



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

CLARA ROSANA DA SILVA MEIRELES

## **EFEITO DA ADIÇÃO DE ETANOL AO DIESEL UTILIZANDO CO- SOLVENTES**

São Luís – MA

2015

CLARA ROSANA DA SILVA MEIRELES

## **EFEITO DA ADIÇÃO DE ETANOL AO DIESEL UTILIZANDO CO-SOLVENTES**

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do grau de Bacharel em Química.

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Alves Lacerda

São Luís - MA

2015

Meireles, Clara Rosana da Silva

Efeito da adição de etanol ao diesel utilizando co-solventes / Clara Rosana da Silva Meireles. — São Luís, 2015.

58f.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Alves Lacerda.

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Maranhão, Curso de Química, 2015.

1. Diesel 2. Etanol 3. Co-solventes 4. Microemulsão. 5.  
Especificações da ANP I. Título.

CDU 662.758.2

CLARA ROSANA DA SILVA MERELES

## **EFEITO DA ADIÇÃO DE ETANOL AO DIESEL UTILIZANDO CO-SOLVENTES**

Aprovada em:     /     /

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Alves Lacerda (Orientadora)  
DEQUI – UFMA

---

Cícero Wellington Brito Bezerra  
DEQUI – UFMA

---

Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior  
Colégio Universitário – UFMA

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela inteligência e discernimento, durante toda a realização deste trabalho e toda a minha jornada no curso de Química – Bacharelado.

Agradeço a minha família pelo apoio e incentivo.

A todos os meus amigos do curso, por sempre me ajudarem quando eu precisava e tinha dificuldades para entender alguns assuntos no decorrer das disciplinas.

Agradeço a Artur Pinheiro por sempre me ajudar em tudo que eu precisava e sempre me dar muito apoio.

Ao pessoal do LPQA por toda a ajuda na realização dos experimentos e por me ajudar a compreender muitas questões.

Ao pessoal do LAPQAP, pelo apoio técnico.

Ao coordenador do PRH, Prof. Dr. Cícero Bezerra, que teve grande importância no incentivo à continuidade do presente trabalho.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Alves Lacerda, pelo aprendizado neste trabalho.

Ao PRH, à ANP e Fundação Sôsândrade pela oportunidade de mostrar um trabalho científico e pela bolsa concedida.

*“Para ser um bom observador, é preciso ser um bom teórico.”*

**Charles Darwin**

## RESUMO

O diesel é um dos combustíveis mais importantes da matriz energética brasileira. Entretanto, sua queima provoca a emissão de gases poluentes e material particulado, causando sérios problemas ambientais. A proposta do presente trabalho é apresentar uma alternativa em que o diesel seja aditivado pelo biocombustível mais comum em nosso país: o etanol. Mas, há necessidade de outro componente. Para tanto, utilizou-se os co-solventes butan-2-ol, álcool n-amílico, isobutanol e clorofórmio em diferentes proporções. Lançou-se mão ainda do uso de surfactantes como o SDS (dodecilsulfato de sódio), CTAB (brometo hexadeciltrimetilamônio) e Triton X-100 para o preparo de microemulsões de diesel. Contudo, apenas o CTAB foi capaz de formar microemulsões. Os combustíveis formulados precisam ficar dentro das especificações da ANP, tendo que ser submetidos a análises físico-químicas, sendo elas teor de enxofre, método ABNT NBR 14533; destilação, método ABNT NBR 9619, e massa específica a 20°C, método ABNT NBR 14065. Além das análises que constam nas especificações, foi realizado o ensaio de poder calorífico inferior, método ASTM D4809-13. Todos os combustíveis testados apresentaram algum desvio na especificação, salvo a amostra de diesel S-500. As demais não corresponderam à temperatura esperada em 10% do volume destilado na análise de destilação, estando todas abaixo de 90°C, o que é inadequado, visto que é necessário que seja a partir de 180°C. E as amostras que estavam acima de 14% de etanol na mistura, também apresentaram desvios na temperatura de 50% do destilado. Não foi possível realizar a destilação das microemulsões por conta da formação de coloides, durante o processo. As massas específicas ficaram dentro das especificações, com exceção da amostra que continha clorofórmio. O teor de enxofre foi feito apenas com a amostra de diesel S-500 e sua nova formulação com etanol apresentou uma diminuição de 12% da concentração de enxofre. As amostras mantiveram um valor consideravelmente próximo ao do diesel base, com exceção das amostras que continham álcool n-amílico, isobutanol e clorofórmio. A adição de etanol ao diesel é um meio viável, desde que obedeça às especificações da ANP.

**Palavras-chave:** Diesel, Etanol, Especificações da ANP, Co-solventes, Microemulsão.

## ABSTRACT

Diesel is one of the most important fuels of the Brazilian energy matrix. However, its burning causes the emission of polluting gases and particulate matter, causing serious environmental problems. The purpose of this work is to present an alternative in which the diesel is additive by the most common biofuel in Brazil: ethanol. But, there is a need of another component. For this, we used the co-solvents butan-2-ol, n-amyl alcohol, isobutanol and chloroform in different proportions. It employed yet the use of surfactants such as SDS (sodium dodecyl sulfate), CTAB (Cetyl trimethylammonium bromide) and Triton X-100 for the preparation of diesel microemulsions. However, only the CTAB is capable of forming microemulsions. The formulated fuels need to be within the ANP specifications, having to undergo physical and chemical analysis, and they sulfur content, method ABNT NBR 14533, distillation, method ABNT NBR 9619, and specific gravity at 20 ° C, method ABNT NBR 14065. In addition to the analysis set out in the specifications, it was held the lower calorific value test, method ASTM D4809-13. All tested fuels showed some deviation in the specification, except for the S-500 diesel sample. The other does not correspond to the expected temperature in 10% of the volume distilled in distillation analysis, all of below 90 ° C, which is inappropriate since it is required to be from 180° C. And the samples were above 14% of ethanol in the mixture, also showed deviations in the temperature of 50% of the distillate. It was unable to perform the distillation of the microemulsion due to the formation of colloids in the process. The densities were within specifications, except that the sample contained chloroform. The sulfur content was made with only S-500 diesel sample and its new formulation with ethanol showed a 12% reduction of the sulfur concentration. The lower heating value does not have specifications on the ANP, but it is an important analysis that provides information of the energy content of the fuel. Samples kept a pretty close to the amount of diesel base, except for samples containing n-amyl alcohol, isobutanol and chloroform. The addition of ethanol to diesel is a viable means, provided it meets the specifications of the ANP.

**Keywords:** Diesel, Ethanol, Specifications of the ANP, Co-solvents, Microemulsions.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de micela direta .....	28
Figura 2 – Representação de micela inversa.....	28
Figura 3 – Destilador Manual Herzog, HDA 620.....	34
Figura 4 – Analisador de Enxofre Horiba, SLFA-2100 .....	34
Figura 5 – Densímetro Digital Anton Paar, DMA 4500M.....	35
Figura 6 – Analisador Elemental vario MACRO cube .....	35
Figura 7 – Bomba Calorimétrica IKA, C2000.....	36
Figura 8 – Curva de Solubilidade do Etanol no Diesel Utilizando Butan-2-ol.....	38
Figura 9 – Diagrama Ternário das Microemulsões Obtidas.....	40
Figura 10 – Curva de Solubilidade do Etanol no Diesel com Adição de Enxofre.....	41
Figura 11 – Curvas de destilação de amostras de diesel S-500 .....	43
Figura 12 – Curvas de destilação de amostras de diesel S-10.....	44
Figura 13 – Curva da Massa Específica das Misturas de Etanol, Diesel e Butan-2-ol.....	46
Figura 14 – Curva do Poder Calorífico Inferior das Misturas de Etanol, Diesel e Butan-2-ol .....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações para o Óleo Diesel de Uso Rodoviário.....	18
Tabela 2 – Síntese dos Preços Praticados para o Óleo Diesel Combustível.....	22
Tabela 3 – Preços do Álcool Etílico Anidro Praticados no Estado de São Paulo.....	23
Tabela 4 – Testes de Solubilidade.....	30
Tabela 5 – Testes de Solubilidade com Etanol, Diesel S-10 e Outros Co-solventes.....	31
Tabela 6 – Proporções Aplicadas para o Preparo de Microemulsões.....	32
Tabela 7 – Microemulsões Utilizadas nas Análises Físico-químicas.....	33
Tabela 8 – Solubilidade das Amostras com Surfactantes e Biodiesel.....	39
Tabela 9 – Temperaturas Obtidas na Destilação para Cada Fração das Amostras.....	42
Tabela 10 – Massa Específica das Misturas Obtidas.....	45
Tabela 11 – Poder Calorífico Inferior das Misturas Obtidas.....	47

## **LISTA DE SIGLAS**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANP – Agência Nacional de Petróleo  
ASTM – American Society for Testing and Material  
CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada  
CIMA – Comitê Interministerial do Açúcar e do Álcool  
CTAB – Brometo Hexadeciltrimetilamônio  
EN – European Norm  
GT-2 – Grupo Técnico 2  
HC – Hidrocarbonetos  
HMN – Hetametilnonano  
NBR – Norma Brasileira  
NCD – Número de Cetano Derivado  
P.A. – Para Análise  
SDS – Dodecilsulfato de sódio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
2.1	Objetivo Geral.....	14
2.2	Objetivos Específicos.....	14
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>15</b>
3.1	Combustível.....	15
3.2	Diesel.....	15
3.3	Misturas Etanol/Diesel.....	19
3.3.1	Miscibilidade.....	20
3.3.2	Combustão.....	21
3.3.3	Economia.....	22
3.3.4	Emissões.....	23
3.3.5	Volatilidade.....	24
3.3.6	Massa Específica.....	25
3.3.7	Poder Calorífico.....	25
3.3.8	Teor de Enxofre.....	26
3.3.9	Número de Cetano.....	26
3.4	Microemulsões.....	27
3.4.1	Micelização.....	27
3.4.2	Tipos de Microemulsão.....	28
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
4.1	Testes de Solubilidade do Etanol no Diesel.....	30
4.2	Preparo de Microemulsões.....	31
4.2	Testes de Solubilidade de Etanol no Diesel com Adição de Enxofre.....	32
4.3	Análises Físico-químicas das Misturas Obtidas.....	33
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
5.1	Estudo da Solubilidade do Etanol no Diesel Utilizando-se os Co-solventes.....	37
5.2	Influência do Enxofre na Solubilidade do Etanol no Diesel.....	40
5.3	Curva de Destilação.....	42
5.4	Massa Específica.....	45
5.5	Poder Calorífico Inferior.....	47

<b>5.6 Teor de Enxofre.....</b>	<b>49</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>
ANEXO 1 - Teste de Solubilidade com Etanol/Butan-2-ol/Diesel S-500.....	55
ANEXO 2 – Teste de Solubilidade com Etanol/Butan-2-ol/Diesel S-10.....	56
ANEXO 3 – Teste de Solubilidade com Etanol/Álcool n-amílico/Diesel S-10.....	57
ANEXO 4 – Teste de Solubilidade com Etanol/Isobutanol/Diesel S-10.....	58
ANEXO 5 – Teste de Solubilidade com Etanol/Clorofórmio/Diesel S-10.....	59

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o óleo diesel representa um combustível de grande importância por ser a matriz energética que é utilizada no transporte de cargas por meio rodoviário. Sua demanda tem crescido bastante desde o início de sua utilização para tal fim (GUARIEIRO et al., 2008). De acordo com dados da Petrobras (2015), o aumento da produção de derivados de petróleo cresceu 2,1% em 2014. Isso devido à alta demanda de combustíveis fósseis, principalmente, diesel, querosene e gasolina. Houve um aumento da produção de um milhão de barris de diesel, um milhão de barris de gasolina e três milhões de barris de querosene, com relação a 2013.

Além do problema econômico, o consumo de óleo diesel é uma preocupação da população em geral, pois necessitam do mesmo para realizar suas atividades, direta e indiretamente. Essa questão está sendo cada vez mais discutida, principalmente, pelo fato de existir a possibilidade de esgotamento de combustíveis fósseis (PUTRASARI, 2013).

O consumo de óleo diesel também envolve questões ambientais, pois a queima deste combustível, assim como os demais, de origem fóssil, causa poluição do ar e intensificação do aquecimento global. Por conta disto, várias pesquisas em todo mundo têm sido feitas a fim de encontrar combustíveis alternativos que não prejudiquem o meio ambiente e que seja produzido de maneira sustentável (PUTRASARI, 2013).

