

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

**FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS EM
SISTEMAS MICROEMULSIONADOS EMPREGANDO
ÓLEOS VEGETAIS E DERIVADOS**

Maira Silva Ferreira

**São Luís
2006**

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

FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS EM SISTEMAS
MICROEMULSIONADOS EMPREGANDO
ÓLEOS VEGETAIS E DERIVADOS

Maira Silva Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos
Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

São Luís

2006

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Manoel Ferreira e Santana Batista Silva que são referências na minha vida e que sempre fizeram de tudo para eu realizar os meus sonhos, pelo amor incondicional dedicado a mim, pelo estímulo, compreensão, carinho, afeto, pela vida...

A minha irmã, Ericka e em especial ao meu irmão Bruno pelo apoio, pelas brincadeiras, sorrisos, carinhos, que foram fundamentais para eu continuar os estudos.

As minhas primas-irmãs Jovania e Luizana Ribeiro, pelo companheirismo.

A minha babá Firmina Mendonça - "minha", por sempre me apoiar, mesmo distante.

AGRADECIMENTOS

Escrever este agradecimento é para mim como se fosse uma despedida, pois mais uma etapa insubstituível da minha vida acadêmica acaba de ser concluída, e restarão apenas conhecimentos, experiências, lembranças... Ao mesmo tempo vou lembrando de pessoas que fizeram e fazem parte da minha vida, de momentos alegres, tristes, aflitos, momentos que não voltam mais... Por isso estas palavras são muito importantes, pois através delas agradeço por escrito às pessoas que me ajudaram e me motivaram para eu conseguir mais esta realização.

Agradeço primeiramente a Deus, por Ele tudo foi feito e sem Ele nada teria conseguido e à Maria, que me cobriu com seu manto de amor e de paz sempre que precisei.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos, meu especial agradecimento pela oportunidade de ser sua primeira aluna de iniciação científica na UFMA, e por ter me orientado durante esses quatro anos de iniciação/mestrado, obrigada pela atenção, amizade, disponibilidade e orientação nos estudos.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva pela orientação, apoio, incentivo e estímulo, e ao Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg, mais nova referência de pesquisador e orientador. Obrigada pela ajuda na conclusão deste trabalho.

Aos Professores do Laboratório de Pesquisas em Química Inorgânica e Analítica, em especial ao Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra e ao Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva, pelas palavras de incentivo, por serem modelo de profissionalismo e dedicação ao trabalho.

A minha amiga-irmã Maria do Socorro Evangelista Garreto, pela amizade, lealdade, companheirismo e compreensão. Obrigada pelas noites de conversa, brincadeiras, sorrisos, choros e confidências.

A Aline Leônidas, Yamara Sâmea, e em especial a Wilney Santos pela amizade, sinceridade e lealdade. Pelas palavras de incentivo, pelo abraço amigo, pelo sorriso alegre... Sem vocês não teria chegado aqui.

As amigadas que conquistei na UFMA, em especial a Ana Amélia, Raquel, Luiz Carlos, Geraldino, Lyzette, Janieyde, Assunção, Regina, Kianny e aos muitos outros colegas,

pelo companheirismo durante todos estes anos de vida acadêmica, e a Janaina, mais nova conquista de amizade.

Aos laboratórios LPQIA, LAPQAP e ao Laboratório de Óleos da ALUMAR,

A CAPES pela bolsa de estudos concedida durante o decorrer do curso.

À Universidade Federal do Maranhão, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química, e ao Laboratório de Pesquisas em Química Inorgânica e Analítica - LPQIA.

Pedras no caminho?... Guardo todas!

Um dia vou construir um castelo.

Fernando Pessoa

RESUMO

O emprego de óleos vegetais como combustível apresenta vantagens frente aos derivados de petróleo, principalmente por ser uma fonte de energia renovável e sua queima gera quantidades mínimas de gases tóxicos, reduzindo conseqüentemente as emissões na atmosfera. Algumas desvantagens tornaram o uso desta matéria-prima imprópria em motores a diesel, tais como sua alta viscosidade e baixa volatilidade. Alternativas para contornar tais problemas vêm sendo realizadas, como, por exemplo, o uso de processos de transesterificação e pirólise do óleo vegetal e sua microemulsificação. Microemulsões constituem sistemas isotrópicos formados por misturas de uma fase orgânica e uma fase inorgânica e, como combustíveis possuem vantagens relacionadas com a utilização de fontes renováveis, a diminuição da viscosidade e a redução na fuligem com conseqüente diminuição da emissão de gases. O objetivo deste trabalho foi de formular e desenvolver combustíveis em sistemas microemulsionados utilizando matéria-prima do Estado do Maranhão (óleos vegetais e derivados). Nas microemulsões avaliadas mostrou-se que propriedades como viscosidade, massa específica, corrosividade, dentre outras, variam com a composição da microemulsão, particularmente, viscosidades menores são obtidas com maiores teores de água. Com o emprego de biomassa produzida no Estado do Maranhão, tais como, óleo de babaçu e soja, sabão de coco babaçu, e biodiesel de babaçu e soja, foi possível a obtenção de microemulsões com potencial para atender os requisitos de utilização como combustível. Os resultados mostraram, em princípio, que todos os sistemas podem vir a atender as especificações de uso como combustíveis e que a microemulsão constituída de água/biodiesel de babaçu etílico/sabão de coco babaçu/etanol na razão C/T=10, apresentou-se como melhor sistema, por ter uma viscosidade e corrosividade ao cobre, próxima do limite aceitável para diesel, e ainda não apresentar traços de enxofre, e ter uma combustão completa, ou seja, não produzindo resíduos após degradação térmica.

Palavras-chave: combustível, microemulsões, biodiesel, sabão de coco babaçu.

ABSTRACT

The use of vegetal oils as fuels presents advantages with respect to oil derivatives, mainly for being a renewable energy source and for not generating toxic gases during the burning, consequently reducing the emission of noxious gases into the atmosphere. Some disadvantages, such as its high viscosity and low volatileness, had turned improper the use of this raw material in diesel engines. As to remedy such problems, alternatives like transesterification processes, pyrolysis and micro-emulsion of the vegetal oils are being performed. Micro-emulsions are isotropic systems formed by mixtures of organic and inorganic phases and, as fuels, they present advantages related with the use of renewable sources, the reduction of viscosity and soot, with consequent reduction of gas emissions. The aim of this work was to formulate and to develop fuels in microemulsioned systems with raw material (vegetal oils and derivatives) original from the State of the Maranhão. In the assessed microemulsions, it was shown that properties such as viscosity, specific mass, corrosivity, amongst others, vary in accordance with the microemulsion composition, in particular, lesser viscosities are obtained with bigger water contents. By using biomass produced in the State of the Maranhão, such as babaçu and soy oils, babaçu-nut soap and biodiesel produced from babaçu and soy, it was possible to obtain a micro-emulsion able to attain the potential to attend the requirements for its use as fuel. Preliminary results showed that all systems can attend the specifications for their use as combustibles, and that the microemulsion consisting of water/biodiesel from babaçu-nut ethyl/soup babaçu/ethyl alcohol at C/T=10 ratio, appeared as the best system, once it presented viscosity and corrosivity with respect to copper close to the acceptable limit for diesel, still not presenting sulphur traces, besides showing complete combustion, i.e., not producing residues after thermal degradation.

Keywords: fules, micro-emulsions, biodiesel, babaçu-nut soup

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel.* _____ 11
- Figura 2: Tipos de microemulsão (a) microemulsão óleo em água - O/A e (b) microemulsão água em óleo - A/O.*
_____ 15
- Figura 3: Representação esquemática diagrama de microemulsões da mistura genérica de água-óleo-surfatante mostrando a classificação de Winsor e as prováveis estruturas internas. L_1 , uma única fase, região de microemulsão (O/A); L_2 , microemulsão (A/O); e D cristal líquido. (Paul e Moulink, 2001).* _____ 16
- Figura 4: Construção do diagrama de fases* _____ 21
- Figura 5: Diagrama de fases para o sistema água destilada/n-hexano/SDS/butanol. Temperatura 28 ± 1 °C.* _____ 26
- Figura 6: Construção do triângulo ABC na região de microemulsão* _____ 28
- Figura 7: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu etílico/sabão de coco babaçu e os álcoois, etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.* _____ 36
- Figura 8: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu metílico/sabão de coco babaçu e os álcoois, etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.* _____ 38
- Figura 9: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de soja etílico/sabão de coco babaçu e os álcoois, etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.* _____ 39
- Figura 10: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de soja metílico/sabão de coco babaçu e os álcoois, etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.* _____ 39
- Figura 11: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/sabão de coco babaçu/álcool (butílico ou terc-butílico)/óleo de soja ou biodiesel de soja (etílico ou metílico). Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.* _____ 42
- Figura 12: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu etílico/sabão de coco babaçu/álcool butílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.* _____ 45

-
- Figura 13: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu etílico/sabão de coco babaçu/álcool terc-butílico. Temperatura ambiente $28\pm 1^{\circ}\text{C}$. _____ 46
- Figura 14: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu metílico/sabão de coco babaçu/álcool butílico. Temperatura ambiente $28\pm 1^{\circ}\text{C}$. _____ 46
- Figura 15: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu metílico/sabão de coco babaçu/álcool terc-butílico. Temperatura ambiente $28\pm 1^{\circ}\text{C}$. _____ 47
- Figura 16: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de soja etílico/sabão de coco babaçu/álcool butílico. Temperatura ambiente $28\pm 1^{\circ}\text{C}$. _____ 47
- Figura 17: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de soja metílico/sabão de coco babaçu/álcool butílico. Temperatura ambiente $28\pm 1^{\circ}\text{C}$. _____ 48
- Figura 18: Curva TG/DTG da amostra 1 composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol. Porcentagem de água: 29,01%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 55
- Figura 19: Curva DSC da amostra 1 composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 29,01%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 56
- Figura 20: Curva TG/DTG da amostra 2 composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 39,96%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 57
- Figura 21: Curva DSC da amostra 2 composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 39,96%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 58
- Figura 22: Curva TG/DTG da amostra 3 composta de água/BSM/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 28,65%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 59
- Figura 23: Curva DSC da amostra 3 composta de água/BSM/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 28,65%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 60
- Figura 24: Curva TG/DTG da amostra 4 composta de água/BSM/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 36,68%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 61
- Figura 25: Curva DSC da amostra 4 composta de água/BSM/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 36,68%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 62
- Figura 26: Curva TG/DTG da amostra 5 (fase superior) composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10,0. Porcentagem de água: 28,25%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 63
- Figura 27: Curva DSC da amostra 5 (fase superior) composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10,0. Porcentagem de água: 28,25%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 64

-
- Figura 28: Curva TG/DTG da amostra 6 (fase inferior) composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10,0. Porcentagem de água: 28,25%. Temperatura avaliada 20-800°C. _____ 65*
- Figura 29: Curva TG/DTG do biodiesel de babaçu etílico (Santos et al., 2005). _____ 66*
- Figura 30: Curva DSC da amostra 6 (fase inferior) composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10,0. Porcentagem de água: 28,25%. Temperatura avaliada 20-700°C. _____ 67*

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Reservas de petróleo e gás natural no mundo (ANP,1999) e carvão mineral (Olade,1994) no mundo. 7*
- Tabela 2: Composição da microemulsão SDS/butanol/hexano/água e valores dos parâmetros viscosidade cinemática, densidade e teor de enxofre. _____ 30*
- Tabela 3: Desempenho dos álcoois etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico, como co-surfatantes para os sistemas constituídos de água, sabão de coco babaçu e biodiesel de babaçu etílico (BBE), biodiesel de babaçu metílico (BBM), biodiesel de soja etílico (BSE) e biodiesel de soja metílico (BSM). Temperatura ambiente $28\pm 1^{\circ}\text{C}$. _____ 40*
- Tabela 4: Volume máximo de microemulsão para os óleos de soja e babaçu, utilizando como co-surfatante os álcoois butílico e terc-butílico na faixa de razão C/T de 1 a 8. Temperatura ambiente $28\pm 1^{\circ}\text{C}$. ____ 41*
- Tabela 5: Composição, constituintes e razão C/T das seis amostras selecionadas para avaliação de parâmetros físico-químicos. _____ 50*
- Tabela 6: Análise de viscosidade, teor de enxofre, densidade, corrosão ao cobre, condutividade e poder calorífico para as seis amostras e para o diesel. Temperatura ambiente $28\pm 1^{\circ}\text{C}$. _____ 51*
- Tabela 7: Percentagem residual das amostras de microemulsão obtida a partir da análise termogravimétrica (curva TG). _____ 64*

SUMÁRIO

RESUMO	i
---------------	----------

ABSTRACT	ii
-----------------	-----------

LISTA DE FIGURAS	iii
-------------------------	------------

LISTA DE TABELAS	vi
-------------------------	-----------

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO	2
---------------------	----------

1.1 OBJETIVO	4
---------------------------	----------

<i>1.1.1</i> OBJETIVO GERAL.....	4
----------------------------------	---

<i>1.1.2</i> OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
---	---

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DA LITERATURA	5
--------------------------------	----------

2.1 COMBUSTÍVEL	5
------------------------------	----------

<i>2.1.1</i> CLASSIFICAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS.....	5
--	---

<i>2.1.2</i> COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS.....	9
---	---

<i>2.1.2.1</i> Óleos vegetais.....	9
------------------------------------	---

<i>2.1.2.2</i> Biodiesel.....	10
-------------------------------	----

<i>2.1.2.3</i> Novos combustíveis em desenvolvimento.....	12
---	----

2.2 MICROEMULSÕES	13
--------------------------------	-----------

<i>2.2.1</i> DEFINIÇÃO.....	13
-----------------------------	----

<i>2.2.2</i> ESTRUTURA.....	14
-----------------------------	----

2.2.3	COMPOSIÇÃO.....	15
2.2.4	CARACTERIZAÇÃO.....	17
2.2.5	APLICAÇÕES.....	17
2.2.6	MICROEMULSÕES COMO COMBUSTÍVEL.....	18

CAPÍTULO III

3 PARTE EXPERIMENTAL **20**

3.1	CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE.....	20
3.2	SÍNTESE DO SABÃO DE COCO.....	21
3.3	PREPARO DAS MICROEMULSÕES E MEDIÇÃO DOS VOLUMES DAS FASES.....	22
3.4	ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.....	22
3.4.1	CORROSIVIDADE AO COBRE.....	23
3.4.2	TEOR DE ENXOFRE.....	23
3.4.3	DENSIDADE.....	23
3.4.4	VISCOSIDADE.....	24
3.4.5	CONDUTIVIDADE.....	24
3.4.6	PONTO DE FULGOR.....	24
3.4.7	PRESSÃO DE VAPOR.....	24
3.4.8	PODER CALORÍFICO.....	25
3.4.9	TEOR DE ÁGUA.....	25
3.5	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS E CALORIMÉTRICAS.....	25

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO **26**

4.1	IDENTIFICAÇÃO DAS REGIÕES NO DIAGRAMA DE FASES MODELO.....	26
-----	--	----

4.1.1	FORMULAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA ESTUDO DA VISCOSIDADE, DENSIDADE E TEOR DE ENXOFRE.....	29
4.2	IDENTIFICAÇÃO DA REGIÃO DE MICROEMULSÃO UTILIZANDO COMO SUFATANTE SABÕES DE COCO BABAÇU (COMERCIAL) NO SISTEMA ÓLEO DE BABAÇU/ÁGUA/ETANOL.....	32
4.3	FORMULAÇÃO DAS MICROEMULSÕES.....	33
4.3.1	ESCOLHA DO SURFATANTE.....	34
4.3.2	AVALIAÇÃO DA RAZÃO C/T, NATUREZA DO ÓLEO E NATUREZA DO ÁLCOOL SOBRE O VOLUME DAS MICROEMULSÕES.....	35
4.3.3	TEOR DE ÁGUA.....	44
4.4	AVALIAÇÃO DAS MICROEMULSÕES.....	48
4.4.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	51
4.4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMÉTRICA.....	54

CAPÍTULO V

5	<u>CONCLUSÃO</u>	68
----------	-------------------------	-----------

CAPÍTULO VI

6	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	70
----------	--	-----------

ANEXO		76
--------------	--	-----------

1 INTRODUÇÃO

Combustível é uma substância oxidável (sólida, líquida ou gasosa) que, em determinadas condições de pressão e temperatura, combina-se com o oxigênio (carburente) e inflama-se, gerando calor. Os combustíveis podem ser classificados de acordo com sua origem, método de obtenção e estado físico. E apresenta propriedades comuns a todos os combustíveis e outras específicas, de acordo com a sua classificação.

Os combustíveis fósseis, que compreendem os derivados de petróleo, são os combustíveis mais utilizados em todo o mundo, principalmente devido ao crescimento industrial, bem como do setor automobilístico e motorizado (Ramadhas *et al.*, 2004).

A grande valorização do petróleo, a certeza de que esta é uma reserva limitada, a dependência dos países menos desenvolvidos a este tipo de matéria-prima, a contribuição para o aquecimento do clima global devido à queima de seus derivados, entre outras desvantagens, faz com que pesquisas sejam desenvolvidas com o objetivo de utilizar como combustível matéria-prima renovável e produtos alternativos de menor valor econômico que possibilitem o crescimento dos países e ofereçam vantagens para todo o mundo.

Tem-se o conhecimento de que várias formas de substituir os combustíveis derivados do petróleo vêm sendo desenvolvidas e utilizadas, pode-se citar como exemplos o gás natural veicular, os motores elétricos, sistemas híbridos e os biocombustíveis (óleos vegetais).

Os óleos vegetais *in natura* foram utilizados como substituto aos derivados de petróleo, em tempos de crise. Sabe-se que o primeiro a utilizar esta matéria-prima como combustível foi Rodolphe Diesel, o inventor do motor a diesel. No começo do século 20, Rodolphe, utilizou como combustível em um motor a diesel o óleo de amendoim (Bhattacharyya e Reddy, 1994; Dantas *et al.*, 2001; Çentinkaya *et al.*, 2001; Demirbaş, 2003; Ramadhas *et al.*, 2004; Stavarache *et al.*, 2005; May *et al.*, 2005).

A utilização de óleos vegetais como combustível apresenta vantagens por ser uma fonte renovável e por sua queima não apresentar riscos ao meio ambiente, visto que não há emissões de gases nocivos, dentre outras. Uma limitação apresentada ao se empregar óleos vegetais em motores a diesel está relacionada à sua alta viscosidade e à falta de volatilidade (Fukuda *et al.*, 2001; Dantas *et al.*, 2001; Hanna e Ali, 1994; May *et al.*, 2005).

Devido às limitações concernentes ao emprego de óleos vegetais puros como combustível e tendo em vista as suas inúmeras vantagens, alternativas a fim de utilizar os óleos vegetais vêm sendo pesquisadas.

A mistura de óleos vegetais com combustíveis convencionais, processos químicos como transesterificação, pirólise e a microemulsificação podem ser utilizados como alternativas e ainda reduzem a viscosidade do óleo (Stavarache *et al.*, 2005; Ramadhas *et al.*, 2004; Fukuda, et al., 2001).

Sistemas microemulsionados surgem como um tipo de combustível alternativo visto que esta é uma forma de utilizar óleos vegetais. Como vantagens na utilização de microemulsões têm-se a diminuição da viscosidade, redução na fuligem com conseqüente diminuição da emissão de gases como óxidos de nitrogênio e

monóxido de carbono, a utilização de fontes renováveis, entre outras (Sjöblom *et al.*, 1996; Paul e Moulink, 2001; Fukuda, *et al.*, 2001).

Neste trabalho buscou-se desenvolver combustíveis microemulsionados, inicialmente empregando sistemas modelo visando uma descrição detalhada dos parâmetros que influenciam na formação das microemulsões e, posteriormente, empregando derivados da matéria-prima obtida no estado do Maranhão, como o biodiesel de babaçu e soja e os óleos vegetais de babaçu e soja. E para melhor compreensão foi desenvolvido em seis capítulos, incluindo esta introdução.

O capítulo II tem a proposta de apresentar alguns referenciais teóricos sobre a definição e classificação de combustíveis e microemulsões, e também as novas formas de combustíveis alternativos, principalmente no que se refere à formulação de combustíveis empregando sistemas microemulsionados.

No capítulo III encontra-se a descrição do procedimento experimental. Tal descrição mostrará, de modo resumido, análises de propriedades físico-químicas e as normas técnicas utilizadas, além das análises térmicas e calorimétricas.

Os resultados obtidos a partir da realização dos experimentos e a discussão dos mesmos encontram-se no capítulo IV. O capítulo V refere-se à conclusão desta pesquisa.

Por fim, será apresentado o capítulo VI com as referências bibliográficas utilizadas para produção e conclusão deste trabalho.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

Formular e desenvolver combustíveis em sistemas microemulsionados a partir de biomassa encontrada no estado do Maranhão, tipicamente, derivados do babaçu e da soja, com o objetivo de avaliar sistemas isotrópicos que atendam às especificações para emprego como combustíveis alternativos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- estudar a composição de matéria-ativa, fase orgânica e inorgânica na formação de microemulsões e sua representação através de diagramas de fases;
- avaliar os parâmetros que influenciam na formação e comportamento das microemulsões em sistemas modelo e nos sistemas selecionados para estudo;
- identificar o tipo de microemulsão (A/O ou O/A) formulada e avaliar as propriedades físicas dos potenciais combustíveis;
- estudar o comportamento das microemulsões quanto à sua estabilidade com relação ao tempo e mudança na temperatura em alguns sistemas selecionados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Combustível

Combustível é um produto utilizado com a finalidade de liberar energia na forma de calor e/ou luz a partir de sua queima. Pelo contato com o calor e um agente oxidante (geralmente o oxigênio do ar) sofre reações químicas liberando energia térmica (combustão). As reações químicas ocorrem em altas velocidades e com grande conversão de energia química em energia térmica (Teixeira, 2004).

2.1.1 Classificação dos combustíveis

Os combustíveis podem ser classificados de acordo com: (i) sua origem - fóssil, natural e nuclear; (ii) seu método de obtenção - combustível natural e combustíveis derivados; (iii) seu estado físico - sólido, líquido e gasoso. E possuem propriedades que podem ser identificadas em todos os tipos de combustível como exemplo, tem-se o calor de combustão e também propriedades que são determinadas em apenas certas espécies de combustível, pode-se citar, por exemplo, para o gás natural, a densidade relativa ao ar, o índice de Wobbe (relação entre o poder calorífico superior do gás natural e a raiz quadrada da sua densidade relativa ao ar) e a velocidade de chama.

A crescente industrialização fez com que o mundo tivesse interesse na exploração de todos os tipos de combustíveis em especial os de origem fóssil que incluem: o petróleo (derivados), o gás natural e o carvão mineral. São

chamados combustíveis fósseis porque são derivados dos remanescentes das plantas e animais.

O gás natural sob condições normais de temperatura e pressão, é uma mistura gasosa composta principalmente por hidrocarbonetos leves com um e dois átomos de carbono. Encontra-se no estado bruto quando é extraído das jazidas no subsolo, e pode apresentar-se associado, ou não, ao petróleo nestes reservatórios. Muitas vezes durante a sua obtenção é retirado vapor de água, poluentes na forma de sólidos particulados e gases, como sulfeto de hidrogênio (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e também o hélio (He).

O carvão mineral é uma substância rica em carbono, resultado de um processo geológico, em que milhares de anos substâncias orgânicas foram decompondo-se pela ação de microorganismos. A sua utilização necessita de métodos de controle ambiental, pois a sua combustão implica em fatores negativos para o meio ambiente como a emissão de fuligem, óxidos sulfurosos, metais tóxicos, entre outros. É a segunda fonte de energia primária mais utilizada em todo o mundo, logo depois do petróleo.

Petróleo pode ser definido, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, como todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e o condensado. Ao passar por um processo de separação física ou de transformação química o petróleo é fracionado, obtendo-se os derivados do petróleo como a gasolina, óleo diesel, óleos combustíveis, entre outros.

Segundo um estudo realizado em 1999 pela ANP e mostrado na Tabela 1, o petróleo, que é o tipo de combustível mais explorado em todo o mundo, pode ser consumido em 39 anos. Na Tabela 1 encontram-se os valores das reservas

mundiais dos combustíveis de origem fóssil e nos traz a informação de em quanto tempo estas reservas podem se esgotar.

Tabela 1: Reservas de petróleo e gás natural no mundo (ANP,1999) e carvão mineral (Olade,1994) no mundo.

Tipo de combustível	Reservas	Reservas/Consumo, anos
Petróleo (10^9 barris)	1053,1	39,0
Gás natural ($10^{12}m^3$)	146,4	63,7
Carvão Mineral (10^9 tons)	1039,2	236,0

Deve-se ressaltar que durante a queima o combustível fóssil libera energia e também provoca a emissão de gases poluentes. Outra desvantagem está relacionada ao fato de que esse tipo de combustível é uma reserva limitada e sua duração depende do consumo e da descoberta de novas jazidas, como demonstrado na Tabela 1.

Uma outra classificação de combustível, de acordo com sua origem, é o combustível nuclear que se caracteriza pelo seu alto conteúdo energético em relação aos combustíveis fósseis das usinas termelétricas convencionais, tendo como consequência, a minimização de problemas de abastecimento, transporte e armazenamento.

Na natureza encontra-se basicamente um elemento que pode ser utilizado na fissão nuclear em reatores, o urânio, que tem como principais isótopos: U235 e U238. Do total de urânio natural apenas 0,7% é U235, o único que sofre processo de fissão em reatores nucleares. A queima por fissão de 1 kg de urânio libera a mesma quantidade de energia calorífica que a combustão de, por exemplo, doze mil barris de petróleo (Cardoso, 2006).

O mercado de urânio no mundo vem atravessando uma queda de demanda, em virtude do fechamento de centrais nucleares aliado ao cancelamento de novas unidades nos Estados Unidos e na Europa (Teixeira, 2004).

O último tipo de combustível, segundo a sua origem, é o combustível natural ou biomassa, que engloba a matéria vegetal gerada através da fotossíntese e os seus derivados. Estes materiais contêm energia química provinda da transformação energética da radiação solar. Essa energia química pode ser liberada diretamente por combustão, ou convertida através de algum processo em outras fontes energéticas mais adequadas, para um fim qualquer desejado, tal como álcool e o carvão vegetal.

