

Obtenção e Uso de Microemulsões Combustíveis de Óleo de Babaçu (*Orbignya phalerata*) em Motor do Ciclo Diesel

Cássio da Silva Dias¹; Hilton Costa Louzeiro²; Fernando Carvalho Silva³; Adeilton Pereira Maciel³

¹Departamento de Ensino Superior e Tecnologia, IFMA

²Coordenação de Ciências Naturais, UFMA

³Departamento de Química, UFMA

e-mail: cassiodias@ifma.edu.br

Submetido em 05/09/2013; Versão revisada em 23/12/2013; Aceito em 01/02/2014

RESUMO

A utilização de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel é dificultada, visto que sua elevada viscosidade reduz o tempo de vida útil do motor; porém, a obtenção de microemulsões constitui-se em uma boa alternativa para a redução da viscosidade dos óleos vegetais. Este trabalho teve como foco obter um combustível microemulsionado a base de óleo vegetal para uso em motores. O sistema microemulsionado obtido, com propriedades mais próximas do diesel foi testado puro, assim como misturado ao óleo diesel, em um motor, avaliando o consumo e as emissões de CO, CO₂ e NO_x.

Palavras-chave: óleos vegetais, viscosidade, microemulsões.

ABSTRACT

The use of fresh vegetable oils in diesel engines is complicated since its high viscosity shortens the engine's life; however the obtaining of microemulsions creates a good alternative for reducing the viscosity of the vegetable oil. This paper focuses on obtaining a microemulsion fuel due to vegetable oil's based for engines' usage. The microemulsion system obtained with properties closer to diesel was tested with pure vegetable oil and also mixed with diesel oil in an engine, for evaluation consumption and emissions of NO_x, CO, CO₂.

Keywords: vegetable oils, viscosity, microemulsions.

INTRODUÇÃO

A utilização de derivados da biomassa como combustível, tem sido ultimamente uma das principais alternativas para substituição dos derivados do petróleo. De acordo com os resultados expostos na literatura científica, a utilização de óleos vegetais para fins combustíveis tem-se intensificado cada vez mais, porém, a sua utilização na forma "*in natura*" em motores do ciclo diesel tem suas limitações, visto que sua elevada viscosidade pode ocasionar a formação de gomas e entupimento dos bicos injetores, reduzindo dessa forma o tempo de vida útil do motor e onerando os custos de manutenção. Uma das vantagens do uso dos biocombustíveis é a significativa diminuição da carga poluente lançada na atmosfera, além de considerar que os combustíveis fósseis são oriundos de fontes não

renováveis (DANTAS *et al.*, 2001, FERNANDO E HANNA, 2004; LIF e HOLMBERG, 2006; AGARWAL *et al.*, 2008).

A transesterificação é um dos métodos mais utilizados nos últimos anos, na tentativa de diminuir a viscosidade dos óleos vegetais para utilização em motores de ciclo diesel. No entanto, um processo ainda mais simples se dá através da mistura de um componente oleoso com um álcool de cadeia curta (co-tensoativo) e um de cadeia média (tensoativo), com formação de um sistema microemulsionado de gotículas com tamanho médio menor que 1µm, cuja viscosidade pode ser até 10 vezes menor que a do óleo vegetal (CUNHA Jr *et al.*, 2003; LIM *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2008 ; LIF *et al.*, 2010). Microemulsões (MEs) são sistemas termodinamicamente estáveis, formados por dois líquidos imiscíveis, geralmente óleo e água, estabilizado

por um filme de compostos tensoativos, que torna o sistema final transparente e com estabilidade termodinâmica (MENDONÇA *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2004; BOONME *et al.*, 2006).

Ultimamente vários pesquisadores têm testado MEs como combustíveis em motores do ciclo diesel. Qi *et al.* (2009) utilizaram microemulsão (ME) de biodiesel metílico de soja, em um motor de ignição por compressão. Os resultados indicaram um menor consumo em relação ao biodiesel, além de redução nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x). Chandra e Kumar (2007) preparam e testaram MEs de óleo diesel. Os resultados mostraram que as propriedades dos sistemas foram compatíveis com o óleo diesel, indicando a possibilidade de uso em motores.