Um motor a diesel é capaz de transformar a energia química do combustível em trabalho mecânico. A combustão se dá pelo aumento da pressão e temperatura dentro da câmara, ocorrendo, portanto, a autoignição do diesel. Este tipo de motor possui maior eficiência térmica e tem maior capacidade para economizar combustível que os motores a gasolina, que necessitam de uma centelha para que ocorra a combustão da mesma. Portanto, aquele é utilizado em caminhões, ônibus e maquinários pesados de agricultura e indústrias. Entretanto, o combustível utilizado neste motor, o óleo diesel, emite vários poluentes com a sua queima, como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), hidrocarbonetos não queimados (HC) e material particulado. Tais problemas exigem que sejam encontrados combustíveis alternativos que reduzam o consumo de combustíveis fósseis (PUTRASARI, 2013; MENEZES, 2008; DEBNATH, 2015).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar os efeitos da adição de etanol ao diesel, utilizando outros reagentes como co-solventes.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Adicionar etanol ao diesel, até verificação de máxima solubilidade;
- Estudar a influência de co-solventes na solubilidade de etanol em diesel;
- Verificar a estabilidade das misturas etanol/diesel/co-solventes;
- Avaliar curva de destilação, massa específica, teor de enxofre para amostras de diesel S-500 e poder calorífico inferior, após a adição de etanol ao diesel;
- Avaliar a influência do teor de enxofre na solubilidade de etanol em diesel.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Combustível**

Combustível é qualquer substância que, ao reagir com o oxigênio, gera calor, chamas e gases. Ela envolve a liberação de energia química para uma forma utilizável (GUATO, 2011).

Os combustíveis líquidos derivam, principalmente, do petróleo. Este é composto de uma série de hidrocarbonetos, que variam com a quantidade de carbono presente em sua estrutura molecular, podendo ser leves (gases, gasolina), intermediários (óleo diesel, querosene) e pesados (óleo combustível, asfalto) (LIMA, 2012).

No final do século XIX, nos Estados Unidos, o petróleo já era utilizado somente para se extrair as frações necessárias para produzir combustíveis suficientes para a iluminação. Essas frações, utilizadas para este fim são hoje denominadas de querosene. Na época, a fração mais leve, que correspondia à gasolina, era descartada, devido à sua alta inflamabilidade e seria um risco usá-la para iluminação (PLOCHARSKI, 2013).

Além da problemática da gasolina, no século XIX, outra fração mais pesada do petróleo, o gasóleo leve, não tinha aplicação na iluminação pública, pelo fato de ser mais pesado que o querosene e de sua combustão ser lenta e incompleta. As frações leves e pesadas só começaram a ser exploradas e utilizadas, a partir do avanço da tecnologia dos motores a combustão interna (PLOCHARSKI, 2013).

O petróleo, portanto, mostrou um papel importante como matéria-prima de diversos produtos que utilizamos no dia-a-dia, como plásticos, graças ao desenvolvimento dos motores de combustão interna e à alta demanda por combustível de baixo custo (PLOCHARSKI, 2013).

#### **3.2 Diesel**

O diesel é um combustível derivado do petróleo, por meio de destilação. É composto, basicamente, por hidrocarbonetos alifáticos, contendo de 9 a 28 carbonos em sua estrutura molecular (PLOCHARSKI, 2013; LIMA, 2012; BRAUN, 2003). Ele é

moderadamente volátil, inflamável, medianamente tóxico, com odor característico e límpido. Sua faixa de destilação se situa entre 150 e 400°C (LIMA, 2012).

Os hidrocarbonetos que compõem o óleo diesel são n-parafinas, parafinas ramificadas, cicloalcanos e aromáticos mono e polinucleados (LIMA, 2012).

O desenvolvimento deste combustível começou quando o engenheiro alemão Rudolf Christian Karl Diesel aperfeiçoou o motor de combustão interna, alimentando com óleo de amendoim, onde a mistura ar-combustível era comprimida a uma determinada pressão e aquecida, provocando, então, a autoignição. Após a morte de Rudolf Diesel, cientistas desenvolveram um óleo que levava seu nome em sua homenagem (LIMA, 2012).

Para ser um combustível ideal, o óleo diesel precisa atender a algumas características para o bom funcionamento do motor (LIMA, 2012), como:

- Vaporização adequada, dentro da câmara de combustão;
- Proporcionar boa partida a frio;
- Qualidade de ignição;
- Combustão completa e limpa;
- Ausência de partículas em suspensão e água;
- Não ser corrosivo, a fim de proporcionar maior tempo de vida às peças do motor;
- Ter estabilidade oxidativa;
- Apresentar condições seguras para ser transportado e manuseado.

O óleo diesel precisa passar por uma série de caracterizações para que possa ser aprovado para consumo. As especificações, para tanto, encontram-se presentes na Resolução N<sup>o</sup> 50 da ANP de 23.12.2013. A ANP é o órgão regulamentador responsável (LIMA, 2012).

De acordo com o Art. 2<sup>o</sup> da Resolução N<sup>o</sup> 50 da ANP de 23.12.2013, os óleos diesel de uso rodoviário se classificam em: tipo A e tipo B. O óleo diesel A é aquele produzido por processos de refino de petróleo que é utilizado em motores ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel. O óleo diesel B é óleo diesel A adicionado de biodiesel com teores estabelecidos pela resolução vigente. Atualmente, este teor é de 7%.

De acordo com o Art. 3<sup>o</sup> da mesma resolução, o óleo diesel de uso rodoviário apresenta as seguintes nomenclaturas:

- Diesel A S-10 e B S-10: Diesel com teor de enxofre máximo de 10 mg/Kg;
- Diesel A S-500 e B S-500: Diesel com teor enxofre máximo de 500 mg/Kg;

Existe essa diferença de teor de enxofre porque o óleo diesel de regiões interioranas, o S-500, não passa pelo mesmo procedimento do S-10 das regiões metropolitanas. Este último passa um processo de refino em que são retirados os átomos de enxofre (PETROBRÁS, 2012).

A quantidade de enxofre presente no óleo diesel é uma questão preocupante, pois quanto maior o teor de enxofre, maior será a emissão de material particulado, gases poluentes como  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , ocasionando a formação de chuvas ácidas e prejuízo à saúde humana. Além disso, pode acarretar problemas com o motor, pois, durante a combustão, o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) ao reagir com a água forma ácido sulfúrico, que corrói as partes metálicas do motor (DIAS, 2010; LOUZEIRO, 2012).

O Art. 4º da Resolução 50 da ANP estabelece que seja obrigatória a comercialização do óleo diesel A e B S-500 em todo o território nacional, salvo nos casos previstos pelos incisos I e II do Art. 5º, que estabelece que a comercialização de óleo diesel A e B S-10 seja obrigatória para uso nas frotas cativas de ônibus urbanos dos municípios e regiões metropolitanas e nos municípios de Belém, Fortaleza e Recife e suas regiões metropolitanas.

A Resolução Nº 50 da ANP de 23.12.2013 estabelece várias especificações para o óleo diesel. A Tabela 1 apresenta as mais importantes para o presente trabalho:

Tabela 1 – Especificações para o Óleo Diesel de Uso Rodoviário

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO A e B		ABNT NBR	ASTM/EN
		S-10	S-500		
Enxofre total, máx.	mg/Kg	10,0 (2)	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 (3) D7220
		-	500	14533	D2622 D4294 D5453 D7039 D7220
Destilação					
10% vol., recuperados, mín.	°C	180,0	Anotar	9619	D86
50 % vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol., recuperados, máx.		-	360,0		
90% vol., recuperados		-	Anotar		
95% vol., recuperados, máx.		370,0	-		
Massa específica a 20° C	Kg/m <sup>3</sup>	815,0 a 850,0 (4)	815,0 a 865,0	7148 14065	D1298 D4052
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	42 (5)	-	D613 D6890 D7170

Fonte: Tabela Adaptada (ANP, 2013)

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo diverso de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima distinta do petróleo.

(2) Para efeito de fiscalização nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +5 mg/kg no limite da característica teor de enxofre do óleo diesel B S-10, nos segmentos de distribuição e revenda de combustíveis.

(3) Aplicável apenas para óleo diesel A.

(4) Será admitida a faixa de 815 a 853 kg/m<sup>3</sup> para o óleo diesel B.

(5) Alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D4737), quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de não-conformidade, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. O produtor e o Importador deverão informar no Certificado da Qualidade nos casos em que for utilizado aditivo melhorador de cetano. Ressalta-se que o índice de cetano não traduz a qualidade de ignição do óleo diesel contendo biodiesel e/ou aditivo melhorador de cetano.

FONTE: ANP, 2013.

### **3.3 Misturas Etanol/Diesel**

A grande quantidade de enxofre presente no óleo diesel, bem como a alta emissão de material particulado, óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>) e fuligem, durante sua queima, têm alavancado estudos para que um combustível alternativo substitua o diesel total ou parcialmente (JOAQUIM, 2007).

As pesquisas para a substituição do óleo diesel, em motores ciclo diesel, pelo etanol, total ou parcialmente, iniciaram na década de 70 quando a crise do petróleo proporcionou a utilização do etanol como combustível automotivo. Em 1997 foi criado o grupo técnico GT-2 “Viabilidade Técnica da Mistura Álcool-Diesel”, pelo Comitê Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), onde fora discutido o uso dessa mistura como combustível em motores ciclo Diesel, bem como suas consequências (JOAQUIM, 2007).

### 3.3.1 Miscibilidade

Existem diversas maneiras de se proporcionar a utilização de etanol em motores ciclo Diesel, com substituição total ou parcial do diesel, sendo elas, segundo Joaquim (2007, p. 18):

- Na forma pura, sendo necessária a adição de melhorador de cetano, a fim de aprimorar a qualidade de ignição por compressão;
- Através da pulverização do álcool, que ocorre assim que ele entra na câmara de admissão do motor, onde já estará presente certa quantidade de diesel;
- Através de um injetor próprio para o álcool (dupla-injeção de combustível);
- Formando-se misturas instáveis de etanol hidratado e óleo diesel, mantendo-se agitação constante;
- Através da formulação de soluções de etanol anidro e diesel;
- Através da formulação de emulsões de etanol anidro e diesel, utilizando-se co-solventes para sua estabilização.

A distinção entre solução e emulsão é o fato de a primeira tratar-se da adição de um soluto ao solvente, em uma faixa de concentração onde não ocorra a separação de fases e a segunda necessita de um terceiro agente, podendo ser um surfactante ou co-solvente, para que ocorra a mistura sem essa separação (JOAQUIM, 2007).

As emulsões que são invisíveis a olho nu e tornam a mistura translúcida são denominadas microemulsões (JOAQUIM, 2007). Trata-se de estruturas esféricas, que possuem diâmetros menores que 1400 Å. Apesar da denominação “micro”, as microemulsões possuem diâmetros em escalas nanométricas, sendo, portanto, também denominadas de nanoemulsões (DAMASCENO et al., 2011). As emulsões visíveis a olho nu são denominadas macroemulsões (JOAQUIM, 2007).

Os co-solventes são aditivos químicos que agem na interface álcool/diesel, fazendo com que sua miscibilidade seja aumentada, por possuírem maior tolerância à presença de água (JOAQUIM, 2007; ARPORN PONG et al., 2014) e interagir, concomitantemente, com a porção polar do álcool etílico e a porção apolar do diesel (PAUFERRO, 2012).

A separação de fases, entre o etanol e o diesel, pode ocorrer facilmente devido a baixa miscibilidade do etanol no diesel ou pelo aumento da humidade no tanque de combustível ou com a diminuição da temperatura para abaixo de 10°C. Por conta disto, vários estudos vêm sendo desenvolvidos para aumentar a miscibilidade, principalmente, no que tange à procura de novos emulsificantes e surfactantes. Estudos prévios mostraram que misturas compostas de álcoois graxos e n-alcanóis são bastante eficazes na solubilização de etanol/metanol em triglicérides, se tornando, portanto, referência para microemulsificação (ARPORN PONG et al., 2014).

### 3.3.2 Combustão

Fang et al. (2013) e Gnanamoorthi (2015) estudaram os efeitos que o etanol misturado ao diesel pode causar na combustão. Observaram que, quanto maior a quantidade de etanol presente na mistura, maior é a taxa de liberação de calor e maior o atraso de ignição, consequência do baixo número de cetano do etanol combustível. À medida que o atraso de ignição aumenta, o tempo de mistura ar-combustível é maior, o que leva a queima de combustível na primeira fase da combustão em maior quantidade, o que ocasiona um aumento na taxa de liberação de calor.

O álcool etílico possui uma cadeia molecular menor que a do diesel, o que o torna mais resistente à quebra de ligações intramoleculares para a formação de radicais livres. Esse fator é que faz com que o seu atraso de ignição seja maior (JOAQUIM, 2007).

A diminuição do número de cetano, ao se adicionar etanol ao diesel, pode ser compensada colocando-se aditivos melhoradores de cetano, na mistura, caso o diesel base não já possua um número de cetano alto. Esses aditivos são à base de nitratos, sendo o mais comum deles o nitrato de 2-etilhexil, que é termicamente instável e se decompõe facilmente na câmara de combustão e ajuda a diminuir o atraso de ignição (JOAQUIM, 2007).

