UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM MISTURAS DE HIDROCARBONETOS +ÁLCOOIS: COMPORTAMENTO DE FASES E DESENVOLVIMENTO DE ADITIVOS PARA AUMENTAR A MISCIBILIDADE EM MISTURAS ÓLEO DIESEL+ETANOL.

***ALUNO*: EVANDRO JOSÉ DA SILVA**

***ORIENTADOR*: PROF. DR. WATSON LOH**

CAMPINAS-SP

MAIO DE 2005

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE BC
Nº CHAMADA UNICAMP
Si38e
V EX
TOMBO BC/ 65157
PROC. 16-P-00086-05
C D
PREÇO 11,00
DATA 03/08/05
Nº CPD
Bibid. 360273

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Si38e

Silva, Evandro José da.
Equilíbrio líquido-líquido em misturas de hidrocarbonetos+álcoois: comportamento de fases e desenvolvimento de aditivos para aumentar a miscibilidade em misturas óleo diesel+etanol / Evandro José da Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Watson Loh.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Miscibilidade. 2. Aditivos. 3. Misturas combustíveis. 4. Óleo diesel. I. Loh, Watson. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Liquid-liquid equilibrium in hydrocarbon+alcohol mixtures: phase behavior and development of additives for miscibility improvement in diesel oil+ethanol mixtures.

Palavras-chaves em inglês: Miscibility, Additives, Fuel mixtures, Diesel oil.

Área de concentração: Físico Química.

Titulação: Doutor em Físico Química.

Banca examinadora: Omar Abdel Monein Abou El Seoud, Maria Alvina Krahenbuhl, Inês Joekes, Celso Aparecido Bertran.

Data de defesa: 03/05/2005.

"Acreditar em si, e ter coragem
de ir em direção às suas realizações ,
é a melhor maneira de passar pela experiência
de estar vivo. É claro que as dificuldades sempre
estarão aí, mas é preciso lembrar que os erros só são
cometidos por aqueles que tentam realizar seus desejos".

... E, se todos os seus esforços
forem vistos com indiferença, não
desanime. Lembre-se que o sol, ao
nascer, dá um espetáculo todo especial
e, no entanto, a maioria da platéia continua
dormindo...

Dedico esta tese à memória do meu pai,

à minha mãe,

aos meus irmãos,

e à Maria e Éder.

"Homenagem"

Ao Prof. Rahoma Sadeg Mohamed (FEQ) que desde o começo sempre nos apoiou, incentivou e abriu-nos "portas" fundamentais à realização desta tese. Este trabalho não teria sido possível sem sua colaboração, de vez que foi sua a idéia inicial. Bastante ligado ao nosso grupo, participou ativamente da primeira parte deste trabalho do qual foi co-orientador. Infelizmente ele não estará aqui, pessoalmente, participando conosco da conclusão. O Prof. Rahoma faleceu em abril de 2004.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Watson Loh pela oportunidade, orientação e preciosas contribuições.

Aos meus pais Alvino(†) e Eda e meus irmãos que, na retaguarda, sempre apoiaram e estimularam minhas caminhadas.

A Maria e Éder pelo carinho, apoio, paciência e compreensão durante a longa realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini pela atenção e disposição de apoio mesmo no tocante à parte pessoal.

À Replan, na pessoa do Químico de petróleo Mauro José Lauro pela disponibilidade, pela ajuda no manuseio do equipamento e análises de determinação de número de cetano, pela cessão de reagentes usados neste trabalho e pela amizade demonstrada.

À Profª Dr.ª Maria Elizabete Darbello Zaniquelli da FFCLRP/USP pelo empréstimo do equipamento de espalhamento de luz, pela ajuda e discussão dos resultados e seus alunos do laboratório de físico-química de superfícies e colóides, Thaís, Ana Paula etc, que apesar do pouco convívio, ajudaram, voluntariamente, no que foi necessário.

Ao Prof. Dr. Pedro Volpe pelo empréstimo do equipamento utilizado nas medidas de densidade, pelo apoio e pela sua sempre pronta atenção.

Ao Prof. Dr. Ronei J. Poppi pelo auxílio com a quimiometria.

Curriculum Vitae

Evandro José da Silva

1. Bacharel em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ – Março de 1975 a dezembro de 1979.

2. Mestrado em Físico-Química – Universidade de São Paulo/USP
Março de 1983 a Julho de 1986. Orientador: Prof. Dr. Tibor Rabockai.
Bolsa: CAPES.

3. Doutorado em Ciências - Universidade Estadual de Campinas/Unicamp
Agosto de 2001 a maio de 2005. Orientador Prof. Dr. Watson Loh
Apoio financeiro: UFMT.

4. Trabalhos Apresentados em Encontros Científicos (mais recentes)
Silva, E.J.; Caetano, T.; Mohamed, R.S.; Loh, W. "Liquid-liquid equilibrium in hydrocarbon-alcohol mixtures: phase behavior and development of additives for miscibility improvement in diesel oil mixture". *VI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties*, Foz do Iguaçú – PR, outubro de 2002.

Silva, E.J.; Mohamed, R.S.; Loh, W. "Caracterização do equilíbrio líquido-líquido em misturas de óleo diesel e etanol e do efeito de alguns aditivos. *25ª Reunião Anual da SBQ*, Poços de Caldas – MG, maio de 2002.

Silva, E.J.; Mohamed, R.S.; Loh, W. "Efeitos de aditivos na miscibilidade de misturas óleo diesel-etanol". *1º Congresso Internacional de Biodiesel*, Ribeirão Preto – SP, abril de 2003.

Silva, E.J.; Caetano, T.; Mohamed, R.S.; Loh, W. "Influências de diferentes aditivos no equilíbrio líquido-líquido em misturas de derivados de petróleo e etanol". *26ª Reunião Anual da SBQ*, Poços de Caldas – MG, maio de 2003.

Silva, E.J.; Mohamed, R.S.; Loh, W. "Adição de etanol ao diesel: uma alternativa viável e estratégica para o Brasil".*56ª Reunião Anual da SBPC*, Cuiabá – MT, julho de 2004.

RESUMO

A adição de etanol ao diesel afeta propriedades chaves da mistura combustível com particular referência a miscibilidade, viscosidade, conteúdo de energia e número de cetano (NC). Uma das maiores dificuldades encontradas com o uso das misturas diesel-etanol é sua tendência à separação de fases, em temperaturas baixas. Buscando contornar essas dificuldades, este trabalho foi dividido em três etapas: caracterização do comportamento de fases das misturas diesel-etanol, formulações de aditivos ou combinações destes capazes de manter essas misturas homogêneas, mesmo a baixas temperaturas, e caracterização das suas propriedades combustíveis, via determinação de números de cetano.

O comportamento de fases das misturas diesel-etanol mostra que as temperaturas críticas de transições de fases variam em função dos teores de etanol, composições das amostras de óleos usadas e da quantidade de água presentes nas misturas. As misturas diesel-etanol são estabilizadas por aditivos emulsificadores que podem suspender pequenas gotas de etanol no diesel através da formação de microemulsões, conforme comprovado por medidas de espalhamento de luz.

Diversos aditivos foram testados e observou-se que os melhores efeitos, representados por maiores abaixamentos das temperaturas de separação de fases, foram apresentados por misturas de ácidos graxos e aminas, por exemplo, ácido oléico e dodecilamina. A adição de etanol ao diesel diminui as propriedades combustíveis desse derivado de petróleo, medidas pelo seu NC. Foi possível restaurar as propriedades de ignição das misturas adicionando pequenas quantidades de compostos capazes de aumentar o NC, como o nitrato de 2-etil hexila.

ABSTRACT

The addition of ethanol to diesel oil affects various properties of this fuel mixture, such as miscibility, viscosity, energy content and cetane number (NC). One of the difficulties in using such a mixture is its tendency to phase separation at lower temperatures, forming two liquid phases. Aiming at preventing these problems, the present study was divided in three parts: description of the phase behavior of diesel oil-ethanol mixtures, investigation of additives (or mixtures) capable of increasing their miscibility and examination of their fuel properties, assessed by their cetane numbers.

Analyses of the miscibility curves for diesel oil-ethanol mixtures reveal that the phase separation temperatures depend on the content of ethanol, on the composition of the oil samples investigated and on the amount of water present. Addition of certain compounds leads to an increased miscibility, in most cases due to formation of ethanol-in-oil micro-emulsions, as confirmed by light scattering measurements.

A series of additives was investigated and the best performances, as measured by the most pronounced decreases in the phase transition temperatures, was shown by mixtures of fatty acids and amines, such as oleic acid and dodecylamine. Ethanol addition also caused a decrease in the cetane number of the mixture, which could be adequately compensated by adding compounds like ethylhexylnitrate.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO.....1
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....7
2.1 – Petróleo.....7
2.2 – Derivados de petróleo.....9
2.2.1 – Óleo diesel.....11
2.2.2 – Qualidade do óleo diesel.....17
2.3 – Adição de etanol ao diesel.....21
2.4 – Propriedades que afetam a miscibilidade de líquidos.....30
2.5 – Curvas de miscibilidades.....33
2.6 – Microemulsões: formação e propriedades.....38
3 – OBJETIVOS.....45
4 – PARTE EXPERIMENTAL.....47
4.1 – Materiais.....47
4.2 – Metodologia experimental.....49
4.2.1 – Medidas das temperaturas de transição de fases.....49
4.2.2 – Número de cetano.....51
4.2.3 – Determinação do teor de água.....51
4.2.4 – Medidas de espalhamento dinâmico de luz.....52
4.3 – Determinação das propriedades físico-químicas.....53
4.3.1 – Análise elementar.....53
4.3.2 – Curvas de destilação do óleo diesel.....54
4.3.3 – Densidade.....55
4.3.4 – Viscosidade.....56
5 – **RESULTADOS E DISCUSSÕES**.....59

5.1 – Influência da estrutura química dos álcoois na miscibilidade com óleo diesel.....76
5.2 – Misturas aditivadas, classes químicas e quantidades dos aditivos usados.....80
5.3 – Efeito do conteúdo de água na miscibilidade das misturas diesel-etanol.....94
5.4 – Número de cetano das misturas diesel-etanol.....99
5.5 – Caracterização de microemulsões nas misturas etanol/óleo diesel.....105
5.5.1 – Considerações gerais sobre agregados de surfatantes.....105
5.3.2 – Resultados de medidas de espalhamento dinâmico de luz.....111
6 – CONCLUSÕES.....123
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....125
APÊNDICE 1.....143
APÊNDICE 2.....145
APÊNDICE 3.....147
APÊNDICE 4.....151
APÊNDICE 5.....157

1 – INTRODUÇÃO

Podemos dizer que o desenvolvimento da sociedade humana foi caracterizado por um aumento e um controle cada vez maior sobre a energia. O fogo foi a primeira fonte de energia descoberta e conscientemente controlada e utilizada pelo homem. No princípio, as primeiras comunidades dependeram da queima da madeira para se aquecer. O ser humano utilizava seus músculos para realizar trabalhos e assim gerar energia utilizando seus equipamentos rústicos. O homem aprendeu a domesticar alguns animais, que passaram a servir como "fontes" de energia. Por séculos, vento e água "funcionaram" bombas e moinhos. Mas as sociedades industrializaram-se e outras fontes de energia foram sendo crescentemente utilizadas. A revolução industrial inventou a máquina a vapor que obtinha trabalho do calor liberado pela queima de carvão mineral e mudou para sempre a relação entre o homem e a natureza[1]. Em 1930 cerca de ¾ da energia consumida no mundo vinha dos combustíveis fósseis com total predominância do carvão. Em 1971, 97% dessa energia ainda eram combustíveis fósseis só que a metade, agora, era petróleo. Quase todo esse crescimento se deu a partir de 1945. Daí, até o início da década de 70 o consumo de energia primária (baseado nos combustíveis fósseis) cresceu a uma taxa de aproximadamente 5% ao ano. Crescimento menor, ao redor de 2%, seguiu-se após as brutais elevações nos preços do petróleo ocorrido em 1973-74, mas cresceu novamente na década de 1980[2]. Durante o século XX o consumo mundial de energia aumentou cerca de 1000%[3]. Atualmente o petróleo representa 63% de toda energia primária consumida, perfazendo um montante que se aproxima dos 80 milhões de barris de óleo por dia e tudo indica que a situação energética mundial irá continuar a ser dependente dos combustíveis fósseis que, em 2030, representarão quase 90% do aprovisionamento energético total com o petróleo continuando a ser a principal

fonte de energia[4]. Segundo as previsões a produção/consumo mundial de petróleo deverá aumentar até atingir 120 milhões de barris diários em 2030[5]. Além de literalmente mover a economia, através de seus derivados combustíveis, o petróleo é a fonte inicial de matéria-prima para toda uma cadeia produtiva que envolve indústrias dos mais diversos setores. Na sociedade moderna dificilmente encontramos um bem, um produto ou um ambiente que não contenha compostos derivados do petróleo[6]. A partir do seu refino, são extraídos diversos produtos, como gasolina, óleo diesel, querosene, gás de cozinha, óleo combustível e lubrificante, parafina e compostos químicos que são matérias primas para as indústrias de tintas, ceras, vernizes, resinas, extração de óleos e gorduras vegetais, pneus, borrachas, fósforos, chicletes, filmes fotográficos e fertilizantes. Dois terços do óleo produzido tornam-se combustível para automóveis, caminhões, barcos e aviões. O restante é transformado numa quantidade gigantesca de produtos sintéticos, de pneus a capas de chuva, sem os quais a sociedade contemporânea nem sequer imagina viver. Em todo o mundo aumentam os esforços para reduzir a queima dos combustíveis fósseis - o petróleo, o carvão e o gás natural - devido principalmente a conseqüências ambientais tais como[7]:

- Baixa visibilidade nos centros urbanos,
- Poluição do ar,
- Efeito estufa (aquecimento global),
- Chuva ácida,
- Destruição da camada de ozônio,
- Espectro da mudança climática.

Ao trocar a tração animal pelo motor de combustão interna, no início do século passado, o homem deu um passo de gigantesca magnitude em relação ao desenvolvimento e qualidade de vida, mas, também de impactos imprevisíveis quanto ao futuro do planeta. Existe uma crescente preocupação de que ainda neste

século, as atividades do homem terão mudado as condições básicas que possibilitaram o aparecimento de vida na Terra. Estamos mudando a forma com que a energia solar interage com a atmosfera e corremos o risco de alterar o clima global[1]. É difícil prever a escalada e os efeitos do aquecimento global provocados pelo efeito estufa, pois, caminhamos para algo desconhecido com conseqüências que podem ser catastróficas. Entre as mudanças provocadas pelo homem figuram: a elevação da temperatura do planeta (do ar e da superfície dos oceanos), o crescente risco de secas e inundações, a redução da quantidade de neve, o aumento do nível dos mares e o aumento de doenças[8]. Nossa dependência dos combustíveis fósseis para a locomoção é assustadora. Nos países industrializados, 60% de todo o petróleo é consumido pelo setor de transportes. Nos EUA, o campeão de categoria, essa taxa fica perto dos 70%[7]. Com 5% da população mundial, os EUA consomem cerca de metade da energia do mundo e possuem 25% dos automóveis em uso no planeta[9]. Em 1960, menos de 4% da população mundial possuía veículos automotores. Apenas duas décadas mais tarde, esse percentual alcançou a 9% e hoje já chega a 12%. Com base nesse ritmo de crescimento até 15% das pessoas poderão ter um veículo em 2020. E com um crescimento estimado de 20% da população mundial, nessa data, o número total de veículos poderá aumentar até cerca de 1,1 bilhão de unidades. Atualmente 75% dos automóveis circulam nos EUA, Europa e Japão. Entretanto, mais de 60% das vendas de novos veículos no curso dos próximos 10 anos deverão acontecer em oito mercados emergentes: China, Brasil, Índia, Coréia, Rússia, México, Polônia e Tailândia[10].

A enorme participação das fontes não renováveis na oferta mundial de energia colocou a sociedade diante de um desafio: a busca por fontes alternativas de energia. E isto não pode demorar a acontecer, sob risco do mundo, literalmente entrar em colapso, pelo menos se continuar a manter-se o atual modelo de vida, em que o petróleo tem importância vital[7].

Atualmente, há uma crescente aceitação de que combustíveis derivados da biomassa (renovável, menos poluente) serão os combustíveis escolhidos para o futuro e entre estes o etanol tem sido o foco das mais recentes pesquisas[11-17]. O álcool etílico por suas qualidades intrínsecas como combustível e por seus efeitos positivos sobre o meio ambiente está se tornando um produto universal com previsão de grande expansão mundial de seu consumo ainda nesta década[18]. Nesse cenário o Brasil ocupa posição privilegiada de vez que é possuidor de um extenso território tropical apropriado as agroculturas. Já desde as primeiras crises energéticas na década de 1970, houve um incremento na produção e uso do etanol, produzido a partir da cana de açúcar, e sua definitiva incorporação à matriz energética brasileira é uma realidade. O Brasil é o maior produtor e consumidor mundial de etanol carburante[17]. Na safra 2003/2004, o país produziu perto de 15 milhões de m^3 de álcool etílico (cerca de 9 milhões de m^3 de etanol anidro e de 6 milhões de m^3 de etanol hidratado)[19]. Como combustível alternativo, o álcool etílico é um produto que ainda não esgotou sua capacidade de utilização. Seu uso como combustível ainda tem enorme potencial de expansão puro ou de forma misturada[20]. Uma dessas formas, e promissoras, é na mistura com óleo diesel.

O óleo diesel desempenha importante papel na economia dos países, pois esse derivado de petróleo "move" a maior parte do setor de transportes e por isso sua demanda cresce constantemente[21]. Os produtos da exaustão dos motores diesel são considerados as maiores fontes de poluição do ar das regiões metropolitanas. A atmosfera dessas regiões é contaminada por poluentes nas fases sólida, líquida e gasosa e dentre eles: material particulado, fumaça, NOx, hidrocarbonetos, CO e SOx, emitidos durante a queima desse combustível fóssil que provocam efeitos adversos tanto sobre a saúde humana[22-24] quanto ao meio ambiente[25-26].

É bem possível que ainda seja necessário muito tempo para que outra fonte

de energia ocupe o lugar do petróleo, mas esta é uma transformação que já está em marcha. Tudo indica que o século XXI venha a ser o "século das mudanças energéticas", não existindo uma única fonte de energia predominante, como ocorreu no século XIX com o carvão e no século XX com o petróleo. Deverão coexistir várias fontes de energia, principalmente as renováveis e menos poluidoras.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2 1 - Petróleo

Do latim *petra*(pedra) e *oleum*(óleo) o petróleo é uma substância líquida oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro, segundo sua origem[6].

O petróleo é constituído por uma mistura de compostos químicos majoritariamente à base de carbono e hidrogênio (os hidrocarbonetos) e, em menores proporções, de enxofre (os derivados orgânicos sulfurados), de nitrogênio (os nitrogenados), de oxigênio (os oxigenados) e de metais (os organo-metálicos).

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios possuem características diferentes, mas as elevadas proporções de carbono e hidrogênio (> 90%) são uma particularidade de todos, mostrando que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes[27]. A Tabela 2.1 mostra as proporções em que os elementos químicos aparecem em um petróleo típico.

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos as resinas e os asfaltenos. Entre estes os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo e são formados por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftênicos). A Tabela 2.2 mostra a composição química de um petróleo típico:

Tabela 2.1 - Análise elementar de um óleo cru típico.

Elemento	Porcentagem em peso
Carbono	83-87%
Hidrogênio	11-14%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Ref. 6.

Tabela 2.2 - Composição química de um petróleo típico

Classe do hidrocarboneto	Porcentagem em peso
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30
Aromáticos	30
Resinas e asfaltenos	10

Fonte: Ref. 6.

O American Petroleum Institute (API) estudou a constituição do petróleo em amostras de diferentes origens chegando às seguintes conclusões[6]:

➢ Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades.

➢ A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarbonetos presente varia muito de petróleo para petróleo. Como conseqüência, segundo estas quantidades, diferentes serão as características dos tipos de petróleos.

➢ A quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada grupo de hidrocarbonetos, no entanto, é aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes petróleos.

Constituído de hidrocarbonetos de cadeias longas, o petróleo brasileiro é tipicamente um óleo pesado (muito denso). Essa característica faz com que, ao ser fracionado na refinaria, produza grandes quantidades de nafta, gasolina, óleo combustível e, em quantidade menor, o óleo diesel. Já o petróleo importado é um óleo leve, cujas características são essenciais para a produção de diesel[28].

2. 2 - Derivados de petróleo

O petróleo contém um grande número de compostos químicos e separá-los em componentes puros ou misturas de composição definida é praticamente impossível. O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de temperatura de ebulição dos compostos. A Tabela 2.3 mostra as frações típicas que são separadas a partir do petróleo.

No Brasil, devido à estrutura do sistema de transportes coletivos de passageiros e de cargas e da opção pela modalidade rodoviária como principal meio de transporte, 36% dos combustíveis derivados do refino do petróleo correspondem ao óleo diesel (Figura 2.1). Desse total, 52% é destinado ao uso em motores fabricados para funcionar com esse tipo de combustível (motores diesel) que movem a frota dos transportes rodoviários (Figura 2.2). Além disso, toda a frota de maquinários agrícolas e trens de carga emprega esse combustível[28].

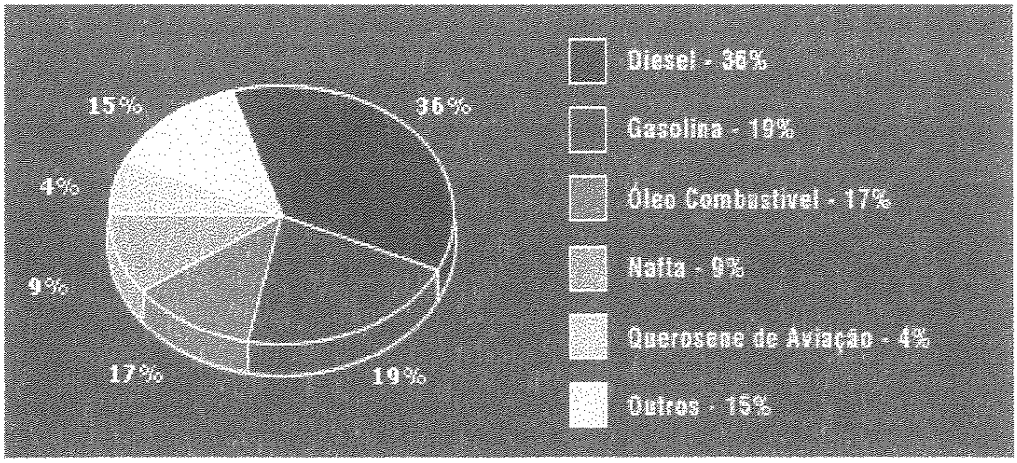


Figura 2.1 - Gráfico da produção nacional de derivados de petróleo. Fonte: Petrobras[29].

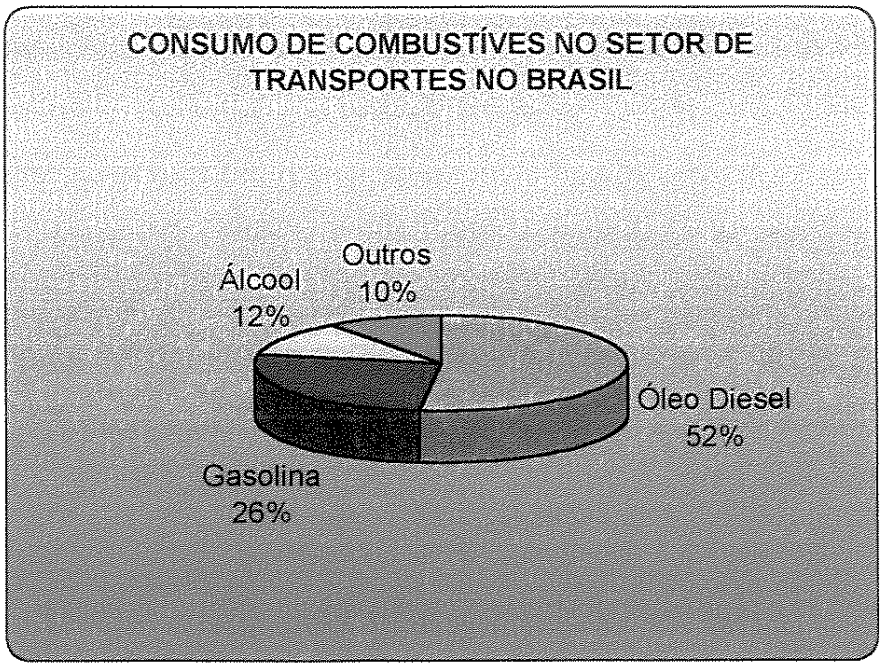


Figura 2.2 - Consumo de diesel no setor de transportes no Brasil. Fonte: BEN/MME, 2003[30].

Tabela 2.3 - Frações típicas do óleo cru.

Fração	Temperatura de ebulição(°C)	Composição aproximada	Principais usos
Gás residual Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C_1-C_2 C_3-C_4	Gás combustível engarrafado para uso doméstico e industrial.
Gasolina	40-175	C_5-C_{10}	Combustíveis de automóveis, solventes.
Querosene	175-235	C_{11}-C_{12}	Iluminação, combustível de avião a jato.
Gasóleo leve	235-305	C_{12}-C_{20}	Diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305-400	C_{18}-C_{25}	Combustível, matéria prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C_{26}-C_{38}	Óleos lubrificantes, ceras de parafinas.
Resíduos	Acima de 510	C_{38+}	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: Ref. 6.

2. 2. 1 - Óleo diesel

É uma fração do petróleo, obtida a partir da separação dos destilados médios, usada como combustível em veículos com motores diesel. O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos contendo entre doze e vinte átomos de carbono, predominantemente alifáticos, olefínicos, cicloparafínicos e aromáticos contendo quantidade variável de enxofre e aditivos. As proporções desses componentes são

aquelas que permitem enquadrar o produto dentro de especificações necessárias para um bom desempenho, minimizando o desgaste do motor e componentes além de manter as emissões em níveis aceitáveis. É um líquido com odor forte e característico, inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido e isento de material em suspensão[31]. A Tabela 2.4 mostra a composição típica de um óleo diesel.

Tabela 2. 4 – Composição típica de um óleo diesel.

Classes de hidrocarbonetos(HC)	**Porcentagem em volume**
Parafinas (n- e iso-)	41,3
Monocicloparafinas	22,1
Bicicloparafinas	9,6
Tricicloparafinas	2,3
Total de HC saturados	75,3
Olefinas	ND*
Naftalenos	8,2
Alquilbenzenos	5,9
Outros HC aromáticos	10,6
Total de HC aromáticos	24,7

*Os HC insaturados (alcenos) aparecem com conteúdos atingindo apenas pequenas porcentagens (de 1 a 2% em volume).

Fonte: Ref.32.

A portaria ANP n° 310 de 27 de dezembro de 2001 classifica o óleo diesel automotivo comercializado no Brasil em dois tipos[33]:

I – Óleo diesel tipo "D" conhecido como diesel metropolitano, com teor máximo de enxofre de 0,20%, comercializado nas capitais e suas regiões metropolitanas e

no Vale do Aço, Grande Campinas, Baixada Santista, São José dos Campos e cidades próximas, no Estado de São Paulo.

II – Óleo diesel tipo "B" conhecido como diesel interiorano, com teor máximo de enxofre de 0,35%, comercializado nas demais regiões do país.

Os dois tipos se distinguem pela coloração avermelhada do diesel tipo B.

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios além de aplicações estacionárias (geradores elétricos, etc.).

Diferentemente dos motores à gasolina ou álcool onde a combustão da mistura ar/combustível se dá por uma centelha produzida por velas de ignição, nos motores diesel o início da combustão se dá por auto-ignição do combustível. Inicialmente ar é puxado para dentro do cilindro, onde é comprimido, tendo assim sua temperatura aumentada. O combustível é injetado sobre o ar aquecido, instante antes da combustão ser iniciada. O intervalo de tempo decorrido entre o início da injeção e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Este atraso é conseqüência do tempo requerido para que ocorra a pulverização, aquecimento e evaporação do combustível, a sua mistura com o ar seguido das reações químicas precursoras da combustão e finalmente da auto-ignição da mistura. Quanto menor for o atraso melhor será a qualidade de ignição do combustível[31].

A qualidade de ignição de um combustível diesel pode ser medida pelo seu número de cetano (NC). O número de cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor mono-cilíndrico, onde se compara o atraso de ignição deste em relação a um combustível padrão com número de cetano conhecido.

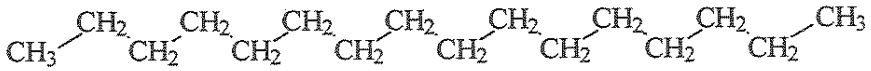
O combustível padrão é uma mistura de partes iguais de n-hexadecano (excelente qualidade de ignição) ou cetano e α-metilnaftaleno (muito baixa qualidade de ignição). Para se ter uma escala de medidas de NC, atribuiu-se ao n-hexadecano o valor 100 e ao α-metilnaftaleno o valor zero. Por ser bastante instável o α-metilnaftaleno quase sempre é substituído pelo 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, com NC = 15, como o limite inferior dessa escala e tornou-se padrão de baixa qualidade de ignição. O número de cetano varia de acordo com a estrutura do hidrocarboneto. Para os combustíveis de referência de número de cetano, as estruturas são mostrados na Figura 2.3. Com base nestas, pode-se concluir que combustíveis com altos teores de parafinas apresentam elevados números de cetano enquanto que produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos usualmente têm baixos números de cetano, conforme pode ser confirmado na Tabela 2.5.

O número de cetano adequado para motores diesel, em geral situa-se na faixa de 40 a 60. Valores inferiores a 40 causam, além de problemas operacionais no motor, aumento de fumaça na descarga e aumento de consumo[31]. No Brasil o número de cetano mínimo é estabelecido, pela Portaria ANP nº 130 de 13 de agosto de 2002, como sendo igual a 42[33].

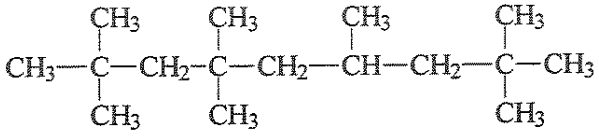
Como já comentado, o petróleo produzido em nosso território, muito pesado, não é de boa qualidade, e por isso dá baixo rendimento em derivados. Sua destilação consegue aproveitar no máximo 60% do volume processado. Com tamanha perda, o país precisa importar óleo leve para atender, sobretudo, à demanda de gasolina e principalmente de óleo diesel[34].

Como derivado de maior consumo, a Petrobrás importa também óleo diesel além do petróleo leve[29]. Apesar da sonhada auto-suficiência parecer bem próxima (a Petrobrás espera atingi-la em 2005[35]) ainda nos resta uma dependência externa da ordem de 10% desse combustível fóssil. Nossas necessidades energéticas têm

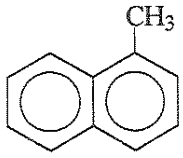
assistido a um crescimento contínuo ao longo das últimas décadas e a previsão da maior parte dos observadores é de que essa tendência irá se manter. Isso, aliado ao movimento cíclico, ascendente e descendente dos preços do petróleo, que se estabeleceu a partir da crise do petróleo (década de 70), gera considerável impacto negativo em nossa balança comercial conforme mostra a Tabela 2.6 para o período entre 2000 e 2003.



n - Hexadecano (cetano), número de cetano = 100



2,2,4,4,6,8,8 - Heptametilnonono, número de cetano = 15



1 - Metilnaftaleno, número de cetano = 0

Figura 2.3 – Estrutura dos hidrocarbonetos referência para determinação do número de cetano de um combustível diesel.

Tabela 2.5 - Número de cetano (NC) de hidrocarbonetos presentes no diesel.

Composto	Classe de HC	Fórmula química	NC
n-Decano	n-Parafina	$C_{10}H_{22}$	76
n-Pentadecano	n-Parafina	$C_{15}H_{32}$	95
n-Hexadecano*	n-Parafina	$C_{16}H_{34}$	100
Heptametilnonano*	Isoparafina	$C_{16}H_{34}$	15
8-Propilpentadecano	Isoparafina	$C_{18}H_{38}$	48
7,8-Dietiltetradecano	Isoparafina	$C_{18}H_{38}$	67
1-Metilnaftaleno*	Aromático	$C_{11}H_{10}$	0
n-Octilnaftaleno	Aromático	$C_{18}H_{24}$	18
n-Nonilbenzeno	Aromático	$C_{15}H_{24}$	50

Fonte: Ref. 21.

* Substâncias consideradas como referências primárias para número de cetano.

Tabela 2.6 – Produção, importação e custo da importação brasileira de óleo diesel.

Ano	**Produção (m^3)**	**Importação (m^3)**	**Custo de importação (US$)**
2000	30.883.084	5.800.873	1.252.072.430
2001	33.216.900	6.585.300	1.214.037.231
2002	33.321.316	6.369.902	1.084.175.951
2003	34.511.071	3.818.362	791.812.091

Fonte: ANP[33]

2. 2. 2 - Qualidade do óleo diesel

As propriedades dos óleos diesel utilizados em máquinas pesadas, grupos geradores e caminhões sempre estiveram no centro das preocupações dos técnicos envolvidos nas atividades ligadas aos custos e desempenho desses equipamentos.
As especificações dos óleos diesel produzidos para utilização em motores de combustão interna são controladas de modo que os veículos tenham adequado desempenho motor e apresentem emissões de exaustão que satisfaçam as normas estabelecidas pelos órgãos de controle ambientais[31].

As propriedades dos óleos que influenciam o desempenho motor e afetam as emissões de exaustão podem ser resumidas como:

• Densidade – Indica a quantidade de massa por unidade de volume do combustível que é injetada no motor. Como o volume de combustível injetado é sempre o mesmo e os motores são projetados para operar com densidades dentro de determinadas faixas de valores, a variação dessa propriedade altera não apenas o conteúdo energético da porção injetada na câmara como também a relação ar-combustível. Valores de densidade acima das faixas de regulagem enriquecem a mistura ar/combustível, provocando aumento das emissões de particulados, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos durante a combustão. Por outro lado, valores baixos para a densidade (menos massa injetada) podem favorecer a formação de mistura pobre, o que acarreta perda de potência do motor e aumento do consumo de combustível.

As faixas de densidade especificadas pela ANP, para a regulagem dos motores, são: 820 a 880 kg/m^3 para o diesel "B" (interiorano) e 820 a 865kg/m^3 para o diesel "D" (metropolitano)[33].

• Teor de enxofre – O enxofre é um elemento natural que aparece em todos os tipos de óleos crus e em geral quanto maior a densidade do petróleo maior será seu teor de enxofre[6]. É o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo (Tabela 2.1). Os óleos pesados, usualmente, apresentam elevados teores desse elemento (é o caso do petróleo brasileiro). Os óleos diesel derivados desses petróleos apresentam menores teores de enxofre, removidos durante o processo de refino. A presença de enxofre no diesel, durante sua queima, forma óxidos de enxofre que podem ser liberados para a atmosfera ou se transformar em ácidos na câmara de combustão do motor. Assim, diesel com elevados teores de enxofre provocam desgastes nos anéis e cilindros do motor, além de aumentar os particulados e óxidos de enxofre nas emissões de exaustão. As legislações ambientais atuais são extremamente rígidas quanto à presença desse elemento nos combustíveis automotivos.

