

Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Patrícia Mendes de Azevedo


**Estudo do equilíbrio líquido-líquido e da estabilidade de sistemas
envolvendo biodiesel, álcoois e água**

Rio de Janeiro

2013

Patrícia Mendes de Azevedo

**Estudo do equilíbrio líquido-líquido e da estabilidade de sistemas
envolvendo biodiesel, álcoois e água**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Fundamentos de Engenharia Química e Engenharia de Processos.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima
Prof. Dr. Alexandre Rodrigues Tôrres

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

A994

Azevedo, Patricia Mendes de.

Estudo do equilíbrio líquido-líquido e da estabilidade de sistemas envolvendo biodiesel, alcoóis e água. / Patricia Mendes de Azevedo. - 2013. 131 f.

Orientador: Eduardo Rocha de Almeida Lima.

Orientador: Alexandre Rodrigues Tôres.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Equilíbrio líquido-líquido – Teses. 3. Emulsões – Teses. 4. Tensão superficial – Teses. I. Lima, Eduardo Rocha de Almeida. II. Tôres, Alexandre Rodrigues. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 662.756.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Patrícia Mendes de Azevedo

**Estudo do equilíbrio líquido-líquido e da estabilidade de sistemas
envolvendo biodiesel, álcoois e água**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Fundamentos de Engenharia Química e Engenharia de Processos.

Aprovada em 12 de novembro de 2013

Banca Examinadora:

Eduardo Rocha de Almeida Lima (Orientador)
Instituto de Química – UERJ

Alexandre Rodrigues Torres (Coorientador)
Faculdade de Tecnologia – UERJ

Lucia Regina Raddi de Araújo
Instituto de Química – UERJ

Helen Conceição Ferraz
Programa de Engenharia Química - UFRJ

Flávio Cortiñas Albuquerque
Centro de Pesquisas e Desenvolvimento - Petrobras

Rio de Janeiro

2013

Tu te tornas eternamente responsável por aquilo
que cativas.

O Pequeno Príncipe - Antoine de Saint Exupéry

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, por todas as bênçãos que recebi ao longo de sua execução.

Ao meu noivo, Magnun Phillippe, aos meus pais, Marco Luiz e Maria Aparecida, e à minha irmã, Verônica, pelas palavras de coragem, carinho e confiança, ontem, hoje e sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela dádiva do livre arbítrio, que me impôs um senso de responsabilidade e que me permitiu escolher este caminho e terminar este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional, e até pessoal; e ao corpo docente, pelo esforço de cada um em oferecer aos discentes o melhor aprendizado possível, técnica e didaticamente.

Aos professores Eduardo Lima e Alexandre Tôrres, meus orientadores, por estarem sempre presentes, pela paciência e dedicação à orientação que me deram. As sugestões, opiniões e conhecimento de ambos foram essenciais para a existência desta dissertação.

Aos amigos que estiveram ao meu lado ao longo desta caminhada, tanto no Rio de Janeiro quanto em Resende, nos momentos felizes e em outros nem tanto assim: Bianca Lima, Evelin Dutra, Géssica Casanova, Lourrane Ribeiro, Luana Nunes, Raquel Cunha, Antoniel Campos, Arnaldo Peixoto, Deivisson Cunha, Denise Cândido, Gustavo Lage, Igor Campos, Marco Antônio Rocha, Rafael Santos, Veronica Londoño, Wilson Guerra, Camilla Cunha, Rafael Oliveira e a todos os professores e técnicos do DeQA/FaT/UERJ.

Ao meu noivo, Magnun Phillippe, pela paciência e compreensão nos meus momentos de ausência, pelas palavras carinhosas nos momentos difíceis e pela companhia sempre agradável.

Aos meus pais, Marco Luiz e Maria Aparecida, e minha irmã, Verônica, por todos os momentos que vivemos juntos.

RESUMO

AZEVEDO, Patrícia Mendes de. *Estudo do equilíbrio líquido-líquido e da estabilidade de sistemas envolvendo biodiesel, álcoois e água*. 2013. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2013.

O estudo da estabilidade de emulsões de biocombustíveis destaca-se, dentre outros aspectos, pela necessidade de identificação das características destas. Esta necessidade reforça-se pela dificuldade de detecção de biodiesel e suas misturas quando estão fora de especificação, além de se aplicar aos processos de separação e purificação do biodiesel após a transesterificação. O entendimento deste problema poderá ser alcançado a partir de estudos de estabilidade associados aos modelos termodinâmicos de equilíbrio líquido-líquido (modelo NRTL) em sistemas ternários, que serão a base da modelagem proposta neste trabalho. O levantamento de dados envolve técnicas de observação direta em titulação, e ensaios de estabilidade e tensiometria, com algumas alterações das técnicas clássicas. Desta forma, o objetivo principal do trabalho é propor uma maneira de identificar e caracterizar as interfaces das emulsões formadas e estudar a estabilidade das fases envolvidas. Além disso, estuda-se a introdução de alcoóis como agentes tensoativos para viabilizar a utilização de misturas de combustíveis, mesmo na região de mais de uma fase. Para o desenvolvimento do trabalho, emulsões envolvendo os constituintes básicos serão combinadas entre si em diferentes proporções. A etapa inicial constitui-se de um mapeamento das misturas e proporções que formam as emulsões, baseadas nas curvas de equilíbrio. Em seguida, faz-se o estudo de caracterização e estabilidade destes sistemas. Com estas informações é possível mapear o sentido de incremento de tensão na interface e instabilidade da separação de fases das emulsões em relação aos diagramas ternários correspondentes. Por fim, propõe-se uma estratégia para estimar os parâmetros termodinâmicos do NRTL para as espécies presentes nos sistemas estudados e prever o comportamento dos mesmos e de sistemas similares. Este modelo matemático proposto tem como objetivo complementar a técnica experimental adotada para construção das curvas de equilíbrio, sendo bem sucedido.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Equilíbrio líquido-líquido. Estabilidade. Tensão interfacial.

ABSTRACT

AZEVEDO, Patrícia Mendes de. *Study of the liquid-liquid equilibrium and stability of systems involving biodiesel, alcohols and water*. 2013. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2013.

The study of the stability of biofuels emulsions calls attention, among other things, to the need to identify their characteristics. This need is reinforced by the difficulty of detecting biodiesel and its blends when they are out of specification, and apply the processes of biodiesel separation and purification after transesterification. The understanding of this issue could be reached from stability studies associated with thermodynamic models of liquid-liquid equilibrium (NRTL) in ternary systems, which will be the basis for modeling proposed in this paper. The research involves direct observation techniques for titration, and stability tests and tensiometry, with some changes of classical techniques. Thus, the main objective is to propose a way to identify and characterize the interfaces of emulsions formed and study the stability of the phases involved. Furthermore, it studies the introduction of alcohols as surfactants to enable the use of mixtures of fuel, even in the region of more than one phase. For development work, emulsions involving basic constituents will be combined in different proportions. The first step consists of mapping the mixtures and proportions which form emulsions, based on the equilibrium curves. Then, it is done the study of characterization and stability of these systems. With this information it is possible to map the direction of an increase in the interface tension and phase separation instability of emulsions in relation to the corresponding ternary diagrams. Finally, it proposes a strategy to estimate the thermodynamic parameters of the NRTL for the species present in the systems studied and predict the behavior of these and similar systems. This mathematical model aims to complement the experimental technique adopted for construction of the equilibrium curves, being successful.

Keywords: Biofuels. Liquid-liquid equilibrium. Stability. Interfacial tension.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação esquemática de uma coluna de destilação de petróleo, com as principais frações de saída.....	23
Figura 2-	Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema água, acetona e MIBC, a 25°C e composição em %m/m.....	26
Figura 3-	Representação esquemática da interação de potencial $[w(h)]$ entre duas gotas de uma emulsão, mostrando o mínimo primário (1ºmin), o mínimo secundário (2ºmin) e a barreira energética.....	32
Figura 4-	Representação esquemática dos mecanismos de desestabilização das emulsões.....	36
Figura 5-	Representação esquemática da separação gravitacional de fases em uma emulsão o/a polidispersa.....	38
Figura 6-	Representação esquemática da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica.....	41
Figura 7-	Representação das forças de atração entre as moléculas na superfície e no interior de um líquido.....	43
Figura 8-	Representação esquemática de determinação de tensão superficial ou interfacial de um líquido pelo método do anel de Du Nouy.....	44
Figura 9-	Representação de uma gota caindo em alta velocidade.....	45
Figura 10-	Reator de síntese com os produtos finais da transesterificação: o biodiesel na fase superior e a glicerol, em tom castanho, na fase inferior.....	48
Figura 11-	Célula encamisada (vidro) utilizada nas titulações.....	49
Figura 12-	Circuito montado para titulação, composto por um agitador	

	magnético, a célula encamisada, bureta e seu suporte para o titulante, e o banho de controle de temperatura.....	52
Figura 13-	Preparo da emulsão, com agitador mecânico e película de PVC	53
Figura 14-	Tubo de ensaio e escala em volume.....	55
Figura 15-	Representação esquemática da distribuição vertical de partículas na separação gravitacional de uma emulsão instável o/a.....	56
Figura 16-	Densímetro (indicando a densidade do ar).....	58
Figura 17-	Tensiômetro DataPhysics OCA – 15E.....	59
Figura 18-	Cubeta e agulhas utilizadas no tensiômetro.....	60
Figura 19-	Fluxograma resumindo as etapas da estratégia adotada para estimação dos parâmetros do ELL do modelo NRTL.....	63
Figura 20-	Representação dos parâmetros do ELL a serem estimados (interações binárias entre os componentes do sistema).....	64
Figura 21-	Parâmetros NRTL para o sistema etanol e água fornecidos pelo DECHEMA.....	65
Figura 22-	Parâmetros NRTL para o sistema metanol / água fornecidos pelo DECHEMA.....	65
Figura 23-	Fluxograma resumindo as etapas da estratégia adotada para a construção das linhas de amarração das curvas de ELL experimentais.....	70
Figura 24-	Diagrama de Equilíbrio de Fases (fração volumétrica), a 25°C e a 45°C, do sistema ternário biodiesel sintético, álcool e água.....	73
Figura 25-	Diagrama de Equilíbrio de Fases (fração volumétrica), a 25°C, comparando as curvas de oleato de metila, biodiesel sintético e biodiesel D.....	75
Figura 26-	Diagrama de Equilíbrio de Fases (fração volumétrica), a 25°C, comparando as curvas de biodiesel sintético e diesel com	

	etanol, e biodiesel D com metanol.....	76
Figura 27-	Representação dos parâmetros do ELV a serem estimados (interações entre os componentes do sistema).....	77
Figura 28-	Dispersão dos resultados com os parâmetros estimados para o NRTL, comparadas as frações molares na fase vapor para os álcoois simultaneamente.....	77
Figura 29-	Diagrama de ELL do sistema composto por acetona – MIBC – água, reconstruído pelo algoritmo proposto.....	79
Figura 30-	Diagrama de ELL do sistema composto por metanol – oleato de metila – água, reconstruído pelo algoritmo proposto com as respectivas linhas de amarração.....	80
Figura 31-	Diagrama de ELL do sistema composto por metanol – biodiesel sintético – água, reconstruído pelo algoritmo proposto com as respectivas linhas de amarração.....	81
Figura 32-	1º exemplo de tentativa de melhoria dos parâmetros estimados de ELL para o sistema composto por metanol – biodiesel – água, reconstruído pelo algoritmo proposto.....	83
Figura 33-	2º exemplo de tentativa de melhoria dos parâmetros estimados de ELL para o sistema composto por metanol – biodiesel – água, reconstruído pelo algoritmo proposto.....	83
Figura 34-	Resultados de tensão interfacial (e barras de erro) entre óleo de soja, diesel ou n-hexadecano e as soluções de água e/ou álcool	86
Figura 35-	Cubeta utilizada em parte das análises de tensiometria; a imagem à esquerda mostra a fase aquosa antes da turvação e a imagem à direita mostra a fase aquosa turva após formação de algumas gotas de óleo.....	94
Figura 36-	Misturas monofásicas dos dois tipos de biodiesel e do diesel, após 15 dias (identificação e composições conforme Tabela 2)	95
Figura 37-	Emulsões de biodiesel sintético, metanol e água (composições	96

	conforme Tabela 15).....	
Figura 38-	Emulsões de biodiesel sintético, etanol e água (composições conforme Tabela 16).....	98
Figura 39-	Emulsões de biodiesel D, metanol e água (composições conforme Tabela 17).....	99
Figura 40-	Emulsões de diesel, etanol e água (composições conforme Tabela 18).....	101
Figura 41-	Misturas monofásicas dos oleatos de metila e de etila, e do n-hexadecano, respectivamente, após 15 dias (identificação e composições conforme Tabela 2).....	102
Figura 42-	Emulsões de oleato de metila, metanol e água (composições conforme Tabela 19).....	102
Figura 43-	Emulsões de oleato de etila, etanol e água (composições conforme Tabela 20).....	104
Figura 44-	Emulsões de n-Hexadecano, metanol e água (composições conforme Tabela 21).....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Requisitos de qualidade do biodiesel segundo a norma internacional ASTM D6751 e Resolução ANP nº04/2010.....	20
Tabela 2-	Comparativo de propriedades físico-químicas entre o linoleato de metila e oleato de metila e valor comercial de ambos.....	21
Tabela 3-	Tipos de dispersões coloidais.....	30
Tabela 4-	Sistemas escolhidos para construção das curvas binodais.....	51
Tabela 5-	Composição das emulsões estudadas e respectiva identificação de cada amostra.....	54
Tabela 6-	Dados de tensão superficial para calibração do aparelho e validação do método.....	60
Tabela 7-	Constantes de Antoine para cálculo da pressão de vapor.....	67
Tabela 8-	Identificação das curvas de ELL construídas experimentalmente	72
Tabela 9-	Parâmetros de interação estimados do ELV para o par etanol – água.....	78
Tabela 10-	Parâmetros de interação estimados do ELV para o par metanol – água.....	78
Tabela 11-	Parâmetros utilizados na reconstrução das curvas de ELL da Figura 30.....	81
Tabela 12-	Parâmetros utilizados na reconstrução das curvas de ELL da Figura 31.....	82
Tabela 13-	Parâmetros utilizados na reconstrução das curvas de ELL das Figuras 32 e 33.....	84
Tabela 14-	Sistemas imiscíveis analisados por Tensiometria, a 25°C.....	85
Tabela 15-	Resultados de tensiometria do sistema biodiesel sintético, metanol e água.....	88

Tabela 16-	Resultados de tensiometria do sistema biodiesel sintético, etanol e água.....	89
Tabela 17-	Resultados de tensiometria do sistema biodiesel D, metanol e água.....	89
Tabela 18-	Resultados de tensiometria do sistema diesel, etanol e água.....	90
Tabela 19-	Resultados de tensiometria do sistema oleato de metila, metanol e água.....	91
Tabela 20-	Resultados de tensiometria do sistema oleato de etila, etanol e água.....	92
Tabela 21-	Resultados de tensiometria do sistema n-hexadecano, metanol e água.....	93
Tabela 22-	Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema biodiesel sintético, metanol e água.....	97
Tabela 23-	Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema biodiesel sintético, etanol e água.....	98
Tabela 24-	Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema biodiesel D, metanol e água.....	100
Tabela 25-	Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema diesel, etanol e água.....	101
Tabela 26-	Resultados experimentais de estabilidade do sistema oleato de metila, metanol e água.....	103
Tabela 27-	Resultados experimentais de estabilidade do sistema oleato de etila, etanol e água.....	104
Tabela 28-	Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema n-hexadecano, metanol e água.....	105

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials International</i>
ATM	Atmosfera, unidade de pressão
CFPP	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
CNT	Confederação Nacional do Transporte
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FaT/UERJ	Faculdade de Tecnologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro
LaTemA/IQ/UERJ	Laboratório de Termodinâmica Aplicada do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro
MIBC	Metil Isobutil Cetona
NRTL	<i>Nonrandom, two-liquid</i>
PPM	Partes por Milhão
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> , ou policloreto de vinila
RPM	Rotações por Minuto

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
1.1	Óleos combustíveis.....	18
1.1.1	<u>Biodiesel.....</u>	19
1.1.2	<u>Diesel.....</u>	22
1.2	Equilíbrio de fases.....	24
1.2.1	<u>Levantamento das curvas binodais.....</u>	25
1.2.2	<u>Modelo de G^E – NRTL.....</u>	27
1.3	Coloides.....	29
1.3.1	<u>Emulsões.....</u>	31
1.3.2	<u>Fatores que afetam a estabilidade das emulsões.....</u>	33
1.3.3	<u>Ensaio de estabilidade de emulsões.....</u>	37
1.3.3.1	Separação gravitacional.....	37
1.3.3.2	Outras Técnicas.....	39
1.4	Tensiometria.....	42
2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	47
2.1	Síntese de biodiesel.....	47
2.2	Obtenção das curvas binodais.....	49
2.3	Preparação de emulsões.....	52
2.4	Ensaio de estabilidade de emulsões.....	54
2.5	Determinação de massa específica.....	57
2.6	Tensiometria.....	58
3	MODELAGEM MATEMÁTICA DO ELL.....	61
3.1	Estratégia de estimação de parâmetros.....	61
3.2	Modelo do ELV.....	66
3.3	Modelo do ELL.....	67
3.4	Estratégia de construção das linhas de amarração das curvas de equilíbrio.....	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1	Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL).....	72
4.1.1	<u>Titulações para construção dos diagramas ternários.....</u>	72

4.1.2	<u>Parâmetros estimados para ELV</u>	76
4.1.3	<u>Estudo do ELL com o algoritmo proposto</u>	78
4.2	Tensiometria	84
4.2.1	<u>Sistemas Imiscíveis</u>	84
4.2.2	<u>Sistemas (Parcialmente) Miscíveis</u>	87
4.3	Estabilidade	95
	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	107
	Anexo A – Massas Específicas	118
	Anexo B – Tensão interfacial dos sistemas imiscíveis	121
	Anexo C – Fenômenos observados na tensão superficial	122
	Anexo D– Fenômenos observados na tensão interfacial	126
	Anexo E – Volumes medidos para o ensaio de estabilidade	129

INTRODUÇÃO

Cada vez mais a sociedade tem se aprofundado em reflexões sobre a necessidade de utilizar de maneira sustentável os recursos naturais disponíveis. Na temática energética, observa-se grande esforço na prospecção e consolidação de energias a partir de fontes renováveis, assim como o avanço no uso mais eficiente e o melhor aproveitamento dos resíduos gerados.

O Brasil, por suas condições naturais favoráveis, apresenta vocação para a produção de biocombustíveis, além de deter tecnologias de campo e industriais competitivas, em especial as voltadas para o etanol e o biodiesel. Tal fato o posiciona como um país estratégico em relação à sustentabilidade deste mercado.

Mas como toda inovação necessita esforços em seu aprimoramento, diversas pesquisas vêm se desenvolvendo na intenção de se conhecer mais e melhorar os processos que envolvem o biodiesel, desde o seu processo de síntese, com diversas possibilidades de matérias primas, suas aplicações, até sua combustão e emissão de poluentes.

A ciência dos coloides surge no contexto deste biocombustível no seu processo de síntese, especificamente pelas emulsões formadas nas etapas de lavagem e purificação do biodiesel. E tem grande importância na caracterização de qualidade do produto final, devido aos limites permitidos de presença de água e sólidos, dentre outros.

Conhecer as propriedades do biodiesel torna-se imprescindível. Mais do que isso é estudar meios de prever estas propriedades, dada a variedade de matérias primas (principalmente óleos vegetais e gordura animal) que podem ser convertidas em biocombustível. Desta forma, o conhecimento de propriedades físico-químicas pode auxiliar na caracterização do produto final.

Assim, considerando-se as emulsões que podem ser formadas com o biodiesel, o equilíbrio líquido-líquido destaca-se como ferramenta de auxílio à compreensão da estabilidade destes sistemas, que são o enfoque deste trabalho.

Motivação

Todo éster metílico que não se enquadra nos critérios de qualidade estabelecidos pela norma internacional da *American Society for Testing and Materials International* – ASTM D6751 – não deve ser nomeado como biodiesel.

No entanto, a legislação brasileira atual prevê que todo fluido comercializado no Brasil como biodiesel através dos leilões promovidos pela ANP que não é adquirido pelas empresas privadas distribuidoras de combustíveis deve ser adquirido pela estatal deste setor (ANP, 2013).

A falta de técnicas experimentais rápidas para caracterização da qualidade do biodiesel ofertado leva esta estatal a adquirir, por vezes, fluidos que não atendem a legislação de biocombustíveis, mas que receberam indevidamente o nome de “biodiesel”. Portanto, a empresa tem demanda de meios e métodos rápidos que auxiliem na caracterização da qualidade do biocombustível adquirido.

Por falta de informações técnicas na literatura sobre estabilidade de emulsões envolvendo biocombustíveis e sobre o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas que se deseja estudar, optou-se neste trabalho pela abordagem experimental com uma modelagem dos dados de equilíbrio líquido-líquido para obter informações do comportamento das emulsões de interesse. Espera-se que este trabalho seja o início desta linha de pesquisa e que, no futuro e em conjunto com outros estudos, seja possível atender a demanda de informações da empresa estatal.

Objetivos

Investigar a estabilidade das emulsões formadas por sistemas que contêm biocombustível, álcool e água, bem como relacioná-la com outras propriedades físico-químicas (tensão superficial/interfacial) e termodinâmica.

Objetivos gerais

Obter mais informações técnicas sobre os sistemas de interesse para utilizá-las como ferramenta de auxílio na caracterização de sistemas que contêm biocombustíveis e, futuramente, contribuir no processo de qualificação de biocombustíveis.

Objetivos específicos

Definir o comportamento de sistemas de biocombustíveis e água, tanto na presença do metanol que é o álcool utilizado na transesterificação, quanto com o etanol que é um componente cuja tecnologia de produção é dominada pelo Brasil.

Caracterizar a interface que surge da separação destas emulsões, tanto termodinamicamente pelo equilíbrio de fases quanto pela tensiometria da região interfacial.

Organização do trabalho

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. O presente capítulo apresentou uma introdução ao assunto e citou os objetivos gerais e específicos estabelecidos para esta pesquisa.

O 2º capítulo mostra uma revisão bibliográfica sobre o assunto abordado, com o estado da arte sobre os combustíveis utilizados e emulsões, critérios e mecanismos de estabilidade, equilíbrio de fases e os fenômenos interfaciais envolvidos.

No 3º capítulo é apresentada a metodologia experimental empregada neste trabalho, seguido pelo 4º capítulo, no qual é exposta toda a modelagem matemática feita para o equilíbrio líquido-líquido estudado.

O 5º capítulo traz os resultados e discussões. Na sequência, as conclusões e sugestões são apresentadas no 6º capítulo.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção visa apresentar e esclarecer conceitos e teorias relevantes à boa compreensão deste trabalho como um todo.

Serão abordados assuntos relacionados aos combustíveis utilizados, emulsões e o equilíbrio de fases, assim como uma contextualização sobre os fenômenos interfaciais envolvidos.

1.1 Óleos combustíveis

Os óleos combustíveis derivados de petróleo são a parte remanescente da destilação das frações do petróleo, designadas de modo geral como frações pesadas, obtidas em vários processos de refino. Têm composição bastante complexa que depende não só do petróleo que os originou, como também do tipo de processos e misturas que sofreram nas refinarias, de modo a atenderem as várias exigências do mercado consumidor numa ampla faixa de viscosidade (BR PETROBRAS, 2013).

Substâncias largamente utilizadas na indústria moderna para aquecimento de fornos e caldeiras, ou em motores de combustão interna para geração de calor, os óleos combustíveis subdividem-se em diversos tipos, de acordo com sua origem e características, principalmente teor de enxofre e viscosidade (BR PETROBRAS, 2013).

Dentre estas variedades, o diesel automotivo é o mais difundido, uma vez que a frota logística brasileira é principalmente terrestre e demanda este combustível para mantê-la em funcionamento.

No entanto, nas últimas décadas os óleos combustíveis de origem vegetal começaram a se destacar e também ganharam espaço no mercado. São combustíveis produzidos a partir de gorduras animais e, principalmente, óleos vegetais, com um forte apelo ambiental por emitirem menos poluentes na combustão. O biodiesel, designação destes óleos combustíveis de origem vegetal, oferece ainda como vantagem a possibilidade de ser utilizado nos motores a compressão atualmente existentes, sem quaisquer necessidades de adaptações, quando acrescentado em pequenas proporções ao óleo diesel automotivo tradicional.

1.1.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal extraídos de diversas matérias-primas, como a soja, girassol, palma, mamona, canola e milho, e sebo animal, dentre outras. É ecologicamente correto por advir de fontes renováveis, e sua combustão emitir menos poluentes (USDE, 2006; SHARMA, *et al.* 2008; TÁVORA, 2012; An *et al.* 2013). Sua crescente utilização no cenário mundial impulsiona um aumento na quantidade de pesquisas relacionadas a este biocombustível, sob diversos aspectos.

No cenário nacional, o biodiesel está sendo adicionado às variedades comerciais de diesel (de acordo com o teor de enxofre) na proporção de 5%, e estas misturas não exigem qualquer tipo de adaptação dos motores de combustão por compressão.

Segundo o Manual do Biodiesel (*U.S. DEPARTMENT OF ENERGY*, 2006), o biodiesel é um combustível renovável que pode ser feito a partir de óleos vegetais, gordura animal ou de óleos reciclados. O processo de síntese de biodiesel, conhecido por transesterificação, converte óleos e gorduras (triglicerídeos) em longas cadeias de mono-álquil-ésteres. Durante a reação, há ainda a formação de glicerol como subproduto.

Simplificadamente, a transesterificação é uma reação entre um óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta (o mais usual é o metanol), na presença de um catalisador alcalino, produzindo biodiesel como produto principal e glicerol como subproduto.

A norma internacional ASTM D6751 é a que regulamenta os critérios de qualidade do biodiesel em relação a várias propriedades físicas e químicas, e diz que o biodiesel deve ser visualmente livre de água, sedimentos ou material particulado em suspensão.

As complicações causadas pela presença de água no biocombustível motivam a sua inserção nas emulsões que serão estudadas. Em geral, o biodiesel é um composto higroscópico, podendo conter até 1500 ppm de água (Tabela 1). Além disso, pode haver água residual do processo de síntese e purificação ou resultante de condensação nos tanques de armazenamento. A presença de água também diminui o calor de combustão do biodiesel, provoca corrosão e acelera o crescimento de micro-organismos.

Alguns dos parâmetros de qualidade estabelecidos na norma podem ser vistos na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Requisitos de qualidade do biodiesel segundo a norma internacional ASTM D6751 e Resolução ANP nº04/2010.

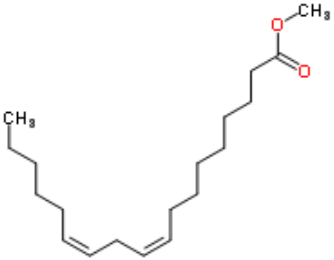
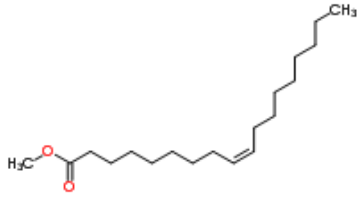
Propriedades	Método	Limites ASTM	Limites RANP
	ASTM	D6751	04/2010
Ponto de Fulgor	D93	130,0°C min.	100°C min.
Água e Sedimentos	D2709	0,050%vol. max.	500mg/kg max.
Viscosidade cinemática, a 40°C	D445	1,9 – 6,0 mm ² /s	3,0 – 6,0
Enxofre	D5453	0,0015%m. max. (S15)	50mg/kg max.
Ponto de Névoa	D2500	0,05%m. max. (S500) (°C) Informar consumidor	19°C max. (CFPP)
Carbono Residual	D4530	0,050%m. max.	0,05%m. max.
Glicerol Livre	D6584	0,020%m. max.	0,02%m. max.
Glicerol Total	D6584	0,240%m. max.	0,25%m. max.
Fósforo	D4951	0,001%m. max.	10mg/kg max.

O Manual do Biodiesel (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2006) apresenta ainda a composição básica do óleo de soja, entre outros óleos vegetais utilizados na síntese do biocombustível, sendo o ácido linoleico a espécie de ácido graxo presente em maior quantidade, com aproximadamente 30% em massa. Entretanto, apesar do ácido oleico representar apenas 5% m/m do óleo de soja, é o oleato de metila a molécula mais utilizada para representar o biodiesel de soja sintetizado com metanol. Apesar do custo de aquisição de amostra pura de oleato de metila para experimentos laboratoriais e soluções-padrão para calibração de equipamentos ser mais elevado, este é também o único comercializado em volume maior para atender os ensaios de bancada. Esta escolha é possível uma vez que as propriedades físico-químicas tanto do oleato como do linoleato de metila são semelhantes. A Tabela 2 mostra este comparativo.

Existem várias formas de se caracterizar a qualidade do biodiesel. SHARMA, *et al.* (2008) apresenta várias técnicas para esta finalidade, tanto na etapa de síntese do biocombustível (por esterificação ácida ou por transesterificação alcalina) quanto na forma final do produto. Mostra como a proporção de ácidos graxos saturados e insaturados, raio molecular médio, resíduos de água, temperatura e massa específica dos componentes das matérias primas podem interferir na qualidade do biodiesel sintetizado, assim como a biodegradabilidade e a estabilidade são fatores que afetam a qualidade do produto final. Além disso, fazem análises sobre a cinética de transesterificação e as emissões de poluentes em motores a ciclo Diesel.

Tabela 2: Comparativo de propriedades físico-químicas entre o linoleato de metila e oleato de metila e valor comercial de ambos.

Fonte: CHEM SPIDER (2013) e SIGMA ALDRICH (2013).

Propriedades	Linoleato de metila	Oleato de metila
Estrutura Molecular		
Fórmula Molecular	$C_{19}H_{34}O_2$	$C_{19}H_{36}O_2$
Massa Molar	294,4721 g/mol	296,4879 g/mol
Volume Molar	332,875 cm ³	339,261 cm ³
Densidade	0,885 g/cm ³ a 20°C	0,874 g/cm ³ a 20°C
Flash Point	96,948 °C	92,419 °C
Boiling Point	373,318 °C a 760 mmHg	351,448 °C a 760 mmHg
Índice de Refração	1,465	1,454
Tensão Superficial	31,279 dyn/cm	30,920 dyn/cm
Entalpia de Vaporização	62,057 kJ/mol	59,616 kJ/mol
Custo (padrão analítico)	269,00 R\$/5mL	772,00 R\$/5mL
Custo (grau técnico)	Indisponível	214,00 R\$/L

KUMAR *et al.* (2013) estudam a performance e a emissão de poluentes de tipos diferentes de biodiesel (diferentes fontes de triglicerídeos). O foco do trabalho foi avaliar a influência dos ácidos graxos da composição do biodiesel no processo de combustão. Já An *et al.* (2013) propõem uma modelagem do processo de combustão do biodiesel através do estudo de diversas propriedades físicas do combustível e a predição de propriedades para os cinco ésteres metílicos encontrados em maior quantidade no biocombustível utilizado.