Uma propriedade que é bastante afetada com a adição de etanol ao diesel é o consumo específico do combustível. Murcak et al. (2013) estudou o consumo específico de diesel adicionado de etanol em diferentes proporções, aumentando-se o tempo de injeção. Pode-se observar com os experimentos que houve um aumento

no consumo específico do diesel por conta do aprimoramento da mistura ar-combustível, visto que o etanol precisa de um maior calor de vaporização, durante a admissão e a compressão. Com isso, os níveis de temperatura no cilindro do motor caem, causando redução no trabalho de compressão.

### 3.3.3 Economia

As misturas de etanol e diesel também possuem uma vantagem na economia do preço final do combustível (LIN, 2013).

A Tabela 2 fornece dados dos preços do diesel comercializado no Brasil:

Tabela 2 – Síntese dos Preços Praticados para o Óleo Diesel Combustível

<b>Produto</b>	<b>Unidade</b>	<b>Semana</b>	<b>Nº de postos pesquisados</b>	<b>Preço médio</b>
Diesel	R\$/L	08/02/2015- 14/02/2015	5646	2,797
Diesel	R\$/L	15/02/2015- 21/02/2015	5612	2,802
Diesel	R\$/L	22/02/2015- 28/02/2015	5596	2,808
Diesel	R\$/L	01/03/2015- 07/03/2015	5603	2,812
Diesel S-10	R\$/L	08/02/2015- 14/02/2015	4690	2,948
Diesel S-10	R\$/L	15/02/2015- 21/02/2015	4799	2,951
Diesel S-10	R\$/L	22/02/2015- 28/02/2015	4643	2,955
Diesel S-10	R\$/L	01/03/2015- 07/03/2015	4767	2,959

Fonte: Tabela Adaptada (ANP, 2015)

Os preços do álcool etílico anidro, no Estado de São Paulo, um dos fornecedores de etanol para aditivá-lo na gasolina, são representados na Tabela 3:

Tabela 3 – Preços do Álcool Etílico Anidro Praticados no Estado de São Paulo

<b>Semana</b>	<b>Unidade</b>	<b>Preço Médio</b>
02/02/2015-06/02/2015	R\$/L	1,5016
09/02/2015-13/02/2015	R\$/L	1,5067
16/02/2015-20/02/2015	R\$/L	1,4937
23/02/2015-27/02/2015	R\$/L	1,4292
02/03/2015-06/03/2015	R\$/L	1,4064

Fonte: Tabela Adaptada (CEPEA, 2015)

Levando-se em consideração as últimas médias de preços pesquisados dos combustíveis, pode-se constatar que a simples adição de 25% de etanol anidro no diesel normal, leva a uma economia de 12,5% do preço final do combustível e, no diesel S-10, leva a uma economia de 13,1%, pois, a cada 1 milhão de litros de diesel, tem-se uma economia de aproximadamente R\$ 400000, ao se fazer a adição do etanol anidro.

### 3.3.4 Emissões

Paul et al. (2013) estudaram os efeitos de blendas de etanol e diesel, quanto à emissão de gases. Ao avaliar as emissões de CO (monóxido de carbono) dessas misturas, concluíram que quanto maior a quantidade de etanol na mistura, maior foi a emissão de CO. Isso se deve ao fato de o poder calorífico inferior do etanol ser menor do que o do diesel puro, diminuindo-se a temperatura dentro da câmara de combustão, ocasionando em combustão incompleta.

Entretanto, Gnanamoorthi (2015) observou que a adição de etanol ao diesel também pode causar a diminuição de chama aromática e aumento da chama alifática, reduzindo, portanto, a formação de fumos. Isso ocorre pelo fato de a presença do oxigênio no etanol causar uma rápida oxidação no cilindro do motor, resultando em combustão incompleta. Isto é, a adição de etanol ao diesel pode favorecer tanto a combustão completa quanto a incompleta, dependendo da maneira em que ocorre essa contribuição.

Misturando-se 7% de etanol no diesel, há uma diminuição significativa na emissão de material particulado, enquanto que, com uma mistura de apenas 3% de etanol no diesel, a diminuição é bem menos elevada (KOIKE, 2002).

Gnanamoorthi (2015) estudou as emissões de HC, com misturas de etanol e diesel, concluindo que o aumento da porcentagem de etanol as aumenta, devido ao baixo número de cetano do etanol, causando supressão de inflamabilidade, não havendo, portanto, a combustão completa da mistura. Além disso, o alto calor latente de vaporização do etanol provoca o acúmulo de hidrocarbonetos que não queimaram no escape.

Fang (2013) realizou experimentos para avaliar as emissões de  $\text{NO}_x$  em blendas de diesel, biodiesel e etanol, chegando a resultados que comprovam que quanto maior a quantidade de etanol presente na mistura, menor serão as emissões de óxidos de nitrogênio. Como o aumento de temperatura possui influência considerável no aumento da emissão de  $\text{NO}_x$ , a presença do etanol atenua este fenômeno, por suas propriedades já citadas.

Ao se adicionar etanol ao diesel, há também uma redução de emissão dos fumos, devido à presença de oxigênio na estrutura molecular do etanol, causando uma rápida oxidação no cilindro do motor, resultando em combustão completa. Com a adição de etanol ao diesel, há uma diminuição da chama aromática e um aumento da chama alifática, o que reduz, portanto a formação de fumos. Isto faz com que seja emitido etileno e água, indício de combustão completa (GNANAMOORTHI, 2015).

### 3.3.5 Volatilidade

A volatilidade é uma propriedade físico-química que indica qual a temperatura em que determinada porcentagem do combustível se vaporiza com pressão atuante de uma atmosfera (FERNANDES, 2005).

O etanol possui uma volatilidade bem mais acentuada que o diesel puro, pois seu ponto de ebulição é apenas  $78^\circ\text{C}$  e sua pressão de vapor Reid (a  $37,8^\circ\text{C}$ ) é de 15,9 kPa. O diesel, por sua vez, possui ponto de ebulição numa faixa de  $170$  a  $200^\circ\text{C}$  e pressão de vapor Reid de 1,4 kPa. Infere-se, portanto, que a mistura de etanol e diesel também possuirá uma maior volatilidade (JOAQUIM, 2007).

Ao ser destilada uma determinada mistura de etanol e diesel, o aumento da volatilidade da mesma com relação ao diesel puro é mais bem observado a 10% do volume recuperado, pois é nessa faixa em que o etanol se vaporiza. Este fato pode trazer consequências desejáveis e indesejáveis. No que tange às más

consequências, o etanol, ao vaporizar pode causar obstrução do bico injetor, por conta da alta pressão de vapor na linha de retorno do combustível. Entretanto, este problema pode ser solucionado com a aplicação de válvulas de alívio (JOAQUIM, 2007).

Contudo, a alta volatilização do álcool etílico proporciona a mistura do combustível com o ar de maneira mais rápida e homogênea a baixas temperaturas. Isso desfavorece o excesso de combustível na câmara de combustão, minimizando a formação de fuligem e material particulado, durante a sua queima (JOAQUIM, 2007).

### 3.3.6 Massa Específica

A massa específica é uma propriedade físico-química que indica a quantidade de massa de um combustível pelo seu respectivo volume, ao ser injetado no motor. A bomba injetora alimenta o motor a volumes constantes de combustível. Portanto, ao se variar a densidade, a massa de combustível injetada também é alterada, assim como seu conteúdo energético (FERNANDES, 2005; PITANGUY, 2001).

Quando a massa específica está acima do valor adequado, há um enriquecimento da mistura ar/combustível, o que pode levar a uma maior emissão de material particulado, hidrocarbonetos e óxidos de carbono. Entretanto, valores menores de massa específica podem levar ao empobrecimento da mistura ar/combustível, exigindo um maior consumo de combustível (FERNANDES, 2005; PITANGUY, 2001).

A adição de etanol ao diesel causa queda nos valores de massa específica do diesel base, mas não o suficiente para se manter fora dos padrões estabelecidos pela ANP, a não ser que a porcentagem de álcool seja elevada (CUTRIM, 2013).

### 3.3.7 Poder Calorífico

Poder calorífico representa a quantidade de energia gerada por um determinado combustível durante o processo de combustão e é expressa pela caloria, que é a quantidade de calor necessária para elevar de 1°C a quantidade de um grama de água (PITANGUY, 2001).

Esta propriedade é medida com o auxílio de um calorímetro, onde a queima do combustível e a transferência de calor permitem detectar a mudança de temperatura e a quantidade de calor fornecida pelo mesmo (PITANGUY, 2001).

Quantidades acima de 15% de álcool anidro, na mistura com o diesel, afetam essa propriedade, significativamente, pois o seu valor decai em cerca de 6%, fazendo-se necessitar de ajustes no motor, já que a dirigibilidade é prejudicada (JOAQUIM, 2007; PITANGUY, 2001).

### 3.3.8 Teor de Enxofre

O teor de enxofre sempre foi uma preocupação recorrente no que diz respeito aos combustíveis fósseis, tanto por conta das emissões, por sua queima, quanto pelos desgastes que ocorrem no motor (PITANGUY, 2001).

Todo combustível fóssil possui uma quantidade de enxofre, podendo ser alta, se for pesado, ou moderada, se for um combustível destilado, como o óleo diesel. Quando essa quantidade é alta, sua queima produz óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) que, por sua vez, reagem com o vapor da água, formando o indesejável ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que se deposita nas superfícies metálicas do motor, fazendo-as se desgastarem facilmente. Os danos causados são constantes e irreversíveis, alterando as folgas das partes móveis do motor, necessitando-se de uma reforma geral bastante dispendiosa (PITANGUY, 2001).

Entretanto, a remoção total do enxofre não representa uma solução adequada porque o combustível perderia o único componente responsável pela lubrificação das estruturas móveis do sistema de injeção do motor (JOAQUIM, 2007).

A adição de álcool etílico anidro no diesel provoca uma considerável redução no teor de enxofre desse combustível, diminuindo os problemas já mencionados (CRUZ, 2009).

### 3.3.9 Número de Cetano

O número de cetano de um combustível representa a qualidade do mesmo no que diz respeito à autoignição, quando submetido à temperatura e pressão adequadas para que ocorra a combustão. O óleo diesel, que possui alto número de

cetano, proporciona um bom arranque e pequeno atraso de ignição, fazendo com que ele queime adequadamente (LIMA, 2012; JOAQUIM, 2007).

Entretanto, o óleo diesel que contiver um número de cetano acima de 60 entra em combustão muito rapidamente, causando danos ao motor e redução de potência. Já aquele que possuir número de cetano menor que 30 possui um atraso de ignição bastante elevado, fazendo com o arranque a frio não seja bom e uma grande emissão de fumaça seja provocada (LIMA, 2012).

O número de cetano representa, primordialmente, a porcentagem volumétrica dos padrões n-hexadecano (cetano) e hetametilnonano (HMN). Por convenção, atribuiu-se ao primeiro número de cetano igual a 100, por possuir um ótimo desempenho no motor, e ao segundo, número de cetano igual a 15, devido ao seu baixo desempenho (LIMA, 2012).

O número de cetano diminui na mistura álcool-diesel em relação ao diesel base, pois o etanol possui valor baixo para essa propriedade, o que faz com que tenha dificuldade para autoignição, exigindo uma maior quantidade de combustível para se misturar com o ar, dentro da câmara de combustão (PAUFERRO, 2012). Portanto, é necessária a adição de melhoradores de cetano, podendo ser SPAN 80 ou Biomix-D (CRUZ, 2009).

### **3.4 Microemulsões**

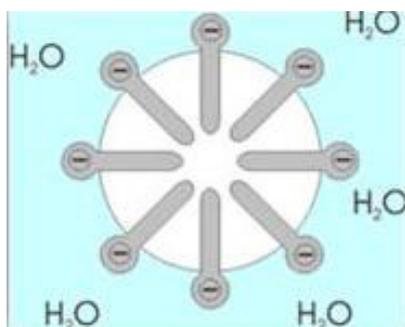
O termo microemulsão foi introduzido por Hoar e Schulman, em 1943, pela necessidade de se denominar um sistema emulsionado de água e óleo, contendo tensoativos e cotensoativos, sendo, portanto, um sistema microscopicamente heterogêneo e macroscopicamente homogêneo. Estão presentes em meios líquidos e são estáveis, com baixa viscosidade aparente e opticamente transparentes (ARAÚJO, 2004).

#### **3.4.1 Micelização**

Para que haja a formação de microemulsão, é necessário, primeiramente que ocorra o processo de micelização, fenômeno este que envolve a ação de tensoativos em meios polares ou apolares, sendo o resultado de tendências de interações hidrofóbicas e repulsões das cabeças polares dos tensoativos (ARAÚJO, 2004).