Quando se busca determinar a disponibilidade de biomassa energética em um país ou região, é importante considerar as restrições de ordem ecológica, econômica e tecnológica. As restrições ecológicas estão associadas à preservação do meio ambiente e da qualidade de vida. Quanto às limitações impostas pelos aspectos econômicos é necessário observar também se os custos de produção agrícola, adaptações dos equipamentos para o uso final, entre outros, são compatíveis com os benefícios energéticos e comparáveis com os demais combustíveis de uso corrente.

Finalmente, as restrições tecnológicas se devem à existência ou não de processos confiáveis e operações para conversão da biomassa em combustíveis de uso mais genérico.

Devido às limitações quanto à utilização de combustíveis fósseis, naturais e nucleares, o setor de combustíveis busca constantemente o desenvolvimento de novas matrizes energéticas investindo, conseqüentemente, em pesquisas com produtos alternativos.

2.1.2 Combustíveis alternativos

Os óleos vegetais representam uma alternativa real ao óleo diesel para uso em motores de combustão interna, automotivos e estacionários, sendo um recurso renovável de origem agrícola ou florestal. O óleo vegetal e seus derivados tornaram-se o foco principal de inúmeras pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de alternativas a substituição de combustíveis derivados do petróleo principalmente nos últimos 30 anos na qual a crise do petróleo teve destaque em todo o mundo. A sua importância bem como as suas vantagens ambientais, econômicas e sociais, serão apresentadas a seguir.

2.1.2.1 Óleos vegetais

Óleos vegetais e gorduras vegetais são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais. Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos, como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres, naturalmente presentes no óleo ou na gordura.

A utilização de óleos vegetais *in natura* em motores a diesel, teoricamente apresentaria um bom desempenho, pois estes óleos possuem um poder calorífico elevado e um alto índice de cetano. O seu emprego como combustível data do começo do século 20, quando o engenheiro alemão, inventor do motor a diesel Rodolphe Diesel, utilizou o óleo de amendoim como combustível em um de seus motores em uma exposição em Paris (Bhattacharyya e Reddy, 1994; Dantas *et al.*, 2001; Çentinkaya *et al.*, 2001; Demirbaş, 2003; Stavarache *et al.*, 2005; May *et al.*, 2005).

Óleos vegetais *in natura*, entretanto, apresentam limitações quando é utilizado em motores projetados para a queima do óleo diesel, pois ocasionam problemas como: grande depósito de carbono nos motores; entupimento dos filtros e bicos injetores; desgaste excessivo do motor; falha do óleo lubrificando do motor devido à polimerização, entre outros fatores, comprometendo a durabilidade e aumentando os custos com manutenção do motor (Ma e Hanna, 1999; Srivastava e Prasad, 2000; Fukuda *et al.*, 2001).

Essa constatação fez com que várias pesquisas mostrassem interesse na adaptação do motor para não apenas utilizar o óleo vegetal puro, como também melhorar o seu comportamento empregando o óleo de outra forma, como a utilização de misturas do óleo vegetal *in natura* com combustíveis convencionais, o uso dos produtos de pirólise dos triglicerídeos (semelhante ao craqueamento do petróleo) e finalmente a produção do biodiesel no qual se converte o triglicerídeo em mono-ésteres pelo processo de transesterificação (Ramadhas *et al.*, 2004).

2.1.2.2 Biodiesel

Um produto que tem recentemente merecido atenção é o chamado biodiesel, que é um combustível alternativo produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais (Gerpen, 2005). No Brasil o Projeto de Lei nº 526, de 27 de março de 2003 regulamenta o uso do combustível alternativo Biodiesel (Gomide, 2004).

Tecnicamente, o biodiesel é produzido através do processo de transesterificação (Ver Fig. 1) de um triglicerídeo (R_1 , R_2 e R_3 são hidrocarbonetos de cadeias longas) com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). O triglicerídeo (óleos e gorduras vegetais ou animais) reage com o álcool, na presença

de um catalisador ácido (HCl – ácido clorídrico) ou básico (NaOH - hidróxido de sódio) resultando em um éster metílico ou etílico (biodiesel), conforme o álcool utilizado, e a glicerina (Meirelles, 2003; Gerpen, 2005).

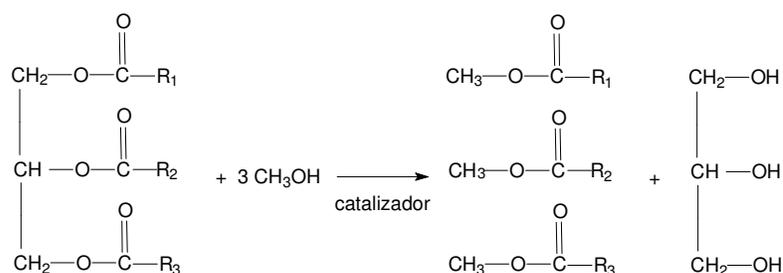


Figura 1: Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel.

Pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos o biodiesel foi definido como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal (Costa Neto *et al.*, 2000; Peres, 2004; Faria *et al.*, 2003; Gerpen, 2005). Sua utilização traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais.

Em termos ambientais o Biodiesel é altamente competitivo entre as alternativas para redução de poluição, pois não gera aumento nas emissões, visto que as oleaginosas absorvem o CO₂ enquanto crescem.

Como vantagens econômicas tem-se o surgimento de um novo mercado, a possibilidade da redução das importações de petróleo e diesel refinado, maior base tributária, agregação de valores às matérias primas (cultura de oleaginosas e cana de açúcar), entre outros.

O aproveitamento energético de óleos vegetais e a produção de biodiesel são também benéficos para a sociedade, pois gera postos de trabalho, especialmente no setor primário.

Podemos mencionar como desvantagens problemas na injeção do combustível ocasionada pela maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel mineral. E em alguns casos, estudos realizados na PETROBRAS S.A. identificaram alterações ocasionadas pelo biodiesel metílico, como a redução na potência do motor. Foi observado também como desvantagem o custo de produção do biodiesel em relação ao diesel mineral (Meirelles, 2003). É de extrema importância pesquisas que levem em consideração os diferentes tipos de oleaginosas que podem ser utilizadas e a viabilidade econômica, entre outros fatores importantes na obtenção do biodiesel.

2.1.2.3 Novos combustíveis em desenvolvimento

Estudos recentes dirigidos para o desenvolvimento de combustíveis alternativos, têm reforçado que as desvantagens apresentadas em alguns produtos estimulam um maior número de pesquisas na busca de substâncias que atendam às especificações desejadas.

De acordo com estudo feito no mercado automobilístico o número de veículos no mundo passará de 800 milhões para dois bilhões até 2050. Como os combustíveis mais utilizados atualmente são derivados do petróleo e esta é uma reserva limitada, os combustíveis alternativos estão sendo desenvolvidos em todo o mundo. Nos Estados Unidos, Europa e Japão, alguns modelos de carros movidos a combustíveis alternativos estão sendo comercialmente testados, como exemplo tem-se carros movidos à biomassa, motores elétricos, hidrogênio e híbridos (Nassif, 2004).

Pelo exposto verifica-se que alternativas ao desenvolvimento de novos combustíveis constitui um campo de grande atividade científica e tecnológica.

Recentemente a mistura entre fases orgânicas e inorgânicas tem indicado características interessantes na aplicação prática como novos combustíveis. Sistemas microemulsionados surgem, conseqüentemente, como uma alternativa à formulação de combustíveis isotrópicos entre fases originalmente não miscíveis.

Hazbun *et al.* avaliaram microemulsões produzidas a partir de misturas entre diesel, água e/ou metanol e uma combinação de álcool terc-butílico e um surfatante iônico ou não-iônico, como combustíveis alternativos. Os produtos mostraram importantes características, como um alto grau de estabilidade até mesmo sobre uma vasta variação de temperatura, tolerância ao sal extremamente melhorada e redução na emissão de particulados, fumaça e de NO_x.

2.2 Microemulsões

2.2.1 Definição

O termo “microemulsão” foi proposto por Hoar e Shulman, após titular com álcool uma amostra de fases imiscíveis e obter uma solução isotrópica e transparente de um sistema modelo formado por quatro componentes: água, hidrocarboneto, surfatante e co-surfatante (Sjöblom *et al.*, 1996; Oliveira *et al.*, 2004).

Microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis (Andrew, 1987), formadas por duas fases líquidas, nas quais uma geralmente consiste de uma solução aquosa contendo uma mistura de surfatantes e eletrólitos e a outra, uma

fase orgânica. Macroscopicamente a microemulsão se apresenta com aspecto homogêneo, transparente e isotrópico e, microscopicamente consiste de milhares de gotículas estabilizadas pela adsorção de surfatantes na interface entre os dois líquidos. Em função da natureza do sistema, as gotículas têm distribuição de tamanho entre 100 e 1000 Å (Oliveira *et al.*, 2004; Mendonça *et al.*, 2003; Lanvegin, 1985), gerando conseqüentemente uma grande área interfacial. Em sistemas com água e querosene, por exemplo, chega-se a um valor de área de contato de aproximadamente 10^4 m²/L (Hoffmann,1992).

2.2.2 Estrutura

Microemulsões são sistemas organizados que compreendem uma grande riqueza de estruturas entre a fase contínua e dispersa, dentre estas, pode se destacar dois tipos, as microemulsões óleo em água (O/A), também conhecidas como microemulsão regular, formada por micelas cercadas por moléculas anfifílicas, estabilizadas em uma fase aquosa contínua (Ver Fig.2-a), e as microemulsões água em óleo (A/O) ou microemulsão reversa que consiste de domínios aquosos (denominados micela reversa) dispersas em uma fase óleo contínua (Ver Fig. 2-b).

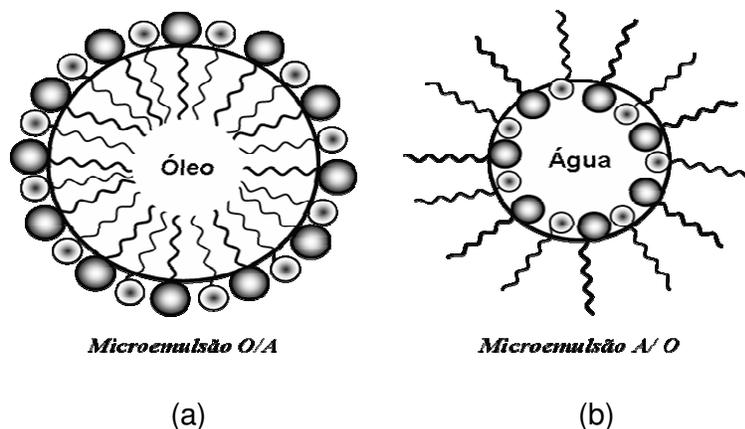


Figura 2: Tipos de microemulsão (a) microemulsão óleo em água - O/A e (b) microemulsão água em óleo - A/O.

2.2.3 Composição

As microemulsões são formadas pela combinação de três a quatro componentes, tais como: fase aquosa, fase oleosa, surfatante (tensoativo) e, quando necessário, um co-surfatante (co-tensoativo).

Os surfatantes, também denominados de tensoativos, são compostos cujas moléculas possuem duas regiões de características distintas: uma hidrofílica e uma hidrofóbica (Maniasso, 2001). A região hidrofílica é constituída por grupos não-iônicos polares, iônicos ou ainda por ziteriônicos. A região hidrofóbica é geralmente constituída por cadeias carbônicas alquílicas ou alquilfenílicas (lineares ou ramificadas), contendo geralmente de oito a dezoito átomos de carbono.

Os co-surfatantes, também denominados como co-tensoativos, são moléculas não-iônicas que na microemulsão encontra-se associado ao tensoativo iônico, consiste na maior parte dos casos de um álcool, amina ou ácido orgânico.

A combinação destes constituintes poderá formar diferentes fases, ou seja, nem sempre formará apenas microemulsões. Os diagramas de fases podem

descrever o comportamento da fase e são extremamente importantes no estudo das microemulsões.

As diferentes fases formadas na mistura de água-óleo-surfatante e/ou co-surfatante podem ser classificadas no diagrama de fases (Figura 3). Winsor foi quem primeiro descreveu e classificou as quatro possibilidades de encontrar esses sistemas. Região Winsor I, contendo duas fases, uma fase de microemulsão óleo/água (O/A) em equilíbrio com uma fase oleosa em excesso. Região Winsor II, formada por duas fases, uma microemulsão água/óleo (A/O) em equilíbrio com a fase aquosa em excesso. Região Winsor III, contendo três fases, uma fase microemulsionada (bicontínua - A/O mais O/A) entre as fases aquosa e oleosa. E finalmente a Região Winsor IV, fase em que todos os constituintes formam uma única fase homogênea, ou seja, formando uma microemulsão. (Paul e Moulink, 2001).

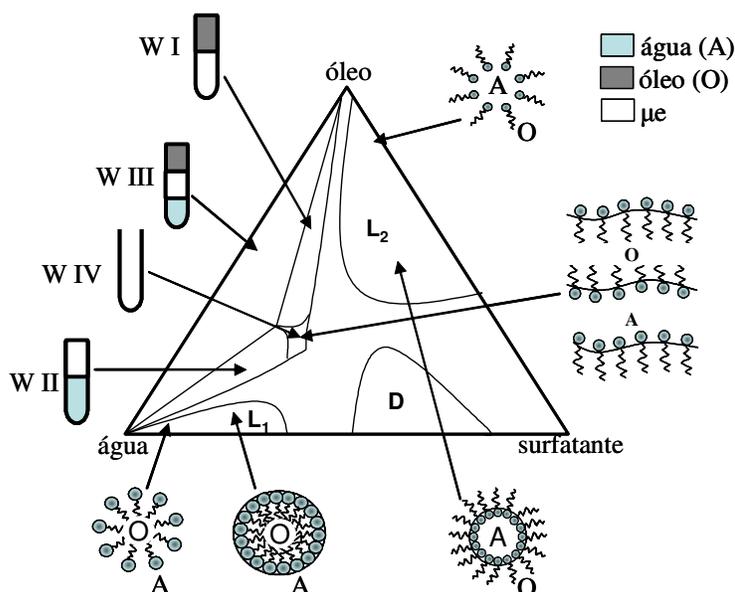


Figura 3: Representação esquemática diagrama de microemulsões da mistura genérica de água-óleo-surfatante mostrando a classificação de Winsor e as prováveis estruturas internas. L₁, uma única fase, região de microemulsão (O/A); L₂, microemulsão (A/O); e D cristal líquido. (Paul e Moulink, 2001).

2.2.4 Caracterização

A caracterização das microemulsões é dificultada pela sua alta complexidade como a grande variedade de estruturas e componentes envolvidos no sistema (Paul e Moulink, 2001). Algumas técnicas que podem ser utilizadas para sua caracterização apresentam limitações e estudos estão sendo realizados para fazer uma combinação de técnicas de modo que possam fornecer informações sobre as estruturas e propriedades físico-químicas das microemulsões.

As técnicas mais comumente utilizadas informam a dimensão, forma da partícula e coeficiente de difusão das microemulsões, entre outras. Para determinação da estrutura interna da microemulsão são utilizadas técnicas tais como espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS), espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS), espalhamento de luz dinâmico (DLS), ressonância magnética nuclear (NMR), dentre outras técnicas. Para as análises físico-químicas são utilizadas as técnicas de condutância, viscosidade, calorimetria, espectrometria no infra-vermelho, condutividade térmica, entre outras (Griffith e Compere, 1989; Sjöblom *et al.*, 1996; Paul e Moulink, 2001; Jian *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2004).

2.2.5 Aplicações

Desde a sua descoberta as microemulsões vêm destacando-se em pesquisas, principalmente devido à sua importância científica e tecnológica. As indústrias, bem como pesquisas, vêm estudando o seu uso e a sua aplicação de inúmeras formas, pois estas apresentam características muito importantes como

tensão superficial muito baixa, grande área superficial, estabilidade termodinâmica e capacidade de solubilizar substâncias inicialmente imiscíveis (Paul e Moulik, 2001).

As primeiras aplicações das microemulsões exploraram o fato de conterem um alto teor de surfatantes, fato este utilizado na recuperação de petróleos; neste caso as microemulsões são injetadas no reservatório com o objetivo de liberar surfatantes para as interfaces entre petróleo e rochas reduzindo a tensão interfacial e promovendo conseqüentemente um melhor deslocamento do petróleo para a superfície (Schwuger e Stickdorn, 1995, Paul e Moulik, 2001).

Posteriormente vieram algumas aplicações que exploravam a capacidade solubilizadora das emulsões, permitindo a formulação de diversos materiais como o sangue artificial, ceras líquidas, lubrificantes, tintas especiais, produtos farmacêuticos, entre outras.

Devido ao grande aumento na área superficial, resultando em um potencial melhoramento cinético, ocorreu ainda aplicações em processos de separação, tais como, a extração líquido-líquido, a flotação, as separações por espumas, etc. e, neste caso, muitas aplicações foram direcionadas à concentração de cátions metálicos (Robinson, 1990; Canselier, 1991; Nakache *et al.*, 1988; Bauer, 1983; Escudero, 1987; Leite, 1995).

2.2.6 Microemulsões como combustível

Alguns estudos têm abordado a formulação de combustíveis microemulsionados (Dantas, 2001; Hazbun, 1988; Schwab, 1984a-b; 1985a-b, Wenzel e Steinmann, 1978). Uma grande versatilidade na formação das microemulsões deve-se ao fato de conferir a estas, propriedades físico-químicas

distintas em função da sua composição, por exemplo, para um determinado combustível pode-se reduzir a viscosidade da microemulsão aumentando o teor da fase de menor viscosidade. Um outro aspecto interessante é o emprego na formulação das microemulsões de substâncias de menor valor econômico ou de fontes de energia renováveis, neste último caso, contribui-se também para a redução dos níveis de emissões em relação aos combustíveis fósseis.

Diversas características podem ser melhoradas em função da natureza da microemulsão e da sua composição relativa, dentre estas, a combustão, por exemplo, pode ser melhorada para apresentar vantagens específicas em relação aos outros combustíveis. Essa mudança na combustão apresenta benefícios que incluem aumento na sua eficiência, redução de fumaça, de partículas em suspensão e de emissões de compostos nitrogenados e sulfurados (Hazbun, 1988; Schwab, 1984a-b; 1985a-b).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Construção dos Diagramas de Fase

Para obtenção das microemulsões modelo utilizou-se água destilada (destilador QUIMIS-Q341) como fase aquosa representada por A, n-hexano (MERCK) como fase oleosa representada por O, lauril sulfato de sódio puríssimo - SDS (ISO FAR) como surfatante (tensoativo) representada por T e 1-butanol P.A. (MERCK Pureza $\geq 99,5\%$) como co-surfatante (co-tensoativo) representado por C.

O diagrama de fases foi construído pela titulação com uma solução titulante S_1 , composta de água destilada, lauril sulfato de sódio e 1-butanol em misturas de água e n-hexano, em diferentes proporções, designada como mistura S_2 (Ver Figura 4). O critério estabelecido para determinação do ponto de mudança de fases foi visual, observado pela mudança de um sistema turvo (característico de uma mistura de fases) para um sistema transparente. Essa titulação é repetida até que se construa a curva XY e assim limitar a região na qual se forma a microemulsão.

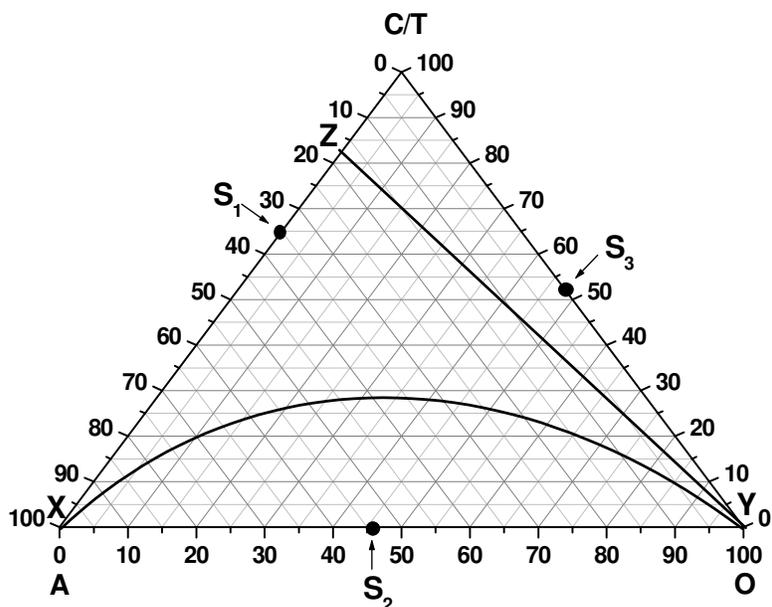


Figura 4: Construção do diagrama de fases

Posteriormente utilizou-se a solução S_1 para titular misturas formadas por n-hexano, lauril sulfato de sódio e 1-butanol, em diferentes proporções, designada mistura S_3 , a fim de se obter a curva YZ e delimitar a região de microemulsão (XYZ).

3.2 Síntese do Sabão de Coco

Para a síntese do sabão, inicialmente deve-se conhecer o índice de saponificação (I.S.) dos óleos a serem utilizados. Neste caso, os valores do índice de saponificação, bem como, de outras propriedades do óleo, foram retirados da Resolução nº482, de 23 de dezembro de 1999 - ANVISA, e utilizados como referência. Esse índice de saponificação é utilizado para se calcular o volume ou massa de uma solução de NaOH 20% que será adicionado a 100mL do óleo

aquecido a uma temperatura de 70 °C e mantido sob agitação constante. Após 24 h o precipitado (sabão) é retirado e levado para um refluxo com hexano durante aproximadamente 12 h. Logo após o sabão é colocado na estufa por \pm 24 h, triturado e levado para o dessecador onde é mantido até sua utilização.

3.3 Preparo das microemulsões e medição dos volumes das fases

As microemulsões utilizadas neste trabalho foram preparadas pela mistura entre uma fase orgânica composta por um dos seguintes componentes, óleo vegetal de soja ou babaçu ou biodiesel de soja ou babaçu, de uma fase aquosa constituída de água destilada e um conjunto de matéria-ativa, seja um surfatante (sabão de coco - OLEAMA; sabão de coco em pó - Astrus Sys e sabão do óleo de babaçu) ou co-surfatante (Álcool Etílico Absoluto P.A. - MERCK; Álcool Iso-propílico P.A. - QM, Álcool Butílico P.A - MERCK; Álcool Terc-butílico P.A. - MERCK e Álcool Amílico).

Um parâmetro também avaliado quando da obtenção de sistemas bifásicos foi o volume das fases que foi determinada visualmente. Esses volumes foram obtidos utilizando provetas com tampa com erro de \pm 0,2 mL conforme indicado pelo fabricante.

3.4 Análises das propriedades físicas

O procedimento das análises de corrosividade ao cobre, teor de enxofre, densidade, viscosidade, condutividade, ponto de fulgor, pressão de vapor e poder calorífico, realizadas com as amostras de microemulsões são descritos abaixo.

3.4.1 Corrosividade ao cobre

A determinação da corrosividade ao cobre foi realizada de acordo com a norma técnica ASTM D 130, e uma descrição sumária é feita a seguir. Esta análise é realizada imergindo-se uma lâmina de cobre devidamente limpa em um tubo de ensaio com uma quantidade da amostra de microemulsão. Este tubo é colocado em uma cuba de aço inoxidável que é posteriormente levado a um banho (Banho Modelo 9011 Herzog) com uma temperatura de 50 °C, onde permanece por três horas. Decorrido esse tempo, a lâmina é retirada, lavada e comparada por meio de sua coloração, com uma lâmina padrão da ASTM, permitindo assim, que se defina o grau de corrosividade da microemulsão.

3.4.2 Teor de enxofre

A amostra de microemulsão é colocada em uma célula no analisador de enxofre para óleo diesel e gasolina (RX-350 S Tanaka). O Raio X do equipamento incide na amostra fazendo com que os átomos de enxofre absorvam energia de um comprimento de onda específico numa quantidade proporcional à concentração de enxofre presente na amostra. Este procedimento foi realizado de acordo com a norma técnica ASTM D 4294.

3.4.3 Densidade (NBR 5992)

Para determinar a densidade da amostra injeta-se um determinado volume de microemulsão através de uma seringa em um densímetro (DMA 450/500 Anton Paar).

3.4.4 Viscosidade Cinemática (ASTM D 445)

Tem-se um banho para viscosímetro (Banho SCHOTT – CT52) que mantém a temperatura estável em 40°C. Nele é imerso um capilar viscosímetro (SCHOTT - 52010) com uma determinada quantidade de amostra. O capilar e a amostra permanecem por 30 min dentro do banho para que a amostra atinja a temperatura determinada. Logo após, observa-se o tempo de escoamento da amostra e multiplica-se o valor pela constante de calibração do viscosímetro.

3.4.5 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi determinada em um condutivímetro MC 226 Titrolab, empregando um procedimento descrito na norma ASTM D 1125.

3.4.6 Ponto de fulgor (ASTM D 93)

Para se obter o ponto de fulgor da microemulsão utilizou-se o equipamento flash Point Tester - HFP-360 Herzog. Tipicamente consiste na aplicação de uma chama padrão na amostra de microemulsão que se encontra dentro de um vaso fechado e submetido ao aquecimento controlado, até que os vapores gerados se inflamem.

3.4.7 Pressão de Vapor

A pressão de vapor foi determinada em um equipamento HVP-970 Herzog, empregando um procedimento descrito na norma ASTM D 5190.

3.4.8 Poder Calorífico

O poder calorífico foi determinado no Laboratório de óleos da empresa ALUMAR, de acordo com o procedimento ASTM D240.

3.4.9 Teor de Água

A quantidade de água que a microemulsão suporta foi feita adicionando incrementos de 0,5 mL de água através de uma bureta com erro de $\pm 0,1$ mL, conforme indicado pelo fabricante. O volume máximo de água que a microemulsão suporta é identificado com a formação de um sistema bifásico.

3.5 Análises termogravimétricas e calorimétricas

As curvas Termogravimétricas (TG/DTG) e Calorimétricas (DSC) das microemulsões foram obtidas de modo simultâneo em um Analisador Térmico SDT 2960 da TA Instrumentos em um intervalo de temperatura de 20 a 800 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar com vazão de 100 mL/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Identificação das regiões no diagrama de fases modelo

A construção do diagrama de fases é o primeiro experimento realizado quando se deseja conhecer a região de microemulsão para um sistema. Como este é o primeiro trabalho do grupo na área de microemulsões, optou-se por executar um treinamento na construção de um diagrama de microemulsões tendo como referência a construção do diagrama obtido por Dantas *et al.* 2001, ou seja, um sistema constituído de água destilada/n-hexano/SDS/butanol.