Neste trabalho as MEs foram formuladas partir do óleo de babaçu, extraído das amêndoas contidas nos frutos da palmeira de babaçu encontrada em localidades do Estado do Maranhão, álcool hidratado e óleo fúsel (resíduo da produção de cachaça) para serem usadas puras e também como aditivo no diesel B5, em motores de ignição por compressão, visando também à substituição do diesel utilizado nos geradores, responsáveis pelo fornecimento de energia nas localidades remotas do estado do Maranhão, uma vez que os componentes do sistema microemulsionado são encontrados nessas localidades.

MATERIAS E MÉTODOS

O óleo de babaçu degomado utilizado neste trabalho foi adquirido da Empresa Oleaginosas Maranhenses S.A. (OLEAMA). Na primeira etapa conservou-se o óleo em um forno estufa (FANEN) por um período de 4 horas a temperatura de 110 °C para retirada de umidade. Com o óleo de babaçu à temperatura ambiente, realizou-se os ensaios físico-químicos de caracterização, seguindo a metodologia recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

Os ensaios realizados foram índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de iodo, determinou-se também a massa específica a 20° e a viscosidade cinemática a 40 °C.

Para verificar em que condições experimentais as MEs existem, construiu-se um diagrama de fases pseudoternário com óleo de babaçu degomado, álcool combustível, adquirido junto a um posto de revenda de combustível PETROBRÁS, no Estado do Maranhão e óleo fúsel concedido pela Empresa CLEALCO AÇÚCAR E ÁLCOOL S.A. localizada no Estado de São Paulo. As MEs foram obtidas a partir de uma emulsão de óleo de babaçu degomado e álcool combustível, titulada com o óleo fúsel até a clarificação do sistema, ponto que indica a formação de uma microemulsão (ME) (MITRA *et al.*, 2006). No diagrama selecionou-se três sistemas microemulsionados com maior proporção em óleo vegetal, para a realização dos ensaios de densidade (ASTM D 4052), viscosidade cinemática (ASTM D 445) e ponto de fulgor (ASTM D 93) (ANP, 2012).

A partir dos ensaios escolheu-se o sistema com características mais próximas do diesel, para uso em um motor diesel (YANMAR). O consumo em litros/hora foi medido com auxílio de uma proveta de 100 ml adaptada a mangueira de combustível do motor. As emissões gasosas foram avaliadas introduzindo a sonda de um analisador de gases (TEG-GA 12), em um sistema construído em PVC de 10 cm x 25 cm, para receber os gases, o qual foi adaptado ao escapamento do motor.

Na avaliação das emissões realizou-se as medidas de concentração dos gases num intervalo de tempo de 30 segundos, calibrado inicialmente o analisador a temperatura ambiente em um local com distância aproximada de 15 metros do motor a temperatura ambiente, cujos gases apresentaram concentrações de 20,95% de O₂, 0 ppm de CO, 0,00 % de CO₂ e 0 ppm de NO_x. Além de ME pura, usou-se também no motor diesel puro (1800 ppm de S) e diesel B5 aditivado com ME nas proporções de 5% (M5B5), 10% (M10B5), 20% (M20B5) e 30% (M30B5).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios físico-químicos determinados para o óleo de babaçu, pelo método Adolfo Lutz (2008), encontraram-se todos dentro dos limites estabelecidos pela Codex Alimentarius (1999), vide Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização físico-química do óleo de babaçu degomado