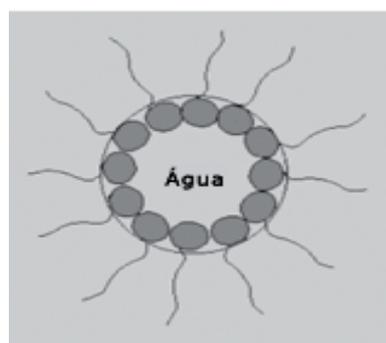
Existem dois tipos de micelas: as diretas e as inversas. Quando em meio polar, as micelas se classificam diretas, pelo fato de as cabeças polares do tensoativo estarem voltadas para o solvente e a cauda apolar se voltar para dentro da micela, por não possuir afinidade com o diluente. Com as inversas, ocorre o contrário, pois o solvente é apolar e mantém contato com a cauda hidrofóbica, mantendo a cabeça hidrofílica no centro da micela (ARAÚJO, 2004). Ambas estão representadas nas figuras 1 e 2, respectivamente:

Figura 1 – Representação de micela direta



Fonte: Autora

Figura 2 – Representação de micela inversa



Fonte: Formariz et al., 2005

O processo de micelização inicia-se após a Concentração Micelar Crítica ser atingida, cujos monômeros dos tensoativos orientam-se na interface, onde as cabeças polares se orientam para o solvente polar e a cauda hidrofóbica se orienta em direção ao exterior do sistema. Ao se aumentar a concentração de tensoativo começa a haver formação espontânea de micelas (ARAÚJO, 2004).

### 3.4.2 Tipos de Microemulsão

Schulman e Roberts propuseram dois tipos de estruturas para as microemulsões: as de óleo em água (O/W) e as de água em óleo (W/O) (ARAÚJO, 2004).

As microemulsões ricas em água ou compostos de natureza polar são constituídas pela fase dispersa como sendo micelas diretas, cuja parte central das mesmas fica aprisionado o óleo por uma fase monomolecular de tensoativos, tendo em volta um meio aquoso (ARAÚJO, 2004).

Já as ricas em óleo são constituídas por fase dispersa com micelas inversas, estando no centro delas, a água, rodeada por um filme monomolecular de tensoativos, tendo em volta de toda essa estrutura a fase oleosa (ARAÚJO, 2004).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Testes de Solubilidade do Etanol no Diesel

Para a solubilização do etanol anidro P.A. no diesel, utilizou-se diferentes tipos de co-solventes, com a finalidade de aumentar a mesma. Foram feitas 12 amostras com diferentes porcentagens, tendo como co-solventes o butan-2-ol, o álcool n-amílico, o isobutanol e o clorofórmio. Suas proporções estão representadas na Tabela 4:

Tabela 4 – Testes de Solubilidade

Nº	Amostra	Etanol (% v/v)	Co- solvente (% v/v)	Diesel (% v/v)
1	Etanol/Diesel S-500/Butan-2-ol	6,85	1,83	91,32
2	Etanol/Diesel S-10/Butan-2-ol	2,76	1,90	95,33
3	Etanol/Diesel S-10/Butan-2-ol	3,68	1,89	94,43
4	Etanol/Diesel S-10/Butan-2-ol	8,66	12,60	78,74
5	Etanol/Diesel S-10/Butan-2-ol	9,38	12,50	78,74
6	Etanol/Diesel S-10/Butan-2-ol	10,08	12,40	77,52
7	Etanol/Diesel S-10/Butan-2-ol	11,45	12,21	76,92
8	Etanol/Diesel S-10/Butan-2-ol	13,43	11,94	74,63
9	Etanol/Diesel S-10/Butan-2-ol	14,07	11,85	74,07
10	Etanol/Diesel S-10/Álcool n-amílico	18,88	11,19	69,93
11	Etanol/Diesel S-10/Isobutanol	14,70	11,76	73,53
12	Etanol/Diesel S-10/Clorofórmio	14,70	11,76	73,53

Fonte: Autora

Além destas amostras, foram feitas outras com porcentagens que variam para mais e para menos das representadas na Tabela 4, sendo todas elas importantes na seleção de amostras para que sejam analisadas, por mostrar a solubilidade das mesmas.

As porcentagens das demais amostras testadas estão representadas nos Anexos 1, 2, 3, 4 e 5. Elas foram realizadas a partir de um teste prévio de

solubilidade de etanol no diesel, sem adição de co-solventes. Assim, a mais alta porcentagem de etanol no diesel representa o ponto de partida para a adição gradativa dos co-solventes para verificação de máxima solubilidade. Após esse processo, adiciona-se uma maior quantidade de co-solvente para fazer o mesmo tipo de verificação.

Estes testes de solubilidade foram realizados com o auxílio de um agitador magnético, em um erlenmeyer de 25 mL. O tempo de agitação foi de 12 minutos, em média.

Após esse procedimento, manteve-se a amostra em repouso por, no mínimo, 24 horas. Passado este tempo, se a amostra aparentasse estar turva ou apresentasse duas fases bem distintas, era descartada, sendo classificada como insolúvel.

Outros testes de solubilidade foram feitos, porém, sem análises físico-químicas. As porcentagens utilizadas com o éter etílico foi determinada a partir do ponto em que o etanol se solubiliza no diesel, sem a adição de co-solventes. Os demais foram testados a partir do ponto em que o etanol se solubiliza no diesel ao máximo, utilizando butan-2-ol. Essas amostras foram descartadas após separação de fases. Esses sistemas estão representados na Tabela 5:

Tabela 5 – Testes de Solubilidade com Etanol, Diesel S-10 e Outros Co-solventes

<b>Co-solvente</b>	<b>Proporção de co-solvente</b>	<b>Etanol (% v/v)</b>	<b>Diesel S-10 (% v/v)</b>
Éter Etílico	1,94% v/v	2,82	95,24
Etilenoglicol	15,85% v/v	14,07	74,07
Difenilamina	Sol. Alcoólica 0,5 molL <sup>-1</sup>	15,97	84,03
Glicerol	15,85% v/v	14,07	74,07
Isobutilmetilcetona	15,85% v/v	14,07	74,07

Fonte: Autora

## 4.2 Preparo de Microemulsões

As microemulsões foram preparadas com a finalidade de aumentar a solubilidade do etanol no diesel. Para isso, utilizou-se como surfactantes o dodecilsulfato de sódio (SDS), o Triton X-100 e o brometo hexadeciltrimetilamônio

(CTAB). Além disso, utilizou-se biodiesel metílico de babaçu como cotensoativo. Ele fora adicionada na solução de etanol e surfactante. As microemulsões foram preparadas com o auxílio de um vortex da marca Scilogex, modelo MX-S, mantendo agitação até solubilização total da amostra. Caso isso não ocorresse, a amostra era descartada. As proporções foram escolhidas com o critério de aumentar a quantidade de etanol, utilizando-se menos surfactante e biodiesel, gradativamente.

As proporções utilizadas para cada sistema estão representadas na Tabela 6:

Tabela 6 – Proporções Aplicadas para o Preparo de Microemulsões

<b>Surfactante</b>	<b>Proporção Surfactante:Etanol</b>	<b>Proporção Solução Alcoólica:Biodiesel</b>	<b>Diesel S-10 (% v/v)</b>
Triton X-100	2:4 (v/v)	1:1 (v/v)	-
	1:1 (v/v)	-	74,07
SDS	1:6 (m/v)	-	-
CTAB	1:6 (m/v)	1:1 (v/v)	99,50
	1:6 (m/v)	1:1 (v/v)	99,01
	1:6 (m/v)	1:1 (v/v)	50
	1:6 (m/v)	2:1 (v/v)	57,14
	1:6 (m/v)	4:1 (v/v)	61,53
	1:6 (m/v)	10:1 (v/v)	64,52
	1:12 (m/v)	1:1 (v/v)	50
	1:12 (m/v)	2:1 (v/v)	57,14
	1:12 (m/v)	4:1 (v/v)	61,53

Fonte: Autora

#### 4.2 Testes de Solubilidade de Etanol no Diesel com Adição de Enxofre

A fim de verificar a influência da presença do enxofre no diesel, quanto à solubilidade do etanol, testes foram feitos com a adição gradativa de enxofre sublimado P.A., variando de 600 a 1200 ppm de enxofre.

O critério para a solubilização das amostras foi o mesmo adotado nos testes de solubilidade do etanol no diesel, com seus respectivos co-solventes. Da mesma forma, as amostras turvas foram consideradas insolúveis.

### 4.3 Análises Físico-químicas das Misturas Obtidas

As amostras da Tabela 4 foram submetidas a análises físico-químicas, sendo as demais descartadas por serem insolúveis ou, mesmo as que não apresentaram esse resultado, representariam um montante muito grande de amostras a ser analisadas.

As microemulsões utilizadas nas análises físico-químicas estão representadas na Tabela 7:

Tabela 7 – Microemulsões Utilizadas nas Análises Físico-químicas

<b>Amostra</b>	<b>Proporção Surfactante:Etanol</b>	<b>Proporção Solução Alcoólica:Biodiesel</b>	<b>Diesel S-10 (% v/v)</b>
Etanol/Diesel S-10/CTAB/Biodiesel	1:6 (m/v)	1:1 (v/v)	50
Etanol/Diesel S-10/CTAB/Biodiesel	1:12 (m/v)	2:1 (v/v)	57,14

Fonte: Autora

As análises físico-químicas feitas nas amostras foram destilação, teor de enxofre, massa específica a 20°C e determinação do poder calorífico.

A destilação foi feita de acordo com o método ABNT NBR 9619 da Resolução Nº 50 da ANP de 23.12.2013. Nesta análise, a amostra é destilada para se determinar a que temperatura é recuperada 10, 50, 85, 90 e 95% do volume total.

Esta análise foi feita em um destilador manual da marca Herzog, modelo HDA 620, sendo representado na Figura 3:

Figura 3 – Destilador Manual Herzog, HDA 620



Fonte: Autora

O teor de enxofre foi feito apenas com diesel S-500 pelo fato de o equipamento utilizado analisar somente amostras que contenham grandes quantidades de enxofre. Foi feito de acordo com o método ABNT NBR 14533 da Resolução N° 50 da ANP de 23.12.2013, utilizando-se como equipamento um analisador de enxofre da marca Horiba, modelo SLFA-2100, representado na Figura 4:

Figura 4 – Analisador de Enxofre Horiba, SLFA-2100



Fonte: Autora

A massa específica a 20°C foi feita de acordo com o método ABNT NBR 14065, da Resolução Nº 50 da ANP de 23.12.2013, utilizando-se como equipamento um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500M, representado na Figura 5:

Figura 5 – Densímetro Digital Anton Paar, DMA 4500M



Fonte: Autora

Para se determinar o poder calorífico inferior das amostras, foi necessário, primeiramente, determinar a porcentagem de hidrogênio presente em cada amostra, com o auxílio de um analisador elementar, modelo vario MACRO cube, representado na figura 6:

Figura 6 – Analisador Elementar vario MACRO cube



Fonte: Autora

O poder calorífico foi feito de acordo com o método ASTM D4809-13, com o auxílio da bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C2000, representada na Figura 7:

Figura 7 – Bomba Calorimétrica IKA, C2000



Fonte: Autora

Além das amostras da Tabela 4, foi realizado um ensaio com uma amostra de diesel sem co-solventes e sem etanol, a fim de compará-lo, visto que não há especificação para este ensaio.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo da Solubilidade do Etanol no Diesel Utilizando-se os Co-solventes

Os testes de solubilidade realizados durante o presente trabalho foram feitos para confirmar se os co-solventes utilizados poderiam ou não ajudar na solubilidade do etanol no diesel e até onde poderiam ajudar.

As misturas obtidas na Tabela 4 foram consideradas solúveis por não apresentarem duas fases ou turvas, mostrando ainda estabilidade após repouso por duas horas. As porcentagens abaixo das que são mostradas na mesma tabela em questão também apresentaram solubilidade.

O co-solvente butan-2-ol se mostrou eficaz no aumento da solubilidade do etanol no diesel, pois se trata de um composto oxigenado que, ao se misturar aos outros dois componentes, faz ligações de hidrogênio com etanol, permitindo que ocorra o processo de micelização. Neste fenômeno, a micela é formada por moléculas de butan-2-ol que aprisionam as moléculas de etanol no interior da micela. Isso ocorre porque a cadeia apolar do butan-2-ol se volta para o exterior da micela e se liga às cadeias carbônicas do diesel, enquanto que o grupamento –OH se volta para o interior da micela, onde se encontra o etanol para fazer as ligações de hidrogênio com as hidroxilas do mesmo, formando-se o que se denomina micela inversa (CHANG et al., 2013).

Devido ao fato de a cadeia carbônica do álcool n-amílico ser maior que a do butan-2-ol, a solubilidade do etanol no diesel foi aprimorada nesse sistema, permitindo que o etanol se solubilizasse até 18,31% no sistema.