• Viscosidade – É uma medida da resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. É necessário que mesmo às baixas temperaturas o diesel escoe perfeitamente desde a sua saída do tanque até ser injetado na câmara de combustão. Seu controle visa permitir uma boa pulverização do óleo e preservar sua característica lubrificante. A viscosidade (a 40°C) especificada pela ANP para o diesel nacional varia na faixa de 2,5 a 5,5 cSt[33].

O desempenho de um óleo diesel é determinado pela sua composição. Nenhuma das classes das substâncias nele presente satisfaz todos os critérios igualmente bem; enquanto que as n-parafinas, por exemplo, possuem muito boa capacidade de ignição (altos NC) com baixa tendência `a formação de fumaça, mas desempenho ruim a baixas temperaturas e possuem baixo poder calorífico, os aromáticos apresentam exatamente o oposto dessas mesmas propriedades (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Relações de propriedades combustíveis entre classes de HC´s.

Propriedade combustível	Parafina normal	Aromático
Numero de cetano	+ +	0/-
Tendência a fazer fumaça	-	+
Operacionalidade a baixas temperaturas	-	+
Poder calorífico	-	+

+ Indica um efeito positivo ou benéfico sobre a propriedade combustível.

0 Indica um efeito neutro ou pequeno.

- Indica um efeito negativo ou prejudicial.

Fonte: Ref. 21.

A Tabela 2.8 resume as principais propriedades apresentadas pelo óleo diesel e sua ação no desempenho motor. A portaria ANP nº 310 especifica essas propriedades, estabelece seus limites permitidos e lista as principais normas usadas nas suas determinações, para todo óleo diesel comercializado em território brasileiro[33].

Tabela 2.8 - Propriedades do óleo diesel *versus* Desempenho motor.

Propriedade	Especificações (limites) ANP		O que afeta
	Diesel B	Diesel D	
Densidade (kg/m^3)	820 a 880	820 a 865	Potência, emissão e economia de combustível.
Viscosidade (cm^2/s ou cSt)	2,5 a 5,5		Atomização, lubrificação do sistema de injeção.
Destilação (°C)	-	-	Potência, fumaça, depósito no motor.
50% vol. (recuperado)	245,0 a 310,0		
85% vol. (recuperado)	370	360	
Número de cetano (min.)	42		Fumaça, partida a frio, ruído, economia de combustível, emissões.
Teor de enxofre (% em massa)	0,35 (max.)	0,20 (max.)	Desgaste de cilindros e anéis, depósitos no motor, emissões.
Resíduo de carbono (% em massa)	0,25		Depósitos de coque em partes do motor.
Cinzas (máx.) (% em massa)	0,02		Acelera o entupimento de filtros.
Ponto de fulgor (°C)	38 (min.)		Segurança, sistema de injeção, tamponamento.
Corrosividade ao cobre 3h a 50°C	1 (max.)		Vida útil dos tanques, linhas e partes internas do motor.
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-		Entupimento de filtros, escoamento de combustível.
Água e sedimentos (% em vol.)	0,05 (max.)		Entupimento de filtros, desgaste de bombas e bicos injetores, borra no tanque, corrosão, combustão.

Fonte: Refs 31 e 33.

2.3 - Adição de etanol ao diesel

Etanol tem sido utilizado como combustível para motores de combustão interna desde a invenção destes. Historicamente, o nível de interesse no uso de álcoois como combustível motor sempre seguiu os ciclos de escassez e/ou elevados preços dos combustíveis fósseis ou baixos preços do etanol. O uso de etanol anidro no Brasil, como aditivo à gasolina, já era usado de forma sistemática a partir da década de 1930, inicialmente em uma proporção de 5% em volume. Como resposta à primeira crise do petróleo (1973) o país criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) a partir do qual a adição do etanol à gasolina passou a ser feita de forma definitiva[36].

Como combustível automotivo o etanol apresenta excelentes qualidades: tem octanagem maior que a da gasolina (melhor qualidade de ignição) e pressão de vapor inferior, o que resulta em menores emissões evaporativas. Sua combustão no ar é inferior a da gasolina o que torna tanto sua manipulação quanto seu uso em veículos mais segura[37]. Isso se deve ao fato de que na forma pura as moléculas do etanol ligam-se via grupo hidroxila (ligações de hidrogênio).

O Brasil é o país que utiliza o maior percentual de etanol anidro adicionado à gasolina e o único que utiliza etanol carburante puro para queima direta em motores, como substituto desse derivado do petróleo[38] A gasolina brasileira se destaca pela elevada participação desse oxigenado, especificamente etanol anidro, que atualmente participa com 25%, em volume, do produto final[39].

Enquanto o etanol com a gasolina formam misturas homogêneas em todas as proporções, as misturas diesel - etanol (conhecidas como E-diesel) são menos miscíveis[40]. O aumento do teor de etanol e a diminuição da temperatura influenciam drasticamente a miscibilidade dessa mistura. Em função do seu elevado conteúdo de oxigênio (cerca de 35%, em peso) etanol é um promissor

combustível oxigenado. No Brasil a produção de álcool combustível apresentou considerável aumento, acompanhado de produtividade, desde a implantação do Pró-Álcool. Os ganhos de produtividade refletem-se nos custos de produção o que torna o etanol produzido no país suficientemente competitivo, em termos de preços, para firmar posição como combustível na matriz energética brasileira[41]. E - diesel tem potencial para reduzir a emissão de material poluente de veículos movidos a diesel, pois, propicia uma mais completa combustão dessas misturas, resultando em menos emissões. Maiores percentagens de etanol, menores quantidades de emissões. A quantidade de poluentes liberada depende do funcionamento do sistema de queima e de controle de emissões do motor e se este foi projetado e ajustado para utilizar o etanol como combustível[42]. Misturado ao diesel, substitui parte deste derivado fóssil, o que aumenta sua oferta e leva à diminuição de sua importação assim como a de óleo cru.

A idéia de usar oxigenados como um meio de diminuir a poluição nos motores diesel, não é nova, já remonta a mais de 50 anos[43]. A partir de então, diversos pesquisadores relataram a adição de uma variedade de compostos oxigenados ao óleo diesel entre os quais incluem-se éteres, ésteres e álcoois[43-55]. Dentre os éteres, o MTBE (éter metilíco t- butílico) e seus similares o ETBE (éter etílico t- butílico) e o TAME (éter metílico t- amílico) foram os mais usados, a nível internacional, como aditivos para aumentar a oxigenação e a octanagem da gasolina. Por contaminarem o ambiente e produzirem compostos nocivos à saúde durante sua oxidação esses produtos estão sendo substituídos por derivados da biomassa menos poluentes e agressivos ao homem[56]. O Brasil, onde a partir de 1931 o uso de álcool anidro na gasolina é estabelecido por lei[36], não enfrenta esses problemas.

Os ésteres, derivados da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, conhecidos como biodiesel já são usados como combustível há bastante

tempo[57]. Rudolf Diesel inventor do motor que leva seu nome, demonstrou que sua máquina poderia operar com óleos vegetais como combustível[51]. Existem extensas revisões e numerosos trabalhos sobre o uso de óleos vegetais e seus derivativos como combustíveis em motores de combustão interna. Óleos das mais diversas oleaginosas são empregados com combustíveis alternativos puros ou como misturas em motores diesel. Preparação e propriedades, especificações e controle de qualidade desses biocombustíveis bem como as emissões de exaustão oriundas da combustão desse "óleo verde" são disponíveis na literatura[57-84].

Há um número de propriedades que são essenciais à operação de um motor diesel. A adição de etanol ao diesel afeta certas propriedades chaves com particular referência à miscibilidade da mistura, viscosidade e lubricidade, conteúdo de energia e número de cetano[85]. Uma das maiores dificuldades encontradas com o uso das misturas diesel-etanol é sua tendência à separação de fases[40]. Essa tendência aumenta com a presença de água, com a diminuição da temperatura, com o aumento da concentração de álcool e com a composição do óleo, em especial seu conteúdo de aromáticos[44,85]. Usualmente, a separação de fases diesel-etanol pode ser prevenida por emulsificadores, que podem suspender pequenas gotas de etanol dentro do diesel[85]. Pesquisas com misturas diesel-etanol foram iniciadas na África do Sul na década de 1970 e nos EUA e Alemanha na década de 1980[44].

Wrage e Goering[86] estudaram as propriedades essenciais à operação de um motor diesel empregando misturas diesel-etanol com diversas concentrações do álcool. Verificaram que a presença de água causava separação de fases na mistura e que a adição de etanol ao diesel afeta diversas propriedades do combustível, essenciais ao desempenho motor. Compararam o desempenho motor do diesel com e sem álcool, constatando maior consumo do primeiro, mas, desempenho idêntico para ambos combustíveis e menor produção de fumaça na combustão da mistura diesel-etanol. Nomearam essa mistura de diesohol.

Schwab et al.[87] prepararam microemulsões misturando ácidos graxos (de óleo de soja) com quantidade equimolecular de amina (N,N-dietanolamina, t-butilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol) em sistemas diesel-etanol absoluto onde ainda adicionaram cerca de 0,75 a 1,5% , em volume de água, determinando a densidade, viscosidade e temperaturas críticas de solução para esses sistemas. Aumentaram a tolerância à água acrescentando surfatantes iônicos aos sistemas e concluíram que misturas combustíveis podem ser formuladas com óleo diesel e etanol.

Boruff et al.[88] desenvolveram combustíveis híbridos para uso em motores diesel consistindo de misturas de (% em volume): I- óleo diesel (66,7%), etanol a 95% (16,7%), ácido graxo de óleo de soja (12,5%) e N,N-dimetiletanolamina (4,1%); II- óleo diesel (66,7%), etanol a 95% (11,1%) e 1-butanol (22,2%). Ambos sistemas formam microemulsões cujas viscosidades são determinadas pela concentração do emulsificador e pelo conteúdo de água. O sistema II é menos tolerante à presença de água, como previsto por Schwab et al [87]. Testes práticos mostraram que, com pequenos ajustes, o motor pode desenvolver plena potência usando um ou outro sistema híbrido.

Meiring et al.[89] testaram uma mistura de diesel com 15% de etanol anidro objetivando determinar o desempenho e a durabilidade de motores em tratores agrícolas. Nenhum aditivo foi usado, pois o sistema foi usado sob as condições de temperatura do campo, mas com o cuidado necessário para minimizar a contaminação da mistura com água. Apenas pequena redução no desempenho da máquina em relação ao diesel puro e nenhuma significante deterioração do motor ou sistema de injeção foi notado após 1000h de testes.

Gerdes e Suppes[90] estudaram a miscibilidade do etanol em diversas amostras de óleos diesel com grandes diferenças nas composições químicas. Verificaram

que o conteúdo de aromáticos e as temperaturas das frações dos destilados que compõem os óleos influenciam significativamente os limites de miscibilidade.

de Caro et al[44] aditivaram misturas diesel-etanol contendo de 10 a 20% de concentração alcoólica usando dois aditivos orgânicos [1-octilamino-3-octiloxi-2-propanol e N-(2-nitrato-3-octiloxipropil), N-octil nitramina] que têm efeitos favoráveis sobre as propriedades físico químicas associadas com a injeção, ignição e combustão dessas misturas. Investigaram tanto as propriedades relacionadas ao desempenho motor (viscosidade, número de cetano, conteúdo de calor, volatilidade) quanto as relacionadas à qualidade combustível (homogeneidade, operacionalidade a frio, volatilidade) concluindo que em motores de injeção direta ou indireta tais misturas reduzem muito pouco suas eficiências máximas mas reduzem os gases poluentes da exaustão.

No Brasil as misturas diesel-etanol, para uso como combustível, são descritas na literatura, basicamente, como patentes:

Furtado[91] descreve a composição de aditivos para misturas de combustíveis líquidos contendo metanol ou etanol misturados à gasolina ou óleo diesel destinados ao uso em veículos automotores. Tais aditivos são produzidos por uma mistura de três componentes pertencentes as seguintes classes de substâncias: a) um ácido graxo saturado ou insaturado com número de átomos de carbono entre 12 e 20 ou suas misturas; b)uma amina de cadeia reta ou ramificada; c) ésteres de polioxialquilenoglicóis d) um componente anfifílico (por exemplo, álcool butílico) além de uma substância ativadora do número de cetano. Com a formação de microemulsões há a possibilidade de se adicionar até 25% de etanol hidratado ao diesel ou gasolina que tem redução dos poluentes nos gases de exaustão após suas combustões.

Campi e Corrêa Filho[92] apresentam uma mistura alcoólica solúvel (até 30%) em óleo diesel. Esta mistura pode ser etanólica ou metanólica obtida a partir da

incorporação de ésteres de cadeia modificada que são obtidos por reação catalisada de óleos vegetais com metanol ou etanol e purificados. Os ésteres são incorporados aos álcoois (anidros) formando uma mistura que chamam de "álcool solúvel".

Clauss[93] refere-se a um processo de emulsão programada para adicionar etanol ao óleo diesel para uso em motores de ignição por compressão (motores diesel). Esse processo opera de modo que o etanol, sem o auxílio de qualquer aditivo emulsificador, possa ser usado junto com o diesel, na proporção de 15% em volume e consiste em programar a emulsão através de um divisor de fluxo. Este movimento permite que a emulsão permaneça homogênea melhore a eficiência da combustão do óleo e diminua a formação de fuligem. Para a operacionalização desse processo é necessário algumas modificações no sistema de alimentação de combustível e o acréscimo de alguns componentes no motor.

Lima e Nunes[94] mostram um procedimento para preparar formulações de aditivos e álcool carburante aditivado para uso em motores diesel. Essas formulações devem conter um éster nítrico, um componente com características lubrificantes, um anticorrosivo e um ou mais componentes capazes de manter a mistura final homogênea, mesmo a baixas temperaturas, que serão adicionados ao etanol anidro ou hidratado e queimados diretamente nos motores diesel. Entre os compostos necessários para manter a mistura homogênea são citados: cetonas, álcoois alifáticos, éteres glicólicos e ésteres de éteres glicólicos que podem ser usados isoladamente ou como misturas.

Em trabalho paralelo ao desta tese, Caetano[95] estudou a miscibilidade de sistemas formados por etanol e componentes normalmente encontrados no óleo diesel (hidrocarbonetos) e alguns componentes encontrados no biodiesel (ésteres). O trabalho busca o levantamento sistemático de curvas de equilíbrio líquido-líquido que ocorre na adição de etanol aos componentes escolhidos. Curvas de miscibilidade de etanol com hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos mostram que

a temperatura superior de solução aumenta com o aumento da massa molecular do hidrocarboneto.

Além da vantagem de substituir o petróleo, o uso de E-diesel em veículos automotores visa principalmente ajudar a reduzir as emissões:

- de material particulado (PM), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), smog fotoquímico e chuvas ácidas que deterioram o ambiente e são perigosos à saúde[96,97];
- CO_2 que influi nas mudanças climáticas[98-100];
- óxidos de nitrogênio (NOx) – relacionado com a diminuição do ozônio troposférico[101].

Como os motores diesel são os maiores contribuintes das poluições atmosféricas urbanas, a maior parte das investigações sobre o uso dos oxigenados nesses motores relaciona-se à redução das suas emissões de exaustão. O impacto das misturas diesel-oxigenados (e principalmente diesel-etanol) sobre essas emissões, variando-se o teor do oxigenado, os conteúdos das frações que compõem o diesel e os efeitos das variações das propriedades físico-químicas do óleo sobre a produção dos poluentes são estudados. Na literatura existem numerosos trabalhos sobre esse assunto[45-55,102-111].

Apesar das vantagens ambientais e econômicas, o uso de misturas de óleo diesel e etanol apresentam dificuldades operacionais pelo fato de não formarem misturas homogêneas a baixas temperaturas. Estudos realizados com óleos diesel comerciais obtidos em diferentes locais e épocas do ano mostraram que, por exemplo, misturas contendo 10% de etanol (em volume), só são homogêneas em temperaturas maiores que 18°C[112].

Como já comentado, a composição do diesel afeta substancialmente as emissões de exaustão. A razão para isto é que o conteúdo de aromáticos, por exemplo, afeta diversas propriedades físico-químicas (número de cetano,

densidade, viscosidade, temperaturas de ebulição entre outras) do combustível que possuem significante influência sobre os processos de combustão[55,113]. Álcoois e hidrocarbonetos têm tendência à formação de material particulado que segue, de modo geral, a seguinte ordem crescente[114]:

Álcoois → n-alcanos → alcanos ramificados → alcenos → cicloalcanos → cicloalcenos → alcinos → aromáticos

A combustão de óleo diesel sem aromático e enxofre sintetizado a partir do metano (principal constituinte do gás natural), através do processo conhecido como síntese de Fischer-Tropsch[115] e o uso de oxigenados podem ser duas eficientes soluções para reduzir as danosas emissões de exaustão[116].

Além do foco ambiental e de saúde pública, o etanol misturado aos derivados de petróleo (gasolina e diesel) provoca, entre outros, impactos sócio-econômicos de primeira grandeza, como a melhoria da renda na área rural, a reconhecida capacidade de distribuição desses efeitos na cadeia produtiva do setor sucroalcooleiro, geração de empregos em larga escala, redução da dependência externa do petróleo e melhoria da balança comercial. Para o Brasil, que detém não só as melhores condições de produção desse álcool (maior produtor mundial) como também domina a tecnologia de sua utilização (maior consumidor mundial), essas vantagens podem ser resumidas na forma mostrada na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 - Vantagens da utilização de etanol como combustível no Brasil.

Aspecto	Vantagens
Ambiental & Saúde Pública	- Redução dos gases do efeito estufa, - Redução da poluição do ar, - Elevada biodegradabilidade na água e no solo, - Relativa baixa toxidade.
Técnico	- Aumentador de octanagem, - Possível aumento das propriedades de fluxo frio.
Estratégico	- Produzido de recurso doméstico e renovável, - Menor dependência do óleo importado, - Suprimento de energia elétrica à rede pública.
Social	- Geração de empregos e melhor distribuição de riquezas no campo, - Alternativa a plantações ilegais.
Econômico	- Desenvolvimento dos agronegócios & Desenvolvimento econômico, - Melhoria da balança de pagamentos externos: menor impacto das flutuações dos preços do petróleo, - Menor custo de produção, - Competitivo & Alto valor dos co-produtos.

Fonte: Ref. 20.

2.4 – Propriedades que afetam a miscibilidade de líquidos

Líquidos e sólidos diferem dos gases porque suas moléculas são mantidas juntas por uma determinada quantidade de forças intermoleculares. A natureza das misturas de líquidos pode ser interpretada em termos de interações moleculares envolvendo forças químicas relativamente fortes, chamadas de reativas (formação de complexos, por exemplo) ou forças físicas relativamente fracas (forças de van der Waals), intituladas de não reativas[117]. Essas forças estão intimamente envolvidas na solubilidade, pois são as interações entre os constituintes de uma mistura que governam sua miscibilidade.

O parâmetro de solubilidade é um valor numérico que indica o comportamento relativo de miscibilidade de um solvente específico e é o total das forças de van der Waals refletidas nessa solubilidade[118]. É derivado da densidade de energia coesiva do solvente que, por sua vez, é derivada do calor de vaporização: quantidade de energia, em calorias, necessária para separar as moléculas do líquido e levá-las ao estado gasoso. Do calor de vaporização, em calorias por mol do líquido, deriva a densidade de energia coesiva (c) dada por[118]:

$$c = \frac{\Delta H - RT}{V_M}$$

onde, c = densidade de energia coesiva; ΔH = calor de vaporização; R = constante dos gases ; T = temperatura absoluta e V_M = volume molar.

O parâmetro de solubilidade é também uma medida da densidade de energia coesiva (ou forças atrativas) nos líquidos. É representado pela letra grega delta (δ) e foi proposto por Joel H. Hildebrand, em 1936, como sendo a raiz quadrada da densidade de energia coesiva:

$$\delta = c^{1/2} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V_M} \right]^{1/2}$$

O parâmetro de solubilidade (ou de interação) de Hildebrand, δ, é expresso em unidades SI por mega-Pascals (MPa). As equivalências com outros sistemas são as seguintes:

$$\delta/\mathrm{MPa}^{1/2} = 2{,}0455\ \delta/\mathrm{cal}^{1/2}\,\mathrm{cm}^{-3/2} = 210{,}6865\ \delta/\mathrm{J}^{1/2}\,\mathrm{m}^{-3/2}.$$

Os parâmetros de solubilidade são particularmente úteis ao se estudar quão capaz é um soluto de ser dissolvido em um dado solvente. A regra geral é que quanto mais próximos os valores de δ para dois compostos, maior suas miscibilidades[119].

O critério termodinâmico de solubilidade é baseado na energia de Gibbs de mistura, $\Delta_{mix}G$. Duas substâncias são mutuamente miscíveis se $\Delta_{mix}G$ é negativo. Por definição:

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T\Delta_{mix} S$$

onde $\Delta_{mix}H$ é a entalpia de mistura e $\Delta_{mix}S$ é a entropia da mistura. Como $\Delta_{mix}S$ é geralmente positivo, há um certo limite de valores positivos de $\Delta_{mix}H$ abaixo dos quais a miscibilização ou formação da solução é possível. A magnitude desse termo entálpico pode ser estimada pelos parâmetros de solubilidade[120].

Para se formar uma solução, as moléculas do solvente devem superar as atrações intermoleculares que as mantêm juntas e se colocar entre e em volta das moléculas do soluto. Para que isso ocorra, as moléculas do soluto por sua vez, também devem ser separadas umas das outras. Isso acontece melhor quanto mais similares forem as atrações entre ambos componentes. Se as atrações entre eles forem muito diferentes, as moléculas do componente fortemente atraídas

continuarão juntas excluindo as moléculas fracamente atraídas do outro componente o que resultará em imiscibilidade entre ambos.

Quando dois líquidos são misturados, a pressão de vapor da solução resultante segue a lei de Raoult. Esta estabelece que a pressão de vapor da mistura é uma função da pressão de vapor dos componentes individuais e suas frações molares:

$$p_{tot} = p_i x_i + p_j x_j$$

onde, p_i e p_j são as pressões de vapor e x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j. Na realidade apenas misturas de líquidos similares seguem essa lei. Essas são conhecidas como soluções ideais. A maioria das soluções mostra uma maior (desvio positivo) ou menor (desvio negativo) pressão que aquela determinada pela lei de Raoult.

Desvio negativo da lei de Raoult ocorre quando $p_{tot} < p_i x_i + p_j x_j$ e $\Delta_{mix}H < 0$, significando que as interações entre moléculas diferentes (i – j) são bem mais fortes que as interações entre moléculas iguais (i – i ou j – j). Desvios moderados e positivos são usuais e ocorrem quando a pressão total da mistura é pouco maior que a soma das pressões dos componentes individuais, a variação de entalpia da mistura é também pequena e ocorre quando há pequena ou nenhuma interação específica entre qualquer das moléculas. Desvio grande e positivo da lei de Raoult ocorre quando $p_{tot} > p_i x_i + p_j x_j$ e $\Delta_{mix}H > 0$, resultando de situações onde moléculas de um ou mais dos componentes da mistura sofrem forte auto-interação (i – i ou j – j), mas apenas interações normais (mais fracas que as auto-interações) com os outros componentes (i – j), como ocorre, por exemplo, nas misturas de hidrocarbonetos-álcoois. Desvio muito grande, e positivo, da lei de Raoult leva à imiscibilidade líquido-líquido[120].

A miscibilidade líquido-líquido é altamente variável, mudando de completamente miscível à praticamente imiscível em função das condições a que o sistema se acha submetido. Líquidos que se misturam parcialmente podem aumentar ou diminuir suas miscibilidades quando, por exemplo, a temperatura é aumentada. Discutiu-se a miscibilidade de líquidos, que não se misturam em todas as proporções, descritas por curvas de miscibilidade representadas em gráficos temperatura *versus* composição, a pressão constante.

2.5 – Curvas de miscibilidade

Também denominadas de curvas de solubilidades críticas são representações gráficas que identificam regiões de diferentes comportamentos de solubilidade de dois líquidos parcialmente miscíveis, obtidas graficando-se as temperaturas de separação de fases para todas as composições percentuais de um líquido dissolvido no outro. Os gráficos temperatura *versus* composição são convenientes para estudar os comportamentos de miscibilidade, pois as curvas fornecem informações sobre as composições das fases presentes em equilíbrio, e consequentemente sobre a solubilidade mútua entre os componentes, como função do valor da temperatura e da composição. Essas representações podem ser analisadas em termos de uma relação geral, denominada regra das fases de Gibbs, entre a variância ou grau de liberdade, F (número de variáveis intensivas que podem ser independentemente alteradas), o número de componentes, C e o número de fases em equilíbrio, P para um sistema de qualquer composição dada por:

$$F = C - P + 2$$

Quando o sistema tem dois componentes, C = 2 e, portanto a variância é dada por: F = 4 – P. Se a pressão é constante, a variância remanescente é F = 3 – P. Um dos dois graus de liberdade restante é a temperatura e o outro a composição,

normalmente expressa como fração molar de um dos componentes. As curvas de miscibilidade assim definidas normalmente são denominadas diagramas de fases. As curvas de miscibilidade mostradas neste trabalho não podem ser chamadas de diagramas de fases, pois os sistemas contêm um número indefinido de componentes e como conseqüência disso essas representações não têm as propriedades dos diagramas de fases, por exemplo, as composições das fases no equilíbrio não correspondem as representadas na curva.

Uma das representações mais comuns das curvas de solubilidade é aquela ilustrada na Figura 2.4 na qual os dois líquidos são parcialmente miscíveis a baixas temperaturas e tornam-se completamente miscíveis acima de uma temperatura particular: essa temperatura é referida como temperatura crítica superior de solução: UCST - "upper critical solution temperature".

A curva mostrada representa as temperaturas nas quais as misturas de várias composições separam em duas fases líquidas. A área dentro da curva representa o intervalo de composições e temperaturas para os quais haverá duas fases líquidas presentes e a área fora da curva representa as condições de existência de apenas uma fase líquida. Para as misturas cujas composições estejam dentro da região de duas fases, se aumentarmos lentamente sua temperatura, as composições das duas fases em equilíbrio tornam-se cada vez mais semelhantes, com suas quantidades relativas mudando de acordo com a regra da alavanca, até se fundirem em uma só fase[121].

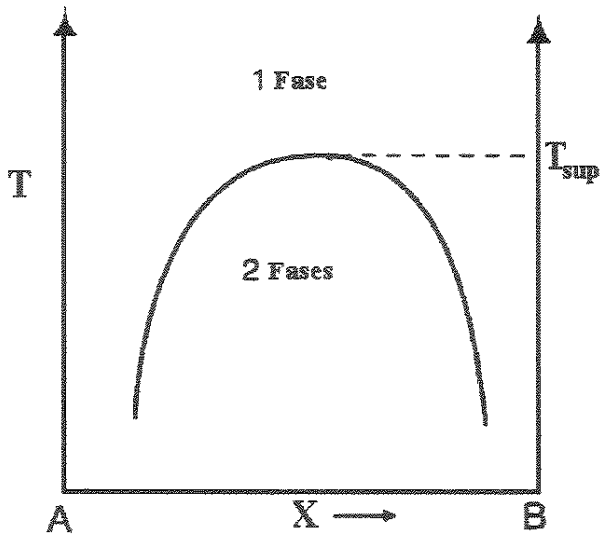


Figura 2.4- *Curva de miscibilidade temperatura* versus *composição sob pressão atmosférica. A região contida pela curva dá as composições e temperaturas em que os líquidos formam duas fases.*

A miscibilidade de uma mistura qualquer é determinada pela energia livre de Gibbs da mistura, $\Delta_{mix}G$, que é relacionada com a entalpia da mistura, $\Delta_{mix}H$ e com a entropia da mistura, $\Delta_{mix}S$, através da equação:

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\,\Delta_{mix}S$$

Para uma mistura ser espontânea, a variação de energia livre de Gibbs deste processo, à pressão constante, deve ser negativa ($\Delta_{mix}G < 0$).

A variação de entropia, $\Delta_{mix}S$, é usualmente positiva de vez que na mistura, as moléculas mostram uma disposição menos estruturada (estado final) que nos líquidos separados (estado inicial). A temperatura absoluta também deve ser positiva. Entretanto, ΔH pode ser positivo ou negativo. Em soluções ideais de dois líquidos A e B existem interações, mas a média das intensidades das interações A-B na mistura são as mesmas que as médias das intensidades das interações A-A e

B-B nos líquidos puros. As soluções reais são compostas de partículas para as quais as intensidades das interações A-A, B-B e A-B são todas diferentes. Nessas soluções, não somente pode haver uma mudança de entalpia quando os líquidos se misturam, mas pode também haver uma contribuição adicional à entropia dependendo do modo como as moléculas dos diferentes tipos se comportem: agrupando-se juntas ou misturando-se livremente com as outras. Se a mudança de entalpia for grande e positiva ou se a mudança de entropia for pequena, então a energia livre de Gibbs pode ser positiva para a mistura.

A questão do sinal da entalpia de mistura é relativamente simples. Diluindo-se um líquido polar em um componente apolar, uma parte das interações de van der Waals é perdida[122]. As moléculas apolares do solvente são mantidas juntas apenas por fracas forças de interações de van der Waals e assim, a variação de entalpia para quebrar essas ligações (etapa 1) é pequena (ΔH_1). As moléculas do soluto polar são mantidas juntas por fortes interações dipolo-dipolo (ligações de hidrogênio) necessitando dessa forma de grande quantidade de energia ($\Delta H_2 > 0$) para separá-las (etapa 2). As moléculas do solvente apolar não formam interações fortes com as moléculas do soluto polar, então, a variação de entalpia para a mistura (etapa 3) é pequena ($\Delta H_3 < 0$) e não pode compensar a grande e positiva variação de entalpia da etapa 2. Desse modo a variação total de entalpia ($\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) é grande e positiva. A variação de entropia do processo ($\Delta_{mix}S$) não é grande o suficiente para superar o efeito entálpico, e, portanto a variação total de energia livre ($\Delta_{mix}G$) é positiva. Neste caso a separação de fases é espontânea e os líquidos podem ser imiscíveis.

Assim, o conhecimento da termodinâmica de formação da solução permitiria predizer o regime de miscibilização da mistura, e que pode ser resumida pela sequência das seguintes etapas:

I – Quando $\Delta_{mix}H$ for positiva e $\Delta_{mix}S$ for negativa.

Neste caso, $\Delta_{mix}G$ é sempre positiva e o sistema será imiscível.

II – Quando $\Delta_{mix}H$ for positiva e $\Delta_{mix}S$ for positiva.

Neste caso o termo entálpico contribui para o desfavorecimento da homogeneização do sistema, embora o termo entrópico tenha um efeito contrário. Tais sistemas são estabilizados pelo aumento da temperatura até o ponto onde a razão entropia/entalpia ($T\Delta_{mix}S/\Delta_{mix}H$) < 1.

III – Quando $\Delta_{mix}H$ for negativa e $\Delta_{mix}S$ for positiva.

Neste caso, a energia livre, $\Delta_{mix}G$, é sempre negativa e o sistema é homogêneo.

IV – Se $\Delta_{mix}H$ for negativa e $\Delta_{mix}S$ for negativa.

O termo entrópico promove a não homogeneização do sistema, mas se o sistema é resfriado, a razão entropia/entalpia tornará < 1 e o sistema será miscível.

Alternativamente, os líquidos podem ser só parcialmente miscíveis, o que significa que eles são miscíveis apenas sobre um certo intervalo de composições (e temperaturas). Um segundo fator que afeta as propriedades de uma solução é a forma e o tamanho relativo das moléculas[122]. Quanto maior for a polarizabilidade de uma molécula (facilidade com que um campo elétrico induz um dipolo), mais fácil é para se induzir nela um momento de dipolo e então mais forte são suas forças de dispersão. Grandes moléculas tendem a ter maiores polarizabilidades e assim as forças de dispersão tendem a aumentar com o aumento da massa molecular[118,123]. Para a série dos alcanos estudados (mostrados na Tabela 5.5) apenas forças de dispersão são operativas, de vez que possuem momentos de dipolos permanentes muito pequenos. Como essas forças são as responsáveis pela vaporização dessas substâncias pode-se ver que as temperaturas de ebulição aumentam com o aumento da massa molecular.

As forças de dispersão também dependem da forma molecular, via área superficial, sobre as quais as moléculas podem estar em contato. Maiores áreas superficiais de contato, maiores forças de dispersão. Moléculas ramificadas têm menores áreas de contato entre si enquanto que as moléculas lineares podem manter uma grande área superficial de contatos com correspondentes maiores forças de dispersão. Um bom exemplo desse efeito, sobre a magnitude das forças de dispersão, pode ser observado entre as moléculas isoméricas (C_5H_{12}) do neopentano ou 2,2 - dimetil propano (ramificada) que apresenta $T_{eb} = 9,5°C$ e do n-pentano (linear) que possui $T_{eb} = 36,1°C$.

As misturas diesel – etanol, onde o álcool sofre forte auto-interação, e apenas interações normais com os outros componentes, apresentam desvio grande e positivo da lei de Raoult[120] (Seção 2.4).

2.6 – Microemulsões: formação, propriedades e revisão da literatura

Na mistura de dois ou mais líquidos na presença de um tensoativo pode ocorrer *solubilização*, com a formação de *micelas*, *microemulsão, nanoemulsão* ou *emulsão*. Esses termos são usados para caracterizar a emulsificação espontânea em diferentes sistemas que formam pequenas gotas de um líquido dispersas no outro podendo ser termodinamicamente estáveis ou não. É importante entender, para evitar confusão, corretamente as definições. Elas estão descritas abaixo:

Emulsão – são dispersões de dois ou mais líquidos imiscíveis, na forma de gotas. O tamanho dessas gotas é usualmente maior que 0,1μm e apresenta aspecto branco leitoso. A fim de reduzir a tensão interfacial entre os dois líquidos e, assim, a quantidade de trabalho para criar a emulsão, adiciona-se ao meio um surfatante.

de grandes quantidades de surfatantes e de energia mecânica (agitação) são necessários para se obter a emulsão. As emulsões assim obtidas são, em geral, não estáveis termodinamicamente e degradarão com o tempo[124].

Nanoemulsões – são transparentes ou translúcidos sistemas cujos tamanhos das gotas, na sua maior parte, situa-se entre 50 a 200 nm de tamanho. São também referidas como miniemulsões. Diferente das microemulsões (que também são sistemas transparentes e termodinamicamente estáveis) as nanoemulsões são apenas cinéticamente estáveis. Sua grande estabilidade física (sem apresentar floculação ou coalescência) é característica própria o que freqüentemente lhe confere a designação de que possui quase estabilidade termodinâmica. A menos que adequadamente preparada (para controlar a distribuição de tamanho das gotas) e estabilizada contra envelhecimento de Ostwald (que ocorre quando o óleo tem solubilidade finita no meio contínuo), nanoemulsões podem perder, com o tempo, sua transparência como resultado do aumento no tamanho das gotas[125].

Microemulsões – são agregados esféricos de óleo ou água dispersos no outro líquido e estabilizados por um filme interfacial de um ou mais surfatantes, localizados na interface óleo/água, tais que as gotas possuem tamanho entre 2 e 100 nm. A tensão interfacial da microemulsão nesses líquidos deve ser próxima de zero. São transparentes, termodinamicamente estáveis, obtidas através de mistura dos ingredientes com leve agitação. Diferem das macro e miniemulsões neste quesito, pois estes sistemas dependem de intensa agitação para suas formações[126,127]. Um desenho esquemático mostrando dois tipos de microemulsões pode ser visto na Figura 2.4 abaixo[128].