Parâmetros físico-químicos	Óleo de babaçu degomado	Limite CODEX STAN 210
Índice de acidez (mg KOH . g ⁻¹)	0,2008	0,6
Índice de peróxido (meq . Kg ⁻¹)	8,456	Máximo 10
Índice de saponificação mg KOH . g ⁻¹	249,98	245 - 256
Índice de iodo (Wijs) (g I ₂ /100 g)	17,22	10 - 18
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² . s ⁻¹)	29,18	-
Massa específica a 20°C (kg . m ⁻³)	921,3	914 - 917

Tabela 2. Valores de densidade e viscosidade cinemática das MEs

Sistemas	Componentes das microemulsões			Ensaio físico-químico			
	Óleo de babaçu % (m/m)	Álcool combustível % (m/m)	Óleo fúsel % (m/m)	Massa específica a 20 °C (Kg . m ⁻³)	Limite ANP (Kg . m ⁻³)	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	Limite ANP (mm ² .s ⁻¹)
ME ₁ [*]	90	7	3	909,9		16,88	
ME ₂ [*]	75	12,5	12,5	896,2	850 - 900	9,75	3,0 a 6,0
ME ₃ [*]	60	20	20	881,3		6,55	

* microemulsão de óleo de babaçu, álcool combustível e óleo fúsel.

No Brasil não existe órgãos que regulamentam o padrão de qualidade dos óleos vegetais para fins combustíveis, porém, sabe-se que a determinação dos parâmetros de qualidade são de suma importância para obtenção de biocombustíveis, sendo muito comum utilizar as mesmas normas recomendadas pela ANVISA, como por exemplo, a Codex Alimentarius – FAO/OMS. Todos os ensaios realizados mostram que o óleo de babaçu degomado está em boas condições de uso, podendo ser utilizado na obtenção de MEs combustíveis, dentre outras aplicações.

Na obtenção do diagrama de fases, as emulsões de óleo de babaçu e álcool combustível, foram tituladas com óleo fúsel. As titulações foram cessadas no momento em que se observava a mudança do aspecto leitoso (emulsão) para um aspecto clarificado (microemulsão), vide Figura 1.

O diagrama de fases pseudoternário (Figura 2), mostra uma região heterogênea com formulações que ocorrem como sistemas instáveis, apresentando duas fases; uma de imiscibilidade visível e, outra homogênea, região de Mes.

No diagrama de fases, observa-se que o tensoativo (óleo fúsel) apresentou maior afinidade pela fase oleosa. Para maiores proporções de óleo de babaçu o

Figura 1. Emulsão (a) e microemulsão (b)



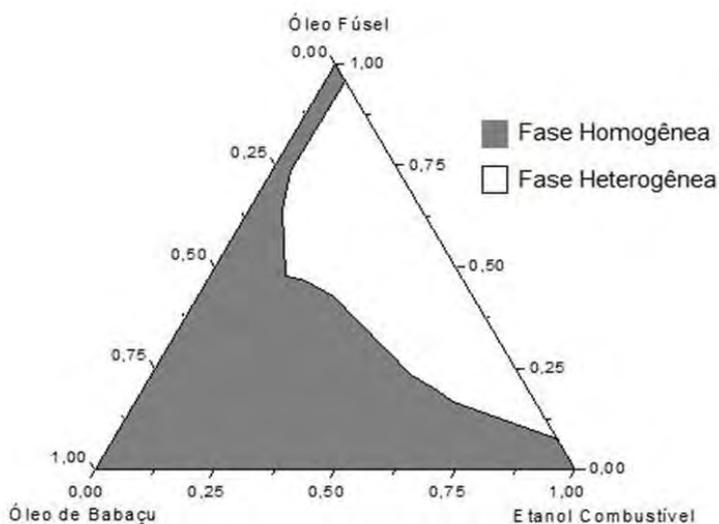
nas MEs são requeridas menores quantidades de tensoativo, que adicionado à mistura heterogênea age diminuindo a tensão interfacial que existe entre a fase oleosa e aquosa (álcool hidratado), favorecendo a estabilização

do sistema (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Os ensaios físico-químicos com as MEs (Tabela 2), mostram que o sistema ME₃ foi o que apresentou resultados mais próximos dos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012) sendo, portanto, escolhido para testes no motor do ciclo diesel.