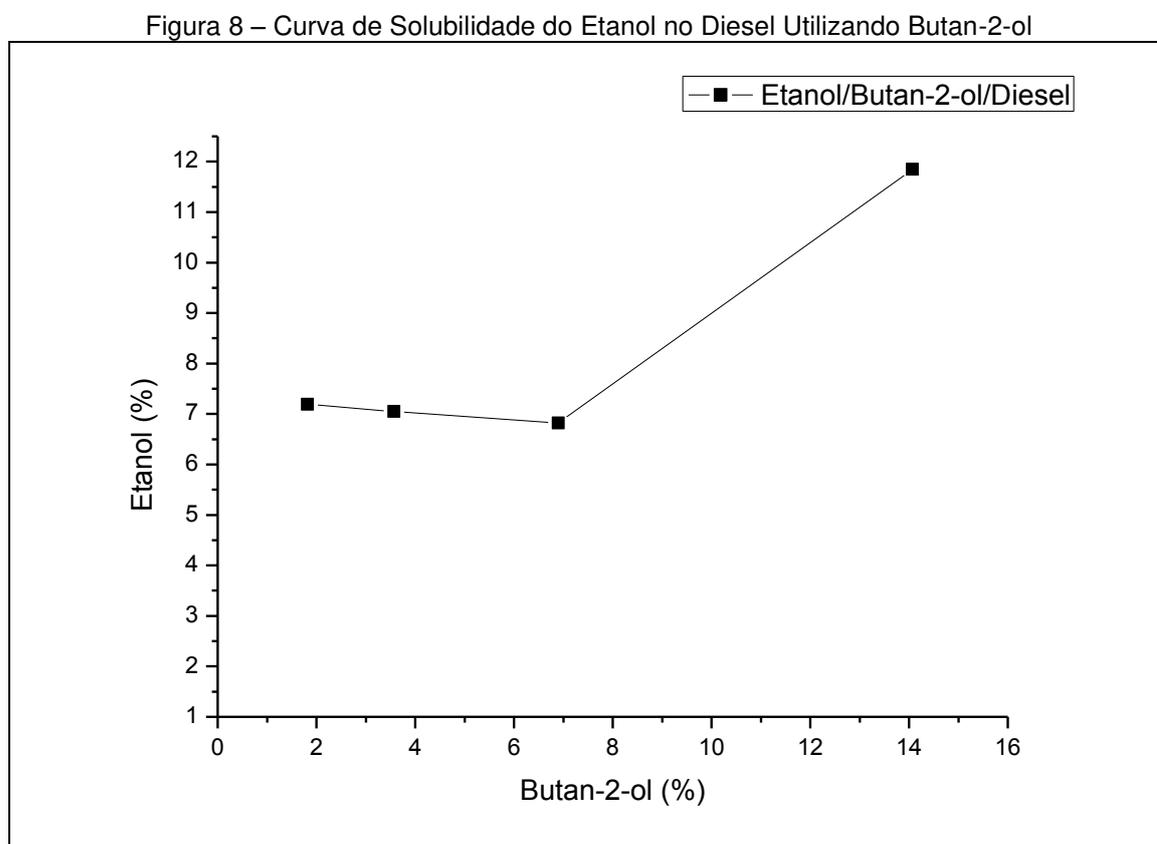
No sistema de isobutanol, ocorre um tipo de comportamento distinto do que se espera, pois, com uma menor porcentagem de etanol no sistema não se alcançou a solubilidade, enquanto que, a uma maior porcentagem de etanol, ocorreu a solubilização do mesmo.

O mesmo comportamento que se observou com o co-solvente isobutanol se repete com o clorofórmio, inclusive nas mesmas porcentagens. Este co-solvente tem uma cadeia molecular pequena, composta apenas de três átomos de cloro, um de carbono e um de hidrogênio. Sua eficácia se deve ao fato de ser bastante utilizado como solvente orgânico, ou seja, possui bastante afinidade com outros compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos e álcoois (ALBINI, 2012).

Os demais co-solventes testados, ou seja, éter etílico, etilenoglicol, difenilamina, glicerol e isobutilmetilcetona não contribuíram no aumento da solubilidade do etanol no diesel.

Já os co-solventes, que aumentaram a solubilidade do etanol no diesel, o puderam fazer por conta da polaridade existente nas suas estruturas, pois possuem cadeias carbônicas apolares que se ligam aos hidrocarbonetos do diesel e possuem grupos polares que se ligam à hidroxila do etanol.

O comportamento do aumento da porcentagem do co-solvente butan-2-ol pode ser observado na Figura 8, construída a partir de alguns valores do ANEXO 2:



Fonte: Autora

A partir da curva acima, é possível observar que o aumento da porcentagem de butan-2-ol só aumenta a solubilidade de etanol no diesel, significativamente, a partir do momento em que a quantidade de butan-2-ol é maior que a de etanol. Em quantidades menores do co-solvente, a solubilidade do etanol permanece mais ou menos constante, ou seja, não influencia tanto.

Os testes de solubilidade com microemulsões podem ser resumidos na Tabela 8:

Tabela 8 – Solubilidade das Amostras com Surfactantes e Biodiesel

<b>Surfactante</b>	<b>Proporção Surfactante:Etanol</b>	<b>Proporção Solução Alcoólica:Biodiesel</b>	<b>Diesel S-10 (% v/v)</b>	<b>Solubilidade</b>
Triton X-100	2:4 (v/v)	1:1 (v/v)	-	Insolúvel
	1:1 (v/v)	-	74,07	Insolúvel
SDS	1:6 (m/v)	-	-	Insolúvel
CTAB	1:6 (m/v)	1:1 (v/v)	99,50	Solúvel
	1:6 (m/v)	1:1 (v/v)	99,01	Insolúvel
	1:6 (m/v)	1:1 (v/v)	50	Solúvel
	1:6 (m/v)	2:1 (v/v)	57,14	Solúvel
	1:6 (m/v)	4:1 (v/v)	61,53	Insolúvel
	1:6 (m/v)	10:1 (v/v)	64,52	Insolúvel
	1:12 (m/v)	1:1 (v/v)	50	Solúvel
	1:12 (m/v)	2:1 (v/v)	57,14	Solúvel
	1:12 (m/v)	4:1 (v/v)	61,53	Insolúvel

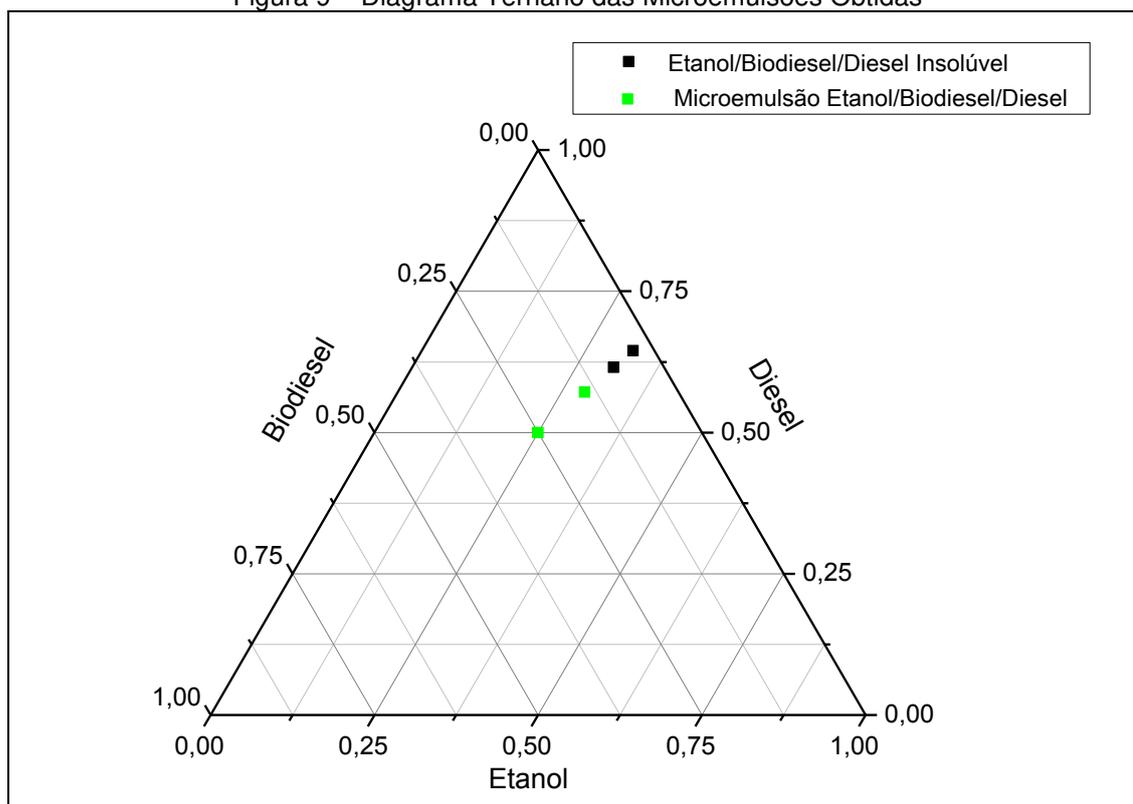
Fonte: Autora

Tanto o surfactante Triton X-100 quanto o SDS não contribuíram na formação de microemulsões, sendo que o SDS não apresentou solubilidade nem mesmo com o próprio etanol, por se tratar de um surfactante aniônico. O Triton X-100 é um surfactante não iônico, não apresentando solubilização do etanol no diesel, nem mesmo com a presença de biodiesel.

O CTAB foi o único surfactante capaz de formar microemulsões em diferentes proporções, pois ele é catiônico e suas moléculas formam a micela juntamente com as moléculas de biodiesel de maneira intercalada, aprisionando o etanol dentro dessa estrutura. Fora da mesma o diesel prevalece devido às cadeias carbônicas existentes tanto no biodiesel quanto no CTAB, projetadas para fora da micela, permitindo essa interação.

A Figura 9 mostra um diagrama ternário, representando a solubilidade das amostras microemulsionadas:

Figura 9 – Diagrama Ternário das Microemulsões Obtidas



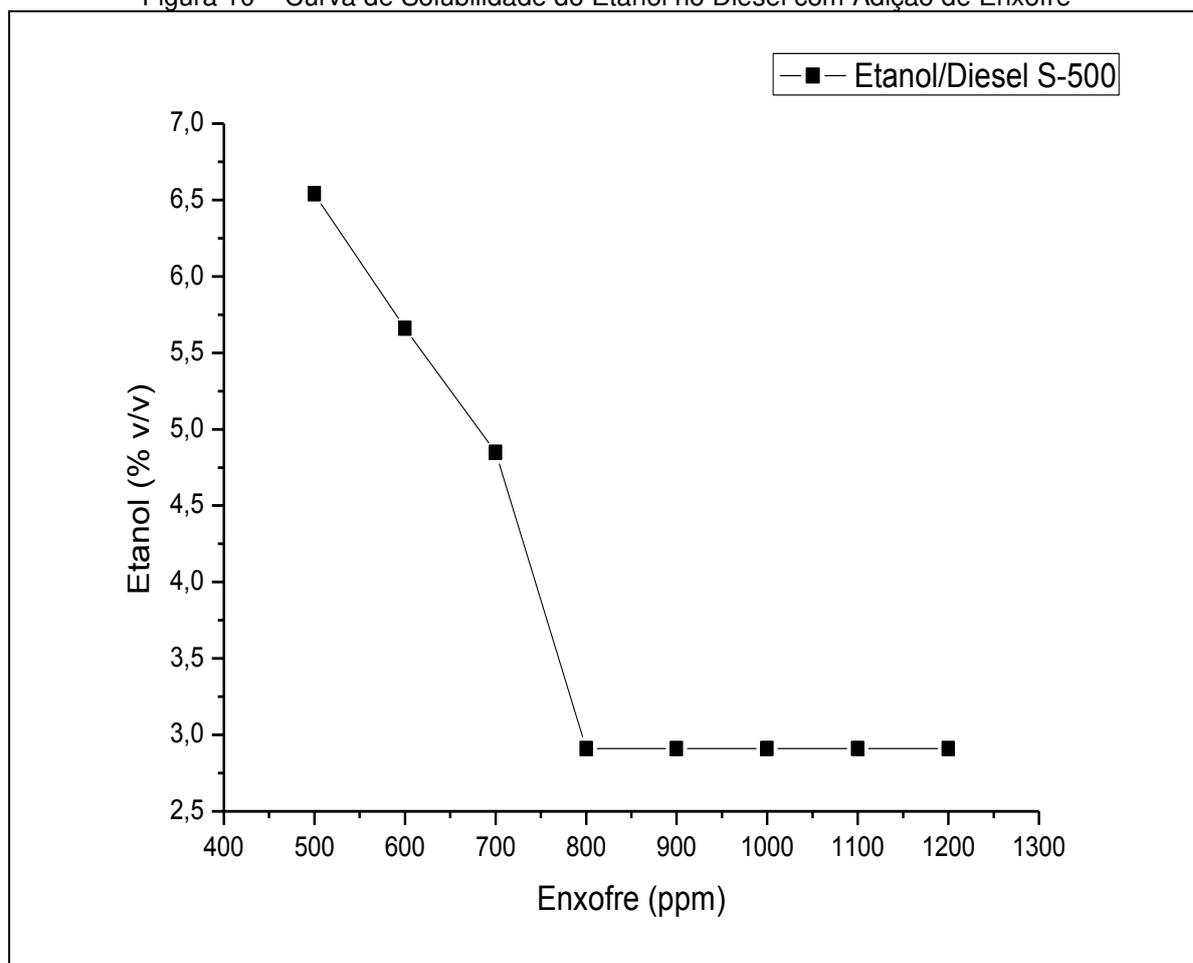
O diagrama mostra duas regiões distintas, onde a micromulsão de etanol, diesel e biodiesel, usando-se como surfactante o CTAB, está sendo representada pelos pontos verdes, enquanto que as misturas que não puderam formar microemulsões, pelos pontos pretos.