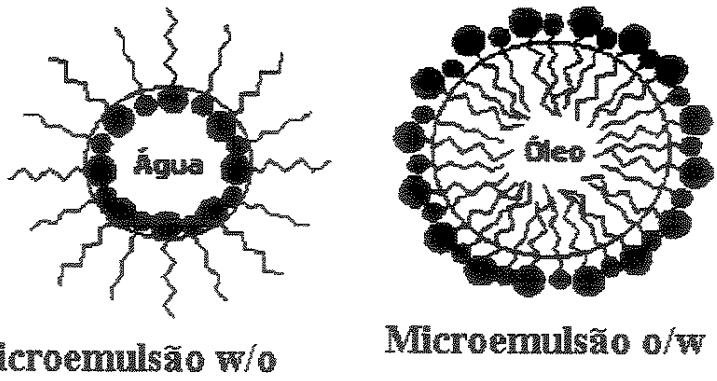


Figura 2.4 - Representação esquemática de estruturas de micelas (microemulsões).

O tamanho e forma de cada domínio são determinados pelas propriedades elásticas da monocamada de surfatante que separa as partes polares das apolares. A curvatura da camada de surfatante depende das propriedades das partes hidrofílicas e hidrofóbicas das moléculas do surfatante[129].

Os sistemas termodinamicamente estáveis têm a sua existência vinculada a condições de temperatura, pressão e composição, de tal forma que, mudanças nestes parâmetros pode levar à transição para outras estruturas ou "quebra" da microemulsão.

Costuma-se diferenciar as microemulsões o/w das soluções micelares reversas, w/o. As primeiras normalmente contêm uma maior quantidade de solvente no seu interior podendo o seu raio ser de até 4 vezes o valor do comprimento da cadeia do tensoativo usado para a sua formação, no caso do formato esférico.

Em solventes orgânicos, a formação de micelas inversas, pode ser estudada por uma variedade de técnicas e dentre estas a técnica óptica de espalhamento de luz (DLS) é muito utilizada[130-138]. Esta é uma ferramenta muito usada para a

determinação do tamanho e forma desses agregados além de estudar o fenômeno micelar em outros sistemas[133].

Uma das características mais importantes desses agregados é sua capacidade de solubilização de água em quantidades muito maiores que a do solvente puro e essa é uma das maiores evidências de sua formação[139].

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) é usada para medir as propriedades dinâmicas das dispersões. Essas originam-se do movimento Browniano que age sobre as moléculas dos solutos e assim geram flutuações de concentração na dispersão. Conseqüentemente, a luz espalhada flutuará em intensidade e a quantidade medida em um experimento de DLS é a intensidade dessa flutuação. De dados como tempo de relaxação e função de autocorrelação, também fornecidos por essa técnica, pode-se obter informações sobre coeficientes de difusão das espécies presentes e assim, melhoria no entendimento da dinâmica dos sistemas[140]. O espalhamento dinâmico de luz também proporciona um método direto para a determinação do tamanho micelar em solventes não aquosos[131].

Experimentos utilizando-se de diferentes e complementares técnicas de espalhamentos (DLS e espalhamento de nêutrons - SANS[140-145]) mostram que as micelas reversas são aproximadamente esféricas[124,129,130,141,142,144,146]. Os tamanhos dos agregados formados em solventes não aquosos dependem de diversos fatores, tais como: temperatura, pressão, natureza e concentração relativa das fases constituintes e ainda da solubilidade de uma fase em outra[133].

Um interessante trabalho foi desenvolvido por Lo Nostro et al.[147] usando uma mistura de perfluoroctano (PFO) e isooctano (i-OCT) à qual adicionam pequenas quantidades de um copolímero dibloco semifluorado [$F(CF_2)_8(CH_2)_{16}H$ – abreviadamente F_8H_{16}] e empregando como técnicas medidas de espalhamento dinâmico de luz e de raios-X a baixo ângulo. Este trabalho se assemelha aos nossos sistemas por ter dois líquidos orgânicos imiscíveis mais um surfatante e muito

pouca ou nenhuma quantidade de água presente. Naquele trabalho esses autores mostram que:

- Fluorocarbonos (C_nF_{2n+2}) e hidrocarbonetos (C_nH_{2n+2}) são imiscíveis à temperatura ambiente, embora formem misturas homogêneas a altas temperaturas. As curvas de separação de fases desses sistemas mostram comportamento UCST (muito semelhantes às curvas observadas para as misturas diesel-etanol) que varia com a estrutura dos líquidos.
- O sistema separa fases líquidas, apresentando temperaturas críticas (T_c) igual a 27,4°C para uma fração volumétrica de PFO igual a 0,422.
- A adição de pequenas quantidades de copolímero produz significativo abaixamento da T_c (pequenas quantidades de aditivos também diminuem significativamente a T_c dos nossos sistemas – Figura 5.9). Com pequenas quantidades do copolímero medidas de espalhamento não indicam a presença de agregados estáveis. Adições de mais copolímero à mistura líquida levam à formação de uma fase gel.
- A 27°C e percentual volumétrico do copolímero de 3% na mistura PFO/i-OCT na razão de 2,8, medidas de espalhamento de luz indicam formação de agregados.
- Na fase líquida os agregados do copolímero formam pequenas micelas, de geometria aproximadamente esférica, com raio de cerca de 1,5 nm. Através de experimentos de espalhamento de luz e de birrefringência mostram que as moléculas do copolímero arranjam-se expondo as unidades fluorcarbono ao solvente externo, enquanto as cadeias hidrocarbônicas permanecem confinadas no núcleo das gotas dispersas.

Cebula et al.[148] investigaram a formação de microemulsões na ausência e presença de água utilizando o sistema constituído por um surfatante – dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBSO), um álcool (hexanol) e um hidrocarboneto

(xileno). Entre os sistemas SDBSO-hexanol-xileno na ausência de água e aquele contendo uma fração volumétrica de água de 0,1, sugerem que deve haver uma gradual transição de um sistema micelar não aquoso para uma microemulsão, ou seja, de um sistema contendo pequenas unidades de espalhamento com raio de cerca de 0,6 nm para um sistema contendo gotas de emulsão com um núcleo aquoso distinto cujos tamanhos podem variar entre 1,8 e 9,8 nm quando a fração de água é aumenta de 0,1 para 0,53.

Day e Robinson[149] estudando o tamanho e o número de agregação de micelas reversas formadas pelo sistema bis-2-etilhexilsulfosuccinato de sódio (AOT) + H_2O + solvente orgânico (ciclohexano, tolueno ou clorobenzeno) variando a razão R = $\frac{[H_2O]}{[AOT]}$, usando medidas de espalhamento de luz e viscosidade, concluem que o tamanho das micelas aumenta rapidamente com o aumento de R e que quando altas concentrações de água são adicionadas aos sistemas estudados, o núcleo aquoso das micelas reversas formadas é apenas parcialmente ocupado pela água adicionada.

Detalhes do processo de agregação micelar e formação de microemulsão do tipo água em óleo (w/o) em um sistema formado por um surfatante não iônico em um meio apolar e água (AOT/Isooctano/H_2O) foram investigados por Eicke e Rehak[134]. Estes relatam que o crescimento das micelas com o aumento do conteúdo de água acontece com base nas interações que ocorrem entre as moléculas do surfatante e o núcleo aquoso da micela. Isto leva a um processo físico de adsorção das moléculas do surfatante na interface esférica água/hidrocarboneto.

Zulaf e Eicke[133] estudaram micelas e microemulsões de água e AOT em isooctano a várias temperaturas e concentrações com diferentes razões molares $\frac{[H_2O]}{[AOT]}$ usando medidas de espalhamento dinâmico de luz. Explicam que com

mínima quantidade de água no sistema, as porções polares dos surfatantes (cabeças) são mantidas juntas por ligação hidrogênio, com água agindo como um agente "colante". Nenhuma água livre pode ser detectada nesses agregados. Entretanto se mais água é solubilizada, uma monocamada do surfatante com uma espessura correspondente ao comprimento da sua cadeia cobre o núcleo aquoso. A energia livre do sistema é então governada pela tensão superficial desse filme líquido. Sem adição de água o raio encontrado para as micelas invertidas formadas pelo AOT em isooctano é da ordem de 1,5 ± 0,3 nm e também concluem que os raios desses agregados aumentam com o aumento de água solubilizada no sistema.

Com o uso das espectroscopias de infravermelho (FTIR) e Raman, MacDonald et al.[150] estudaram a estrutura de microemulsões do tipo água em óleo (w/o) em sistemas de AOT em solventes orgânicos (heptano, tetracloreto de carbono e tolueno) e volumes variáveis de água e com os resultados desses estudos concluem que em microemulsões coexistem dois tipos de água: interfacial e em solução e que essas quantidades variam com as razões água/surfatante (AOT). Quando essa relação aumenta, o tamanho do núcleo aquoso da gota aumenta acompanhando uma redução da curvatura da camada do surfatante.

Usando espectroscopia de RMN, para a investigação do sistema (AOT)/H_2O/heptano, Wong et al.[151] mostram que quando apenas pequenas quantidades de água estão presentes no sistema, a água agregada é altamente imobilizada e a sua mobilidade aumenta com o aumento do conteúdo de água. As propriedades da água dissolvida não são observadas até que o conteúdo desta exceda a 1%.

3 – OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização do equilíbrio líquido-líquido e da miscibilidade de misturas de óleo diesel e etanol. A determinação do comportamento de fases bem como a verificação dos efeitos provocados pela presença de aditivos e a possibilidade do seu uso como combustível em motores diesel são também objetivos que pretendemos alcançar.

Para se alcançar os objetivos propostos foram avaliadas cada uma das seguintes etapas:

- como as miscibilidades das misturas óleo diesel + álcool são afetadas pela composição do óleo e pela estrutura química dos álcoois usados.
- como formulações de diferentes aditivos e suas combinações podem ser usadas para garantir a homogeneidade das misturas diesel + etanol em condições de baixas temperaturas e identificação de como acontece essa homogeneização.
- estimativa das propriedades combustíveis (número de cetano) das misturas diesel + etanol.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Materiais

As amostras de óleos diesel comerciais foram oriundas de diferentes postos de gasolina espalhados pelas cidades de Campinas e Paulínia em São Paulo e adquiridas em diferentes épocas do ano. Depois de coletadas, as amostras foram mantidas em recipientes hermeticamente fechados e ao abrigo de luz para evitar a evaporação e a mudança na composição desses óleos.

No intuito de selecionar os produtos com as propriedades que melhor se enquadrassem aos objetivos deste trabalho, analisou-se e testou-se diversos reagentes de diferentes classes de compostos químicos. Os selecionados para as experimentações aqui propostas eram do melhor grau de pureza disponível e por isso foram usados sem tratamentos adicionais. Eles estão listados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

O etanol usado era mantido em peneira molecular na tentativa de diminuir, ou mesmo manter, o teor de água presente. Antes da realização das medidas das temperaturas de transições de fases, nos tubos de ensaios contendo as misturas era passado um fluxo de um gás inerte (nitrogênio) buscando a desumidificação do meio, através da substituição do ar no seu interior por nitrogênio anidro, após o que eram inteiramente fechados, de sorte que o ar não pudesse entrar, evitando dessa forma a absorção de umidade atmosférica durante os processos de aumento e diminuição de temperatura, com agitação, a que eram submetidas as amostras. A presença de água nas amostras afeta a reprodutibilidade das medidas de temperatura de transição de fases, especialmente para baixas concentrações alcoólicas (< 20%).

Tabela 4.1 – Álcoois, ésteres, ácidos carboxílicos, aminas e amidas.

Classe Química	Nome	Fórmula	Fabricante	Pureza
Álcoois	Metanol	CH_4O	Merck	99,8%
	Etanol	C_2H_6O	Synth	PA-ACS
	Propanol	C_3H_8O	Merck	99,8%
	Isopropanol	C_3H_8O	Aldrich	99,5+%
	Butanol	$C_4H_{10}O$	Synth	PA-ACS
Ésteres	Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	Dhaymer	Técnico
	Oleato de sorbitol	$C_{24}H_{44}O_6$	Dhaymer	Técnico
Ác. Carboxílicos	Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	Synth	PA
	Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	Lafan	PA
	Ácido fórmico	CH_2O_2	Merck	91%
	Ácido acético	$C_2H_4O_2$	Synth	PA-ACS
	Ácido propiônico	$C_3H_6O_2$	Merck	99%
	Ácido caprílico	$C_8H_{16}O_2$	BDH	99%
Aminas	Dodecilamina	$C_{12}H_{27}N$	Sigma-Aldrich	99+%
	Dietilamina	$C_4H_{11}N$	Merck	99+%
	Trietilamina	$C_6H_{15}N$	Vetec	PA
	Dietanolamina	$C_4H_{11}NO_2$	Merck	99,5%
	Butilamina	$C_4H_{11}N$	Riedel-de Haen	99%
Amidas	Formamida	CH_3ON	Carlo Erba	99%
	Dimetilformamida	C_3H_7ON	Synth	PA-ACS
	Dimetilacetamida	C_4H_9ON	Merck	PA

Tabela 4.2 – Hidrocarbonetos.

Nome	Fórmula	Fabricante	Pureza
n-Decano	$C_{10}H_{22}$	Sigma	99+%
n-Dodecano	$C_{12}H_{26}$	Sigma	99%
n-Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	Sigma	99%
n-Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	Sigma	99%
n-Octadecano	$C_{18}H_{38}$	Sigma	99%
n-Icosano	$C_{20}H_{42}$	Sigma	99%
Ciclohexano	C_6H_{12}	Acrós Organics	P.A.
Ciclohexeno	C_6H_{10}	Acrós Organics	99%
1-5 Ciclooctadieno	C_8H_{12}	Acrós Organics	97%
o-Xileno	C_8H_{10}	Acrós Organics	99%
m-Xileno	C_8H_{10}	Acrós Organics	99+%
p-Xileno	C_8H_{10}	Acrós Organics	99%

4.2 – Metodologia Experimental

4.2.1 – Medidas das temperaturas de transições de fases (TTF´s)

As medidas das temperaturas nas mudanças de fases foram efetuadas por determinação visual, à pressão atmosférica, quando do aparecimento de turvação nas soluções por progressiva diminuição da temperatura a uma taxa de, aproximadamente, 1^0C por minuto. Esse procedimento concorda com a norma ASTM D2500 – Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products[152] e apresenta boa reprodutibilidade (incerteza estimada no intervalo

de 1°C). As medidas foram realizadas tendo as soluções termostatizadas em um banho de água para temperaturas acima de 0^0C e em um banho de etanol e gelo seco para temperaturas inferiores a essa.

Para garantir a homogeneidade e evitar gradientes de temperaturas nas misturas, barras magnéticas foram colocadas dentro dos tubos e no banho térmico em que estes estavam. Ainda dentro destes era colocado um termopar conectado a um indicador digital de temperaturas para o registro destas. Quando a temperatura de mudança de fases da amostra era maior que a temperatura ambiente esta apresentava-se turva, sendo então aquecida até que os líquidos fossem completamente miscíveis. Daí a solução era lentamente resfriada, adicionando-se gelo ao banho até, de novo, a turvação ser atingida, registrando nesse ponto a temperatura. Mas se a temperatura de mudança de fases da mistura era menor que a ambiente, esta mostrava-se homogênea, sendo então resfriada até a turvação. Esse método, chamado de método do ponto de névoa é usado para se obter as temperaturas onde ocorre a separação de fases nas misturas de líquidos que apresentam miscibilidade parcial. Uma série de observações com misturas de diferentes composições definem uma completa curva de miscibilidade líquido-líquido[121].

Para cada mistura a temperatura de turvação foi expressa como a média de, ao menos, quatro medidas efetuadas em três amostras independentes.

Para a certificação da ocorrência de separação de fases algumas misturas foram mantidas, na temperatura de turvação, em um banho termostatizado por longos períodos. As mudanças de composição das misturas, durante o aquecimento para homogeneização das amostras, foram consideradas desprezíveis, pois as temperaturas registradas para os repetidos processos de aquecimento e resfriamento das amostras eram basicamente as mesmas, em cada um dos processos, durante os experimentos.

4.2.2 – Número de Cetano (NC)

As determinações dos NC das misturas alcoólicas de óleo diesel com e sem aditivos e também dos óleos diesel puros foram realizadas em um motor mono-cilíndrico CFR (Cooperative Fuel Research) pertencente a Refinaria da Petrobrás em Paulínia – Replan, que opera de acordo com a norma ASTM D613 – Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil[153]. Como já visto, o número mínimo de cetano estabelecido pela ANP para o diesel em uso no Brasil é 42[33]. Uma das conseqüências da adição de etanol ao diesel é a diminuição do NC da mistura resultante, para valores inferiores a esse mínimo estabelecido. Um aumentador do número de cetano era então adicionado para restaurar o NC das misturas aos valores legais. Usou-se o nitrato de 2- etil hexila (EHN), comercialmente um dos mais usados aumentadores de NC[52,70,154-156], que foi cedido pela Replan.

4.2.3 – Determinação do teor de água

A determinação direta de água nos solventes orgânicos foi feita via titulação com reagente de Karl Fisher[157]. Este reagente contem iodo, dióxido de enxofre e piridina anidra na razão molar de 1:3:10, diluídos com metanol anidro[158]. A água reage com essa mistura, e nessa reação uma molécula de iodo é consumida para cada molécula de água presente na amostra quando excesso de piridina, dióxido de enxofre e metanol estão presentes[159]. As reações acontecem de acordo com as equações:

1ª Etapa: $C_5H_5N + I_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2\ C_5H_5N\ .\ HI + C_5H_5N\ .\ SO_3$

2ª Etapa: $C_5H_5N\ .\ SO_3 + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N(H)\ SO_4CH_3$

Metanol deve ser mantido em excesso no meio reacional para evitar que a indesejável reação: C_5H_5N . SO_3 + H_2O → C_5H_5NH SO4H, aconteça e comprometa a precisão do método[157]. O ponto final da reação é determinado amperometricamente por um par de eletrodos de platina imersos no meio reacional. Um circuito de controle gera corrente quando a diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos excede um valor pré-determinado e cessa a titulação quando esse potencial cai abaixo desse valor. Na titulação direta da amostra com o reagente de Karl Fischer a corrente no circuito elétrico cresce bruscamente (ddp tende a zero) no aparecimento do primeiro traço de iodo livre na solução, ou seja, quando toda água da amostra foi consumida (reagiu com o iodo). Para amostras que podem ser completamente dissolvidas no metanol entre 2 a 5 mg de água reagem com 1mL desse reagente[157].

Os acompanhamentos dos teores de água tanto nas amostras dos álcoois quanto nas misturas diesel-etanol foram efetuados por titulação direta com o reagente de Karl Fischer utilizando-se um titulador da Orion Research Inc. modelo AF8.

4.2.4 – Medidas de espalhamento dinâmico de luz

Espalhamento dinâmico de luz (DLS) é um método ótico de investigação que permite obter com rapidez e precisão, o tamanho médio e a completa distribuição das dimensões de partículas coloidais em soluções. Essa técnica foi usada para avaliar o tamanho médio e a polidispersidade das micro-emulsões produzidas pela mistura de etanol em óleo diesel na presença de aditivos. Para as medidas foi utilizado um Zetasizer 3000 HSA da Malvern Instruments, pertencente à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FCCLRP-USP), que usa como fonte de luz um laser de HeNe,

com comprimento de onda de 633nm e potência de 10mW. Mede tamanhos de partículas entre 2nm a 3μm a um ângulo fixo de 90°, tem medição rápida e é de fácil manejo.

Em um aparelho mais potente, utilizando-se a mesma técnica e para as mesmas amostras também foram realizados ensaios, em um ALV/DLS/SLS - 5000F modelo CGF-8F da ALV - GmbH., cuja fonte de luz é um laser diodo pulsado Nd:YAG (laser de estado sólido de Neodímio:Ítrio, Alumínio e Garnet, excitado por um flash de luz), operando com um comprimento de onda de 532nm e potência de 400mW, pertencente ao Departamento de Fisico-Química da Universidade de Lund na Suécia[160].

4.3 – Determinação das Propriedades Físico-Químicas

4.3.1 – Análise Elementar

Um analisador Perkin Elmer Series II CHNS/O modelo 2400 foi usado para a determinação das proporções percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras dos óleos diesel. O método consiste na combustão completa de uma amostra de massa conhecida do material orgânico, convertendo os elementos da amostra em gases (CO_2, H_2O e N_2). A separação é feita cromatograficamente e medidas através de um detector de condutibilidade térmica. Os sinais resultantes são usados por um microprocessador para determinar automaticamente as concentrações de C, H e N. Esta é uma técnica de alta sensibilidade que permite a análise desses

elementos, a níveis de traços, em amostras orgânicas ou inorgânicas sólidas, líquidas ou em misturas[161].

4.3.2 – Curvas de destilação do óleo diesel

Uma das mais importantes especificações dos produtos de petróleo é a faixa de temperaturas em que ele destila. Por ser uma mistura de um grande número de hidrocarbonetos, com diferentes pontos de ebulição, o diesel entra em ebulição ou destila sobre uma faixa de temperaturas, diferente de um composto puro que destila em uma única temperatura. O perfil de destilação ou curva de destilação desse derivado é um conjunto de temperaturas crescentes que o evapora em frações de volumes fixados, sob condições específicas. O padrão internacional aceito para conferir as especificações dos combustíveis derivados de petróleo é a norma ASTM D86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure[162]. Essa norma prevê que volumes de 100 mL de cada amostra são destilados sob condições especificadas. Temperaturas são registradas quando a primeira gota é coletada (ponto de ebulição inicial), para volumes recuperados de 5mL, 10mL e a cada 10mL subseqüentes até 90mL, 95mL e no final do teste (ponto de ebulição final). A indicação de todo aparato de destilação, necessária às análises descritas pelo método ASTM D86, encontra-se disponível na norma ASTM E133[163]. As curvas de destilação das misturas e amostras de óleos diesel utilizadas neste trabalho foram "levantadas" pela central analítica do IQ/Unicamp onde as destilações têm essas normas como referência.

4.3.3 – Densidade

As medidas de densidades foram realizadas utilizando um densímetro DMA 4500 density meter da Anton Paar. Este aparelho possui correção automática da influência da viscosidade na medição da densidade, por célula de medição da densidade pelo princípio do tubo de oscilação em formato de U dotado de termômetro de platina que oferece extrema precisão das medidas de temperatura. Mede densidades entre 0 e 3g/cm^3 (com precisão de 0,00001 g/cm^3) em intervalo de temperatura entre 0 a 90°C (com precisão de 0,01°C). O funcionamento deste aparelho se baseia na alteração da freqüência natural de um oscilador pela introdução nele de um fluido (líquido ou gás). Essa introdução altera a massa desse oscilador, e, portanto sua freqüência natural. A densidade é calculada considerando-se um corpo oco (massa m) suspenso por uma mola de constante c cujo interior é preenchido com um fluido de densidade ρ e volume V (conhecidos).

A freqüência natural do sistema é dada por:

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c}{\rho V + m}}$$

O período de oscilação, T, desse oscilador é 1/f e então:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\rho V + m}{c}}$$

Elevando ao quadrado e fazendo $A = \frac{4\pi^2 V}{c}$ e $B = \frac{4\pi^2 m}{c}$ chega-se a:

$$\rho = \frac{1}{A}(T^2 - B)$$

onde A e B são constantes determinadas através de medidas de densidade de substâncias conhecidas.

4.3.4 – Viscosidade

As viscosidades apresentadas neste trabalho foram medidas em viscosímetros capilares do tipo Ostwald 75 e 100 da Vidrolabor, seguindo as recomendações contidas nas normas ASTM D445 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)[164] e ASTM D446 Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers[165] para líquidos transparentes. As misturas diesel etanol são límpidas, transparentes, não apresentando materiais em suspensão, o que torna seu escoamento, em um viscosímetro de vidro, de fácil visualização.

Para a realização das medidas, um volume fixo de cada uma das soluções em estudo (10 mL) era transferido para o viscosímetro e deixado estabilizar por pelo menos 15 minutos, à temperatura desejada, num banho de vidro com controlador de aquecimento produzido pela Haake, modelo DL 30 (precisão de 0,1 °C).

As medidas de viscosidade são feitas por comparação entre o tempo de escoamento de um fluido de viscosidade desconhecida, t_e (tempo de vazão do líquido, medido num cronômetro, entre os dois meniscos num dos bulbos do viscosímetro) que flui sob a ação da gravidade, através de um capilar de vidro

e o de um fluido de viscosidade conhecida, geralmente água[159]. A equação usada é:

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{t_e}{t_{e_0}}$$

onde ρ e ρ_o são as densidades dos fluidos desconhecido e conhecido, respectivamente e t_e e t_{eo} são os tempos correspondentes para que escoem volumes iguais dos líquidos[166,167].

Para se chegar ao tempo usado no cálculo de cada viscosidade, diversas medidas eram efetuadas validando-se pelo menos 3 (três) delas entre as quais a diferença desses valores era menor que 0,5 segundo. As viscosidades são comumente medidas nas seguintes unidades: no sistema CGS, em centipoise (cP) ou no sistema internacional, em centistokes (cSt).

As viscosidades da água entre 0 e 100°C são calculadas pelas relações empíricas 1 e 2, derivadas de medidas em viscosímetros calibrados com água a 20°C e 1 atmosfera (nessas condições o valor da densidade da água é aceito como 1,002cP)[168].

Relação 1: (para T entre 0 e 20°C)

$$\log_{10} \eta_T = \frac{1301}{998{,}333 + 8{,}1855(T-20) + 0{,}00585(T-20)^2}$$

Relação 2: (para T entre 20 e 100°C)

$$\log_{10} \eta_T = \log_{10} \eta_{20} + \frac{1{,}3272(T-20) - 0{,}001053(T-20)^2}{T+105}$$

onde T é a temperatura da solução, η_T é a viscosidade na temperatura desejada e η_{20} é a viscosidade da água para T = 20°C.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os sistemas investigados foram preparados pela mistura de dois líquidos: um álcool, constituinte puro e óleo diesel - mistura complexa de grande número de constituintes. Tendo sempre em mente que o óleo diesel não é um constituinte puro, considerou-se essa mistura como sendo constituída por dois líquidos e, portanto, assumiu-se que possa ser tratado como um sistema com dois componentes, um sistema binário. É mais comum aos sistemas binários, envolvendo miscibilidades parciais de fases líquidas, apresentarem comportamento de fases do tipo UCST (separam fases com o abaixamento de temperatura e possuem entalpia de mistura positiva)[169,170].

Estudou-se a variação da miscibilidade de 14 amostras diferentes de óleos diesel comerciais em misturas com álcool etílico. Escolheu-se, para melhor clareza de representação, sete amostras cujas curvas de miscibilidades são representativas do total das amostras, apresentando as temperaturas limítrofes das regiões bifásicas dentro da faixa de variação observada para todas. Tais curvas de miscibilidade para as amostras de óleos diesel escolhidas, em misturas com etanol, estão mostradas na Figura 5.1.

Os resultados completos do estudo da miscibilidade dessas 14 amostras de óleos diesel com etanol, bem como suas caracterizações, podem ser vistas nos apêndices 1 e 2.

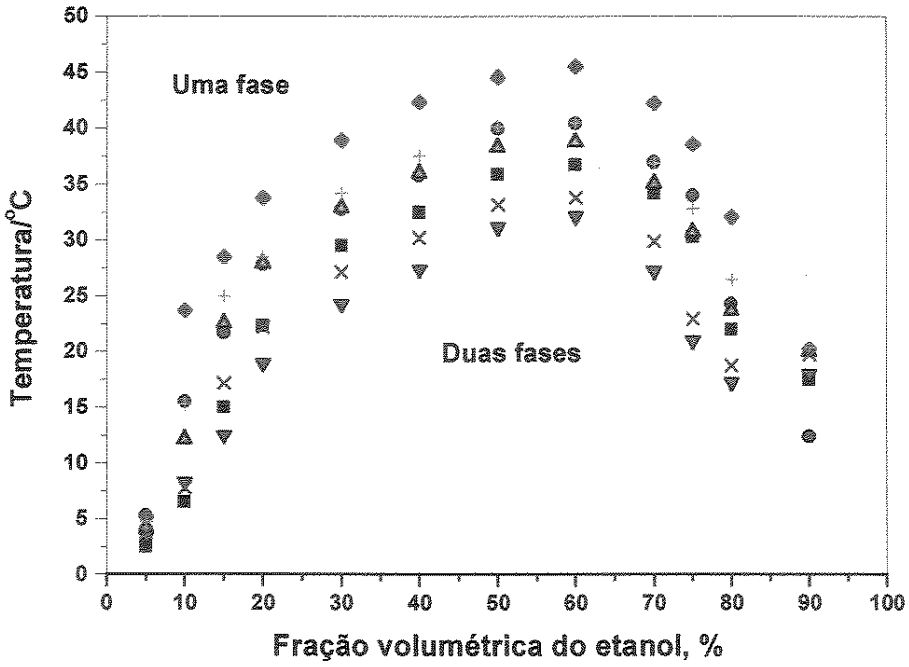


Figura 5.1 – Curvas de miscibilidades para 7 diferentes amostras de óleo diesel em mistura com etanol: ■ diesel 1; ● diesel 2 ; ▲ diesel 3 ; ▼ diesel 4 ; ◆ diesel 5 ; + diesel 6; × diesel 7.

A baixas temperaturas mesmo pequenas quantidades de água presentes na mistura diesel-etanol podem levar à separação de fases. Neste caso a fase inferior contem hidrocarbonetos parafínicos e é rica em diesel; a fase superior é composta de água, etanol e uma parte dos componentes aromáticos do diesel que são solúveis no etanol. Isto é muito importante porque a separação de fases pode ter muitos efeitos indesejáveis na mistura combustível (pode parar o motor).

Os dados apresentados na Figura 5.1 mostram não só a similaridade dos comportamentos de fases para diferentes amostras de óleos usadas como também mostram que as curvas de solubilidades, de todas as amostras, representam os diagramas de fases com uma UCST, mas com diferentes

temperaturas de transição de fases. Em cada um desses equilíbrios líquido-líquido, quando a baixas temperaturas, atrações intensas entre as moléculas do álcool (atribuídas principalmente as fortes ligações de hidrogênio), preferencialmente às interações destas com as moléculas dos hidrocarbonetos, resultam em baixa solubilidade e, consequentemente na formação de um sistema bifásico. A energia livre de Gibbs será dada por um balanço entre as contribuições opostas: entálpicas e entrópicas. Neste caso o fator entrópico diminui, aumentando a energia livre de Gibbs, e o processo de mistura não ocorre.

Com o aumento gradual da temperatura a atração entre as moléculas do álcool diminui, diminuindo a entalpia da mistura devido a quebras de ligações hidrogênio. Este fato também favorece o aumento de entropia, pois as moléculas livres ganharão maior movimento translacional, de modo que a energia de Gibbs será menor, ocasionando aumento de miscibilidade, até que a uma dada temperatura as forças entre as moléculas do álcool tornam-se pequenas e os líquidos então se miscibilizam.

Essas curvas exibem UCST's com diferenças entre elas de mais de 10°C, certamente em função das diferentes composições químicas das amostras dos óleos estudados.

A Figura 5.1 também mostra que para as misturas diesel + etanol com 5% v/v de teor alcoólico as curvas de miscibilidade não apresentam nítida separação. As temperaturas de transições de fases para as misturas das diferentes amostras de óleos apresentam apenas pequenas variações para os seus valores e já bem próximas das TTF´s dos óleos puros. A pouca influência dessa quantidade de álcool no comportamento de fases das misturas, conforme já discutido, deve estar relacionado com o fato de ser mais favorável a auto-interação das moléculas polares do etanol do que a interação com as diferentes

moléculas apolares dos hidrocarbonetos dos óleos. A Figura 5.5 confirma esta suposição mostrando que para os hidrocarbonetos puros com 5% de etanol as TTF´s aumentam com o aumento das massas molares das parafinas.

Outras variáveis, oriundas das amostras dos óleos usados além daquelas modificadas e/ou surgidas em função da mistura destas amostras com o etanol também podem influenciar o aspecto da curva, a região de duas fases bem como as composições dessas fases. O conjunto de variáveis, testadas para se verificar que ações possuem sobre essas propriedades de interesse, incluem: temperaturas críticas de transições de fases das misturas dos óleos com 10% v/v de etanol (T_{sup}), densidades (d), viscosidades (η), percentuais de carbono ($\%\ C$), hidrogênio ($\%\ H$) e nitrogênio ($\%N$) e temperaturas de destilação a 15 (T_{15}), 20 (T_{20}), 30 (T_{30}), 50 (T_{50}), 75 (T_{75}) e 90 (T_{90})% do volume recuperado nas destilações das amostras dos óleos.

Essas variáveis foram escolhidas por se supor estarem direta ou indiretamente envolvidas na miscibilização e uso dessas misturas combustíveis. Entre os motivos da escolha, podem ser citados:

- dos dados da análise elementar a relação C/H expressa a aromaticidade do diesel e é bem conhecido que essa relação (ou o conteúdo de aromático do óleo) tem significativo impacto na miscibilidade das misturas estudadas[90].

- os compostos de nitrogênio da amostra do óleo podem estabelecer possíveis interações com os componentes polares presentes na mistura afetando a miscibilidade desta.

- as curvas de destilação separam as frações dos hidrocarbonetos constituintes do diesel em função de seus pontos de ebulição sendo possível a caracterização do desempenho motor da mistura em função de cada faixa de destilação: T_{15}, T_{20}, T_{30}, T_{50}, T_{75}, T_{90} (Apêndice 4).

➢ a densidade (d) e viscosidade (η), sendo propriedades derivadas dependem de variáveis como, entre outras, as massas moleculares, as interações intermoleculares, as estruturas das cadeias (lineares ou ramificadas) dos componentes das misturas e como todas estas variáveis são muito diversificadas nas amostras dos óleos d e η podem afetar as miscibilidades das respectivas misturas.

Para se ter uma idéia de quais variáveis, dentre estas, mais afetam as propriedades da mistura e em que extensões o fazem, uma análise quimiométrica utilizando-se calibração multivariada com técnica de regressão linear múltipla por passos – step-wise multiple linear regression (MLR) – foi empregada utilizando o programa Matlab 6.5 (Statistic Toolbox 2.0) da Mathworks. Neste método, para cada variável dependente y (T_{sup}) são medidas p variáveis independentes (d, η, $\%C$, $\%H$, $\%N$, T_{15}, T_{30}, T_{50}, T_{75}, T_{90} respectivamente designadas pelos números 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10) com o objetivo de se estabelecer uma relação quantitativa (linear) entre todas essas variáveis e verificar a extensão da ação de cada uma delas na variável dependente.

Análises exploratórias dos dados das 14 amostras caracterizadas pelas variáveis acima citadas foram efetuadas com o intuito de determinar os principais componentes ou combinações destes que mais influenciam as propriedades de interesse para cada sistema. O conjunto de dados completo usado nesta análise estão dispostos na Tabela II que pode ser vista no Apêndice 2.

O modelo de regressão desenvolvido foi:

$$y = bo + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 + b_8x_8 + b_9x_9 + b_{10}x_{10} \quad \text{(Eq.1)}$$

Os dados foram autoescalonados e os coeficientes de regressão determinados por MLR mostram os principais efeitos dos componentes. Com o uso de todas as propriedades de todas as amostras, os coeficientes de regressão são dados pelos valores mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Valores dos coeficientes de regressão utilizando todas as propriedades das amostras.