1.1.2 Diesel

O óleo diesel é o produto oleoso obtido em maior quantidade a partir do refino do petróleo bruto (Figura 1). É constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em baixas concentrações, por enxofre, nitrogênio e oxigênio. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico (BR PETROBRAS, 2013; CNT, 2012).

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores que funcionam segundo o ciclo Diesel¹), empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis utilitário mais pesados (principalmente picapes), furgões, ônibus e caminhões, embarcações marítimas e máquinas de grande porte (BR PETROBRAS, 2013; CNT, 2012).

De acordo com a Resolução ANP Nº 65, de 09.12.2011 – DOU 12.12.2011, os diferentes tipos de diesel automotivo podem ser comercializados em três versões, diferindo basicamente pelo teor de enxofre, e pelas regiões onde são comercializados (BR PETROBRAS, 2013; CNT, 2012).

Há, ainda, outra forma de comercialização deste combustível, o diesel de inverno, desenvolvido para regiões que apresentam temperaturas ambientes de até -5°C (BR PETROBRAS, 2013).

A forma comercial do óleo diesel inclui, além da adição do biodiesel que melhora a lubricidade do combustível, aditivos com variadas funções: antiespumante, desmulsificante, detergente, dispersante e inibidor de corrosão (CNT, 2012).

¹ Ciclo Diesel: homenagem ao engenheiro alemão Rudolf Diesel que, em 1893, inventou o motor (que hoje leva seu nome) cuja ignição é por compressão (BORGNAKKE e SONNTAG, 2009).

Em maio de 2006, o biodiesel passou a ser adicionado ao diesel comercial, e desde janeiro de 2010 todo óleo diesel automotivo comercializado no território brasileiro recebe a adição de 5% de biodiesel (BR PETROBRAS, 2013).

O uso de óleo diesel adulterado traz inúmeros prejuízos financeiros e ambientais, uma vez que corrói peças essenciais ao bom funcionamento do motor do veículo, pode aumentar o consumo de combustível, perda no rendimento, entupimentos e falhas na bomba de combustível, além da maior emissão de poluentes (CNT, 2012).



Figura 1: Representação esquemática de uma coluna de destilação de petróleo, com as principais frações de saída.
Fonte: CNT (2012).

Essa adulteração pode ser feita com a adição de álcool, solventes, óleos vegetais, querosene e até mesmo pela adição de água.

Devido a este cenário atual de uso combinado de diesel e biodiesel, e os relatos de fraudes na qualidade do combustível ofertado no mercado, que o presente

trabalho incluirá o diesel nos estudos de equilíbrio líquido-líquido, estabilidade de emulsões e tensiometria, a fim de correlacionar e comparar os resultados.

1.2 Equilíbrio de fases

Muitos pares de espécies químicas podem, em certas composições, não estarem em equilíbrio e conseqüentemente não formar uma única fase líquida. Muitos líquidos são apenas parcialmente miscíveis nas condições normais de temperatura e pressão, e a solubilidade mútua é tão pequena que, às vezes, estes líquidos podem ser classificados diretamente como imiscíveis, como exemplo mercúrio e hexano (POLING *et al.*, 2001). Desta forma, estes sistemas dividem-se em duas ou mais fases líquidas de composições diferentes. Se estas fases estiverem em equilíbrio termodinâmico entre si, diz-se que o fenômeno é de equilíbrio líquido-líquido, ou ELL (SMITH *et al.*, 2007).

FELDER E ROUSSEAU (2005) definem e explicam o conceito de equilíbrio entre duas fases líquidas utilizando o sistema água e MIBC (metil isobutil cetona) como exemplo.

Ao misturar água e MIBC, a 25°C, pode-se obter uma mistura homogênea em duas situações distintas: quando a mistura contém mais de 98% m/m de água, ou quando há mais de 97,7% m/m de MIBC. Em qualquer outra proporção haverá separação da mistura em duas fases distintas. Assim, diz-se que água e MIBC são líquidos parcialmente miscíveis. Eles só seriam imiscíveis se uma fase contivesse uma quantidade desprezível da substância que compõe a outra fase (FELDER E ROUSSEAU, 2005).

Ao adicionar uma terceira substância a esta mistura bifásica, este novo composto se distribui de acordo com a sua solubilidade relativa em cada uma das fases (FELDER E ROUSSEAU, 2005).

Em temperaturas e pressões próximas às condições ambientes, é relativamente simples obter experimentalmente as composições de duas fases líquidas coexistentes. A literatura técnica é rica em resultados experimentais de diversos sistemas binários e ternários em temperaturas próximas a 25°C e pressão atmosférica (POLING *et al.*, 2001). No entanto, estes dados disponíveis referem-se, em sua grande maioria, a substâncias puras e de referência, como sistemas binários compostos por álcool e água.

BARBEDO (2010) estuda o equilíbrio líquido-líquido de dois sistemas ternários que contêm biodiesel (de canola e de mamona), etanol e glicerol, em diferentes temperaturas, e constrói as linhas de amarração dos diagramas com uma modelagem do equilíbrio utilizando uma equação de estado cúbica com termo associativo (CPA-EoS). A finalidade do seu trabalho é propor uma ferramenta que auxilie na compreensão e otimização do processo de separação dos produtos da reação de transesterificação de biocombustíveis.

FRANÇA (2008; 2013) estudou o equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo biodiesel com foco no processo de separação dos produtos após a reação de transesterificação, analisando os impactos provenientes das interações entre os componentes dos sistemas escolhidos. No primeiro trabalho, desenvolveu uma metodologia para obter dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários compostos por biodiesel de mamona, álcool (metanol ou etanol) e glicerina, em diferentes temperaturas, a partir da análise da densidade da mistura. Avaliou os efeitos percebidos pelo uso dos dois tipos de álcool e pelas diferentes temperaturas, o que impactou em quantidades significativas de glicerina e álcool na fase rica em biodiesel. No segundo trabalho, estudou o equilíbrio líquido-líquido que ocorre durante o biodiesel etílico de soja, obtendo dados experimentais para sistemas ternários e quaternários envolvendo biodiesel etílico de soja, etanol, glicerina, água e cloreto de sódio. Fez a modelagem termodinâmica com o modelo UNIQUAC. Também analisou a estabilidade de emulsões contendo os componentes envolvidos e mostrou, entre outros fatores, que tanto o cloreto de sódio (eletrólito) quanto o oleato de sódio (emulsificante) influenciaram a velocidade de separação.

1.2.1 Levantamento das curvas binodais

O comportamento de sistemas ternários parcialmente miscíveis pode ser representado em um diagrama de fases (FELDER E ROUSSEAU, 2005), conforme ilustrado na Figura 2.

Cada vértice do triângulo representa um componente puro, seguindo em ordem decrescente em direção à aresta oposta, e estas arestas representam as misturas binárias.

No exemplo da Figura 2, a aresta “a” representa as soluções entre acetona e MIBC. O ponto “K”, no interior do diagrama, representa uma mistura mássica de 20% MIBC, 65% acetona e 15% água. Qualquer outra mistura cuja composição esteja

localizada na “região A”, assim como o ponto “K”, é um líquido homogêneo. Já as misturas de composição global que estão localizadas na “região B” representam sistemas que se separam em duas fases (FELDER E ROUSSEAU, 2005).

As linhas internas à região B são chamadas linhas de amarração (*tie lines*) e conectam as composições das duas fases líquidas em equilíbrio. Desta forma, ao pensar na composição global correspondente ao ponto “M” (centro do diagrama), a mistura separa-se em duas fases com as composições dadas pelos pontos “L” (à esquerda da curva de equilíbrio) e “N” (à direita da curva de equilíbrio). Se a composição de uma mistura de interesse não cair sobre uma linha de amarração, será necessário interpolar entre as linhas existentes para determinação das composições de cada uma das fases (FELDER E ROUSSEAU, 2005).

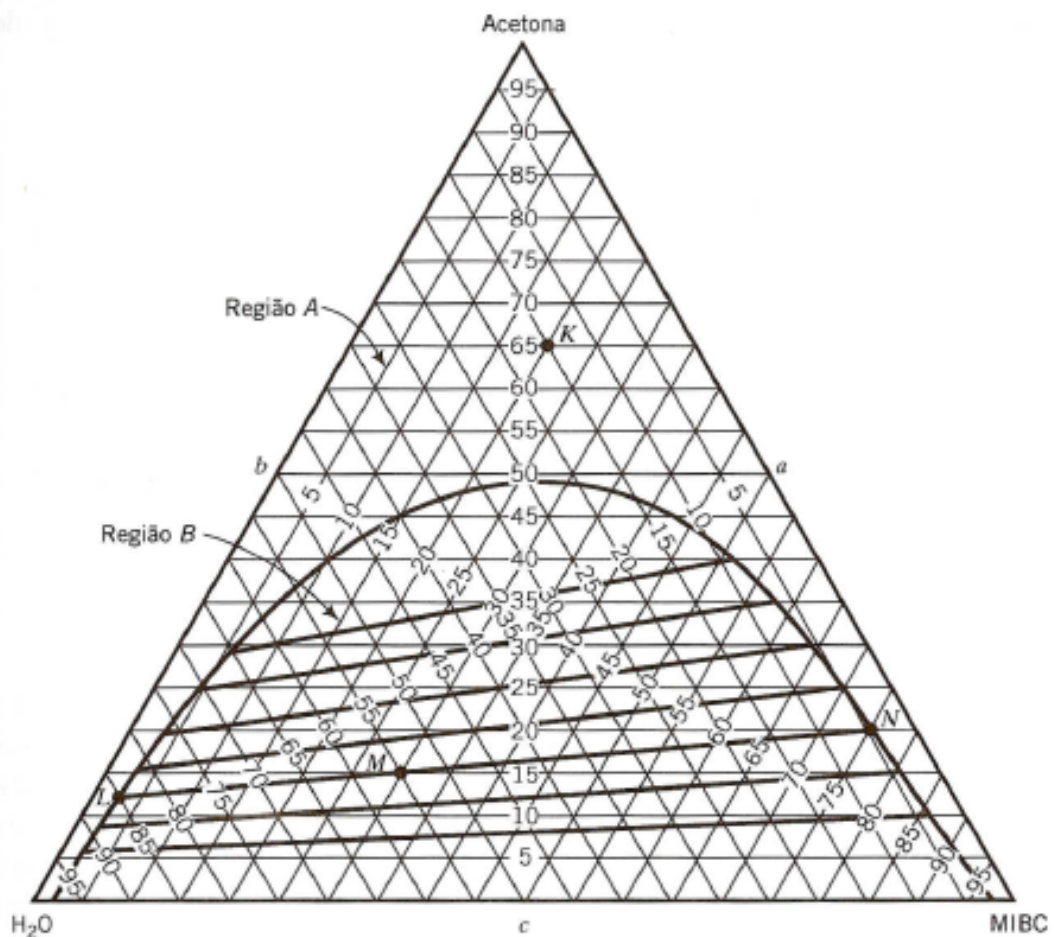


Figura 2: Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema água, acetona e MIBC, a 25°C e composição em %m/m.

Fonte: FELDER E ROUSSEAU (2005)

Esta interpretação do diagrama de equilíbrio de fases será de grande importância para auxiliar a compreensão da caracterização e estudo de estabilidade de sistemas líquidos, como as emulsões.

Na área de termodinâmica, este método descrito é conhecido como “método analítico”, pois se sabe a composição de cada fase do sistema no momento do ponto de anilina (quando ocorre a mudança do sistema de duas fases para apenas uma ou vice-versa). A determinação das composições pode ser feita retirando-se uma pequena alíquota de cada fase para análise de cromatografia.

No caso deste trabalho, dado o grau de dificuldade de identificação do ponto de anilina de alguns dos sistemas e por não se dispor de técnicas analíticas para determinação da composição de uma determinada amostra (como a cromatografia), as linhas de amarração não serão construídas experimentalmente por dependerem da composição de cada fase formada. Assim, utilizar-se-á o “método sintético”, como é conhecido na termodinâmica, pois a partir da titulação será conhecida somente a composição de uma das fases (extrato ou refinado, ou então fase I ou fase II). Uma modelagem matemática pode ser feita para a construção das linhas de amarração do diagrama, que é o propósito do Capítulo 4. A metodologia experimental utilizada neste caso será descrita adiante, na seção 3.3.

1.2.2 Modelo de G^E – NRTL

De acordo com STRANGEVITCH (1997), o modelo de NRTL, que vem do inglês “*nonrandom, two-liquid*”, proposto por RENON & PRAUSNITZ em 1968, está fundamentado no conceito de composição local, porém pode ser aplicado a sistemas parcialmente miscíveis, o que não é possível para outros modelos como o de Wilson.

Dada a dificuldade de obter a exata composição dos óleos combustíveis utilizados neste trabalho, também não seria possível utilizar modelos termodinâmicos como UNIFAC ou UNIQUAC que dependem das contribuições de grupos dos elementos que constituem o sistema ternário. Ou seja, não bastaria saber que o oleato de metila é o composto que aparece em maior quantidade no biodiesel, seria necessário quantificá-lo e também determinar o quanto de linoleatos, palmitatos, dentre outros ésteres, estão presentes.

Segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), outra característica do modelo de NRTL é o fato deste possuir três parâmetros ($g_{ij} - g_{ii}$, $g_{ij} - g_{jj}$ e α_{ij}), enquanto o modelo de

Wilson possui apenas dois parâmetros (λ_{ij} e λ_{ji}), ao tratar de sistemas binários. Ainda segundo os autores, o parâmetro α_{ij} está relacionado com a aleatoriedade da mistura e quando este parâmetro é igual a zero a mistura é completamente randômica e o modelo de NRTL se reduz ao Modelo de Margules (outro método) com dois sufixos, enquanto que os parâmetros g_{ij} e λ_{ij} se equivalem, ou seja, são parâmetros de energia característicos das interações i-j entre duas espécies presentes na solução.

Este parâmetro α_{ij} é, normalmente, mantido fixo e igual a 0,3 (como pode ser visto, por exemplo, em COSTA, 2011) por não ter variação significativa – parâmetro de aleatoriedade.

Se por um lado o modelo NRTL consegue representar bem tanto sistemas simples quanto complexos, por outro lado exige que os dados experimentais utilizados nos ajustes dos parâmetros possuam grande precisão devido à existência de três parâmetros a serem ajustados.

O modelo de NRTL é definido pelas Equações 1 a 3 a seguir (PRAUSNITZ *et al.*, 1999; WILDING *et al.*, 2002):

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left[\frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right] \quad (1)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right] \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right] \quad (3)$$

Dos quais,

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (4)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (5)$$

$$G_{12} = \exp\left(-\alpha_{12} \cdot \tau_{12}\right) \quad (6)$$

$$G_{21} = \exp\left(-\alpha_{12} \cdot \tau_{21}\right) \quad (7)$$

Para o caso de “n” componentes, COSTA (2011) apresenta as equações expandidas do modelo NRTL:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \frac{\sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{k=1}^{NC} G_{ki} \cdot x_k} \quad (8)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{k=1}^{NC} G_{ki} \cdot x_k} + \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j \cdot G_{ij}}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} \cdot x_k} \left(\tau_{21} - \frac{\sum_{l=1}^{NC} x_l \tau_{lj} \cdot G_{lj}}{\sum_{k=1}^{NC} G_{kj} \cdot x_k} \right) \quad (9)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (10)$$

$$G_{ij} = \exp\left(\frac{g_{ij}}{RT} - \alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}\right) \quad (11)$$

1.3 Coloides

Uma dispersão coloidal compreende um conjunto de pequenas partículas, gotas ou bolhas de uma fase, de dimensão entre 1 e 1000 nm, disperso em uma segunda fase. As fases podem ser sólidas, líquidas, gasosas ou estarem em condições supercríticas (SCHRAMM, 2005).

As leis naturais da Física e da Química que descrevem o comportamento da matéria, macroscópica e microscopicamente, podem também ser aplicadas ao estado coloidal. O aspecto característico da ciência dos coloides está na importância relativa atribuída às várias propriedades físico-químicas dos sistemas em investigação, e os fatores que mais contribuem são: as dimensões, forma e flexibilidade das partículas, as propriedades superficiais (inclusive elétricas), e as interações das partículas com outras partículas e com o solvente (SHAW, 1992).

SHAW (1992) apresenta a classificação dos coloides em três grupos gerais, a saber:

- Dispersões coloidais: são sistemas termodinamicamente instáveis e irreversíveis, devido à elevada energia de superfície. Serão detalhadas adiante;
- Soluções verdadeiras de substâncias macromoleculares: são sistemas termodinamicamente estáveis e reversíveis, pois pode-se reconstituí-los facilmente após separar o soluto do solvente;
- Coloides de associação, ou eletrólitos coloidais: são termodinamicamente estáveis; atuam como eletrólitos normais quando diluídos, mas em concentrações mais elevadas envolvem a formação de micelas e alterações bruscas das propriedades físicas.

As dispersões coloidais são sistemas de duas fases, pois as partículas presentes são suficientemente grandes para permitirem a existência de superfícies

de separação definidas entre as partículas e o meio em que estão dispersas (SHAW, 1992).

A fase dispersa é constituída pelas partículas, e a fase contínua (meio de dispersão) é a que contém as partículas dispersas. A Tabela 3 contém os tipos de dispersões coloidais mais conhecidos.

Tabela 3: Tipos de dispersões coloidais.
Fonte: SHAW (1992), adaptado.

Fase dispersa	Meio de dispersão	Nome	Exemplos
Líquido	Gás	Aerossol líquido	Névoas, sprays líquidos
Sólido	Gás	Aerossol sólido	Fumaça, poeira
Gás	Líquido	Espuma	Espumas de extintores de incêndio
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite, maionese
Sólido	Líquido	Sol; Suspensão coloidal; Pasta (se houver elevada concentração de sólidos)	Sol de <i>Au</i> , sol de <i>AgI</i> , creme dental
Gás	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsão sólida	Opala, pérola
Sólido	Sólido	Suspensão sólida	Plásticos pigmentados

JAFELICCI JUNIOR e VARANDA (1999) apresentam uma revisão bastante abrangente e de fácil compreensão sobre os coloides, suas formas químicas usuais, como deixam de ser estáveis e como se apresentam no cotidiano, em diferentes aplicações.

Os sistemas que serão preparados e estudados neste trabalho envolvem misturas de água e óleo, na presença de álcool. De acordo com a metodologia de preparo das amostras, como todos os componentes estarão na fase líquida nas temperaturas escolhidas (25°C e 45°C), preparar-se-ão de emulsões.

1.3.1 Emulsões

O tamanho das gotículas presentes em emulsões é, normalmente, superior a 1 μm ; contudo, é conveniente tratar as emulsões como sistemas coloidais (SHAW, 1992).

Há também emulsões com tamanho de partícula muito pequeno, na faixa de 20 a 200 nm e são chamadas nanoemulsões. Este termo é utilizado não só em referência à escala métrica, mas também por suas propriedades, uma vez que as microemulsões (escala micrométrica, 10^{-6} m) são termodinamicamente estáveis e as nanoemulsões (escala nanométrica, 10^{-9} m) só alcançam a estabilidade após a flotação ou decantação e são cineticamente estáveis (TADROS *et al.*, 2004; SOLANS *et al.*, 2005).

McCLEMENTS (2007) diz que as macroemulsões existentes na indústria alimentícia são termodinamicamente instáveis porque o contato que existe entre as fases oleosa e aquosa é desfavorável, e acabam sempre se quebrando com o passar do tempo. MIRHOSSEINI *et al.* (2007) acrescentam que a estabilidade das emulsões da indústria alimentícia é incrementada pela estabilidade cinética, sendo esta relacionada à resistência às mudanças físicas do sistema.

Para superfícies altamente carregadas imersas em eletrólito diluído, há uma forte repulsão de longo alcance, devido à chamada barreira energética. Em soluções mais concentradas há um significativo mínimo secundário, a uma distância um pouco maior que a barreira energética (Figura 3). O mínimo de energia à distância de contato é chamado de mínimo primário, relacionado à estabilidade termodinâmica. Em partículas coloidais, ainda que o mínimo termodinâmico ocorra no contato entre as partículas, a barreira energética pode ser muito alta para ser superada em um período razoável de tempo. Quando isso ocorre, as partículas podem estabilizar-se e coagular em um mínimo secundário ou permanecer totalmente dispersas em suspensão – é o que se chama de estabilidade cinética (ISRAELACHVILI, 1992; LIMA, 2008).

Essa discussão baseada em uma visão cinética leva em conta somente o potencial de interação entre duas partículas, desconsiderando importantes efeitos entrópicos do sistema como um todo. Em uma visão mais termodinâmica, além do efeito de energia, leva-se em conta também o efeito entrópico da presença de inúmeras partículas no meio. Assim, a estabilidade de um sistema coloidal é

explicada principalmente pelo favorecimento entrópico da dispersão das partículas coloidais no meio, em complemento às questões cinéticas (LIMA, 2008).

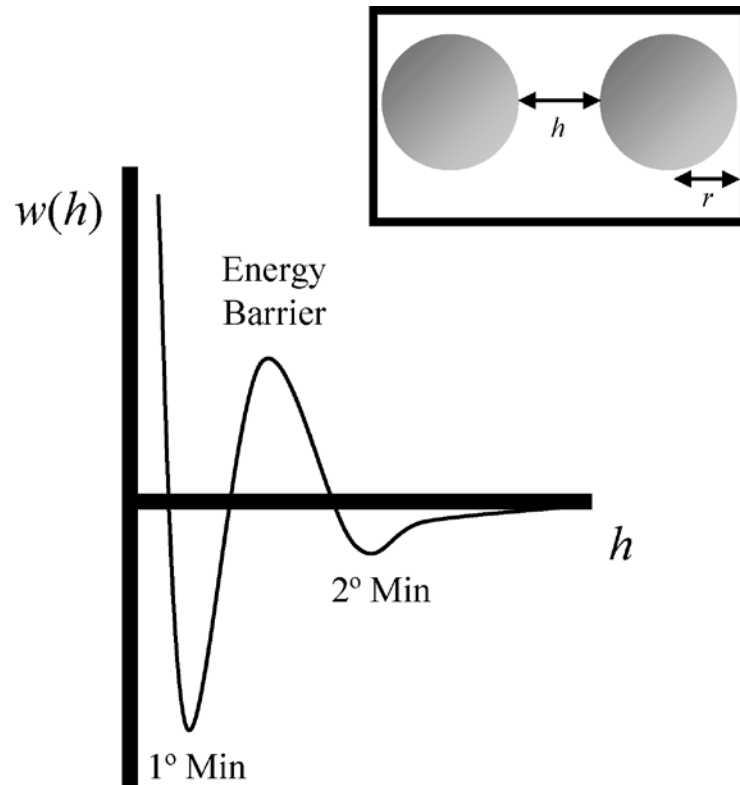


Figura 3: Representação esquemática da interação de potencial $[w(h)]$ entre duas gotas de uma emulsão, mostrando o mínimo primário (1° min), o mínimo secundário (2° min) e a barreira energética.

Fonte: McCLEMENTS (2007), adaptado.

A contribuição entrópica à estabilidade termodinâmica está relacionada à distribuição das partículas no meio. A coagulação de partículas – ou coalescência de gotas, no caso de emulsões – leva a uma diminuição da entropia do sistema. Logo, esta contribuição entrópica tende a manter as partículas dispersas. Já a contribuição entálpica (também chamada de energética ou de energia) está relacionada à área da interface do coloide. Quando se aumenta a área, a energia também aumenta, e isto é desfavorável à estabilidade. Partículas agregadas têm menor área e, portanto, menor energia, o que favorece a estabilidade coloidal. O balanço destas contribuições é feito pela temperatura.

O processo de emulsificação consiste em se dispersar um fluido em outro, imiscíveis, com a criação de uma interface. E as propriedades das emulsões (reológicas, estabilidade, entre outras) são regidas não somente por variáveis como

temperatura e composição, mas também pela distribuição do tamanho de partículas formadas (LEAL-CALDERON *et al.*, 2007).

As emulsões são comumente classificadas de acordo com a distribuição espacial das fases. Quando se tem uma emulsão com gotas de óleo dispersas no meio aquoso, é chamada óleo em água (o/a); se houver gotas de água dispersas em meio oleoso, então se chama emulsão água em óleo (a/o). E a substância de que se compõem as gotas é usualmente referida por fase dispersa, descontínua ou interna. Já a substância que compõe o meio onde as gotas estão dispersas é denominado por meio de dispersão, fase contínua ou fase externa (SCHRAMM, 2005; McCLEMENTS, 2007).

A homogeneização é o processo utilizado para converter misturas de óleo e água em emulsões, e industrialmente ocorre por agitação mecânica, utilizando equipamentos como os agitadores de alta potência, homogenizadores de alta pressão e os homogenizadores ultrassônicos (McCLEMENTS, 2007).

Como a área de superfície da fase dispersa é elevada devido ao pequeno tamanho das partículas, as propriedades da interface entre as duas fases determinam o comportamento dos diferentes sistemas coloidais (JAFELICCI JUNIOR e VARANDA, 1999).

1.3.2 Fatores que afetam a estabilidade das emulsões

Ao tratar de estabilidade de sistemas e subsistemas de uma forma geral, HIMMLEBLAU & BISCHOFF (1968) afirmam que não há na literatura e mesmo não pode ser criada uma definição universal para estabilidade.

SMITH *et al.* (2007) falam do equilíbrio só representar uma condição estática, sem mudanças. E termodinamicamente isto implica, também, não haver tendência às mudanças numa escala macroscópica. Em um sistema em equilíbrio, todas as forças encontram-se perfeitamente equilibradas.

Estas diferenças conceituais se devem, principalmente, a uma influência intuitiva e subjetiva do que é o conceito de estabilidade comumente aceito por matemáticos, engenheiros, economistas, cientistas e outros profissionais. Por exemplo, Laplace² propôs que um sistema de partículas pode ser considerado

² Pierre Simon Laplace (1749-1827): matemático, físico e astrônomo francês, resumiu e ampliou os estudos de Isaac Newton (1643-1727) em Mecânica Clássica. Entre outras contribuições que teve na física e matemática, teve grandes contribuições na astronomia como a prova da estabilidade

estável se nenhuma destas partículas tende ao infinito com o passar do tempo, e esta definição é bem aplicada ao se tratar do Sistema Solar – assunto o qual Laplace tinha em mente. Mas isto representa um pequeno grupo de aplicações quando se refere a equipamentos e processos (HIMMLEBLAU & BISCHOFF, 1968).

Sendo assim, pode-se considerar que há vários fatores que podem afetar a estabilidade de sistemas emulsionados. MIRHOSSEINI *et al.* (2007) dizem que a estabilidade física da emulsão pode ser influenciada pelo teor de óleo, a viscosidade da fase contínua, a fração volumétrica da fase dispersa e a distribuição do tamanho de partículas.

ALMEIDA (2012) comenta sobre a influência do volume da fase dispersa, da viscosidade da fase contínua e da importância do tamanho e da forma das gotas geradas, mas também acrescenta outros fatores, como a presença de aditivos e de sólidos nas emulsões, a carga das partículas envolvidas e a resistência e elasticidade do filme interfacial:

O tamanho e forma das gotas geradas relacionam-se à intensidade da força de cisalhamento aplicada na agitação da emulsão. A área superficial das gotas aumenta conforme se reduz o tamanho individual das mesmas, favorecendo a instabilidade do sistema e posterior coalescência. Por outro lado, gotas maiores estão sujeitas aos efeitos da diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua, e tendem à separação gravitacional. Se a distribuição do tamanho das partículas tiver grande amplitude, aumenta-se a probabilidade de ocorrer o envelhecimento de Ostwald, fenômeno que será explicado no decorrer desta seção.

O volume da fase dispersa está relacionado à densidade populacional de gotas presentes na mesma. À medida que o teor de óleo na emulsão aumenta, a população de gotas oleosas também aumenta, favorecendo as colisões entre elas e, posteriormente, a coalescência.

A carga das partículas influencia na repulsão entre as gotas, diminuindo os choques e evitando a floculação e a coalescência. Os agentes emulsificantes iônicos atuam na repulsão eletrostática, na dupla camada elétrica de cada partícula, e previnem a coalescência.

As propriedades mecânicas do filme interfacial favorecem a estabilidade das emulsões pela proteção que a resistência e a elasticidade do filme adsorvido ao

dinâmica do Sistema Solar – teoria de que ele consistia de um conjunto de corpos rígidos movendo-se no vácuo, conforme descrito em *Traité de Mécanique Céleste* (FEM UNICAMP, 2013).

redor da gota proporcionam à mesma. A elasticidade ainda é importante para permitir a recuperação do sistema após perturbações locais.

A fase contínua com viscosidade alta diminui a frequência de colisões e retarda os fenômenos de separação gravitacional.

A presença de aditivos também tem grande influência na estabilidade, pois os agentes tensoativos são substâncias que concentram-se na interface entre as fases líquidas, reduzem a energia total do sistema e impedem a agregação das partículas, o que as aproxima, favorecendo o cisalhamento das gotas e o aumento de estabilidade da área superficial das emulsões. De forma análoga, a *presença de sólidos* influencia nas características da emulsão, a exemplo da alteração da tensão superficial e/ou interfacial, por tornar o filme interfacial mais rígido e dificultando o seu rompimento (LIMA *et al.*, 2013).

A instabilidade de uma emulsão geralmente ocorre na região da interface, que costuma concentrar agentes surfactantes e macromoléculas. Os surfactantes e as substâncias poliméricas desempenham um importante papel no fenômeno de coalescência modificando a mobilidade interfacial. A estabilidade proporcionada pela adição de polímeros pode ocorrer por dois mecanismos que dependem da associação da superfície do polímero e a partícula: da estabilização estérica proveniente da adsorção de macromoléculas na superfície da partícula; e estabilização eletrostática (que não é exclusividade dos sistemas poliméricos) proveniente da mútua repulsão das duplas camadas das partículas presentes. Esta contribuição eletrostática é quantificada pelo potencial *zeta* (que será comentado na próxima seção) (MIRHOSSEINI *et al.*, 2007).