Os baixos valores de viscosidade das MEs em comparação à viscosidade do óleo de babaçu (29,18 mm² . s⁻¹), mostram a eficiência que a ME têm de reduzir a viscosidade do óleo vegetal. O ponto de fulgor determinado para as microemulsões (26 °C) apresentou-se baixo em relação ao limite máximo estabelecido pela ANP (100 °C), justificado pela presença do álcool utilizado na obtenção dos sistemas microemulsionados; isso requer maior cuidado no armazenamento da ME, porém, pode facilitar a partida do motor a frio.

Na mistura do diesel B5 com 5% ME (M5B5) houve leve redução no consumo em relação ao diesel B5, vide Figura 3. O diesel B5 com 10% de ME (M10B5) apresentou uma redução mais significativa no consumo de combustível, que deve estar relacionado melhor razão combustível/oxigênio nessa mistura, o que melhora também a sua combustão. A ME teve maior consumo em relação ao diesel puro, isso se deve ao fato de que os combustíveis a base de óleos vegetais, apresentam

Figura 2. Diagrama de fases pseudoternário



menor poder calorífico em relação ao diesel (AGARVAL *et al.*, 2008).

A partir dos valores das emissões de monóxido de carbono (CO) ilustrados na Figura 4, observa-se que as misturas de diesel B5 com ME, nas proporções de 20% de ME (M20B5), 30% de ME (M30B5) e ME pura, apresentaram níveis de emissões maiores que o diesel puro. Esse resultado indica que a razão combustível/oxigênio não foi adequada para a queima, assim como para o consumo, que pode ser influenciado pelo menor poder calorífico, à medida que aumenta a quantidade do biocombustível nas misturas, ocasionando uma mistura pobre em O₂ na câmara de combustão, o que favorece uma combustão incompleta, e eleva consideravelmente o nível de emissão de CO. O B5 e as misturas nas proporções de 5% de ME (M5B5) e 10% de ME (M10B5) apresentaram níveis de emissões de CO, inferiores ao diesel puro.

Diante dos valores das emissões de dióxido de

Figura 4. Emissões de CO para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro

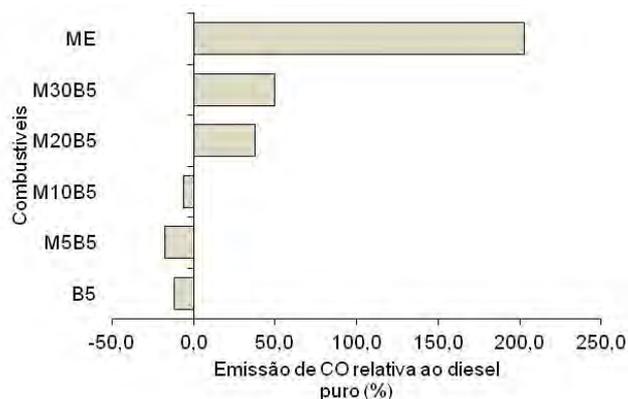
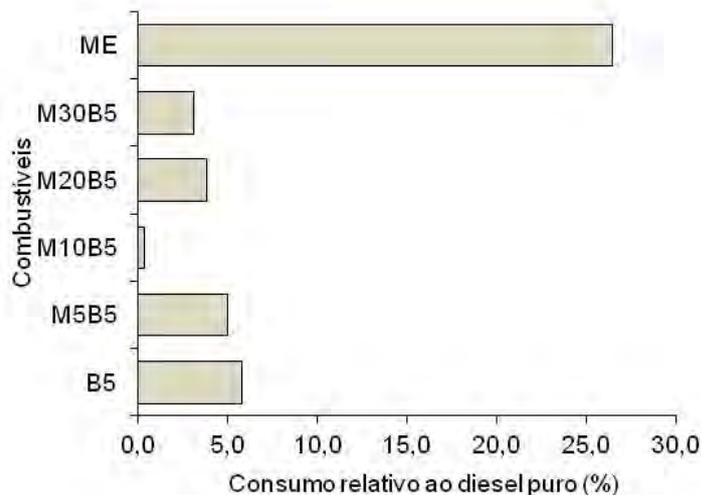