Coeficiente	b_o	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
Valor	34,286	0,254	5,584	- 0,121	- 0,204	0,419
	b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}	
	1,179	- 5,480	3,930	0,745	- 0,396	

Daí pode-se inferir que as variáveis com maior relevância no desempenho das propriedades de interesse (T_{sup}) para os sistemas estudados são as de números 2,6,7,8 ou seja a viscosidade e as temperaturas de destilação T_{15}, T_{30}, e T_{50}.

Uma relação linear é apresentada quando da correlação entre todas as variáveis para seus valores determinados experimentalmente e previstos pelo método das regressões de acordo com a equação 1 (Figura 5.2).

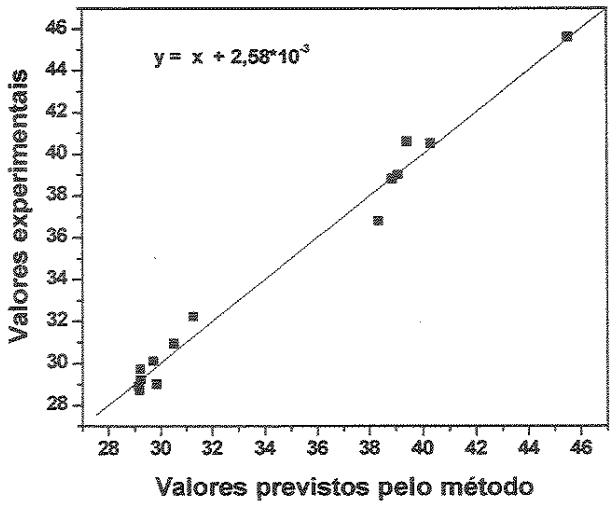


Figura 5.2 – Relação entre os valores determinados experimentalmente e os previstos pelo método das regressões para todas as variáveis estudadas.

A avaliação da capacidade de previsão do modelo é calculada pela raiz quadrada do erro médio das previsões (RMSE). O pequeno valor da RMSE obtido neste caso (1,44°C) indica que o modelo numérico usado apresenta boa habilidade de previsão.

Para o mesmo modelo numérico, mas usando agora somente as variáveis 2,6,7 e 8, os coeficientes de regressão são determinados por:

$$y = b_0 + b_2 x_2 + b_6 x_6 + b_7 x_7 + b_8 x_8 \quad \text{(Eq.2)}$$

cujos valores de b são dados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Valores de b resultantes do uso do modelo com as variáveis 2,6,7 e 8.

Coeficiente	b_o	b_2	b_6	b_7	b_8
Valor	34,286	5,677	1,541	- 5,001	3,410

Esses resultados mostram que as maiores contribuições na diminuição das T_{sup} são providas pela viscosidade e pelas temperaturas de destilação T_{30} e T_{50}.

Aqui também uma boa relação é apresentada quando da correlação entre estas variáveis para os valores experimentais e os previstos (Figura 5.3).

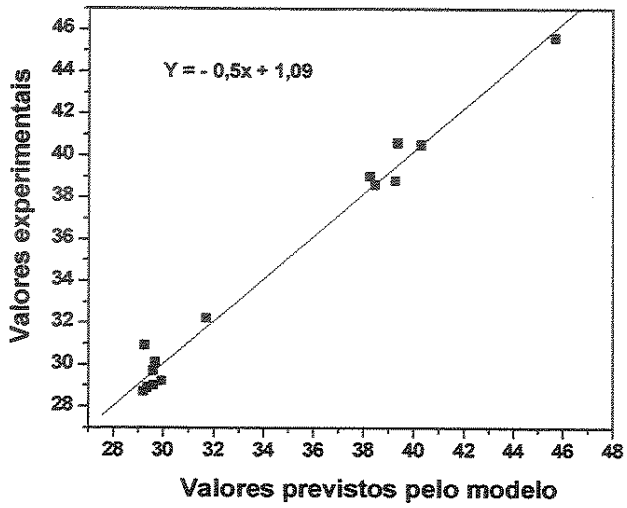


Figura 5.3 – Relação entre os valores determinados experimentalmente e os previstos pelo método das regressões para as variáveis 2, 6, 7 e 8.

A avaliação da capacidade de previsão do modelo calculada para essas quatro variáveis resulta no valor da RMSE de 1,038°C, indicando melhoria da predição do modelo e uma bem razoável aproximação do erro experimental de nossas medidas que gira em torno de ± 0,5°C.

Assim, o método da regressão linear multivariada por passos prevê que as variáveis mais influentes no aumento da miscibilidade das misturas diesel-etanol, via diminuição das temperaturas de transição de fases, são a viscosidade e a temperatura T_{30}. A viscosidade deve representar outras propriedades químicas fundamentais que afetam diretamente a miscibilidade

das misturas em estudo. Os componentes do diesel que destilam na temperatura T_{30} são voláteis (fração leve) com tamanho e estrutura mais compatíveis com o etanol que as outras frações do diesel e, portanto aumenta a miscibilidade da mistura[90].

Comportamento semelhante ao apresentado por nossas curvas foi descrito por Suppes[171] para amostras do US-2D (classificação ASTM do diesel comercial nos EUA – ASTM D975) em misturas com etanol. Ele relata ainda que o aumento do conteúdo de aromáticos nesse diesel tende a diminuir a curva, que contêm a região de duas fases, em até 15°C.

Essa hipótese é corroborada pelo trabalho de Gerdes e Suppes[90] que também mostraram diferenças nas UCST's quando variaram as composições do diesel utilizado nas misturas. Eles avaliaram as miscibilidades de etanol em oito amostras de óleos com significativas diferenças em suas composições químicas. Entre elas usaram amostras de FTL (Fischer Tropsch Liquids – óleos diesel produzidos pela síntese de Fischer – Tropsch que apresentam conteúdos de aromáticos bem diferentes - muito menores - daqueles encontrados no diesel comercial[172,173]). Usando amostras de óleos com diferentes teores de aromáticos, olefinas, n-parafinas e compostos voláteis eles constataram que a composição do óleo tem um impacto significativo na miscibilidade das misturas. Levantaram curvas de destilação para cada combustível e através de análises de espectroscopia ^{1}H NMR determinaram o conteúdo de aromáticos. Constataram aumento da miscibilidade com a diminuição da T35 (temperatura na qual 35% do volume da amostra é destilado, significando uma maior concentração dos componentes mais voláteis) e com o aumento da concentração de aromáticos. Explicaram essa tendência, baseados nos parâmetros de solubilidade das substâncias misturadas, mostrando ser esse comportamento consistente com a teoria de

vez que os aromáticos são mais compatíveis com o etanol do que com os hidrocarbonetos não aromáticos. Como estes possuem maiores temperaturas de ebulição que os aromáticos, constituem as frações mais pesadas e, portanto, menos voláteis do óleo (Tabela 5.3). Isso demonstra que a composição do combustível determina não só a temperatura de transição de fase, mas também o seu perfil de destilação, além do que essas informações podem ser usadas para selecionar os óleos que possuem menores tendências à separação de fases em misturas com o etanol.

Para avaliar esses efeitos variou-se as composições dos óleos aumentando neles as concentrações de diversos hidrocarbonetos, constituintes das várias frações que os compõem e também notou-se alterações significativas nas temperaturas de transições de fases.

Tabela 5.3 – Temperaturas normais de ebulição (Teb) de alguns hidrocarbonetos constituintes do óleo diesel.

Hidrocarboneto	Teb (°C)	Hidrocarboneto	Teb (°C)
1 - Decano	174,15	7 - Benzeno	80,09
2 - Dodecano	216,32	8 - Ciclohexano	80,73
3 - Tetradecano	253,51	9 - Ciclohexeno	82,98
4 - Hexadecano	286,85	10 - Tolueno	110,63
5 - Octadecano	316,35	11 - p-Xileno	138,37
6 - Icosano	343,85	12 - o-Xileno	144,45

Fonte: Ref.174.

Parafinas, variando do tetradecano ($C_{14}H_{30}$) ao icosano ($C_{20}H_{42}$), naftênicos e aromáticos foram adicionados às misturas diesel-etanol para

diferentes concentrações alcoólicas e os resultados podem ser observados nas Tabelas 5.4 **a** e **b** a seguir.

Tabelas 5.4 – Influência do aumento da concentração de algumas classes de hidrocarbonetos, normalmente presentes no diesel, nas temperaturas de transições de fases (TTF) das misturas diesel – etanol:

a) Diesel comercial (amostra 7) + 10% v/v EtOH + Hidrocarbonetos.

Hidrocarboneto adicionado (10% p/p)	TTF's (°C)
Diesel comercial + 10% v/v EtOH (sem adição de hidrocarbonetos)	7,8 ± 0,6
Tetradecano ($C_{14}H_{30}$)	11,8 ± 0,4
Hexadecano ($C_{16}H_{34}$)	12,6 ± 0,2
Octadecano ($C_{18}H_{38}$)	13,7 ± 0,5
Icosano ($C_{20}H_{42}$)	16,4 ± 0,4
Ciclohexano (C_6H_{12})	1,3 ± 0,1
Ciclohexeno (C_6H_{10})	1,5 ± 0,1
1, 5 – Ciclo-octadieno (C_8H_{12})	2,0 ± 0,1
o – Xileno (C_8H_{10})	1,5 ± 0,2
p – Xileno (C_8H_{10})	1,5 ± 0,2

b) Diesel comercial (amostra 7) + 20% v/v EtOH + Hidrocarbonetos.

Hidrocarboneto adicionado (10% p/p)	TTF's (°C)
Diesel comercial + 20% v/v EtOH (sem a adição de hidrocarbonetos)	22,2 ± 0,4
Tetradecano ($C_{14}H_{30}$)	23,8 ± 0,4
Hexadecano ($C_{16}H_{34}$)	26,2 ± 0,5
Octadecano ($C_{18}H_{38}$)	28,9 ± 0,4
Icosano ($C_{20}H_{42}$)	30,3 ± 0,2
Ciclohexano (C_6H_{12})	9,7 ± 0,2
Ciclohexeno (C_6H_{10})	6,7 ± 0,1
1, 5 – Ciclo-octadieno (C_8H_{12})	9,3 ± 0,2
o – Xileno (C_8H_{10})	4,9 ± 0,3
p – Xileno (C_8H_{10})	4,8 ± 0,6

Dessas tabelas, pode-se ver que em ambas concentrações alcoólicas usadas (10 e 20 % em volume), o aumento (10% em peso) dos constituintes hidrocarbonetos do diesel alterou as TTF´s das misturas diferentemente: as parafinas aumentaram as temperaturas de transição (e tanto mais quanto maior é o número de átomos de carbono nas cadeias) enquanto que as olefinas e os aromáticos diminuem-nas sensivelmente.

Uma melhor visualização das diferentes influências provocadas pelas três principais classes de hidrocarbonetos que compõe os óleos diesel nas

misturas com 10 e 20% , em volume, de etanol mostradas nas Tabelas 5.4 **a** e **b** podem ser vistas na Figura 5.4.

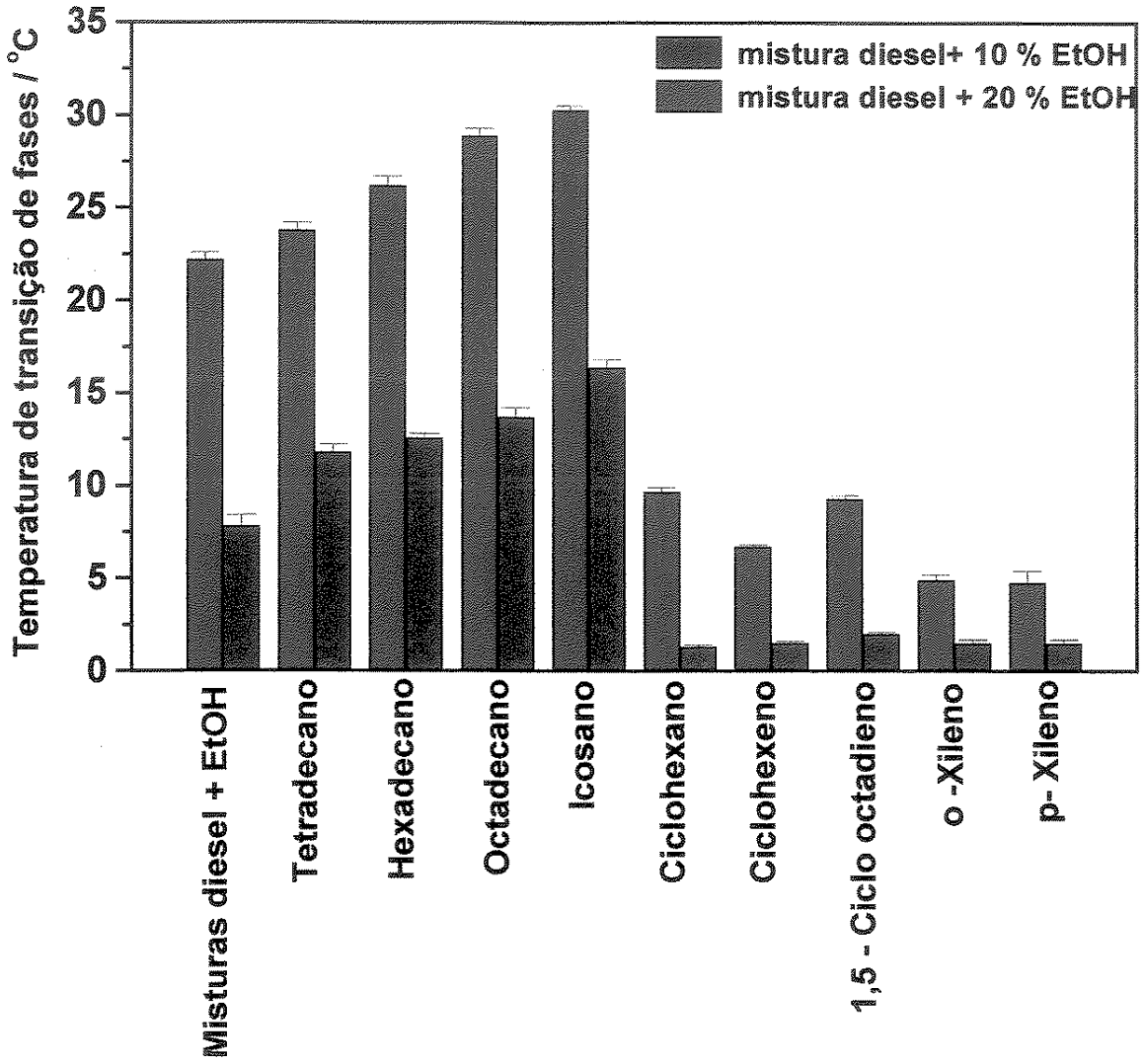


Figura 5.4 – Comparação entre os efeitos do aumento da concentração das principais classes de hidrocarbonetos que compõe os óleos diesel a partir das misturas diesel puro (amostra 7) + 10% (azul) e 20% (vermelho) de etanol. Os hidrocarbonetos puros (do tetradecano ao p-xileno) foram adicionados às misturas na concentração de 10%, em peso.

A miscibilidade entre dois compostos pode ser expressa por um parâmetro de solubilidade, δ, conhecido como parâmetro de solubilidade de Hildebrand. A regra geral é que quanto maior for a diferença entre os parâmetros de solubilidade de dois compostos maior a tendência para a mistura de ambos apresentar separação de fases. Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand fornecem uma verificação qualitativa para a mútua solubilidade de dois líquidos. Os parâmetros de solubilidade para diversos hidrocarbonetos, para os álcoois estudados e para a água são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Parâmetros de solubilidade de Hildebrand, δ, para alguns hidrocarbonetos, álcoois e para a água, em ordem crescente.

Substância	δ /MPa$^{1/2}$	Substância	δ /MPa$^{1/2}$
1 - Decano	15,8	11 - 1,5-Ciclo-octadieno	18,2
2 -Dodecano	16,0	10 - Tolueno	18,2
3 - Tetradecano	16,2	11 - o-Xileno	18,4
4 - Hexadecano	16,3	12 - Benzeno	18,8
5 - Octadecano	16,4	13 - Isopropanol	23,5
6 - Icosano	16,5	14 - n - Butanol	23,3
7 - Ciclohexano	16,8	15 - n - Propanol	24,3
8 - Ciclohexeno	17,5	16 - Etanol	26,0
9 - m-Xileno	17,9	17 - Metanol	29,6
10 - p-Xileno	18,0	18 - Água	47,9

Fonte:Refs 120 e 175

Pode-se notar que os hidrocarbonetos aromáticos apresentam parâmetros de solubilidades mais próximos do etanol, e assim são mais miscíveis com ele, que as parafinas. Daí pode-se inferir que os aromáticos aumentam a miscibilidade do diesel com etanol. Isso pôde ser verificado quando do aumento das concentrações de aromáticos, pois estes causaram as maiores diminuições das TTF's, entre os diversos hidrocarbonetos testados, nas misturas diesel-etanol. O mesmo argumento não pode ser usado para os naftênicos que reduzem as TTF's das mesmas misturas de modo muito similar aos aromáticos. Átomos e moléculas são mantidos juntos por vários tipos de ligações. Como já comentado, essas forças estão intimamente envolvidas na solubilidade, pois, são as interações entre os constituintes de uma mistura que governam sua miscibilidade. Possivelmente as forças de dispersões, relacionadas aos tamanhos das moléculas dos hidrocarbonetos alifáticos são as responsáveis tanto pela diminuição, no caso dos naftênicos, quanto dos aumentos, no caso das parafinas, das TTF's mostradas na Tabela 5.4 **a** e **b** e na Figura 5.4.

Investigações, utilizando-se alguns constituintes da fração parafínica (maior fração componente do óleo diesel), foram efetuadas usando etanol em misturas com esses hidrocarbonetos puros e de cadeias médias, do decano ao octadecano, objetivando a identificação de um componente que melhor mimetizasse a curva de miscibilidade do combustível fóssil e pudesse assim ser usado como modelo capaz de auxiliar na explicação do seu comportamento de fases. Curvas de miscibilidades para essas misturas foram obtidas por Caetano[95] e são mostradas na Figura 5.5.

Um amplo intervalo de temperaturas críticas são observadas para esses hidrocarbonetos (de -10 °C até cerca de 70 °C para misturas de etanol com decano e octadecano, respectivamente) enfatizando a importância do

comprimento das cadeias carbônicas na miscibilidade dessas misturas. O aumento da solubilidade dessas parafinas manifesta-se como um decréscimo nas UCST e consequentemente por uma menor região de duas fases.

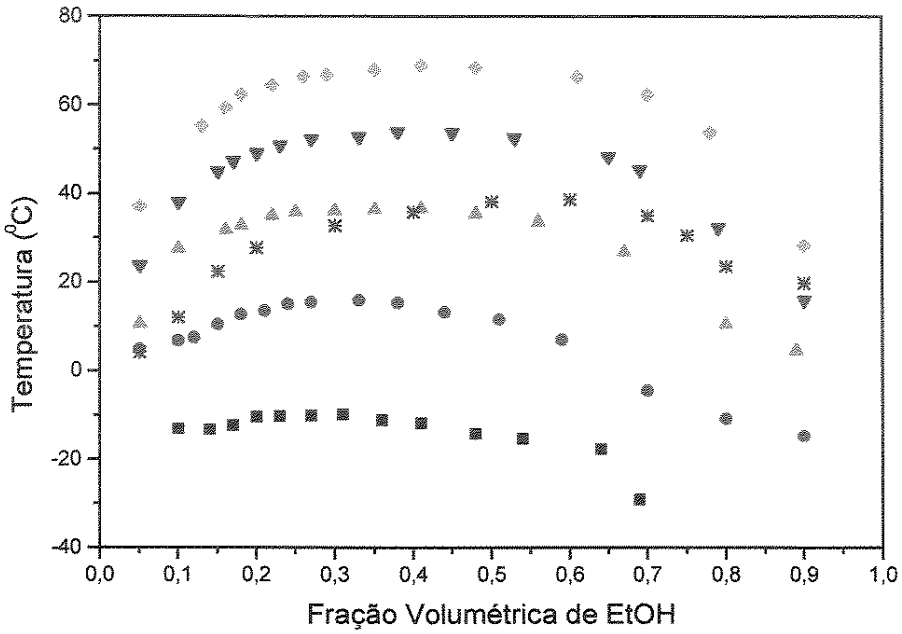


Figura 5.5 - Comparação de misturas de hidrocarbonetos parafínicos e diesel com etanol: ■ decano; ● dodecano; ▲ tetradecano; ▼ hexadecano; ◆ octadecano; ∗ diesel comercial.
Fonte: Ref. 95

O hidrocarboneto que apresenta o comportamento de fases mais similar em relação ao diesel é o tetradecano com as mais próximas temperaturas críticas. O mais diferenciado intervalo das TTF's, em relação a este combustível, é apresentado pelo decano.

Os valores de δ mostrados na Tabela 5.5 aumentam do decano para o octadecano (δ=15,8 e δ=16,4 $MPa^{1/2}$, respectivamente), e as diferenças em

relação ao etanol (δ=26,0 $MPa^{1/2}$), diminuem e, portanto, a solubilidade dessas misturas, conforme visto, deveriam aumentar. A Figura 5.5 mostra o contrário dessa afirmação. Essa inconsistência é difícil de explicar em termos apenas dos parâmetros de Hildebrand para essas parafinas que apresentam valores de δ próximos, mas, que mostram grandes diferenças de miscibilidade. Razões para isso não são imediatamente aparentes, mas esses compostos são comumente associados com as forças de dispersões, pois a magnitude destas forças aumenta com a massa molecular (para uma classe de compostos similares quanto maior as moléculas maiores são as forças de dispersão) e assim mais energia deve ser despendida para superar as forças entre essas moléculas. Isso justificaria o porquê do aumento da cadeia carbônica diminuir a solubilidade da parafina com o etanol.

Dahlmann e Schneider[176] estudaram o equilíbrio líquido-líquido em sistemas etanol e hidrocarbonetos, em uma célula ótica de alta pressão, verificando a influência do tamanho e estrutura das cadeias carbônicas nas temperaturas de transição de fases. Concluíram que as TTF´s aumentam com o aumento da massa molecular dos hidrocarbonetos e ainda que as parafinas ramificadas apresentam menores temperaturas de transição de fases que o correspondente hidrocarboneto de mesma massa molecular de cadeia linear.

No estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas de alcoxietanol/hidrocarbonetos, Martinez et al.[177] verificaram comportamento do tipo UCST para todas as misturas estudadas e explicaram esse comportamento com base na auto-associação do alcoxietanol e na existência de interações intra e intermoleculares (interações de dipolos). Também concluíram que as solubilidades dos sistemas estudados aumentam com o aumento da cadeia carbônica dos alcanos e diminuem para alcanos ramificados isômeros, com o aumento do número de grupos CH_3.

5.1 – Influência da estrutura química dos álcoois na miscibilidade com óleo diesel

Em solventes orgânicos, o comprimento da cadeia carbônica, freqüentemente determina a miscibilidade relativa dos membros de uma série homóloga. Para o caso dos álcoois primários, o grupo hidroxila (que lhes confere o caráter polar) tem importante papel na separação de fases. O primeiro e mais simples composto dessa série - o metanol - é praticamente imiscível com o óleo diesel, pois, neste caso a porção hidrofílica (grupo OH) constitui a maior parte da molécula desse álcool. Com o aumento da porção hidrofóbica (cadeia carbônica), a contribuição do grupo hidroxila começa a perder importância, de vez que neste caso, a maior parte da molécula passa a ser um hidrocarboneto. O aumento da cadeia carbônica nas moléculas dos álcoois diminui a natureza polar destes e consequentemente aumentam suas miscibilidades com o óleo diesel.

Variou-se o tamanho e forma das cadeias dos álcoois empregados com o objetivo de verificar a influência destas nas temperaturas de transições de fases. Desse modo foi possível construir curvas de miscibilidade usando óleos diesel de diferentes procedências e álcoois com diferentes tipos e formas de cadeias. Álcoois primários (metanol, etanol, propanol e butanol) e secundário (isopropanol) tiveram suas curvas de miscibilidade comparadas quanto ao tamanho (de 1 a 4 átomos de carbono) e à forma da cadeia (reta ou ramificada). Os resultados estão apresentados na Figura 5.6.

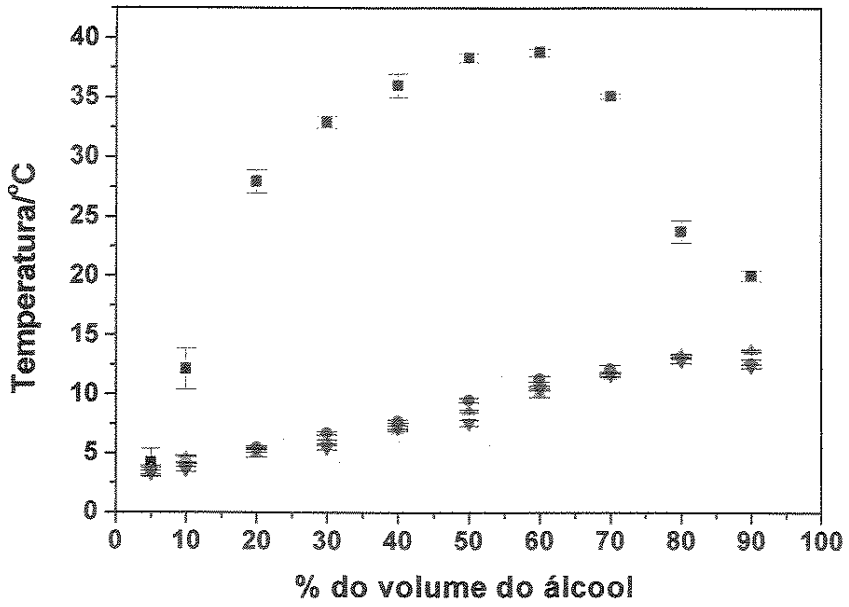


Figura 5.6 - Miscibilidade do óleo diesel (amostra 3) com diferentes álcoois: ■ etanol; ● n-propanol; ▲ i-propanol e ▼ butanol.

Um melhor entendimento das interações pode ser dado pelo acompanhamento das forças de atração entre as moléculas dos constituintes da mistura. Para dois líquidos se misturarem suas moléculas devem ser fisicamente separadas e arrumadas umas em torno das outras. Isso é mais facilmente conseguido quando as atrações entre os componentes são similares. Se essas atrações são muito diferentes, as moléculas que possuem forte atração permanecerão juntas excluindo as moléculas fracamente atraídas e isto resultará na imiscibilidade da mistura. O total dessas forças é indicado pelo parâmetro de interação de Hildebrand (δ). A relação entre os δ para os cinco álcoois estudados bem como as TTF's a 5%, em volume, de cada um deles podem ser vistos na Figura 5.7.

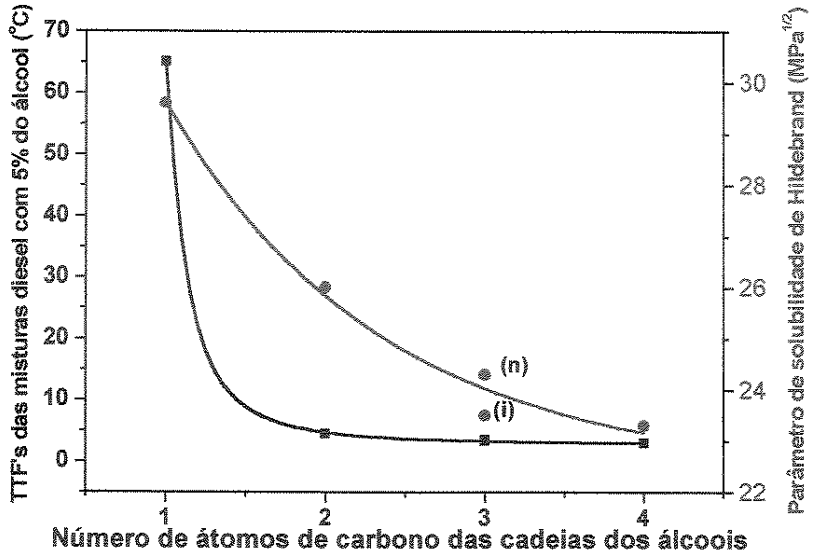


Figura 5.7 - ■ Temperaturas de transições de fases (TTF's), a 5% de concentração alcoólica e ● parâmetros de solubilidade de Hildebrand para o metanol, etanol, propanol (n), isopropanol (i) e butanol.

As maiores forças de coesão intermoleculares e consequentemente a maior densidade de energia coesiva (forças atrativas que mantêm as moléculas dos líquidos juntas), conforme esperado, são observadas para o metanol, que possui a menor das moléculas entre os álcoois estudados, resultando assim nas temperaturas de transição de fases mais elevadas.

Nas condições estudadas pode-se considerar o metanol imiscível com o diesel, pois, a temperatura de ebulição desse álcool era atingida (cerca de 65°C) e ainda assim a miscibilidade entre os componentes da mistura não era observada, mesmo para concentrações do metanol menores que 10%. Esse fato dificulta sua representação na Figura 5.6.

Com o acréscimo de um grupo CH_2 ao metanol, as forças de atração intermoleculares diminuem resultando temperaturas de transição menores

conforme mostra a curva de miscibilidade para o etanol. Este álcool apresenta as TTF's distribuídas em duas porções em relação à sua UCST, definidas pela concentração etanólica. Na primeira porção, o crescimento das temperaturas críticas se dá lenta e gradualmente até que a máxima temperatura seja atingida (a 60% de concentração de etanol). A partir de então (segunda parte) há um acentuado declínio nas TTF's para todas as concentrações do álcool. Esse comportamento é mostrado por todas as amostras de diesel estudadas conforme pode ser visto na Figura 5.1. Para os álcoois com cadeia carbônica a partir de três átomos (propanol, isopropanol e butanol) a região de duas fases e, desse modo, a miscibilidade da mistura diesel-álcool praticamente não varia.

O mesmo efeito pode ser observado quando se considera a influência da estrutura das cadeias carbônicas como pode ser visto pelos diagramas envolvendo o propanol e o isopropanol em mistura com o óleo diesel.

A 5% de concentração alcoólica todos os álcoois estudados (com exceção do metanol) apresentam basicamente a mesma TTF. A partir de então, para o etanol a inclinação da curva de miscibilidade aumenta e diminui rapidamente, alcançando o máximo a 60% desenhando curva de separação de fases nítida e isolada. Para os demais (propanol, isopropanol e butanol) as inclinações das suas curvas de miscibilidades é suave e gradual até cerca de 90% de concentração dos álcoois, sem o desenho de uma UCST e tendo regiões de duas fases praticamente coincidentes (Figura 5.6). Essa semelhança de miscibilidades, e as diferenças mostradas em relação ao etanol se devem à tendência mais apolar dos álcoois com três ou mais átomos de carbono na cadeia, medidas pelos seus parâmetros de solubilidade de Hildebrand (Tabela 5.5) e é um reflexo direto da intensidade das forças de van der Waals entre as moléculas desses líquidos.

5.2 – Misturas aditivadas, classes químicas e quantidade dos aditivos usados.

Álcoois são geralmente incompatíveis, em termos de miscibilidade, com hidrocarbonetos em razão da diferença das forças de interação que atuam entre suas moléculas. Como já comentado, essa incompatibilidade leva à separação de fases especialmente a baixas temperaturas e na presença mesmo de pequenas quantidades de água. Separação de fases pode causar sérios problemas operacionais, em função da baixa qualidade do álcool à compressão[90]. Essa separação de fases pode ser evitada com o uso de determinados aditivos, conhecidos como agentes emulsificadores, que aumentam a tolerância à água nas misturas diesel-etanol. Barreiras à adição de etanol ao diesel não incluem apenas limitada miscibilidade a baixas temperaturas, mas também efeitos prejudiciais sobre propriedades-chave ao funcionamento do motor tais como: viscosidade, lubricidade, conteúdo de energia e número de cetano[85]. Assim, para essas misturas combustíveis, são usados aditivos para uma variedade de propósitos que podem ser agrupados em quatro categorias majoritárias[21]:

- Desempenho motor,
- Miscibilidade da mistura,
- Controle de contaminantes,
- Manipulação do combustível.

Neste trabalho foram utilizados, como aditivos, diferentes tipos de surfatantes (aniônicos, catiônicos e não iônicos), polímeros do tipo: silanos, celuloses, poliestirenos, poli (óxido de alquilenos) e copolímeros (com números diferentes de unidades EO/PO/EO), ácidos carboxílicos, aminas,

amidas e ésteres de ácidos graxos, buscando aquele(s) que melhor favorecessem a miscibilização do etanol com os óleos diesel estudados. Desses aditivos os que forneceram os melhores resultados na diminuição das temperaturas de transição de fases nos experimentos com misturas diesel-etanol, em ordem crescente de efeito, foram: os ésteres de ácidos graxos, os ácidos carboxílicos e as aminas. Pertencentes a diferentes classes químicas esses aditivos têm diferentes impactos sobre a redução das TTF's, definindo intervalos de temperaturas que variam de acordo com a quantidade do aditivo empregado (Figura 5.8) embora a reduzam, mesmo que em pequeno grau, para todos os teores de etanol testados com a mesma concentração dos aditivos (Figura 5.9).

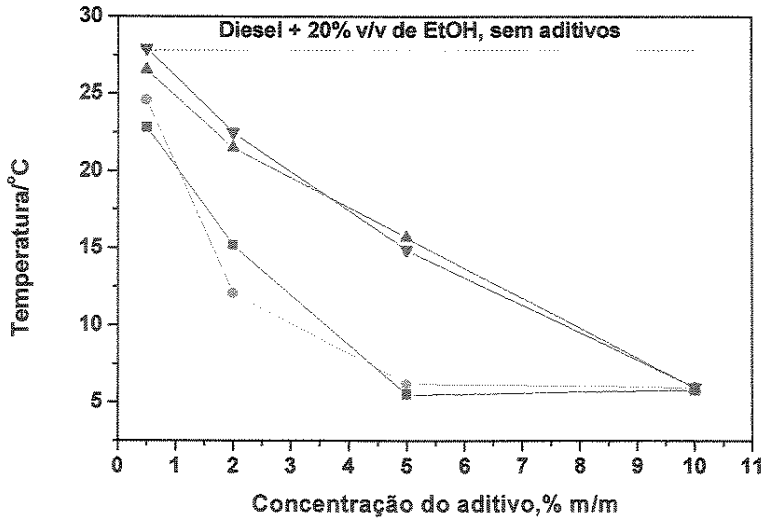


Figura 5.8 – Influência da quantidade de aditivos usados nas temperaturas de transição de fases em misturas diesel comercial (amostra 3) + 20% v/v de etanol: ■ ácido caprílico (ou octanóico); ● dodecilamina; ▲ oleato de metila; ▼ oleato de sorbitol.