O diagrama de fases foi construído de acordo com a descrição na seção 3.1. A partir da construção do diagrama de fases foi possível um mapeamento dos diversos equilíbrios e conseqüentemente localizar a região de microemulsão (Fig. 5).

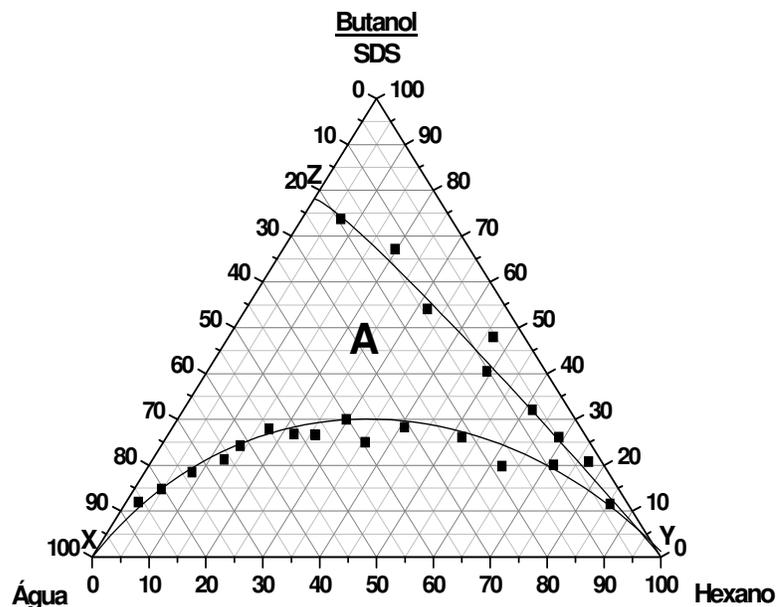


Figura 5: Diagrama de fases para o sistema água destilada/n-hexano/SDS/butanol.
Temperatura 28 ± 1 °C.

O diagrama de fases (Fig. 5) obtido é semelhante aos encontrados na literatura para surfatantes iônicos e álcoois de baixa massa molar, tais como, o sistema cloreto de dodecilamina-butanol-água-querosene (Ramos, 1996), sabão de óleo de soja-álcool etílico/propílico/isopropílico-água-diesel/óleo de soja (Dantas, 2001), óleo de coco saponificado-butanol-água-querosene (Dantas, 2003) e outros. A região de microemulsão foi delimitada pelos pontos experimentais e compreende a região identificada pela letra A.

A curva XY representa um equilíbrio entre a microemulsão e uma macroemulsão e a curva YZ é descrita como curva de solubilidade do surfatante na microemulsão. O ponto Z pode ser representado como a solubilidade do surfatante na mistura água e butanol.

No interior da região de microemulsão foi selecionada uma região na forma geométrica de um triângulo equilátero (ABC) para aplicação de um planejamento experimental conhecido como Rede Scheffé (Ver Figura 6). Essa região foi escolhida aleatoriamente para que se possa avaliar o comportamento de algumas propriedades da microemulsão em função da composição do sistema.

De acordo com esse modelo, Rede Scheffé, são escolhidos, em princípio, 7 (sete) pontos correspondentes à composição do sistema (Fig. 6) nos três vértices (A, B e C), na mediatriz (D, E e F) e no baricentro (G). E a partir destes pontos são gerados modelos matemáticos baseados na resolução de sistemas.

O ajuste de uma determinada propriedade avaliada ao modelo é função de como se comporta a propriedade no plano interior do triângulo equilátero, embora, o modelo também possa ser utilizado para prever valores da propriedade em regiões externas ao triângulo. Um maior número de pontos experimentais pode ser utilizado no desenvolvimento de modelos mais próximos dos valores experimentais, porém,

neste caso, não seria interessante, pois iria gerar equações matemáticas bastante extensas e, para os objetivos deste trabalho, o que se deseja é apenas avaliar a variação de uma determinada propriedade na região de microemulsão.

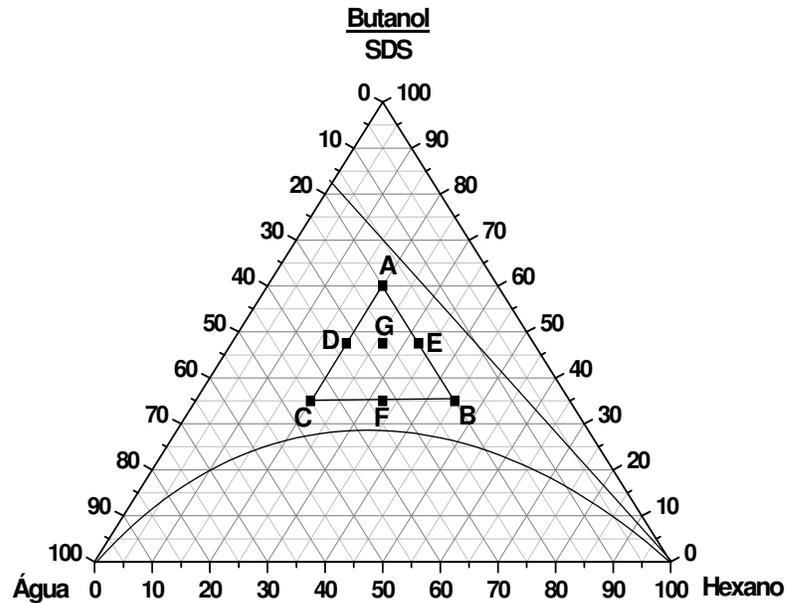


Figura 6: Construção do triângulo ABC na região de microemulsão

As propriedades avaliadas nas microemulsões do sistema SDS/butanol/hexano/água foram: densidade, corrosividade ao cobre, teor de enxofre, viscosidade cinemática, ponto de fulgor e pressão de vapor. Estas análises foram realizadas de acordo com as normas de controle de qualidade do diesel, e os testes que o procedimento requer um aumento de temperatura, não foram observados alterações no sistema, ou seja, não houve separação de fases. As propriedades modeladas foram à densidade, o teor de enxofre e a viscosidade.

As tentativas de análises para as propriedades pressão de vapor e ponto de fulgor não forneceram resultados suficientes para seguir nas determinações. Para a

pressão de vapor só foi possível a determinação de dois pontos experimentais que não forneceu resultados confiáveis por isso não executou-se as demais análises e para o ponto de fulgor a microemulsão gerou uma espuma com o aquecimento e, preferiu-se parar o experimento para não danificar o equipamento.

Pelas normas da ANP, o valor de corrosividade ao cobre máximo permitido são os níveis 1, 1a e 1b (níveis de referência em função da cor da lâmina) na lâmina padrão da ASTM, e os resultados obtidos indicaram o nível de 1b para todas as amostras, mostrando que essa propriedade não variou na região estudada e, por isso, não foi incluída na modelagem. Esse resultado indica, porém, que as microemulsões testadas encontram-se no valor limite de corrosividade e, neste caso é um parâmetro importante a ser avaliado nas especificações técnicas do projeto de muitos materiais, sobretudo, os materiais que compõe motores.

4.1.1 Formulação de modelos matemáticos para estudo da viscosidade, densidade e teor de enxofre.

Para descrição das propriedades viscosidade cinemática, densidade e teor de enxofre, empregou-se um planejamento experimental conhecido como Rede Scheffé, no sistema SDS/butanol/hexano/água, de acordo como foi descrito na seção anterior (Ver Figura 6).

A região escolhida compreende uma área no meio do diagrama de fases, na qual, em princípio é relacionada com a ocorrência de estruturas bicontínuas e transição do meio contínuo de óleo para água. O objetivo principal desse estudo é o de avaliar quantitativamente o comportamento das propriedades escolhidas no sistema modelo e, dessa forma, através do conhecimento prévio destas

propriedades representar posteriormente o comportamento também dos sistemas empregando óleos vegetais e biodiesel.

Na Tabela 2 encontram-se os dados experimentais das propriedades em função da composição nos pontos de A a G, respectivamente.

Tabela 2: Composição da microemulsão SDS/butanol/hexano/água e valores dos parâmetros viscosidade cinemática, densidade e teor de enxofre.

Amostras	Composição			Viscosidade Cinemática (cSt)	Densidade (g/cm ³)	Teor de enxofre (%)
	x _a	x _o	x _{C/T}			
A	0,20	0,20	0,60	9,6209	0,93470	1,978
B	0,20	0,45	0,35	5,9841	0,97837	1,278
C	0,45	0,20	0,35	5,6961	0,92530	0,966
D	0,325	0,20	0,475	6,5885	0,93212	1,781
E	0,20	0,325	0,475	8,4723	0,86084	1,815
F	0,325	0,325	0,35	4,0447	0,87131	1,256
G	0,2626	0,2626	0,325	7,1868	0,8228	1,429

Após regressão foram construídos os modelos lineares de primeira ordem (considerando os pontos A, B e C), a partir dos resultados obtidos nas análises de viscosidade, densidade e teor de enxofre, conforme as equações 1, 2 e 3.

Viscosidade:

$$\mu = -0,02902x_a + 1,12298x_o + 15,67018x_{C/T}$$

Equação 1

Densidade:

$$d = 0,869684x_a + 1,081964x_o + 0,907284x_{C/T} \quad \text{Equação 2}$$

Teor de enxofre:

$$Te = -0,7004x_a + 0,5476x_o + 3,3476x_{C/T} \quad \text{Equação 3}$$

Os modelos gerados (equações 1, 2 e 3) foram testados com os demais pontos experimentais (D, E, F e G) apresentando uma concordância regular (Erro: Viscosidade= $\pm 0,35$; Densidade= $\pm 0,15$; Teor de Enxofre= $\pm 0,17$).

O teor de enxofre expressa a concentração do surfatante dodecilsulfato de sódio nas microemulsões, uma vez que, este é a única fonte de enxofre no sistema modelo, concordando com a Equação 3, em que se verifica um maior peso para o parâmetro que multiplica a composição do surfatante. Há também uma pequena tendência de aumento com o aumento do teor de óleo. Comportamento semelhante foi observado também para a propriedade viscosidade, porém, nesse caso, o peso da concentração de surfatantes é mais significativo (Ver Equação 1). Para a propriedade densidade observaram-se pesos equivalentes para as três composições, embora, é interessante constatar que a densidade tenha aumentado um pouco quando direcionada para um maior teor de óleo (Ver Equação 2).

Tentativas de gerar modelos multilíneares com um maior número de parâmetros não resultaram em melhora significativa dos resultados, principalmente para a viscosidade, talvez indicando que essa propriedade não segue apenas uma regra de mistura e, assim, teria que recorrer a modelos não-lineares. Esses resultados, em geral, indicam ainda que a variação destas propriedades reflita mudanças nas estruturas das microemulsões e, que para uma descrição mais

quantitativa haveria a necessidade de modelos mais específicos, o que não foi objetivo dessa proposta.

O estudo segue agora considerando sistemas (microemulsões) empregando biomassa disponível no Estado do Maranhão.

4.2 Identificação da região de microemulsão utilizando como surfatante sabões de coco babaçu (comercial) no sistema óleo de babaçu/água/etanol

Após a construção do sistema modelo que será utilizado como referência, fez-se necessário identificar alguns constituintes com potencial para a formação de microemulsões para uso como combustíveis.

Com o intuito de trabalhar com matéria-prima encontrada no Estado do Maranhão e/ou de menor valor econômico, foram testados diversos sistemas, por exemplo, foi empregado o óleo de babaçu na fase oleosa, o álcool etílico como co-surfatante, e como surfatantes, sabões de coco babaçu comerciais. A fase aquosa utilizada foi sempre água destilada.

Um dos primeiros surfatantes avaliados foi o sabão de coco babaçu em barra da marca OLEAMA. O sabão foi ralado para facilitar a sua dissolução no sistema. Para obtenção das microemulsões foi feita primeiramente uma análise buscando identificar as condições favoráveis para formação do sistema.

Tendo como referência o diagrama de fases modelo, utilizou-se como composição inicial água 33,28%, óleo de babaçu 33,41% e sabão de coco babaçu/etanol (1:1) 33,31% pois esta composição encontra-se na região de microemulsão, e variou-se esta composição a quantidade de matéria-ativa até o valor de 90%. Constatou-se grandes dificuldades experimentais de visualizar a região de Winsor IV, ou as diversas fases em equilíbrio. Os resultados

caracterizaram um sistema bem mais complexo que aquele formado no sistema de referência.

Com os resultados negativos no teste com o sabão de coco babaçu da marca OLEAMA uma segunda alternativa foi testar um outro produto comercial. Selecionouse um outro sabão de coco babaçu da marca Astrus Sys (em pó). Contudo, resultados semelhantes ao apresentado pelo sabão de coco babaçu (OLEAMA) em barra, foram obtidos aqui também.

A gelificação do sistema foi observada ao utilizar concentrações com alto teor de matéria-ativa. Para algumas proporções ocorreu ainda uma partição do corante contido no sabão Astrus Sys (em pó), o que pode ter influenciado na formação das microemulsões.

Parte dos resultados negativos obtidos com os produtos comerciais pode estar relacionada com o fato de que nestes produtos existem outras substâncias não conhecidas, uma vez que estes sabões não passam por um controle de qualidade rigoroso. Sendo assim partiu-se para a síntese do sabão de coco babaçu.

Adotou-se ainda uma nova abordagem que foi a de estabelecer uma composição fixa para cada sistema, desde que esta composição se encontrasse em um ponto de microemulsão (Winsor IV), e a partir deste, variou-se as demais propriedades.

4.3 Formulação das microemulsões

Foram formuladas diversas microemulsões partindo sempre de uma composição fixa de um determinado sistema variando-se diversos parâmetros que influenciam sobre a região de microemulsão, tais como, natureza do co-surfatante, natureza da fase oleosa, teor de água e razão entre surfatante e co-surfatante. A

fase aquosa foi constituída sempre de água destilada nas diversas microemulsões avaliadas.

Os componentes avaliados neste trabalho foram selecionados observando alguns critérios, tais como, álcoois geralmente empregados em sistemas microemulsionados como co-surfatante (por exemplo: álcoois etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico), surfatantes derivados de biomassa encontrada no estado do Maranhão (sabão de coco babaçu), e como fase orgânica os óleos vegetais e derivados (biodiesel) também produtos bastante encontrados no Estado do Maranhão. Um outro critério avaliado foi o valor econômico de algumas substâncias, dessa forma, estão incluídos os óleos vegetais e os álcoois etílico e amílico.

4.3.1 Escolha do surfatante

Devido ao resultado mostrado na seção 4.2, observa-se que tentativas de formular microemulsões empregando produtos comerciais (sabões), forneceram sistemas que não caracterizavam região de Winsor IV, então a alternativa encontrada foi a de sintetizar um sabão para que houvesse uma melhor garantia do produto obtido e assim tentar formar sistemas microemulsionados.

Foram testados para a síntese do sabão, os óleos de girassol, canola, milho, algodão, soja e babaçu. O sabão foi obtido de acordo com o procedimento relatado na seção 3.2. Entretanto, o óleo de coco babaçu foi o que apresentou um melhor sabão, ou seja, um sabão consistente em que foi possível separar a glicerina do precipitado (sabão) e moê-lo de modo a obter um produto com características

desejáveis na sua utilização, ou seja, um pó fino e seco. Este foi o surfatante utilizado em todos os experimentos.

Agora, considerando o surfatante “sabão de coco babaçu” foram realizados diversos experimentos variando inicialmente a natureza do álcool, a natureza da fase oleosa e a relação entre surfatante e co-surfatante.

Ao final desse estudo foram selecionadas algumas microemulsões e avaliadas diversas propriedades com relação ao seu emprego como combustível.

4.3.2 Avaliação da razão C/T, natureza do óleo e natureza do álcool sobre o volume das microemulsões

Nessa seção verificam-se os resultados do estudo da razão entre o surfatante e o co-surfatante, a natureza da fase oleosa e também da natureza do álcool sobre a formação das microemulsões. Buscou-se avaliar a influência destes parâmetros sobre o volume das microemulsões de forma a identificar os sistemas e condições que preferencialmente resultam em um maior volume da fase microemulsão.

Nas Figuras 7 a 10, os pontos experimentais no qual o volume é 100% (eixo das ordenadas) são do sistema de Winsor IV(microemulsão) e qualquer outro ponto representa um sistema bifásico entre uma fase microemulsão e uma fase aquosa (Winsor II). As linhas conectando os pontos experimentais servem apenas para uma melhor visualização. Em alguns sistemas a fase aquosa se apresentou totalmente transparente e em outros, com uma leve turbidez característica de uma macroemulsão (Ramos, 1996; Oliveira *et al.*, 2004).

Na Figura 7 verificam-se dados do volume de microemulsão em função da razão C/T para os sistemas formados entre água/biodiesel de babaçu etílico

(BBE)/sabão de coco babaçu/álcool (etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico ou amílico). A composição da fase aquosa, fase oleosa e matéria-ativa são de 28,5%, 28,5% e 43%, respectivamente, conforme especificado na seção 4.2.

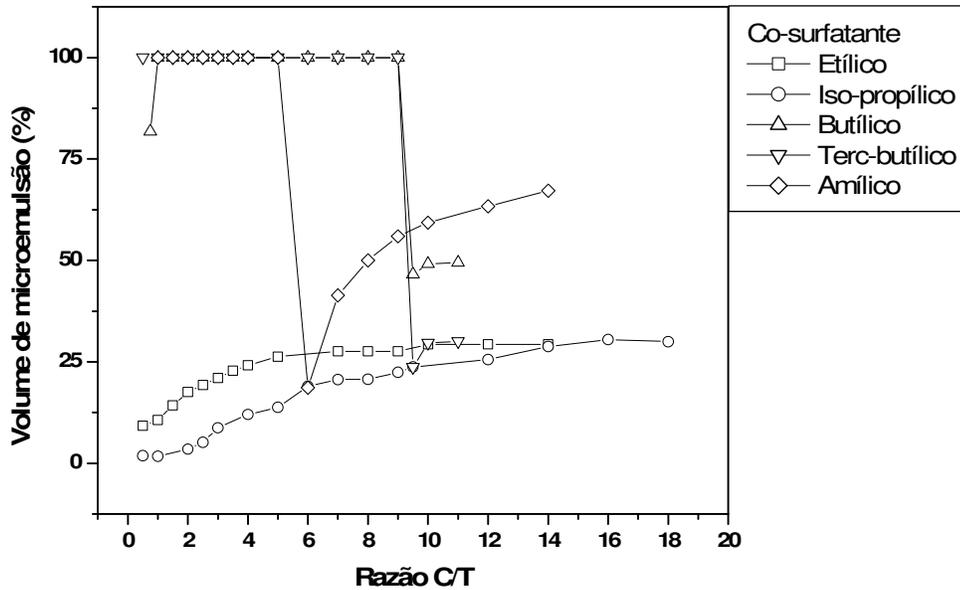


Figura 7: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu etílico/sabão de coco babaçu e os álcoois, etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

No primeiro sistema estudado (Figura 7), a razão C/T foi varrida de 0,5 até cerca de 20, devido à possibilidade de desenvolver combustíveis com uma maior quantidade de álcool em relação ao surfatante (em geral de maior valor econômico).

Na Figura 7, observam-se dois comportamentos distintos, em função dos álcoois avaliados: o primeiro formado pelos álcoois butílico, terc-butílico e amílico em que ocorre a formação de um sistema de Winsor IV para uma grande faixa de razão C/T e, o segundo para os álcoois, etílico e iso-propílico que, nas composições avaliadas formaram apenas sistemas bifásicos. Esses resultados concordam com a

maior estabilidade do filme interfacial nos sistemas entre surfatantes iônicos e os álcoois do primeiro grupo em comparação com os álcoois do segundo grupo (Myers, 1999).

Os álcoois butílico e terc-butílico formaram microemulsões até uma razão C/T próxima do valor nove, maior que o álcool amílico que foi de seis, indicando a maior efetividade na estabilização do filme interfacial. (Myers, 1999). Por outro lado, após a “quebra” das microemulsões o álcool butílico estabilizou um maior volume de microemulsão em comparação com o terc-butílico, provavelmente devido à maior solubilidade deste último na fase aquosa (Catálogo Merck, 1990/91).

Verifica-se ainda, na Figura 7, para os álcoois, etílico, iso-propílico e amílico que o volume da fase microemulsão aumenta com o aumento da razão C/T até que se atinja um patamar. Esse resultado indica que foi atingido um equilíbrio entre a matéria-ativa (surfatante e álcool) na formação da microemulsão e que a quantidade de álcool acrescentada ao sistema não mais é deslocada para a fase microemulsão e sim para a fase aquosa devido à sua solubilidade nesta.

Nos próximos estudos foram avaliados apenas os comportamentos na faixa de razão C/T para a qual observou-se a formação de sistemas de Winsor IV, ou seja, razão C/T de 1 até aproximadamente 10.

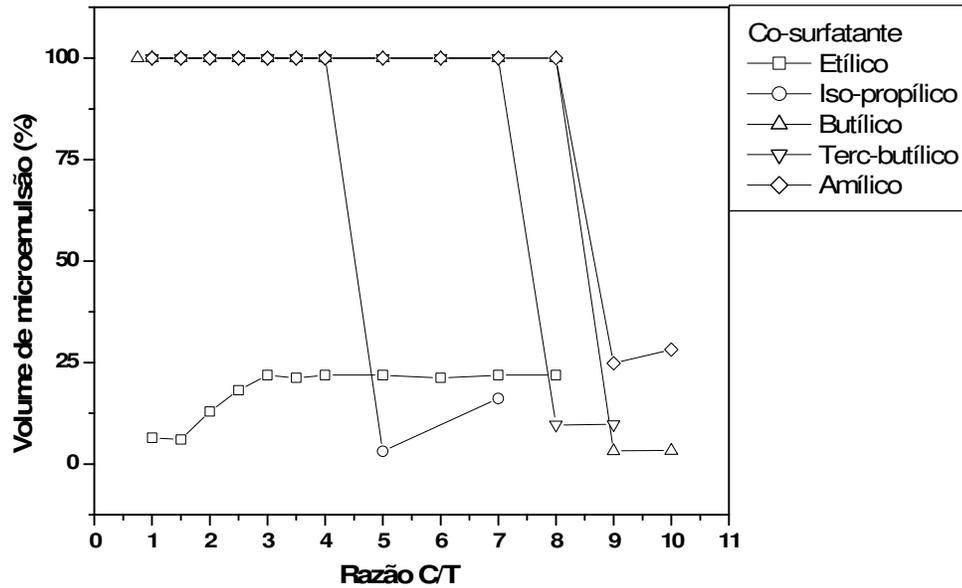


Figura 8: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu metílico/sabão de coco babaçu e os álcoois, etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

Na Figura 8, observa-se que quando se empregou o biodiesel de babaçu metílico (BBM), os resultados foram semelhantes aos obtidos com o BBE, porém, agora, o álcool iso-propílico também formou uma região de microemulsão na faixa de C/T até aproximadamente 4. A formação desta microemulsão em uma faixa de razão C/T pequena deve-se provavelmente à menor solubilidade do álcool no meio contendo o BBM.

Nas Figuras 9 e 10 verificam-se os estudos da formação de microemulsões em função da razão C/T considerando agora biodiesel produzidos a partir do óleo de soja. Novamente os resultados indicaram a maior formação de microemulsões nas amostras utilizando biodiesel obtidos a partir da rota metílica. Utilizando os álcoois butílico e amílico, no sistema formado por BSE, obteve-se a formação de 100% de microemulsão e para os demais álcoois obteve-se apenas sistemas bifásicos.

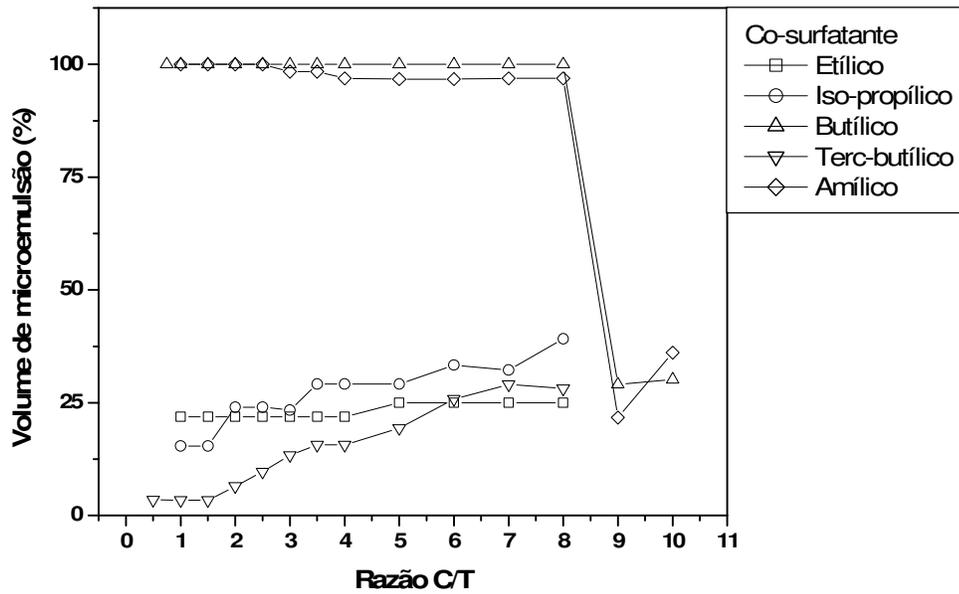


Figura 9: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de soja etílico/sabão de coco babaçu e os álcoois, etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico. Temperatura ambiente 28±1 °C.