Há também outros mecanismos que promovem a desestabilização destas emulsões, representados na Figura 4:

A separação gravitacional pode promover movimentos ascendentes (flotação) ou descendentes (decantação) das gotas. Ambos são fenômenos que resultam da diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa da emulsão, promovendo a separação gravitacional com o passar do tempo (SCHRAMM, 2005; McCLEMENTS, 2007). Esta segregação ocorre sem a perda de identidade de cada gota.

A floculação é o processo em que duas ou mais gotas juntam-se e formam um agregado de partículas, mas mantendo a identidade original de cada uma. Já a

coalescência é o processo em que duas ou mais gotas juntam-se para formar uma única unidade maior (McCLEMENTS, 2007).

É um dos principais fenômenos de desestabilização que ocorre nas emulsões é o envelhecimento de Ostwald, resultado da diferença de solubilidade entre as gotas pequenas e grandes (TADROS *et al.*, 2004). Este processo envolve a transferência de massa entre as gotas e promove o crescimento das maiores em detrimento das menores através do meio de dispersão, porque a pressão interna das gotas menores é superior à pressão interna das gotas maiores (McCLEMENTS, 2007). Teoricamente, o envelhecimento de Ostwald deveria resultar na condensação de todas as microgotas em uma única maior devido à transferência de massa entre elas, mas não é isto o que ocorre na prática uma vez que a taxa de crescimento da gota maior decresce com o aumento do seu tamanho (TADROS *et al.*, 2004).

A inversão de fases envolve a mudança de *status* de uma emulsão de óleo em água para uma emulsão água em óleo, e vice-versa. É o fenômeno no qual duas fases líquidas imiscíveis espontaneamente interagem sob condições determinadas pelas propriedades do sistema, como a viscosidade, pelo volume das fases e pela energia associada (YEO *et al.*, 2002).

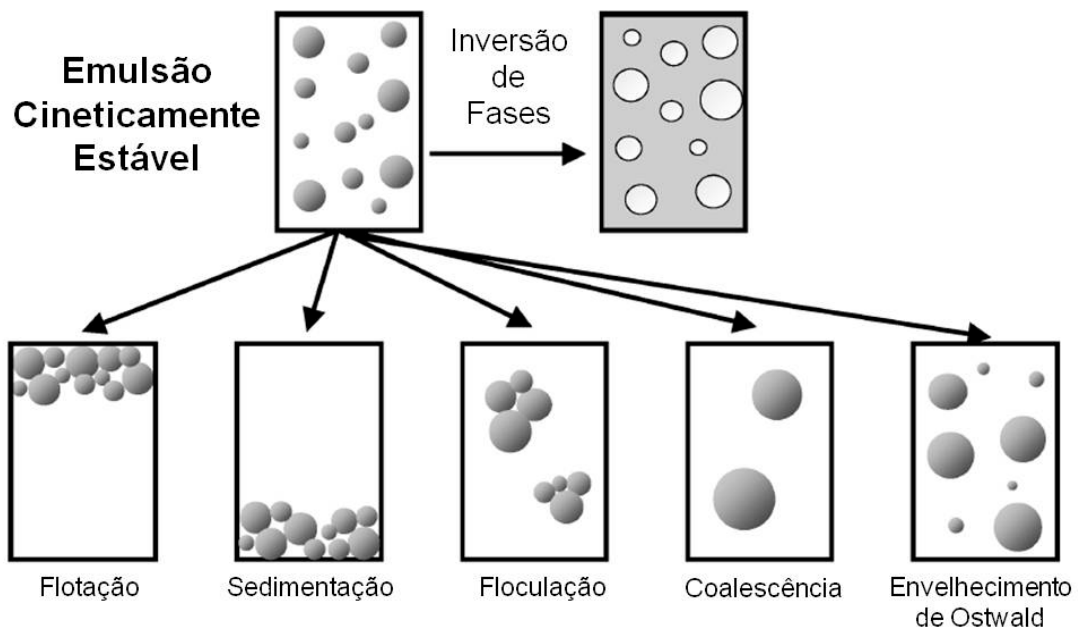


Figura 4: Representação esquemática dos mecanismos de desestabilização das emulsões.
Fonte: McCLEMENTS (2007), adaptado.

1.3.3 Ensaio de estabilidade de emulsões

A literatura relata várias técnicas utilizadas para caracterizar e avaliar a estabilidade das emulsões, principalmente na indústria alimentícia. Algumas destas são relativamente simples e de fácil execução. Outras necessitam de equipamentos mais sofisticados e são embasadas por teorias mais complexas. McCLEMENTS (2007) apresenta uma revisão de métodos e técnicas utilizados, desde a observação visual, a microscopia, até equipamentos que usam condutividade elétrica e espalhamento de luz (efeito Tyndall) para monitoramento das características das emulsões.

1.3.3.1 Separação gravitacional

O método mais simples e barato para acompanhar a separação gravitacional das fases de uma emulsão e sua estabilidade é através da observação visual (McCLEMENTS, 2007).

A técnica consiste em colocar uma amostra de emulsão bem dispersa e homogênea num tubo de ensaio transparente e deixá-la em repouso por certo período de tempo, para então medir a altura de separação das camadas – a própria localização da interface entre as fases.

A Figura 5 representa a separação gravitacional de fases de uma emulsão polidispersa (contém gotas de diferentes tamanhos) do tipo óleo em água, que se assemelha com o comportamento das emulsões estudadas no presente trabalho. Nesta ilustração, observa-se a lenta separação das gotas menores, mas as medidas relevantes são feitas no estágio inicial “a” e no estágio final “h”.

TAHERIAN *et al.* (2006) sugerem o cálculo do índice de estabilidade a partir da relação entre as alturas das colunas de líquido da emulsão: a altura total da emulsão no estágio inicial e a altura de fase oleosa após a separação. McCLEMENTS (2007) utiliza uma metodologia semelhante para o cálculo do índice de cremação, com as alturas da emulsão inicial e da fase aquosa no final da separação, pois suas emulsões separam-se em uma fase aquosa e uma camada ainda emulsionada (“*creaming*”).

Ambos os trabalhos consideram esta estratégia a partir da equação da Lei Stokes para a movimentação de uma partícula em fluidos Newtonianos (ideais).

Assim, é possível calcular a velocidade com que uma partícula dispersa irá flotar ou sedimentar.

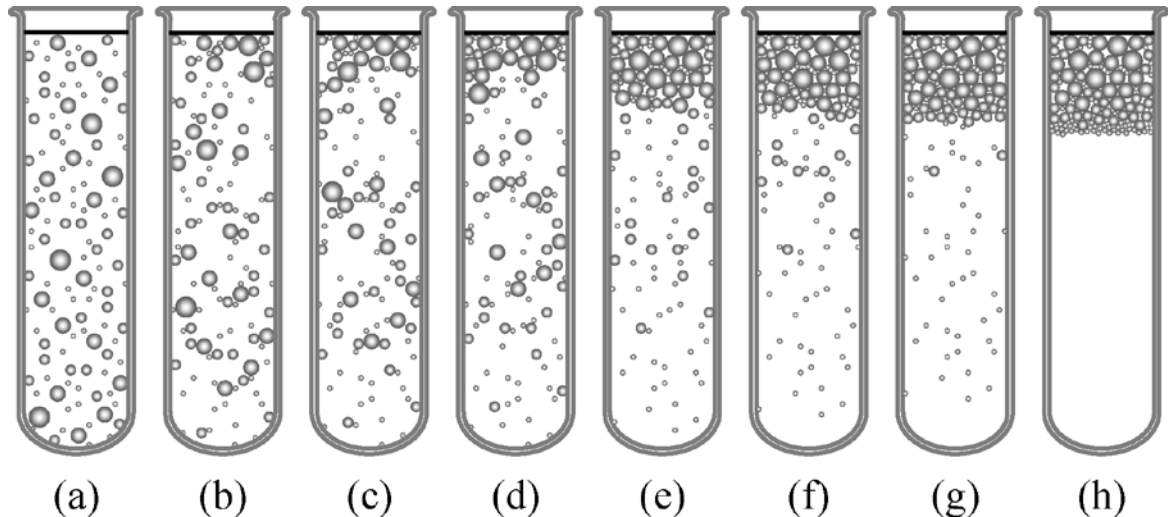


Figura 5: Representação esquemática da separação gravitacional de fases em uma emulsão o/a polidispersa.

Fonte: McCLEMENTS (2007).

ALMEIDA (2012) ainda calcula o teor de óleo livre, pois com o efeito da coalescência extensiva das gotas de uma emulsão pode haver formação de uma camada de óleo livre acima ou abaixo da camada de emulsão (em função das densidades das fases contínua e dispersa). Este óleo livre tem importância, uma vez que parte do óleo adicionado inicialmente permanece emulsionado no final do ensaio.

Deve-se ter em mente que os cálculos de estabilidade termodinâmica envolvem a contabilização de todas as interações (eletrostáticas e não-eletrostáticas) entre as partículas, além da contribuição entrópica. A expressão é integrada no volume, a fim de obter a energia de Gibbs (ou de Helmholtz) do sistema. A análise da estabilidade pode ser feita diretamente em termos de energia, ou em termos de força (negativo da derivada da energia em relação à distância entre partículas) (LIMA, 2008).

A Equação 12 mostra como é feito o cálculo da energia livre “A” de um sistema com configuração fixa, onde “A*” representa a energia livre do estado de referência. O primeiro termo do lado direito é a contribuição eletrostática (termo de energia) à energia livre, o segundo termo é a contribuição de potenciais (de energia) não-eletrostáticos, e o terceiro termo refere-se à contribuição entrópica. A Equação 13 mostra como a força de campo médio entre as partículas pode ser calculada

através da diferenciação da energia livre em relação à distância “L” entre as partículas (LIMA, 2008).

$$A - A^* = \frac{e}{2} \int \psi \sum_i c_i z_i dV + \int \sum_i c_i U_i dV + k_B T \int \sum_i c_i \left[\ln \left(\frac{c_i}{c_{0,i}} \right) - 1 \right] dV \quad (12)$$

$$F = -\frac{\partial A}{\partial L} = -\frac{\partial(A-A^*)}{\partial L} \quad (13)$$

Onde:

- “ ψ ” é potencial eletrostático;
- “ c_i ” é concentração da espécie i nas proximidades da interface;
- “ z_i ” é a valência do íon i ;
- “ U ” refere-se às interações não-eletrostáticas do íon i ;
- “ $c_{0,i}$ ” é concentração da espécie i no interior de uma das fases;
- “ k_B ” é a constante de Boltzmann;
- “ T ” é a temperatura do sistema;
- “ V ” é o volume do sistema.

1.3.3.2 Outras Técnicas

A tecnologia atualmente disponível permite o aperfeiçoamento constante dos equipamentos utilizados para as mais diversas finalidades, inclusive as analíticas conhecidas na engenharia química.

Pensando nesta linha de estudo de coloides e, especificamente, de emulsões, existem diferentes aparelhos utilizados para caracterização destes sistemas e cada um tem seu funcionamento de acordo com um conjunto de princípios e teorias.

Por exemplo, o TurbiscanTM é um equipamento que faz uso da teoria da Lei de Stokes (velocidade de escoamento de um fluido *Newtoniano*) e do efeito Tyndall (espalhamento de luz), entre outros conceitos, para determinar analiticamente a estabilidade de uma emulsão.

Por vezes, é possível encontrar equipamentos que são projetados para necessidades específicas, como o equipamento desenvolvido para avaliar a estabilidade de emulsões, patenteado pela PETROBRAS PETROLEO BRASILEIRO S. A. (2008), cujos resultados de estabilidade de emulsões água em óleo são

relativos para as condições de teste que reproduzem unidades industriais de processamento primário de petróleo.

A Balança de *Langmuir* é um instrumento que permite manipular a área molecular média por compressão ou expansão do filme (monocamada) enquanto se mede a pressão do mesmo, que é definida pela diferença entre as tensões superficiais do solvente puro e da solução (MYERS, 1999). É um estudo importante, pois filmes finos podem ser usados para reduzir a evaporação e alterar a viscosidade da superfície, além dos filmes interfaciais serem geralmente agentes estabilizantes em emulsões (SCHRAMM, 2005).

O tamanho de partículas em uma emulsão tem forte impacto em sua estabilidade, por interferir na separação gravitacional, floculação e na coalescência, nas propriedades óticas e reologia. Quando as gotas dispersas têm mesmo tamanho, diz-se que a emulsão é monodispersa e pode ser caracterizada pelo raio ou o diâmetro; se houver uma distribuição de tamanho de partículas, a emulsão é dita polidispersa. Em geral, emulsões comerciais são polidispersas e, nos casos de alimentos, esta característica pode alterar até o sabor do produto (McCLEMENTS, 2007).

A reologia, ciência das deformações e fluxos de matéria, e também contribui no esclarecimento de ideias a respeito da natureza dos sistemas coloidais. O comportamento reológico é mostrado por fluidos viscosos *newtonianos* e por sólidos elásticos *hookeanos* (obedecem à Lei de *Hooke*, sobre deformação quando sob tensão), e muitos materiais – sobretudo os de natureza coloidal – têm comportamento mecânico intermediário a estes dois por apresentarem características viscosas e elásticas, sendo chamados de viscoelásticos (SHAW, 1992; SCHRAMM, 2005).

A viscosidade de um fluido mede a resistência interna oferecida em relação ao movimento das diferentes partes desse líquido. Chama-se viscosidade *newtoniana* quando a força de cisalhamento por unidade de área entre dois planos paralelos de partículas do fluido em movimento relativo é proporcional ao gradiente de velocidade entre estes planos. Para sistemas que contêm partículas assimétricas, observam-se desvios do fluxo newtoniano, pois a orientação irregular destas partículas altera o gradiente de velocidade (SHAW, 1992).

A carga elétrica superficial que as partículas coloidais adquirem quando em contato com solventes polares por diferentes mecanismos, como: a dissociação de

grupos da superfície, e adsorção ou dissolução de íons da superfície. Esta distribuição de íons desde a superfície da partícula até o interior do meio de dispersão gera diferentes potenciais, representados na Figura 6 (JAFELICCI JUNIOR e VARANDA, 1999).

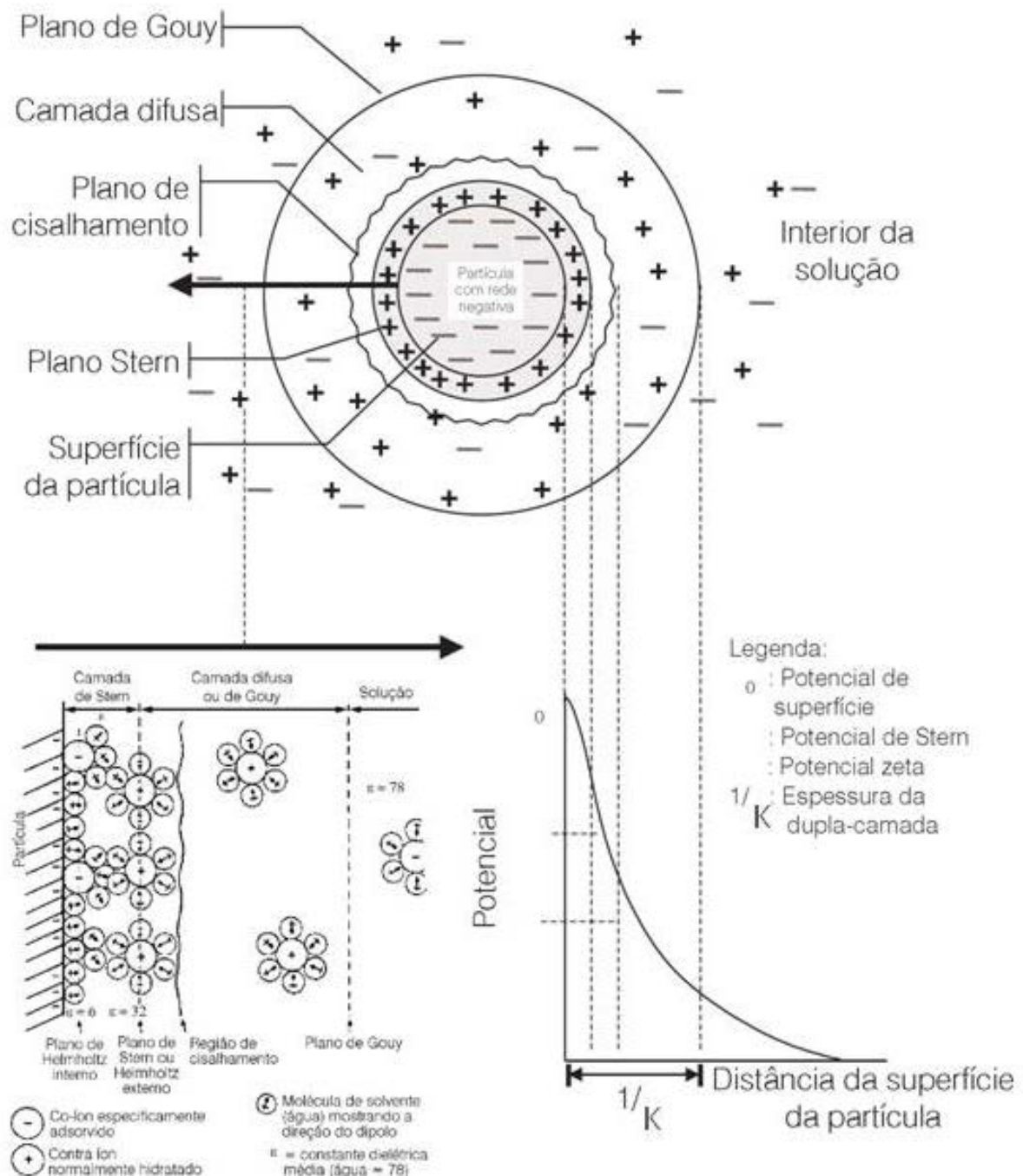


Figura 6: Representação esquemática da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica.

Fonte: JAFELICCI JUNIOR e VARANDA (1999).

O potencial eletrostático da interface entre a superfície da partícula e o meio de dispersão diminui rapidamente à medida que a força iônica aumenta, pois a dupla camada de cargas que se forma ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da solução. Esta energia de repulsão entre as partículas não garante a estabilidade da fase dispersa, e a energia total de interação é a soma resultante das energias de repulsão e atração do sistema (JAFELICCI JUNIOR e VARANDA, 1999).

Não existe uma técnica satisfatória para determinar a carga superficial de uma partícula. O mais comum é determinar o potencial elétrico da partícula em um local do meio de dispersão relativamente afastado de sua superfície. Este local é relativo ao movimento da partícula no meio, no plano de cisalhamento, e o potencial medido é chamado potencial *zeta* (ξ) (XU, 2008).

1.4 Tensiometria

A química das superfícies relaciona-se intimamente com a ciência dos coloides devido a grande importância da interface que existe nesses sistemas.

A característica essencial, comum a todas as dispersões coloidais, é a elevada razão área/volume para as partículas envolvidas. Na interface que existe entre a fase dispersa e o meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfície característicos, como os efeitos de adsorção e da dupla camada elétrica. Estes fenômenos são relevantes na determinação das propriedades físicas do sistema como um todo (SHAW, 1992).

Existem duas formas de se mensurar a força resultante que existe na interface entre dois meios, que dependem das características físicas das fases envolvidas: tensão superficial e a tensão interfacial. No caso das emulsões, a primeira existe quando se trata da interface de um meio líquido e o ambiente (gasoso) que o circunda; já a segunda refere-se à tensão existente na interface entre as duas fases líquidas.

A tensão superficial de uma substância está relacionada à diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior da mesma. Em um líquido, as moléculas que estão no interior sofrem forças de atração homogêneas que são anuladas por forças na mesma direção e sentido inverso, pois estas moléculas estão totalmente cercadas por outras moléculas semelhantes. Já na superfície, as moléculas têm um sistema de forças diferente que gera uma resultante no sentido

do interior do líquido (Figura 7). Este desequilíbrio de forças na superfície faz com que as moléculas da interface apresentem um conteúdo energético superior às moléculas do seio da fase (GUIMARÃES, 2009).

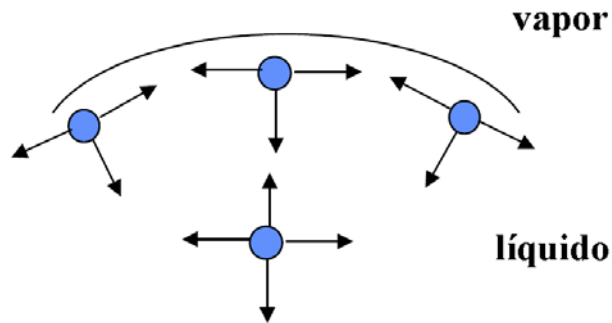


Figura 7: Representação das forças de atração entre as moléculas na superfície e no interior de um líquido.
Fonte: GUIMARÃES (2009).

A maior parte possível das partículas irá se deslocar da superfície para o interior do líquido e, assim, a superfície tenderá a se contrair espontaneamente. Por esta razão as gotas dispersas tendem a ter formato esférico na emulsão. E a tensão superficial caracteriza-se como uma medida de energia de coesão presente na interface, tanto líquido-líquido como líquido-gás (SHAW, 1992).

Em meios líquidos, a tensão superficial também pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície em uma unidade, de forma isotérmica e reversível (ALMEIDA, 2012).

Para se reduzir a energia de Gibbs total do sistema, deve-se minimizar a área superficial das partículas. Desta forma, a resistência ao aumento da área da superfície traduz-se na tensão superficial, que se torna um parâmetro característico de cada material (GUIMARÃES, 2009). Em suma, a tensão interfacial corresponde à energia livre de Gibbs por unidade de área de interface entre as fases (LIMA *et al.*, 2013). O modelo matemático vem da Isoterma de Gibbs, representada na Equação 14 a seguir:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{k_B.T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_i} \right) \quad (14)$$

Onde:

- “ k_B ” é a constante de Boltzmann;

- “ T ” a temperatura do sistema;
- “ c_i ” é a concentração da espécie i na fase em que está dissolvido;
- “ γ ” é a tensão na superfície da gota;
- “ Γ_i ” é o excesso da espécie na interface, por unidade de área.

A presença de um segundo componente pode tanto aumentar quanto diminuir a tensão superficial de uma fase aquosa. Por exemplo, moléculas orgânicas com caráter anfifílico têm tendência de se dispor na interface uma vez que a dissolução das mesmas em água é desfavorável. Logo, espécies anfifílicas acumulam-se na superfície e dão origem a um filme superficial, diminuindo a tensão superficial da água (GUIMARÃES, 2009; ALMEIDA, 2012). De acordo com a Equação 3, componentes que diminuem a tensão interfacial (derivada negativa na equação) acumulam-se na interface (excesso positivo) (LIMA *et al.*, 2013).

A tensão superficial pode ser quantificada em unidades de energia por área, ou ainda, em unidades de força por comprimento ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ou $\text{dina}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Existem dois métodos analíticos bastante difundidos para a medição da tensão superficial ou interfacial de uma determinada amostra: o método do anel de Du Noüy e o método de gota pendente.

O método do anel de Du Noüy consiste em submergir na amostra um anel que é ligado a um dispositivo sensível de medição de força. O recipiente que contém a amostra é capaz de se mover no sentido vertical enquanto o anel é mantido em posição fixa. A força necessária para que o anel atravesse a superfície da solução é medida e proporcional à tensão superficial do líquido (ADAMSON e GAST, 1997). A Figura 8 apresenta um esquema de funcionamento do método.

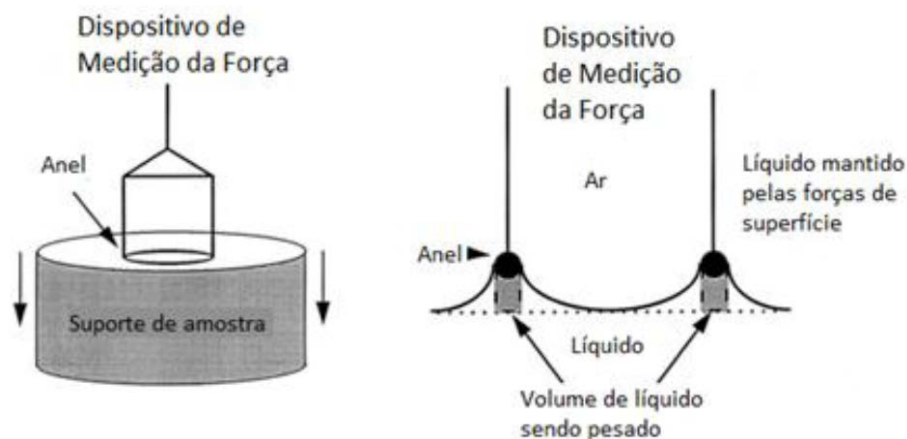


Figura 8: Representação esquemática de determinação de tensão superficial ou interfacial de um líquido pelo método do anel de Du Nouy.

Fonte: ALMEIDA (2012).

Mas o método que será utilizado nas análises de tensiometria deste trabalho, tanto superficial quanto interfacial, é o de gota pendente. O princípio básico da técnica envolve a formação de uma gota na ponta de um tubo (Figura 9) e a determinação de seu peso, pois se entende que a força máxima possível para suportar o peso desta gota na ponta da agulha é equivalente a tensão superficial da mesma (MORIKAWA e KEIL, 1965; ADAMSON e GAST, 1997). A relação primária destas grandezas está representada na Equação 15 abaixo:

$$W = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot f \quad (15)$$

Onde:

- “W” representa o peso da gota;
- “r” o raio da gota;
- “ γ ” é a tensão na superfície da gota;
- “f” é um fator de correção que relaciona o raio e o volume da gota, dependente da natureza do líquido.

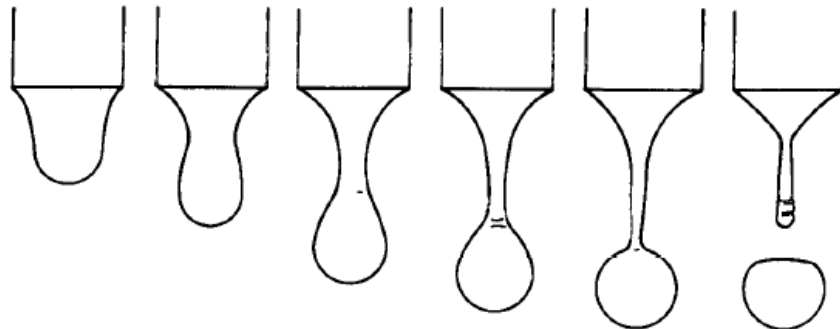


Figura 9: Representação de uma gota caindo em alta velocidade.
Fonte: ADAMSON e GAST (1997).

No caso da tensão interfacial, deve-se considerar a força resultante na interface entre os líquidos no lugar do peso da gota na Equação 14.

O equipamento que será utilizado para tais medições (*DataPhysics OCA – 15E*), em condições estáticas, utiliza a equação de Laplace-Young (Equação 16) para determinar a tensão interfacial/superficial (ADAMSON e GAST, 1997; LIMA *et al.*, 2013).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (16)$$

Onde:

- “ ΔP ” representa a diferença de pressão interna e externa à gota;
- “ γ ” é a tensão na superfície da gota;
- “ R_1 ” e “ R_2 ” são as dimensões latitudinal e longitudinal da gota.

Os modelos empíricos atuais, em equipamentos mais sofisticados, consideram também a dinâmica de adsorção que ocorre com o envelhecimento da gota. Assim, para uma maior precisão nas medições, torna-se imprescindível determinar a tensão na interface da gota (com ar ou outro líquido) nos instantes iniciais da sua formação.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este trabalho exigiu um desenvolvimento experimental diversificado e, para isto, foram realizados vários experimentos de procedimentos diferenciados.

Desta forma, este capítulo apresentará as diferentes etapas experimentais desenvolvidas para obtenção de dados das emulsões de interesse.

2.1 Síntese de biodiesel

Para a realização dos experimentos deste trabalho, tanto de equilíbrio líquido-líquido quanto aos ensaios de estabilidade, foi necessário sintetizar e purificar biodiesel para que se tivesse um comparativo entre o biocombustível de origem conhecida com o proveniente de uma distribuidora local, que consistia em uma mistura de diferentes tipos de biodiesel cuja origem e matérias primas eram completamente desconhecidas.

Tendo em vista que o cenário nacional utiliza a rota metílica na síntese de biodiesel, e a soja ser um grão produzido em larga escala e a maior fonte de produção do biocombustível, este foi o caminho seguido: fazer a transesterificação de óleo de soja com álcool metílico. A produção do biodiesel sintético ocorreu no Laboratório de Tecnologia Ambiental da Faculdade de Tecnologia da UERJ (FaT/UERJ).

A primeira etapa do processo de síntese foi a transesterificação do óleo de soja (Liza). Após um período de vinte minutos que o óleo vegetal permanece em agitação constante no reator, a uma velocidade entre 260-280 rpm e temperatura constante de 45°C. Posteriormente, para cada litro de óleo, adiciona-se 350 mL de álcool metílico (Vetec) e 15 g de hidróxido de potássio (Vetec), sendo que este último atua como catalisador. O reator fica em agitação por trinta minutos para que haja o maior rendimento da reação, e deve-se aguardar cerca de quarenta minutos para que ocorra a separação completa dos produtos desta reação.

A equação global é a apresentada na Equação 17 a seguir, onde o primeiro reagente representa o óleo vegetal, o segundo o álcool, e na presença do catalisador básico gera o biodiesel como primeiro produto (o de maior interesse) e o glicerol como subproduto. Os radicais “R” e “R₁” representam cadeias carbônicas longas. A Figura 10 mostra os produtos finais desta reação.





Figura 10: Reator de síntese com os produtos finais da transesterificação: o biodiesel na fase superior e a glicerol, em tom castanho, na fase inferior.

A seguir, após descarte do glicerol, seguem três etapas para lavagem do biodiesel.

A primeira lavagem é feita com 400 mL de solução de ácido clorídrico (Vetec) 0,5%v/v, que tem como função neutralizar o biodiesel que foi sintetizado com catalisador alcalino.

A segunda lavagem é feita com 500 mL de solução saturada de cloreto de potássio (Vetec; 310 g KCl por litro de solução). Esta etapa é importante para quebrar a emulsão formada entre o biodiesel e alguns resíduos ainda presentes nele. Assim, na presença do sal, promove-se o chamado “*salting out*”, ou seja, a capacidade de solvatação do meio contínuo diminui devido à adição de um eletrólito forte (no caso, o cloreto de potássio), aumentando a tensão na interface entre as fases. A retirada de água também é facilitada neste processo.