Nota-se que as duas regiões são bastante próximas, o que torna as proporções utilizadas bem específicas para que se possa alcançar a estabilidade desejada.

## 5.2 Influência do Enxofre na Solubilidade do Etanol no Diesel

O elemento enxofre, presente nas amostras de diesel, influencia na solubilidade do etanol. Isso pode ser retratado na Figura 10:

Figura 10 – Curva de Solubilidade do Etanol no Diesel com Adição de Enxofre



Fonte: Autora

Pelo que se pode observar nesta curva de solubilidade, a porcentagem de etanol solubilizado diminui com o aumento do teor de enxofre no diesel. Porém, quando a porcentagem de etanol no diesel passa a ser 2,91% v/v, ela passa a ser constante em qualquer faixa de teor de enxofre, ou seja, não diminui mais com o aumento deste teor, mostrando estabilidade a partir deste ponto.

Isso foi refletido nos testes de solubilidade, em que o diesel S-10 solubilizou maior quantidade de etanol anidro que o diesel S-500. Tal fenômeno ocorre porque quanto menos enxofre o diesel contiver em sua composição, maior a quantidade de hidrogênio, pois é este elemento que substitui aquele (PETROBRÁS, 2012). Com mais hidrogênio na composição, o diesel S-10 se torna mais solvente que os demais, solubilizando, portanto, mais etanol anidro.

### 5.3 Curva de Destilação

As misturas selecionadas para a destilação obtiveram os seguintes resultados, representados na Tabela 9, onde as amostras estão numeradas remetendo-se a Tabela 4:

Tabela 9 – Temperaturas Obtidas na Destilação para Cada Fração das Amostras

<b>Amostra</b>	<b>10% vol. (°C)</b>	<b>50% vol. (°C)</b>	<b>85% vol. (°C)</b>	<b>90% vol. (°C)</b>	<b>95% vol. (°C)</b>
1	167	262	326	337	-
2	87	268	316	325	336
3	89	268	317	326	340
4	89	249	312	321	335
5	89	248	312	322	337
6	87	249	313	324	335
7	87	250	314	320	327
8	86	250	313	322	332
9	88	239	311	323	336
10	88	237	309	320	334
11	88	242	312	322	335
12	88	244	312	322	336
S-500*	Anotar	245 a 310	360 (máx.)	Anotar	-
S-10*	180 (mín.)	245 a 295	-	-	370 (máx.)

Fonte: Autora

\*Especificação ANP

As temperaturas observadas durante a destilação estão todas de acordo com as especificações da ANP, com exceção de todos os 10% recuperados para o diesel S-10. Isso acontece devido ao fato de haver etanol na mistura, que entra em ebulição a 78°C, sendo improvável que os 10% de volume sejam recuperados a 180°C.

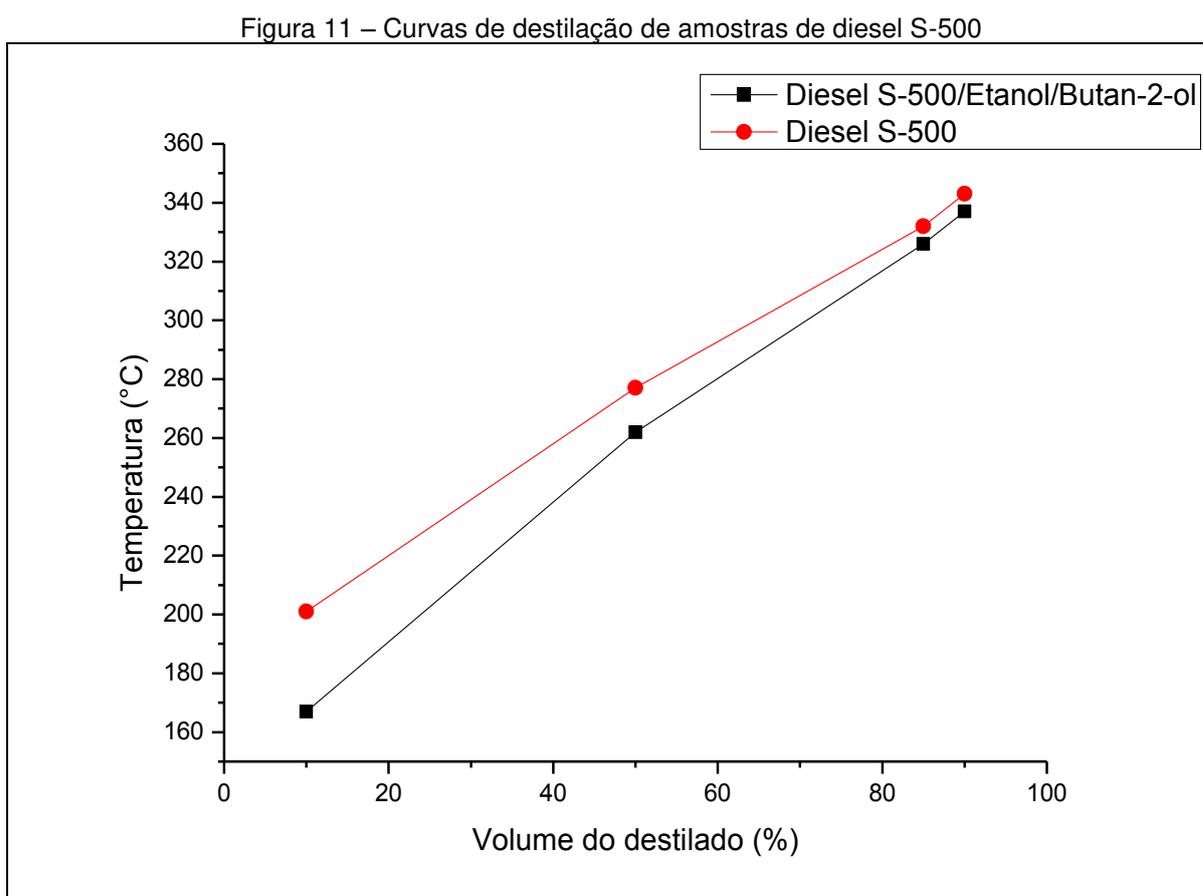
Isso representa um problema no que diz respeito à pressão de vapor que seria atingida dentro da câmara de combustão, já que chega a ser 15,9 kPa. Quando o etanol é vaporizado, pode haver muita pressão na linha de retorno do combustível

e ocasionar o travamento de bicos injetores. Entretanto, este problema pode ser resolvido com a aplicação de válvulas de alívio (JOAQUIM, 2007).

Por outro lado, a alta volatilidade do combustível pode gerar uma mistura ar/combustível mais homogênea, ou seja, não há excesso de combustível, o que diminui a formação de fuligem (JOAQUIM, 2007).

Além disso, 50% do volume destilado das misturas contendo butan-2-ol, álcool n-amílico, isobutanol e clorofórmio, com porcentagens de etanol acima de 14%, novamente, remetendo-se à Tabela 4, obtiveram temperaturas mais baixas na destilação. Isso demonstra que a quantidade de álcool etílico anidro já excedeu os limites a que deve ser adicionada, mas sem muitas mudanças a serem efetuadas porque a diferença é muito pequena com relação a temperatura mínima desejada.

O comportamento da curva de destilação da amostra de diesel contendo etanol e butan-2-ol pode ser observado na Figura 11:



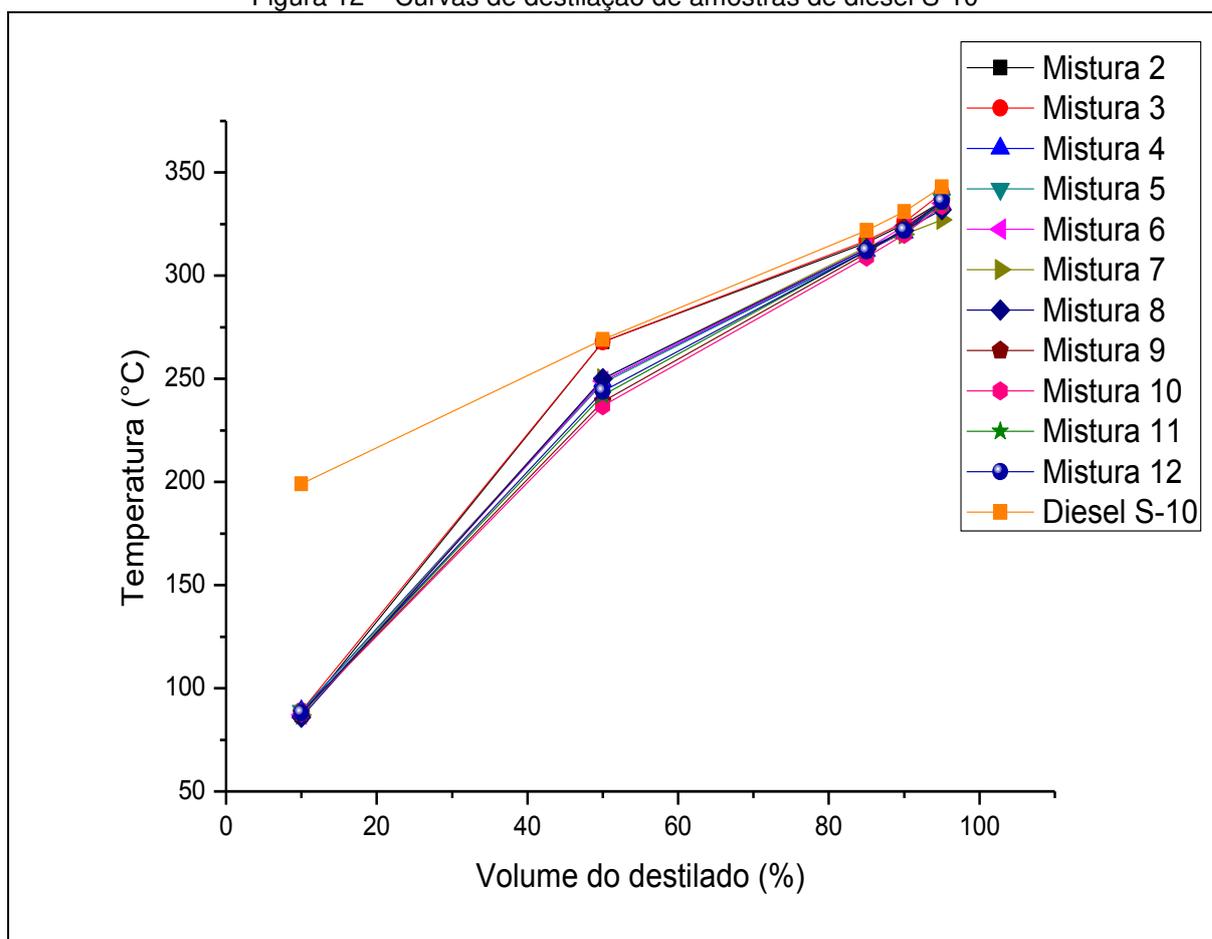
Fonte: Autora

Observa-se que o diesel que contém etanol possui um desvio em relação ao diesel puro, apresentando valores mais baixos de temperatura. Isso se deve à

presença de etanol na mistura que possui um ponto de ebulição mais baixo que o diesel, fazendo com que se volatilize com maior facilidade. Entretanto, esse desvio não é o suficiente para considerá-lo inadequado como combustível, pois os valores se encontram dentro das especificações da ANP.

As curvas de destilação para o diesel S-10 misturado com etanol e outros aditivos estão sendo representados pela Figura 12:

Figura 12 – Curvas de destilação de amostras de diesel S-10



Fonte: Autora

Pode-se observar que as curvas de solubilidade das misturas apresentam comportamento muito diferente em 10% do volume destilado do diesel puro. A alta volatilidade do álcool etílico é a responsável por manter as temperaturas de 10% do destilado muito baixas.

As microemulsões foram submetidas apenas à destilação, pois a partir desta foi possível obter um resultado que já caracterizara bem o tipo de combustível formulado.

Para todas as amostras analisadas, obteve-se um resultado cuja mistura apresentava partículas dispersas, a uma temperatura de 90°C. Neste caso, sugere-se que ocorreu a formação de suspensões, visto que a fase líquida, principalmente o etanol, está se vaporizando, desestabilizando a microemulsão, pois a proporção de álcool se torna muito menor.