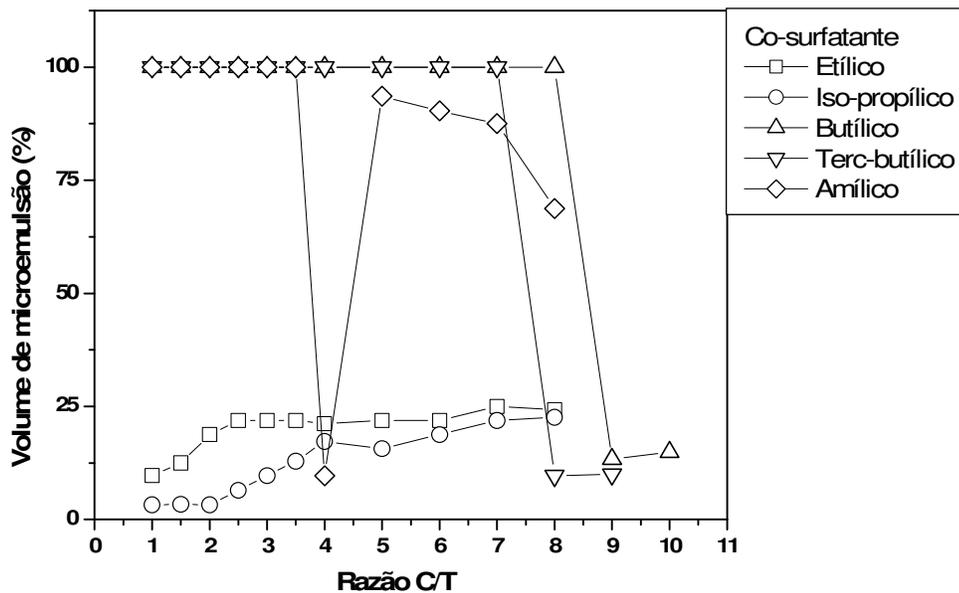


Figura 10: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de soja metílico/sabão de coco babaçu e os álcoois, etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico. Temperatura ambiente 28±1 °C.

A Figura 10, formada pelo biodiesel de soja metílico (BSM), apresentou resultado semelhante ao gráfico obtido utilizando o BBE (Ver Figura 7).

Na Tabela 3, observa-se de forma resumida o desempenho apresentado pelos co-surfatantes (álcoois etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico) para os sistemas constituídos de água, sabão de coco babaçu e biodiesel de babaçu etílico (BBE), biodiesel de babaçu metílico (BBM), biodiesel de soja etílico (BSE) e biodiesel de soja metílico (BSM).

Tabela 3: Desempenho dos álcoois etílico, iso-propílico, butílico, terc-butílico e amílico, como co-surfatantes para os sistemas constituídos de água, sabão de coco babaçu e biodiesel de babaçu etílico (BBE), biodiesel de babaçu metílico (BBM), biodiesel de soja etílico (BSE) e biodiesel de soja metílico (BSM). Temperatura ambiente 28±1 °C.

Co-surfatante	Estrutura do co-surfatante	Volume máximo de microemulsão (%)			
		BBE	BBM	BSE	BSM
<i>Álcool Etílico</i>	CH ₃ CH ₂ OH	29,3	21,9	25,0	25,0
<i>Álcool Iso-Propílico</i>	CH ₃ CHOHCH ₃	30,5	100	39,15	22,6
<i>Álcool Butílico</i>	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	100	100	100	100
<i>Álcool Terc-Butílico</i>	(CH ₃) ₃ COH	100	100	29,05	100
<i>Álcool Amílico</i>	CH ₂ OH(CH ₂) ₃ CH ₃	100	100	100	100

Embora o álcool amílico tenha apresentado cem por cento (100%) de volume máximo de microemulsão para os quatro sistemas, ele não foi utilizado nas demais análises por apresentar uma faixa de razão C/T muito pequena, quando comparada aos álcoois butílico e terc-butílico.

Pode-se concluir, até o momento, que nos sistemas avaliados o álcool butílico se apresentou com grande capacidade na formação das microemulsões, seja pela

grande faixa de razão C/T (até aproximadamente 9 em todos os sistemas) ou por este comportamento não depender da natureza do biodiesel.

Foram testados também óleos vegetais de babaçu e soja, com os co-surfatantes que apresentaram melhor efeito na formação de microemulsões, entretanto estes óleos não formaram sistemas microemulsionados, mas sim sistemas bifásicos do tipo Winsor II (microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa).

Na Tabela 4 pode ser observado, os resultados de volume máximo de microemulsão para os óleos de babaçu e soja. Estes óleos apresentaram um volume máximo de microemulsão muito pequeno, ou seja, de aproximadamente 29% da amostra para o sistema formado de água, óleo de babaçu, sabão de babaçu e butanol, e de aproximadamente 37% para o sistema água, óleo de soja, sabão de babaçu e butanol.

Tabela 4: Volume máximo de microemulsão para os óleos de soja e babaçu, utilizando como co-surfatante os álcoois butílico e terc-butílico na faixa de razão C/T de 1 a 8. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

Razão C/T	Volume máximo de microemulsão (%)			
	Soja		Babaçu	
	Butanol	Terc-butanol	Butanol	Terc-butanol
1	29,05	26,65	24,15	25,00
2	29,05	26,65	26,65	25,80
3	29,05	30,00	26,65	26,65
4	29,05	32,25	26,65	29,05
5	32,25	32,25	26,65	29,05
6	32,25	35,50	26,65	29,05
7	37,50	35,50	29,05	29,05
8	37,50	35,50	29,05	29,05

Observa-se também, para os sistemas contendo os óleos vegetais estudados, que mesmo formando sistemas bifásicos o volume máximo de microemulsão aumenta com o aumento da razão C/T, semelhantemente ao encontrado para os biodiesel.

A partir desta tabela verifica-se que os derivados do óleo vegetal (biodiesel) apresentam uma melhor performance na formação de sistemas microemulsionados comparado aos óleos vegetais *in natura*, sendo que este fenômeno não depende da origem dos óleos estudados e nem da natureza dos álcoois avaliados.

Este comportamento pode ser melhor observado na Figura 11, onde verifica-se o estudo da formação de microemulsões em função da razão C/T, para o óleo vegetal de soja e seu derivado (biodiesel) usando como co-surfatante os álcoois que apresentaram bons resultados (butílico e terc-butílico).

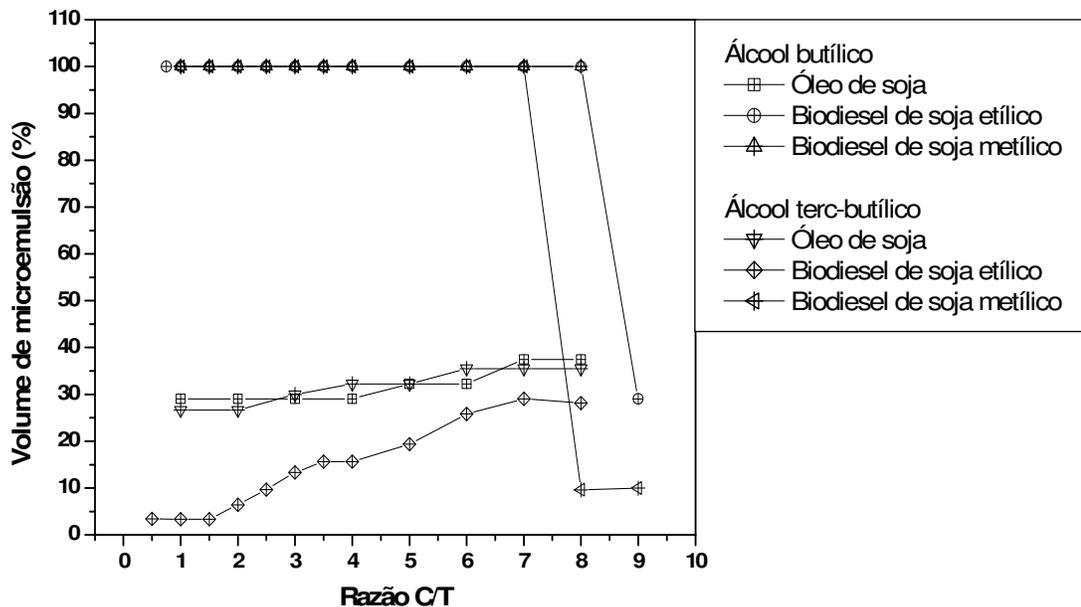


Figura 11: Volume de microemulsão em função da razão C/T para o sistema composto por água/sabão de coco babaçu/álcool (butílico ou terc-butílico)/óleo de soja ou biodiesel de soja (etílico ou metílico). Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

Os óleos vegetais *in natura* foram descartados, pois o biodiesel forma um sistema Winsor IV em uma vasta faixa de razão C/T (1 a 8) para os dois álcoois, com exceção do biodiesel de soja etílico que para o álcool terc-butílico forma apenas sistema bifásico e um volume máximo de microemulsão inferior até mesmo ao encontrado para o óleo de soja *in natura*.

Concluindo esse estudo, verifica-se que dentre os álcoois avaliados os que apresentaram melhores resultados, ou seja, formaram sistemas microemulsionados, com apenas uma região de microemulsão, foram os álcoois butílico e terc-butílico. Quanto à natureza da fase oleosa, o biodiesel apresenta um melhor desempenho na formação de microemulsão comparado aos óleos vegetais *in natura*. E para o estudo da razão C/T a faixa de 1 a 8 apresenta-se como melhor faixa para formação de microemulsão.

Para os objetivos deste estudo, as melhores condições são aquelas que propiciam a formação de um maior volume possível da fase microemulsão, portanto os sistemas envolvendo os álcoois butílico e terc-butílico são de maior interesse. Contudo, a fase microemulsão dos outros sistemas bifásicos pode também ser incluída no desenvolvimento de combustíveis alternativos, sobretudo considerando estudos posteriores com relação a simulação de processos no qual a fase aquosa poderia recircular no sistema. É importante também ressaltar que não é objetivo deste estudo avaliar a economia do processo, apesar de terem sido consideradas algumas substâncias de menor valor de mercado como o etanol.

Pelo exposto, é de extrema importância o estudo da natureza do álcool, bem como a natureza da fase oleosa e variação da razão C/T para a formação de sistemas microemulsionados, pois estes fatores influenciam diretamente na formação e no volume de microemulsão que se pretende obter.

Esse estudo servirá posteriormente como referência para selecionarmos seis amostras para as análises desses sistemas para a formulação de microemulsões como combustível.

4.3.3 Teor de água

O volume de água que poderia comportar uma microemulsão foi considerado um parâmetro fundamental baseado em dois aspectos principais, primeiramente na redução da viscosidade do sistema, conforme mostrado nos estudos com sistemas modelo (seção 4.1) e, também pela alteração do calor de combustão da microemulsão, sendo estas variáveis importantes para aplicação das microemulsões como combustíveis.

O estudo de volume máximo de água foi realizado com os biodiesel de babaçu e soja (rota etílica e metílica) para os álcoois butílico e terc-butílico, pois estes se apresentaram como um melhor co-tensoativo, como foi descrito na seção 4.3.2. Os resultados individuais para cada sistema encontram-se em Anexo. (Ver Anexo I-VII)

Nas Figuras 12 a 17 verificam-se os dados experimentais do volume máximo de água na microemulsão em função da razão C/T. Os pontos experimentais representam a quantidade máxima de água incorporada à fase microemulsão a partir da qual ocorre a quebra da microemulsão.

Pode-se observar na Figura 12 que a microemulsão composta por BBE e o álcool butílico suporta aproximadamente um volume máximo de 54% de água. Observa-se também que quanto maior a razão C/T maior a facilidade de haver uma quebra da microemulsão pela formação de um sistema bifásico. De outra forma,

esse resultado indica que o aumento do volume de álcool na composição da microemulsão proporciona uma competição com a água baseada na solubilidade mútua destes dois componentes.

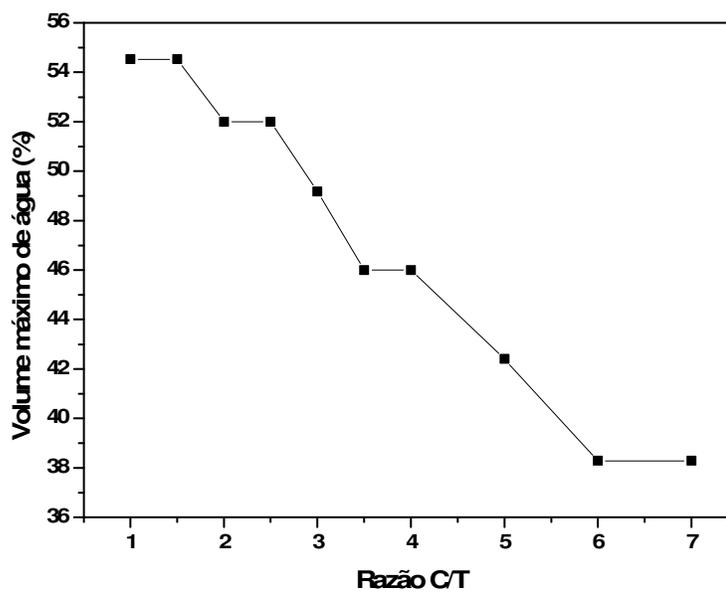


Figura 12: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu etílico/sabão de coco babaçu/álcool butílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

O comportamento exibido para o sistema BBE-butanol foi observado também nos outros sistemas, com algumas particularidades, por exemplo, para os sistemas BBE e BBM/terc-butanol e para BSE e BSM/butanol (Figuras 13, 15-17) verifica-se uma determinada faixa de razão C/T na qual o volume máximo de água não se altera significativamente.

O maior volume de água incorporado à fase microemulsão foi encontrado para o sistema BBE/álcool butílico.

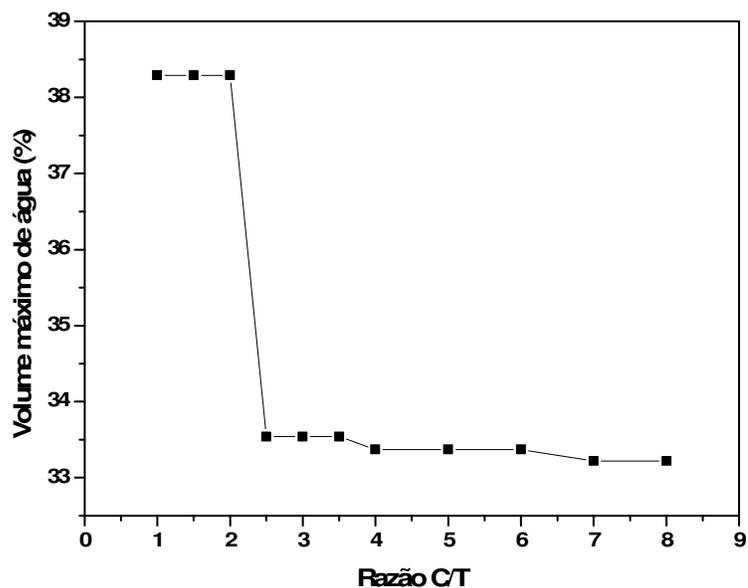


Figura 13: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu etílico/sabão de coco babaçu/álcool terc-butílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

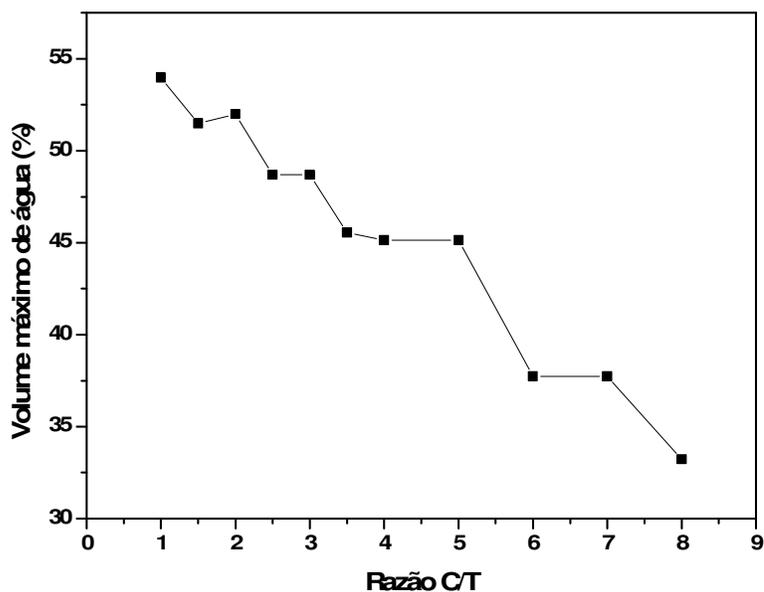


Figura 14: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu metílico/sabão de coco babaçu/álcool butílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

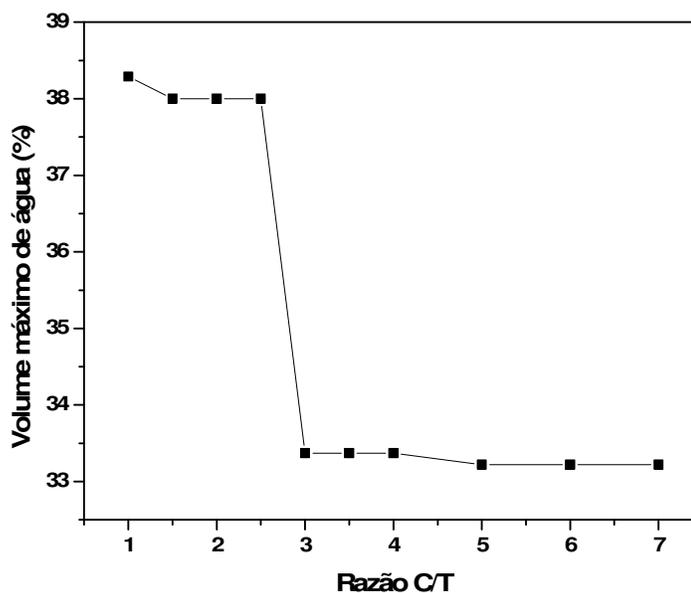


Figura 15: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de babaçu metílico/sabão de coco babaçu/álcool terc-butílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

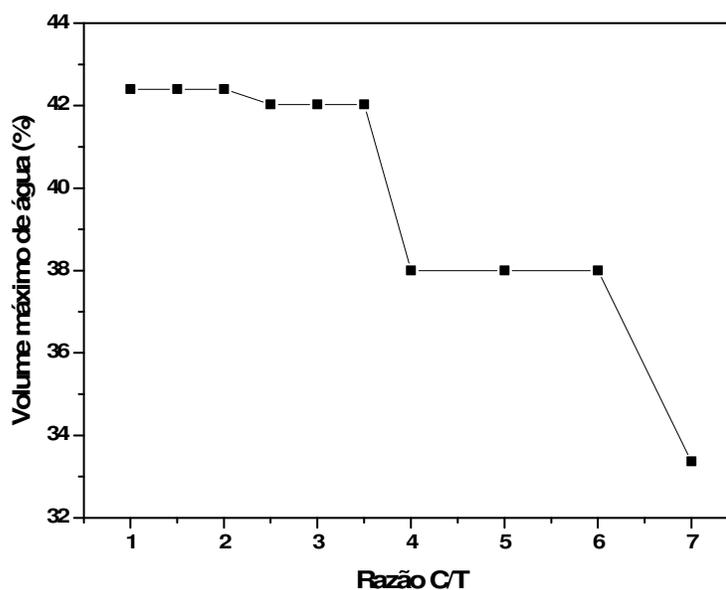


Figura 16: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de soja etílico/sabão de coco babaçu/álcool butílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

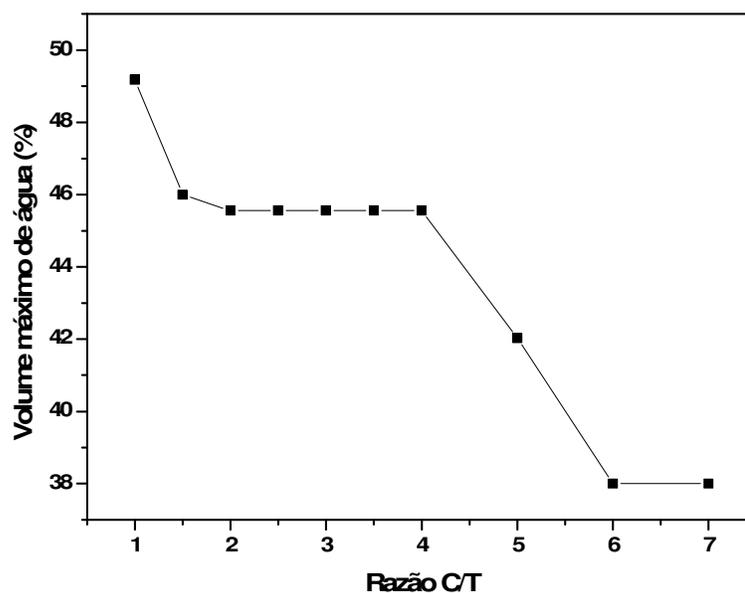


Figura 17: Volume máximo de água em função da razão C/T para o sistema composto por água/biodiesel de soja metílico/sabão de coco babaçu/álcool butílico. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

Os resultados obtidos para o parâmetro volume de água indicaram que praticamente todas as microemulsões avaliadas comportam uma quantidade significativa de água e que, em função disto, é possível avaliar diversas composições objetivando adequar o combustível a uma determinada especificação desejável.

Na próxima seção serão avaliados os parâmetros físico-químicos para algumas microemulsões avaliadas nesse estudo.

4.4 Avaliação das microemulsões

Foram selecionadas seis microemulsões para avaliação de diversos parâmetros físico-químicos. As microemulsões foram escolhidas de forma a englobar

todos os sistemas trabalhados, com ênfase nos sistemas que apresentaram bons resultados na formação das microemulsões. A composição de cada amostra encontra-se na Tabela 5, e as amostras foram designadas de microemulsão 1 até 6.

As amostras 1 e 2 diferenciam-se apenas pela percentagem de água, o mesmo acontece para as amostras 3 e 4. O aumento na quantidade de água teve como referência o estudo de teor de água realizado na seção 4.3.3., e essa quantidade de água adicionada na microemulsão está relacionada ao fato de não haver interesse em uma elevada quantidade de água nas microemulsões.

As amostras de microemulsões 5 e 6 são formadas por água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol. A amostra formada por esses componentes formou um sistema bifásico (Ver Fig. 7), mas como o álcool etílico é um dos co-surfatantes de menor valor econômico, este sistema foi escolhido para se realizar as análises. Devido à formação do sistema bifásico essa amostra foi deixada em um funil de separação até que ocorresse a separação das fases, após a separação elas foram classificadas como fase superior (amostra 5) e fase inferior (amostra 6).

Tabela 5: Composição, constituintes e razão C/T das seis amostras selecionadas para avaliação de parâmetros físico-químicos.

Amostra	Constituintes		Composição (%)	Razão C/T
1	A	Água destilada	29,01	1
	O	Biodiesel de babaçu etílico	28,56	
	C/T	Álcool butílico/Sabão do coco babaçu	42,43	
2	A	Água destilada	39,96	1
	O	Biodiesel de babaçu etílico	24,15	
	C/T	Álcool butílico/Sabão do coco babaçu	35,89	
3	A	Água destilada	28,65	1
	O	Biodiesel de soja metílico	28,71	
	C/T	Álcool butílico/Sabão do coco babaçu	42,64	
4	A	Água destilada	36,68	1
	O	Biodiesel de soja metílico	25,48	
	C/T	Álcool butílico/Sabão do coco babaçu	37,84	
5* e 6**	A	Água destilada	28,50	10
	O	Biodiesel de babaçu etílico	29,20	
	C/T	Álcool etílico/Sabão do coco babaçu	42,30	

*Amostra 5 é fase superior do sistema bifásico; **Amostra 6 é a fase inferior do sistema bifásico.

Os parâmetros avaliados foram viscosidade, densidade, condutividade elétrica, teor de enxofre, poder calorífico e corrosão ao cobre, e serão comparados com as propriedades estabelecidas para o controle de qualidade do óleo diesel (Portaria nº310 da ANP). Essa já é atualmente a prática utilizada na avaliação de

misturas de combustíveis devido à ausência de norma específica para cada tipo de novo combustível.

4.4.1 Análises físico-químicas

Na Tabela 6 encontram-se os resultados obtidos das análises de viscosidade, densidade, condutividade e poder calorífico para as seis amostras de composição conhecida e também os valores do diesel, que foi utilizado como referência. (Ver Tabela 5).

Tabela 6: Análise de viscosidade, teor de enxofre, densidade, corrosão ao cobre, condutividade e poder calorífico para as seis amostras e para o diesel. Temperatura ambiente 28 ± 1 °C.

Amostras	Viscosidade Cinemática (cSt)	Teor de Enxofre (%)	Densidade (kg/cm³)	Corrosão ao cobre	Condutividade (mS/cm)	Poder calorífico (cal/g)
1	8,25	0	931,5	1	6,35	5716,645
2	6,03	0	957,6	1	14,43	5764,166
3	9,93	0	956,2	1	6,32	8966,155
4	7,20	0	979,7	1	12,75	3318,579
5	2,76	0	861,6	1	$7,7 \cdot 10^{-4}$	4220,639
6	2,11	0	911,1	1	3,35	4429,975
Diesel	2,5 - 5,5	0,20	820-865	1b	-	10000

Observa-se que os resultados obtidos para a análise de corrosão ao cobre não variaram para as seis amostras e que o nível de classificação (nível 1) encontra-se dentro das especificações para o diesel metropolitano e interior.

Observou-se também que na análise de teor de enxofre, não foi identificada a presença de enxofre nas amostras. Uma comparação dos resultados das análises de corrosão ao cobre e o teor de enxofre das seis amostras de microemulsão com as microemulsões obtida nos sistemas modelo resultaram em uma melhoria no nível

de corrosividade e uma diminuição significativa na quantidade de enxofre encontrada na microemulsão modelo. Ressalta-se porém, que na microemulsão modelo utilizou-se como surfatante o SDS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{SO}_3)^{1-} \text{Na}^{1+}$) motivo pelo qual o nível de enxofre foi elevado, e que agora esse surfatante foi substituído pelo sabão de coco babaçu.

Verificam-se na Tabela 6 para amostras 1 e 2, constituída por água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol, na razão C/T=1,0, que o valor da viscosidade da amostra diminui com o aumento da quantidade de água, variando de 8,25 para a amostra de microemulsão 1 que contém 29,01 % de água a 6,03 para a amostra de microemulsão 2 que contém 39,96 % de água, concordando com o estudo efetuado em sistema modelo (seção 4.1).

Os valores de viscosidade cinemática encontrados para as microemulsões 1 e 2 estão acima do estabelecido pela portaria nº310/ANP para o diesel (2,5 a 5,5 cSt) e também os valores de poder calorífico encontram-se abaixo do limite desejável (segundo a ANP 10000 cal/g). Conforme avaliado, esses resultados não descaracterizam o uso desses sistemas como combustíveis, uma vez que os limites adequados podem ser atingidos através de formulações com diferentes composições. Considerando ainda o fato de que a norma é específica para diesel e não para misturas que venham a ser produzidas em larga escala, normas específicas e que atendam às aplicações destas em determinados motores devem ser elaboradas.