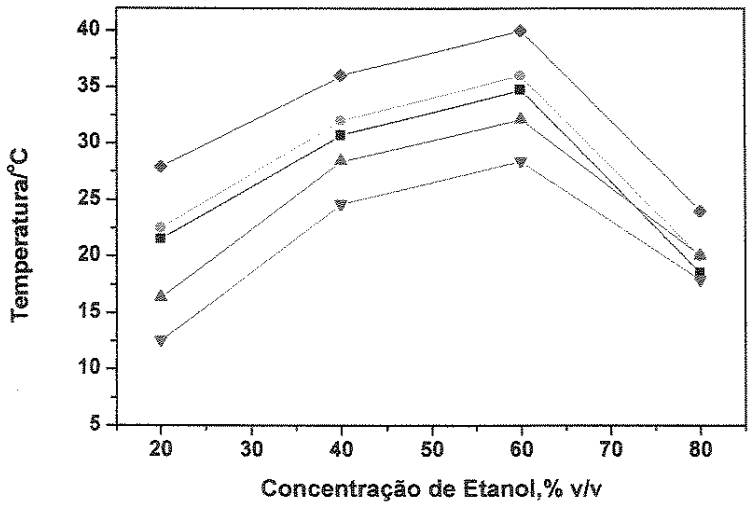


Figura 5.9 – Misturas diesel comercial (amostra 3) + etanol + 2% p/p de aditivos: ◆ diesel puro; ● oleato de sorbitol; ■ oleato de metila; ▲ ácido caprílico (ou octanóico); ▼ dodecilamina.

Aditivos nas concentrações de 5 e 10%, em peso, têm idêntico efeito em relação à redução das TTF´s, especialmente para os ácidos carboxílicos e as aminas (Figura 5.8) que mesmo para iguais concentrações de aditivos continuam apresentando os melhores resultados (Figura 5.9).

A quantidade de aditivos requerida para miscibilizar a mistura diesel-etanol é afetada principalmente por:

- temperatura na qual se deseja manter a mistura homogênea,
- composição dos hidrocarbonetos que constituem o diesel,
- conteúdo de água presente na amostra,
- teor de etanol que constitui a mistura.

A formulação de aditivos que compatibilizem a mistura diesel - etanol a fim de torná-la miscível na faixa de temperaturas de armazenagem e operação do motor pode com segurança, no Brasil, usar o valor de 0°C como um valor de referência mínimo.

Grandes quantidades de etanol (> que 20% em volume) são difíceis de serem misturadas com diesel, espontânea e homogeneamente. Essas misturas requereriam grandes quantidades de aditivos para manterem-se unifásicas e/ou atingirem o mínimo NC necessário para suas combustões em motores diesel. Isso se deve à diminuição das propriedades do diesel combustível quando da adição do etanol que, como já citado, não possui as características essenciais ao funcionamento dos motores diesel por apresentar menor conteúdo de calor, extremamente baixo NC e pobre capacidade de autoignição por compressão[178]. Existem técnicas pelas quais etanol pode ser usado em motores de ignição por compressão em elevados teores, mas custosas modificações deverão ser introduzidas nesses motores adaptando-os à combustão dessas misturas. Entre estas podem ser citadas: a fumigação e a dupla injeção[108,111,179].

Fumigação é um método pelo qual o etanol é vaporizado e introduzido no motor pela entrada do fluxo de ar. Este método requer a adição de um carburador ou um vaporizador, linha de distribuição, de controle e um tanque de combustível (para o álcool) separado.

Dupla injeção é um método pelo qual grandes quantidades de diesel (até 90%) podem ser substituídas por etanol. Os inconvenientes desse método incluem a complexa instalação de um segundo sistema de injeção e de um segundo sistema completo de distribuição (com tanque de combustível).

Essas técnicas dão bons resultados tanto em relação à combustão quanto à diminuição da poluição gasosa, entretanto a complexidade das modificações e seu custo, na prática, representam uma restrição à sua implementação.

O método mais fácil de uso do etanol como combustível em motores do ciclo diesel, com pequena ou nenhuma modificação destes, é na forma misturada com o óleo diesel formando soluções. Mas, como já referido, etanol tem limitada miscibilidade no diesel e por conseguinte, as misturas diesel-etanol são restritas a pequenas percentagens do álcool (até 20% em volume).

Aditivos que apresentam ações específicas e necessitem estar presentes em grandes quantidades na mistura têm pouco interesse prático. Assim a escolha do(s) aditivo(s) para a miscibilização dessas misturas esbarra em diversas dificuldades. Várias classes de compostos mostram reduzidas eficácias na presença de etanol ou nem mesmo são miscíveis nas misturas combustíveis deste álcool. Aumentadores de NC (alquil nitratos) apresentam dificuldades de manuseio ou complicados métodos de síntese[180]. O fator chave então reside no uso de aditivos que apresentem não só uma perfeita compatibilidade com misturas de baixas frações volumétricas percentuais etanólicas (teor do álcool ente 10 e 20%), mas que também sejam efetivos a baixas concentrações além de possuírem características polifuncionais. Em

vistas das modificações conferidas à mistura combustível pela adição do etanol, os aditivos deverão intervir em vários fatores. Será requerida intervenção pelo menos em[44]:

- aumento do NC, diminuído pelo etanol, até que as propriedades de ignição sejam satisfatórias;
- aumento da viscosidade até a adequada lubrificação dos componentes motor;
- assegurar a homogeneidade da mistura na presença de água dentro de intervalos de temperatura estabelecidos.

Esforços foram centrados na mistura com 10% em volume de etanol, que provoca pouca ou nenhuma necessidade de modificação do motor, conforme discutido a seguir, mas que reduz em muito a poluição advinda da queima desse combustível fóssil[44, 90].

Apesar de apresentar melhor desempenho, em termos da diminuição das TTF's, com o uso de 5%, em peso, dos aditivos (Figura 5.8), 2% desses mesmos aditivos alcançam os objetivos propostos, ou seja, mantêm a mistura diesel-etanol homogênea para as condições de temperaturas estabelecidas como referência no Brasil (0°C) com muito menor custo.

Para o caso do Brasil, em função do potencial e tecnologia de produção já existentes, a quantidade de etanol necessária à mistura, nesse percentual, não parece ser um problema, apesar do elevado consumo desse derivado além do que a economia desse volume de óleo diesel ajudaria a tornar-nos independente da importação de petróleo.

Buscar uma formulação e a quantidade de aditivos adequados para determinar as melhores respostas das propriedades de interesse era o nosso objetivo. A propriedade de interesse, que neste caso é a diminuição da temperatura de transição de fases (TTF), é chamada de resposta. Esta é

influenciada por variáveis denominadas de fatores. Nossa meta era descobrir quais os valores – níveis – dos fatores que produzissem as melhores respostas possíveis. Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos buscou-se essas respostas realizando experimentos com todas as combinações dos níveis dos fatores (aditivos). Executou-se então um planejamento fatorial 2^4 completo[181], na tentativa de otimizar uma formulação mais eficiente usando os quatros aditivos de melhor desempenho (oleato de metila, oleato de sorbitol, ácido oléico e dodecilamina) no abaixamento das TTF´s para uma mistura de óleo diesel e 10% v/v de etanol. Além desse bom desempenho, esses aditivos também representam classes químicas diferentes e podem ser encontrados em escala comercial. Todos os aditivos foram usados em uma concentração de 2%, em peso. Os resultados desse planejamento com as combinações efetuadas são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Resultados de um planejamento fatorial 2^4 completo para o estudo dos efeitos provocados pelos quatro aditivos no abaixamento da temperatura crítica de transição de fases para a mistura diesel (amostra 5) + 10% EtOH.

Ensaio	A	B	C	D	TTF (°C)*
1	-	-	-	-	23,7 ± 0,6
2	+	-	-	-	22,6 ± 0,5
3	-	+	-	-	23,3 ± 0,4
4	+	+	-	-	19,0 ± 0,5
5	-	-	+	-	10,1 ± 0,5
6	+	-	+	-	11,0 ± 0,7
7	-	+	+	-	7,0 ± 0,6
8	+	+	+	-	4,0 ± 0,6
9	-	-	-	+	8,3 ± 0,5
10	+	-	-	+	1,5 ± 0,5
11	-	+	-	+	1,3 ± 0,3
12	+	+	-	+	-2,8 ±0,4
13	-	-	+	+	-5,0 ± 0,3
14	+	-	+	+	-4,8 ± 0,6
15	-	+	+	+	-4,3 ±0,3
16	+	+	+	+	-6,5 ± 0,3

A=Oleato de Metila **B**=Oleato de Sorbitol **C**=Ácido Oléico **D**=Dodecilamina

Tipo de Resposta: **Temperaturas de transições de fases (TTF)(°C).**

Nível + = **com 2% p/p do aditivo** e Nível - = **sem aditivo**

* Cada valor das TTF's mostrados na Tabela 5.6 foi obtido por uma média de pelo menos quatro medidas de temperatura em, no mínimo duas amostras de cada ensaio.

Observa-se que se considerarmos os aditivos em separado, aquele que apresenta o efeito mais pronunciado sobre a resposta estudada é a dodecilamina, independente do percentual de etanol utilizado. No entanto, melhores resultados sobre o abaixamento da temperatura são mostrados por interações de dois ou mais componentes. Dodecilamina e ácido oléico apresentam a maior redução da TTF entre as interações principais e as de dois e três fatores. Essa efetividade possivelmente se relaciona com a basicidade das aminas, capazes de se associarem a ácidos carboxílicos melhorando os quesitos geométricos requeridos para a formação da curvatura apropriada, na região interfacial, que favorece a formação de micro-emulsões[182] (Seção 5.5).

A interação entre os quatros aditivos apresenta o mais sinérgico dos efeitos estudados e daí a mais pronunciada redução da temperatura crítica de transição de fases. Mesmo para maiores proporções de etanol as combinações de dois ou mais aditivos apresentam melhores resultados do que aditivos em separado, quanto às reduções nas TTF´s das misturas, como pode ser visto na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Temperaturas de transição de fases (TTF) para misturas de óleo diesel (amostra 5) e diferentes proporções de etanol com combinações de alguns aditivos.

EtOH(% v/v) / Aditivos(2% p/p)	10			20			40		
1- Oleato de metila	2%	2%	X	2%	2%	X	2%	2%	X
2- Oleato de sorbitol	2%	X	X	2%	X	X	2%	X	X
3- Dodecilamina	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
4- Ácido oléico	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
TTF (°C)	-6,5	-4,8	-5,0	-2,6	-2,3	-1,4	1,0	5,0	9,6

EtOH (% v/v) / Aditivos (2% p/p)	60			80		
1- Oleato de metila	2%	2%	X	2%	2%	X
2- Oleato de sorbitol	2%	X	X	2%	X	X
3- Dodecilamina	2%	2%	2%	2%	2%	2%
4- Ácido oléico	2%	2%	2%	2%	2%	2%
TTF (°C)	6,1	9,5	17,6	9,0	9,1	9,3

X indica a ausência do aditivo.

A escolha dos aditivos que foram acrescentados às misturas de etanol anidro com óleos diesel permitindo a miscibilização dessas misturas, não foi arbitrária. Além do seu desempenho como miscibilizador para essas misturas, esses aditivos foram selecionados por apresentarem algumas propriedades importantes como disponibilidade comercial, ausência de efeitos danosos aos

materiais com os quais entram em contato nos motores diesel, reduzida toxidade e formação de espécies tóxicas e efeito positivo sobre as propriedades do combustível, medido pelo seu número de cetano.

Os ésteres orgânicos são conhecidos por aumentarem a cetanagem do diesel combustível. De modo geral, quanto mais longa a cadeia carbônica do ácido graxo que dá lhe origem e quanto mais saturadas suas moléculas maior o número de cetano provido por esse éster. Estes compostos ainda melhoram a importante função lubrificante que o óleo diesel executa nos motores[70,79,154,183,184].

No caso dos ácidos carboxílicos, os melhores desempenhos em relação à diminuição das TTF´s são verificados quando suas cadeias possuem quatro ou mais átomos de carbono. Ensaios com ácidos de menores cadeias mostram que estes são pouco recomendáveis para uso com o objetivo pretendido (Tabela 5.8).

Tabela 5.8 – Influência na diminuição da TTF em misturas diesel + 10% v/v de EtOH + 2% p/p de ácidos de cadeias curtas.

Ácido	Fórmula química	TTF (°C)
Diesel	Mistura de hidrocarbonetos*	25 ± 0,5
Fórmico	CH_2O_2	> 66
Acético	$C_2H_4O_2$	38,5 ± 0,6
Propiônico	$C_3H_6O_2$	21,5 ± 0,4

*O óleo diesel é freqüentemente referido como tendo fórmula química igual à do hexadecano[21,86]. Experimentalmente pudemos comprovar a semelhança existente no comportamento de fases, entre esse composto e o óleo (Figura 5.5).

Com as aminas a situação é diferente, pois estas apresentam bom desempenho independentemente do tamanho e tipo da cadeia quer se trate de aminas primárias, secundárias ou terciárias, desde que não contenham em suas moléculas grupos que introduzam a possibilidade de ligações hidrogênio. Neste caso as interações entre elas são fortes o bastante para que apresentem efeito contrário ao desejado, aumentando as TTF's (é o caso da dietanolamina que leva a TTF da mistura a 56°C) (Tabela 5.9).

As amidas investigadas foram descartadas em função do seu comportamento pouco apropriado como miscibilizadoras para misturas diesel-etanol. Um quadro mostrando o desempenho dessas classes de compostos, em relação as diminuições das TTF´s, quando presentes nas misturas diesel-etanol, é apresentado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Comparação entre efeitos provocados nas TTF´s por substâncias de diferentes classes de compostos (diesel amostra 5).

I – Ácidos de cadeias curtas (2% p/p) + Amina de cadeia longa (2% p/p)				
Nome do ácido	Fórmula	Nome da amina	Fórmula	TTF (°C)
Fórmico	CH_2O_2	Dodecilamina	$C_{12}H_{27}N$	>65
Acético	$C_2H_4O_2$	Dodecilamina	$C_{12}H_{27}N$	25,4
Propiônico	$C_3H_6O_2$	Dodecilamina	$C_{12}H_{27}N$	3,0
Ácido oléico a 2% p/p + Dodecilamina a 2% p/p				-5,0
II – Aminas de cadeias curtas (2% p/p) + Ácido de cadeia longa (2% p/p)				
Nome da amina	Fórmula	Nome do ácido	Fórmula	TTF (°C)
Dietilamina	$C_4H_{11}N$	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	-4,0
Trietilamina	$C_6H_{15}N$	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	-5,3
Butilamina	$C_4H_{11}N$	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	-5,3
Dietanolamina	$C_4H_{11}NO_2$	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	56,0
Dodecilamina (2% p/p) + Ácido oléico (2% p/p)				-5,0
III – Amidas de cadeias curtas (2% p/p) + Ácido de cadeia longa (2% p/p)				
Nome da amida	Fórmula	Nome do ácido	Fórmula	TTF (°C)
Formamida	CH_3NO	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	>65
Dimetilformamida	C_3H_7NO	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	16,5
Dimetilacetamida	C_4H_9NO	Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	15,5

O ácido oléico é um ácido graxo mono-insaturado (apresenta uma dupla ligação entre o C_9 e C_{10}) encontrado na forma de glicerídeos em gorduras animais e óleos vegetais. Ocorre naturalmente em maior quantidade que qualquer outro ácido graxo. Tem rápida degradação e, portanto muito baixa contaminação e toxidez ambiental. No entanto, se mantido ao abrigo de luz,

calor e ar pode ser estocado por longos períodos de tempo e pode ser manipulado sem riscos. Não apresenta perigo se transportado por via aérea, marítima ou rodoviária. À temperatura ambiente é um líquido viscoso incolor ou ligeiramente amarelado[185] (é pouco solúvel em água).

Também oriunda de matéria prima graxa, obtido de fonte renovável, a dodecilamina é um sólido branco a temperaturas menores que 28°C, estável a temperatura ambiente se armazenada ao abrigo de luz e calor, tóxica se ingerida, inalada ou absorvida pela pele. Também é tóxica aos organismos aquáticos[186] (é muito pouco solúvel em água).

A aquisição de um produto químico na sua forma pura geralmente é dispendiosa, mas esse mesmo produto na forma comercial normalmente possui menor custo, pois apresenta menor grau de pureza além de poder ser adquirido em grandes quantidades. Investigou-se os desempenhos da dodecilamina e do ácido oléico comerciais e verificamos que basicamente os mesmos efeitos na diminuição das TTF´s eram produzidos em relação a forma pura. As misturas diesel-etanol aditivadas pela dodecilamina e ácido oléico são de fáceis preparação e manuseio e esses miscibilizantes são de acessíveis disponibilidades comerciais. Estas vantagens (preços e disponibilidades comerciais) em relação aos outros ácidos e aminas levaram-nos às suas escolhas. Uma análise preliminar, baseados nos preços praticados no Estado de São Paulo, mais especificamente na região da grande Campinas, tanto para o diesel e álcool anidro como para os aditivos (ácido oléico, dodecilamina e EHN) nos asseguram que a formulação proposta não teria um acréscimo superior a R$ 0,05/litro da mistura (diesel + 10% v/v de etanol). Considerando o preço atual do dólar, moeda em relação a qual cotam-se os aditivos, (1U$ ~ R$ 2,5) e a diferença entre o preço do diesel e do etanol anidro que oscila em

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

torno de R$ 0,40/litro a favor do álcool, para uma mistura diesel + 10% de etanol esse valor cairia para algo em torno de R$ 0,01/litro.

5.3 – Efeito do conteúdo de água na miscibilidade das misturas diesel-etanol.

Por ser higroscópico e facilmente absorver água do ambiente, cuidados devem ser tomados para limitar o conteúdo de água no álcool, a ser misturado ao diesel, para reduzir o risco de separação de fases.

Em misturas, a tolerância à água é a quantidade de água (percentual em volume) que uma mistura pode dissolver antes de separar em duas fases, no equilíbrio. Esta quantidade, tal qual na separação de fases e a quantidade de aditivo demandada para a miscibilização das misturas diesel-etanol, é tanto maior quanto maiores forem as temperaturas e as concentrações etanólicas e dos aditivos na mistura além do conteúdo de aromáticos da amostra do diesel.

As Figuras 5.10 e 5.11 mostram o impacto causado nas TTF's quando são acrescentadas pequenas quantidades de água às misturas diesel-etanol. Para concentração de etanol de 10% , pouco mais de 0,5% v/v de água torna a mistura imiscível até a temperatura de ebulição normal do álcool. O mesmo efeito é obtido quando o percentual chega pouco além de 0,6% v/v para concentração de etanol de 20% v/v na mistura. Esses gráficos podem nos fornecer, por extrapolação, os valores das TTF's para misturas totalmente anidras, com diferentes teores do álcool, o que seria muito difícil de se obter na prática.

Neste caso, estas temperaturas seriam de pouco menos que 10°C (Figura 5.10) e de aproximadamente 17,5°C (Figura 5.11) para as misturas diesel-

etanol, respectivamente, a 10 e 20% de concentração alcoólica sem água. Os conteúdos de água carreados pelo álcool para as misturas foram dosados por titulação Karl Fischer após o que, a cada mistura, foram adicionadas determinadas quantidades de água. Desse modo os primeiros pontos das Figuras 5.10 e 5.11 contêm apenas a quantidade de água trazida pelo álcool.

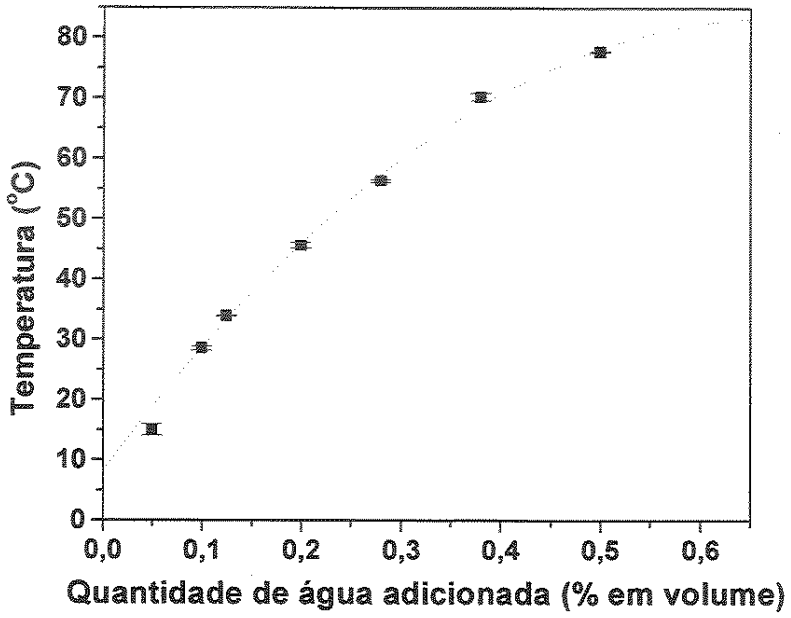


Figura 5.10 - Influência da quantidade de água adicionada na mistura diesel (amostra 7) + etanol para concentração alcoólica de 10% v/v.

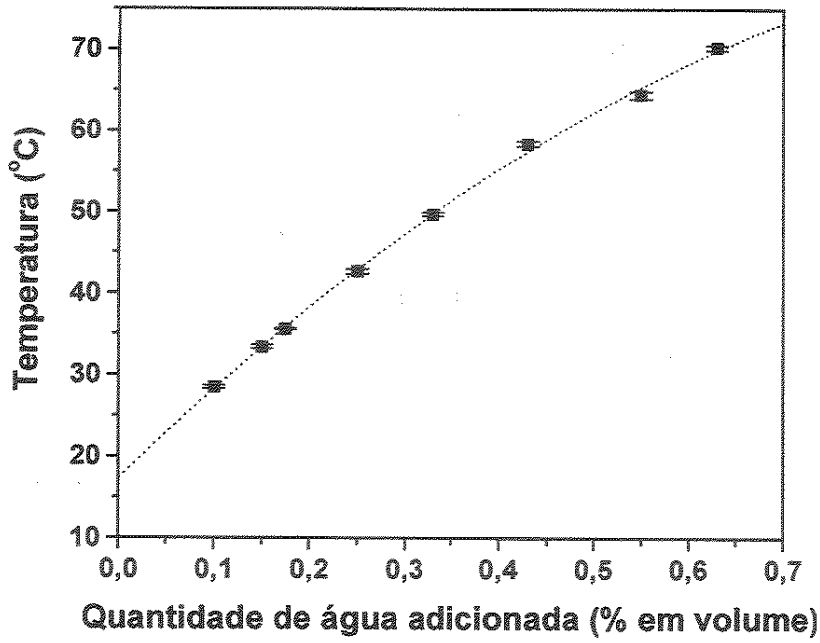


Figura 5.11 - Efeito da quantidade de água adicionada na mistura diesel (amostra 7) + etanol para concentração alcoólica de 20% v/v.

Gerdes e Suppes[90] relatam que apenas 5% de concentração de etanol em mistura com diesel seriam suficientes tanto para uma substancial redução na emissão de fumaça e material particulado oriundos da combustão, quanto para criarem oportunidade de contato com água e consequentemente problemas de separação de fases dessa mistura. Misturas diesel-etanol são menos tolerantes à presença de água que a mistura gasolina-etanol. Na primeira, altas concentrações de emulsificadores podem prevenir a problemática formação da fase hidrofílica. De acordo com esses autores[90], misturas diesel-etanol com 5% de concentração alcoólica podem não apresentar problemas de imiscibilidade se o diesel possuir elevado conteúdo de aromático e se contato com água for evitado. Segundo Karaosmanoglu et al.[187] misturas gasolina-etanol contendo mais de 30% do álcool são homogêneas a 0°C sem o uso de emulsificadores.

Ressaltam a importância da composição química da gasolina (especialmente o conteúdo de aromáticos), a temperatura do meio e o teor de etanol na determinação da tolerância à água desses sistemas.

No estudo de misturas diesel-etanol hidratado (a 80 e 95% de concentração alcoólica), Schwab et al.[87] demonstraram que as adições de alguns surfatantes aumentam significativamente a tolerância à água. Usaram uma mistura de N,N-dimetiletanolamina (além de 2-amino-2-metil-1-propanol, alilamina e t-butilamina) e um ácido graxo derivado de óleo de soja, como aditivo emulsificador em sistemas diesel-etanol hidratado com diferentes quantidades de água. Os diagramas de fases ternários construídos para os sistemas diesel-surfatante-etanol a 80 e 90% mostram a solubilidade limite para as duas misturas. A principal diferença mostrada pelos diagramas é a área de imiscibilidade, que é maior onde a concentração de álcool é menor, ou seja, onde a de água é maior.

A presença de água nas misturas diesel-etanol constitui um grande problema para sua implementação como combustível. Em função da higroscopicidade do álcool, que facilmente absorve água do ar atmosférico e/ou do sistema de armazenamento e distribuição da mistura, o conteúdo de água no etanol deve ser limitado ao misturá-lo ao diesel para reduzir riscos de separação de fases. A manutenção da mistura homogênea e assim em condições de combustão diretamente em motores depende, como já dito, da sua composição em termos do teor de etanol, da quantidade de aromático do diesel e fundamentalmente da temperatura a qual se acha submetida. Quanto maior a incidência desses fatores na mistura maior sua tolerância à presença de água.

De Caro et al.[44] verificaram separação de fase em misturas de óleo diesel com etanol absoluto quando o conteúdo de água na mistura excedia a 1% em

volume. Preveniram a ocorrência desse fenômeno utilizando uma mistura de dois aditivos orgânicos com propriedades plurifuncionais: o 1-octilamino-3-octiloxi-2-propanol e a N-(2-nitrato-3-octiloxi propil), N-octil nitramina. Baseados na complementariedade da ação desses aditivos, em relação ao desempenho e características físico-químicas, nas misturas combustíveis usaram uma formulação com 1% p/p de cada um deles, e usaram-na em misturas de diesel com etanol onde o conteúdo do álcool variava de 10 a 20% v/v. Concluíram que essa mistura de surfatantes não iônicos age reduzindo a tensão interfacial na mistura líquida, garantindo sua homogeneidade, e na interface metal/fluido melhorando a lubrificação do motor.

Na literatura de patentes[91,94] acham-se descritas diferentes formulações e composições de aditivos baseados em combinações de uma série de substâncias que contenham os princípios ativos necessários para repor as características combustíveis do óleo diesel, diminuídas pela adição do etanol tais como: lubrificação, corrosão, auto-ignição e que mantenham a mistura diesel-etanol homogênea e com uma temperatura de turvação suficientemente baixa de modo a permitir seu manuseio, como líquido, mesmo para formulações que contenham água e a baixas temperaturas. Garantem os inventores que tais misturas podem conter elevadas percentagens de etanol, mesmo hidratado e podem ser usadas como combustíveis diretamente em motores diesel, sem modificações. Para a formulação dessas misturas, dentre os álcoois citados, o etanol é quase sempre o indicado em função do seu elevado potencial redutor de emissões, da sua disponibilidade e do seu menor custo.

5.4 - Número de cetano (NC) das misturas diesel – etanol.

Número de cetano (NC) é uma medida da qualidade da ignição de um combustível diesel via medida do retardo da ignição desse combustível. Este é o período de tempo entre o início da injeção do combustível no cilindro do motor e o início da sua combustão (ignição). Tempo de retardo de ignição em motores diesel estão tipicamente entre 0,7 e 2ms para números de cetano entre 40 e 50. Quanto menor o tempo de atraso de ignição, maior o número de cetano de um combustível[154]. Na prática esse tempo pode depender do tipo e condições de operação do motor. Os números de cetano são definidos por combustíveis referência especificados na norma padrão ASTM D613 e são dependentes da composição química do combustível. Em geral os n-alcanos têm altos valores de NC, e estes aumentam com o aumento da massa molar da parafina. Parafinas ramificadas têm menores NC's que as n-parafinas de mesmo número de átomos de carbono[188]. Um alto conteúdo de aromático é associado com a pobre qualidade do combustível levando a um diesel de baixo NC cuja combustão produz elevado teor de fumaça na descarga[189].

Etanol anidro é utilizado como aditivo aumentador do número de octano na gasolina para alimentar motores à combustão interna que funcionam segundo o ciclo Otto. Esse tipo de motor tem a sua ignição iniciada por centelha gerada por uma vela de ignição. Motores do ciclo diesel usam compressão e calor para a auto-ignição do combustível. Devido ao baixo número de cetano do etanol, a adição deste ao óleo diesel diminui o NC da mistura combustível tornado-a, em termos de qualidade de auto-ignição, imprópria para queima em motores diesel. As propriedades e características dos derivados de petróleo, gasolina e diesel, e do álcool etílico combustível podem ser vistas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Propriedades combustíveis para desempenho motor (ciclo Otto e ciclo Diesel).

Combustível / Propriedades	Gasolina	Etanol	Diesel
Calor específico ($kJ.K^{-1}.kg^{-1}$)	34900[a]	26700[a]	42000[b]
Número de octano	80-91[a]	98-109[a]	-
Número de cetano	8-14[d]	8[d]	42[b]
Calor latente de vaporização ($kJ.kg^{-1}$)	376-502[a]	903[a]	256[d]
Temperatura de ignição (°C)	220[a]	420[a]	700-900[c]
Razão estequiométrica ar/combustível	14,7[c]	9,0[c]	15,5-17,0[c]

Fontes: [a]Ref 11. [b]Ref 33. [c]Ref 190. [d]Ref 191.

Os números de cetano das misturas diesel-etanol variam em função da quantidade do álcool adicionado. Quanto maior a quantidade de etanol, menor o NC (Figura 5.12) e, consequentemente as propriedades combustíveis das misturas.

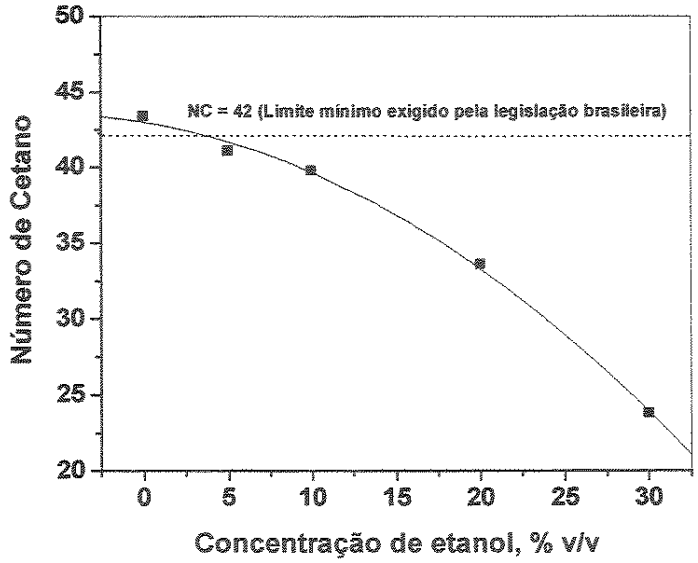


Figura 5.12 - Número de cetano como função do teor de etanol na mistura (diesel amostra 6).

A Figura 5.12 mostra que para concentrações etanólicas de cerca de 10% v/v, os NC das misturas caem a valores abaixo do previsto pela legislação em vigor, que é 42. Mesmo com a adição da dodecilamina e ácido oléico o NC das misturas diesel-etanol ainda ficam aquém desse valor conforme mostra a Tabela 5.12.

Assim, a adição de um componente aumentador da cetanagem é requerida para que a mistura combustível tenha aumentado suas propriedades de ignição e, consequentemente o valor do seu NC restaurado ao que é previsto em lei.

Tabela 5.11 – Número de cetano das misturas combustíveis com os aditivos estudados.

Misturas combustíveis	N° de cetano
Diesel puro (amostra 6)	43,7
Diesel + 5% v/v de EtOH	41,1
Diesel + 10% v/v de EtOH	39,8
Diesel + 10% v/v de EtOH + 2% p/p de dodecilamina (Dod)	38,1
Diesel + 10% v/v de EtOH + 2% p/p de ácido oléico (A. Ol.)	38,3
Diesel + 10% v/v de EtOH + 2% p/p Dod + 2% p/p A. Ol.	39,0

Nitratos e peróxidos orgânicos são os mais efetivos aumentadores do número de cetano. Destes os mais usados comercialmente são o nitrato de 2-etil hexila (EHN) e o peróxido de di-t-butila (DTBP), Figura 5.13.

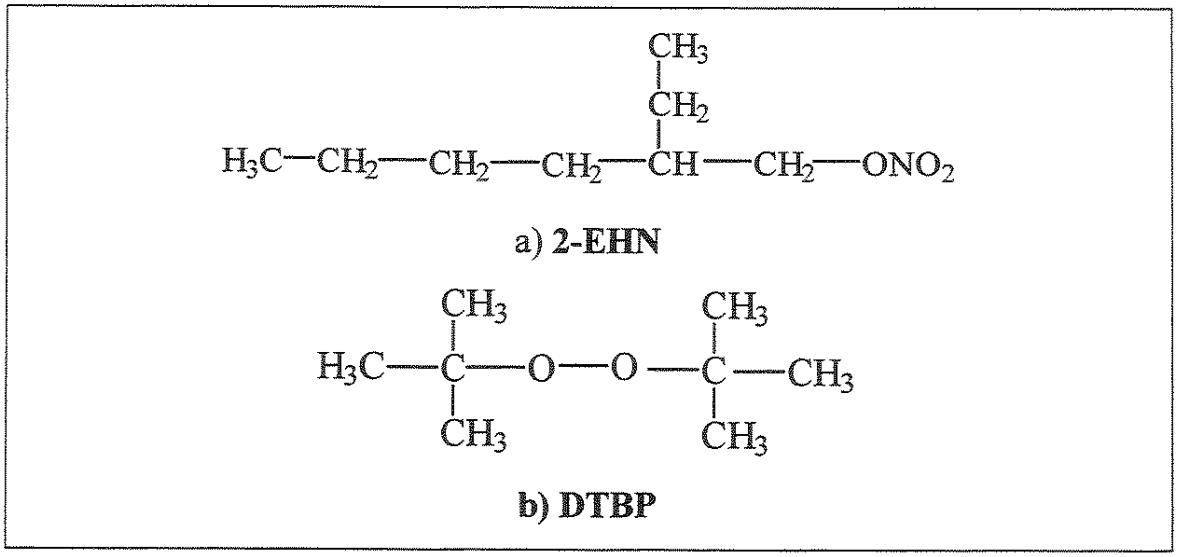


Figura 5.13 – Estrutura química dos mais usados aumentadores do número de cetano. a) nitrato de 2- etil hexila e b) peróxido de di-t-butila.

Os nitratos e peróxidos são conhecidos e usados desde as décadas de 1940/50 como melhoradores do desempenho, via de número de cetano, de motores diesel[192]. Esses aditivos aumentadores de NC são adicionados ao diesel em concentrações usualmente menores que 1% (tipicamente entre 0,1 a 0,25%). Dentro desse intervalo de concentração esses aditivos aumentariam o NC do combustível em uma média de 6 unidades[193]. Obteve-se resultados que concordam com essa afirmação quando da utilização dessas classes de aumentadores para melhorar o desempenho e colocar as nossas misturas de acordo com o que estabelece a Portaria 310 da ANP, em relação ao NC, conforme atesta a Tabela 5.11 que mostra a recuperação do NC quando da adição do nitrato de 2- etil hexila.

Tabela 5.11 - Número de cetano de misturas combustíveis com aumentador.

Misturas combustíveis	Número de cetano
1-Diesel puro	43,1
2-Diesel + 10% v/v de EtOH	39,8
3-Diesel + 10% v/v de EtOH + 0,2% v/v de EHN*	42,3
4-Diesel + 10% v/v de EtOH + 0,3% v/v de EHN*	46,7

*Nitrato de 2- etil hexila.

Estes compostos aumentam o NC das misturas combustíveis por duas razões: por fornecerem oxigênio adicional, que leva a uma melhor combustão da mistura diesel e devido à formação de radicais livres, por decomposição térmica, que melhoram a ignição desses combustíveis[155,194].