E a terceira lavagem é feita com 500 mL de água destilada para retirar o excesso de álcool e as impurezas hidrossolúveis que ainda possam estar presentes no biodiesel.

Todas estas etapas de lavagem requerem um período de agitação de dez minutos, para promover o contato entre o biodiesel e a solução adicionada, e um tempo de repouso para separação das fases de, pelo menos, noventa minutos.

No final, adiciona-se sulfato de sódio anidro (Vetec; aproximadamente 50g para cada litro de biodiesel purificado) que fica em contato com o biocombustível por certo período para absorver a umidade do biodiesel. A separação deste sal é feita por filtração com uma camada de algodão no filtro para reter os grânulos de sulfato hidratado. Este sal pode ser recuperado para ser reutilizado na etapa de secagem de outra síntese.

2.2 Obtenção das curvas binodais

Este experimento consiste em realizar titulações entre os três componentes do sistema, a fim de obter o diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido. O método descrito é utilizado na obtenção de dados de todos os sistemas.

Em uma célula encamisada (Figura 11) para manutenção da temperatura do sistema, foi colocada uma determinada proporção volumétrica de água e óleo, que formam duas fases distintas e límpidas. Em seguida, utilizou-se álcool como titulante até observar a mudança de duas fases para apenas uma fase final límpida – ponto de anilina.



Figura 11: Célula encamisada (vidro) utilizada nas titulações.

Os sistemas estudados, e cujas curvas binodais serão apresentadas, são combinações entre biodiesel, diesel ou oleato de metila, com metanol ou etanol, e

água. No caso, o oleato de metila é um composto cuja molécula é utilizada para representar o biodiesel quando sintetizado por rota metílica.

Segundo KWANCHAREON *et al.* (2007), em estudo de *blends* de diesel, biodiesel e etanol, foi avaliada a influência do grau de pureza do álcool nas emulsões. Os autores construíram diagramas de equilíbrio líquido-líquido com etanol 95%, 99,5% e 99,9%, e concluíram que os 5% de água da composição do primeiro têm grande influência no equilíbrio e não apresenta região monofásica. Os outros dois tipos de álcool etílico apresentaram diagramas equivalentes, e os autores optaram por continuar os experimentos com o 99,5% por ter menor custo financeiro. Portanto, ao longo deste trabalho, sempre que for citado “etanol”, entender-se-á álcool etílico 99,5% que foi o escolhido por razões semelhantes às apresentadas pelos autores supracitados.

Também se deve entender que toda vez que for citado o componente “água”, refere-se, na verdade, a uma água tratada pelo sistema Milli-Q, ou seja, há uma etapa de destilação seguida por dupla filtração, uma em membrana de troca iônica e outra em membrana de osmose reversa.

Os dois tipos de biodiesel utilizados têm origem diferentes: um foi o sintetizado em laboratório por rota metílica a partir de óleo de soja comercial; o outro foi obtido em um distribuidor regional – biodiesel D – antes da etapa de formulação final, mas que já é uma mistura de biodiesel de diversas origens, inclusive com a possibilidade de ter sido usada gordura animal. O diesel também foi obtido em um distribuidor regional, antes da etapa de formulação final, ou seja, sem adição de estabilizantes, emulsificantes e conservantes. Pode-se afirmar que tanto o biodiesel D quanto o diesel atendem os critérios de qualidade estabelecidos pelas normas vigentes no Brasil. O oleato de metila foi adquirido na Sigma Aldrich e os alcoóis metílico e etílico foram adquiridos da Vetec.

A Tabela 4 a seguir apresenta os sistemas escolhidos para construção das curvas binodais.

Nas regiões do diagrama em que a emulsão inicial estava rica em óleo e pobre em água, o *status* final era de fácil identificação de uma única fase límpida e bem definida. Já na região do diagrama onde havia proporções próximas a 1:1 óleo e água, percebia-se que, por mais que se adicionasse titulante, havia sempre a presença de microgotas correspondentes à fase oleosa dispersas na fase aquosa. Havia formação de microemulsão residual na célula de titulação e, assim,

considerou-se como “ponto de virada” o volume de titulante adicionado que não mais alterava o aspecto do conteúdo da mesma. Por fim, para a região do diagrama correspondente a uma maior proporção de água em relação à de óleo, optou-se por adicionar à célula uma solução de água e álcool para que fosse titulada com o óleo, a fim de verificar o momento de formação de duas fases distintas no sistema. A Figura 12 mostra o circuito montado para a realização destas titulações, nos dois laboratórios em que ocorreram os experimentos (LaTemA/IQ/UERJ e no Laboratório de Tecnologia Ambiental da FaT/UERJ).

Tabela 4: Sistemas escolhidos para construção das curvas binodais

Componente 01	Componente 02	Componente 03	Temperatura
Biodiesel de Soja	Etanol	Água	25°C e 45°C
Biodiesel de Soja	Metanol	Água	25°C e 45°C
Diesel	Etanol	Água	25°C
Biodiesel D	Metanol	Água	25°C
Oleato de Metila	Metanol	Água	25°C

Os pontos de equilíbrio encontrados são dispostos em um diagrama ternário, cuja leitura é feita componente a componente, a partir do respectivo vértice, conforme apresentado anteriormente e ilustrado na Figura 2.

A abordagem tradicional de equilíbrio líquido-líquido envolve uma modelagem matemática para correlacionar os dados experimentais, uma vez conhecidas as composições de cada fase no instante antes do ponto de turvação (ponto de anilina). Daí os símbolos pretos e as linhas de amarração (*tie lines*) do exemplo apresentado na Figura 2, que no caso do presente trabalho envolverá abordagem diferenciada por não se ter condições de estabelecer tais linhas de amarração: será utilizado o método sintético.

É através desta leitura de composição no diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido que foram escolhidas as composições das emulsões a serem preparadas para os ensaios de estabilidade e de tensiometria.



Figura 12: Circuito montado para titulação, composto por um agitador magnético, a célula encamisada, bureta e seu suporte para o titulante, e o banho de controle de temperatura. As imagens superiores são no LaTemA/IQ/UERJ (fora e dentro da capela de exaustão) e a imagem inferior é na FaT/UERJ.

2.3 Preparação de emulsões

A análise da estabilidade destes sistemas envolveu uma etapa anterior de preparação das emulsões desejadas.

Foram escolhidas três diferentes proporções de cada sistema apresentado na Tabela 4, baseadas nos diagramas de fase líquido-líquido, a 25°C. Em todos os casos, exceto as emulsões que contêm oleato de etila, foi escolhido um ponto imediatamente acima da curva binodal que corresponde à região de uma fase, um segundo ponto imediatamente abaixo da curva binodal e o terceiro na região central do diagrama ternário, estes dois últimos correspondentes à região de duas fases.

Todos os três pontos foram escolhidos de acordo com as características da curva binodal de cada sistema e com a seguinte peculiaridade: a partir da mediana da base do triângulo, foi traçada uma linha vertical em direção ao terceiro vértice, e em cima desta linha foram lidas as frações volumétricas de cada um dos três pontos escolhidos.

Assim, com as respectivas frações, foram preparadas as três diferentes emulsões para cada um dos sistemas apresentados anteriormente, e todos em duplicadas. Estas informações estão resumidas na Tabela 5, e as frações volumétricas estão representadas em percentual, uma vez que o diagrama ternário já fornece a composição de um determinado ponto em fração volumétrica, cuja variação está no intervalo [0,1].

Para cada emulsão foram adicionadas as frações de cada um dos componentes, agitados à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) por dez minutos em agitador mecânico de pás *Fisatom 713D*, com velocidade média de 520 rpm, usando uma película de filme PVC cobrindo o bécher para diminuir a perda de álcool por evaporação durante a agitação. Este conjunto está ilustrado na Figura 13. Posteriormente, a emulsão formada foi dividida em duas alíquotas: uma foi armazenada em tubo de ensaio e a outra foi levada para centrífuga. E estas alíquotas serão utilizadas, respectivamente, nos testes de estabilidade e tensiometria.



Figura 13: Preparo da emulsão, com agitador mecânico e película de PVC.

No caso do sistema que contém oleato de etila (*Sigma Aldrich*), como o diagrama ternário não estava disponível, os três pontos foram escolhidos com base no diagrama do oleato de metila, com adaptação do ponto imediatamente abaixo da curva binodal para garantir que este correspondesse à região de duas fases. Foram

preparadas também emulsões com o n-hexadecano (*Sigma Aldrich*), metanol e água, já que o primeiro componente é a molécula de referência representante do diesel. Os três pontos deste sistema foram similares aos escolhidos para o sistema que contém o diesel.

Tabela 5: Composição das emulsões estudadas e respectiva identificação de cada amostra

Sistema	% Componente			Código de identificação	
	óleo	álcool	água	1ª emulsão	Duplicata
Biodiesel	4	92	4	01	13
sintético, metanol e água	10	80	10	02	14
	30	40	30	03	15
Biodiesel	10	80	10	04	16
sintético, etanol e água	15	70	15	05	17
	30	40	30	06	18
Biodiesel D,	2,5	95	2,5	07	19
metanol e água	10	80	10	08	20
	30	40	30	09	21
Diesel, etanol e água	2,5	95	2,5	10	22
	10	80	10	11	23
	30	40	30	12	24
Oleato de metila, metanol e água	4	92	4	25	34
	10	80	10	26	35
	30	40	30	27	36
Oleato de etila, etanol e água	4	92	4	28	37
	15	70	15	29	38
	30	40	30	30	39
n-Hexadecano, metanol e água	2,5	95	2,5	31	40
	10	80	10	32	41
	30	40	30	33	42

2.4 Ensaios de estabilidade de emulsões

Cada emulsão preparada foi dividida em duas alíquotas e, para estes ensaios de estabilidade, foi utilizada a primeira delas.

O ensaio de estabilidade consiste em avaliar a separação das fases oleosa e aquosa e relacionar as respectivas colunas de líquido formadas com a estabilidade da emulsão.

Então, cada amostra de emulsão foi colocada em um tubo de ensaio de vidro transparente e com tampa para que este ficasse em repouso por quinze dias, seguindo o procedimento usado por ALMEIDA (2012) ao realizar experimento semelhante com emulsões concentradas de bebidas. Este período de tempo foi estimado como suficiente para que pudesse ocorrer a separação de fases.

Foi feita uma escala volumétrica em papel milimetrado para converter a medida da altura da coluna de líquido em volume, considerando o formato côncavo do fundo do tubo de ensaio utilizado. No exemplo da Figura 14, os detalhes à direita mostram a leitura do volume de líquido em relação ao fundo do menisco, que neste exemplo corresponde a 18 mL (imagem direita superior), e o nivelamento do fundo do tubo de ensaio com o início da escala (imagem direita inferior).

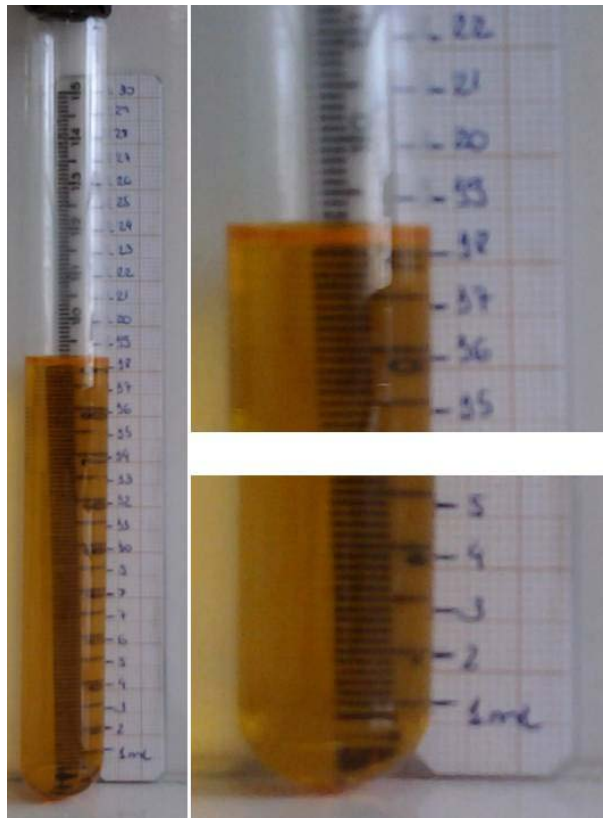


Figura 14: Tubo de ensaio e escala em volume.

Assim, decorridos os quinze dias, foram feitas as medições de volume de cada fase separada e, nos casos pertinentes, o volume da região que permaneceu emulsionada.

Com estes dados, podem ser calculados dois índices para posteriores avaliações e comparações: o índice de óleo liberado, relacionado com a estabilidade do sistema (TAHERIAN *et al.*, 2006; McCLEMENTS, 2007; ALMEIDA, 2012) relacionando o volume de fase oleosa que se separa em relação ao volume de óleo total disponível na amostra (cenário semelhante ao esquema apresentado na Figura 15); e o teor de emulsão para os casos em que parte do sistema permaneceu emulsionado, com presença de gotículas de ambas as fases.

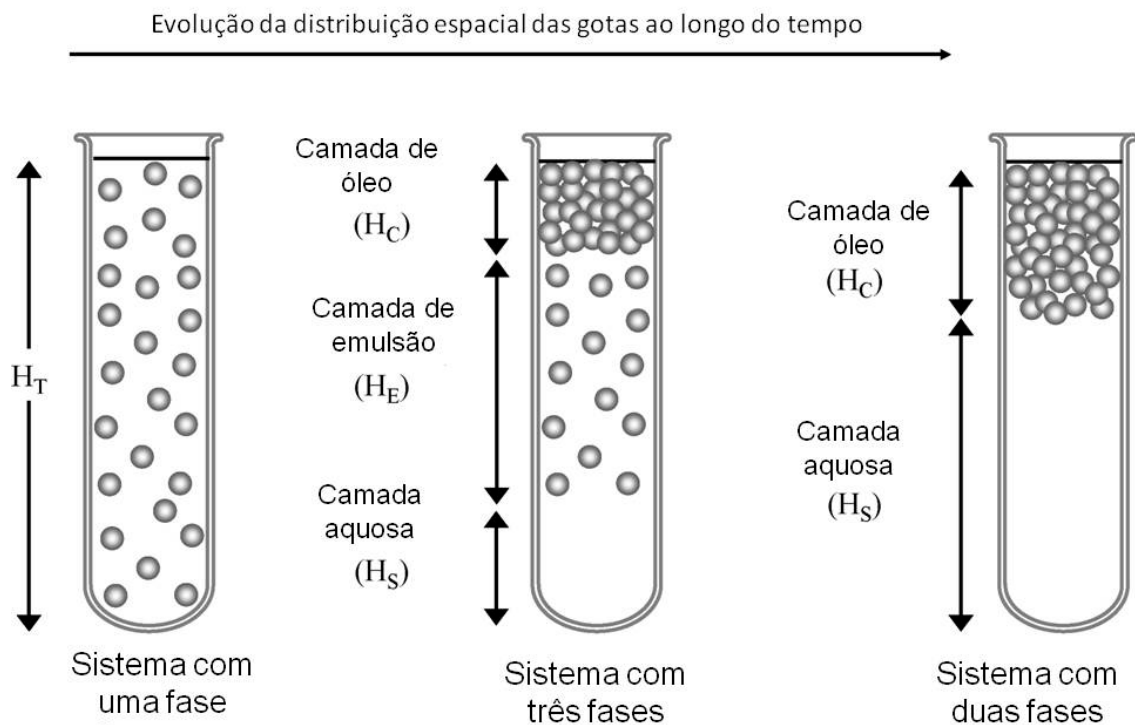


Figura 15: Representação esquemática da distribuição vertical de partículas na separação gravitacional de uma emulsão instável o/a.

Fonte: McCLEMENTS (2007), adaptado.

No caso das misturas preparadas cujo comportamento esperado é de se manterem em uma única fase (ausência de separação de fases), esta Estabilidade será interpretada como sendo máxima (100%), pois o experimento confirmará que o sistema permanece sem alterações ao longo do tempo.

Para as situações em que houver separação de fases, será calculado o Índice de Estabilidade (Equação 18). Este cálculo relacionará o volume de óleo que coalescer ($V_{\text{óleo}}$) com o volume total do sistema (V_{total}).

$$estabilidade(\%) = 100 - \left[\left(1 - \frac{H_{\acute{o}leo}}{H_{max. \text{possivel } \acute{o}leo}} \right) \times 100 \right] \quad (18)$$

Quando houver necessidade, poderá ser determinado ainda o percentual de emulsão que persistirá no sistema (Equação 19), quando o tempo de 15 dias não for suficiente para separar completamente a emulsão.

$$\% \text{ emuls\~{a}o} = 100 \times \frac{H_{emuls\~{a}o}}{H_{total \text{ sistema}}} \quad (19)$$

Esta estabilidade está relacionada à capacidade que cada sistema tem para se manter em duas fases separadas ou formarem uma única fase devido, eventualmente, à perda de um componente e uma reorganização do conjunto para encontrar um novo estado de equilíbrio. Deve-se ter cuidado com esta perda de componente porque caracteriza uma nova composição global e, portanto, um sistema diferente do inicial.

2.5 Determinação de massa específica

Para a determinação de tensão interfacial/superficial de cada mistura, é necessário fornecer como dado de entrada do equipamento o diâmetro da agulha utilizada na formação da gota pendente (medida com micrômetro digital) e a massa específica de cada uma das fases da emulsão quando se trata de tensão interfacial, ou da solução quando a composição é correspondente à região de uma fase.

De todas as emulsões feitas, foram retiradas amostras de cada fase – oleosa e aquosa – tanto da primeira emulsão como da respectiva duplicata, e feita a determinação de massa específica de cada uma destas amostras (Anexo 1).

Estas análises foram realizadas em um densímetro KEM Density/Specific Gravity Meter DA-640B (Figura 16). A cada leitura de densidade, fez-se rinsagem do aparelho com acetona para remoção de resíduos das amostras, principalmente oleosos, e secagem do mesmo até que o equipamento encontrasse a massa específica do ar.

A identificação de cada uma das amostras e suas respectivas massas específicas medidas ao longo do trabalho experimental encontram-se no Anexo 1 deste trabalho.



Figura 16: Densímetro (indicando a densidade do ar).

2.6 Tensiometria

As análises de tensão interfacial das emulsões formadas e de tensão superficial das soluções correspondentes à região monofásica de cada sistema foram realizadas em um tensiômetro de gota pendente *DataPhysics OCA – 15E*.

Como dito anteriormente, o equipamento precisa de informações do diâmetro da agulha e da massa específica da amostra para fazer as medições.

As amostras utilizadas nestes ensaios vieram da segunda alíquota de cada uma das emulsões preparadas. A separação de fases foi acelerada em centrífuga (NovaTecnica NT870), a 2600 rpm por 90 minutos e ainda um repouso de aproximadamente 72 horas, utilizando-se tubos de centrífuga com tampas de rosca e vedação interna de borracha.

O procedimento de análise de tensiometria é relativamente simples. No caso de amostra proveniente de uma solução, onde se faz a determinação de tensão superficial do líquido, abastece-se uma seringa de 0,5 μ L e posteriormente forma-se uma gota do maior tamanho possível de forma que caiba na imagem da câmera do equipamento. É através desta imagem que o aparelho reconhece a agulha – cujo tamanho real é informado a ele – e com a massa específica do líquido consegue calcular a massa da gota, a partir do volume medido. Posteriormente o *software* traça o perfil da gota e com um cálculo a partir de uma função *Laplaceana* (equação de Laplace-Young), fornece o valor da tensão medida na superfície desta gota.

Quando se deseja determinar a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis, uma das fases é colocada em uma cubeta retangular de vidro e a outra é disposta na seringa. De acordo com a relação de massa específica de cada uma das fases, escolhe-se a melhor agulha a ser utilizada – reta ou com a ponta invertida – e a medição é feita conforme descrito no caso anterior.

A escolha da agulha é um detalhe relevante, pois quando o líquido da cubeta tem massa específica menor que o da seringa deve-se utilizar uma agulha de ponta reta e a gota se forma para baixo devido ao efeito da gravidade (gota pendente). Porém, se o líquido da cubeta tem massa específica maior que o da seringa, é necessário utilizar uma seringa de ponta invertida e a gota será formada no sentido da superfície do conteúdo da cubeta (gota ascendente), pois, por ser mais leve, tenderá a formar a fase de topo.

As Figuras 17 e 18, a seguir, mostram: o aparelho; e a cubeta e agulhas utilizadas. O Anexo 2 contém as medidas de tensão superficial das substâncias puras oleosas utilizadas neste trabalho.

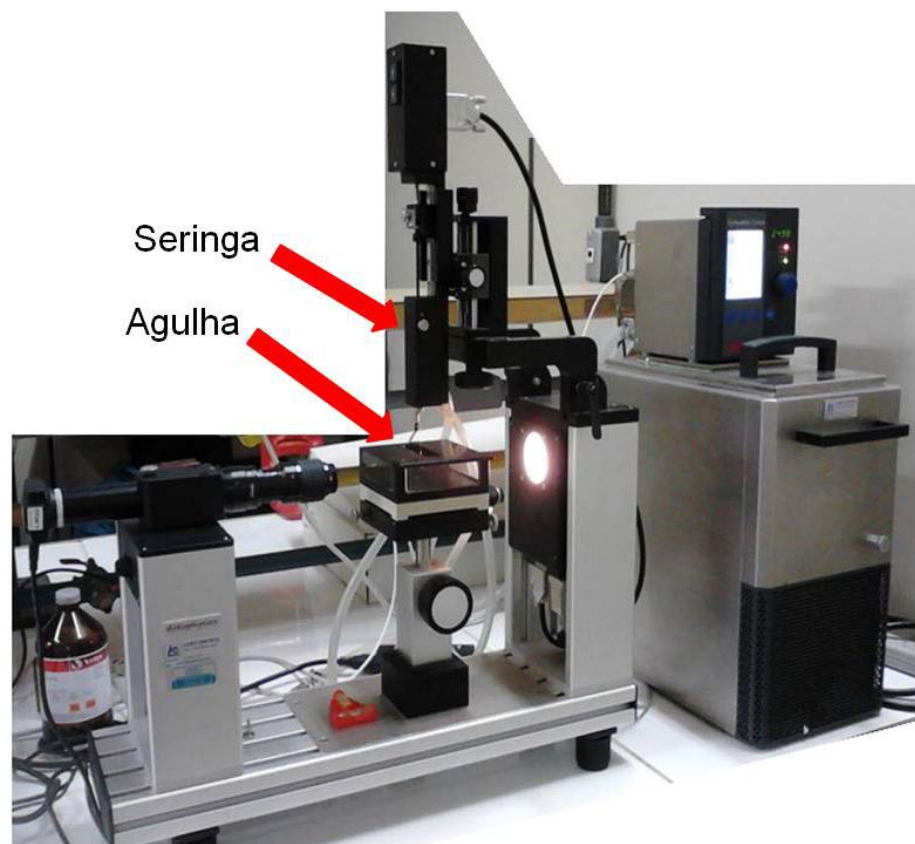


Figura 17: Tensiômetro *DataPhysics* OCA – 15E.



Figura 18: Cubeta e agulhas utilizadas no tensiômetro. À esquerda a agulha reta, e à direita a agulha invertida.

A validação do procedimento de análise foi feita com a determinação da tensão superficial da água e do n-hexadecano a 20°C e posterior comparação com os resultados do banco de dados do próprio aparelho. Estas duas substâncias foram escolhidas por terem características diferentes de massa específica e viscosidade, e pelo LaTemA (laboratório onde está instalado o tensiômetro) tê-las disponíveis.

O resumo destas duas análises encontra-se na Tabela 6 e, a partir disto, considerou-se como validado o método de análise ao longo das demais medições.

Tabela 6: Dados de tensão superficial para calibração do aparelho e validação do método
Água n-Hexadecano

	Água	n-Hexadecano
Tensão superficial no banco de dados do equipamento (mN.m⁻¹)	72,75	27,47
Erro de medição do equipamento (mN.m⁻¹)	0,10	0,10
Valor médio de tensão superficial medida (mN.m⁻¹)	72,82	27,43
Desvio padrão (mN.m⁻¹)	0,07	0,04
Erro relativo percentual (%)	0,10	0,15

Onde o erro relativo percentual foi calculado de acordo com a Equação 20:

$$\text{Erro relativo \%} = \frac{|Valor_{experimental} - Valor_{literatura}|}{Valor_{literatura}} \times 100 \quad (20)$$

3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ELL

HIMMELBLAU & BISCHOFF (1968) referem-se à análise de processos como a aplicação de métodos científicos para reconhecer e definir os problemas e desenvolver procedimentos que possam solucioná-los. Isto significa que há:

- uma especificação matemática do problema para a situação física dada;
- uma análise detalhada para obter o modelo matemático;
- e a síntese e apresentação dos resultados para assegurar a compreensão do contexto todo.

Assim, o “processo” é entendido como uma série real de operações ou o tratamento dado aos materiais, em contraste com o “modelo” que representa a descrição matemática de um processo real. O “sistema” é uma subdivisão do processo onde são agrupados os elementos comuns dos fluxos de materiais e/ou informações. Os “parâmetros” são propriedades dos processos, ou condições ambientais dos mesmos, a que podem ser atribuídos valores numéricos ou também constantes e coeficientes em equações; e a “simulação” é o estudo do sistema ou de suas partes através de manipulação da representação matemática ou do modelo físico (HIMMELBLAU & BISCHOFF, 1968).

Visto isso, este capítulo tem como objetivo propor um modelo matemático para representar e simular as curvas de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, assim como estimar os parâmetros do modelo NRTL para prever propriedades destes sistemas ternários compostos por óleo combustível, álcool e água.

3.1 Estratégia de estimação de parâmetros

O fluxograma da Figura 19 apresenta as etapas da estratégia proposta de estimação de parâmetros do modelo NRTL, necessários à reconstrução das curvas de ELL.

Para facilitar a compreensão dos passos que se seguem, será adotada doravante a seguinte nomenclatura, a ser utilizada nos índices das variáveis: (A) para o álcool, (B) para o óleo, e (C) para a água.

Em uma primeira análise existem dados suficientes e com qualidade adequada para o ELV envolvendo os álcoois (A) e a água (C) (GMEHLING *et al.*, 1977). Isso se contrasta com o fato de não existirem dados do ELL envolvendo os

componentes em estudo, ainda mais dados que descrevam as linhas de amarração. Foram encontrados somente poucos dados de solubilidade mútua do óleo (B) em água (C), ou seja, os limites do ELL (OLIVEIRA *et al.*, 2008). Também não foram localizadas referências com os dados do ELV do óleo com água ou com o álcool. No caso do ELV do sistema óleo com a água já seria de se esperar que não fossem encontrados trabalhos, pois as solubilidades são muito baixas, na ordem de ppm.

Desta forma, a estratégia adotada irá se basear na seguinte hipótese: os parâmetros obtidos por estimação dos dados de ELV podem ser utilizados nos cálculos do ELL sem perda significativa de representação.

Deve-se lembrar de que os dados de ELL obtidos neste trabalho não são do tipo de “pares de equilíbrio” que representam as concentrações dos componentes em duas fases saturadas (refinado e extrato), constituindo os extremos de uma linha de amarração (*tie line*). A consequência natural deste fato é que o cálculo do equilíbrio para o fechamento do diagrama deverá ser conduzido de uma forma diferente.

Ao utilizar o modelo NRTL em um sistema ternário, surge a necessidade de estimar seis parâmetros de interação binária: três que são referentes à interação de cada composto consigo mesmo e outros três de cada composto com os outros dois componentes. Estes arranjos estão ilustrados na Figura 20. No interior do quadro mostrado está a origem dos dados para a estimação dos parâmetros, ou seja, três parâmetros foram estimados com dados do ELV e três serão estimados com dados do ELL.

Dando prosseguimento à estratégia adotada, realizou-se a estimação dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL para energia de Gibbs em excesso entre água e álcool (metanol e etanol) a partir de dados de ELV encontrados na literatura – base DECHEMA (GMEHLING *et al.*, 1977). Para selecioná-los do conjunto original, foi utilizado o critério de adequação a consistência de Gibbs-Duhem (os que estavam sinalizados com ++).

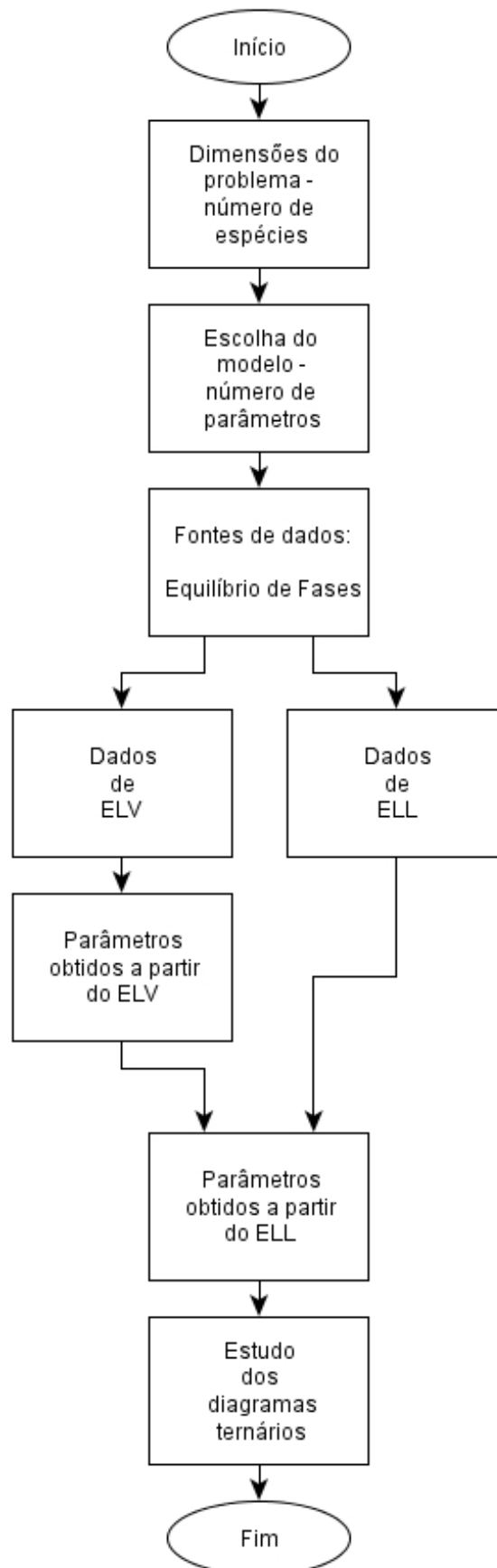


Figura 19: Fluxograma resumindo as etapas da estratégia adotada para estimação dos parâmetros do ELL do modelo NRTL.