Comportamento semelhante ao encontrado para as amostras 1 e 2 para viscosidade foi observado para as amostras 3 e 4, formadas por água/BSM/sabão de coco babaçu/ butanol, na razão C/T=1,0 (Ver Tabela 5), no qual o aumento na quantidade de água adicionada ao sistema diminui a viscosidade de 9,93 (amostra

3) para 7,20 (amostra 4). Comparando as microemulsões 1 e 3, de mesma composição, porém com biodiesel diferentes (processo), a viscosidade da microemulsão 3 foi maior que a 1 concordando com a maior viscosidade do biodiesel de soja frente ao biodiesel de babaçu (Brandão, 2005).

Na Tabela 6, encontram-se também os resultados das análises realizadas para as amostras 5 e 6. Para estas amostras considerou-se as análises do sistema bifásico formado por um equilíbrio entre duas microemulsões, fase superior (microemulsão 5) e fase inferior (microemulsão 6), formadas pelo sistema contendo água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol, na razão C/T=10,0. Verificou-se agora que a viscosidade de ambas microemulsões encontram-se em um valor próximo do limite inferior estabelecido pela portaria nº310/ANP. Ocorreu também uma redução nos valores de calor de combustão em relação às outras microemulsões avaliadas, provavelmente pela maior quantidade de álcool em ambas as fases.

Um fato interessante foi verificado para a propriedade condutividade elétrica em que os valores obtidos são em geral altos, com exceção da microemulsão 5. Estes resultados podem ser utilizados para caracterização do tipo de microemulsão entre a fase dispersa e a fase contínua, semelhantemente aos resultados encontrados por outros autores (Ramos, 1996). Dessa forma pode-se avaliar que praticamente todas as microemulsões selecionadas, com exceção da microemulsão 5, são do tipo O/A, devido ao valor da condutividade elétrica e na mesma ordem de grandeza.

4.4.2 Análise termogravimétrica e calorimétrica

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos utilizando as técnicas de termogravimetria (TG)/termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) das seis amostras de microemulsões 1-6.

A análise térmica das microemulsões pode fornecer um perfil do comportamento termo-oxidativo desses combustíveis. A queima em motores de combustão interna apresenta três regiões características: região de oxidação de baixa temperatura entre 300 e 400°C; a região entre 400 e 450°C denominada de depósito de combustível e a região de oxidação a alta temperatura entre 450 e 600°C. Utilizando-se as curvas TG/DTG e DSC pode-se determinar o perfil de combustão das microemulsões nessas determinadas regiões e a quantidade residual da amostra na forma de cinza, que pode formar depósitos na câmara de combustão. (Kok, 1993; Indrijarso, 1996; Leiva, 2006).

Para interpretação das curvas TG/DTG e DSC foram utilizadas como referências estudos de estabilidade térmica de óleos vegetais e biodiesel de óleos vegetais. As análises foram realizadas para um intervalo de temperatura de 20 a 800°C a razão de aquecimento de 10 °C/min de acordo com os referenciais (Souza *et al.*, 2004; Faria *et al.*, 2002).

Nos gráficos as curvas TG/DTG (Fig.18, 20, 22, 24, 26, 28) verificam-se duas curvas em que uma está relacionada ao gráfico obtido com a perda de massa da amostra em função da temperatura e a outra é referente à derivada da perda de massa em função da temperatura.

Na Figura 18 encontra-se a curva TG/DTG da amostra de microemulsão 1. Verifica-se que esta amostra apresentou seis etapas de perda de massa, atribuídas a primeira etapa à volatilização e as seguintes à decomposição.

Uma análise mais detalhada desta curva nos mostra que na primeira (8,117%) e a segunda (16,39 %) etapa houve a perda de água entre 22,05 e 129,71 °C. Já na terceira etapa ocorreu uma decomposição entre 129,71 e 253,22 °C com uma perda de massa de 30,13 % referente à oxidação do álcool n-butílico e dos ésteres etílicos (biodiesel).

Verificou-se na quarta etapa uma decomposição entre 253,22 e 378,69°C com uma perda de massa de 7,31 % provavelmente aos ácidos graxos. As duas últimas etapas iniciando em 378,69 °C e 435,20 são relativas à decomposição dos sais de ácidos graxos de menor e maior cadeia carbônica respectivamente.

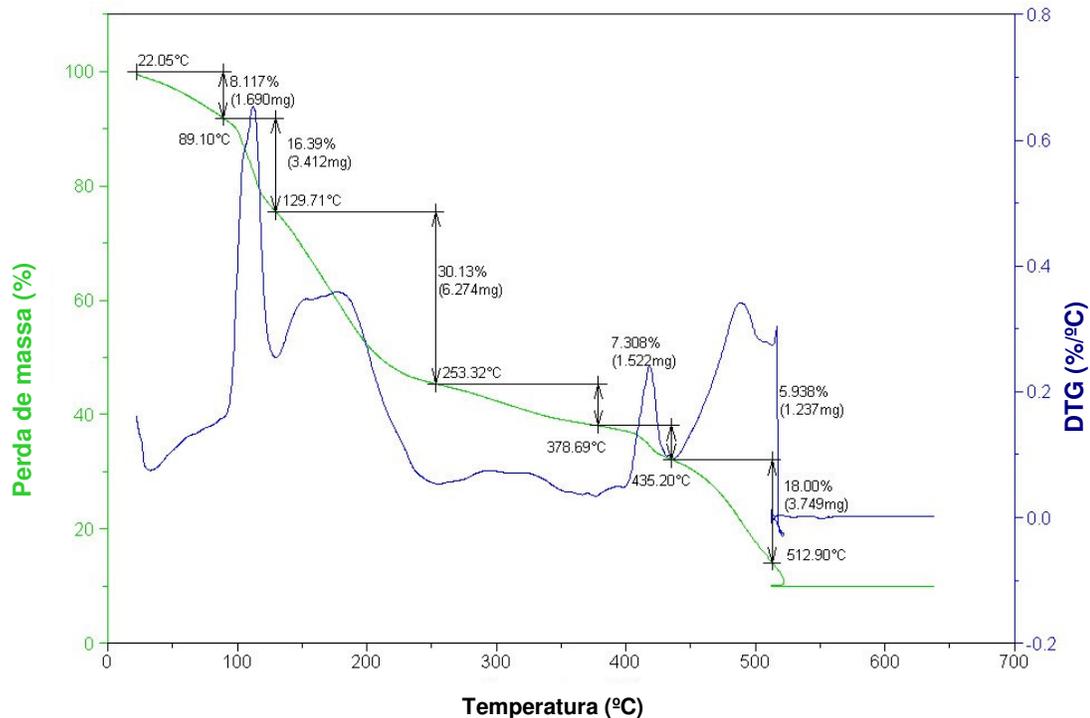


Figura 18: Curva TG/DTG da amostra 1 composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol. Porcentagem de água: 29,01%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

A curva DSC (Figura 19) obtida da análise de fluxo de calor em função da temperatura da amostra de microemulsão 1 apresentou quatro transições entálpicas,

uma endotérmica e três exotérmicas atribuídas a processos de volatilização e decomposição.

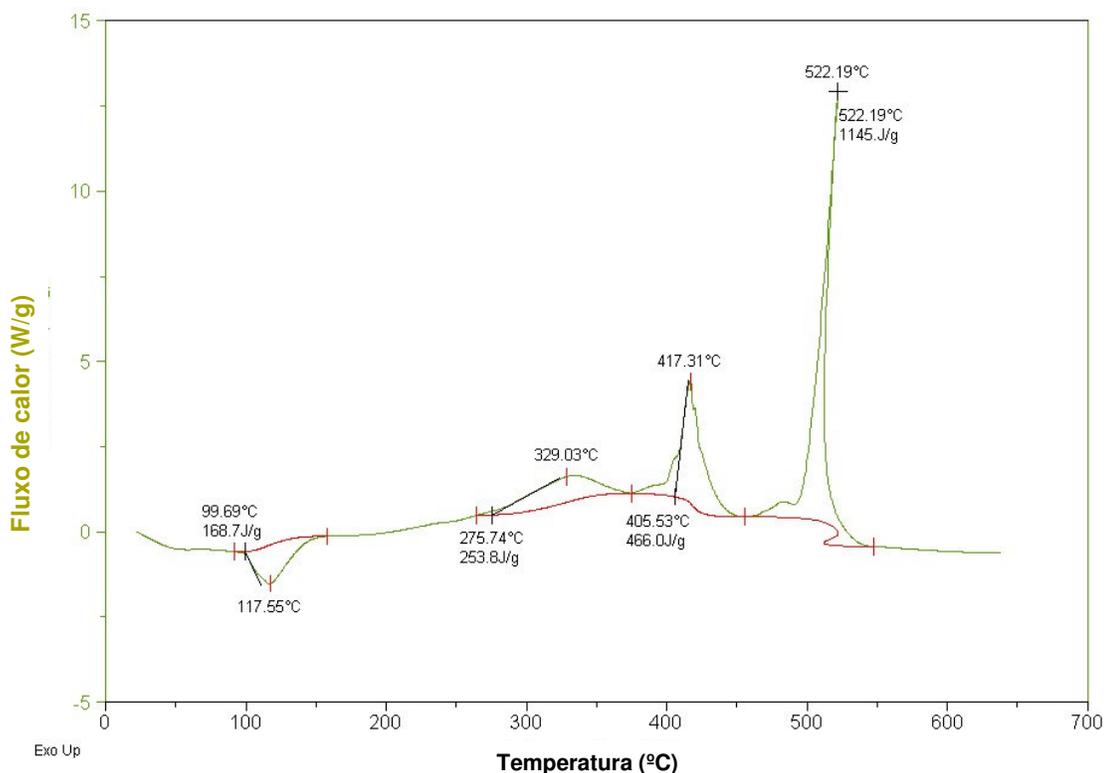


Figura 19: Curva DSC da amostra 1 composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T =1,0. Porcentagem de água: 29,01%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

Na Figura 19 verificou-se que a primeira transição ocorreu com uma temperatura de pico (T_p) igual a 117,55 °C e com variação entálpica endotérmica de 168,7J/g, referente à volatilização de água e álcool butílico presente na microemulsão. A segunda entre 275,74 °C e 405,53 °C ($\Delta H= 253,8$ J/g) relativa à decomposição dos ésteres etílicos. As duas últimas transições entálpicas com $T_p = 417,31$ °C ($\Delta H= 466,0$ J/g), e $T_p = 522,19$ °C ($\Delta H=1145$ J/g) são correspondentes à decomposição dos sais de ácidos graxos de menor e maior cadeia carbônica, respectivamente.

A análise TG/DTG da amostra de microemulsão 2 encontra-se na Figura 20. A curva apresentou quatro etapas de perda de massa, na primeira etapa ocorre à volatilização da água. Na segunda, terceira e quarta etapa, ocorre à decomposição do álcool e biodiesel; ácidos graxos; e sais de ácidos graxos, respectivamente.

Este resultado é semelhante ao encontrado para a análise TG/DTG (Ver Figura 18), com exceções: (i) a primeira etapa que é referente à volatilização da água, sendo que ocorreu a sobreposição das etapas 1 e 2 observadas na curva TG/DTG da amostra de microemulsão 1 e; (ii) na segunda etapa, ocorreu à decomposição do álcool junto com o biodiesel em uma única etapa.

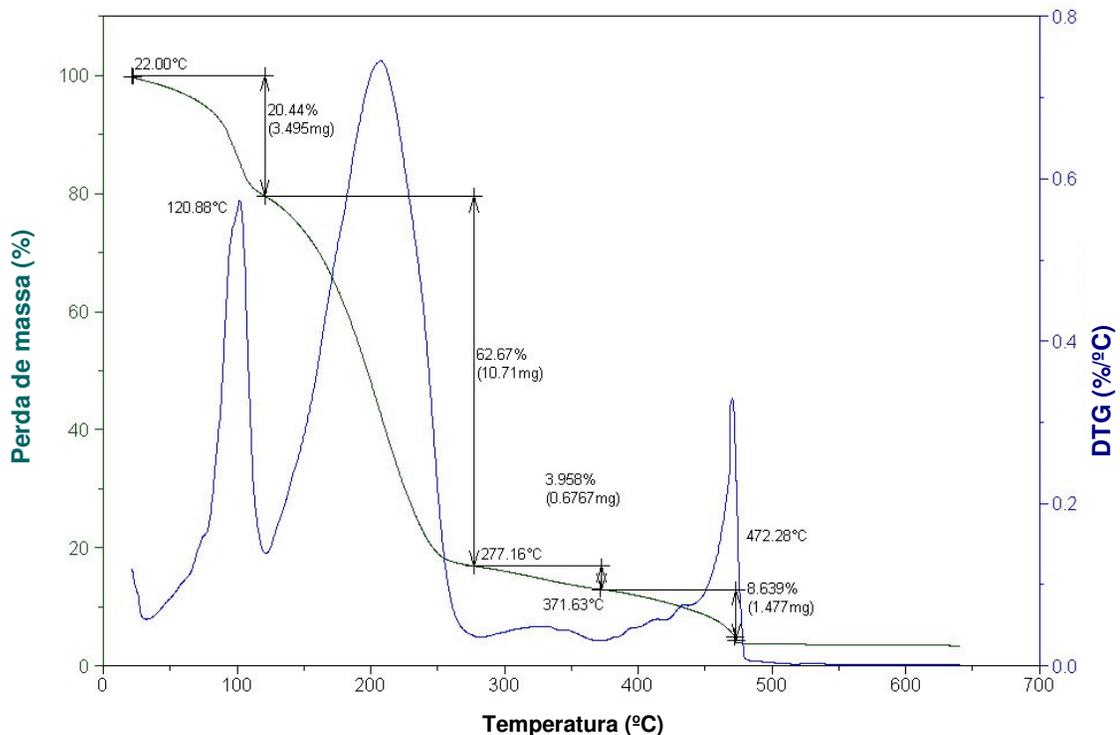


Figura 20: Curva TG/DTG da amostra 2 composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 39,96%. Temperatura avaliada 20-700°C.

A curva DSC da amostra de microemulsão 2 apresentou quatro transições, uma endotérmica e duas exotérmicas atribuídas a processos de volatilização e decomposição, e está representada na Figura 21.

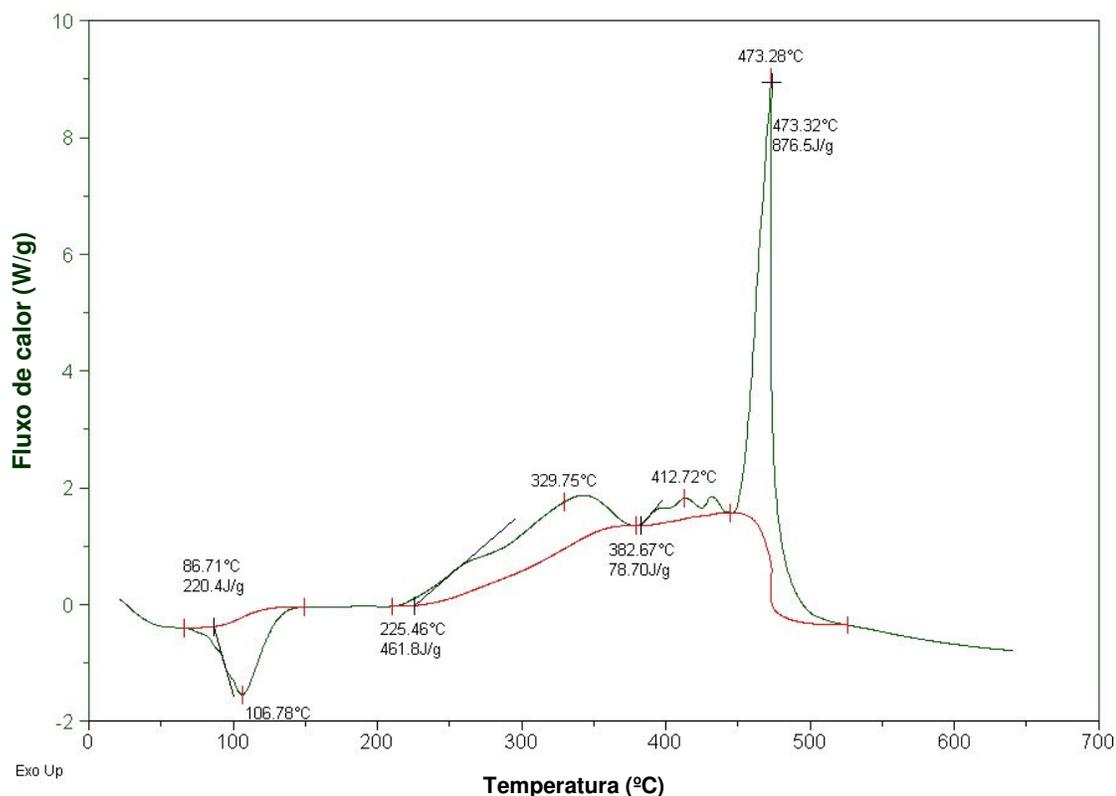


Figura 21: Curva DSC da amostra 2 composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 39,96%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

A curva DSC (Fig. 21) apresentou uma transição entálpica endotérmica e três transições exotérmicas. A primeira com $T_p = 106,78 \text{ °C}$ ($\Delta H = 220,4 \text{ J/g}$) referente à volatilização de água e álcool presente na microemulsão. A segunda entre $225,46 \text{ °C}$ a $382,67 \text{ °C}$ ($\Delta H = 461,8 \text{ J/g}$) relativa à decomposição dos ésteres etílicos. As duas últimas transições entálpicas com $T_p = 412,72 \text{ °C}$ ($\Delta H = 78,70 \text{ J/g}$), e $T_p = 473,28 \text{ °C}$ ($\Delta H = 876,5 \text{ J/g}$) correspondem à decomposição dos sais de ácidos graxos. Este

comportamento é semelhante ao encontrado para a análise DSC da amostra de microemulsão 1.

A curva TG/DTG da amostra de microemulsão 3 (Figura 22) apresentou quatro etapas de perda de massa, a primeira etapa atribuída à volatilização e as seguintes à decomposição, semelhantemente ao apresentado na curva da amostra de microemulsão 1 (Ver Figura 18), com algumas particularidades, tais como, a etapa três é a junção das etapas três e quatro da amostra 1, mas seu significado continua sendo representado pela oxidação do álcool n-butílico e dos ésteres etílicos (biodiesel), e a etapa quatro é a junção das etapas cinco e seis referente à decomposição dos sais de ácidos graxos.

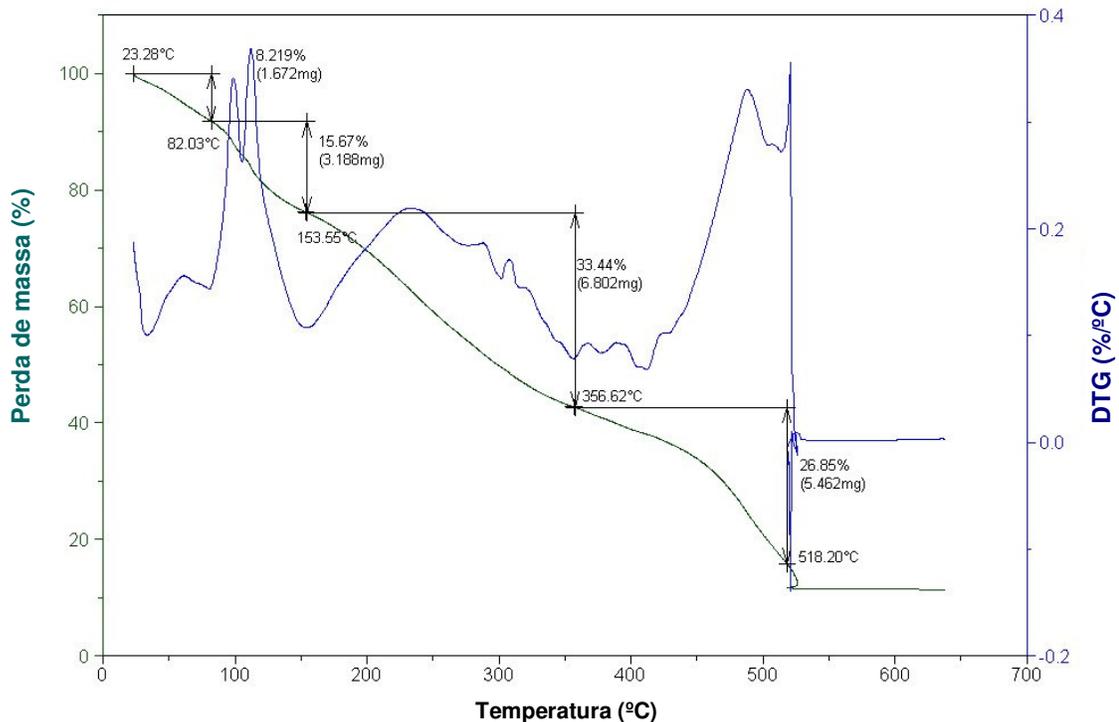


Figura 22: Curva TG/DTG da amostra 3 composta de água/BSM/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T= 1,0. Porcentagem de água: 28,65%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

A curva DSC da amostra de microemulsão 3 (Figura 23) apresentou três transições, uma endotérmica e duas exotérmicas, atribuídas a processos de volatilização e decomposição. A primeira com $T_p = 117,35 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 146,9 \text{ J/g}$) referente à volatilização de água e álcool presente na microemulsão. A segunda com $T_p = 369,21 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H=1749,8 \text{ J/g}$) relativa à decomposição dos ésteres etílicos. A última transição entálpica com $T_p=526,14^\circ\text{C}$ ($\Delta H=1512\text{J/g}$) correspondem à decomposição dos sais de ácidos graxos. Este comportamento é semelhante ao encontrado para a análise DSC da amostra de microemulsão 1 e 2.

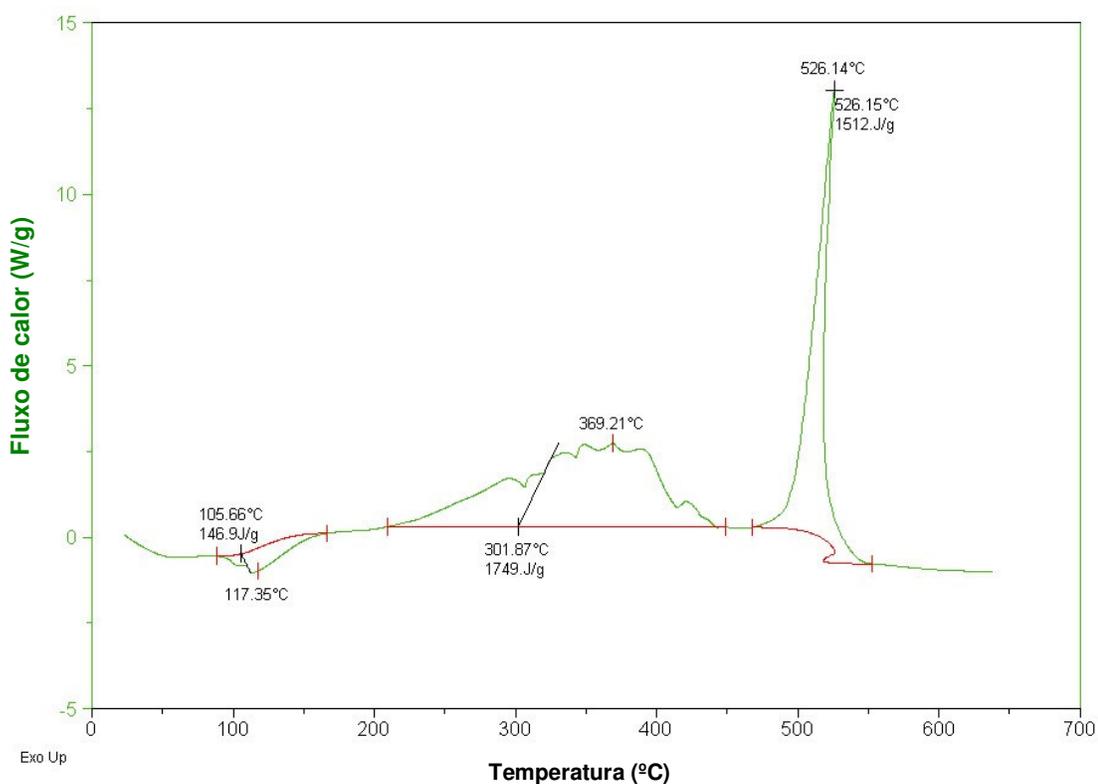


Figura 23: Curva DSC da amostra 3 composta de água/BSM/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 28,65%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

A curva TG/DTG da amostra de microemulsão 4 apresentou cinco etapas de perda de massa, atribuídas a primeira etapa à volatilização e as seguintes à

decomposição (Ver Figura 24). A primeira e a segunda perda de massa referem-se à volatilização da água. Na terceira, quarta e quinta etapa, ocorre à decomposição do álcool e biodiesel; ácidos graxos; e sais de ácidos graxos, respectivamente.