Este fenômeno inviabiliza o uso das microemulsões de diesel com surfactante CTAB, pois pode haver acúmulo de material na câmara de combustão, causando ainda entupimento de bicos injetores. Faz-se necessário, portanto, o uso de outros tipos de surfactantes que possuam o ponto de ebulição próximo do álcool etílico. Cita-se como exemplo o óleo fúsel, que é composto de uma série de álcoois graxos e possui propriedade de surfactante (DIAS, 2010; LOUZEIRO, 2012).

#### 5.4 Massa Específica

Os valores obtidos para a massa específica das amostras estão representados na Tabela 10:

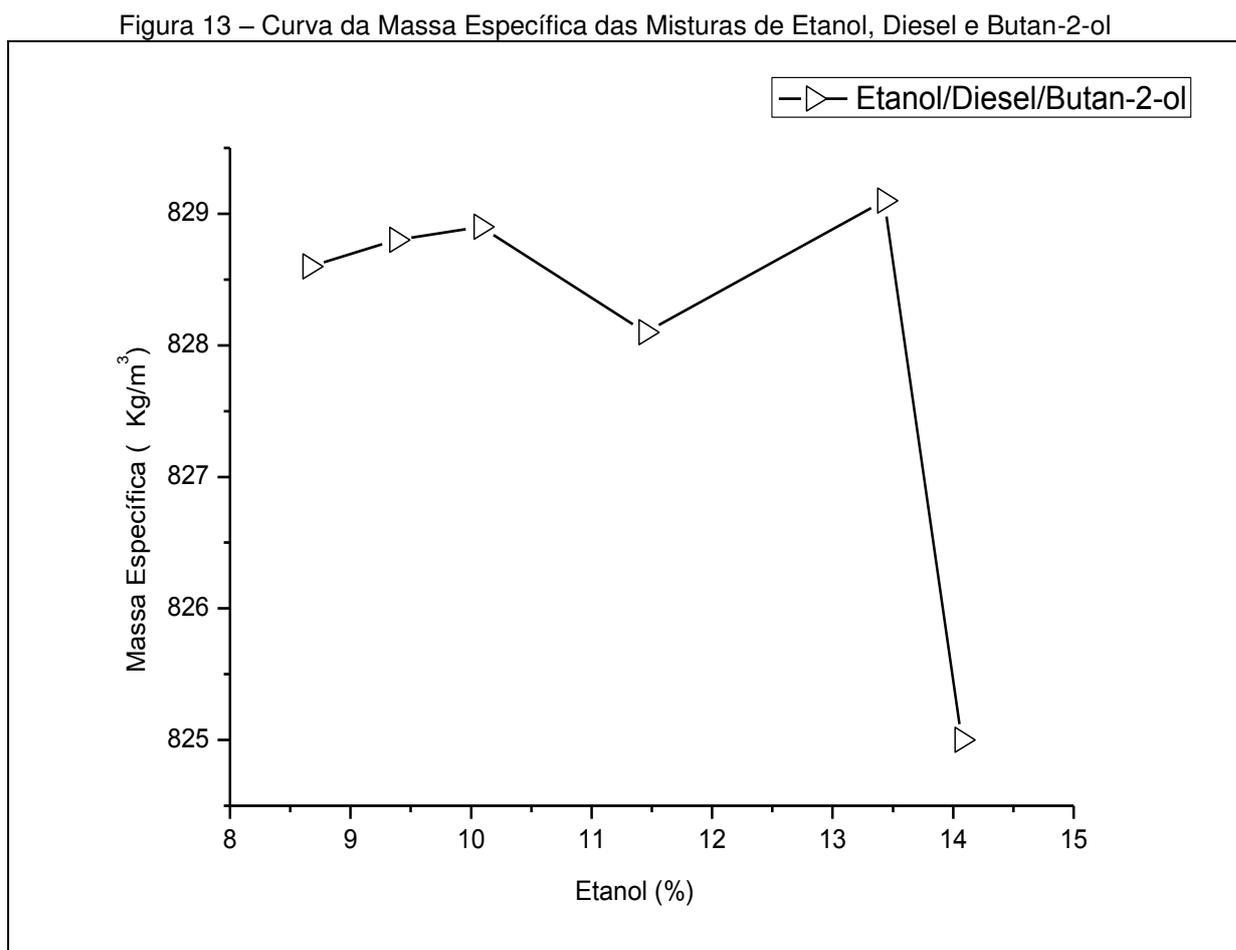
Tabela 10 – Massa Específica das Misturas Obtidas

Amostra	Massa Específica a 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	Especificação ANP (Kg/m <sup>3</sup> )
1	832,2	815,0 a 865,0
2	835,7	815,0 a 850,0
3	835,6	
4	828,6	
5	828,8	
6	828,9	
7	828,1	
8	829,1	
9	825,0	
10	822,2	
11	827,8	
12	860,1	

Fonte: Autora

Observa-se que todos os valores de massa específica obtidos estão dentro da especificação da ANP, com exceção da amostra 12, que equivale a que contém clorofórmio, provavelmente, pelo fato de a densidade do mesmo ser muito maior do que a do diesel, equivalendo a  $1490 \text{ Kg/m}^3$ .

A variação da massa específica das misturas de diesel, etanol e butan-2-ol pode ser observada na Figura 13:



Fonte: Autora

A partir desta curva, pode-se inferir que a massa específica aumenta com o a maior porcentagem de etanol. Entretanto, se essa porcentagem ultrapassar 13,43% de etanol na mistura, há uma queda brusca na massa específica, pois o etanol possui uma massa específica bem menor que a do diesel, sendo ela  $789 \text{ Kg/m}^3$ .

## 5.5 Poder Calorífico Inferior

O respectivo poder calorífico inferior de cada amostra está sendo representado na Tabela 11:

Tabela 11 – Poder Calorífico Inferior das Misturas Obtidas

Amostra	Poder Calorífico Inferior (MJ/Kg)
1	41,6800
2	42,4935
3	42,7452
4	40,2705
5	40,4918
6	40,4786
7	40,1831
8	40,5270
9	40,1000
10	39,8000
11	36,7000
12	34,3000

Fonte: Autora

O poder calorífico inferior não possui nenhuma especificação na Resolução nº 50 da ANP de 23.12.2013. Contudo, tem-se um valor de poder calorífico inferior de diesel sem co-solventes e etanol, equivalente a 43,5917 MJ/Kg, valor este determinado por um ensaio de poder calorífico inferior nas mesmas condições dos aditivados.

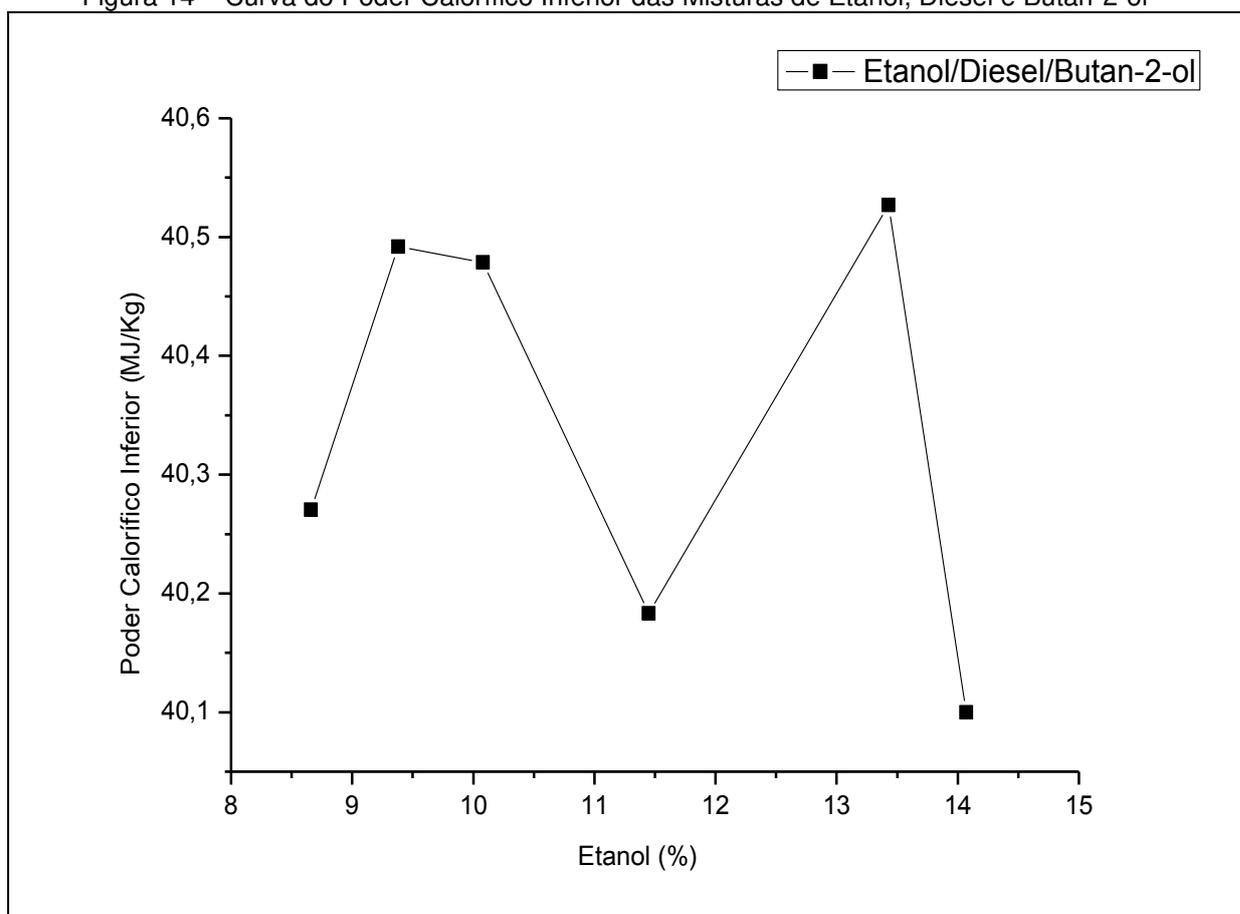
Novamente, pode-se observar que o valor mais baixo desta propriedade físico-química corresponde à amostra de clorofórmio, seguido da amostra que tem isobutanol como co-solvente. As demais amostras apresentam valores mais baixos que o diesel sem adição de etanol e co-solventes, mas estão próximos do mesmo, pois a diminuição não é muito acentuada.

Isso significa que o poder calorífico inferior depende da porcentagem de etanol adicionada, por ter um baixo poder calorífico inferior. Entretanto, não depende

apenas disso, pois se trata ainda da natureza dos co-solventes adicionados. Comprova-se isso a partir da porcentagem de etanol que é adicionada com álcool n-amílico que é maior que a de isobutanol e clorofórmio, mas não possui uma diminuição tão acentuada quanto à destes últimos.

A Figura 14 mostra a influência da adição de etanol no poder calorífico inferior das amostras:

Figura 14 – Curva do Poder Calorífico Inferior das Misturas de Etanol, Diesel e Butan-2-ol



Fonte: Autora

No gráfico, pode-se observar que as quantidades de etanol adicionadas não mantêm um comportamento padrão, desde que as porcentagens de etanol estejam próximas. Isto é, a quantidade de etanol adicionada pode diminuir ou aumentar o poder calorífico inferior, visto que esse é um sistema com porcentagens de butan-2-ol a cerca de 12%, não havendo, portanto, influência de outros fatores.

O que se pode inferir é que a adição de etanol, bem como dos co-solventes utilizados, diminui o poder calorífico inferior do diesel puro, ou seja, o conteúdo energético que este combustível poderia fornecer não possui mais o mesmo

potencial. Isto traz um problema bem específico que é a maior quantidade de combustível necessário para produzir a mesma energia demandada para o bom funcionamento do motor.

## **5.6 Teor de Enxofre**

A análise do teor de enxofre foi feita, apenas com o diesel S-500, visto que o analisador de enxofre utilizado não detecta traços, ou seja, não é capaz de fornecer a informação de uma quantidade tão pequena quanto 10 ppm, por não conter uma sensibilidade muito grande.

Contudo, para a análise de enxofre, o mais importante é observar o que ocorreu com a amostra de diesel S-500, visto que é este diesel que emite mais gases nocivos com a sua queima.

Remetendo-se à Tabela 4, a amostra nº 1, que corresponde à amostra de diesel S-500, etanol e butan-2-ol, tem-se o valor de 223,2 ppm de enxofre, contrastando com 255,3 ppm de enxofre no diesel puro, ou seja, uma diminuição de mais de 12% de enxofre com apenas 6,85% de etanol.

Ambas as amostras, de diesel puro e diesel misturado a etanol e butan-2-ol, estão dentro das especificações da ANP, ou seja, menos de 500 ppm de enxofre.

## 6 CONCLUSÃO

As formulações de diesel e etanol obtidas e analisadas neste trabalho foram satisfatórias, principalmente, no que se diz respeito à solubilização do etanol, pois os co-solventes utilizados mostram-se bastante eficientes neste quesito.