	A álcool	B óleo	C água
A álcool	ELV	ELL	ELV
B óleo		ELL	ELL
C água			ELV

Figura 20: Representação dos parâmetros do ELL a serem estimados (interações binárias entre os componentes do sistema)

As páginas de interesse do DECHEMA (GMEHLING *et al.*, 1977) foram digitalizadas e, depois de verificados os valores, todos os 720 dados encontrados foram exportados de uma planilha para um arquivo padrão ASCII (*.csv). Neste ponto do procedimento estavam disponíveis 434 dados de ELV do sistema etanol/água e 286 do sistema metanol/água. O álcool fora sempre designado como componente 1 (c_1) e a água por 2 (c_2). O *software* “R” foi o escolhido para o desenvolvimento do algoritmo.

Para o sistema com o etanol, as pressões experimentais variaram na faixa de 0,1 a 3,33 bar. Em consequência disso, as temperaturas correspondentes foram de 283,5 até 408,7 K. Os parâmetros do modelo NRTL para este sistema reportado pelo autor, obtidos por estimação a partir de cada um dos subconjuntos de dados do DECHEMA (GMEHLING *et al.*, 1977), estão representados nos gráficos da Figura 21.

No caso do álcool ser o metanol, as pressões experimentais estão na faixa de 0,17 até 1,01 bar; em consequência, as temperaturas correspondentes foram de 309,0 até 373,2 K. Os parâmetros do modelo NRTL para este sistema reportado pelo autor, obtidos por estimação a partir de cada um dos subconjuntos de dados do DECHEMA (GMEHLING *et al.*, 1977), estão representados nos gráficos da Figura 22.

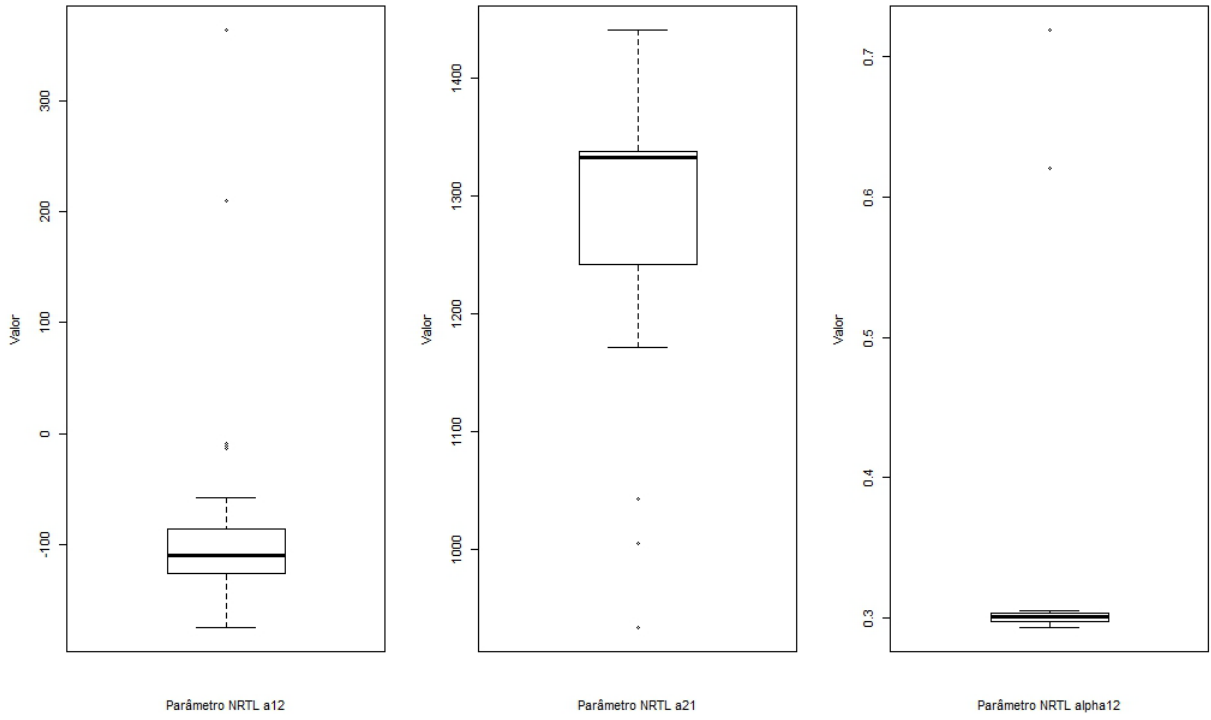


Figura 21: Parâmetros NRTL para o sistema etanol e água fornecidos pelo DECHEMA.

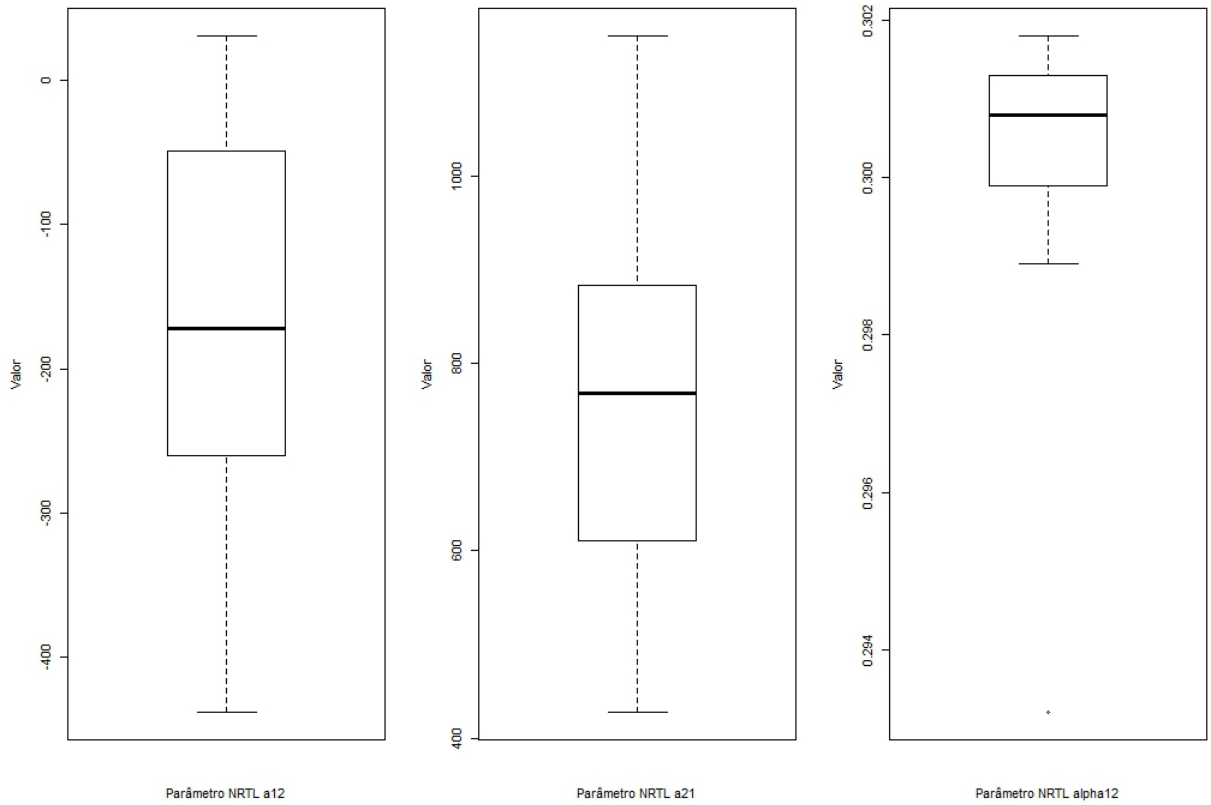


Figura 22: Parâmetros NRTL para o sistema metanol / água fornecidos pelo DECHEMA.

Os valores de $\alpha_{i,j}$ obtidos pelo autor (GMEHLING *et al.*, 1977) para os dois sistemas se aproximam na média do valor de 0,3 citado anteriormente. Mas a dispersão dos valores obtidos para os parâmetros de interação binária, agrupados conforme a Equação 18, é bem maior, o que incentivou que novos valores de parâmetros fossem estimados neste trabalho.

3.2 Modelo do ELV

A partir do critério de equilíbrio de igualdade de fugacidade é possível escrever a Equação 21 para um componente genérico i , de um sistema no qual as fases vapor e líquido estejam em equilíbrio (SMITH *et al.*, 2007).

$$y_i \cdot P \cdot \varphi_i = x_i \cdot P_i^{vap} \cdot \gamma_i \quad (21)$$

Dos quais:

- “ y ” é a fração molar do componente na fase vapor na pressão e temperatura do ELV;
- “ P ” é a pressão do sistema;
- “ x ” é a fração molar do componente na fase líquida na pressão e temperatura do ELV;
- “ P^{vap} ” é a pressão de vapor na temperatura T ;
- “ γ ” é o coeficiente de atividade;
- “ φ ” é o coeficiente de fugacidade.

Admitindo que os dados foram obtidos em pressões ordinárias, foi considerado que o coeficiente de fugacidade em todos os cálculos assume o valor de 1 (um), ou seja, a fase vapor foi modelada como uma mistura de gases ideais.

A pressão de vapor para os componentes foi representada pela equação de Antoine (Equação 22). As constantes da equação de Antoine utilizadas para os álcoois estão na Tabela 7.

$$P_i^{vap} = 10^{A_i - \left(\frac{B}{T+C_i}\right)} \quad (22)$$

Tabela 7: Constantes de Antoine para cálculo da pressão de vapor.
Fonte: POLING et al., 2001

Constantes de Antoine	Etanol	Metanol
A	8,11220	8,08097
B	1592,864	1582,271
C	226,184	239,726

O coeficiente de atividade foi calculado pelo modelo NRTL, utilizando as Equações 10 a 12, com os parâmetros ajustáveis $\alpha_{i,j}$ e $g_{i,j}$.

Para o procedimento de estimação dos parâmetros, os valores da concentração do componente na fase gasosa (y) foram calculados segundo a expressão mostrada na Equação 23.

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (23)$$

Sendo “K” é o coeficiente de distribuição do componente entre as fases, que no caso do ELV é também chamado de coeficiente de volatilidade.

O valor de K foi calculado utilizando a equação 24.

$$K_i = \frac{P_i^{vap} \cdot \gamma_i}{P} \quad (24)$$

Portanto, o procedimento de estimação foi realizado sem a necessidade de se resolver o ELV como um sistema de equações algébricas lineares.

3.3 Modelo do ELL

Para o modelo de ELL foi adotada, para ambas as fases, a correção das não idealidades utilizando o coeficiente de atividade descrito pelo modelo NRTL. A Equação 25 descreve o equilíbrio de uma espécie entre as duas fases líquidas.

$$y_i \cdot \gamma_i^{ext} = x_i \cdot \gamma_i^{raf} \quad (25)$$

Onde:

- “y” é a fração molar na fase extrato na temperatura do ELL;

- “x” é a fração molar de líquido na pressão e temperatura do ELV;
- “ γ ” é o coeficiente de atividade do componente em cada uma das fases, calculado pelo modelo NRTL.

A solução do ELL que foi utilizada, compatível com o algoritmo de reconstrução do diagrama ternário, foi construído tendo como as variáveis incógnitas do sistema a quantidade de matéria de cada uma das espécies. A Equação 25 foi reescrita para utilizar do coeficiente de distribuição K_D , definido pela Equação 26.

$$K_{D,i} = \frac{\gamma_i^{raf}}{\gamma_i^{ext}} \quad (26)$$

Os valores de y e x foram substituídos na Equação 25 pelos valores descritos pelas Equações 27 e 28.

$$y_i = \frac{n_i^{ext}}{\sum_j n_j^{ext}} \quad (27)$$

$$x_i = \frac{n_i^{raf}}{\sum_j n_j^{raf}} \quad (28)$$

Foram adicionadas as equações do inventário de quantidade de matéria de cada um dos componentes em cada uma das fases, Equação 29.

$$n_i^{total} = n_i^{ext} + n_i^{raf} \quad (29)$$

Para o sistema em questão, utilizando a notação adotada (“A” para álcool, “B” para óleo, “C” para água, “raf” para fase refinado, “ext” para fase extrato), tem-se o sistema de equações não lineares representado pelas Equações 30.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_A^{ext}}{\sum_j n_j^{ext}} = \frac{n_A^{raf}}{\sum_j n_j^{raf}} \cdot K_{D,A} \\ \frac{n_B^{ext}}{\sum_j n_j^{ext}} = \frac{n_B^{raf}}{\sum_j n_j^{raf}} \cdot K_{D,B} \\ \frac{n_C^{ext}}{\sum_j n_j^{ext}} = \frac{n_C^{raf}}{\sum_j n_j^{raf}} \cdot K_{D,C} \\ n_A^{total} = n_A^{ext} + n_A^{raf} \\ n_B^{total} = n_B^{ext} + n_B^{raf} \\ n_C^{total} = n_C^{ext} + n_C^{raf} \end{array} \right. \quad (30)$$

Desta forma, fornecidos os valores das constantes de distribuição de cada um dos componentes e a quantidade de matéria total de cada um deles no sistema, a solução do conjunto de Equações 30 fornece a quantidade de matéria de cada um deles em cada uma das fases. As concentrações em frações mássicas são recuperadas pelas Equações 27 e 28. O sistema de equações descrito foi resolvido no ambiente “R” utilizando a função “*multiroot*” do pacote “*rootSolve*”, que é um procedimento baseado no algoritmo de Newton-Raphson, utilizando a matriz *Jacobiana* construída com um método numérico de perturbação.

3.4 Estratégia de construção das linhas de amarração das curvas de equilíbrio

O fluxograma da Figura 23 apresenta as etapas necessárias à reconstrução das curvas de ELL, com suas linhas de amarração.

A partir do trabalho experimental de construção das curvas de ELL, não foi possível construir as linhas de amarração dos diagramas. A área interna das curvas fornece a composição global do sistema, e com estas linhas é possível saber qual a composição de cada uma das fases líquidas (no equilíbrio) da emulsão.

Inicialmente, são plotados os dados obtidos experimentalmente e, depois, é necessário traçar uma curva que represente este conjunto. No caso, foi utilizada uma curva “*spline*”. Cabe esclarecer que o papel da curva *spline* é somente o de representar o lugar geométrico dos pontos de equilíbrio para servir como referência no cálculo da distância do ponto da solução do ELL pelo modelo e do ponto experimental. O valor que guiou a busca dos parâmetros foi o somatório destas distâncias.

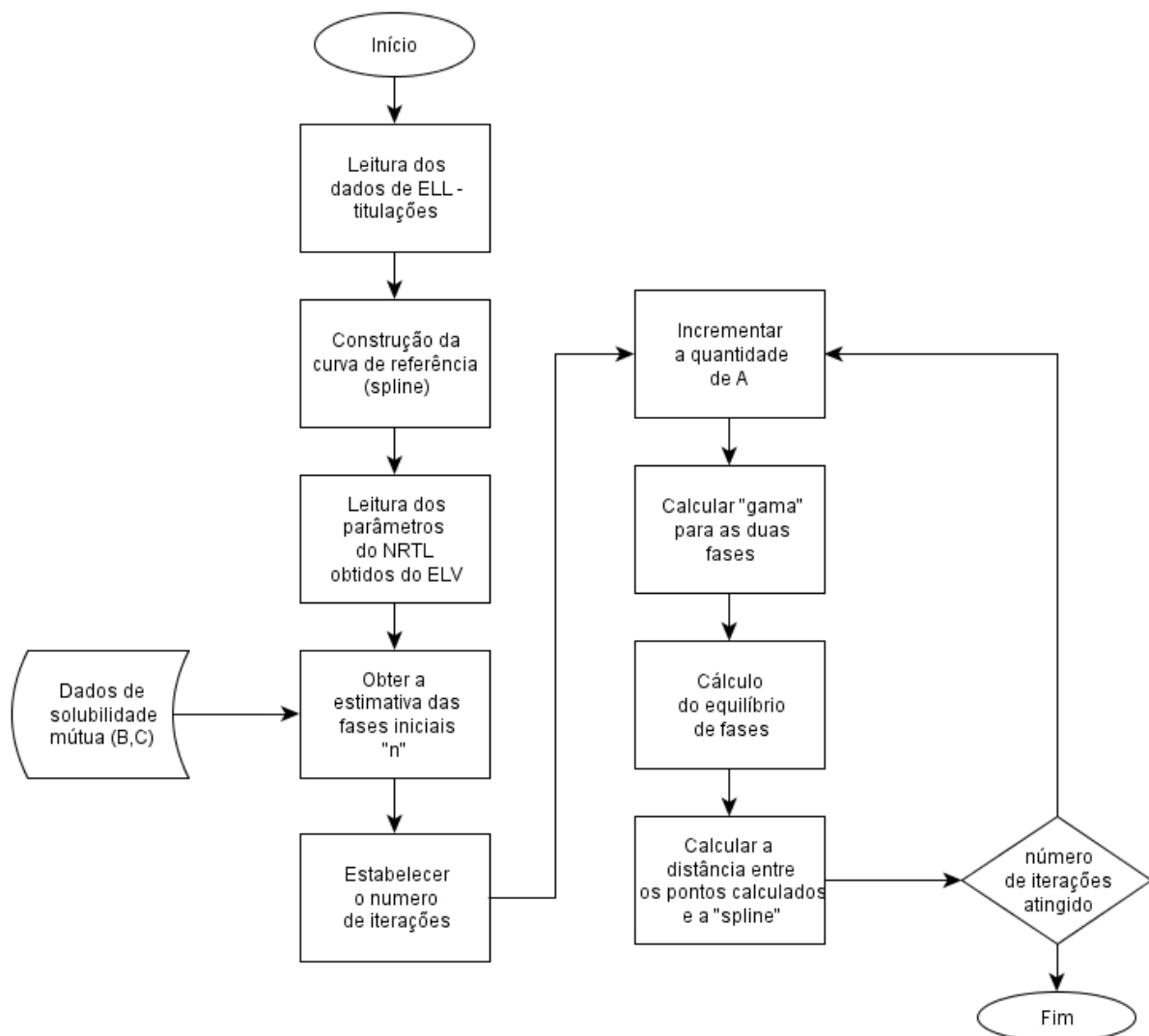


Figura 23: Fluxograma resumindo as etapas da estratégia adotada para a construção das linhas de amarração das curvas de ELL experimentais.

O ponto de partida para as iterações são as concentrações correspondentes às solubilidades mútuas de água (C) em óleo (B) e de óleo em água, ou seja, as duas fases saturadas em equilíbrio sem álcool (A). A partir deste ponto incrementa-se a quantidade de matéria de A no sistema, que se divide proporcionalmente entre as duas fases, o que constitui a estimativa inicial para a solução do equilíbrio segundo o modelo descrito pelas equações do ELL.

O algoritmo começa a calcular a partir da aresta de base do diagrama ternário, que corresponde às solubilidades da água no óleo e vice-versa, e a cada incremento em “A” é feita uma nova iteração, até que o algoritmo não consiga mais calcular o equilíbrio, pois as concentrações, nas imediações do ponto consolutivo, vão sendo cada vez mais próximas.

Como o álcool é o componente que se distribui mais significativamente entre as duas fases, a partir da composição calculada pelo modelo do ELL, utilizam-se as frações molares dos componentes A e B (x_A e x_B) para calcular a distância destes pontos à curva “*spline*” traçada sobre os pontos experimentais. Esta distância entraria na função objetivo do algoritmo para ser minimizada num procedimento completamente automatizado.

No final, com esta sequência de passos, o algoritmo deve ser capaz de reconstruir a curva de ELL do diagrama ternário e, assim, traçar as linhas de amarração. Desta forma, as informações necessárias a serem fornecidas ao algoritmo são: um conjunto de parâmetros para o modelo NRTL; as solubilidades mútuas de água e óleo; e um passo incremental para o aumento de quantidade de matéria de A no sistema.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo destina-se à apresentação dos resultados obtidos, além de comentários, discussões e comparações entre as informações.

4.1 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

A seção de resultados referentes ao equilíbrio líquido-líquido estudado está dividida na apresentação dos dados experimentais obtidos e nos resultados matemáticos provenientes dos modelos propostos de ELL, incluindo a etapa de ELV inicial.

4.1.1 Titulações para construção dos diagramas ternários

Não foi possível construir os diagramas ternários de óleo de soja com metanol e com etanol, do diesel com metanol e do n-hexadecano com metanol, por serem pares binários com solubilidades mútuas muito baixas, praticamente imiscíveis.

A seguir, serão apresentadas as curvas de ELL construídas experimentalmente (Tabela 8).

Tabela 8: Identificação das curvas de ELL construídas experimentalmente

Componente A	Componente B	Componente C	Temperatura
Metanol	Biodiesel Sintético	Água	25°C
Metanol	Biodiesel Sintético	Água	45°C
Etanol	Biodiesel Sintético	Água	25°C
Etanol	Biodiesel Sintético	Água	45°C
Metanol	Biodiesel D	Água	25°C
Metanol	Oleato de Metila	Água	25°C
Etanol	Diesel	Água	25°C

As curvas foram construídas a partir de titulações até o ponto de anilina (mudança de *status* do sistema de duas fases distintas para uma única e vice-versa) e visualmente este ponto de “virada” foi acompanhado através da técnica de espalhamento de luz (efeito Tyndall), pois enquanto fosse possível ver gotículas dispersas no fluido em titulação isto seria indicativo da presença de duas fases no sistema.

Durante as titulações feitas com o biodiesel sintético, biodiesel D e o diesel, que são misturas de composição mais complexa, observou-se que na região do diagrama ternário rica em água (refinado, parte à direita das curvas) sempre persistia um resíduo de micropartículas em suspensão no final de cada titulação – microemulsão – e quando não havia mais alteração do aspecto do sistema, considerava-se então aquela composição como a do ponto de anilina.

A Figura 24 mostra as curvas de ELL construídas com o biodiesel sintético, tanto com metanol como com etanol, e em duas temperaturas diferentes, a fim de se conhecer o perfil de cada sistema, e avaliar a influência do tipo de álcool utilizado e da temperatura de operação.

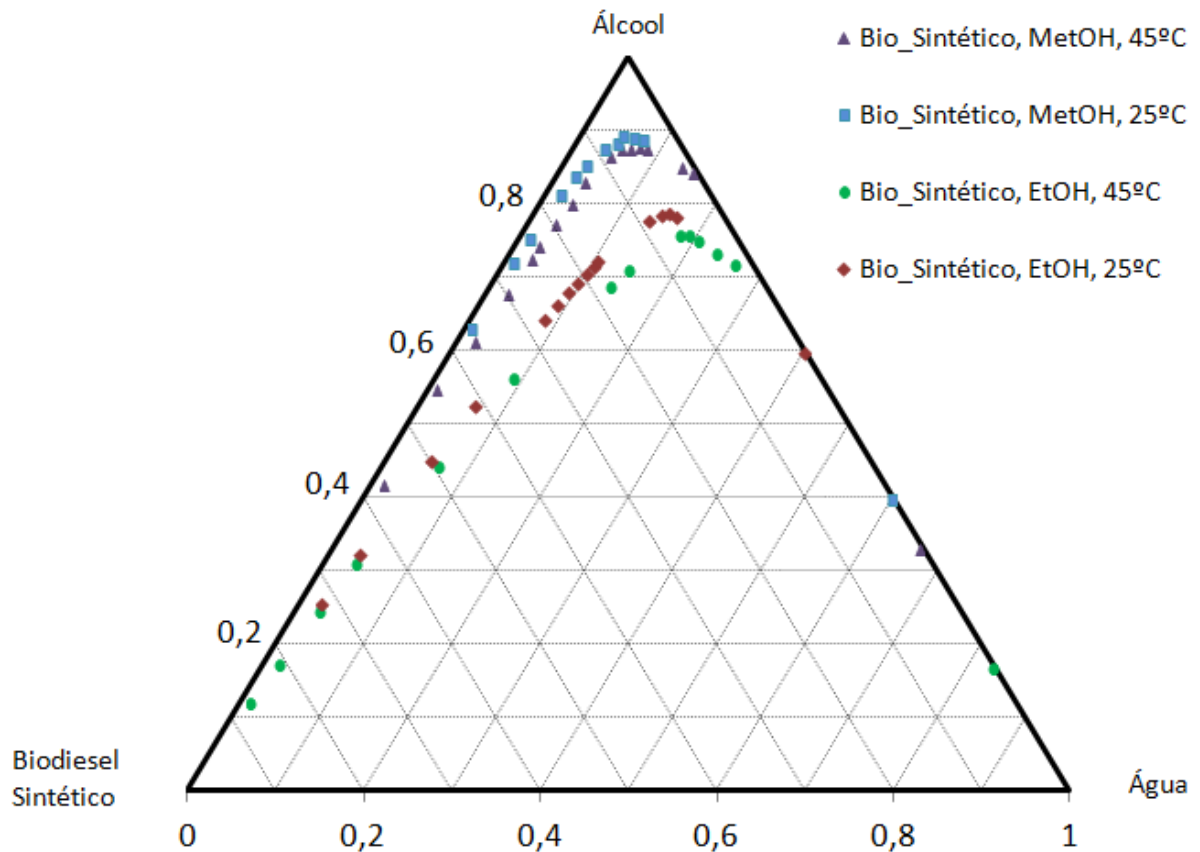


Figura 24: Diagrama de Equilíbrio de Fases (fração volumétrica), a 25°C e a 45°C, do sistema ternário biodiesel sintético, álcool e água.

As titulações foram realizadas a 25°C por ser a temperatura média do ambiente de trabalho, e a 45°C que foi a temperatura de síntese do biodiesel.

A primeira informação obtida na apresentação dos dados experimentais da Figura 24 é que em temperatura mais elevada a região de duas fases é menor do que na temperatura mais baixa. Isto ocorre porque o ELL é função de temperatura,

conforme as equações do NRTL mostram. Percebe-se, neste caso que o aumento da temperatura favorece a solubilidade mútua entre água e óleo, levando a um ponto consolutivo superior.

Outra característica é a posição das curvas de metanol e de etanol. Como este último tem melhor ação surfactante, as suas curvas têm uma região de duas fases menor que as curvas que continham o metanol. Isto pode ser explicado pela regra de Traube (que será vista na próxima seção) que diz que a ação surfactante de um álcool aumenta conforme sua cadeia aumenta em CH_2 .

A terceira informação obtida com estas curvas foi em relação ao perfil delas e a localização da região de transição do sistema. Isto é importante para indicar, inicialmente, o comportamento de uma determinada composição global (do sistema como um todo): se é um sistema de duas fases ou se é uma mistura de uma única fase líquida.

A partir desta análise das titulações feitas com o biodiesel sintético, algumas considerações foram feitas para a continuação desta etapa. Optou-se por trabalhar apenas a 25°C para determinar as curvas de biodiesel D e de oleato de metila (molécula de referência do biodiesel metílico) com metanol (Figura 25).

Este agrupamento feito na Figura 25 mostra, de forma facilitada, a comparação entre as curvas de ELL do biodiesel sintético, do biodiesel proveniente de um distribuidor local e do oleato de metila, todos com metanol e água. Nitidamente, a coincidência da posição dos de oleato de metila e do biodiesel de soja sintetizado mostra como a primeira molécula é capaz de representar o biocombustível de composição mais complexa no estudo de equilíbrio de fases. Os sistemas têm comportamento idêntico.

Já o biodiesel D, cuja origem das matérias primas é desconhecida, tem uma região de duas fases pouco maior, e a causa mais provável é que em sua composição haja alguma substância reduzindo o efeito surfactante no biocombustível, talvez ésteres graxos de cadeia menor que C_{18} .

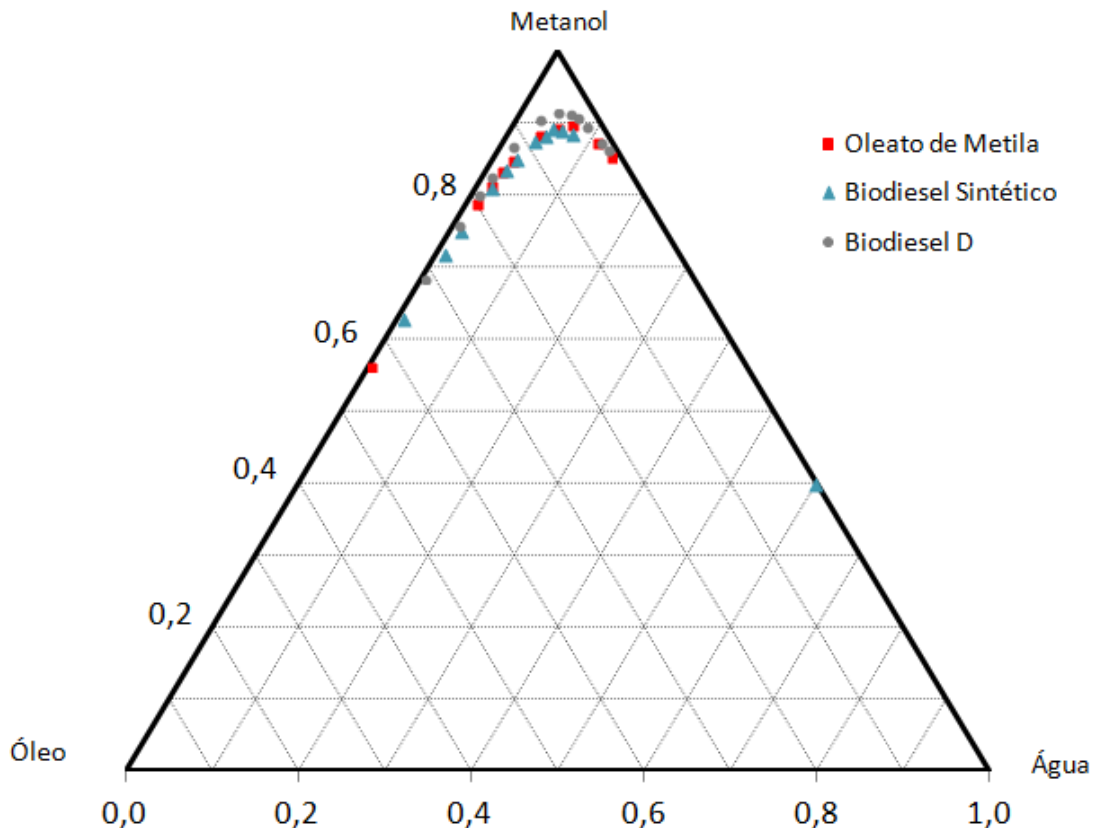


Figura 25: Diagrama de Equilíbrio de Fases (fração volumétrica), a 25°C, comparando as curvas de oleato de metila, biodiesel sintético e biodiesel D.