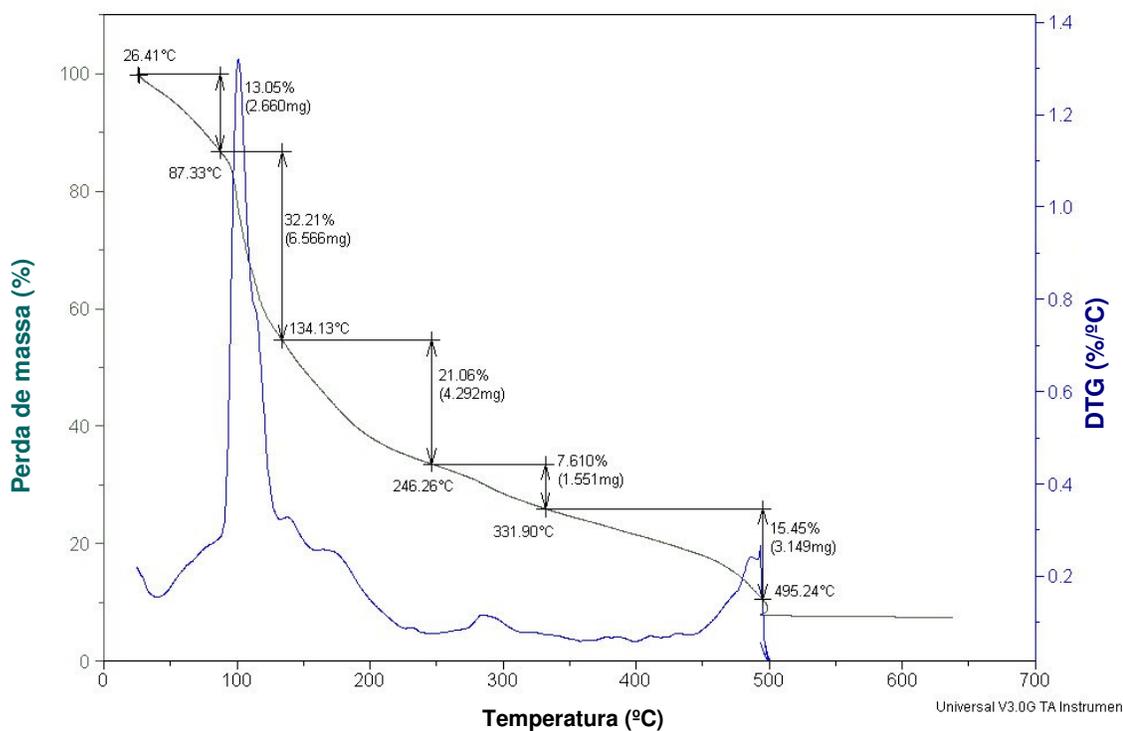


Figura 24: Curva TG/DTG da amostra 4 composta de água/BSM/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 36,68%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

A curva DSC da amostra de microemulsão 4 (Figura 25) apresentou três transições, uma endotérmica e duas exotérmicas, atribuídas a processos de volatilização da água e decomposição dos ésteres etílicos e sais de ácidos graxos.

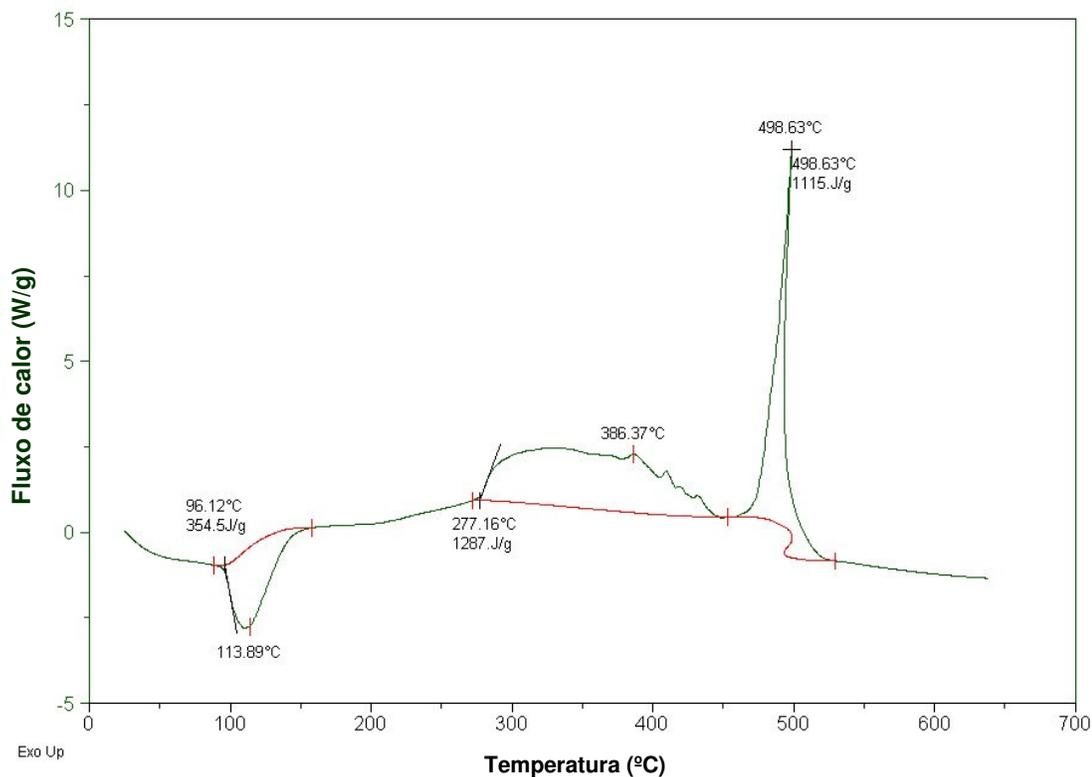


Figura 25: Curva DSC da amostra 4 composta de água/BSM/sabão de coco babaçu/butanol e razão C/T = 1,0. Porcentagem de água: 36,68%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

A curva TG/DTG da amostra de microemulsão 5 apresentou quatro etapas de perda de massa, na primeira etapa ocorre à volatilização da água. Na segunda, terceira e quarta etapa, ocorre à decomposição do álcool e biodiesel; ácidos graxos; e sais de ácidos graxos, respectivamente (Ver Figura 26).

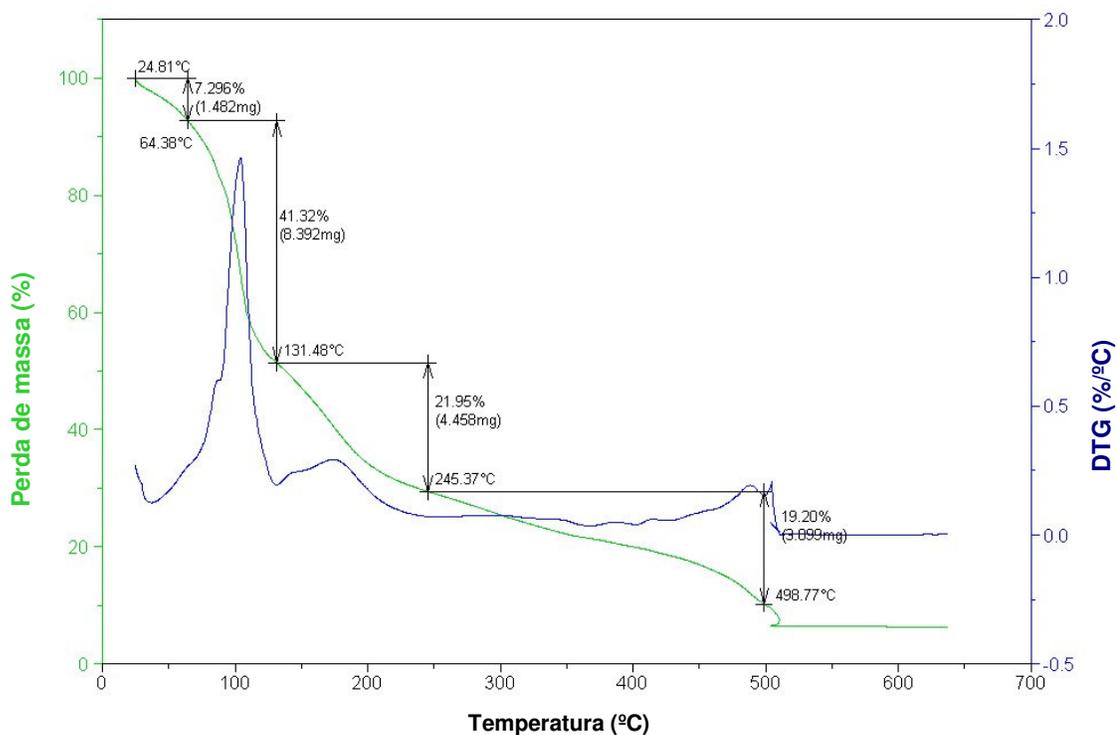


Figura 26: Curva TG/DTG da amostra 5 (fase superior) composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10,0. Porcentagem de água: 28,25%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

A curva DSC da amostra de microemulsão 5 (Figura 27) apresentou resultado semelhante ao apresentado pela amostra de microemulsão 4, ou seja, três transições, uma endotérmica e duas exotérmicas, atribuídas a processos de volatilização da água e decomposição dos ésteres etílicos e sais de ácidos graxos.

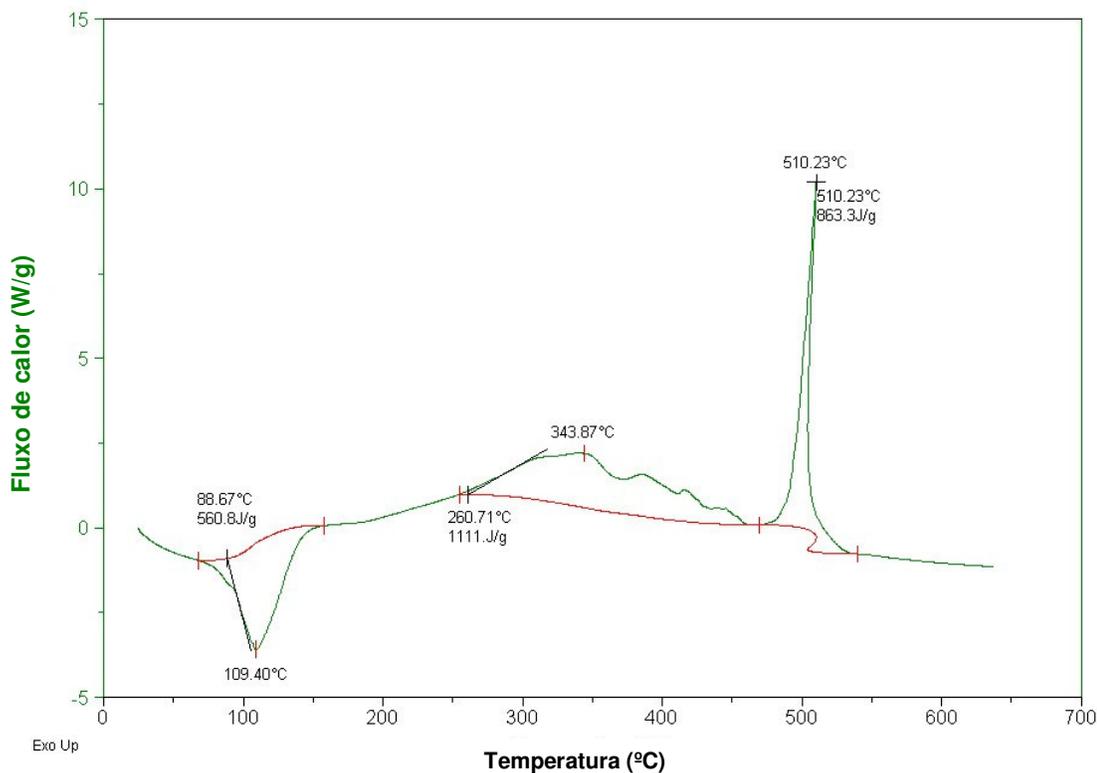


Figura 27: Curva DSC da amostra 5 (fase superior) composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10,0. Porcentagem de água: 28,25%. Temperatura avaliada 20-700°C.

Uma observação na curva TG, para as amostras de microemulsão 1-5 nos mostra que as mesmas não se decompõem por completo, ou seja, a combustão dessas amostras de microemulsão resulta na formação de depósitos (Ver Tabela 7).

Tabela 7: Percentagem residual das amostras de microemulsão obtida a partir da análise termogravimétrica (curva TG).

Amostras	1	2	3	4	5	Média
Resíduo (%)	14,12	11,45	15,82	10,62	10,34	12,45

A curva TG/DTG da amostra de microemulsão 6 apresentou três etapas de perda de massa, atribuídas à decomposição térmica nos intervalos de temperatura de 28,14-282,42 °C; 282,42-349,27 °C e 349,27-832,36 °C com respectivas perdas de massa 94,93%; 2,61% e 2,48% (Ver Figura 28). Esses processos foram atribuídos à volatilização e/ou decomposição do biodiesel em relação aos ésteres metílicos.

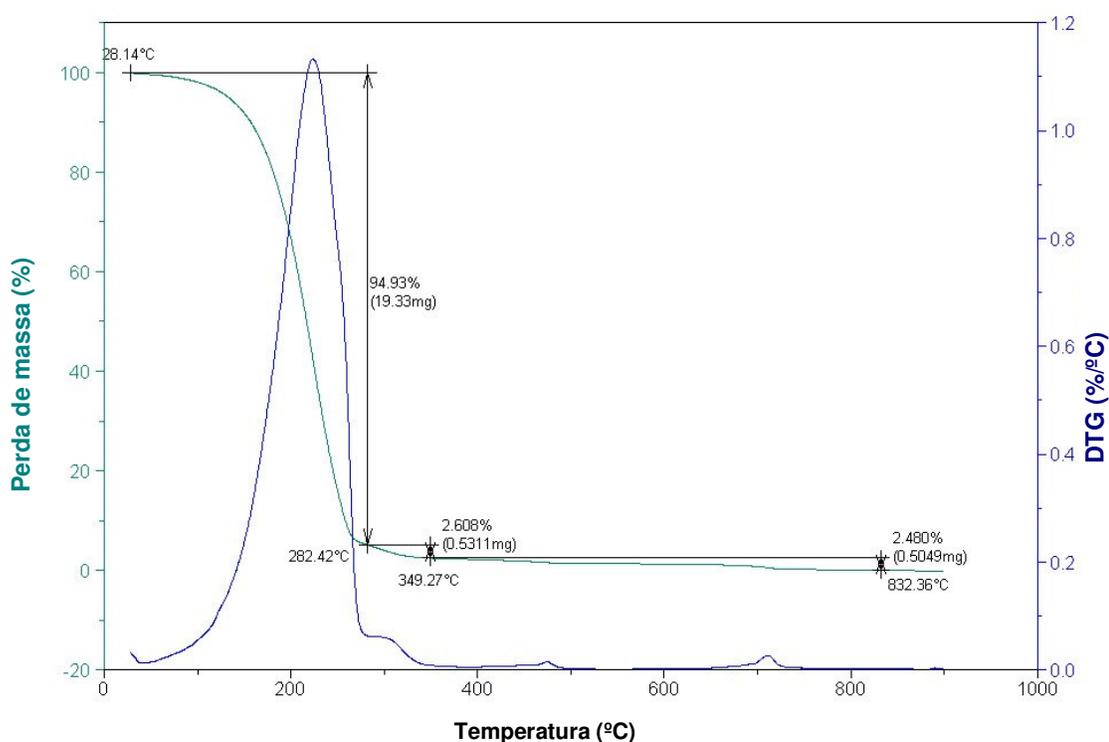


Figura 28: Curva TG/DTG da amostra 6 (fase inferior) composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10,0. Porcentagem de água: 28,25%. Temperatura avaliada 20-800 °C.

Observa-se a partir da Figura 28, que na amostra de microemulsão 6 não houve a produção de resíduos, o que ocorreu nas demais amostras de microemulsões. Esse resultado de análise térmica, nos mostra que a amostra de microemulsão 6, apresenta-se como a melhor microemulsão para ser utilizada como

combustível. Este resultado é muito semelhante ao encontrado para por Santos *et al.* 2005, para curva TG/DTG do biodiesel de babaçu (Ver Figura 29).

Interessante observar que a curva TG/DTG da amostra 6 (fase inferior) apresentada na Fig. 28 revela a inexistência de água, o que entra em contraste com os dados da Tabela 6, por exemplo, pela maior densidade da fase inferior. Uma constatação para esse comportamento será melhor avaliada em trabalhos posteriores.

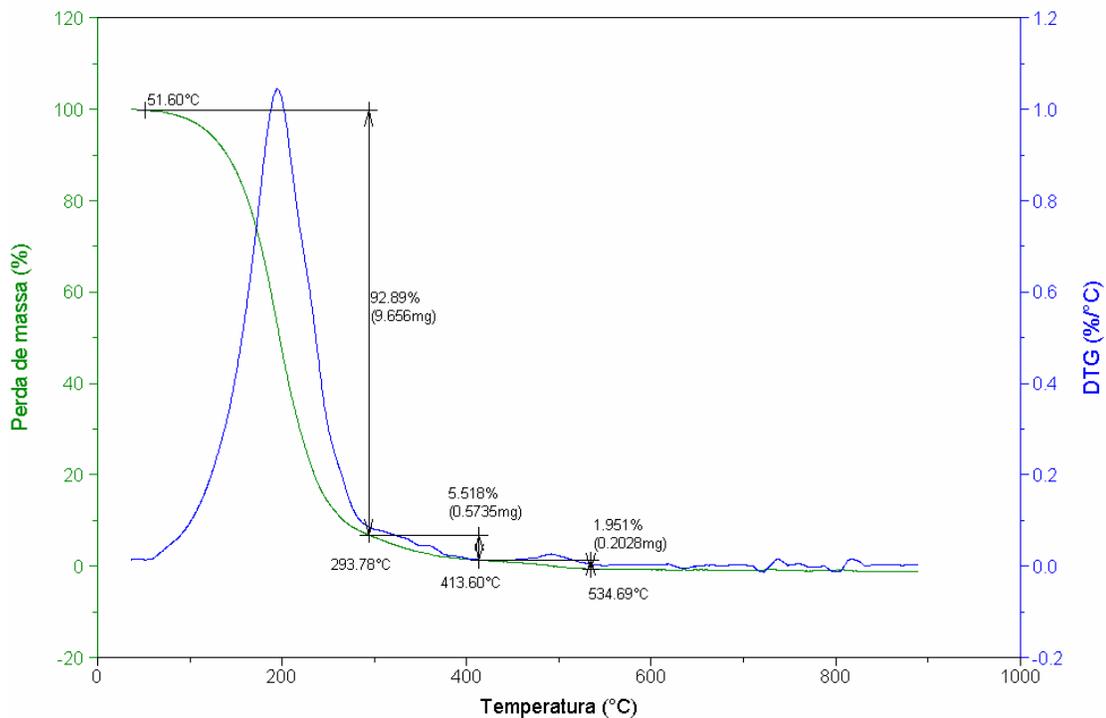


Figura 29: Curva TG/DTG do biodiesel de babaçu etílico (Santos *et al.*, 2005).

Na curva DSC da amostra de microemulsão 6 (Figura 30) verifica-se duas transições exotérmicas atribuídos à decomposição da amostra com temperaturas de pico TP=169,05°C e 313,09°C, com entalpias respectivas de 64,69 J/g e 2081,89J/g. Esses processos foram atribuídos à volatilização e/ou decomposição do biodiesel em relação aos ésteres metílicos.

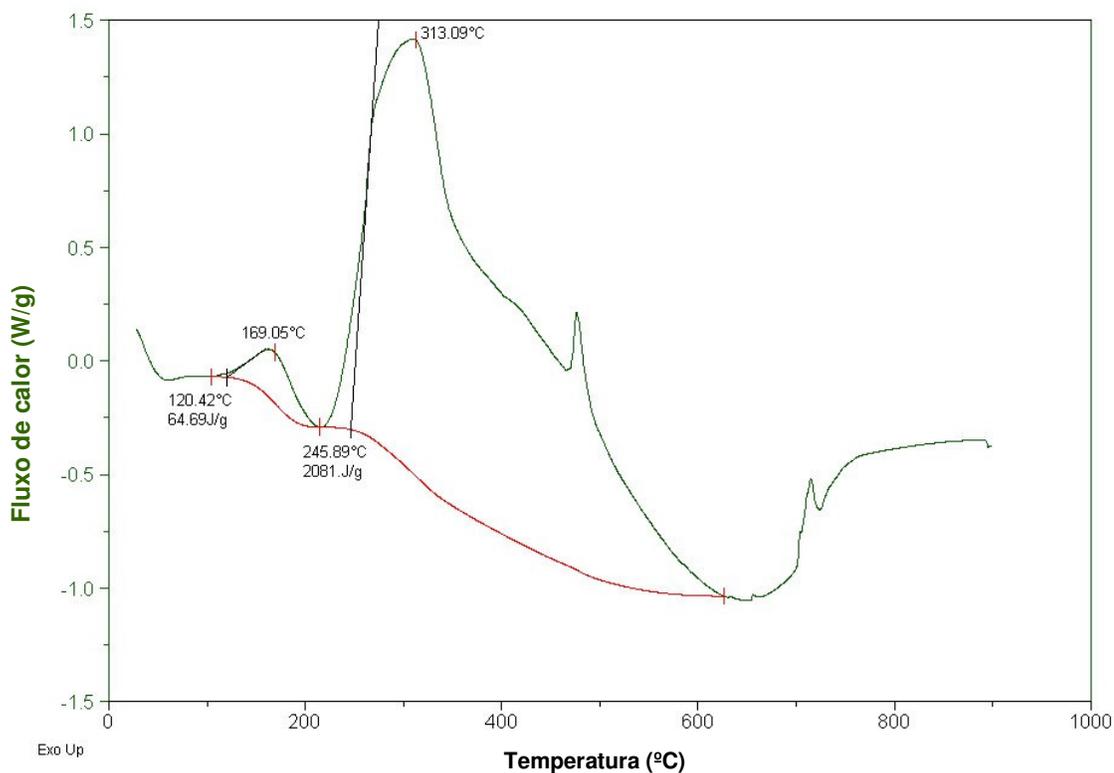


Figura 30: Curva DSC da amostra 6 (fase inferior) composta de água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10,0. Porcentagem de água: 28,25%. Temperatura avaliada 20-700 °C.

Uma comparação final dos resultados de análise térmica e das propriedades físico-química nos mostra que o melhor sistema dentre as seis microemulsões estudadas foi a amostra de microemulsão 6 (Ver propriedades Tabela 6). Os demais sistemas, entretanto, podem vir a ser modificados de modo a atender a especificação do tipo de combustível a que ele vai ser empregado.

5 CONCLUSÃO

No estudo das microemulsões empregando um sistema modelo (água/hexano/SDS/butanol), o diagrama de fases obtido foi semelhante aos encontrados na literatura, e em uma área limitada dentro da região de microemulsão foi caracterizado a variação das propriedades viscosidade, densidade e teor de enxofre em função da composição da microemulsão.

A tentativa de substituir os constituintes do sistema modelo, por exemplo, utilizando como surfatante sabões comerciais, não apresentou resultado satisfatório, pois os mesmos não formaram uma região de Winsor IV.

Nas misturas contendo água/sabão de coco babaçu/biodiesel de babaçu ou soja (metílico e etílico)/ álcoois (iso-propílico ou butílico ou terc-butílico e amílico) observou-se uma larga faixa de razão C/T na formação das microemulsões, especialmente considerando os álcoois terc-butílico e butílico.

Nos sistemas contendo biodiesel, a rota metílica apresentou uma maior formação de microemulsão nas condições avaliadas e, o biodiesel de babaçu teve um melhor desempenho comparado ao biodiesel de soja.

Nas mesmas condições, o melhor desempenho com relação ao volume de microemulsão foram obtidos para os sistemas formados por biodiesel, este melhor desempenho independe da natureza do óleo em que foi produzido o biodiesel estudado, comparado com os sistemas empregando os óleos vegetais de babaçu e soja *in natura*.

Nos sistemas contendo óleos vegetais ocorreu sempre à formação de duas fases e o volume máximo de microemulsão foi de 37,50 % para o sistema

água/sabão de coco babaçu/óleo de soja/butanol e 29,05% para o sistema água/sabão de coco babaçu/óleo de soja/butanol ou terc-butanol.

No estudo do teor de água, nas condições avaliadas, a quantidade máxima de água foi de aproximadamente 55 % para os sistemas composto de água/BBE/sabão de coco babaçu/butanol e de água/BBM/sabão de coco babaçu/butanol.

Dentre as microemulsões selecionadas para avaliação das propriedades físico-químicas verificou-se que, em princípio, todos os sistemas podem vir a atender as especificações de uso como combustíveis, sobretudo, a microemulsão 6, composta por água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol e razão C/T = 10, com o valor 4429,975 de calor de combustão e que não apresentou resíduos após degradação térmica.

O perfil da análise térmica da amostra 6 foi muito semelhante ao encontrado para o biodiesel de babaçu, mostrando que esta pode vir a atender as especificações do biodiesel.

Através da propriedade condutividade elétrica foi possível caracterizar as microemulsões como sendo do tipo O/A com exceção da amostra 5, constituída por água/BBE/sabão de coco babaçu/etanol (fase superior) que representa uma microemulsão do tipo A/O.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREW, C.L., FALK, N.A., SHECHTER, R.S., **The thermodynamics of microemulsions**. Journal Colloid Interface Science, v.120, n.1, 1987.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **Anuário estatístico da indústria brasileira do petróleo 1990-1998**, Rio de Janeiro, 1999.

BAUER, D., FOURRÉ, P., LEMERLE, J., **Microemulsions in the Extraction of Gallium with 7-(1-ethenyl-3,3,5,5-tetramethylhexyl)-8-quinolinol from Aluminate Solutions**. Analytical Chemistry, v.55, n.4, p.662-667, 1983.

BHATTACHARYYA, S., REDDY, C. S., **Vegetable oils as fuel for internal combustion engines: a review**, J. Agric.Engng. Res., v.57, p. 157-166, 1994.

BRANDÃO, K. S. R., **Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja (Glicine sp) e do óleo de babaçu (Orbignya Martiniana)**, Monografia do Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, 2005.

CANSELIER, J.P., **Les Tensio-actifs, des Auxiliares très Efficaces. Informations Chimie**, v.159, n.326, 1991.

CARDOSO, E. M., **Apostila Educativa Energia Nuclear**, 2006.

ÇENTINKAYA, S., ALTM, R., YÜCESU, H. S., **The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines**, Energy Conversion and Managemen, v.42, p. 529-538, 2001.

COSTA NETO, P.R.C., RAMOS, L.P., ZOGONEL, G.F., ROSSI, L.F.S.; **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, v.23, n. 4, p.531-537, 2000.

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

DEMIRBAŞ, A.; **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey**, Energy Conversion and Management, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

ESCUADERO, F.J.O. **Extraction de cations métalliques avec des microémulsões; Diagrammes de phases, Modélisation des équilibres**, Simulation des Procédés. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France, 1987.

FARIA, W.L.S., CARVALHO, L.M., MONTEIRO JUNIOR, N., VIEIRA, E.C., CONSTANTINO, A.M., SILVA, C.M., ARANDA, D.A.G., **Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel**. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, p.943-946, 2003.

FARIA, E.A., LELES, M.I.G., IONASHIRO, Massao *et al.* **Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA**. *Eclet. Quím.*, 2002, vol.27, ISSN 0100-4670.