Figura 3. Consumo de B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro

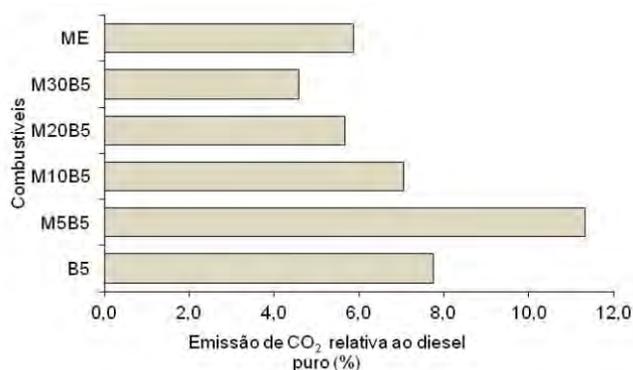


carbono (CO₂) (Figura 5), verifica-se que a emissão de CO₂ diminui em relação ao diesel B5, a partir da adição de 10% de ME ao diesel B5 (M10B5), embora apresente um aumento significativo na mistura M5B5 e voltando a apresentar um ligeiro aumento na ME pura, assim como na variação da emissão de CO (Figura 4).

Porém, os níveis de emissões de CO₂ foram todos maiores que o diesel puro por apresentar maior teor de oxigênio, favorecendo uma combustão melhorada, porém vale ressaltar que a razão combustível/oxigênio ainda foi baixa, devido à elevada emissão de CO.

As emissões de NO_x foram superiores para o diesel B5, diesel B5 com 5% de ME (M5B5) e diesel B5 com 10 de ME (M10B5) em relação ao diesel puro e inferiores para o diesel B5 com 20% de ME (M20B5), diesel B5 com 30% de ME (M30B5) e ME pura, vide Figura 6. A adição de ME ao diesel contribui significativamente para redução das emissões dos NO_x, a maior redução em relação ao diesel puro, foi observada para a ME pura e apenas a

Figura 5. Emissões de CO₂ para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro



mistura M5B5 apresentou nível de emissão maior que o diesel B5 comercializado atualmente. Sendo assim, o uso desses sistemas microemulsionados como combustível é ambientalmente viável, pois minimizam as emissões de gases tóxicos lançados na atmosfera.

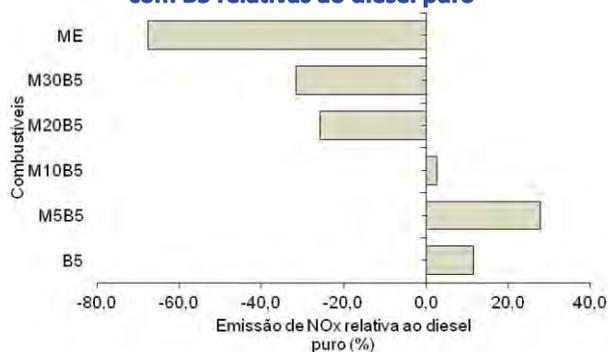
CONCLUSÃO

A obtenção de microemulsões a partir do óleo de babaçu, álcool combustível e óleo fúsel ocasiona significativa redução da viscosidade do óleo vegetal, constituindo-se em alternativa para substituição total ou parcial do óleo diesel como combustível, a partir de recursos encontrados em localidades remotas dos estados do nordeste brasileiro.