Acompanhando a tendência mundial de maior preocupação com o meio ambiente e a conservação de energia, as especificações dos combustíveis estão evoluindo com o objetivo de possibilitar maiores rendimentos e minimizar as emissões de poluentes. Nesse contexto, alguns nitratos produzidos a partir de óleo de soja mostram-se eficientes como aditivos para uso em combustíveis diesel. Eles apresentam a vantagem de aumentar tanto o NC do combustível como a lubrificação do motor, diferente dos demais aditivos que aumentam ou uma ou outra dessas propriedades[154]. Alguns tipos de aditivos (ésteres e nitratos) derivados de matérias primas graxas, portanto de fonte renovável, que levam a um bom desempenho no aumento do NC de combustíveis diesel, podem ser vistos na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Aumentadores do número de cetano de origem graxa

Nome do éster	Fórmula química
Triglicerídeo	$C_{57}H_{104}O_6$
Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$
Oleato de metila dinitrato	$C_{19}H_{36}O_8N_2$
Oleato metoxi metil nitrato	$C_{20}H_{39}O_5N$

Fonte: Refs 154 e 184.

A determinação do NC de um combustível usando a norma ASTM D613 é feita através de um ensaio experimental que requer considerável volume da amostra e tempo na condução do teste. Métodos rápidos e confiáveis são necessários para o monitoramento da qualidade do óleo diesel na refinaria, o que têm sido feito através do desenvolvimento de técnicas de

análises baseado em modelos de redes neurais, cromatografia líquida associada à espectroscopia de massa (LC-MS) e cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa utilizando o modo de análise por monitoramento seletivo de íons (GC-FIMS)[195-199].

5.5 - Caracterização de microemulsões nas misturas etanol/óleo diesel

5.5.1 – Considerações gerais sobre agregados de surfatantes

Quando óleo, água e surfatante são misturados, o último se estabelece na interface óleo-água. Sabe-se que a natureza anfifílica das moléculas dos surfatantes leva a uma auto-agregação em solução de modo que eles isolam as regiões hidrofóbicas das hidrofílicas e assim evitam o contato direto água-óleo. Os surfatantes agregados formam uma variedade de sistemas organizados e entre eles as microemulsões[200]. Estas microemulsões podem consistir de domínios aquosos (denominados de micelas reversas) dispersos em uma fase óleo contínua. Neste caso as micelas formadas são como gotas de água no óleo (w/o). Estas micro-estruturas têm uma peculiar heterogeneidade molecular, apresentando três compartimentos para a localização de pequenos solutos[201]: *i*) o núcleo aquoso interno ou "poço d'água", *ii*) a interface micelar formada por uma monocamada de moléculas do surfatante com sua cabeça polar orientada para o núcleo aquoso, e *iii*) a fase orgânica externa (Figura 5.14).

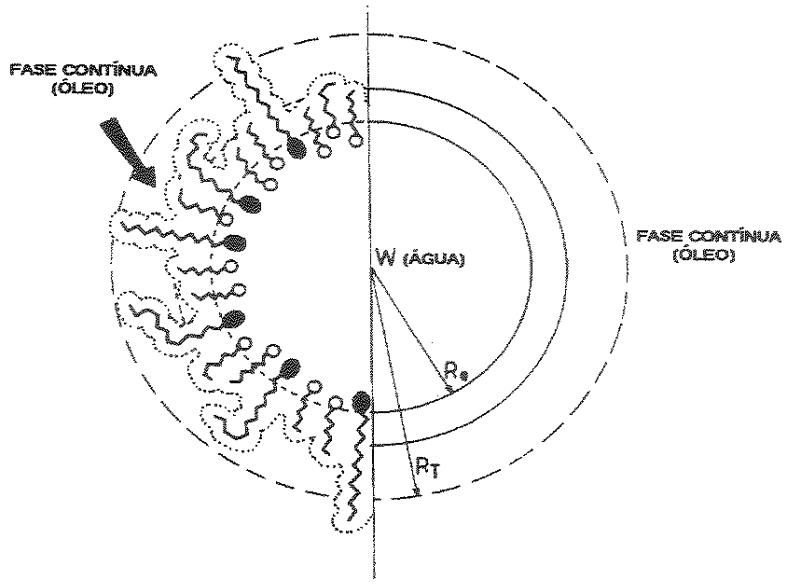


Figura 5.14 – Representação esquemática de uma micela em uma microemulsão água em óleo (w/o). Fonte: Ref. 202.

Micelas esféricas são limitadas em tamanho devido a restrições no seu empacotamento. Entretanto essas estruturas feitas de medidas nanométricas produzem uma área interfacial extraordinariamente grande aos sistemas microemulsionados. A microestrutura de uma micela é definida pela curvatura interfacial. Essa curvatura é estabelecida por um balanço entre duas forças opostas: as interações entre os grupos polares (grupos cabeças) na interface da micela e as interações entre as cadeias dos hidrocarbonetos na fase óleo, somadas com as restrições geométricas dadas pela razão volumétrica dos componentes[203].

As interações atrativas entre as gotas tenderão a expulsar o excesso de óleo enquanto que as interações repulsivas tenderão a induzir o sistema a acondicionar todo óleo possível. Interações repulsivas dentro das gotas (ou curvaturas desfavoráveis energeticamente) tenderão a expandi-las para preservar toda a água possível, embora as interações atrativas tenderão a

contrair as gotas expulsando a água em excesso. Em geral se esperaria que as energias de curvatura favorecessem um ou outro tipo de gota e se qualquer das formas de gota (o/w ou w/o) ocorresse, esse tipo favorecido deveria ocorrer com a mínima energia de curvatura.

A razão: $\frac{v}{l_{máx}a}$, onde v é o volume e $l_{máx}$ é o comprimento (estendido) da cadeia alquílica do surfatante e a é a área da seção transversal de uma molécula de surfatante, dá a caracterização geométrica de uma molécula de surfatante e pode ser usada para se predizer o tipo de estrutura formada por um determinado anfifílico. Esse quociente é conhecido como parâmetro crítico de empacotamento (CPP) ou número do surfatante[204] (Figura 5.15). Análises de diferentes formas geométricas de agregados levam às diferentes estruturas que podem ser formadas pelas micelas conforme ilustradas na Figura 5.16. Essas estruturas resultam da agregação de filmes de surfatantes em função de diferentes curvaturas destes. Essas curvaturas podem ser definidas como positivas se o filme é curvado sobre a parte hidrofóbica e negativa sobre a hidrofílica. Para surfatantes não iônicos a temperatura é quem controla a curvatura espontânea. As micelas reversas possuem significativas curvaturas negativas espontâneas[204].

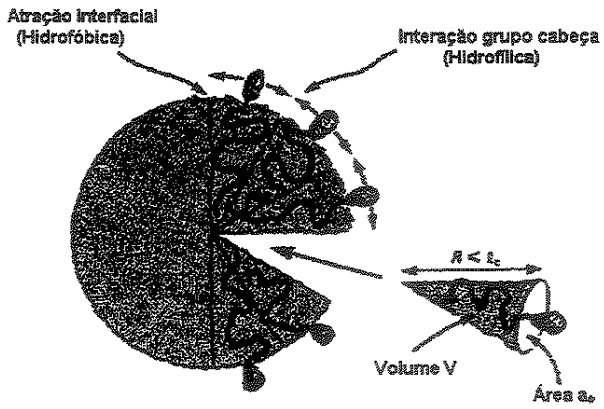


Figura 5.15 – O parâmetro crítico de empacotamento (CPP) ou número do surfatante relaciona a área do grupo cabeça, o comprimento estendido e o volume da parte hidrofóbica de um surfatante em um número adimensional. Fonte: Ref. 204.

Roux et al.[205] com base em dados termodinâmicos e utilizando modelos matemáticos explicaram características do comportamento de fases e mostraram como moléculas de surfatantes em solução podem auto-agregar reversivelmente em uma variedade de estruturas.

Usando uma solução a 20% (p/v) da mistura surfatante-cosurfatante Triton X-100:hexanol na proporção de 4:1 (p/p) dissolvida em ciclohexano e com crescentes teores de água (em volume), Balasubramanian e Kumar[206] produziram microemulsões e descreveram as várias fases que ocorrem em tais sistemas. Utilizando diferentes técnicas caracterizaram as mudanças de fases dessas soluções e compararam as características microestruturais dessas fases com as de micelas reversas de surfatantes como AOT em hidrocarbonetos.

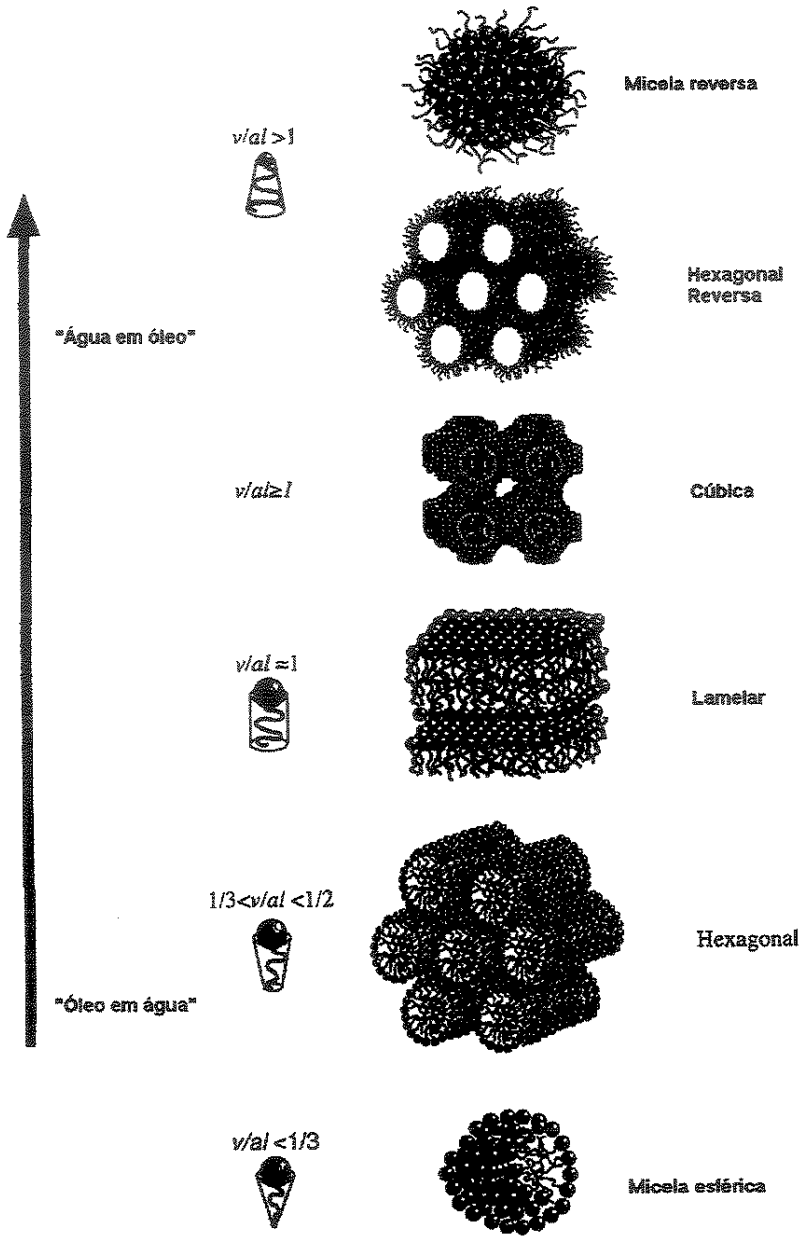


Figura 5.16 – Parâmetros de empacotamento crítico (CPP) de moléculas de surfatantes e estrutura de agregados em função de parâmetros geométricos. Fonte: Ref. 204.

Misturas de álcoois polietoxilados e de cadeia linear foram usadas por Zarur et al.[207] para estabilizar microemulsões reversas em sínteses de nanopartículas orgânicas e inorgânicas de interesse para uma variedade de aplicações, em sistemas de água/isooctano e água/ciclohexano adicionados de uma mistura de surfatante não iônico (álcool polietoxilado com uma média de 6 unidades óxido de polietileno/mol de álcool e comprimento médio da cadeia de 10 átomos de carbono). As estruturas dos domínios aquosos e oleosos das microemulsões formadas foram analisadas por QELS (espalhamento de luz quase elástico) e SANS (espalhamento de nêutrons a baixo ângulo). Esses autores verificaram que a baixos conteúdos de água as microemulsões reversas eram compostas de estruturas esféricas com núcleos aquosos também esféricos e interfaces compostas de moléculas do surfatante parcialmente hidratadas. Através de medidas de condutividade elétrica eles mostraram não haver interconexão entre os domínios aquosos, o oposto do que acontece a altos conteúdos de água.

Grande variação na microestrutura formada em uma mistura ternária de água, DDAB (brometo de didodecildimetilamônio) e vários alcanos ou misturas deles foram quantitativamente explicadas por Barnes et al.[208] usando SAXS (espalhamento de raios-X a baixo ângulo). Variando o conteúdo de água, perceberam que as microestruturas dos agregados da interface ajustam-se para que suficientes moléculas de surfatante adotem um CPP adequado. Alcanos de menores cadeias apresentam maiores CPP's e consequentemente micelas de superfície altamente curvadas com estruturas bem próximas de esferas.

5.5.2 – Resultados de medidas de espalhamento dinâmico de luz

À temperatura de 25°C a mistura diesel - etanol é visualmente homogênea para concentrações alcoólicas (em volume) de até 15% . Com teor de etanol de 20% a separação de fases da mistura é bem nítida a esta temperatura. A 30°C, a mistura com 20% de EtOH é transparente e, visualmente, também homogênea. Esses dados são perfeitamente explicados com base nas temperaturas de transições de fases (TTF) observadas para essas misturas (T_{10} = 15°C, T_{15} = 24,8°C e T_{20} = 28,5°C respectivamente, para as misturas com concentração etanólica de 10, 15 e 20% em volume) cujos valores nos asseguram não terem nem as duas primeiras amostras (a 10 e 15% de EtOH a 25°C) e nem a última (a 20% de EtOH a 30°C) atingidas suas TTF´s.

Decidimos usar a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) para verificar o que acontece com essas misturas (sem aditivos) e também após a solubilização do etanol devido à ação do aditivo. Espera-se que, se houver formação de microemulsões (domínios de etanol estabilizados pelo aditivo), deveríamos detectar espalhamento de luz compatível com a presença de partículas na faixa de tamanho de microemulsões. Para checar esta hipótese, selecionamos misturas diesel-etanol em 3 situações:

- sem aditivo e abaixo da sua TTF;
- sem aditivo e abaixo, mas próxima, da sua TTF;
- acima da sua TTF sem aditivo, mas que fica visualmente homogênea com aditivo.

Os resultados relacionados às situações acima relatadas são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Influência do teor de etanol, temperatura e ausência/presença de aditivos na formação de microemulsões nas misturas diesel comercial (amostra 6)-etanol.

% v/v de EtOH	TTF(°C)			Temp. de trabalho (oC)	R_m(nm) sem aditivos	Raio médio das micelas (R_m) (nm) – Amostras aditivadas	
	Amostras s/ aditivos	Amostras aditivadas					
10	15,0	5,0[a]	7,2[b]	25	X	X	X
15	24,8	6,0[a]	8,5[b]	25/30	X/X	X[a]/X[a]	X[b]/X[b]
20	28,5	8,6[a]	11,5[b]	25/40	*/X	1,2[a]/0,6[a]	1,1[b]/0,7[b]

X - Refere-se a não detecção de espalhamento de luz, dentro dos critérios do aparelho.

* Não foi medida por estar nitidamente turva (2 fases).

[a] – Mistura diesel-etanol + 2% p/p de dodecilamina.

[b] – Mistura diesel-etanol + 2% p/p de ácido oléico.

A análise dos dados de DLS mostra que as misturas monofásicas não aditivadas, a 15% e 20% de EtOH e a 25 e 30°C, respectivamente, apresentam indicadores de grau de polidispersidade e figura de mérito (que se correlaciona à razão sinal/ruído) fora dos limites de qualidade aceitáveis pelo aparelho. Isto parece acontecer devido a flutuações no sinal (intensidade) da luz espalhada em função da proximidade da respectiva temperatura de transição de fase da mistura. Assim, pode-se sugerir que misturas diesel-etanol, antes de atingirem suas temperaturas de transição de fases, são monofásicas e não apresentam espalhamento de luz por não formarem partículas. A 20% v/v de EtOH e 40°C os valores dos raios das micelas mostrados são muito pequenos, menores que o limite de detecção do aparelho ($r < 1$ nm). Como essa temperatura favorece

a dissolução do etanol no diesel, muito provavelmente nessas condições, não há mais microemulsões, mas uma solução molecular onde moléculas do surfatante podem formar pequenos aglomerados cujos raios teriam tamanhos menores que 1nm.

A 20% v/v de EtOH e a 25°C, o etanol e o diesel não são miscíveis. O fato de o sistema mostrar-se visualmente homogêneo, após o aditivo ter sido adicionado, pode ter duas razões:

- formação de microemulsões, com domínios de EtOH estabilizados pelo aditivo, ou,
- solubilização do álcool no diesel pelo efeito do aditivo como cossolvente[85].

Os resultados das medidas de espalhamento mostram ser a primeira dessas razões a que realmente acontece, pois os ensaios mostram espalhamento de luz cujas medidas são aprovados no controle de qualidade do aparelho. Isto é devido à formação de nano entidades que denominamos microemulsões. Estas são passíveis de serem caracterizadas e os tamanhos das partículas formadas, em termos dos seus raios, são determinados conforme mostrado na Tabela 5.12. Assim, e uma vez que as misturas a 10 e 15% v/v de EtOH são monofásicas a 25°C, estudamos a ação dos aditivos na homogeneização das amostras com concentrações alcoólicas de 20%, em volume, a 25°C (condições nas quais as misturas não aditivadas são bifásicas).

Para as amostras aditivadas com teores de etanol de até 15% não foi possível a detecção de partículas. Este fato, como já mencionado, parece condizente com a total solubilização do álcool adicionado no óleo diesel, independente da presença ou não de aditivo, uma vez que as misturas com 10 e 15 % v/v de EtOH não mostram espalhamento de luz, em função da presença de microemulsões, com nenhum dos aditivos usados, na

concentração de 2% em peso (Tabela 5.12). O uso de aparelho mais potente é requerido para o registro do espalhamento de luz de partículas com menores tamanhos. Com o objetivo de compararmos com os resultados acima mostrados, testes com as mesmas amostras foram realizados no equipamento, descrito na seção 4.2.4, pertencente ao Departamento de Físico-Química da Universidade de Lund na Suécia. Neste equipamento, não foi possível medidas com o diesel comercial que apresenta cor amarelada por esta amostra absorver fortemente a luz do laser mais potente, por isso apenas as misturas do diesel sintético foram analisadas. Os resultados dessas análises estão mostrados na Tabela 5.13 abaixo.

Esses resultados mostram valores similares, dentro do erro experimental, para os raios das micelas das amostras examinadas nas mesmas condições com os dois aparelhos e confirmam além dos resultados das nossas análises as hipóteses acima sugeridas. O valor do raio mostrado aqui pela mistura do diesel sintético e 10% v/v de etanol ($r < 1nm$) pode ser interpretado, como visto anteriormente, não como uma microemulsão, mas como uma solução de macromoléculas e neste caso, provavelmente moléculas do nujol (óleo mineral constituído de hidrocarbonetos de cadeias longas) presentes no diesel sintético.

Tabela 5.13 – Comparação do tamanho de microemulsões em misturas diesel sintético-etanol-aditivos a 25°C, usando diferentes equipamentos de medidas de espalhamento de luz.

Misturas	Raio médio das micelas (nm) - *I*	Raio médio das micelas (nm) - *II*
DS + 10% v/v EtOH	0,8 ± 0,2	x
DS + 20% v/v EtOH + 2% p/p dod.	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,2
DS + 20% v/v EtOH + 2% p/p dod. + 2% p/p ácido oléico.	1,4 ± 0,2	1,7 ± 0,2

DS = diesel sintético (73% de tetradecano; 7% de nujol; 15% de ciclohexano e 5% de p-xileno-5), dod. = dodecilamina

I – Medidos no equipamento do Departamento de Físico-Química de Lund – Suécia (seção 4.2.4).

II – Medidos no equipamento do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP (seção 4.2.4).

X – Refere-se a não espalhamento de luz, dentro dos critérios do aparelho.

Este diesel sintético foi formulado com base nas composições do óleo diesel relatadas na literatura[195,196] e nas composições que apresentavam temperaturas de transições de fases mais próximas às obtidas para o diesel comercial[95]. A curva de miscibilidade deste diesel artificial quando misturadas com etanol foi determinada em trabalho anterior do nosso grupo[209], e é semelhante àquelas obtidas para as misturas diesel comercial e etanol, conforme pode ser vista na Figura 5.17.

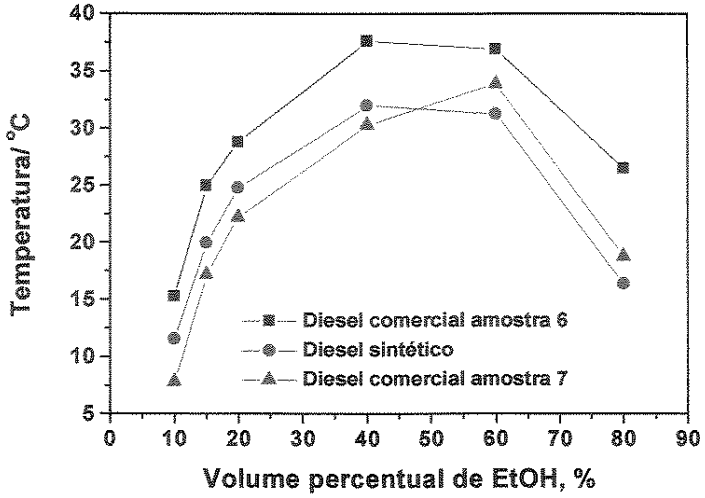


Figura 5.17 – Comparação entre as curvas de miscibilidade para as misturas óleo diesel sintético e óleo diesel comercial com etanol.

Como já mencionado, com 20% de etanol nas misturas, verifica-se a existência de partículas que provocam espalhamento, e relacionado a este, o raio médio destas partículas mostra indicadores de qualidade, dos dados experimentais, dentro dos padrões do aparelho, o que nos garante uma confiável análise de distribuição do tamanho de partículas.

Para as mesmas condições, amostras com diesel comercial (DC) apresentam partículas de tamanhos parecidos, com o diesel sintético (DS) conforme mostrado nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20. O valor do raio médio das partículas para o DC varia entre 0,6 a 2,3 nm enquanto para o DS esses valores ficam no intervalo de 0,7 a 3 nm variando entre cerca de 1/2 a 2 vezes do tamanho da cadeia completamente distendida das moléculas da dodecilamina e do ácido oléico (o comprimento dessas moléculas, completamente estiradas, é de 1,6 nm para a dodecilamina e de 2,1 nm para o

ácido oléico)[210]. A diferença entre o tamanho dos raios deve estar ligada à possível presença de outras substâncias tensoativas no diesel comercial.

Em ambos os casos houve um aumento no tamanho das partículas quando a concentração do álcool é aumentada (Figura 5.18). Essa tendência pode ser resumida como: aumentando a concentração de etanol aumentamos o volume da fase dispersa e para "acomodar" mais moléculas de etanol, com a mesma quantidade de surfatante nas micelas, a manutenção da área superficial destas só é possível via aumento dos raios das gotas contendo o álcool.

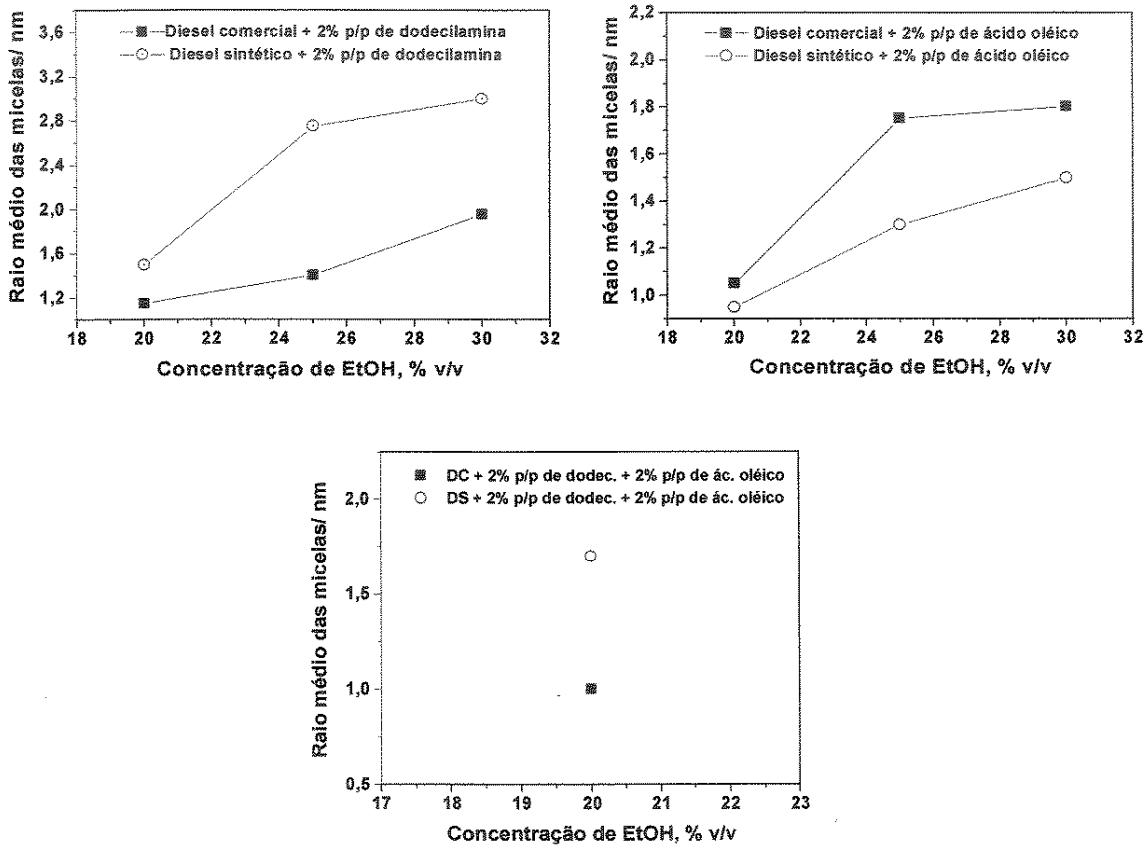


Figura 5.18 – Influência da concentração de etanol no tamanho das micelas de misturas diesel comercial (DC) e diesel sintético (DS) com 2% p/p de diferentes aditivos e suas misturas a 25°C.

O teor de água, mesmo que em pequenas quantidades, é um dos ingredientes importantes na formação das microemulsões do tipo w/o[133,134,148-151]. Nas misturas diesel-etanol aditivadas (o etanol usado têm cêrca de 0,5% de água), muito provavelmente uma parte (não a maioria) da água carreada junto com o álcool deve estar dissolvida no diesel de modo que o restante nem sempre é suficiente para a formação dos núcleos aquosos das microemulsões. Em sistemas formados por surfatantes iônicos/não iônicos em solventes orgânicos apolares, a quantidade de água presente afeta o tipo de microemulsão formada.

A literatura registra diversos trabalhos que estudam o tamanho das partículas formadas na presença ou ausência de água, em sistemas onde a fase contínua é um composto orgânico + um surfatante (na maioria das vezes o bis-2-etilhexilsulfosuccinato de sódio ou AOT) + quantidades variáveis de água (e as vezes + um cossurfatante, geralmente um álcool), mas não encontramos relatos de nenhum trabalho contendo o sistema diesel-etanol-surfatante.

Observações de partículas com geometria aproximadamente esférica e de pequeno tamanho (cerca de 1,5 nm de raio) parece ser uma característica geral das micelas de microemulsões formadas em sistemas sem ou com muito pouca água[130,210], o que concorda com as observações do presente trabalho.

Nas misturas diesel-etanol os melhores resultados de homogeneização com teor de etanol de 20% v/v, a 25°C são obtidos com a dodecilamina, com o ácido oléico ou com uma combinação deles (seção 5.2). A ação destes, tanto na homogeneização quanto na formação das micro-emulsões, nos sistemas descritos parece bem similar. Os raios médios das micelas retraem-se em função dos aumentos das concentrações dos aditivos em ambos casos (Figura 5.19).

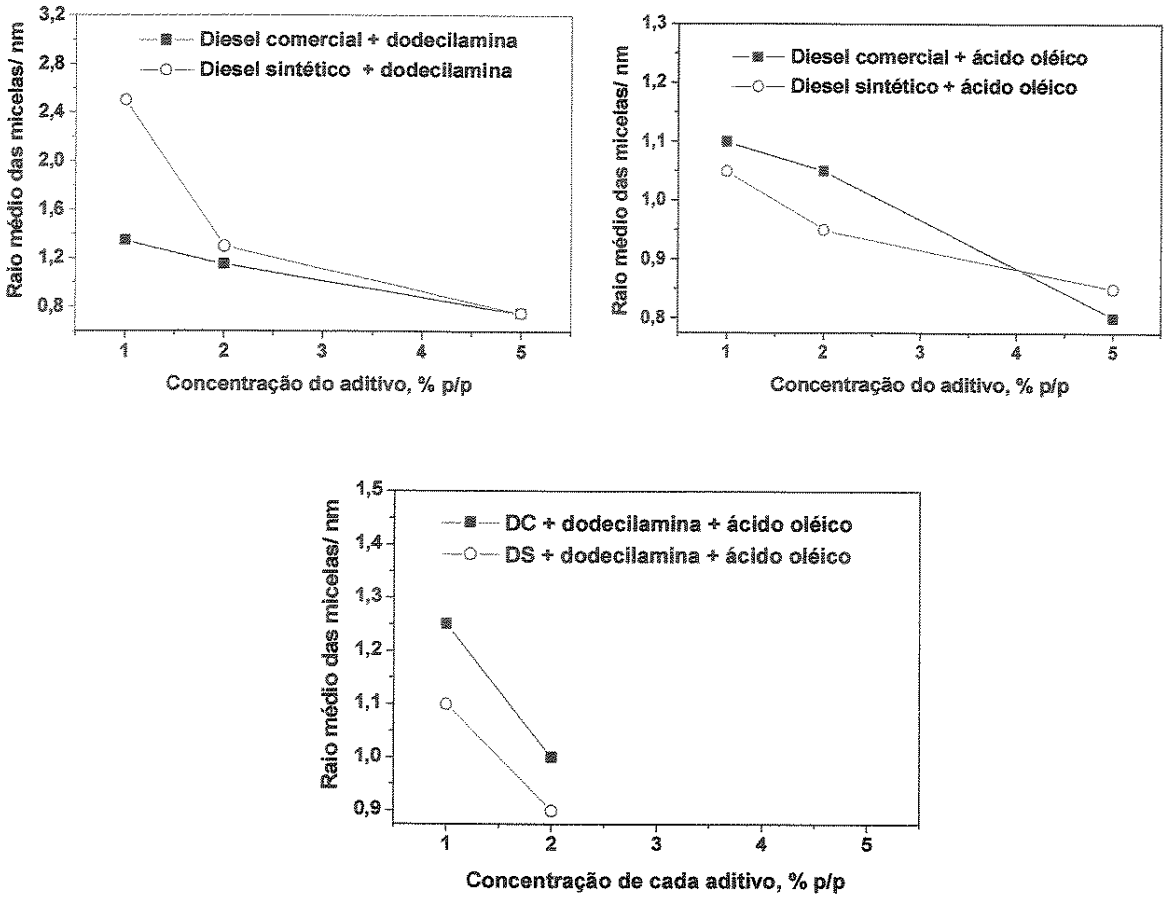


Figura 5.19 – Influência da concentração de aditivos no tamanho das micelas de misturas diesel comercial (DC) e diesel sintético (DS) com diferentes aditivos e suas misturas.

Como a quantidade de etanol a ser dispersa é a mesma, uma maior quantidade de surfatante permite a obtenção de uma maior área interfacial, o que corresponde a gotas menores.

Pode-se observar que para a dodecilamina, o aumento da sua concentração causa uma diminuição do raio da partícula e a 5%, em peso, desse aditivo, o valor do raio corresponde ao comprimento da sua cadeia hidrocarbônica, tanto para o DC como para o DS.

O aumento de temperatura, semelhantemente ao aumento da concentração dos aditivos, leva a uma diminuição do tamanho médio das micelas o que pode ser resumida como: quando a temperatura aumenta a quantidade de etanol dissolvida no diesel também aumenta (conforme indicado pelas curvas de miscibilidade UCST, descritas na Seção 4.1) de modo que a quantidade de etanol dispersa diminui e, como mostrado anteriormente, o raio também diminui. A tendência à diminuição do tamanho da micela com o aumento da temperatura é apresentada pelos dois aditivos (Figura 5.20), pois, como a quantidade de etanol a ser dispersa diminui com o aumento da temperatura e a de surfatante então relativamente aumenta, há assim um aumento da área interfacial que leva à formação de menores partículas.

Nota-se que o raio da micela atinge valor igual ao comprimento da cadeia da dodecilamina para temperatura igual a 15°C e aparentemente em temperatura menor que 10°C para o ácido oléico confirmando a tendência de raios sempre menores para o ácido oléico mostrada na Figura 5.20.

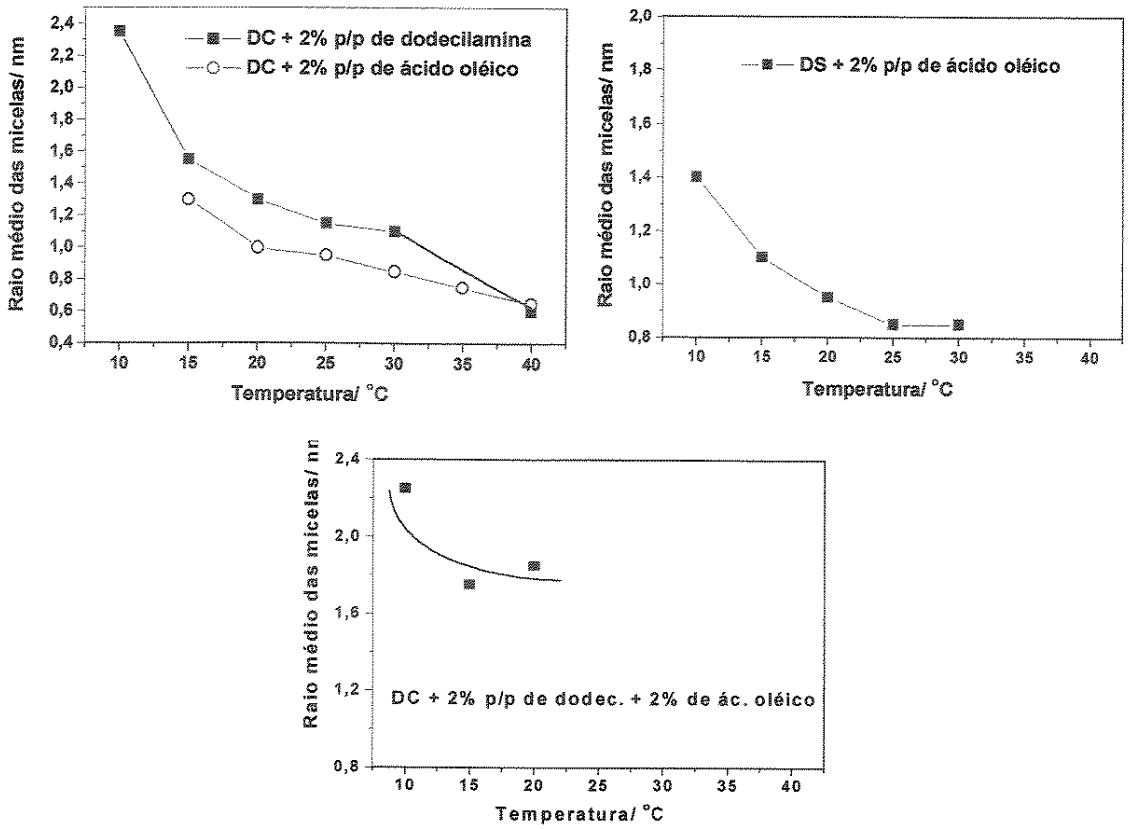


Figura 5.20 – Influência da temperatura no tamanho das micelas de misturas diesel comercial (DC) ou diesel sintético (DS) e 20% v/v de etanol com dodecilamina ou acido oléico ou suas misturas.