Entretanto, as análises físico-químicas mostraram que nem todas as amostras obtidas estão dentro das especificações da ANP. A amostra que correspondeu perfeitamente aos limites estabelecidos na Resolução nº 50 da ANP de 23.12.2013 foi apenas a de diesel S-500, contendo 6,85% de etanol e 1,83% de butan-2-ol. Isso ocorreu pelo fato de haver pequena quantidade de diesel e butan-2-ol adicionado.

Quantos às amostras de diesel S-10, todas apresentaram um desvio na temperatura de 10% do volume do destilado, estando todas abaixo de 90°C, ou seja, fora da especificação, o que representa um problema na vaporização do combustível obtido, por apresentar pressão de vapor muito elevada. Contudo, solucioná-lo requer apenas que se empreguem válvulas de alívio no motor.

Porém, esse tipo de solução não é o suficiente para amostras que contém butan-2-ol com 14,07% de etanol, clorofórmio, isobutanol, álcool n-amílico como co-solventes, pois estes também apresentam desvios na temperatura de 50% do destilado, estando abaixo do especificado.

Os valores de massa específica estão dentro das especificações da ANP, com exceção da amostra que contém clorofórmio na formulação, pois a densidade está acima do limite permitido.

Apesar de não haver especificação para poder calorífico inferior, pode-se inferir que as amostras que contém clorofórmio, isobutanol e álcool n-amílico possuem um valor muito pequeno quando comparado ao diesel puro, o que torna seu uso dispendioso pela maior quantidade de combustível necessária para gerar a mesma energia demandada.

O surfactante CTAB se mostrou eficaz na solubilização do etanol no diesel, mas apresentou falhas na destilação, não permitindo nem mesmo que seus pontos nesta análise fossem detectados, por conta da formação de suspensões. Utilizar-se de outros tipos de surfactantes, como o óleo fúsel, permitiria que a sua vaporização fosse próxima ao álcool etílico anidro. Assim, as amostras microemulsionadas estão fora das especificações da ANP.

A curva de destilação com adição de enxofre mostrou que a quantidade do mesmo tem influência na solubilização do álcool, pois esta decresce à medida que a quantidade de enxofre na amostra aumenta. Porém, torna-se estável após a adição de 2,91% de etanol. A menor quantidade de enxofre aumenta a solubilidade do etanol no diesel, porque o hidrogênio substitui o enxofre em sua composição, tornando o diesel um pouco mais solúvel.

Sugere-se que sejam utilizados outros tipos de co-solventes, com propriedades semelhantes ao do diesel, ou seja, álcoois de cadeias mais longas ou éteres, como etil-terc-butil éter e terc-amil-etil éter, para que não haja tanta interferência na destilação de 10% das amostras. Além disso, sugere-se a utilização de acetona e álcool butílico nas misturas de etanol e diesel.

A adição de etanol ao diesel é uma alternativa viável, desde que sejam escolhidos os co-solventes corretamente, porque é a natureza dos mesmos é que define se as propriedades físico-químicas manter-se-ão dentro das especificações.

## REFERÊNCIAS

- ALBINI, L. T. Solubilidade do Biopolímero PCL em Solventes para Aplicação no Processo de Microencapsulação. 2012. 88 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná (UFPR). Curitiba – PR, 2012.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução CNPE Nº 50, DE 23.12.2013 - DOU 24.12.2013.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Síntese dos Preços Praticados – Brasil. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo\\_Mensal\\_Combustiveis.asp](http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Mensal_Combustiveis.asp)>. Acesso em: 08/03/2015.
- ARAÚJO, V. S. Estudo de Sistemas Microemulsionados para Remediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel. 2004. 94 f. Monografia (graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal – RN, 2004.
- ARPORNONG, N.; ATTAPHONG, C.; CHAROENSAENG, A.; SABATINI, D. A.; KHAODHIAR, S.; Ethanol-In-Palm Oil/Diesel Microemulsion-based Biofuel: Phase Behavior, Viscosity, and Droplet Size. *Fuel*, v. 132, p. 101-106, 2014.
- BRAUN, S.; APPEL L. G.; SHMAL, 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. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2003.
- CEPEA. Indicador Semanal Etanol Anidro CEPEA/ESALQ - Estado de São Paulo. Disponível em: < <http://cepea.esalq.usp.br/etanol/>>. Acesso em: 08/03/2015.
- CHANG, Y.; LEE, W.; LIN, S.; WANG, L. Green energy: Water-containing acetone-butanol-ethanol diesel blends fueled in diesel engines. *Applied Energy*, v. 109, p. 182-191, 2013.
- CRUZ, Y. R. Combustíveis Alternativos: Mistura de Etanol Anidro ao Óleo Diesel para Motores de Ciclo Diesel com Sistema de Injeção de Bomba Rotativa. 2009. 181 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro – RJ, 2009.
- CUTRIM, F. G. S. F.; SALLES, W. F. Avaliação de Agentes Estabilizantes para Formulação de Misturas Combustíveis a Base de Álcool e Diesel. In: 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Aracaju – SE, 2013.
- DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. Microemulsão: Um Promissor Carreador para Moléculas Insolúveis. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básicas e Aplicadas*, v. 32, n.1, p. 9-18, 2011.
- DEBNATH, B. K.; SAHA, U. K.; SAHOO, N. A Comprehensive Review on the Application of Emulsions as an Alternative Fuel for Diesel Engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 196-211, 2015.

DIAS, C. S. Estudo da Obtenção e Emissões Gasosas de Microemulsões Combustíveis de Óleo de Babaçu. 2010. 85 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Maranhão (UFMA). São Luís – MA, 2010.

FANG, Q.; FANG, J.; ZHUANG, J.; HUANG, Z. Effects of Ethanol-Diesel-Biodiesel Blends on Combustion and Emissions in Premixed Low Temperature Combustion. *Applied Thermal Engineering*, v. 54, p. 541-548, 2013.

FERNANDES, M. R. Desenvolvimento de um Novo Combustível Microemulsionado Base-Diesel. 2005. 82 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal – RN, 2005.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C.C.; JÚNIOR, A. A. S.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. Microemulsões e Fases Líquidas Cristalinas como Sistemas De Liberação de Fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 41, n. 03, p. 301-313, 2005.

GNANAMOORTHY, V.; DEVARADJANE, G. Effect of Compression Ratio on the Performance, Combustion and Emission of Di Diesel Engine Fueled with Ethanol-Diesel Blend. *Journal of the Energy Institute*, v. 88 p. 19-26, 2015.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia Analítica para Quantificar o Teor de Biodiesel na Mistura Biodiesel:Diesel Utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008.

GUATO, D. R. Q. “Estudio del Comportamiento de los Magnetizadores de Combustible en Sistemas de Alimentación Gasolina Equipados en Vehículos a Carburador e Inyección Electrónica”. 2011. 248 f. Projeto (graduação) – Escuela Politécnica del Ejército. Latacunga, 2011.

JOAQUIM, C. R. O. Verificação do Comportamento da Lubricidade do Óleo Diesel Veicular com Adição de Etanol. 2007. 103 f. Dissertação (mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 2007.

LIMA, A. E. A.; Avaliação e Comparação do Número de Cetano Obtido por Métodos Alternativos (Normalizados e não Normalizados) – Uma Análise Estatística. 2012. 65 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Paraíba (UFPB). João Pessoa – PB, 2012.

LIN, J.; GAUSTAD, G.; TRABOLD, T. A. Profit and Policy Implications of Producing Biodiesel–Ethanol–Diesel Fuel Blends to Specification. *Applied Energy*, v. 104, p. 936–944, 2013.

LOUZEIRO, H. C. Microemulsões Combustíveis a Partir do Óleo de Babaçu para Substituir o Diesel em Motores Estacionários. 2012. 99 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal da Paraíba (UFPB). João Pessoa – PB, 2012.

KOIKE, G. H. A.; BEM, A. J. D.; PASSARINI, L. C. Utilização de Etanol em Motores de Ciclo Diesel. *Pesquisa e Tecnologia Minerva*, v. 3, p. 141-149, 2002.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R. Amostragem do Material Particulado e Fração Orgânica Volátil das Emissões em Motor Ciclo Diesel sem a Utilização de Túnel de Diluição. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2027-2030, 2008.

MURCAK, A.; HASIMOGLU, C.; ÇEVİK, I.; KARABEKTAS, M.; ERGEN, G. Effects of Ethanol–Diesel Blends to Performance of a DI Diesel Engine for Different Injection Timings. *Fuel*, v. 109, p. 582–587, 2013.

Nossa Produção de Derivados no Brasil Cresceu 2,1% em 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/nossa-producao-de-derivados-no-brasil-cresceu-2-1-em-2014.htm>>. Acesso em: 02/02/2015.

PAUFERRO, M. T. E. Uso do Etanol como Combustível para Motores Diesel: Uma Discussão sobre a Viabilidade. 2012. 53 f. Monografia (graduação) – Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. São Caetano do Sul – SP, 2012.

PAUL, A.; BOSE, P. K.; PANUA, R. S.; BANERJEE, R. An Experimental Investigation of Performance-Emission Trade off of a CI Engine Fueled by Diesel-Compressed Natural Gas (CNG) Combination and Diesel-Ethanol Blends with CNG Enrichment. *Energy*, v. 55, p. 787-802, 2013.

PETROBRÁS. Manual Técnico: Diesel S-10. 15 p., 2012.

PITANGUY, J. G. M. O Significado de Cada Teste. Artigo técnico. 2001.

PLOCHARSKI, R. C. B. Revisão do Cálculo do Índice de Cetano para Misturas BX de Baixo Teor de Enxofre Comercializadas no Paraná. 2013. 141f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná (UFPR). Curitiba – PR, 2013.

PUTRASARI, Y.; NUR, A.; MUHARAM, A.; Performance and Emission Characteristic On a Two Cylinder DI Diesel Engine Fuelled with Ethanol-Diesel Blends. *Energy Procedia*, v. 32, p. 21-30, 2013.

## ANEXO 1 – Teste de Solubilidade com Etanol/Butan-2-ol/Diesel S-500

Tabela A - Teste de Solubilidade com Etanol/Butan-2-ol/Diesel S-500

<b>Etanol (% v/v)</b>	5,99	6,85	7,69
<b>Butan-2-ol (% v/v)</b>	1,84	1,83	1,81
<b>Diesel S-500 (% v/v)</b>	92,16	91,32	90,50

Fonte: Autora

## ANEXO 2 – Teste de Solubilidade com Etanol/Butan-2-ol/Diesel S-10

Tabela B - Teste de Solubilidade com Etanol/Butan-2-ol/Diesel S-10

<b>Etanol (% v/v)</b>	<b>Butan-2-ol (% v/v)</b>	<b>Diesel S-10 (% v/v)</b>
2,76	1,90	95,33
3,68	1,89	94,43
4,58	1,87	93,54
5,47	1,85	92,68
6,34	1,84	91,83
7,19	1,82	90,99
8,03	1,80	90,17
7,05	3,57	88,57
6,82	6,90	85,54
7,86	12,71	79,43
8,66	12,60	78,74
9,38	12,50	78,12
10,08	12,40	77,52
10,77	12,31	76,92
11,45	12,21	76,34
12,12	12,12	75,76
12,78	12,03	75,19
13,43	11,94	74,63
14,07	11,85	74,07
14,70	11,76	73,53

Fonte: Autora

## ANEXO 3 – Teste de Solubilidade com Etanol/Álcool n-amílico/Diesel S-10

Tabela C - Teste de Solubilidade com Etanol/Álcool n-amílico/Diesel S-10

<b>Etanol (% v/v)</b>	<b>Álcool n-amílico (% v/v)</b>	<b>Diesel S-10 (% v/v)</b>
13,43	11,94	74,63
14,07	11,85	74,07
14,70	11,76	73,53
15,33	11,68	72,99
15,94	11,59	72,46
16,55	11,51	71,94
17,14	11,43	71,43
17,30	11,35	70,92
18,31	11,27	70,42
18,88	11,19	69,93

Fonte: Autora

## ANEXO 4 – Teste de Solubilidade com Etanol/Isobutanol/Diesel S-10

Tabela D - Teste de Solubilidade com Etanol/Isobutanol/Diesel S-10

<b>Etanol (% v/v)</b>	<b>Isobutanol (% v/v)</b>	<b>Diesel S-10 (% v/v)</b>
14,07	11,85	74,07
14,70	11,76	73,53
15,33	11,68	72,99

Fonte: Autora

## ANEXO 5 – Teste de Solubilidade com Etanol/Clorofórmio/Diesel S-10

Tabela E - Teste de Solubilidade com Etanol/Clorofórmio/Diesel S-10

<b>Etanol (% v/v)</b>	<b>Clorofórmio (% v/v)</b>	<b>Diesel S-10 (% v/v)</b>
14,07	11,85	74,07
14,70	11,76	73,53
15,33	11,68	72,99

Fonte: Autora