.

SCHWAB, A. W. ; *et al.* **Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with 1-butanol surfactant as alternative fuel for diesel engines.** United States Patent. Patente n° 4, 526,589; 1985.

SCHULMAN, J. H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L. M. **Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy.** Journal of Physical Chemistry, v. 63, p. 1677-1680, 2002.

SHAH, D. O., **Micelles, microemulsions, and monolayers. Science and technology.** Marcel Dekker. New York, 1998.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. **Administração oral de peptídios e proteínas: III. Aplicação à insulina.** Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 38, n. 2, p. 125-140, 2002.

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C. SANTOS, J. C. **Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas.** acta amazônica, v. 39, n. 02, p. 383 - 388, 2009.

TEIXEIRA, M. A. **Babassu: a new approach for an ancient Brazilian biomass.** Biomass and Bioenergy, v. 32, p. 857-864, 2008.

VANDAMME, TH. F. **Microemulsions as ocular drug delivery systems: recent developments and future challenges.** Progress in Retinal and Eye Research, v. 21, p. 15-34, 2002.

ZANIN, S. M. W.; MIGUEL, M. D; CHIMELLI, M.; DALMAZ, A. C. **Parâmetros físico-químicos no estudo da estabilidade das emulsões**. Rev. Visão Acadêmica v. 2. p. 47-58, Curitiba-PR, dez. 2001.