A Figura 26 mostra a curva de ELL construída para o sistema composto por diesel, etanol e água. A curva de biodiesel sintético e etanol, e a biodiesel D e metanol foram representadas juntas para fins comparativos. Não foi possível construir a curva de ELL com diesel e metanol, pois o combustível é praticamente imiscível neste álcool.

A primeira peculiaridade deste diagrama de equilíbrio de fases do diesel com etanol (em rosa) é a sua semelhança com o diagrama do biodiesel D com metanol (em cinza). Ambos os combustíveis são comerciais e foram obtidos em distribuidores regionais. No entanto, esta semelhança mostra-se uma coincidência dentro do contexto deste trabalho.

A outra característica é a grande área da região de duas fases e uma pequena área da região de uma fase líquida. Isto indica uma facilidade maior do sistema a manter-se em duas fases ou emulsionado, dada a baixa solubilidade em água.

Em um contexto mais amplo, todas as curvas de ELL obtidas experimentalmente foram utilizadas na escolha da composição global de cada

emulsão a ser preparada nos ensaios de tensiometria e de estabilidade. Conforme dito anteriormente, a partir da mediana da aresta da base do triângulo (interação óleo/água) foram escolhidos três pontos no sentido vertical, sendo um ponto imediatamente acima da curva binodal que corresponde à região de uma fase, um segundo ponto imediatamente abaixo da curva binodal e o terceiro na região central do diagrama ternário, estes dois últimos correspondentes à região de duas fases.

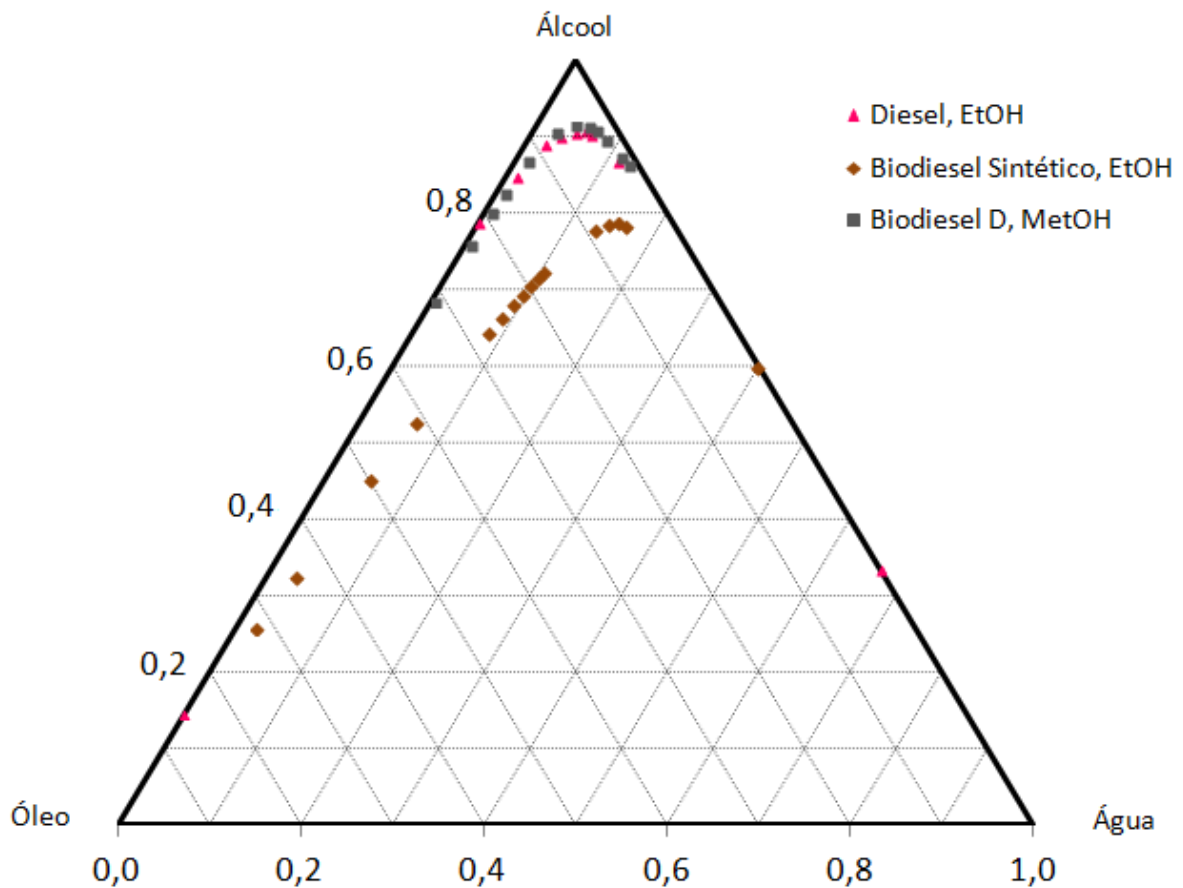


Figura 26: Diagrama de Equilíbrio de Fases (fração volumétrica), a 25°C, comparando as curvas de biodiesel sintético e diesel com etanol, e biodiesel D com metanol.

4.1.2 Parâmetros estimados para ELV

A simplificação adotada para a estimação dos parâmetros do ELL envolve uma etapa de estimação dos parâmetros de interação entre água e álcool (tanto metanol quanto etanol) a partir de dados da literatura.

A Figura 27 resume as interações existentes cujos parâmetros foram estimados. Em relação às equações do NRTL, elas correspondem ao g_{11} , $g_{12} = g_{21}$, e g_{22} , onde o subíndice “1” refere-se ao álcool e o “2” à água.

	A álcool	C água
A álcool	ELV	ELV
C água		ELV

Figura 27: Representação dos parâmetros do ELV a serem estimados (interações entre os componentes do sistema).

A Figura 28 mostra a dispersão dos resultados da resolução do ELV, a partir dos dados do DECHEMA, com os parâmetros de interação binária estimados para NRTL. No gráfico estão sendo mostrados os valores da concentração do álcool na fase vapor em fração molar.

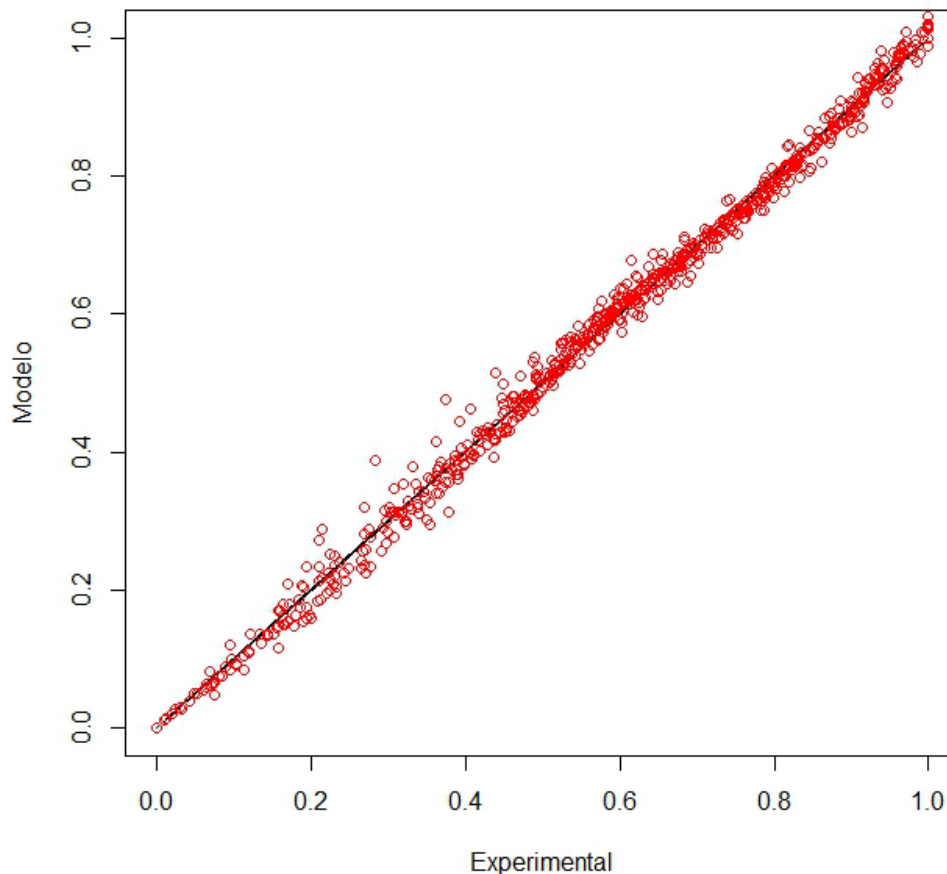


Figura 28: Dispersão dos resultados com os parâmetros estimados para o NRTL, comparadas as frações molares na fase vapor para os álcoois simultaneamente.

Legenda: ○ – ponto; — reta de referência.

Desta forma, as Tabelas 9 e 10 apresentam os valores estimados para os parâmetros do ELV dos sistemas binários etanol – água e metanol – água, respectivamente. Apesar de estarem em tabelas separadas, estes parâmetros foram estimados simultaneamente, utilizando um banco de dados único de equilíbrio líquido-vapor metanol – água e etanol – água, e o parâmetro g_{22} correspondente à interação água – água e tem seu valor repetido em ambos os casos (por causa da simultaneidade).

Tabela 9: Parâmetros de interação estimados do ELV para o par etanol – água.

		Etanol	Água
“g” (parâmetro de interação do NRTL)	Etanol	-51,14	4842
	Água	4842	5005

Tabela 10: Parâmetros de interação estimados do ELV para o par metanol – água.

		Metanol	Água
“g” (parâmetro de interação do NRTL)	Metanol	40,82	3568
	Água	3568	5005

Estes parâmetros serão os utilizados no cálculo do ELL, como parte da simplificação do modelo ilustrada na Figura 20.

4.1.3 Estudo do ELL com o algoritmo proposto

Inicialmente, para testar o algoritmo proposto foi utilizado um sistema motivador constituído de acetona (A), MIBC (B) e água (C). Os dados deste sistema foram lidos de um diagrama ternário (FELDER & ROUSSEAU, 2005) e fornecidos ao algoritmo da mesma forma que serão fornecidos os dados experimentais obtidos. Apesar dos dados originais corresponderem aos pontos das linhas de amarração, eles foram fornecidos como pontos quaisquer da linha limite entre a região de uma e duas fases.

O coeficiente de distribuição foi modelado por parábolas e os coeficientes da parábola constituíram os parâmetros para estimação. O algoritmo avançou e conseguiu reconstruir a curva conforme pode ser visto no gráfico da Figura 29. O

diagrama ternário está em fração molar e o ponto consolutivo foi o limite da construção dos estágios sucessivos de equilíbrio, correspondendo às iterações de adição da quantidade de A no sistema.

O resultado foi considerado satisfatório apesar de não ter sido possível automatizar completamente o algoritmo. A obtenção de parâmetros para os modelos de distribuição foi conduzida pelo usuário. O conjunto inicial de parâmetros utilizado já permitia que o cálculo fosse realizado em toda sua extensão. Conjuntos de parâmetros que não conduziam ao fechamento do diagrama foram descartados.

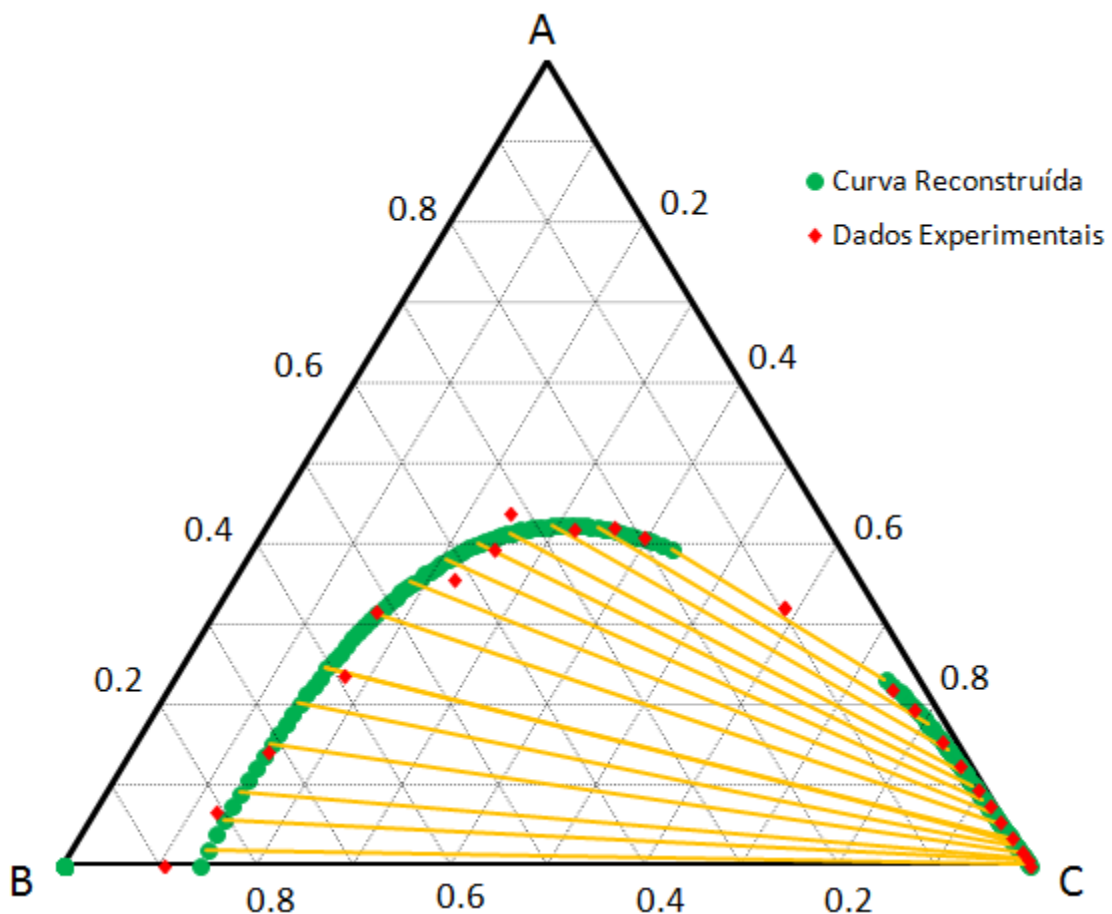


Figura 29: Diagrama de ELL do sistema composto por acetona – MIBC – água, reconstruído pelo algoritmo proposto.

Legenda: A – acetona; B – MIBC; C – água.

Na Figura 30, os resultados da aplicação de procedimento semelhante, ao usado no problema motivador, para os dados do sistema metanol (A), oleato de metila (B) e água (C) é mostrado. Cab ressaltar os seguintes fatos:

- Os três parâmetros provenientes do ELV não foram alterados;
- Para ajustar as curvas foram alterados 3 parâmetros, a saber:

- Interação binária A e B;
- Interação binária B e B;
- Interação binária B e C;
- A sensibilidade dos parâmetros é muito elevada, e por vezes conduzem a pontos sem solução;
- Não foi possível, na faixa de parâmetros testada, ajustar melhor os valores limites de solubilidade, ponto de partida dos diagramas;
- O ajuste do possível ponto consoluto foi bom.

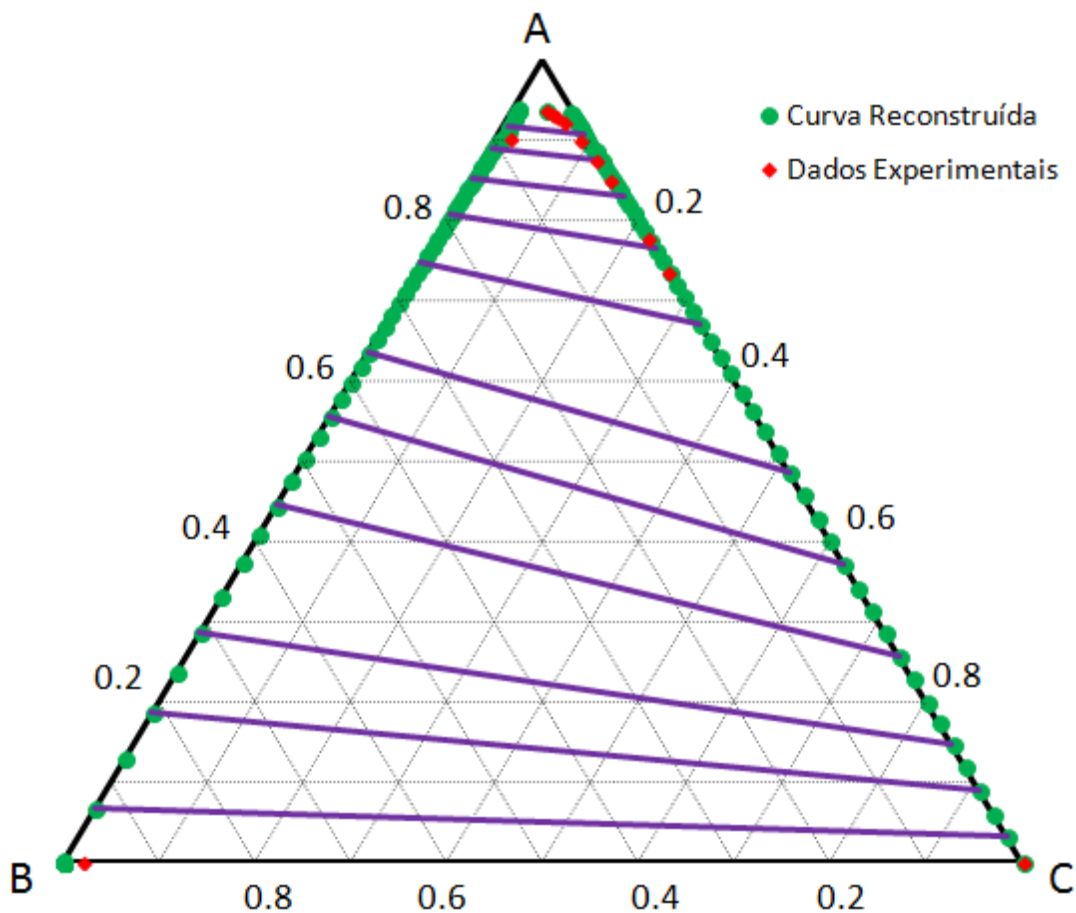


Figura 30: Diagrama de ELL do sistema composto por metanol – oleato de metila – água, reconstruído pelo algoritmo proposto com as respectivas linhas de amarração.
 Legenda: A – metanol; B – oleato de metila; C – água.

De uma forma geral, os resultados dos ajustes foram considerados promissores e mais esforços no sentido de tornar o método automático poderão ser feitos na continuação desta linha de pesquisa.

Tabela 11: Parâmetros utilizados na reconstrução das curvas de ELL da Figura 30.
 Legenda: A – metanol; B – oleato de metila; C – água.

	AA	AC	CC	BA	BB	BC
Parâmetros utilizados na reconstrução da curva da Figura 30	40.82	3568	4016	800.0	400.0	40000

Na Figura 31, os resultados da aplicação de procedimento semelhante ao usado no problema motivador, para os dados do sistema metanol (A), biodiesel sintético (B) e água (C) é mostrado.

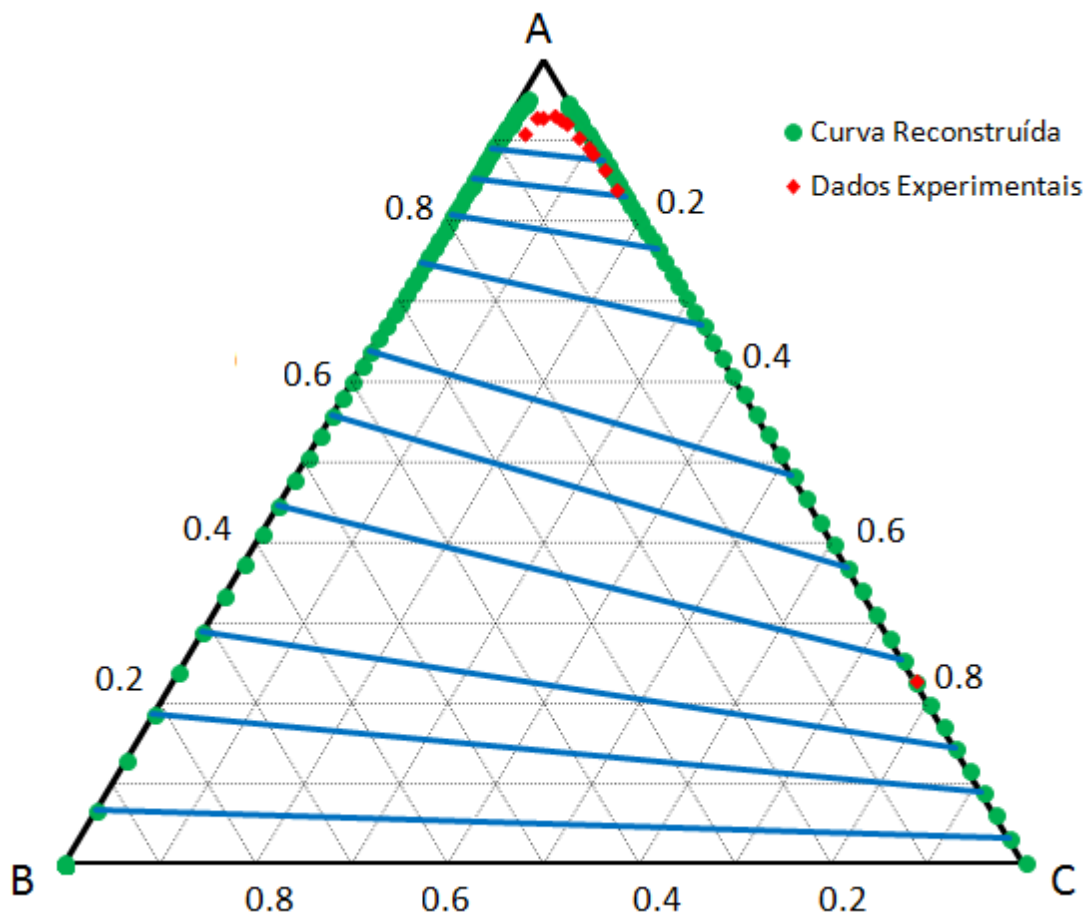


Figura 31: Diagrama de ELL do sistema composto por metanol – biodiesel sintético – água, reconstruído pelo algoritmo proposto com as respectivas linhas de amarração.
 Legenda: A – metanol; B – biodiesel sintético; C – água.

Cabe ressaltar os seguintes fatos:

- Os três parâmetros provenientes do ELV não foram alterados;
- Para ajustar as curvas foram alterados 3 parâmetros, a saber:

- Interação binária A e B;
- Interação binária B e B;
- Interação binária B e C;
- A sensibilidade dos parâmetros é mais elevada que no caso anterior, e muitas vezes conduzem a pontos sem solução;
- Não foi possível, na faixa de parâmetros testada, ajustar melhor os valores limites de solubilidade, ponto de partida dos diagramas;
- Com o ajuste feito no modelo, não foi possível estimar o ponto consolutivo;
- O valor utilizado para a massa molecular média do biodiesel sintético de soja foi extraído da literatura (NBB, 2013).

**Tabela 12: Parâmetros utilizados na reconstrução das curvas de ELL da Figura 31.
Legenda: A – metanol; B – biodiesel sintético; C – água.**

	AA	AC	CC	BA	BB	BC
Parâmetros utilizados na reconstrução da curva da Figura 31	40.82	3568	4016	820.0	500.0	56000

As Figuras 32 e 33 ilustram duas simulações feitas durante a estimação dos parâmetros deste último sistema que continha biodiesel sintético, e têm a função de exemplificar a dificuldade deste processo. Em ambos os casos, o modelo não conseguiu encontrar o ponto consolutivo dos diagramas (ponto em que ambas as fases têm a mesma composição). Uma pequena variação, em apenas um dos seis parâmetros estimados, foi suficiente para o modelo não conseguir mais traçar as linhas de amarração da Figura 33, ao passo que conseguiu traçar as da Figura 32.

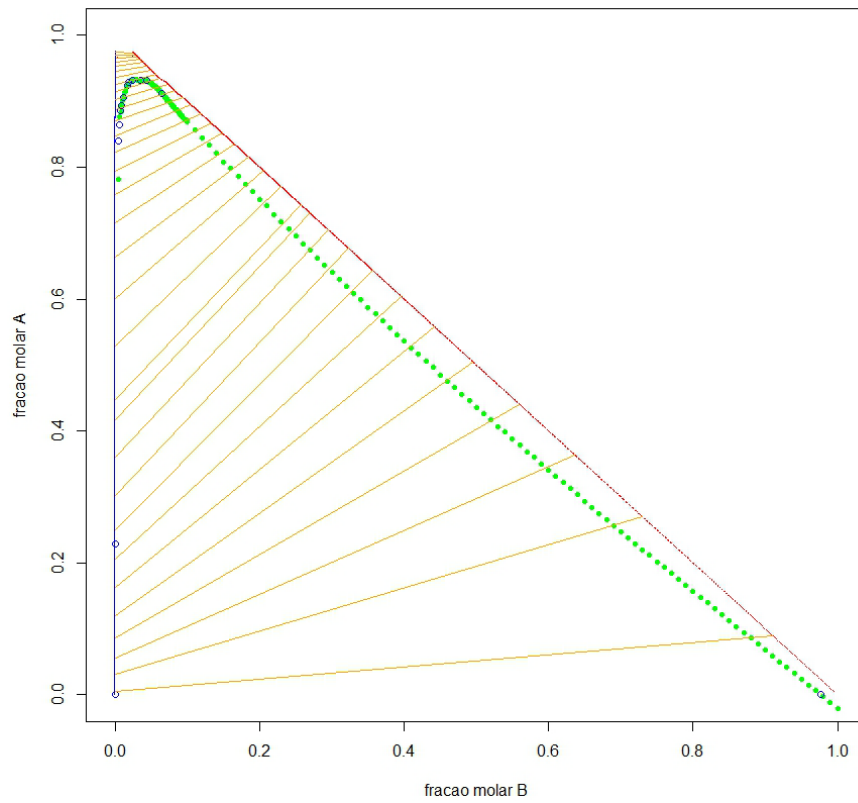


Figura 32: 1º exemplo de tentativa de melhoria dos parâmetros estimados de ELL para o sistema composto por metanol – biodiesel – água, reconstruído pelo algoritmo proposto. Legenda: A – metanol; B – biodiesel sintético.

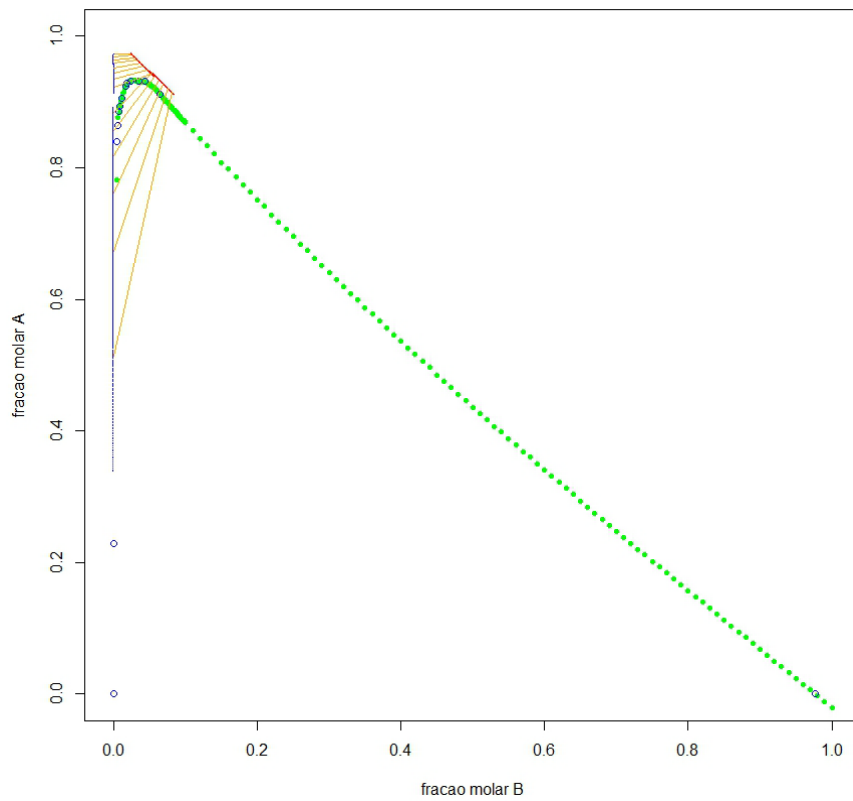


Figura 33: 2º exemplo de tentativa de melhoria dos parâmetros estimados de ELL para o sistema composto por metanol – biodiesel – água, reconstruído pelo algoritmo proposto. Legenda: A – metanol; B – biodiesel sintético.

A Tabela 13 mostra quais foram os parâmetros utilizados em ambas as tentativas de reconstrução da curva de ELL do biodiesel sintético (com metanol e água), e em destaque o único parâmetro que foi modificado.

Tabela 13: Parâmetros utilizados na reconstrução das curvas de ELL das Figuras 32 e 33. Apresentação feita de acordo com a indicação da Figura 20.

	AA	AC	CC	BA	BB	BC
Exemplo da Figura 32	40.825	3568.45	4016.1	125.0	5000.0	59950.0
Exemplo da Figura 33	40.825	3568.45	4016.1	125.0	5000.0	59850.0

Estes valores têm uma pequena variação, mas que foi suficiente para causar um grande efeito em cada diagrama. Isto demonstra a sensibilidade intrínseca de cada parâmetro e a dificuldade de estimá-los.

4.2 Tensiometria

Esta seção destina-se à apresentação e discussão dos resultados das análises de tensão superficial e interfacial dos diversos sistemas estudados e alguns outros correlacionados.

Primeiro serão analisados os dados dos sistemas em que os componentes são imiscíveis, ou seja, não há interação entre as fases oleosa e aquosa mesmo na presença de grande quantidade de álcool. Posteriormente serão apresentados os que têm algum grau de miscibilidade entre os componentes.

4.2.1 Sistemas Imiscíveis

Uma vez que não foi possível construir a curva de equilíbrio líquido-líquido para algumas substâncias, optou-se por analisar a tensão interfacial dos sistemas que as envolviam, para avaliar a influência do álcool nestas situações.