FUKUDA, H.; KONDŌ, A.; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils**, Journal Of Bioscience And Bioengineering, v. 92- 5, p.405-416, 2001.

GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production**, Fuel Processing Technology, v.86, p.1097– 1107, 2005.

GOMIDE, R.O. **Projeto Lei nº 527, de 27 de março de 2003**. Disponível em: <<http://www.setcergs.com.br/informe/inf533.htm>> Acesso em: 01 de fevereiro de 2004.

GRIFFITH, W.L.; COMPERE, A.L. **Correlating Microemulsion Fuel Composition, Structure and Combustion Properties**, Prepared by the Oak Ridge National Laboratory Oak Ridge, Tennessee 37831, 1989.

HANNA, M.A.; ALI, Y.; **Alternative Diesel Fuels From Vegetable Oils**, Jul 1994.

HAZBUN, E.A.; SCHON, S.G.; GREY, R. A. **Microemulsion fuel system**, United States Patent: 4,744,796, 1988.

HOFFMANN, H. **Interfacial Tensions, Micellar Structures, and Macroscopic Properties of Surfactant Systems**. Organized Solutions: Surfactants in Science and Technology, p.168-191, 1992.

INDRIJARSO, S.; OKLANY, J.S.; MILLINGTON, A.; PRICE, D.; HUGHES, R., **Thermogravimetric studies of systems pertinent to the in-situ combustion process for enhanced oil recovery. Part 1. Development of a high-pressure thermobalance**, Thermochemica Acta, v. 277, p. 41-52, 1996.

JIAN, X.; GANZUO, L.; ZHIQIANG Z.; GUOWEI, Z.; KEJIAN J.; **A study of the microstructure of CTAB/1-butanol/octane/water system by PGSE-NMR, conductivity and cryo-TEM**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 191, p. 269-278, 2001.

KOV, M. V.; **Use of thermal equipment to evaluate crude oils**, Thermochemica Acta, v. 214-2, p. 315-324, 1993.

LANVEGIN, D., **Les microémulsions**. La Recherche, v.16, n.167, p.720-728, 1985.

LEITE, R.H.L., **Extração de cromo de eluentes de curtumes utilizando microemulsões**. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal, Brasil, 1995.

LEIVA, C. M.; CRNKOVIC, P.M., SANTOS, A. M.; **Estudo termogravimétrico e cinética não-isotérmica do processo de combustão de óleos combustíveis**, V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria- CBRATEC, Poços de Caldas, p.242, 2006.

MA, F.; HANNA, M. A.; **Biodiesel production: a review**, Bioresource Technology, v.70, p.1-15, 1999.

MANIASSO, N.; **Ambientes Micelares Em Química Analítica**, Química Nova, v. 24-1, p.87-93, 2001.-

MAY, C. Y.; LIANGA, Y. C.; FOONA, C. S.; NGAN, M. A.; HOOK, C. C.; Basiron, Y.; **Key fuel properties of palm oil alkyl esters**, Fuel, v.84, p.1717-1720, 2005.

MEIRELLES, F. S.; **Biodiesel**, www.faespsenar.com.br/faesp/economico/EstArtigos/Biodiesel.PDF, setembro de 2003.

MENDONÇA, C.R.B., BICA, I.D., PIANTNICKI, C.M.S., **Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements**. J.Braz. Chem. Soc., v.14, n.4, p-628-636, 2003.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids, principles and applications**. 2 ed. Wiley-VCH: New York, 1999.

NAKACHE, E., RAHAMARIMALALA, S., LEMERLE, J., VIGNES-ALDER, M., 2ème Congrès Mondial sur les Agents de Surface. Comptes-rendus, VII, p. 487-497, 1988.

NASSIF, L. **Novos Combustíveis à Vista**, Painel de Controle, Rio de Janeiro, Disponível em <<http://www.odia.ig.com.br/colunistas/lnassifcombustivel1121.html>> Acesso em: 19 de junho de 2004.

OLADE (Organización Latinoamericana de Energia), **Energy statistics, energy-economic information system**, Versión n.11, Quito, June, 1999.

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**. Química Nova, v.27, n.1, p.131-138, 2004.

PAUL, B. K., MOULIK, S, P.; Special Section: Soft Condensed Matter-**Uses and applications of microemulsions**, CURRENT SCIENCE, v. 80- 8, 2001.

PERES, J.R.R, **Biocombustíveis: Oportunidade de inserção social**. Disponível em: <<http://www.universiabrasil.net>> Acesso em: 02 de março de 2004.

RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C., **Use of vegetable oils as I.C. engine fuels** - A review, Renewable Energy, v.29,p 727-742,2004.

RAMOS, A. C. S.; **Extração de tungstênio utilizando microemulsões**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Maio, 1996.

ROBINSON, B.H.; **Microemulsions – Properties and Novel Chemistry**, Chemistry in Britain, p.342, 1990.

SANTOS, N. A.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; **Estudo Termoanalítico De Biodiesel Derivado Do Óleo De Babaçu**, Relatório Técnico-Científico Parcial, 2005.

SCHWAB, A.W., **Diesel fuel-aqueous alcohol microemulsions**, United States Patent: 4,451,265, 1984a.

SCHWAB, A.W., PRYDE, E.H., **Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with trialkylamine surfactant as aternative fuel for diesel engines**, United States Patent: 4,451,267, 1984b.

SCHWAB, A.W., PRYDE, E.H., **Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with 1-butanol surfactant as aternative fuel for diesel engines**, United States Patent: 4,526,586, 1985a.

SCHWAB, A.W., PRYDE, E.H., **Microemulsions from vegetable oil and lower alcohol with octanol surfactant as aternative fuel for diesel engines**, United States Patent: 4,557,734, 1985b.

SCHWUGER, M.J., STICKDORN, K., **Microemulsions in Thechemical Processes**. Reviews Chemical, v.95, n.4, p.849-864,1995

SJÖBLOM, J.; LINDBERGH, R.; FRIBERG, S. E.; **Microemulsions - phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions**, Advances in Colloid and Interface Science, v.95, p. 125-287, 1996.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R.; **Triglycerides-based diesel fuels**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.4, p.111-133, 2000.

SOUZA, A.G., SANTOS, J.C.O., CONCEICAO, M.M. et al. **A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil**. Braz. J. Chem. Eng., Apr./June 2004, vol.21, no.2, p.265-273. ISSN 0104-6632.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y.; **Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy**, Ultrasonics Sonochemistry, v. 12, p. 367-372, 2005

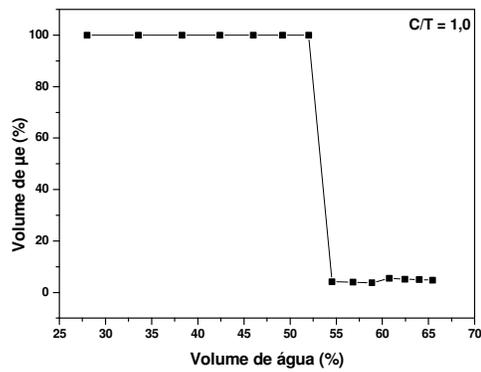
TEIXEIRA, F.N., LORA, E. E. S., **Geração Termelétrica: Planejamento, Projeto e Operação**, cap. 2, p. 8-9. Disponível em: <<http://www.nest.efei.br/portugues/projetos/index.htm>> Acesso em: 26 de fevereiro de 2004.

WENZEL, E.C.; STEINMANN, H.W.; **Clear and stable liquid fuel compositions for internal combustion engines**, United States Patent: 4,083,698, 1978.

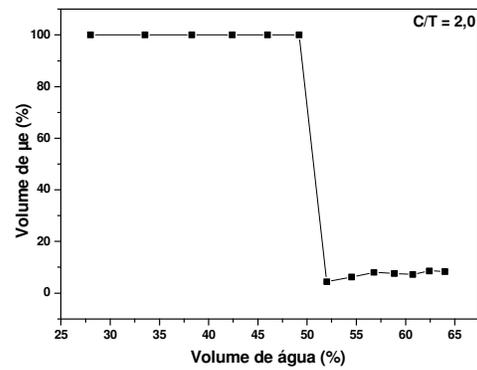
ANEXO

Anexo I: Análise do teor de água variando a razão C/T na microemulsão para o sistema composto por água destilada/biodiesel de babaçu etílico/butanol/sabão de coco babaçu. Temperatura $28 \pm 2^\circ\text{C}$.

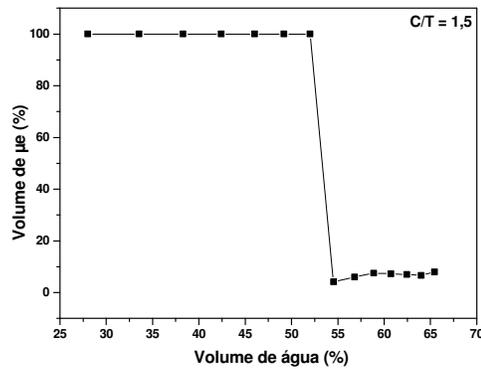
C/T = 1,0



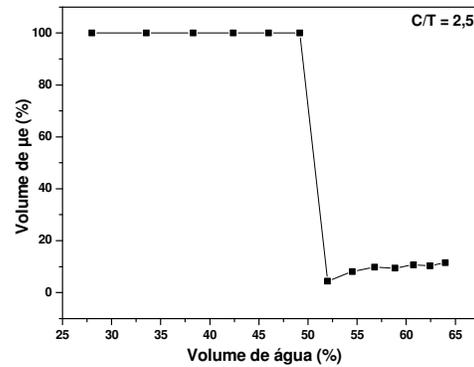
C/T = 2,0



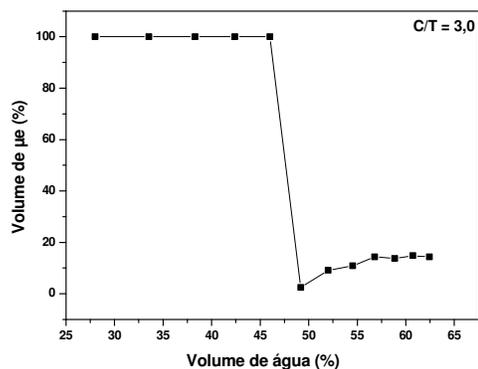
C/T = 1,5



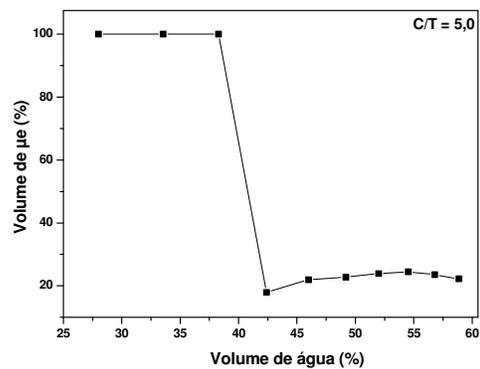
C/T = 2,5



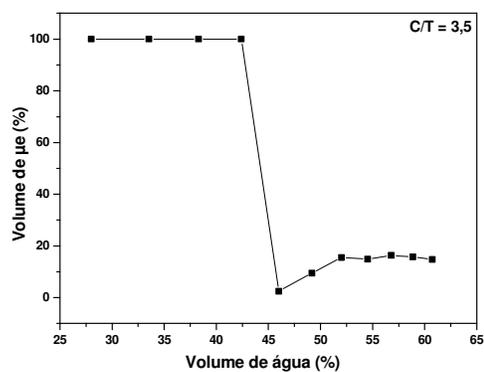
C/T = 3,0



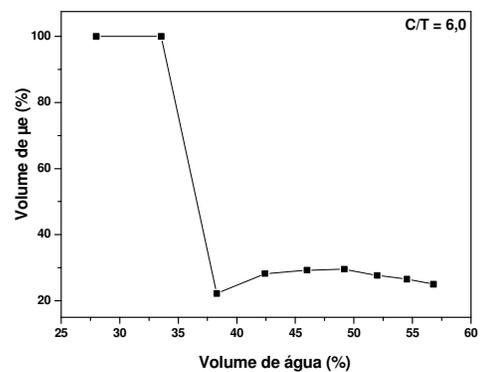
C/T = 5,0



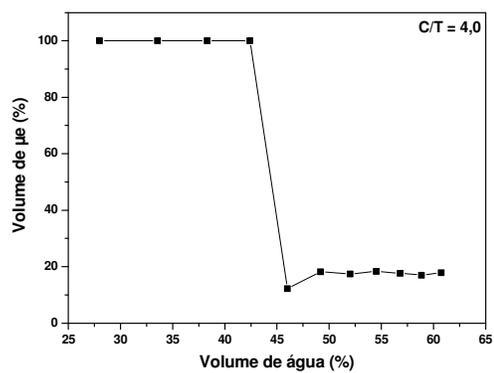
C/T = 3,5



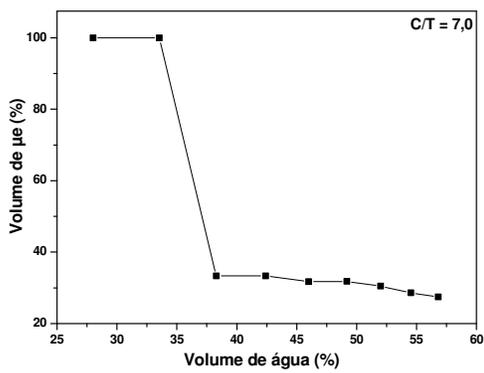
C/T = 6,0



C/T = 4,0

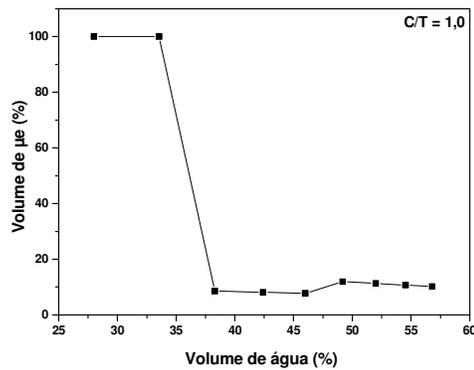


C/T = 7,0

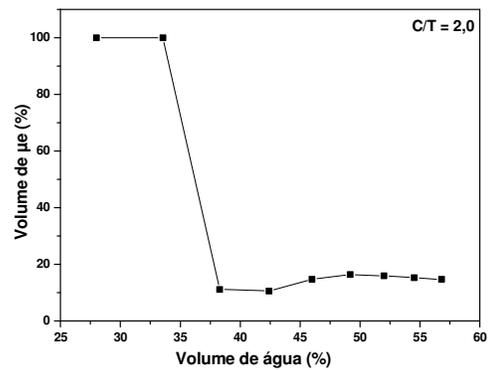


Anexo II: Análise do teor de água variando a razão C/T na microemulsão para o sistema composto por água destilada/biodiesel de babaçu etílico/terc-butanol/sabão de coco babaçu. Temperatura 28 ± 2 °C.

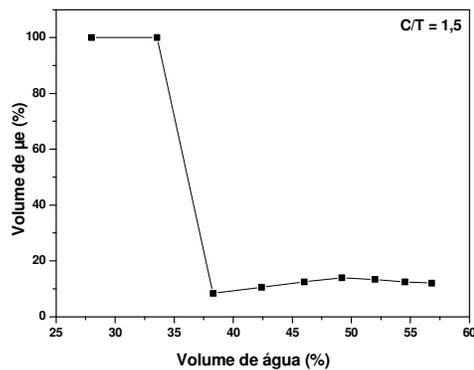
C/T = 1,0



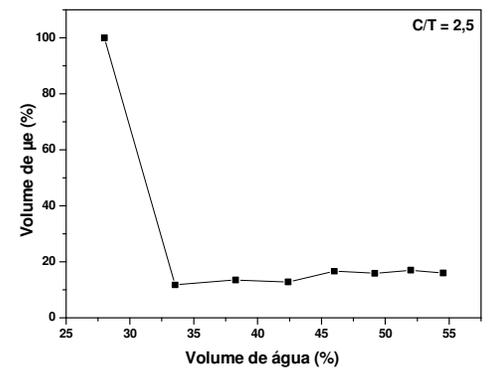
C/T = 2,0



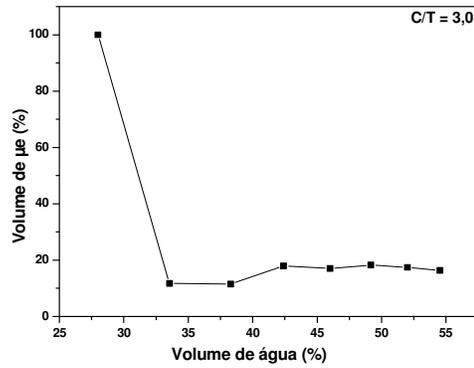
C/T = 1,5



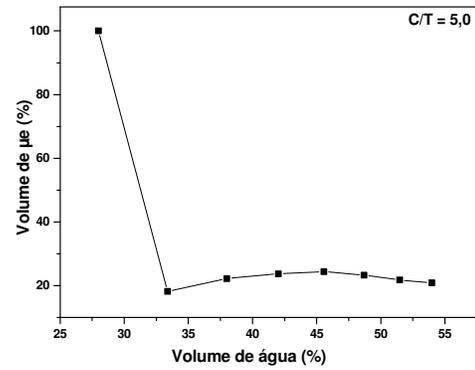
C/T = 2,5



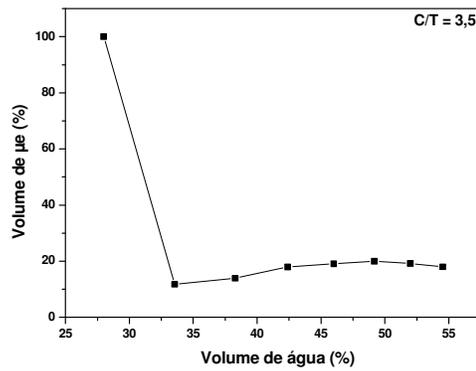
C/T = 3,0



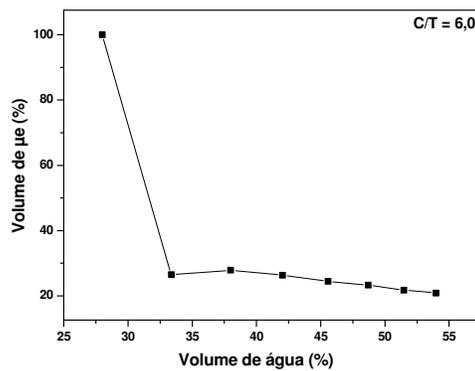
C/T = 5,0



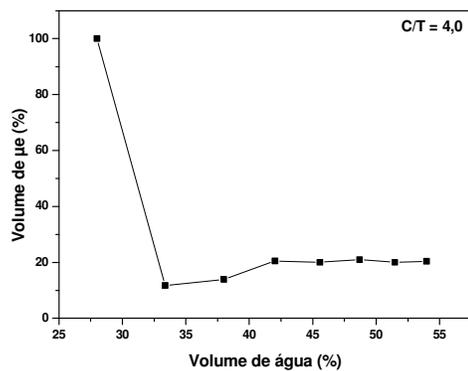
C/T = 3,5



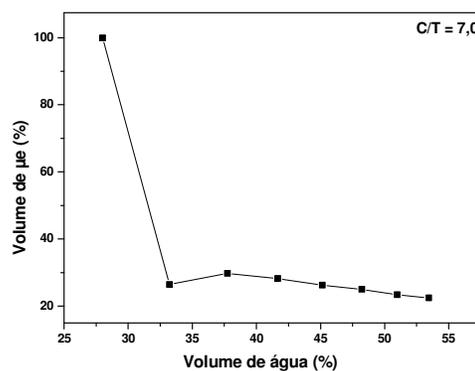
C/T = 6,0



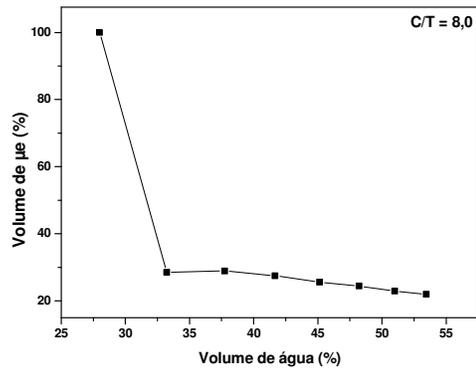
C/T = 4,0



C/T = 7,0

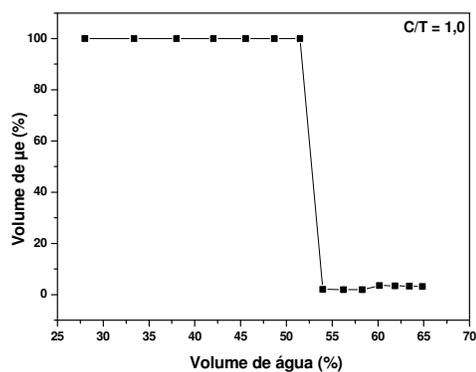


C/T = 8,0

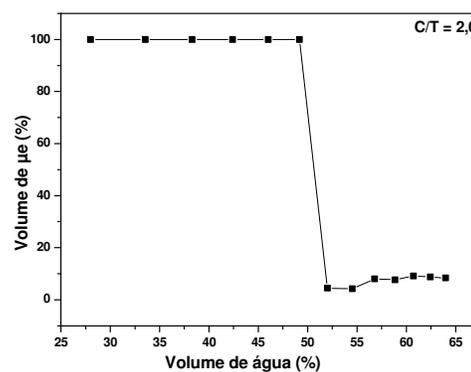


Anexo III: Análise do teor de água variando a razão C/T na microemulsão para o sistema composto por água destilada/biodiesel de babaçu metílico/butanol/sabão de coco babaçu. Temperatura 28 ± 2 °C.

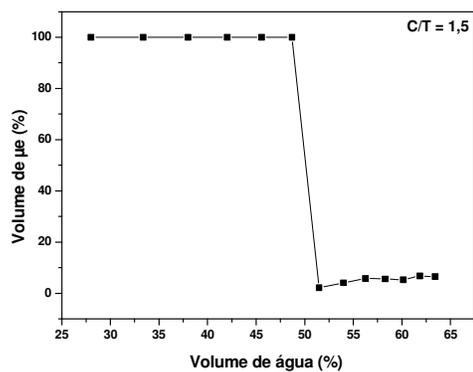
C/T = 1,0



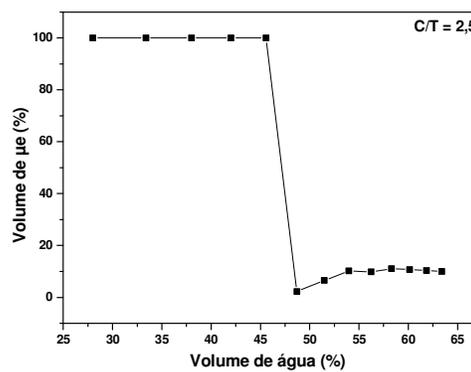
C/T = 2,0



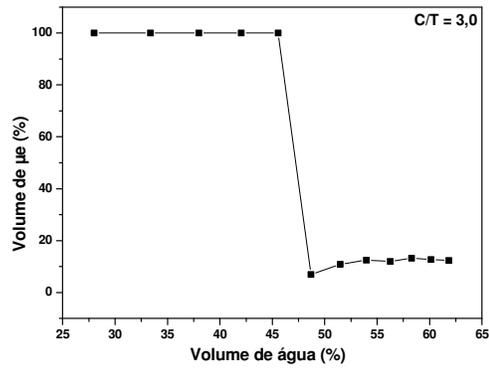
C/T = 1,5



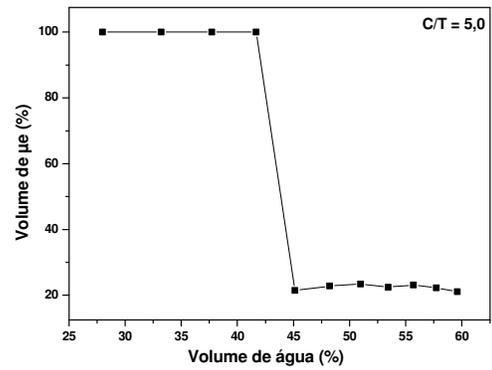
C/T = 2,5



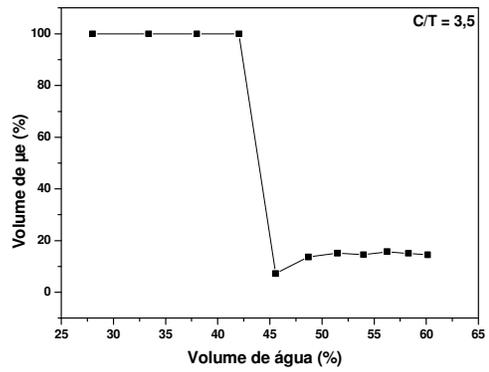
C/T = 3,0



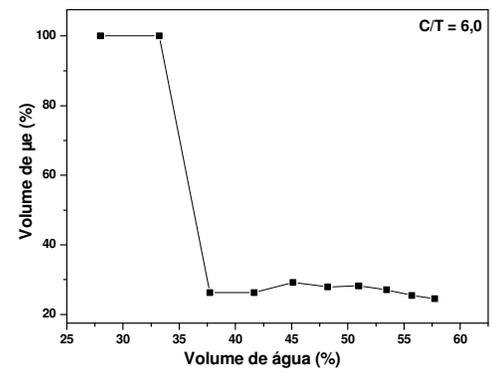
C/T = 5,0



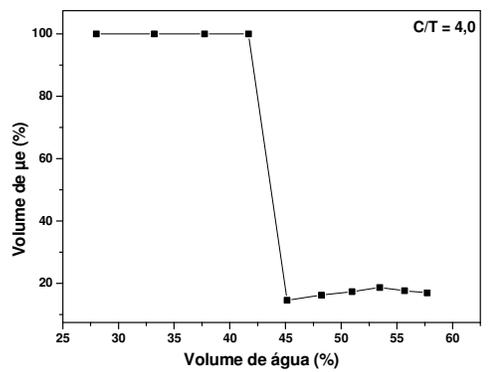
C/T = 3,5



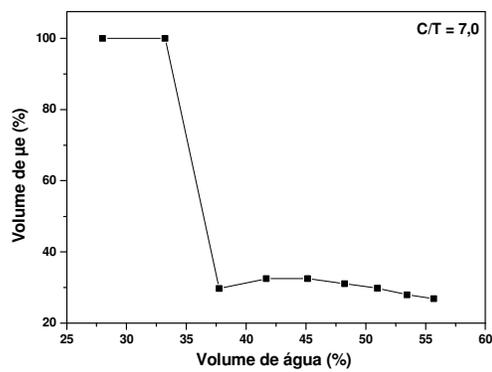
C/T = 6,0



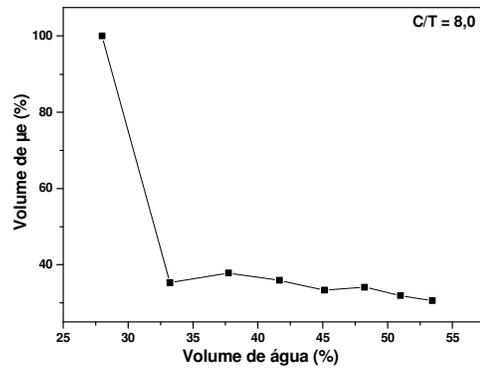
C/T = 4,0



C/T = 7,0

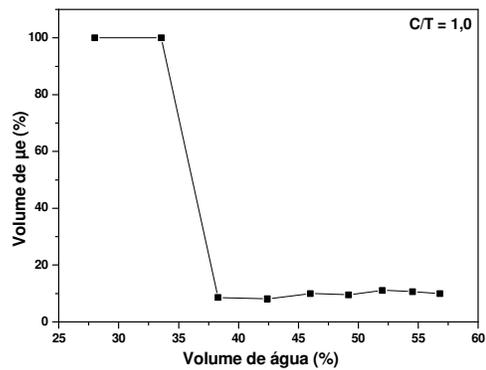


C/T = 8,0

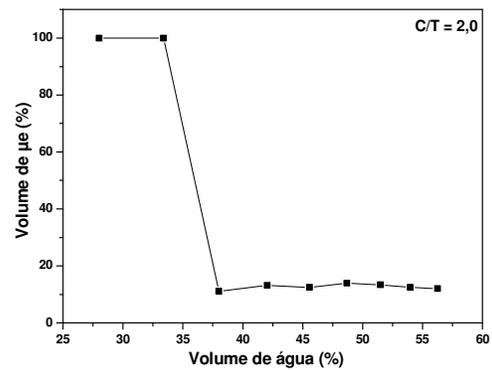


Anexo IV: Análise do teor de água variando a razão C/T na microemulsão para o sistema composto por água destilada/biodiesel de babaçu metílico/terc-butanol/sabão de coco babaçu. Temperatura 28 ± 2 °C.