Através dos combustíveis testados no motor observou-se que os maiores consumos foram para a microemulsão (ME) pura e diesel B5 em relação ao diesel puro. As emissões dos gases produzidos pelo motor do ciclo diesel na queima da ME apresentaram menores concentrações de CO₂ em relação ao diesel puro, para o diesel B5 e diesel B5 com 10% de ME (M10B5), e maiores concentrações para o diesel B5 com 20% de ME (M20B5) e diesel B5 com 30% de ME (M30B5). As emissões de CO foram maiores para ME, diesel B5 com 20% de ME (M20B5) e diesel B5 com 30% de ME (M30B5) e inferiores para as demais misturas comparadas ao diesel puro. Ocorreu também uma significativa redução nas emissões de NO_x para a ME pura, diesel B5 com 20% de ME (M20B5) e diesel B5 com 30% de ME (M30B5), com emissão para o diesel B5 com 10% de ME (M10B5) um pouco maior que a do diesel puro, porém menor que o diesel B5 que é comercializado atualmente.

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

Figura 6. Emissões de NO_x para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro



REFERÊNCIAS

- Agarwal D, Kumar L, Agarwal AK. Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine. *Renewable energy*, 2008; 33: 1147-1156.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Brasil). Resolução nº 14, de 11.05.2012 – *Diário Oficial da União*: 18. Mai., 2012.
- Boonme P, Krauel K, Graf A, Rades, T, Varaporn BJ. Characterization of Microemulsion Structures in the Pseudoternary Phase Diagram of Isopropyl Palmitate/Water/Brij 97:1-Butanol. *AAPS PharmSciTech*, 2006; 7(2): E99-E104.
- Chandra R, Kumar R. Fuel properties of some stable alcohol-diesel microemulsions for their use in compression ignition engines. *Energy & Fuels*, 2007; 21: 3410–3414.
- Codex Alimentarius. Codex standard for named vegetable oils, Named Vegetable Oils. *CODEX STAN-210*, 1999 (revision 2009); 01-16.
- Cunha AS Jr, Fialho SL, Carneiro LB, Oréfica F. Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica. *Arq Bras Oftalmol*, 2003; 66: 385-391.
- Dantas TNC, Silva AC, Neto AAD. New microemulsion systems using diesel and vegetable oils. *Fuel*, 2001; 80: 75-81.
- Fernando S, Hanna M. Development of a Novel Biofuel Blend Using Ethanol-Biodiesel-Diesel Microemulsions: EB-Diesel. *Energy & Fuels*, 2004; 18: 1695-1703.
- Fu C, Zhou H, Wu H, Chen J, Kuang Y. Research on electrochemical properties of nonaqueous ionic liquid microemulsions. *Colloid Polym Science*, 2008; 286: 1499–1504.
- Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª ed. São Paulo; *Instituto Adolfo Lutz*, 2008; 1-1020.
- Lif A, Holmberg K. Water-in-diesel emulsions and related systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006; 123: 231-239.
- Lif A, Starka M, Nydéna M, Holmberg K. Fuel emulsions and microemulsions based on Fischer–Tropsch diesel. *Rev. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010; 354: 91-98.
- Lim TH, Tham MP, Liu Z, Hong L, Guo B. Nano-structured proton exchange membranes molded by polymerizing bi-continuous microemulsion. *Journal of Membrane Science*, 2007; 290: 146–152.
- Mendonça CRB, Bica CID, Piatnicki CMS. Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003; 14(4): 628-636.
- Mitra RK, Paul BK, Moulik SP. Phase behavior, interfacial composition and thermodynamic properties of mixed surfactant (CTAB and Brij-58) derived w/o microemulsion with 1-butanol and 1-pentanol as cosurfactants and n-heptane and n-decane as oils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006; 300: 755-764.
- Oliveira AG, Scarpa MV, Correa MA, Cera LFR, Formariz TP. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, 2004; 27(1): 131-138.
- Qi DH, Chen H, Matthews RD, Bian YZH. Combustion and emission characteristics of ethanol–biodiesel–watermicroemulsions used in a direct injection compression ignition engine. *Fuel*, 2009; 89: 958-964.