Assim, conforme Tabela 14, foram analisadas as interações do óleo de soja (matéria prima do biodiesel sintético) com o metanol e com o etanol, e do diesel e do n-hexadecano, ambos com metanol. O terceiro componente sempre foi a água. E o método de análise foi de colocar o óleo na seringa para formar a gota pendente,

enquanto a fase aquosa ficou na cubeta formando o meio contínuo, assim como ocorre numa emulsão de óleo em água.

Tabela 14: Sistemas imiscíveis analisados por Tensiometria, a 25°C

Componente 1 (óleo)	Componente 2 (álcool)	Componente 3
Óleo de Soja	Metanol	Água
Óleo de Soja	Etanol	Água
Diesel	Metanol	Água
n-Hexadecano	Metanol	Água

Para cada sistema desta Tabela 12, foram realizadas cinco medições, variando as proporções de água e álcool utilizadas para compor a fase aquosa de cada sistema.

Os resultados destas análises de tensão interfacial estão reunidos na Figura 34, incluindo a indicação do erro experimental (desvio padrão do conjunto de medições feitas para cada ponto do gráfico). Como o equipamento tem controle de vazão da seringa e uma câmera de vídeo de alta resolução acoplada, foi possível observar que os pequenos incrementos iniciais de óleo não interagiram com a fase contida na cubeta. Indícios de interação seriam percebidos na imagem, assim como ocorreu em algumas análises de tensão interfacial que serão apresentadas na próxima seção e que podem ser vistas nos Anexos 3 e 4.

Como se pode ver na Figura 34, tanto o diesel quanto o n-hexadecano têm suas tensões interfaciais reduzidas conforme aumenta o teor de álcool disponível no sistema. Isto corrobora a literatura em emulsões com outras espécies químicas (ZHOU e DUPEYRAT, 1990; LY e LONGO, 2004).

Nas análises com o óleo de soja, observando-se os casos extremos (onde inicialmente havia somente água e no final havia somente álcool), percebe-se também esta tendência de redução da tensão interfacial do sistema, principalmente na curva cujo sistema continha etanol. No entanto, foram análises com elevado grau de dificuldade de execução, pois não era possível utilizar uma agulha de diâmetro pequeno onde o óleo não conseguia fluir, e uma agulha de diâmetro maior formava uma gota tão grande que não era possível mantê-la toda imersa na cubeta. Foram

escolhidas uma agulha de tamanho intermediário e um tamanho de gota que pudesse ser mantida imersa na solução aquosa.

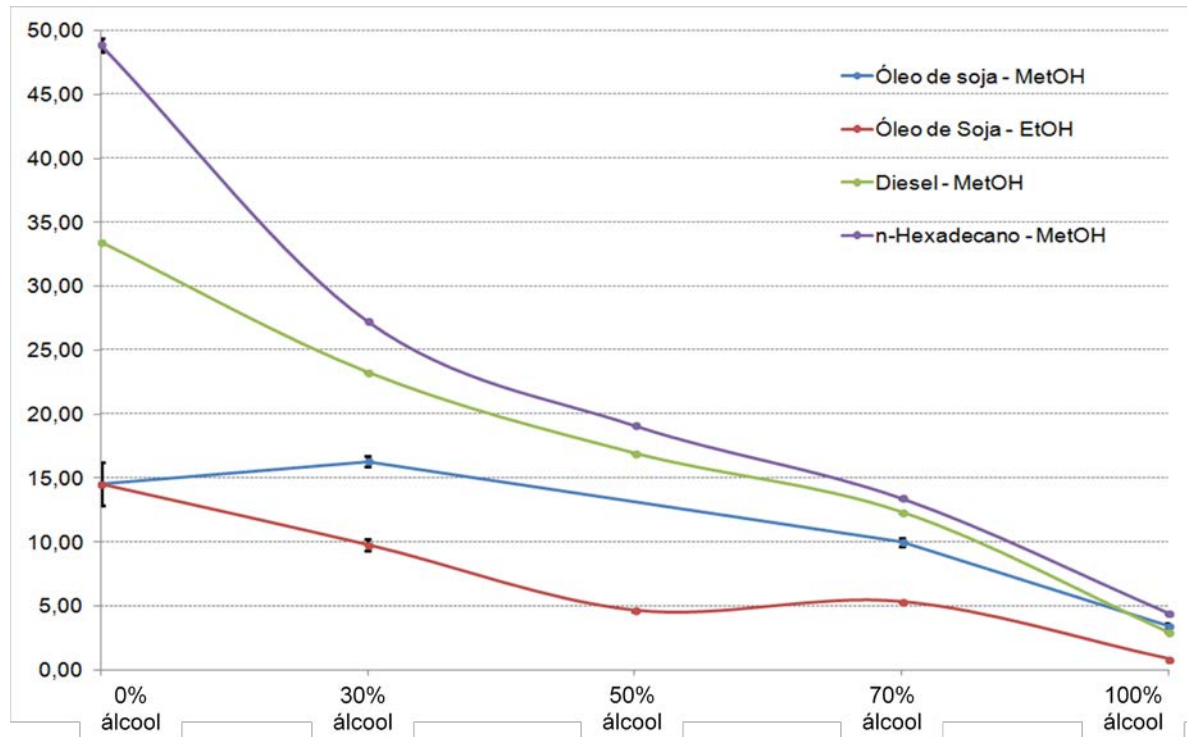


Figura 34: Resultados de tensão interfacial (e barras de erro) entre óleo de soja, diesel ou n-hexadecano e as soluções de água e/ou álcool.
 Abscissa (x): teor de álcool na fase aquosa (%v/v). Ordenada (y): Tensão interfacial (mN.m⁻¹).

Assim, na curva com o etanol houve um ponto de localização atípica (4), com 70% álcool e 30% água, pois houve um pequeno aumento da tensão interfacial medida. Já na curva com metanol, o comportamento foi atípico, pois a tensão interfacial no ponto (2), 30% álcool e 70% água, é superior à tensão interfacial do óleo de soja em água pura.

Em todos os casos foram realizadas, no mínimo, oito medições. Mas ao longo destas análises com óleo de soja, verificou-se a formação de microbolhas de ar dentro da seringa e que a fluidez do óleo no interior da agulha estava reduzindo, e constantemente era necessário remover seringa e agulha para a limpeza deste conjunto e efetuar a troca da amostra de óleo de soja. Mesmo mantendo as amostras de óleo de soja por cerca de 40 a 60 minutos no aparelho de ultrassom para remoção das bolhas de ar que não eram visíveis a “olho nu”, ao preencher a seringa estas bolhas reapareciam. E este constante procedimento pode ter influenciado a qualidade das amostras e respectiva medidas.

Ainda sim, vale ressaltar que em soluções aquosas, o aumento do tamanho da cadeia de um agente surfactante também aumenta a tendência de adsorção, ou seja, aumenta o acúmulo de um componente na interface entre duas fases.

Assim, a Regra de Traube pode ser aplicada a estas medidas de tensiometria com óleo de soja. Esta regra diz que para uma série homóloga de surfactantes, a adição de um grupo CH_2 aumenta a tendência por um fator de 3 (LY e LONGO, 2004). A tensão interfacial medida entre a gota de óleo de soja e a solução alcoólica 30% etanol foi $9,77 \pm 0,44 \text{ mN.m}^{-1}$, enquanto que só se obteve um resultado próximo a este ($10,01 \pm 0,22 \text{ mN.m}^{-1}$) em solução alcoólica 70% metanol, ou seja, a quantidade de metanol requerida foi quase 2,5 vezes maior que a de etanol.

Outra abordagem da Regra de Traube é em relação à tensão interfacial do óleo de soja em álcool puro. No caso, a tensão interfacial do óleo de soja no metanol foi de $3,45 \pm 0,02 \text{ mN.m}^{-1}$, enquanto que no etanol foi de $0,85 \pm 0,01 \text{ mN.m}^{-1}$, ou seja, um fator de 4 entre as medidas com a melhor ação surfactante do álcool de maior cadeia.

4.2.2 Sistemas (Parcialmente) Miscíveis

Conforme descrito na metodologia, foram preparadas diversas emulsões cujas composições correspondiam a diferentes regiões dos diagramas de ELL correspondentes, vide Tabela 5.

Nos sistemas em que houve maior interação entre os componentes, e que a mistura preparada formou apenas uma fase, fez-se a determinação da massa específica da amostra e posteriormente a análise da tensão superficial.

Para aquelas emulsões preparadas em que houve menor interação entre os componentes, a separação de fases foi acelerada em centrífuga para se retirar alíquotas de cada uma das fases formadas, e em seguida determinou-se a massa específica individual de cada fase e a tensão interfacial entre as fases.

Desta forma, para o primeiro sistema estudado, composto por biodiesel sintético, metanol e água, os resultados encontrados são os apresentados na Tabela 15 a seguir.

Percebe-se por estes resultados que a tensão interfacial aumentou conforme a composição do sistema “caminhou” no sentido do interior do diagrama ELL correspondente. Isto se deve à menor interação dos componentes nas composições internas à curva de equilíbrio. Na região periférica da curva de ELL, os componentes

têm maior interação e quanto maior for esta interação, maior será a tendência à formação de uma única fase, fenômeno que reduz a tensão na interface.

Conceitualmente, quando a tensão interfacial é igual a zero, o sistema é completamente miscível (não há resistência entre as fases) e assim forma uma única fase. As amostras 02/14 têm tensão interfacial mais baixa e têm composição próxima à região de uma única fase. Já o valor mais alto da tensão interfacial das amostras 03/15 indica maior dificuldade de interação dos componentes nesta composição.

Tabela 15: Resultados de tensiometria do sistema biodiesel sintético, metanol e água.

Localização da composição no diagrama ternário	Amostra	Composição (% v/v)			Tipo de tensiometria	Valor médio (mN.m ⁻¹)	Desvio padrão (mN.m ⁻¹)
		Biodiesel Sintético	metanol	Água			
Uma fase	01					23,34	0,08
	13	4	92	4	Superficial	24,20	0,08
Duas fases, próximo à curva de ELL	02					2,33	0,01
	14	10	80	10	Interfacial	2,22	0,01
No interior da região de duas fases	03					7,07	0,02
	15	30	40	30	Interfacial	7,09	0,03

A seguir, a Tabela 16 mostra os resultados de tensiometria para as emulsões compostas por biodiesel sintético, etanol e água.

As análises pertinentes a este conjunto de dados são análogas às feitas no caso anterior. No entanto, é preciso ressaltar o efeito do álcool ao comparar os resultados destes dois sistemas (Tabelas 15 e 16).

Na região próxima à curva de equilíbrio líquido-líquido, a tensão interfacial medida no sistema com etanol é menor que quando utilizado o metanol. O mesmo é observado entre as amostras 03/15 (metanol) que apresentaram tensão interfacial superior às amostras 06/18 (etanol).

Tabela 16: Resultados de tensiometria do sistema biodiesel sintético, etanol e água.

Localização da composição no diagrama ternário	Amostra	Composição (% v/v)			Tipo de tensiometria	Valor médio (mN.m ⁻¹)	Desvio padrão (mN.m ⁻¹)
		Biodiesel Sintético	Etanol	Água			
Uma fase	04					24,52	0,04
	16	10	80	10	Superficial	23,70	0,04
Duas fases, próximo à curva de ELL	05					0,87	0,01
	17	15	70	15	Interfacial	0,55	0,01
No interior da região de duas fases	06					4,09	0,03
	18	30	40	30	Interfacial	4,12	0,03

A Tabela 17 mostra os resultados de tensiometria das emulsões de biodiesel D, metanol e água.

Tabela 17: Resultados de tensiometria do sistema biodiesel D, metanol e água.

Localização da composição no diagrama ternário	Amostra	Composição (% v/v)			Tipo de tensiometria	Valor médio (mN.m ⁻¹)	Desvio padrão (mN.m ⁻¹)
		Biodiesel D	Metanol	Água			
Uma fase	07					23,56	0,04
	19	2,5	95	2,5	Superficial	23,85	0,08
Duas fases, próximo à curva de ELL	08					2,17	0,02
	20	10	80	10	Interfacial	2,26	0,02
No interior da região de duas fases	09					7,20	0,05
	21	30	40	30	Interfacial	7,33	0,07

Comparativamente, este sistema tem comportamento semelhante ao do biodiesel sintético, metanol e água. Isto sugere que o biodiesel sintético utilizado tem composição próxima a do biodiesel comercial recebido do distribuidor, pois a presença de componentes estranhos, mesmo que em quantidades reduzidas, pode

levar a uma grande diferença nas medidas de tensão interfacial. No entanto, esta pequena diferença percebida nos resultados das Tabelas 15 e 17 corrobora com os diagramas de ELL destes dois sistemas (Figura 25) onde a curva do biodiesel sintético uma tem região de duas fases ligeiramente menor que a região bifásica do biodiesel D.

A Tabela 18 apresenta os resultados dos ensaios feitos com o diesel, etanol e a água. As tensões interfaciais do sistema, em ambas as composições estudadas, são superiores às medidas para os casos em que se tinha biodiesel, sugerindo uma interação mais desfavorável com a água. Assim sendo, mais uma vez justifica-se uma maior preocupação quanto à contaminação do biodiesel com água.

Tabela 18: Resultados de tensiometria do sistema diesel, etanol e água.

Localização da composição no diagrama ternário	Amostra	Composição (% v/v)			Tipo de tensiometria	Valor médio (mN.m ⁻¹)	Desvio padrão (mN.m ⁻¹)
		Diesel	Etanol	Água			
Uma fase	10					23,05	0,02
	22	2,5	95	2,5	Superficial	21,88	0,08
Duas fases, próximo à curva de ELL	11					3,89	0,01
	23	10	80	10	Interfacial	4,00	0,02
No interior da região de duas fases	12					8,09	0,02
	24	30	40	30	Interfacial	8,08	0,02

O diesel é uma mistura mais complexa, derivada de várias frações provenientes da destilação do petróleo e, portanto, de difícil determinação da composição exata da mistura. Vale ressaltar que a amostra de diesel utilizada não é formulada, ou seja, não contém surfactantes e antiespumantes, então pode ser que a ausência de alguma espécie esteja contribuindo para as diferenças da tensão interfacial.

E, conforme visto nos casos anteriores, neste sistema também houve aumento da tensão interfacial da emulsão conforme a composição afastou-se das proximidades da curva de equilíbrio líquido-líquido.

A seguir, a Tabela 19 apresenta os resultados obtidos para o sistema composto por oleato de metila, metanol e água.

Conforme dito anteriormente, o oleato de metila é a molécula mais utilizada para representar o biodiesel de soja sintetizado por rota metílica.

Tabela 19: Resultados de tensiometria do sistema oleato de metila, metanol e água.

Localização da composição no diagrama ternário	Amostra	Composição (% v/v)			Tipo de tensiometria	Valor médio (mN.m ⁻¹)	Desvio padrão (mN.m ⁻¹)
		Oleato de Metila	Metanol	Água			
Uma fase	25					23,52	0,14
	34	4	92	4	Superficial	24,32	0,08
Duas fases, próximo à curva de ELL	26					2,41	0,01
	35	10	80	10	Interfacial	2,39	0,02
No interior da região de duas fases	27					9,20	0,05
	36	30	40	30	Interfacial	9,24	0,04

As tensões interfaciais medidas para as emulsões contendo o oleato de metila são um pouco maiores do que as que foram medidas para os dois tipos de biodiesel utilizados, na presença de metanol. Isto pode indicar que o biodiesel, por ser uma mistura de ésteres, podendo conter alguma molécula com característica surfactante e que atuou reduzindo a tensão interfacial do sistema em cada situação analisada.

Mesmo assim, este conjunto também teve aumento de tensão interfacial conforme a composição aproximou-se do interior do diagrama de equilíbrio líquido-líquido.

A Tabela 20 mostra os resultados de tensiometria dos sistemas contendo oleato de etila, etanol e água. Estes compostos têm como objetivo representar um biodiesel sintetizado por rota etílica.

Assim como os demais casos, também houve aumento da tensão interfacial conforme a composição variou em direção ao interior do diagrama ternário.

Porém, ao comparar os resultados obtidos entre o oleato de etila (C₂₀H₃₈O₂) e etanol com os resultados anteriores de oleato de metila (C₁₉H₃₆O₂) e metanol,

percebe-se que agora a tensão interfacial é menor. Esta redução pode estar ligada ao efeito do álcool na redução da tensão interfacial e como o etanol é o álcool de maior cadeia, as emulsões com o oleato de etila tiveram tensões mais baixas, inclusive na tensão superficial.

Tabela 20: Resultados de tensiometria do sistema oleato de etila, etanol e água.

Localização da composição no diagrama ternário	Amostra	Composição (% v/v)			Tipo de tensiometria	Valor médio (mN.m ⁻¹)	Desvio padrão (mN.m ⁻¹)
		Oleato de Etila	Etanol	Água			
Uma fase	28	4	92	4	Superficial	22,83	0,04
	37					22,98	0,03
Duas fases, próximo à curva de ELL	29	10	80	10	Interfacial	1,88	0,24
	38					1,58	0,16
No interior da região de duas fases	30	30	40	30	Interfacial	4,92	0,34
	39					4,94	0,41

A Tabela 21 mostra os resultados obtidos para os sistemas de n-hexadecano, metanol e água. Assim como ocorreu com os demais sistemas, a tensão interfacial também aumentou conforme a composição da emulsão afastou-se da curva de equilíbrio líquido-líquido.

Uma vez que o n-hexadecano é o hidrocarboneto utilizado para representar o diesel, ao comparar os resultados obtidos para ambos percebe-se que as tensões superficiais são equivalentes pois a variação medida no caso do diesel foi maior que na mistura contendo o n-hexadecano. Mas apesar de terem sido preparadas nas mesmas concentrações volumétricas, os sistemas com n-hexadecano apresentaram tensões interfaciais superiores às do diesel. Como o álcool adicionado a cada óleo foi diferente, a adição do etanol ao diesel pode ter sido responsável pela redução de tensão interfacial percebida, enquanto que a adição de um álcool de cadeia mais curta ao n-hexadecano pode ter contribuído nos resultados que seguem.

Tabela 21: Resultados de tensiometria do sistema n-hexadecano, metanol e água.

Localização da composição no diagrama ternário	Amostra	Composição (% v/v)			Tipo de tensiometria	Valor médio (mN.m ⁻¹)	Desvio padrão (mN.m ⁻¹)
		n-Hexadecano	Metanol	Água			
Uma fase	31				Superficial	22,73	0,06
	40	2,5	95	2,5		22,78	0,06
Duas fases, próximo à curva de ELL	32				Interfacial	4,06	0,01
	41	10	80	10		4,09	0,01
No interior da região de duas fases	33				Interfacial	9,49	0,02
	42	30	40	30		9,48	0,05

O efeito do álcool na tensão interfacial de coloides já foi observado e estudado por diversos autores (ZHOU e DUPEYRAT, 1990; USHA *et al.*, 2006; WERTZ *et al.*, 2007) e os resultados obtidos no presente trabalho corroboram a literatura em relação à redução da tensão interfacial conforme aumenta-se o teor de álcool.

Mas de forma geral, em todas as medições de tensão superficial, a amostra mostrou-se instável por perder álcool muito rápido (evaporação) quando colocada no tensiômetro de gota pendente. Apesar de estas amostras terem composição correspondente à região de uma fase no diagrama ternário correspondente, logo após a formação da gota, como a área superficial era muito grande e o álcool é uma substância muito volátil nas condições de trabalho (pressão atmosférica e temperatura ambiente próxima a 25°C), percebia-se rapidamente a turvação da gota e na sequência a formação de uma emulsão. Então, para os resultados apresentados nesta seção, todas as medidas foram realizadas imediatamente após a formação da gota, antes que ela perdesse suas características originais. Este fenômeno está melhor ilustrado no Anexo 3.

Com as medidas de tensão interfacial das amostras cuja composição estava próxima à curva de equilíbrio líquido-líquido do diagrama correspondente, houve também perda de álcool da amostra para o ambiente, mas de forma diferente: a fase oleosa estava na seringa formando a gota pendente (por causa do menor volume de

amostra disponível) e a fase aquosa estava na cubeta formando a fase contínua do sistema. Esta fase aquosa, rica em álcool, tinha uma superfície de contato com o ambiente grande o suficiente para provocar a evaporação do álcool. Neste caso, optou-se por reduzir o tamanho da cubeta para um formato mais alongado (Figura 35) que permitia que fossem formadas gotas suficientes em cada amostra sem que a turvação comprometesse as medições realizadas. Este fenômeno está melhor ilustrado no Anexo 4.

Esta perda de álcool por evaporação é um fato já relatado por outros autores e, por exemplo, MORIKAWA e KEII (1965, e 1967) propuseram modelos matemáticos para prever a taxa de evaporação de etanol, n-propanol e n-butanol de soluções aquosas, ao longo do tempo, em ensaios de tensiometria.

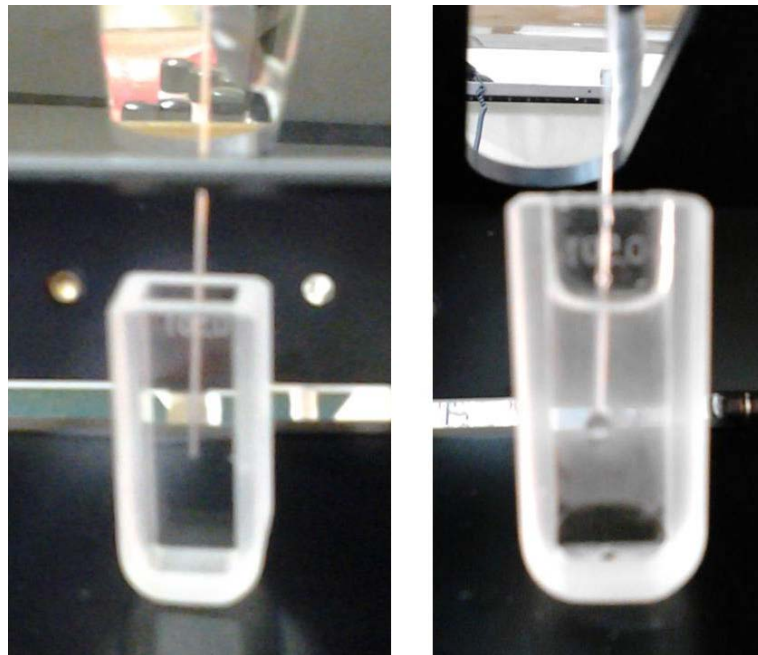


Figura 35: Cubeta utilizada em parte das análises de tensiometria; a imagem à esquerda mostra a fase aquosa antes da turvação e a imagem à direita mostra a fase aquosa turva após formação de algumas gotas de óleo.

Em ambas as situações, o fenômeno que melhor explica o ocorrido é o Efeito Marangoni, que se refere ao fluxo convectivo de fluido na direção de um gradiente de tensão superficial. É gerado no processo de transferência de calor ou de massa, e este último ocorreu intensamente. Este gradiente pode ser obtido a partir de um gradiente de concentração ou de um gradiente de temperatura. O fluido tende a migrar para a região de maior tensão superficial. Este efeito é bem menos expressivo que o efeito das correntes convectivas devido à ação da gravidade, o que

justifica este fenômeno geralmente não ser percebido, mas é bem mais expressivo que a difusão. O álcool então evapora mais rápido que a água, o que provoca um fluxo adicional de líquido devido ao gradiente de tensão superficial (ZHANG *et al.*, 2007; MAO *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2011; SIDDHESHWAR *et al.*, 2011). WANG e colaboradores (2011) relatam a ocorrência deste fenômeno de forma similar ao ocorrido neste trabalho, mas com o sistema composto por ácido acético, n-hexanol e água.

4.3 Estabilidade

Os ensaios de estabilidade foram conduzidos em condições ambientes de temperatura e pressão (aproximadamente 25°C e 1,0 atm). A seguir, serão apresentados e comentados os resultados obtidos, agrupando os sistemas pelo tipo de óleo utilizado, e quando pertinente, pelo álcool. As medições de volumes das fases das emulsões encontram-se no Anexo 5.

Apenas as misturas cuja composição pertence à região de uma única fase no diagrama ternário serão apresentadas juntas, em um primeiro grupo de substâncias de composição complexa e outro grupo das substâncias de referência.

A Figura 36 mostra os tubos de ensaio das amostras que continham biodiesel sintético, biodiesel D e diesel. O comportamento esperado delas, baseado no diagrama de equilíbrio de fases, era o de se manterem monofásicas.

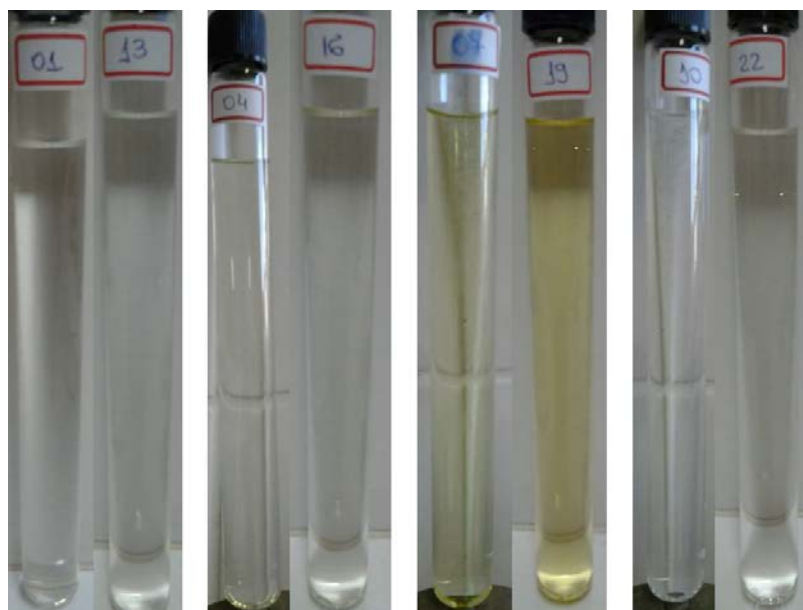


Figura 36: Misturas monofásicas dos dois tipos de biodiesel e do diesel, após 15 dias (identificação e composições conforme Tabela 2).

Como dito anteriormente, a estabilidade está relacionada à capacidade que cada sistema tem para se manter nas condições iniciais de formação de fases conforme indicado pelo diagrama de ELL correspondente.

Logo, como não houve separação de fases nestes casos acima, entende-se que são misturas ‘100%’ estáveis.

Analisando as misturas entre o biodiesel sintético, metanol e água (Figura 37), percebe-se que as amostras 02 e 14 à esquerda, cuja composição está próxima à curva de equilíbrio no diagrama ternário, tem a separação de fases melhor definida que nas amostras 03 e 15 à direita (composição na região central de duas fases no diagrama de equilíbrio), nas quais uma parte do conteúdo permaneceu emulsionada.

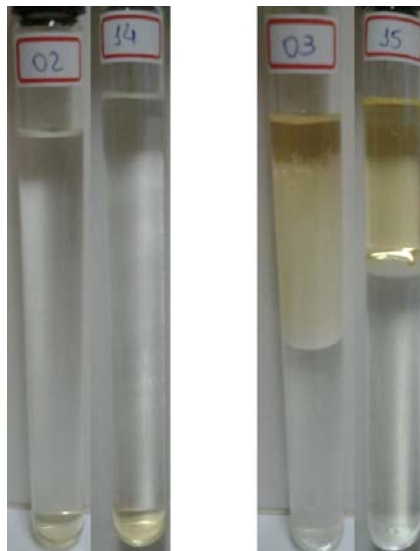


Figura 37: Emulsões de biodiesel sintético, metanol e água (composições conforme Tabela 15).

Os resultados do cálculo de estabilidade e teor de emulsão para estes sistemas da Figura 37 estão agrupados na Tabela 22. Nas amostras 02 e 14, a maior parte do óleo disponível na emulsão inicial formou uma fase bem definida e translúcida no final. As diferenças de resultados podem ter sido afetadas pelo fato da fase aquosa da amostra 02 ter ficado com pequenas gotas residuais de óleo na parede do tubo de ensaio, o que influencia diretamente o teor de óleo separado medido nesta amostra e, conseqüentemente, a estabilidade do sistema.

Apesar da Figura 37 mostrar uma altura relativamente grande da região emulsionada nas amostras 03 e 15 (em comparação às alturas das fases oleosa e aquosa), a emulsão tinha uma altura “útil” bem menor, pois ao longo da separação de fases ficaram resíduos de emulsão nas paredes do tubo de ensaio, na região

inferior à fase oleosa. Esta dificuldade de medir precisamente os volume de fase aquosa e fase emulsionada pode ser a maior causa da diferença calculada da estabilidade, principalmente na amostra 03 que, externamente, apresentava uma camada maior de emulsão.

Tabela 22: Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema biodiesel sintético, metanol e água.

	Estabilidade (%)	Emulsão (%)
Amostra 02	55,6	---
Amostra 14	71,4	---
Amostra 03	66,7	23,6
Amostra 15	77,4	12,5

Deve-se ressaltar que a estabilidade referida é em relação à capacidade que o sistema como um todo tem de se manter em duas fases ou sua tendência a formar uma única fase.

Na avaliação geral deste conjunto, conforme se caminhou para o interior do diagrama ternário (sentido das amostras 02/14 para as 03/15), aumentou-se a estabilidade do sistema, pois parte dele permaneceu emulsionado como no estágio inicial do ensaio. Este resultado de estabilidade corrobora com os encontrados para tensão interfacial que, próximo à região de transição da curva de equilíbrio de fases o sistema apresentou menor tensão interfacial, e na região interior do diagrama ternário os ensaios tiveram valores mais altos.

Outra característica de grande relevância foi a inversão da posição das fases oleosa e aquosa. No primeiro caso, amostras 02/14, a fase oleosa tinha maior massa específica e formou-se no fundo do tubo de ensaio, enquanto a fase aquosa ficou no sobrenadante. Já nas amostras 03/15, o sobrenadante foi formado pela fase oleosa e no fundo do tubo depositou-se a fase aquosa por ter maior massa específica.

Entre as misturas de biodiesel, etanol e água (Figura 38), os resultados (Tabela 23) foram análogos aos anteriores, inclusive na inversão de posição das fases. Para as emulsões 05 e 17, próximas à curva de equilíbrio de fases, uma pequena quantidade de gotas oleosas ficou presa nas paredes da região aquosa. Portanto, a maior parte do óleo que não se acumulou no fundo do tubo de ensaio,

formando a fase oleosa límpida e bem definida, ficou dispersa no meio aquoso rico em álcool.