Mesmo para combinações dos aditivos, as misturas com concentrações de etanol de 10 ou 15 % em volume (que, nesta faixa de temperatura seriam homogêneas, uma vez que apresentam valores negativos de TTF para ambas concentrações alcoólicas), não apresentaram espalhamento de luz detectado pelo aparelho, o que é uma indicação de que não formaram microemulsões. Os tamanhos das micelas nos sistemas aditivados por uma combinação dos aditivos, como nos aditivos separados, seguem a mesma tendência, ou seja, a diminuição, possivelmente pelas mesmas razões sugeridas para os aditivos

puros. É interessante notar que a partir de 25°C não se nota mais espalhamento quando se combinam os aditivos. É bem provável que isto acontece porque com o dobro da concentração de surfatante e com a diminuição da fase dispersa, em função do aumento de temperatura, as micelas diminuem rapidamente chegando a um tamanho fora do limite de detecção do aparelho.

A dependência do tamanho de microemulsões, formadas no sistema de decano + AOT + D_2O, com a temperatura foi observada usando espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS) por Kotiarchyk et al[211]. Os resultados desses estudos mostram que são formadas micelas invertidas e que os tamanhos das micelas diminuem quando a temperatura é aumentada, o que concorda com os resultados observados neste trabalho.

6 – CONCLUSÕES

De um modo geral este trabalho trouxe efetivas contribuições na sistematização de estudos sobre a miscibilidade e comportamento de fases das misturas diesel comercial-etanol em função da limitada disponibilidade de dados sobre esse assunto. O mecanismo de miscibilização das misturas aditivadas com a comprovação da formação de microemulsões é um fato novo.

Além disso, e com base nos resultados apresentados ficou evidenciado que:

- as razões [diesel]/[etanol] e as composições químicas dos óleos afetam a miscibilidade e a UCST das misturas diesel-etanol. Ambas aumentam com o aumento do teor de aromático do derivado de petróleo e diminuem fortemente mesmo para pequenas quantidades de água presentes nos sistemas.
- o par de aditivos ácido-base, ácido oléico-dodecilamina, mostrou o melhor desempenho na homogeneização das misturas diesel e 10% v/v de etanol e num amplo intervalo de temperaturas o que garante-as como líquidas em qualquer parte do país e em qualquer época do ano.
- as alterações das propriedades combustíveis (medida pelo número de cetano) dos óleos em função da adição do etanol, no nível de 10% em volume, não são substanciais (menor que 10%) e são corrigidos com a adição de pequenas quantidades de aditivos específicos.
- o impacto econômico da formulação dessa mistura face à larga disponibilidade, domínio da tecnologia de produção e uso de etanol em nosso país, além dos baixos preços dos aditivos usados, é muito pequeno o que a torna uma excelente alternativa à substituição da onerosa dependência de importação de petróleo.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 – *Convenção sobre a mudança do clima*, Brasília, **2002**. www.mct.gov.br/clima/Default.htm acessado em 11/01/2005.

2 – "Energy – The changing climate. Twenty-second report. Chapter 1: The radical challenge". *Royal Commission on Environmental Pollution*, London, **2000**. www.rcep.org.uk/pdf/title.pdf acessado em 13/01/2005.

3 – *Jornal Folha de São Paulo*(Folha on Line). "Consumo de energia aumentou quase 1.000% em cem anos". Seção Ciências de 05/06/**2003**.

4 – "Petróleo: Reservas, produção e consumo". *Informe Infra-Estrutura: Área de projetos de infra-estrutura* nº 21, abril de **1998**.
www.bndes.gov.br/conhecimento/infra/g7121.pdf acessado em 11/01/2005.

5 – *Energia, tecnologia e política climática: perspectivas mundiais para 2030.* http://europa.eu.int./comm/research/energy/pdf/key_messages_ pt.pdf
acessado em 11/01/2005.

6 – Triggia, A.A.; Correia, C.A.; Verotti Filho, C.; Xavier, J.A.D.; Machado, J.C.V.; Thomas, J.E.; Souza Filho, J.E.; de Paula, J.L.; De Rossi, N.C.M.; Pitombo, N.E.S.; Gouvêa, P.C.V.M.; Carvalho, R.S.; Barragan, R.V. "Fundamentos de engenharia de petróleo". Editora Interciência, Rio de Janeiro, **2001**.

7 – Gryzinski, V.; Boscov, I. "Petróleo: O fim do começo". *Revista Veja* edição 1857 nº 23, 09 de junho de **2004**.

8 – *Jornal Folha de São Paulo(Folha on Line).* I - Nogueira, S. "Estudo culpa diesel por aquecimento global". Seção Ciências de 06/11/**2002**. II - "Efeito estufa pode esquentar o planeta e derreter gelo dos pólos". Seção Ciências de 05/06/**2003**. III - "Homem é o principal responsável por mudanças climáticas". Seção Ciências de 03/12/**2003**. IV - "Ártico estará sem gelo até final do século, alerta estudo". Seção Ciências de 12/10/**2004**.

9 – Alcântara, E.; Salgado, E. "O gigante quer proteção". *Revista Veja* edição 1831 nº 48, 03 de dezembro de **2003**.

10 – Burns, L.D.; McCormick, J.B.; Bird, C.E.B. "Vehicle of change". *Scientif American* 287,40,**2002**.

11 – Moreira, J. R.; Goldenberg, J. "O Programa do Álcool" em *Convenção sobre mudança do clima.* www.mct.gov.br/clima/comunic_old/alcool.htm acessado em 13/12/2004.

12 – Bonomi, A.M.F.L.J. "A utilização de biocombustíveis no Brasil". *Workshop: Biodiesel.* Curitiba-PR de 24 a 26 de Outubro de **2002.**

13 – Santos, A.S.; Valle, M.L.M.; Giannini, R.G. "A experiência brasileira no desenvolvimento de um combustível binário álcool-diesel". *Economia & Energia* nº 20, maio de **2000.**

14 – Carvalho, L.C.C. "Competitividade do etanol brasileiro". *Seminário - BNDES - Álcool: Potencial gerador de divisas e emprego.* Rio de Janeiro, 25 a 26 de agosto de **2003.**

15 – Carvalho, E.P. "Demanda externa de etanol". *Seminário - BNDES - Álcool: Potencial gerador de divisas e emprego.* Rio de Janeiro, 25 a 26 de agosto de **2003.**

16 – "Fuel Ethanol: Industry guidelines, specifications, and procedures". *Renewable Fuels Association.* Washington, USA, December **2003.** www.pei.org/FRD/rfa_pub.pdf acessado em 13/01/2005.

17 – Clean air initiative in Latin American Cities. Cleaner fuels: "Ethanol". www.cleanairnet.org/infopool/1411/propertyvalue-17755.html acessado em 13/01/2005.

18 – Anselmi, R. "Produção, dados & notícias: Boas perspectivas para 2005". *Jornalcana* edição 132, dezembro de **2004.**

www.jornalcana.com.br/pdf/132/proddanot.pdf acessado em 13/01/2005.

19 – *UNICA: União da Agroindústria Canavieira de São Paulo* www.portalunica.com.br/referncia/estatisticas.jsp acessado em 12/01/2005.

20 – Szwarc, A. "Ethanol usage in automotive fuels". *World fuels conference: Latin America & the Caribean,* Rio de Janeiro, 13 – 15 August **2001.**

21 – Bacha, J.; Blondis, L.; Freel, J.; Hemighaus, G.; Hoekman, K.; Hogue, N.; Horn,J.; Lesnini, D.; McDonald, C.; Nikanjam, M.; Olsen, E.; Csott, B.; Sztenderowicz, M. "Diesel fuels technical review". *Chevron Products Company,* USA, **1998.** www.chevron.com/prodserv/fuels/bulletin/diesel acessado em 15/01/2005.

22 – *Office of environmental health hazard assessment.* "Fuels and your health". www.oehha.ca.gov/public_info.html ou www.californialung.org/downloads/diesel010501/ALA-OEHHA_fuels.pdf acessados em 13/01/2005.

23 – *U.S. Environmental Protection Agency.* "Health effects". Acessado:

http://www.epa.gov/region1/eco/diesel/health_effects.html em 13/01/2005.

24 – Brevitt, B. "Alternative vehicle fuels". *Science and environment section. House of commons library*. Research paper 02/11, 12 february **2002**. www.parliament.uk/commons/lib/research/rp02-11.pdf acessado em 13/01/2005.

25 – Wuebbles, D.J.; Jain, A.K. "Concerns about climate change and the role of fossil fuel use". *Fuel Process.Technol.* 71,99,**2001**.

26 – Fontenelle, A.; Coutinho, L. "O estado geral da Terra". *Revista Veja* edição 1885 nº 51, 22 de dezembro de **2004**.

27 – Iorio, S.M.B.M.; Guimarães, R.C.L. "Ocorrência de compostos aromáticos em petróleos das bacias brasileiras". *Bol. Tec. Petrobrás*, 44, 53, **2001**. www.petrobras.com.br/boletim/Boletim_46_3_4/8.pdf, acessado em 15/12/2004.

28 – Barbieri, J. "A participação do petróleo na matriz energética brasileira". *SBPC/Labjor*. Atualizado em 10/12/**2002**. www.comciencia.br/reportagens/petróleo/pet05.shtml acessado em 15/01/2005.

29 – "Petrobrás". www. petrobras.br acesso em 14/02/2005.

30 – MME - Secretaria de Política e Planejamento Energético. "Balanço Energético Nacional". www.mme.gov.br ou

http:// 200.198.223.12/ben/Ben2003Portugues.asp acessado em 17/01/2005.

31 – *BR Distribuidora*. "Características do óleo diesel".

ww.br.com.br/calandra.nsf acessado em 16/01/2005.

32 – "Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)". *US Department of health and human services – Public health service*. Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR), september **1999**. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123.pdf , acessado em 25/02/2005.

33 – ANP.: www.anp.gov.br acesso em 14/02/2005.

34 – Furtado, F.; Fernandes, T.; Carvalho, R. B. "Óleo pesado, tecnologia de ponta". *Ciência Hoje* 32, 81, **2003**.

35 – Lage, J. "Petrobras quer fechar 2004 com produção perto da auto-suficiência". *Jornal Folha de São Paulo (Folha on Line)*. Seção Dinheiro de 22/09/**2004**.

36 – Santos, A S.; Murta Valle, L.M.; Giannini, R. G. "Adição de compostos oxigenados na gasolina e a experiência do Proálcool". *Economia & Energia*, Nº 19, mar/abr de **2000**.

37 – Moreira, J. R.; Goldenberg, J. "Etanol como combustível" em *Convenção sobre mudança do clima*.

www.mct.gov.br/clima/comunic_old/alcool.htm, acessado em 12/01/2005.

38 – Lima, J.F.; Siqueira, S.H.G. "Considerações sobre o Setor Sucroalcooeiro: Questões Específicas", *BNDES Setorial nº 3* março de **1996**.

www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/alcool.pdf acessado em 15/12/2004.

39 – Dauzacker, E.R.; Palombo, F. "Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira". *Bol. Tec. Petrobrás*, 46, 256, **2003**. www.petrobras.com.br/boletim/Boletim_46_3_4/8.pdf, acessado em 15/12/2004.

40 – Waterland, L.R.; Venkatesh, S.; Unanasch, S. "Safety and performance assessment of ethanol/diesel blends (E-Diesel)". *National Renewable Energy Laboratory –Departament of Energy*, CA – USA, **2003**. http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/34817.pdf acessado em 14/12/2004.

41 – Ferreira, O.C. "Avaliação preliminar do potencial de produção de etanol da cana de açúcar". *Economia & Energia* nº 34, set/out de **2002**.

42 – "Setting a fuel quality standard for fuel ethanol Tender 18/2004". *International Fuel Quality Center Report.* Presented to: Campbell, E. Australian Department of Environment & Heritage, june **2004**. www.farmersfuel.com.au/IFQCFind%20report.pdf acessado em 13/12/2004.

43 – Choi, C.Y.; Reitz, R. D. "An experimental study on the effects of oxygenated fuels blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissons". *Fuel* 78,1303,**1999**.

44 – de Caro, S.; Mouloungui, Z.; Vaitilingom, G.; Berge, J.Ch. "Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines". *Fuel* 80,565,**2001**.

45 – He, B.Q.; Shuai, S.J.; Wang, J.X.; He, H. "The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine". *Atmos. Environ.* 37,4965,**2003**.

46 – Ajav, E. A.; Singh, B.; Bhattacharya, T.K. "Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary engine using ethanol – diesel blend as fuel". *Biomass and Bioenergy* 17,357,**1999**.

47 – Song, J.; Cheenkachorn, K.; Wang, J.; Perez, J.; Boehman, A. L. "Effect of oxygenated fuel on combustion and emissions in a light- duty turbo diesel engine". *Energy & Fuels* 16,294,**2002**.

48 – McCormick, R. L.; Ross, J. D.; Grabosky, M. S. "Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy- duty diesel engines". *Environ. Sci. Technol.* 31,1144,**1997**.

49 – Song, K.H.; Nag, P.; Litzinger, T.A.; Haworth, D.C. "Effects of oxygenated additives on aromatic species in fuel-rich, premixed ethane combustion: a modeling study". *Combust. Flame* 135,341,**2003**.

50 – Ahmed, I. "Oxygenated diesel: Emissions and performance characteristics of etanol-diesel blends in CI engines". *SAE Technical Paper Series*, SAE N° 2001-01-2475, PA/USA, **2001**.

51 – Machacon, H. T. C.; Matsumoto,Y.; Ohkawara, C.; Shiga, S.; Karasawa,T.; Nakamura, H. "The effect of coconut oil and diesel blends on diesel engine performance and exhaust emissions". *JSAE Review* 22,349,**2001**.

52 – Zhu, J.; Cao, X. L.; Pigeon, R.; Mitchell, K. "Comparison of vehicle exaust emissions from modified diesel fuels". *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 53,67,**2003.**

53 – Rae, A. "E-diesel: An immediate & practical air quality and energy security solution". *Better Air Quality in Asian and Pacific Rim Cities (BAQ 2002),* 16 – 20 Dec, Hong Kong-CDR, **2002**.

54 – Karol, D.R.; Edgar, J.R.; Henry, C.R.; Conrad, S.A. "The use of heavy alcohols as a blend with diesel – environmental effects". *International Symposium on Alcohol Fuels (ISAF)* in Beijing, China, October **1998**.

55 – Asfar, K.R.; Hamed, H. "Combustion of fuel blends". *Energy Convers. Manage.* 39,1081,**1998**.

56 – Santos, A.S. "A participação brasileira nos movimentos internacionais de oposição ao MTBE". *Economia & Energia* n° 31, mar/abr de **2002**.

57 – Graboski, M.S.; McCormick. R.L. "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines". *Prog.Energy Combust. Sci.* 24,125,**1998**.

58 – Ma, F.; Hanna, M.A. "Biodiesel production: a review". *Biores.Technol.* 70,1,**1999**.

59 – Knothe, G.; Dunn, R.O.; Bagby, M.O. "Biodiesel: The use of vegetable oils and theirs derivatives as alternative diesel fuels". *OCR-Agricultural research service/ U.S. Department of Agriculture*- **1999**, Peoria/USA. http://journeytoforever.org/biofuel_library/VegetableOilsKnothe.pdf acessado em 20/01/2005.

60 – Hamilton, J.; Jones, J.; Stepan, J.; Dierkers, G.;Finnell, J.; Friedman, H.; Tshiteya, R.N.; Tyson, K.S.(Editor) "Biodiesel research progress 1992 - 1997". *National Renewable Energy Laboratory –Departament of Energy*, CA **1997**. www.eere.energy.gov/biomass/pdfs/biodiesel_92-97.pdf acessado em 20/01/2005.

61 – Aksoy, H.A; Kahraman, I.; Karaosmanoglu, F.; Civelekoglu, H. "Evaluation of turkish olive oil as an alternative diesel fuel". *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65,936,**1988**.

62 – Ali, Y.; Eskridge, K.M.; Hanna, M.A. "Testing of alternative diesel fuel from tallow and soybean oil in cummins N14-410 diesel engine". *Biores. Technol.* 53,243,**1995**.

63 – Lang, X.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; Reaney, M.J.; Hertz, P.B. "Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils". *Biores. Technol.* 80,53,**2001**.

64 – Dmytryshyn, S.L.; Dalai, A.K.; Chaudhari, S.T.; Mishra, H.K.; Reaney, M.J. "Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties". *Biores. Technol.* 92,55,**2004**.

65 – Encinar, J.M.; González, J.F.; Sabio, E.; Ramiro, M.J. "Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus L.* oil". *Ind. Eng. Chem. Res.* 38,2927,**1999**.

66 – Schwab, A.W.; Bagby, M.O.; Freedman, B. "Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils". *Fuel* 66,1372,**1987**.

67 – Williamson, A.M.; Badr, O. "Assessing the viability of using rape methyl ester (RME) as an alternative to mineral diesel fuel for powering road vehicles in the UK". *Appl. Energy* 59,187,**1998**.

68 – Goodrum, J.W.; Eiteman, M.A. "Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models". *Biores. Technol.* 56,55,**1996**.

69 – Altin, R.; Çetinkaya, S.; Yucesu, H.S. "The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines". *Energy Convers. Manage.* 42,529,**2001**.

70 – Suppes, G.J.; Goff, M.; Burkhart, M.L.; Bockwinkel, K.; Mason, M.H.; Botts, J.B. Heppert, J.A. "Multifunctional diesel fuel additives from triglycerides". *Energy & Fuels* 15,151,**2001**.

71 – Mushrush, G.W.; Beal, E.J,; Hughes, J.M.; Wynne, J.H.; Sakran, J.V.; Hardy, D.R. "Biodiesel fuels: Use of soy oil as a blending stock for middle distillate petroleum fuels". *Ind.Eng.Chem.Res.* 39,3945,**2000**.

72 – Encinar, J.M.; González, J.F.; Rodriguez, J.J.; Tejedor, A. "Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus L.* oils with ethanol". *Energy & Fuels* 16,443,**2002**.

73 – Ma, F.; Clements, L.D.; Hanna, M.A. "Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow". *Ind.Eng.Chem.Res.* 37,3768,**1998**.

74 – Dorado, M.P.; Ballesteros, E,; Arnal, J.M.; Gómez, J.; Gimenez, F.J.L. "Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine". *Energy & Fuels* 17,1560,**2003**.

75 – Tat, M.; Gerpen, J.H.V. "The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel". *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77,115,**2000**.

76 – Dunn, R.O.; Bagby, M.O. "Low-temperature phase behavior of vegetable oil/co-solvent blends as alternative diesel fuel". *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77,1315,**2000**.

77 – Haas, M.J.; Scott, K.M.; Alleman, T.L.; McCormick, R.L. "Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: A high quality renewable fuel produced from a waste feedstock". *Energy & Fuels* 15,1207,**2001**.

78 – Mittelbach, M. "Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel". *Biores. Technol.* 56,7,**1996**.

79 – Serdari, A.; Lois, E.; Stournas, S. "Impact of esters of mono and dicarboxylic acids on diesel fuel quality". *Ind.Eng.Chem.Res.* 38,3543,**1999**.

80 – Nwafor, O.M.I. "Emission characteristics of diesel engine running on vegetable oil with elevated fuel inlet temperature". *Biomass &Bioenergy* 27,507,**2004**.

81 – Kalam, M.A,; Masjuki, H.H. "Emissions and deposit characteristics of a small diesel engine when operated on preheated crude palm oil". *Biomass &Bioenergy* 27,289,**2004**.

82 – Ali, Y.; Hanna,M.A.; Borg, J.E. "Optimization of diesel, methyl tallowate and ethanol blend for reducing emissions from diesel engine". *Biores. Technol.* 52,237,**1995**.

83 – McCormick, R.L.; Graboski, M.S.; Alleman, T.L.; Herring, A.M. "Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine". *Environ. Sci. Technol.* 35,1742,**2001**.

84 – Dorado, M.P.; Ballesteros, E.; arnal, J.M.; Gómez, J.; López, F.J. "Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil". *Fuel* 82,1311,**2003**.

85 – Hansen, A.C.; Lyne, P.W.L.; Zhang, Q. "Ehanol-diesel blends: a step towards a bio-based fuel diesel engines". ASAE annual international meeting. Califfornia, USA July 30-August 1, **2001**.

86 – Wrage, K.E.; Goering, C.E. "Technical feasibility of diesohol". *Trans. ASAE*, 23,1338,**1980**.

87 – Schwab, A.W.; Fattore, R.S.; Pryde, E.H. "Diesel fuel-aqueous ethanol microemulsions". *J. Dispersion Sci. Technol.* 3,45,**1982**.

88 – Boruff, P.A.; Schwab, A.W.; Goering, C.E.; Pryde, E.H. "Evaluation of diesel fuel – ethanol microemulsions". *Trans. ASAE*, 25,47,**1982**.

89 – Meiring, P.; Allan, R.S.; Hansen, A.C.; Lyne, P.W.L. "Tractor performance and durability with ethanol - diesel fuel". *Trans. ASAE*, 26,59,**1983**.

90 – Gerdes, K.R.; Suppes, G.J. "Miscibility of ethanol in diesel fuels". *Ind.Eng.Chem.Res.* 40,949,**2001**.

91 – Furtado, E. G. "Composição de aditivo para combustíveis líquidos". *Patente INPI* nº PI - 9804481 - 8 A, **1998**.

92 – Campi, A.R.; Corrêa Filho, R. "Mistura alcoólica solúvel em óleo diesel". *Patente INPI* nº PI – 9903414 - 0 A, **1999**.

93 – Clauss, W. "Processo de emulsão programada de etanol hidratado e óleo diesel para motores de ignição por compressão". *Patente INPI* nº PI - 9504712 - 3 A, **1995**.

94 – Lima, A.O.; Nunes, A. "Formulação de aditivos e álcool carburante aditivado para uso em motores diesel". *Patente INPI* nº PI - 8502824, **1985**.

95 – Caetano, T. "Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel". *Dissertação de mestrado*. FEQ-Unicamp, Campinas/SP, **2003**.

96 – "Adverse health and environmental effects from vehicle emissions. Policy guidelines for reducing vehicle emissions in Asia". *ADB - Asian Development Bank* , Manila - Philippines, **2003**.
www.adb.org/documents/guidelines/Vehicle_Emissions/appendix.pdf, acessado em 16/12/2004.

97 – Neeft, J.P.A; Makee, M.; Moulijin, J.A. "Diesel particulate emission control". *Fuel Process.Technol.* 47,1,**1996**.

98 – *Jornal Folha de São Paulo (Folha on line)*. "Efeito estufa vai afetar clima do século 21". Seção Ciências de 05/06/**2003**.

99 – "Energy – The changing climate. Twenty-second report. Chapter 2: Causes and effects of climate change". *Royal Commission on Environmental Pollution.* London, **2000**. www.rcep.org.uk/pdf/title.pdf acessado em 13/01/2005.

100 – Jacobson, M.Z. "Control of fossil – fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warning". *J. Geophys. Res.* 107,16,**2002**.

101 – Wang, M.; Saricks, C.; Lee, H. "Fuel-cycle energy and emission impacts of ethanol-diesel blends in urban buses and farming tractors". *Center for Transportation Research Argonne National Laboratory*, Illinois USA, **2003**. www.transportation.anl.gov/pdfs/TA/280.pdf acesso em 14/12/2004.

102 – Lin, C. Y.; Wang, K. H. "Diesel engine performance and emission characteristics using three- phase emulsions as fuel". *Fuel* 83,537,**2004**.

103 – Karonis, D.; Lois, E.; Stournas, S.; Zannikos, F. "Correlations and exhaust emissions from a diesel engine with diesel fuel properties". *Energy & Fuels* 12,230,**1998.**

104 – Watanabe, H.; Tahara, T.; Tamanouchi, M.; Iida, J. "Study of the effects on exhaust emissions in direct injection diesel engines: Effects of fuel injection system, distillation properties and cetane number". *JSAE Rev.* 19,21,**1998**.

105 – Xiao, Z.; Ladommatos, N.; Zhao, H. "The effect of aromatic hydrocarbons and oxygenates on diesel engine emissions". *Proc Instn Mech Engrs Part D* 214,307,**2000**.

106 – Can, Ö.; Çelikten, I.; Usta, N. "Effects of ethanol addition on performance and emissions of a turbocharged indirect injection diesel engine running at different injection pressures". *Energy Convers. Manage.* 45,2429,**2004**.

107 – Ladommatos, N.; Parsi, M.; Knowles, A. "The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions". *Fuel.* 75,8,**1996**.

108 – Likos, B.; Callahan, T.J.; Moses, C.A. "Performance and emissions of ethanol and ethanol-diesel in Direct-Inject and pre-chamber diesel engines". *SAE Technical Paper Series*, SAE N° 821039, PA/USA, **1983**.

109 – *ADB´s Regional Workshop on Fuel Quality*. "Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technology", 2–4 May 2001 in New Delhi, India. http://www.adb.org/documents/guidelines/Vehicle_Emissions/cf_ch04.pdf, acessado em 15/12/2004.

110 – Braun, S.; Appel, L. G.; Schmal, M. "A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras". *Quím. Nova* 27,472,**2003**.

111 – Qudais, M. A.; Haddad, O.; Qudaisat, M. "The effect of alcohol fumigation on diesel engine performance and emissions". *Energy Convers. Manage.* 41,389,**2000**.

112 – Silva, E.J.; Caetano, T.; Mohamed, R.S.; Loh, W. "Liquid-liquid equilibrium in hydrocarbon-alcohol mixtures: phase behavior and development of additives for miscibility improvement in diesel-ethanol mixture". *VI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria for Process Design*. Foz do Iguaçu (Brasil), 12 a 16 de outubro de **2002**.

113 – Tosaka, S.; Fujiwara,Y. "The characteristics of chemical reaction of diesel fuel". *JSAE Rev.* 21,463,**2000**.

114 – Olson, D.B.; Pickens, J.C.; Gill, R.J. "The effects of molecular structure on soot formation II. Difusion flames". *Combust. Flame* 62,43,**1985**.

115 – Furtado, F.; Fernandes, T.; Carvalho, R. B. "Uma fonte preciosa". *Ciência Hoje* 32,84,**2003**.

116 – Zannis, T. C.; Hountalas, D.T. "DI diesel engine performance and emissions from the oxygen enrichment of fuel with various aromatic content". *Energy & Fuels* 18,659,**2004.**

117 – Barton, A.F. "Solubility parameters". *Chem. Rev.* 75,731,**1975**.

118 – Burke, J. "Solubility parameters: Theory and application". *Book and Paper Group Annual* 3,13,**1984**.

119 – Ritter, U. "Solubility of petroleum compounds in kerogen: implications for petroleum expulsion". *Org. Geochem.* 34,319,**2003**.

120 – Barton, A.F.M. CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters. Boca Raton: CRC Press, USA, **1983**.

121 – Williamson, A.G. "An introdution to non-electrolyte solutions". John Wiley & Sons, New York, **1967**.

122 – Acree Jr, W.E. *Thermodynamics properties of nonelectrolyte solutions* Academic Press, USA, **1984**.

123 – Huyskens, P.L.; Luck, W.A.P.; Huyskens, T.Z. *Intermolecular forces: An intoduction to modern methods and results* Springer-Verlag, New York, **1991**.

124 – Shahidzadeh, N.; Bonn, D.; Chariol, O.A.; Meunier, J. "Spontaneous emulsification: relation to microemulsion phase behaviour". *Colloids Surf.,A* 147,375,**1999**.

125 – Tadros, T.; Izquierdo, P.; Esquena, J.; Solans, C. "Formation and stability of nano-emulsions". *Adv. Colloid Interface Sci.* 108,303,**2004**.

126 – Mittal, K.L. (Editor) *Micellization, solubilization, and microemulsions.* Vol 1 Plenum Press. New York **1977**.

127 – Rosen, M.J. *Surfactants and interfacial phenomena* 2ª Edição John Wiley & Sons, New York **1989**.

128 – Oliveira, A.G.; Scarpa, M.V.; Correa, M.A.; Cera, F.R.; Formariz, T.P. "Microemulsões: estrutura e aplicações como sistemas de liberação de fármacos". *Quim. Nova* 27,131,**2004**.

129 – Koper, G.J.M.; Sager, W.F.C.; Smeets, J.; Bedeaux, D. "Aggregation in oil-continuous water/sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate/oil microemulsions". *J Phys. Chem.* 99,13291,**1995**.

130 – Brown, W.; Rymdén, R. "Static and dynamical properties of a nonionic surfactant ($C_{12}E_6$) in aqueous solution" *J. Phys.Chem.* 91,3565,**1987**.

131 – Peri, J.B. "The state of solution of aerosol OT in nonaqueous solvents" *J. Colloid Interface Sci.* 29,6,**1969**.

132 – Sedlak, M. "What can be seen by static and dynamic light scattering in polyelectrolyte solutions and mixtures?". *Langmuir* 15,4045,**1999**.

133 – Zulauf, M.; Eicke, H.F. "Inverted micelles and microemulsions in the ternary system H_2O/Aerosol-OT /Isooctane as studied by photon correlation spectroscopy". *J. Phys.Chem.* 83,480,**1979**.

134 – Eicke, H.F.; Rehak, J. "On the formation of water/oil-microemulsions" *Helv. Chim. Acta* 59,2883,**1976**.

135 – Mazer, N.A.; Benedek, G. B.; Carey, M.C. "An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chlorides solutions using quasielastic light scattering spectroscopy". *J. Phys. Chem.* 80,1075,**1976**.

136 – Corkill, J.M.; Goodman, J,F.; Walter, T. "Influence of water on the aggregation of aerosol OT in toluene". *Trans. Faraday Soc.* 61,589,**1965**.

137 – Kitahara, A.; Kobayashi, T.; Tachibana, T. "Light scattering study of solvent effect on micelle formation of aerosol OT". *J. Phys. Chem.* 66,363,**1962**.

138 – Bohidar, H.B.; Behboudnia, M. "Characterization of reversal micelles by dynamic light scattering" *Colloid Surf., A* 178,313,**2001**.

139 – Bazito, R. C. "Reações de transferência de acila em microemulsões água/óleo: hidrólise de benzoatos de fenila catalisada pelo ânion o-iodosobenzoato" . *Dissertação de Mestrado* - IQ - USP, São Paulo, **1997**.

140 – Caponetti, E.; Lizzio, A.; Triolo, R. "Effect of composition on sizes of w/o ethanolamine-oleic acid microemulsions by small-angle neutron scattering". *Langmuir* 5,357,**1989**.

141 – Triolo, R.; Magid, L.J.; Johnson, Jr.J.S.; Child, H.R. "Small-angle neutron scattering from aqueous micellar solutions of a nonionic surfactant as a function of temperature". *J. Phys. Chem.* 86,3889,**1982**.

142 – Kotlarchyk, M.; Huang, J.S.; Chen, S.H. "Structure of AOT reversed micelles determined by small-angle neutron scattering". *J. Phys. Chem.* 89,4382,**1985**.

143 – Caponetti, E.; Magid, L.J.; Hayter, J.B.; Johnson, Jr.J.S. "Small-angle neutron scattering from water-in-oil microemulsions". *Langmuir* 2,722,**1986**.

144 – Ravey, J.C.; Buzier, M.; Picot, C. "Micellar structure of nonionic surfactants in apolar media". *J. Colloid Interface Sci.* 97,9,**1984**.

145 – Caponetti, E.; Griffith, W.L.; Johnson, Jr.J.S.; Triolo, R.; Compere, A.L. "Effect of surfactant neutralization on hexadecane/water/1-pentanol/oleic acid /ethanolamine microemulsions – a SANS study". *Langmuir* 4,606,**1988**.

146 – Lemaire, B.; Bothorel, P.; Roux, D. "Micellar interactions in water-in-oil microemulsions. 1. Calculed interaction potential". *J. Phys. Chem.* 87,1023,**1983**.

147 – Lo Nostro, P.; Ku, C.Y.; Chen, S.H.; Lin, J.S. "Effect of a semifluorinated copolymer on the phase separation of a fluorcarbon/hydrocarbon mixture". *J. Phys. Chem.* 99,10858,**1995**.

148 – Cebula, D.J.; Ottewill, R.H.; Ralston, J. "Investigations of microemulsions by light scattering and neutron scattering". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 77,2585,**1981**.

149 – Day, R.A.; Robinson, B.H. "Characterisation of water-containing reversed micelles by viscosity and dynamic light scattering methods". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75,132,**1979**.

150 – MacDonald, H.; Bedwell, B.; Gulari, E. "FTIR spectroscopy of microemulsion structure". *Langmuir* 2,704,**1986**.

151 – Wong, M.; Thomas, J.K.; Nowak, T. "Structure and state of H_2O in reversed micelles" *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 4730,**1977**.

152 – ASTM D2500-02 Standard Test Methods for Cloud Point of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, **2003.** Disponível em CD-ROM.

153 – ASTM D613-03a Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. West Conshohocken, PA, **2003**. Disponível em CD-ROM.

154 – Suppes, G.J.; Bockwinkel, K.; Mason, M.H.; Botts, J.B.; Heppert, J.A. "Multifunctional diesel treatment additive from vegetable oils". *The Ninth Biennial Bioenergy Conference*, 15 a 19 de outubro de **2000**, Buffalo, New York, EUA (Paper 027).

155 – Suppes, G.J.; Dasari, M.A. "Synthesis and evaluation of alkyl nitrates from triglycerides as cetane improvers". *Ind. Eng. Chem. Res.* 42,5042,**2003**.

156 – Huang, H.; Akutsu, Y.; Arai, M.; Tamura, M. "Influence of cetane improvers on the air quality in an urban street canyon". *Chemosphere* 40,1365,**200**.

157 – Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. Fundamentals of Analytical Chemistry – 7ª Edition , Brooks/Cole – Thomson Learning, Inc. USA, **1996**.

158 – Welcher, F.J. Standard Methods of Chemical Analysis 6ª Edition Vol.2 Part A - Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1963**.

159 – Meyer Jr, A.S.; Boyd, C.M. "Determination of water by titration with coulometrically generated Karl Fischer reagent". Anal. Chem. 31,215,**1959**.

160 – Jansson, J.; Schillén, K.; Olofsson, G.; da Silva, R.C.; Loh, W. "The interaction between PEO-PPO-PEO triblock copolymers and ionic surfactants in aqueous solution studied using light scattering and calorimetry". *J. Phys. Chem. B* 108,82,**2004**. Mais informações: www.fkem1.lu.se acessado em 03/02/2005.