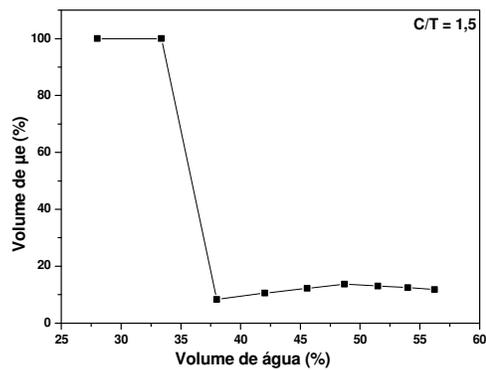
C/T = 1,0



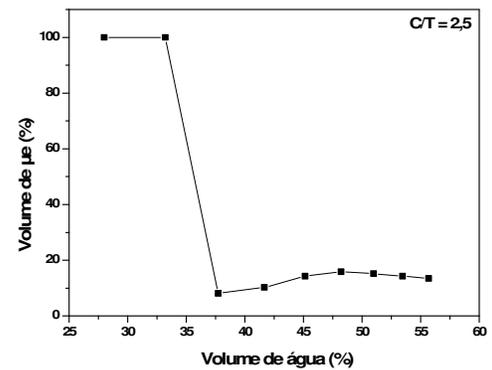
C/T = 2,0



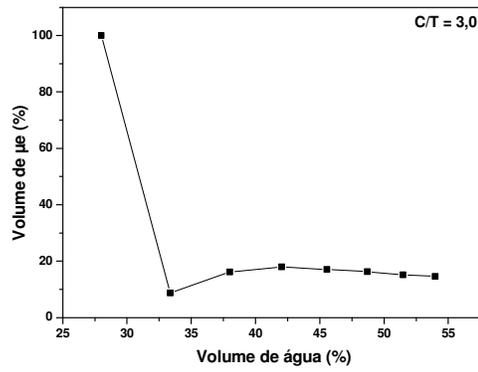
C/T = 1,5



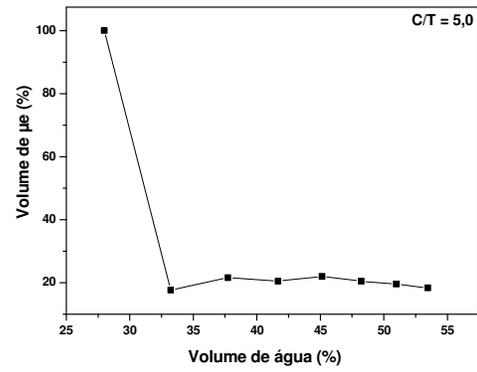
C/T = 2,5



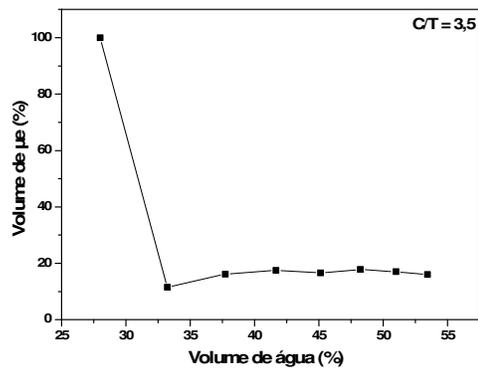
C/T = 3,0



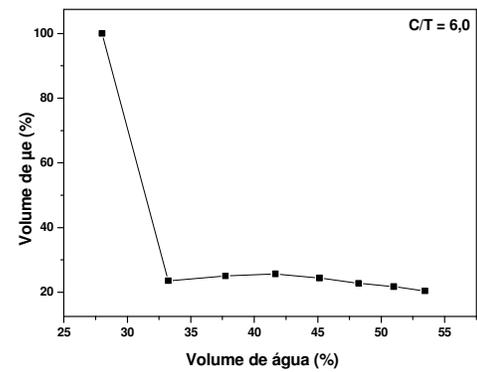
C/T = 5,0



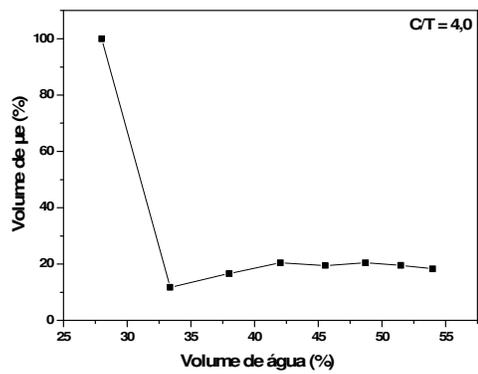
C/T = 3,5



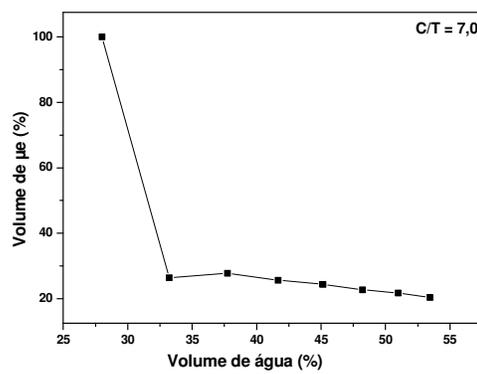
C/T = 6,0



C/T = 4,0

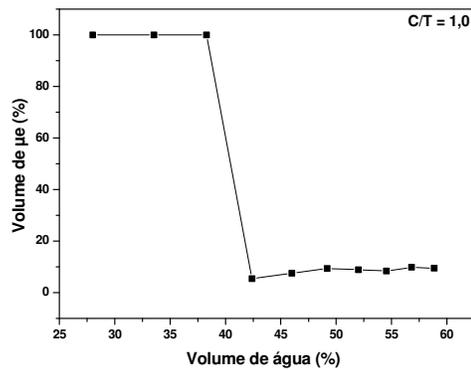


C/T = 7,0

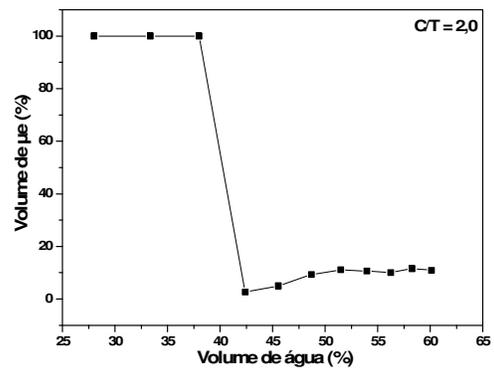


Anexo V: Análise do teor de água variando a razão C/T na microemulsão para o sistema composto por água destilada/biodiesel de soja etílico/butanol/sabão de coco babaçu. Temperatura 28 ± 2 °C.

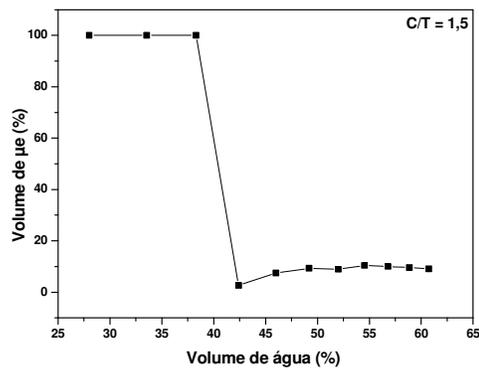
C/T = 1,0



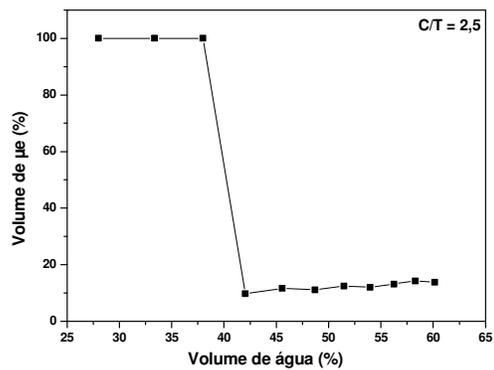
C/T = 2,0



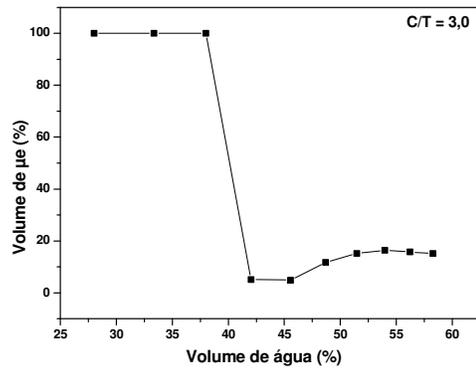
C/T = 1,5



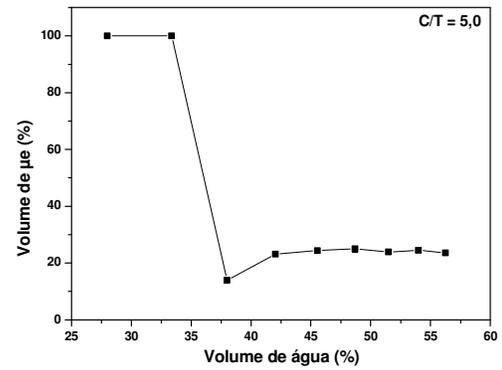
C/T = 2,5



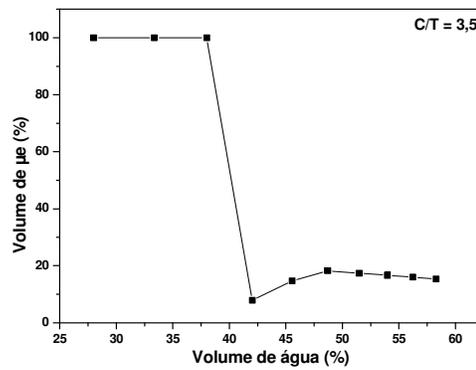
C/T = 3,0



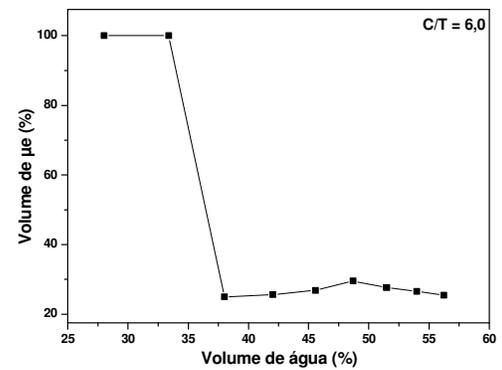
C/T = 5,0



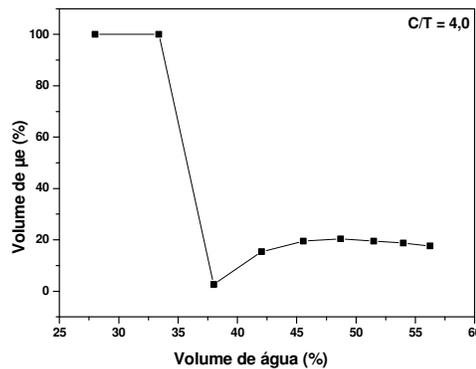
C/T = 3,5



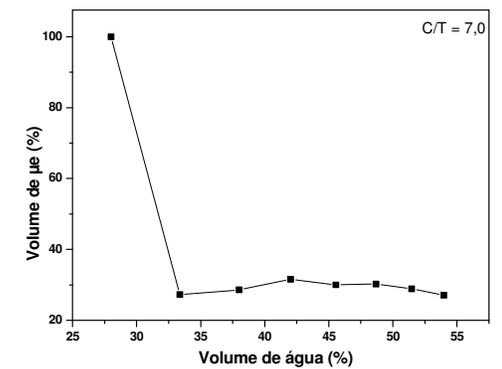
C/T = 6,0



C/T = 4,0

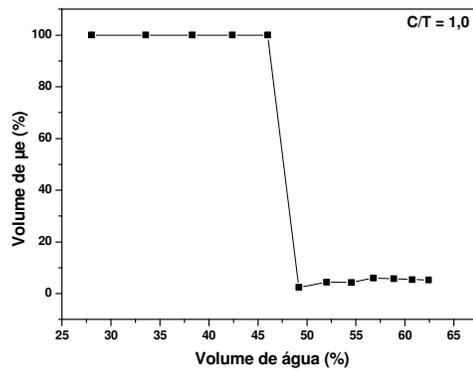


C/T = 7,0

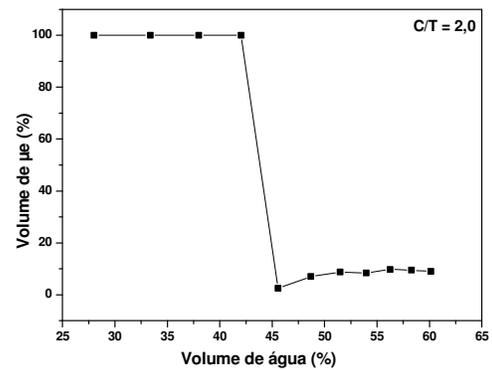


Anexo VI: Análise do teor de água variando a razão C/T na microemulsão para o sistema composto por água destilada/biodiesel de soja metílico/ butanol/sabão de coco babaçu. Temperatura 28 ± 2 °C.

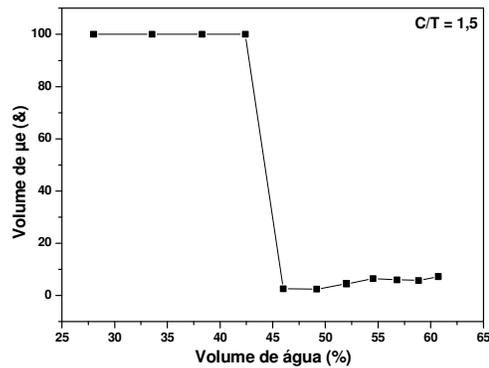
C/T = 1,0



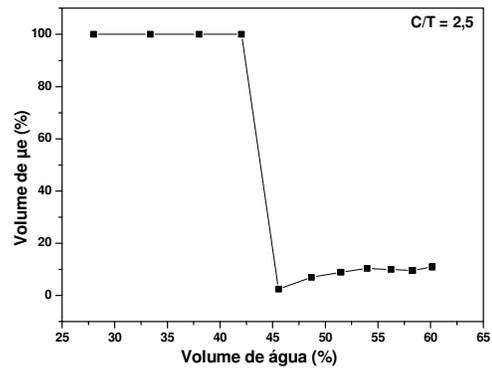
C/T = 2,0



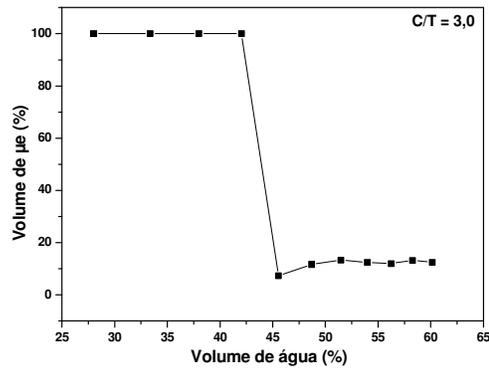
C/T = 1,5



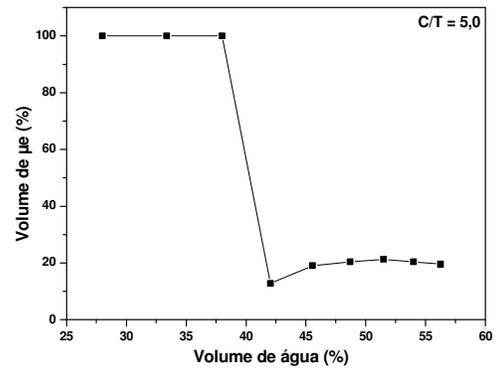
C/T = 2,5



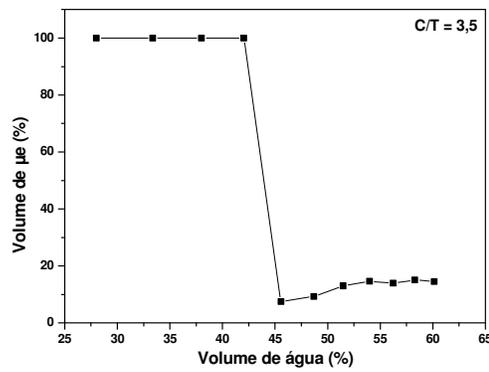
C/T = 3,0



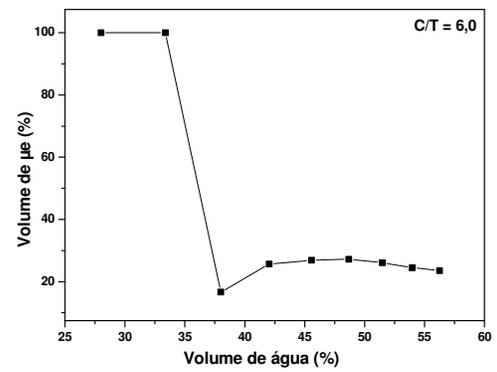
C/T = 5,0



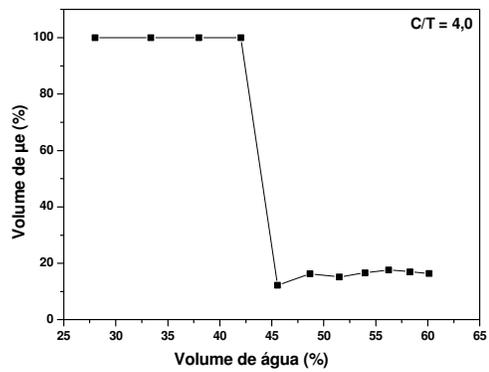
C/T = 3,5



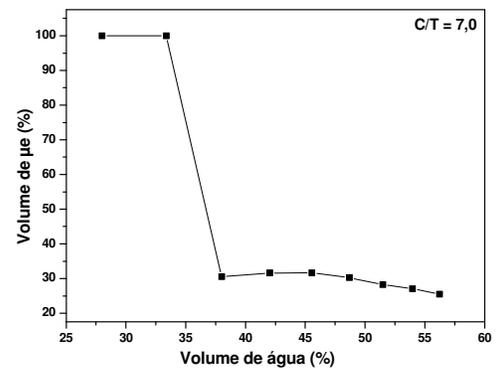
C/T = 6,0



C/T = 4,0

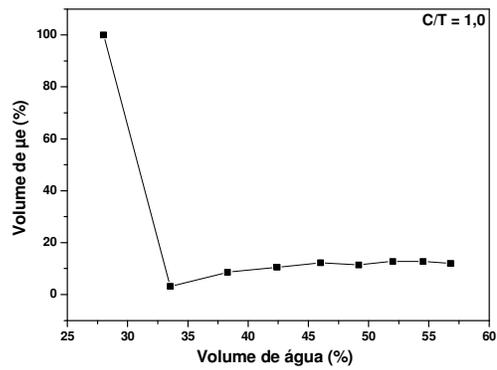


C/T = 7,0

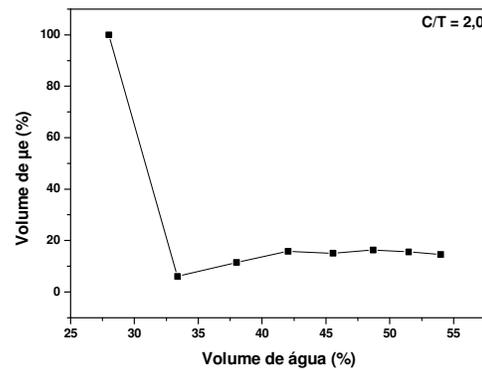


Anexo VII: Análise do teor de água variando a razão C/T na microemulsão para o sistema composto por água destilada/biodiesel de soja metílico/ terc-butanol/sabão de coco babaçu. Temperatura 28 ± 2 °C.

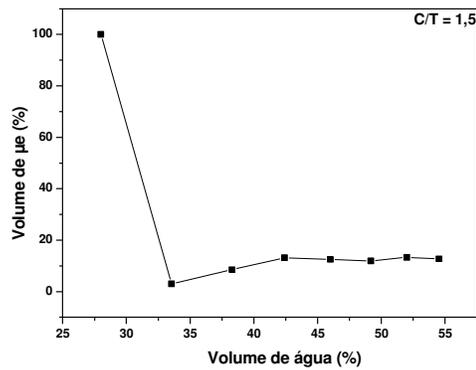
C/T = 1,0



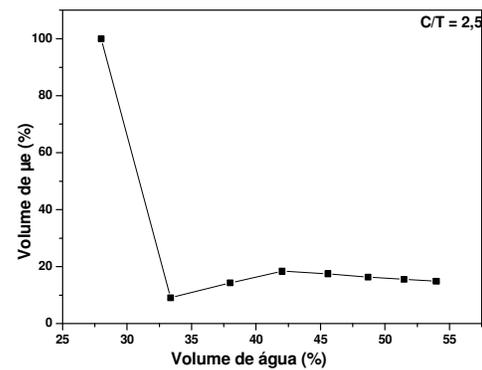
C/T = 2,0



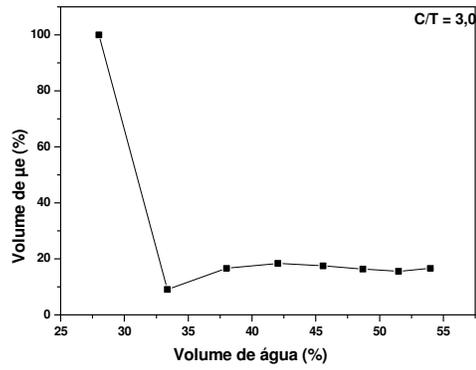
C/T = 1,5



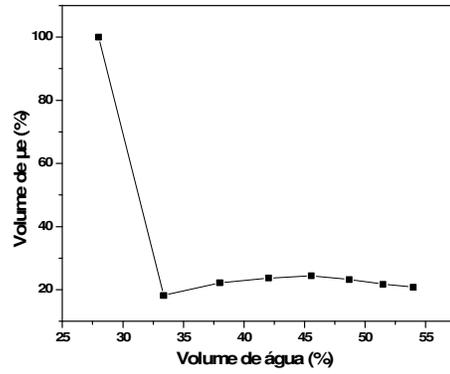
C/T = 2,5



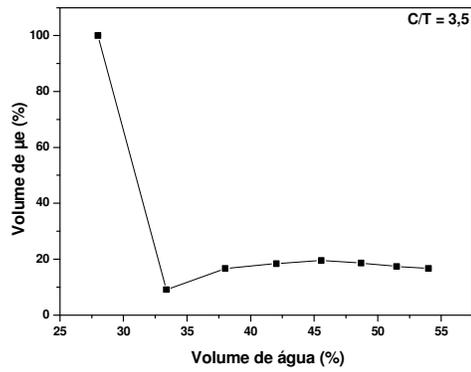
C/T = 3,0



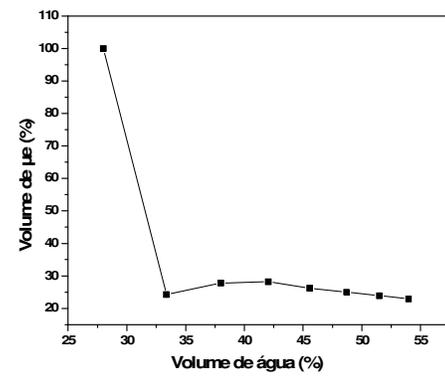
C/T = 5,0



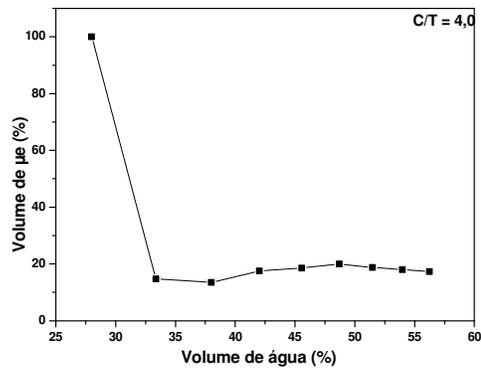
C/T = 3,5



C/T = 6,0



C/T = 4,0



C/T = 7,0