161 – Manual de instruções do Perkin Elmer Series II CHNS/O 2400 Analyser.

162 – ASTM D86-02 Standard method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. West Conshohocken, PA, **2003**. Disponível em CD-ROM.

163 – ASTM E133-92(200)e1 Standard specifications for distillation equipment. West Conshohocken, PA, **2003**. Disponível em CD-ROM.

164 – ASTM D445-03 Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (the calculation of dynamic viscosity). West Conshohocken, PA, **2003**. Disponível em CD-ROM.

165 – ASTM D446-00 Standard specifications and operating instructions for glass capillary kinematic viscometers. West Conshohocken, PA, **2003**. Disponível em CD-ROM.

166 – Shaw, J.S. Introdução à química dos colóides e de superfícies. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, **1975**.

167 – Lucas, E. F.; Soares, B.G.; Monteiro, E.M. "Caracterização de polímeros. Determinação de peso molecular e análise térmica". E-papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro **2001**.

168 – Weast, R.C. (Ed.) CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical Data 52ª Edition, CRC Press, Inc. New York, **1971**.

169 – Muniz, C.E. "Miscibilidade e separação de fases de blendas poliméricas". *Tese de doutorado*. IQ/Unicamp-Campinas/SP, **1993**.

170 – Kammer, H.W. "On immiscibility-loop phase behaviour of polymer blends". *Polymer* 40,5793,**1999**.

171 – Suppes, G. J, "Past mistakes and future opportunities of ethanol in diesel". *The Ninth Biennial Bioenergy Conference,* 15 a 19 de Outubro de **2000**, Buffalo, New York, EUA (Paper 026).

172 – Kahandawala, M.S.P.; Graham, J.L.; Sidhu, S.S. "Particulate emission from combustion of diesel and Fischer – Tropsch fuels: A shock tube study". *Energy & Fuels* 18,289,**2004**.

173 – Damm, C.J.; Cheng, A.S.; Lucas, D.; Sawyer, R.F.; Dibble, R.W.; Koshland, C.P. "Particulate matter emissions monitoring from a compression-ignition engine fueled with low sulfur diesel, oxygenate-in-diesel blends, and

Fischer-Tropsch diesel". *SAE Technical Paper Series*, SAE N. 2001-01-2019, Society of Automotive Engineers, PA, **2001**.

174 – Lide, D.R.; Kehiaian, H.V. *CRC Handbook of thermophysical and thermochemical data*, CRC Press Inc.,USA - **1994**.

175 – Abboud, J.L.M.; Notario, R. "Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I - Pure, non-hydrogen bond donor solvents". *Pure Appl. Chem.* 71,645,**1999**.

176 – Dahlmann, U.; Schneider, G.M. "(Liquid + liquid) phase equilibria and critical curves of (ethanol + dodecane or tetradecane or hexane or 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane) from 0,1MPa to 120,0 MPa". *J. Chem. Thermodyn.* 21,997,**1989**.

177 – Martinez, R.; Gonzalez, J.A.; la Fuente, I.G.; Cobos, J.C. "Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvent mistures. XIV. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-(2-ethoxyethoxy)etanol and selected alkanes". *J. Chem. Eng. Data* 45,1036,**2000**.

178 – McCormick, R.; Parish, R. *Milestone Report: "Technical barriers to use of ethanol in diesel fuel"*. National Renewable Energy Laboratory, NREL/MP-540-32674, Colorado **2001**.

179 – Nagarajan, G.; Rao, A.N.; Jagadeesan, T.R.; Renganarayanan, S. "Review of ethanol in compression ignition engine". *SAE India*. www.saeindia.org/saeconferencia/ethanolreview.htm acessado em 24/02/2005.

180 – "Aditivos: O álcool entra no diesel". *Química e derivados* nº 190, página 36 junho de **1982**.

181 – Neto, B.B.; Scarmínio, I.S.; Bruns,R.E. *Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Editora de Unicamp, Campinas, **2002**.

182 – Attwood, D.; Florense, A.T. *Surfactant systems. Their chemistry, pharmacy and biology*. Chapman and Hall Ltd, London,**1983**.

183 – Anastopoulos, G.; Lois, E.; Karonis, D.; Zanikos, F.; Kalligeros, S. "A preliminary evaluation of esters of monocarboxylic fatty acid on the lubrification properties of diesel fuel". *Ind.Eng.Chem.Res.* 40,452,**2001**.

184 – Suppes, G.J.; Chen, Z.; Rui, Y.; Mason, M.H.; Heppert, J.A. "Synthesis and cetane improver performance of fatty acid glycol nitrates". *Fuel* 78,73,**1999**.

185 – Safety (MSDS) data for oleic acid. http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/ol/oleic_acid.html acessado em 08/02/2005.

186 – Safety (MSDS) data for dodecylamine. http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MDSD/DO/dodecylamine.html acessado em 08/02/2005.

187 – Karaosmanoglu, F.; Isiugur, A.; Aksoy, A. "Effects of a new blending agent on ethanol-gasoline fuels". *Energy & Fuels* 10,816,**1996**.

188 – Basu, B.; Kapur, G.S.; Sarpal, A.S.; Meusinger, R. "A neural network approach to the prediction of cetane number of diesel fuels using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy". *Energy & Fuels* 17,1570,**2003**.

189 – Cooper, B.H.; Donnis, B.B.L. "Aromatic saturation of distillates: an overview". *Appl. Catal., A* 137,203,**1996**.

190 – Elvers, B.; Hawkins, S.; Schulz, G.(Ed.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Fifth, Completely Revised Edition. Volume A 16,

Weinheim, Germany **1990**.

191 – Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Third Edition Suplement Volume. John Wiley & Sons, Inc. New York, **1984**.

192 – Yonei, T.; Hashimoto, K.; Arai, M.; Tamura, M. " Quantum chemical study of cetane improvers". *Energy & Fuels* 17,725,**2003**.

193 – Suppes, G.J.; Rui, Y.; Rome, A.C.; Chen, Z. "Cetane improver analysis and impact of activation enrgy on the relative performance of 2-ethylhexyl nitrate and tetra ethylene glycol dinitrate". *Ind. Eng. Chem. Res.* 36,4397,**1997**.

194 – Hashimoto, K.; Ikeda, M.; Arai, M.; Tamura, M. "Cetane number improvement of diesel fuel by autoxidation". *Energy & Fuels* 10,1147,**1996**.

195 – Briker, Y.; Ring, Z.; Iacchelli, A.; McLean, N,; Fairbridge, C. "Diesel fuel analysis by GC-FIMS: Normal paraffins, isoparaffins, and cycloparaffins". *Energy & Fuels* 15,996,**2001**.

196 – Briker, Y.; Ring, Z.; Iacchelli, A.; McLean, N,; Rahimi, P.M.; Fairbridge, C. "Diesel fuel analysis by GC-FIMS: Aromatics, n-paraffins, and isoparaffins". *Energy & Fuels* 15,23,**2001**.

197 – Yuanwang, D.; Meilin, Z.; Dong, X.; Xiaobei, C. "An analysis for effect of cetane number on exhaust emissions from engine with the neural network". *Fuel* 81,1963,**2002**.

198 – Rezende, M.J.C.; Perusso, C.R.; Azevedo, D.A.; Pinto, A.C. "Caracterização de aditivo melhorador de número de cetano em óleo diesel por CGAR-EM-MSI". *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás*. Rio de Janeiro de 15 a 18 de junho de **2003**.

199 – Yang, H.; Ring, Z.; Briker, Y.; McLean, N.; Friesen, W. Fairbridge, C. "Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS". *Fuel* 81,65,**2002**.

200 – Hyde, S.T. "Microstructure of bicontinuous surfactant aggregates". *J. Phys. Chem.* 93,1458,**1989**.

201 – Garcia-Rio, L.; Leis, J.R.; Moreira, J.A. "Reactivity in water/oil microemulsions. Influence of sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate/ isooctane/water microemulsions on the solvolysis mechanism of substituted benzoyl chlorides". *J. Am. Chem. Soc.* 122,10325,**2000**.

202 – Friberg, S.E.; Bothorel, P. "*Microemulsions: structure and dynamics*". CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida **1987**.

203 – Evans, D.F.; Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. "Oil, water, and surfactant: properties and conjectured structure of simple microemulsions". *J. Phys. Chem.* 90,2817,**1986**.

204 – Jonsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B. "*Surfactants and polymers in aqueous solution*". John Wiley & Sons , Chichester, **1998**.

205 – Roux, D.; Coulon, C.; Cates, M.E. "Sponge phases in surfactant solutions". *J. Phys. Chem.* 96,4174,**1992**.

206 – Balasubramanian, D.; Kumar, C. "Water-in-oil microemulsions: structural features and application as biological models". In *Solution behavior of surfactants theoretical and applied aspects*. Vol 2 Edited by K.L.Mittal and E.J.Fender: Plenum Press **1982**.

207 – Zarur, A.J.; Mehenti, N.Z.; Heibel, A.T.; Ying, J.Y. "Phase behavior, structure, and applications of reverse microemulsions stabilized by nonionic surfactants". *Langmuir* 16,9168,**2000**.

208 - Barnes, I.S.; Hyde, S.T.; Ninham, B.W.; Derian, P.J.; Drifford, M. "Small-angle X-ray scattering from ternary microemulsions determines microstructure". *J. Phys. Chem.* 92,2286,**1988**.

209 – Bernardes, J.S. "Estudo da miscibilidade de etanol com misturas de hidrocarbonetos similares ao óleo diesel". *Trabalho de iniciação científica.* Instituto de Química-Unicamp, Campinas/SP, **2004**.

210 – Evans, D.F.; Wennerstrom, H. *"The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet"*. Second Edition, Wiley-VCH, New York, **1999**.

211 – Kotiarchyk, M.; Chen, S.H.; Huang, J.S. "Temperature dependence of size and polydispersity in a three-component microemulsions by small-angle neutron scattering". *J. Phys. Chem.* 86,3273,**1982**.

Apêndice 1

Tabela I - Temperaturas de transição de fases das misturas diesel-etanol para as sete amostras mostradas na Figura 1. Parte 1 de 2.

TTF (oC) / % vol. EtOH	Diesel 1	Diesel 2	Diesel 3	Diesel 4	Diesel 5	Diesel 6	Diesel 7
5	2,5	5,3	4,2	3,4	5,2	4,8	3,8
10	6,5	15,5	12,1	8,3	23,7	15,3	7,8
15	15,0	21,7	22,5	12,5	28,5	24,8	17,2
20	22,3	27,8	27,9	19,0	33,8	28,5	22,2
30	29,5	32,8	32,9	24,3	39,0	34,3	27,2
40	32,5	35,8	36,0	27,4	42,4	37,6	30,3
50	35,9	40,0	38,3	31,2	44,6	40,2	33,2
60	36,8	40,5	38,8	32,2	45,6	40,6	33,9
70	34,2	37,0	35,1	27,3	42,3	36,9	30,0
75	30,3	34,0	30,7	21,0	38,6	32,9	23,0
80	22,0	24,3	23,7	17,3	32,1	26,5	18,8
90	17,5	12,4	20,0	18,0	20,3	20,4	19,8

Procedência das amostras:

Óleo diesel amostra 1 – Adquirida em 19/10/2001 em Barão Geraldo – Campinas/SP.

Óleo diesel amostra 2 – Adquirida em 12/12/2001 no bairro Guanabara em Campinas/SP.

Óleo diesel amostra 3 – Adquirida em 19/02/2002 no bairro Jardim Europa em Paulínia/SP.

Óleo diesel amostra 4 – Amostra cedida pela Replan – Paulínia/SP em 10/09/2002

Óleo diesel amostra 5 – Adquirida em 25/11/2002 no bairro N. S. Aparecida em Campinas/SP.

Óleo diesel amostra 6 – Amostra cedida pela Replan – Paulínia/SP em 27/03/2003.

Óleo diesel amostra 7 – Amostra cedida pela Replan – Paulínia/SP em 01/07/2003.

Apêndice 1

Tabela I - Temperaturas de transição de fases das misturas diesel-etanol para as sete amostras mostradas na Figura 1. Parte 2 de 2.

TTF (oC) / % vol. EtOH	Diesel 8	Diesel 9	Diesel 10	Diesel 11	Diesel 12	Diesel 13	Diesel 14
60	29,7	30,9	39,0	28,9	29,2	29,0	30,1

Procedência das amostras:

Óleo diesel amostra 8 – Adquirida em 08/08/2004 no bairro Jardim Okinawa em Paulínia /SP.

Óleo diesel amostra 9 – Adquirida em 08/08/2004 em Barão Geraldo – Campinas/SP.

Óleo diesel amostra 10 – Adquirida em 11/08/2004 no Centro de Ribeirão Preto/SP.

Óleo diesel amostra 11 – Adquirida em 08/08/2004 em Barão Geraldo – Campinas/SP.

Óleo diesel amostra 12 – Adquirida em 16/08/2004 no bairro Guanabara em Campinas/SP.

Óleo diesel amostra 13 – Adquirida em 16/08/2004 no Centro de Campinas/ SP.

Óleo diesel amostra 14 –Adquirida em 16/08/2004 no bairro N. S. Auxiliadora em Campinas/SP.

Apêndice 2

Tabela II – Variáveis das 14 amostras de óleos usadas na elaboração da regressão multivariada. Parte 1 de 2.

Amostra / Propriedade	Diesel 1	Diesel 2	Diesel 3	Diesel 4	Diesel 5	Diesel 6	Diesel 7
T_{sup} (°C)	36,8	40,5	38,8	32,2	45,6	40,6	28,7
$d_{25}^{\circ}{}_{C}$ (g/cm^3)	0,85509	0,85587	0,85615	0,84776	0,86504	0,85847	0,84770
$\eta_{25}^{\circ}{}_{C}$ (cP)	4,41	4,59	4,62	3,61	5,42	4,36	3,13
C (%)	86,41	86,06	86,24	86,14	86,69	86,66	86,02
H (%)	13,60	13,61	13,57	13,72	13,40	13,46	13,54
N (%)	0,36	0,37	0,37	0,35	0,37	0,39	0,40
T_{15} (°C)	210,4	215,0	220,9	194,5	230,5	217,2	189,2
T_{30} (°C)	253,4	254,7	259,6	242,4	264,0	250,8	230,2
T_{50} (°C)	288,4	289,9	289,8	277,5	293,5	286,5	267,2
T_{75} (°C)	336,1	339,8	339,7	324,9	340,3	333,8	314,1
T_{90} (°C)	379,3	382,1	383,7	370,0	382,9	376,5	359,6

Os parâmetros T_{15}, T_{30}, T_{50}, T_{75} e T_{90} representam, respectivamente, as temperaturas correspondentes à destilação de 15, 30, 50, 75 e 90% da amostra do produto (apêndice 4).

As demais propriedades são explicadas na parte experimental. As relações *C/H*, obtidas por análise elementar, são mostradas no apêndice 5.

Apêndice 2

Tabela II – Variáveis das 14 amostras de óleos usadas na elaboração da regressão multivariada. Parte 2 de 2.

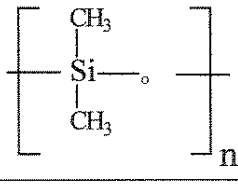
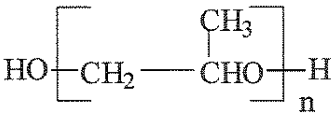
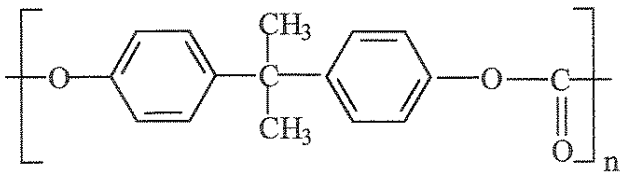
Amostra / Propriedade	Diesel 8	Diesel 9	Diesel 10	Diesel 11	Diesel 12	Diesel 13	Diesel 14
T_{sup} (°C)	29,7	30,9	39,0	28,9	29,2	29,0	30,1
$d_{25}{}^{o}{}_{C}$ (g/cm^3)	0,84703	0,84757	0,85412	0,84776	0,84522	0,84764	0,84420
$\eta_{25}{}^{o}{}_{C}$ (cP)	3,17	3,31	4,13	3,14	3,07	3,14	3,08
C (%)	85,21	85,32	85,60	85,37	85,42	85,68	85,59
H (%)	13,43	13,25	13,40	13,70	13,61	13,30	13,54
N (%)	0,28	0,71	0,37	0,46	0,29	0,47	0,42
T_{15} (°C)	193,3	199,0	204,4	197,7	194,7	198,2	188,6
T_{30} (°C)	232,7	236,9	244,4	233,0	226,7	231,2	225,3
T_{50} (°C)	269,2	267,8	285,2	267,8	264,4	266,0	263,9
T_{75} (°C)	317,6	311,7	341,2	314,1	314,0	313,4	316,3
T_{90} (°C)	367,9	357,2	385,2	361,4	360,9	361,6	364,5

Os parâmetros T_{15}, T_{30}, T_{50}, T_{75} e T_{90} representam, respectivamente, as temperaturas correspondentes à destilação de 15, 30, 50, 75 e 90% da amostra do produto (apêndice 4).

As demais propriedades são explicadas na parte experimental. As relações *C/H*, obtidas por análise elementar, são mostradas no apêndice 5.

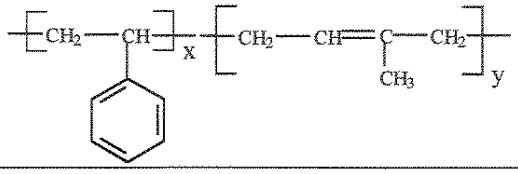
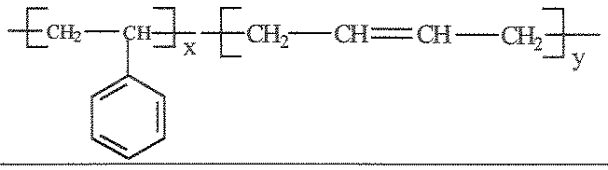
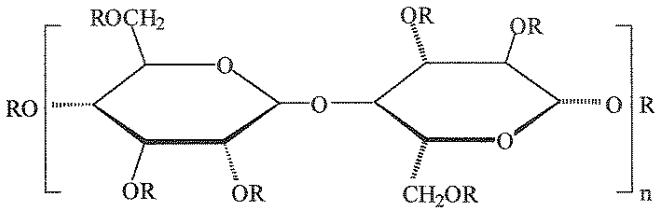
Apêndice 3

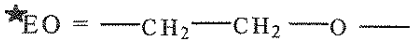
Tabela III - Aditivos inicialmente testados na busca daqueles que melhor compatibilizassem as misturas diesel-etanol, suas TTF[s], estruturas, massas molares (MM)(g/mol) e procedências. Parte 1 de 3.

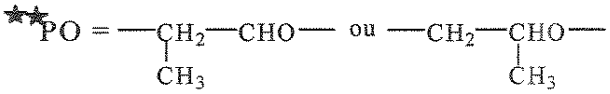
Aditivo (nome comercial)	TTF* (°C)	Fórmula estrutural
SURFATANTES		
BRIJ 30 (polioxietileno 4 lauril éter) MM = 362; Aldrich	30,3	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$
BRIJ 35 (polioxietileno 23 lauril éter) MM = 1198; Aldrich	50,7	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$
RENEX 40 (Nonilfeniletoxilado 4) MM = 396; Oxiteno	20,9	$H_3C-(CH_2)_8-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2O)_4-H$
RENEX 150 (Nonilfeniletoxilado 15) MM = 880; Oxiteno	32,2	$H_3C-(CH_2)_8-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2O)_{15}-H$
Deoxicolato de sódio MM = 415; Sigma	66,3	$C_{24}H_{39}O_4Na$
Sinperonic PE/L 31 MM = 1100; ICI Surfactants	32,6	$(EO)^*(PO)_{18}{}^{**}(EO)$
POLÍMEROS		
Poli (dimetilsiloxano) MM = 95000; Aldrich	25,5	
Polipropileno glicol (polioxipropileno) MM = 2000; Aldrich	17,8	
Poli (bisfenol A carbonato) MM = 64000; Aldrich	Não dissol-veu	

Apêndice 3

Tabela III - Aditivos inicialmente testados na busca daqueles que melhor compatibilizassem as misturas diesel-etanol, suas TTF[s], estruturas, massas molares (MM)(g/mol) e procedências. Parte 2 de 3.

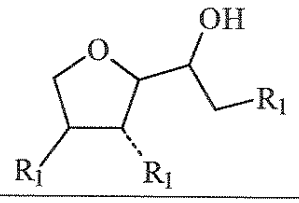
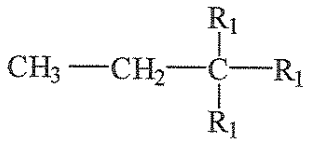
Aditivo (nome comercial)	TTF* (°C)	Fórmula estrutural
Poliestireno-bloco-poliisopreno Aldrich	Não dissol-veu	
Poliestireno-bloco-polibutadieno Aldrich	Não dissol-veu	
2 – Hidroxil celulose MM = 90000; Aldrich	36,1	
Copolímero bloco (EO)(PO)(EO): P-103 MM = 4650; ICI Surfactants	53,7	$(EO)_{17}(PO)_{62}(EO)_{17}$
Copolímero bloco (EO)(PO)(EO): F-108 MM = 14000; ICI surfactants	85,0	$(EO)_{127}(PO)_{50}(EO)_{127}$
Teratane2000 polieter glicol (politetrahidrofurano) MM = 2000; Aldrich	28,8	$H\,[OCH_2CH_2CH_2CH_2]_n\,OH$

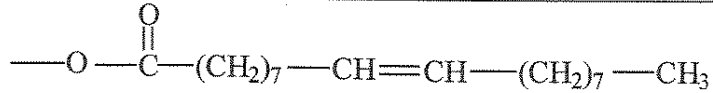
*EO = 

**PO = 

Apêndice 3

Tabela III - Aditivos inicialmente testados na busca daqueles que melhor compatibilizassem as misturas diesel-etanol, suas TTF[s], estruturas, massas molares (MM)(g/mol) e procedências. Parte 3 de 3.

Aditivo (nome comercial)	TTF* (°C)	Fórmula estrutural
ÁCIDOS ORGÂNICOS E FENÓIS		
Ácido caprílico (ou ácido octanóico) MM = 144; BDH	13,5	$CH_3(CH_2)_6CO_2H$
p-Hidroxibenzoato de butila (butil paraben) MM = 194; Sigma	14,0	$CH_3(CH_2)_3CO_2(C_6H_4)OH$
ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEOS VEGETAIS		
Oleato de isobutila MM = 296; Dhaymer's	23,1	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2CH_2CH(CH_3)_2$
Oleato de octila MM = 382; Dhaymer's	24,8	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2(CH_2)_7CH_3$
Trioleato de sorbitol (Span 85) MM = 956; Dhaymer's	23,3	
Trioleato de trimetilol propano MM = 926; Dhaymer's	25,3	
Dioleato de Polietilenoglicol MM = 606; Dhaymer's	23,6	$R_1(OCH_2CH_2)_nR_1$

$R_1 =$ 

*1 - Todos os aditivos foram testados na proporção de 2%, em massa.
2 - As TTF[s] dos ésteres (parte 3) foram obtidas de misturas diesel (amostra 3) e 20% v/v de etanol. Sem aditivo a TTF desta mistura é igual a 27,9°C.
3 – As TTF[s] dos demais aditivos (partes 1 e 2) referem-se a misturas com diesel amostra 2. Sem aditivo a TTF desta mistura é igual a 27,8°C.

Apêndice 4

Curvas de destilação

O ensaio de destilação propicia uma medida, em termos de volatilidade, das proporções relativas dos hidrocarbonetos componentes de um óleo diesel. Os intervalos das temperaturas de ebulições dão informações sobre a composição, as propriedades e o comportamento do combustível durante seu armazenamento e uso e é de grande utilidade para prever o desempenho do diesel no motor. A volatilidade é a maior determinante da tendência de uma mistura de hidrocarbonetos produzir vapores potencialmente explosivos.

A curva de destilação do óleo diesel caracteriza-se por um conjunto de temperaturas de ebulição que correspondem às temperaturas de evaporação das diversas substâncias nele presentes. Assim, cada amostra do óleo destila em uma faixa de temperatura cujos pontos extremos são denominados de ponto inicial e final de ebulição. Plotados em gráficos, normalmente em base volumétrica, este conjunto de dados compõem o que denominamos de curva de destilação do produto. Esta curva varia entre:

- a temperatura correspondente ao aparecimento da primeira gota do condensado, que é chamada de ponto inicial de ebulição e,
- a maior temperatura observada durante a destilação, que é chamada de ponto final de ebulição.

Pode-se classificar as diferentes substâncias que fazem parte da destilação do diesel, como sendo de uma das seguintes frações:

- leves: variam entre 0 e 20%, em volume, do produto condensado. São as substâncias mais voláteis e as principais responsáveis pela partida do motor,

➢ médias: são aquelas moderadamente voláteis, constituindo a porcentagem que vai de 20% até cerca de 80% em volume do produto. Esta parte é a principal responsável pelo aquecimento do motor,

➢ pesadas: destilam-se nas maiores temperaturas, constituindo a fração destilada restante que vai de 80 a 100% do produto. É a parte responsável pela economia de combustível, pois é a de maior conteúdo energético.

Essas análises visam controlar a relação entre o teor de frações leves e pesadas no óleo com o objetivo de se assegurar bom desempenho motor. Um bom combustível deve ser bem balanceado em componentes leves e pesados. As temperaturas de destilação de 10, 50 e 90% do produto evaporado permitem avaliar esse balanceamento.

A temperatura do ponto onde 50% do produto é evaporado, conhecida como ponto médio da ebulição é tomada usualmente como indicação geral das características de destilação do combustível. A Figura **IV.1 a** mostra um perfil de destilação característico apresentado pelas amostras de óleo diesel usadas neste trabalho. A adição de etanol ao óleo diesel muda as propriedades da mistura, como combustível, conforme já discutido e essas mudanças são refletidas nas alterações apresentadas na curva de destilação e especialmente na fração de substâncias leves que correspondem aos 20% iniciais do volume recuperado conforme pode ser visto na Figura **IV.1 b.**

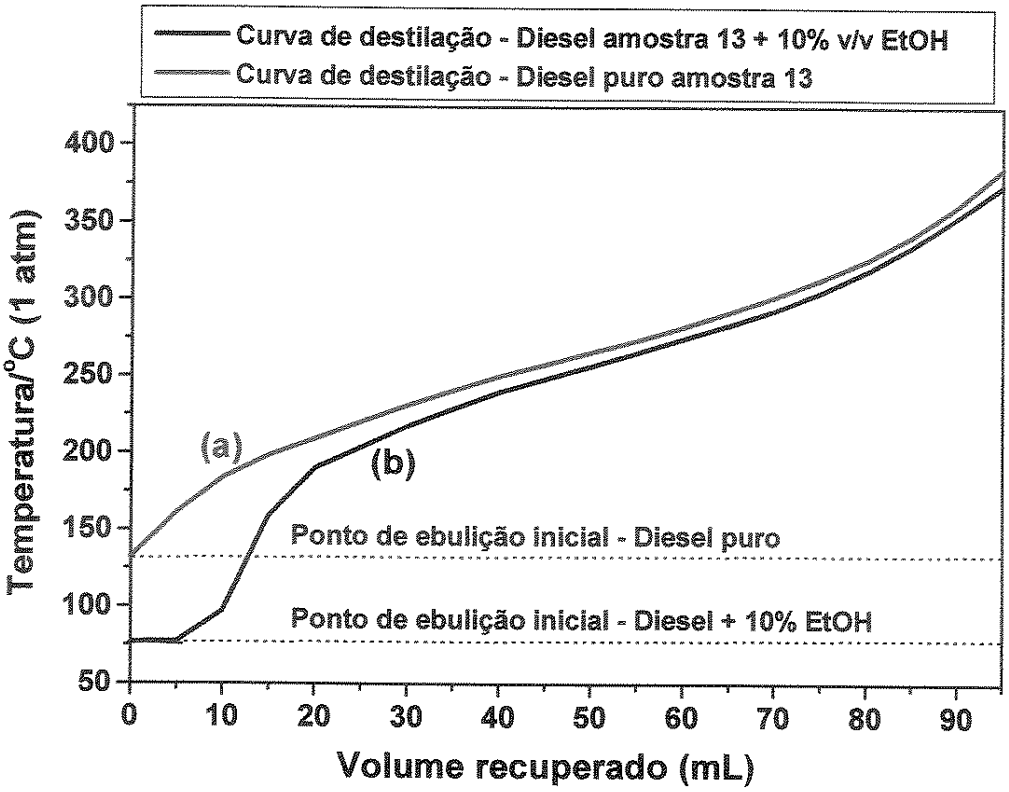


Figura IV.1 – Curva de destilação do diesel (amostra 13): **(a)** Diesel puro e **(b)** Mistura diesel + 10% v/v EtOH

As temperaturas de destilação das 14 amostras estudadas estão relacionadas na Tabela IV.1

Apêndice 4

Tabela IV. 1 - Temperaturas de destilação, à pressão de 1 atm, das amostras de óleos diesel-usadas nesta tese. Parte 1/2.

T(oC) / Vol dest (mL)	Diesel 1	Diesel 2	Diesel 3	Diesel 4	Diesel 5	Diesel 6	Diesel 7
0*	117,5	123,8	109,3	109,5	141,4	143,9	133,1
5	153,1	165,8	149,9	140,1	187,3	178,5	159,4
10	185,9	192,6	192,4	169,7	217,6	201,2	176,0
15	210,4	215,0	220,9	194,5	230,5	217,2	189,2
20	229,4	230,5	235,6	213,7	244,2	230,6	204,0
25	242,4	242,3	251,0	228,6	256,0	240,8	218,4
30	253,4	254,7	259,6	242,4	264,0	250,8	230,2
35	262,4	263,7	266,7	251,6	270,7	260,3	240,6
40	271,2	272,4	274,6	261,3	277,8	268,1	249,8
45	279,4	281,2	281,7	269,6	285,8	277,3	259,1
50	288,4	289,9	289,8	277,5	293,5	286,5	267,2
55	296,9	299,2	298,5	285,9	302,0	294,3	275,7
60	306,3	308,8	307,0	294,0	310,5	304,0	284,6
65	315,5	318,5	317,7	304,1	319,8	313,5	293,8
70	325,2	328,6	328,0	314,1	329,1	323,2	303,6
75	336,1	339,8	339,7	324,9	340,3	333,8	314,1
80	348,3	352,7	353,2	337,6	353,0	346,2	326,6
85	362,1	366,4	367,4	353,0	366,9	360,0	341,0
90	379,3	382,1	383,7	370,0	382,9	376,5	359,6
91	382,9	385,3	387,3	374,0	386,2	380,3	363,4
95	—	—	—	—	—	—	—

*Os valores de volume igual a zero se referem ao ponto inicial de ebulição da amostra.

Apêndice 4

Tabela IV. 1 - Temperaturas de destilação, à pressão de 1 atm, das amostras de óleos diesel-usadas nesta tese. Parte 2/2.

T(oC) / Vol dest (mL)	Diesel 8	Diesel 9	Diesel 10	Diesel 11	Diesel 12	Diesel 13	Diesel 14
0*	133,9	136,9	130,6	133,5	134,3	132,5	140,5
5	161,2	164,2	162,4	164,0	162,6	161,7	163,7
10	179,8	183,3	186,6	183,5	183,2	184,0	179,2
15	193,3	199,0	204,4	197,7	194,7	198,4	188,6
20	206,4	214,3	220,4	209,7	203,7	209,0	198,3
25	220,3	227,5	232,0	221,0	214,8	220,2	210,9
30	232,7	236,9	244,4	233,0	226,7	231,2	225,3
35	242,9	245,4	257,2	242,2	237,1	240,9	235,4
40	252,6	253,7	265,9	250,8	245,6	250,1	245,4
45	261,1	260,6	275,8	259,8	256,0	258,1	255,2
50	269,2	267,8	285,2	267,8	264,4	266,0	263,9
55	277,2	274,9	295,2	275,7	273,1	273,9	273,5
60	286,1	283,0	305,5	284,8	281,9	282,3	282,9
65	295,9	291,3	316,3	293,3	391,8	292,2	293,2
70	306,4	300,8	328,1	303,1	302,5	302,2	304,1
75	317,6	311,7	341,2	314,1	314,0	313,4	316,3
80	330,8	323,7	355,0	326,7	326,5	326,2	329,2
85	346,8	338,5	369,9	341,3	341,6	341,8	344,8
90	367,9	357,2	385,2	361,4	360,9	361,6	364,5
91	372,5	361,3	—	—	—	—	—
95	—	—	396,4	387,0	383,8	386,0	389,1

*Os valores de volume igual a zero se referem ao ponto inicial de ebulição da amostra.

Apêndice 5

Análise elementar

A distribuição dos hidrocarbonetos no diesel em diferentes categorias (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) afeta as propriedades do combustível. A estrutura molecular de cada um desses hidrocarbonetos e particularmente a razão carbono/hidrogênio (*C/H*) influenciam a combustão e têm importante papel na formação dos particulados liberados na exaustão[1]. Predominância de um ou outro tipo de hidrocarboneto depende do petróleo que lhe deu origem e do processo utilizado no refino deste. Diferentes proporções relativas dessas classes de hidrocarbonetos são um dos fatores que fazem um óleo diesel diferente do outro. Desse modo, a relação *C/H* é variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos.

As relações carbono/hidrogênio, determinadas por análise elementar, para as 14 amostras de óleo diesel estudadas, são mostradas na Tabela V.1.

Comparação entre os resultados médios apresentados pelas amostras de óleo diesel nacional e o US-2D - óleo diesel comercial americano - além de gasolina pode ser vista na Tabela V.2. As relações *C/H* para os óleos diesel combustíveis mostram intervalo mais estreito para o diesel nacional indicando sua tendência a ter maior fração de aromáticos (óleo mais pesado).

Tabela V.1– Relações carbono/hidrogênio (Rel. *C/H*) obtidas por análise elementar para as 14 amostras de óleo diesel utilizadas neste trabalho.

Amostra	Diesel 1	Diesel 2	Diesel 3	Diesel 4	Diesel 5	Diesel 6	Diesel 7
Rel. *C/H*	6,35	6,32	6,36	6,28	6,47	6,44	6,35
Amostra	Diesel 8	Diesel 9	Diesel 10	Diesel 11	Diesel 12	Diesel 13	Diesel 14
Rel. *C/H*	6,34	6,44	6,39	6,39	6,28	6,44	6,30

Tabela V.2 – Resultados comparativos de análise elementar para alguns combustíveis.

Combustível	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Relação *C/H*
Nossas amostras	85 – 87	13 – 14	6,3 – 6,5
Diesel US-2D	84 – 87[2]	13 – 16[2]	5,3 – 6,7
Gasolina	85 – 88[2]	12 – 15[2]	5,6 – 7,3

Referências bibliográficas

1 – Braun, S.; Appel, L. G.; Schmal, M. "A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras". *Quím. Nova* 27,472,**2003**.

2 – Alternative fuels properties comparison. General table of fuel properties energy efficiency and renewable energy (EERE) – US Department of Energy. www.eere.energy.gov/afdc/pdfs/fueltable.pdf , acessado em 28/02/2005.