Nas emulsões 06 e 18 (interior do diagrama ternário) houve uma camada de emulsão que persistiu sem a separação de fases, e nesta segunda amostra a dificuldade de medir a altura das camadas de óleo e de emulsão foi maior, consequência do resíduo de emulsão nas paredes do tubo de ensaio.



Figura 38: Emulsões de biodiesel sintético, etanol e água (composições conforme Tabela 16).

Tabela 23: Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema biodiesel sintético, etanol e água.

	Estabilidade (%)	Emulsão (%)
Amostra 05	71,4	---
Amostra 17	72,7	---
Amostra 06	95,2	5,4
Amostra 18	83,3	10,7

De forma geral, todas as emulsões analisadas que continham o biodiesel sintético com etanol (Tabela 23) tiveram um índice de estabilidade maior que as respectivas emulsões feitas com metanol (Tabela 22). Assim como visto nos ensaios de tensão interfacial, estas diferenças podem ser atribuídas ao efeito do álcool utilizado, onde o de maior cadeia terá melhor ação tensoativa e, portanto, aumenta a estabilidade do sistema.

O conjunto de emulsões compostas por biodiesel D, metanol e água proporcionou maior facilidade de inspeção visual, principalmente no que diz respeito à uniformidade da separação de fases. O biodiesel D, puro, tem aspecto amarelo forte e límpido. E conforme se vê na Figura 39, em todos os tubos de ensaio percebe-se a presença de gotas de óleo ao longo das paredes na região da fase aquosa. O fenômeno de inversão da posição das fases também pode ser observado com maior facilidade.

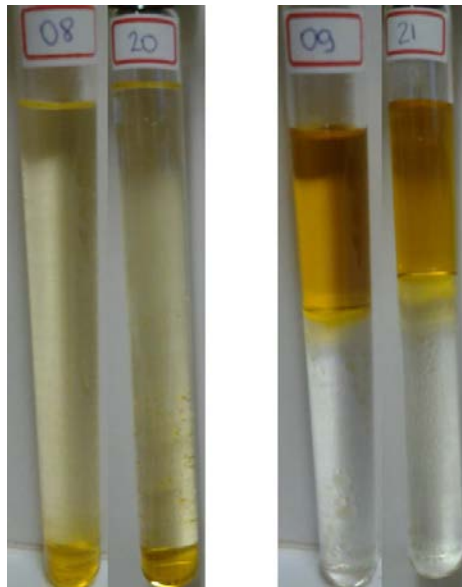


Figura 39: Emulsões de biodiesel D, metanol e água (composições conforme Tabela 17).

Nas amostras 08 e 20, a quantidade de óleo que não compôs a fase oleosa foi mais significativa; é visível que há uma quantidade de biodiesel D dispersa na fase aquosa em forma de gotas que coalesceram mas não sedimentaram, inclusive esta fase aquosa teve sua coloração alterada por uma pequena quantidade de biodiesel que solubilizou. O impacto direto foi uma menor quantidade de óleo liberado e, conseqüentemente, o menor índice de estabilidade destes sistemas (Tabela 24) – assim como ocorreu com os outros já apresentados cujas composições estavam próximas à curva de equilíbrio de fases.

Já as amostras 09 e 21 tiveram uma menor quantidade de óleo residual na fase aquosa. Além disso, a sua própria coloração – incolor – indica que, ao contrário dos tubos da esquerda (08 e 20), não há quantidade significativa de biodiesel D solubilizado.

Tabela 24: Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema biodiesel D, metanol e água.

	Estabilidade (%)	Emulsão (%)
Amostra 08	70,2	---
Amostra 20	69,0	---
Amostra 09	98,9	---
Amostra 21	98,9	1,1

Assim, a estabilidade destas misturas (de composição central no diagrama ternário) foi acima elevada em ambos os casos. A pequena diferença percebida deve-se a presença de uma fina camada de emulsão (1,0 mm medido na escala) na amostra 21, pois na interface entre as fases oleosa e aquosa houve um acúmulo de microgotas turvas, e a turbidez é um indicativo da existência de emulsão no sistema. Na amostra 09, gotículas de óleo permaneceram na parede do tubo na região de acúmulo da fase aquosa.

Pode-se fazer ainda uma comparação entre os resultados deste sistema de biodiesel D e metanol (Tabela 24) com os que foram obtidos para o biodiesel sintético com metanol (Tabela 22), onde o índice médio de estabilidade da emulsão de biodiesel sintético foi inferior ao do biodiesel comercial proveniente do distribuidor local. Esta diferença pode estar associada a algum composto naturalmente encontrado na composição do biodiesel D, que se desconhece a matéria prima, e que não está presente no biodiesel sintetizado a partir de óleo de soja.

A Figura 40 mostra os ensaios feitos com diesel, etanol e água. Assim como nos sistemas anteriores, houve inversão de posição das fases.

As amostras 11 e 23, cuja composição está próxima à curva de equilíbrio no diagrama de fases, tiveram comportamentos um pouco diferentes, pois houve persistência de emulsão no tubo de ensaio 11, e resíduos de óleo dispersos na fase aquosa do tubo 23.

As amostras 12 e 24, por sua vez, tiveram uma camada persistente de emulsão, além de terem formado fases aquosas com resíduos de óleo disperso e com o menisco convexo, resultado de depressão capilar (diferente dos casos anteriormente descritos).

Os resultados de estabilidade e do teor de emulsão destes sistemas que contém óleo diesel estão reunidos na Tabela 28 a seguir.

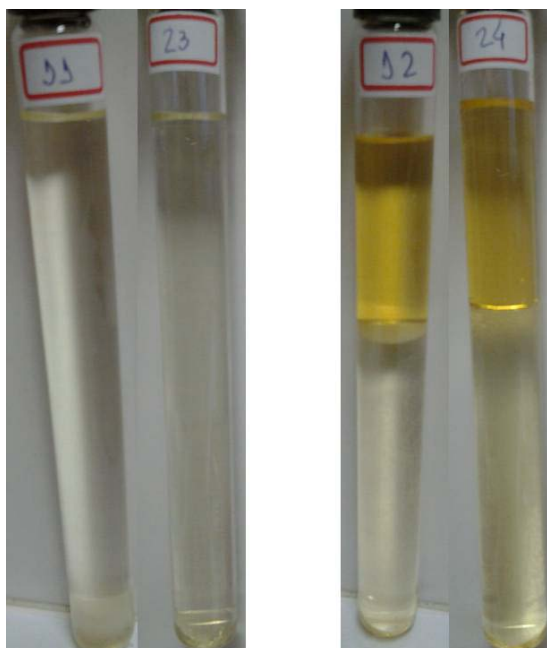


Figura 40: Emulsões de diesel, etanol e água (composições conforme Tabela 18).

Tabela 25: Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema diesel, etanol e água.

	Estabilidade (%)	Emulsão (%)
Amostra 11	51,7	3,4
Amostra 23	53,6	---
Amostra 12	99,4	3,5
Amostra 24	96,8	1,4

A estabilidade do sistema próximo à curva de equilíbrio líquido-líquido foi menor que a calculada para o caso em que a composição estava no interior da região de duas fases no diagrama ternário. Estes resultados são proporcionais à tensão interfacial medida em cada conjunto de amostras.

A Figura 41 mostra os sistemas monofásicos que continham as substâncias puras, usadas como moléculas de referência ao biodiesel metílico e ao etílico (oleato de metila e oleato de etila, respectivamente) e ao diesel (n-hexadecano). Assim como as misturas apresentadas na Figura 36, estas também tiveram comportamento estável nas condições em que o ensaio foi conduzido e não apresentaram qualquer porção de óleo liberado após os quinze dias de repouso dos tubos de ensaio. Desta forma, o índice de estabilidade de cada uma destas misturas também é igual a '100%'.



Figura 41: Misturas monofásicas dos oleatos de metila e de etila, e do n-hexadecano, respectivamente, após 15 dias (identificação e composições conforme Tabela 2).

Os tubos de ensaio da Figura 42 referem-se às emulsões de oleato de metila, metanol e água. Em todos estes casos, não houve resíduo de emulsão na interface entre as fases, mas houve inversão de posição das fases com a mudança de composição dos sistemas.



Figura 42: Emulsões de oleato de metila, metanol e água (composições conforme Tabela 19).

Apenas na amostra 35 houve separação total entre as fases, pois ambas eram límpidas e translúcidas, sem resíduos da outra fase. Nos demais tubos de ensaio, as fases aquosas continham gotículas de óleo nas paredes.

A Tabela 26 mostra os resultados de estabilidade destas emulsões. As amostras cuja composição estava próxima à curva de equilíbrio líquido-líquido tiveram índices de estabilidade diferentes. Os valores médios de estabilidade para estas amostras com oleato de metila também são diferentes dos encontrados para as amostras de biodiesel sintético e metanol – conjunto que é quimicamente melhor representado por este sistema de oleato de metila e metanol – pois enquanto substância pura, o oleato de metila não sofre ou exerce influência no sistema em relação a outros componentes presentes no biodiesel de soja.

Tabela 26: Resultados experimentais de estabilidade do sistema oleato de metila, metanol e água.

	Estabilidade (%)
Amostra 26	50,0
Amostra 35	83,3
Amostra 27	97,0
Amostra 36	100,0

As amostras cuja composição estava afastada da curva de equilíbrio líquido-líquido tiveram índice médio de estabilidade de 73,5%. Entre as emulsões que continham biodiesel, as que tiveram resultados mais próximos a este foram as do biodiesel D (índice médio 84,55%), corroborando com a possibilidade de haver alguma espécie química em sua composição que influencia na estabilidade dos respectivos sistemas.

As emulsões de oleato de etila, etanol e água utilizadas neste ensaio estão ilustradas na Figura 43. Assim como nos demais casos já estudados, houve inversão da posição das fases com a mudança de composição. A amostra 38 originou duas fases límpidas e translúcidas, sem resíduos de uma fase na outra. Mas as amostras 29, 30 e 39 permaneceram com gotículas de óleo na fase aquosa. Ainda sim, pouco influenciou no cálculo de estabilidade. E em nenhum dos casos houve permanência de alguma camada de emulsão.

A Tabela 27 apresenta os índices de estabilidade calculados para cada uma destas emulsões. E conforme dito anteriormente, o oleato de etila representa o biodiesel sintetizado por rota etílica.



Figura 43: Emulsões de oleato de etila, etanol e água (composições conforme Tabela 20).

Tabela 27: Resultados experimentais de estabilidade do sistema oleato de etila, etanol e água.

	Estabilidade (%)
Amostra 29	87,7
Amostra 38	100,0
Amostra 30	100,0
Amostra 39	100,0

Em uma comparação geral, entre as emulsões de biodiesel sintético (rota metílica) e etanol (Tabela 23), e estas emulsões de oleato de etila e etanol (Tabela 27), vê-se que as estabilidades médias destes últimos são maiores que as calculadas para o biodiesel de soja. Esta diferença pode estar no caráter metílico do biodiesel sintetizado, uma vez que o metanol tem ação tensoativa menor que o etanol.

O estágio final do ensaio de estabilidade dos sistemas que contêm n-hexadecano, metanol e água estão na Figura 44. A primeira observação feita é que este foi o único óleo cujas emulsões não tiveram inversão de posição das fases com a mudança de composição.

Enquanto as amostras 32 e 41 tiveram comportamento semelhante com a formação de uma fase aquosa límpida e uma fase aquosa que acumulou resíduos de óleo ao longo das paredes dos tubos, as amostras 33 e 42 separaram-se em fases oleosa e aquosa, onde ambas tinham resíduos da outra fase, além de uma pequena camada de emulsão que persistiu ao final do ensaio.



Figura 44: Emulsões de n-Hexadecano, metanol e água (composições conforme Tabela 21).

Estas diferenças podem ser percebidas nos resultados de estabilidade e teor de emulsão, apresentados na Tabela 28. A persistência de emulsão nos tubos de amostras com composição na região central do diagrama de ELL indicam maior estabilidade delas em manter as características do estado inicial do ensaio.

Tabela 28: Resultados experimentais de estabilidade e do teor de emulsão do sistema n-hexadecano, metanol e água.

	Estabilidade (%)	Emulsão (%)
Amostra 32	80,6	---
Amostra 41	71,4	---
Amostra 33	70,5	7,7
Amostra 42	67,9	1,9

Diferente do ocorrido nos demais sistemas estudados, as amostras 32/41 (composição próxima à curva de equilíbrio de fases) tiveram o índice de estabilidade

médio menor que as amostras 33/42 (composição no interior do diagrama ternário), mas sem emulsão residual, caracterizando a separação total das fases.

Após todas as medições e cálculos, foram retiradas alíquotas de cada fase, de cada tubo de ensaio, para qualquer eventualidade que ocorresse, principalmente nos ensaios de tensiometria. Isto seria possível porque o método previa que cada emulsão preparada inicialmente fosse dividida em duas partes onde uma seria destinada à separação gravitacional do ensaio de estabilidade e a outra teria a separação de fases acelerada em centrífuga para posterior medição de tensão superficial ou interfacial. Desta forma, ambas as alíquotas de cada sistema tinham a mesma composição.

Em suma, nos sete casos estudados, houve uma leve turvação no momento de coleta das alíquotas das fases para as emulsões cuja composição era próxima à curva de equilíbrio. Apesar de a coleta ter sido feita com auxílio de pipetas de Pasteur, cujo diâmetro diminuiria a perturbação do sistema, ainda sim se viu leves correntes convectivas ao longo da fase aquosa (que estava no sobrenadante) semelhantes às percebidas dentro da cubeta ao longo das medições de tensão interfacial. A exceção a esta regra foi o sistema com n-hexadecano, pois as fases formadas tinham grande diferença de massa específica entre elas e em todos os tubos a fase oleosa formou a camada sobrenadante.

Em relação aos ensaios de estabilidade conduzidos, o tratamento dado aos dados experimentais obtidos seguiu o método de cálculo utilizado na literatura (TAHERIAN *et al.*, 2006; McCLEMENTS, 2007). Contudo, estas informações quantitativas não representam inteiramente o conjunto de emulsões analisadas, pois as separações de fases das emulsões tratadas na literatura tinham comportamento diferente das que foram preparadas para este trabalho. Será necessário aprimorar o método para adequá-lo às necessidades específicas destas emulsões de biocombustíveis, principalmente no aspecto de determinação do perfil de distribuição do álcool pelas duas fases formadas (óleo e água).

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este capítulo destina-se à apresentação das conclusões e considerações finais deste trabalho, e às sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa.

Conclusões

O presente trabalho se propôs a estudar a estabilidade de sistemas coloidais – emulsões – entre óleos combustíveis, alcoóis e água. Ao mesmo tempo, buscou relacionar a estabilidade destas emulsões com características da interface através da tensão interfacial (e superficial), e de um estudo termodinâmico de equilíbrio líquido-líquido. O estudo experimental iniciou-se com a construção das curvas de ELL de alguns sistemas ternários, mostrando o comportamento destes com a variação de composição. Estes diagramas foram fundamentais para escolha das composições globais das emulsões a serem preparadas, assim como foram relevantes ao prever o comportamento destas misturas em relação à separação de fases.

Para complementar a construção tradicional das curvas de ELL, foi proposto um método matemático para reconstruir os diagramas de forma a determinar as linhas de amarração. Tais linhas são capazes de fornecer a composição de cada fase de um sistema. O modelo proposto foi validado com o sistema acetona–MIBC–água, cujos dados experimentais são encontrados na literatura. A proposta foi estudar o ELL pelo modelo termodinâmico NRTL com estimação dos parâmetros de interação binária. Parte dos parâmetros foi “herdada” do ELV álcool–água, com dados da literatura.

Uma vez validado, o algoritmo proposto foi utilizado para reconstruir a curva de ELL do sistema metanol–oleato de metila–água, obtendo sucesso. Foi possível também encontrar a localização do ponto consoluto – ponto em que ambas as fases têm a mesma composição. A este sucesso, atribui-se também o fato do oleato de metila ser um reagente com alto grau de pureza e não conter outras substâncias com capacidade de interferir no comportamento das emulsões preparadas.

Já no sistema metanol–biodiesel sintético–água, a curva foi reconstruída, mas o algoritmo não “encontrou” o ponto consoluto. Os parâmetros tinham sensibilidade maior que no caso anterior, o que dificultou a estimação.

Após esta etapa, foram preparadas as emulsões (que apresentaram separação de fases) e misturas (de uma única fase) de cada sistema de interesse.

Determinou-se a tensão interfacial e, em alguns casos, a superficial das amostras coletadas de cada emulsão/mistura. Estas informações foram utilizadas para mapear o sentido de incremento da tensão na interface das fases destas emulsões em relação ao posicionamento das composições destes sistemas em seus respectivos diagramas de equilíbrio líquido-líquido. Percebeu-se que em todos os casos, a tensão interfacial é crescente no sentido da borda da curva de ELL para o interior do diagrama ternário.

Também foi estudada a estabilidade da separação gravitacional de fases destas emulsões a fim de mapear a região mais, ou menos, estável em relação ao posicionamento das composições destes sistemas em seus respectivos diagramas de equilíbrio líquido-líquido. Os resultados foram análogos à tensão interfacial, pois os sistemas cujas composições globais estavam no interior do diagrama ternário foram mais estáveis à separação de fases que os próximos à curva de ELL.

Comparando os resultados de tensão interfacial e instabilidade, percebe-se que quanto mais próxima da curva de ELL é a composição de um sistema, maior é a tendência de estas fases tornarem-se uma só (instáveis) e menor é a tensão interfacial (quanto menor esta for, maior a facilidade de interação entre as fases). Desta forma é possível conhecer melhor algumas características da interface entre as fases destas emulsões de biocombustíveis (biodiesel e oleatos), e comparar com as de combustíveis tradicionais (diesel e n-hexadecano).

Outro fator observado foi a inversão de posição das fases, que é influenciada por várias propriedades como a diferença entre as massas específicas das fases. Em todos os sistemas, exceto com n-hexadecano, houve esta inversão entre os sistemas de composição próxima à curva de ELL e as de composição no interior do diagrama ternário.

O método de quantificação da estabilidade (feita em relação ao teor de óleo separado) precisa ser aprimorado, pois a literatura utiliza este tipo de experimento em emulsões alimentícias que têm características físico-químicas diferentes das emulsões de óleos combustíveis. Por outro lado, foi válida a experiência pelas informações qualitativas obtidas, além de ter mostrado oportunidades para futuros trabalhos com o estudo de outros fenômenos que ocorrem nestas emulsões, como o envelhecimento de Ostwald, o efeito Marangoni e a transferência de massa entre as fases.

Sugestões para trabalhos futuros

A partir do estudo de estabilidade e de equilíbrio líquido-líquido feito no presente trabalho, sugere-se inicialmente, trabalhar com *blends* de diesel e biodiesel, tanto no estudo de estabilidade quanto de ELL, já que a forma comercial do diesel é com a adição do biocombustível e a tendência é da proporção de biodiesel aumentar nestas misturas.

Posteriormente, abordar a substituição e/ou inserção de outros compostos nos sistemas óleo/água, como: glicerol (subproduto da reação de transesterificação), etanol combustível e querosene (elementos combustíveis com relativa facilidade de aquisição e utilização na adulteração de biocombustíveis), outros solventes e óleos vegetais (CNT, 2012).

Estudar estas emulsões com a adição de sais também pode ser bastante interessante, uma vez que a presença de íons altera consideravelmente a tensão interfacial e pode também afetar as condições de combustão e funcionamento de um motor Diesel.

Em relação ao desenvolvimento matemático dos modelos, seria interessante incluir um algoritmo que utilizasse a energia de Gibbs para calcular o excesso de tensão interfacial, através dos diagramas de ELL com as linhas de amarração. Adicionalmente, além da construção dos diagramas de equilíbrio com suas respectivas linhas de amarração, é necessário determinar as solubilidades mútuas de óleo e água.

E ainda, com todas as observações feitas ao longo da realização experimental deste trabalho, sugere-se investigar outros fenômenos físico-químicos que podem estar envolvidos e não foram explorados neste momento, como:

- o efeito Gibbs-Marangoni que, segundo YEO *et al.* (2002), tem influência na inversão de fase de sistemas líquido-líquido – e este fenômeno só não foi observado nos sistemas que continham n-Hexadecano;
- o potencial Zeta, que é um parâmetro comumente utilizado na caracterização experimental e modelagem matemática de emulsões, como por exemplo, KIM *et al.* (2010) propõe um método experimental e algoritmo utilizando o tamanho de partículas e atomização de bolhas de ar em contracorrente com diesel e com biodiesel. Mas o equipamento que

faz a respectiva medição (assim como a determinação de tamanho de partícula) não estava disponível a tempo da conclusão deste trabalho;

- e um estudo mais detalhado dos fenômenos de transferência de massa que ocorrem nos processos de emulsificação e desemulsificação abordados neste trabalho, com inserção destes na modelagem matemática, pois influenciaram inclusive nas medições de tensão superficial/interfacial realizadas (vide Anexos 3 e 4).

REFERÊNCIAS

ADAMSON, Arthur W.; GAST, Alice P.. *Physical chemistry of surfaces*. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

ALMEIDA, T. C. A.. *Avaliação da Estabilidade de emulsões concentradas em Bebidas*. Dissertação (Mestrado) - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

AN, H.; YANG, W. M.; MAGHBOULI, A.; CHOU, S. K.; CHUA, K. J.. *Detailed physical properties prediction of pure methyl esters for biodiesel combustion modeling*. Applied energy, v.102, p. 647-656, 2013.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Edital de Leilão Público nº 048/13-ANP. 32º Leilão de Biodiesel, 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=66709>>.

BARBEDO, Sérgio Rodrigues. *Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas FAME/FAEE-Álcool-Glicerol*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Aveiro, 2010.

BORGNAKKE, Claus; SONNTAG, Richard E.. *Fundamentos da termodinâmica clássica*. 7. ed., Edgard Blucher, 2009.

BR PETROBRAS Distribuidora. Acesso em 08 de agosto de 2013. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel>>.

CHEM SPIDER, The free chemical database. Disponível em: <<http://www.chemspider.com>>. Acesso em: 08 ago 2013.

CNT – Confederação Nacional do Transporte. *Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro*. Brasília: CNT, 2012. Disponível em: <www.cntdespoluir.gov.br>. Acesso em: 02 dez 2012.

COSTA, Cauê Torres de Oliveira Guedes. *Equilíbrio de fases em sistemas com eletrólitos: análise de modelos de energia livre de Gibbs em excesso*. Dissertação (Mestrado) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

FELDER, Richard M.; ROUSSEAU, Ronald W. *Princípios elementares dos processos químicos*. 3 ed., LTC, 2005.

FEM UNICAMP – Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/person/laplace.htm>>. Acesso em: 22 ago 2013.

FRANÇA, Bruno Bôscaro. *Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool*. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

FRANÇA, Bruno Bôscaro. *Levantamento experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel de soja*. Tese (Doutorado) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W.. *Vapor-Liquid Equilibrium Datacollection: Organic Hydroxyl Compounds: Alcohols*. Dechema Chemistry Data Series, V.1, PT.2A. Frankfurt: Deutsche Gesellschaft Chemisches Apparatewesen, 1977.

GUIMARÃES, Juliana Aguilar. *Estudo de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett visando o desenvolvimento de Biossensor de Colesterol*. Dissertação (Mestrado) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

HIMMELBLAU, David Mautner; BISCHOFF, Kenneth B.. *Process analysis and simulation: deterministic systems*. New York: John Wiley & Sons, 1968.

ISRAELACHVILI, Jacob N.. *Intermolecular and surface forces*. 2.ed. London: Academic Press, 1992.

JAFELICCI JUNIOR, Miguel; VARANDA, Laudemir Carlos. *O mundo dos coloides*. Química nova na escola, n. 9, 1999.

KIM, Sayop; HWANG, Jin Woo; LEE, Chang Sik.. *Experiments and modeling on droplet motion and atomization of diesel and bio-diesel fuels in a cross-flowed air stream*. Heat and fluid flow, v. 31, p. 557-579, 2010.

KUMAR, Niraj; VARUN; CHAUHAN, Sant Ram.. *Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: a review*. Renewable and sustainable energy reviews, v. 21, p.633-658, 2013.

KWANCHAREON, P.; Luengnaruemitchai, A.; Jai-In, S.. *Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine*. Fuel, v. 86, p. 1053-1061, 2007.

LEAL-CALDERON, Fernando; SCHMITT, Véronique; BIBETTE, Jérôme. *Emulsion Science, Basic Principles*. 2nd ed. New York: Springer Science; Business Media, 2007.

LIMA, E. R. A.. *Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann*. Tese (Doutorado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

LIMA, E. R. A.; DE MELO, B. M.; BAPTISTA, L. T.; PAREDES, M. L. L.. *Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems*. Brazilian journal of chemical engineering, v. 30, n.1, p. 55-62, 2013.

LY, Hung V.; LONGO, Marjorie L.. *The Influence of short-chain alcohols on interfacial tension, mechanical properties, area/molecule, and permeability of fluid lipid bilayers*. Biophysical journal, v.87, p.1013-1033, 2004.

MAO, Zaisha; LU, Ping; ZHANG, Guangji; YANG, Chao. *Numerical simulation of the marangoni effect with interphase mass transfer between two planar liquid layers*. Chinese journal of chemical engineering, v.16, n. 2, p.161-170, 2008.

McCLEMENTS, David Julian. *Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability*. Food science and nutrition, v. 47 p.611-649, 2007.

MORIKAWA, A.; KEIL, T.. *Change in interfacial tension during mass transfer – I. evaporation of n-propyl alcohol from its aqueous pendant drop*. Chemical engineering science, v.20, p. 255-259, 1965.

MORIKAWA, A.; KEIL, T.. *Change in interfacial tension during mass transfer – II. evaporation rate of alcohols from aqueous pendant drop*. Chemical engineering science, v. 22, p. 127-133, 1967.

MYERS, Drew. *Surfaces, Interfaces and colloids: principles and applications*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

NBB – National Biodiesel Board. *Chemical weight and formula: soybean methyl ester formula and molecular weight*. Acesso em: 30/09/2013. Disponível em: <http://www.biodiesel.org/docs/ffs-performace_usage/chemical-weight-formula.pdf?sfvrsn=4> Acesso em: 30 set. 2013.

OLIVEIRA, M. B.; VARANDA, F. R.; MARRUCHO, I. M.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P.. *Prediction of Water Solubility in Biodiesel with CPA equatio of State*. Industrial & Engineering Chemistry, 47, 4278-4285, 2008.

Petrobras Petróleo Brasileiro S.A., Equipamento para avaliar a estabilidade de emulsões de líquidos e método de teste. (Rio de Janeiro, RJ). ALBUQUERQUE, Flávio Cortiñas; CONTE, Waldir Machado; DOS ANJOS, Rui Pinto. PI 0605199-5 A. 08/12/2006. 16/09/2008.

POLING, Bruce E.; PRAUSNITZ, John M.; O'CONNELL, John P.. *The Properties of gases and liquids*. 5. ed. McGRAW-HILL, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G.. *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*. 2^a ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1999.

SCHRAMM, Laurier L.. *Emulsions, Foams and Suspensions – Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N.. *Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: a Review*. Fuel, 87, 2355-2373, 2008.

SHAW, Duncan J.. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. ButterWorth Heinemann, 4th edition, 1992.

SIDDHESHWAR, P. G.; RAMACHANDRAMURTHY, V.; UMA, D.. *Rayleigh-Bénard and Marangoni Magnetoconvection in Newtonian Liquid with Thermorheological Effects*. International Journal of Engineering Science, 49, 1078-1094, 2011.

SIGMA ALDRICH®. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 8 ago 2013.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 7. ed. LTC, 2007.

SOLANS, C.; IZQUIERDO, P.; NOLLA, J.; AZEMAR, N.; GARCIA-CELMA, M., J.. *Nano-emulsions*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 10 102-110, 2005.

STRAGEVITCH, L.; *Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos*. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas,SP, 1997.

TADROS, Tharwat; IZQUIERDO, P.; ESQUENA, J.; SOLANS, C.. *Formation and stability of nano-emulsions*. Advances in Colloid and Interface Science, v.108-109 p. 303-318, 2004.

TAHERIAN, Ali R.; FUSTIER, Patrick; RAMASWAMY, Hosahalli S.. *Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions*. Journal of food engineering, v. 77, p. 687-696, 2006.

TÁVORA, Fernando Lagares. *Biodiesel e proposta de um novo marco regulatório: obstáculos e desafios*. Núcleo de Estudos e Pesquisas do Senado, 2012.

TURBISCAN™, Acesso em 11 de outubro de 2013. Disponível em <<http://www.formulaction.com/stability-turbiscan-lab.html>>. Acesso em: 11 out 2013.

U.S. Department of Energy. *Biodiesel handling and use guidelines*. 3rd ed. 2006.

USHA, R.; MAHESHWARI, R.; DHATHATHREYAN, A.; RAMASAMI, T.. *Structural influence of mono and polyhydric alcohols on the stabilization of collagen*. Colloids and surfaces B: biointerferences, v. 48, p.101-105, 2006.

WANG, Z.; LU, P.; ZHANG, Z.; YONG, Y.; YANG, C.; MAO, Z. S.. *Experimental Investigation of Marangoni Effect in 1-Hexanol/Water System*. Chemical Engineering Science, 66, 2883-2887, 2011.

WERTZ, Ch.; TSCHERSCH, A.; LEHMANN, J. K.; HEINTZ, A.. *Liquid-liquid Equilibria and Liquid-liquid Interfacial Tension Measurements of Mixtures Containing Ionic Liquids*. Journal of molecular liquids, v.131-132, p. 2-6, 2007.

WILDING, W. V.; ADAMS, K. L.; CARMICHAEL, A. E.; HULL, J. B.; JARMAN, T. C.; MARSHALL, T. L.. *Vapor-liquid equilibrium measurements for three binary mixtures: allyl alcohol/acetonitrile, 2-Butoxyethanol/Acetic Acid, and 1-Metoxy-2-Propanol/2,3-Epoxy-1-Propanol*. Journal of chemical & engineering data, p.740-747, Washington, 2002.

XU, Renliang.. *Progress in nanoparticles characterization: sizing and zeta potential measurement*. Revista particuology, v. 6, p.112-115, 2008.

YEO, Leslie Y.; MATAR, Omar K.; ORTIZ, E. Susana Perez; HEWITT, Geoffrey F.. *A Description of phase inversion behaviour in agitated liquid-liquid dispersions under the influence of the marangoni effect*. Chemical engineering science, v.57, p. 3505-3520, 2002.

ZHANG, F.; ZHAO, X.; GENG, J.; WU, Y. T.; ZHANG, Z.. *A New insight into marangoni effect in non-isothermal falling liquid films*. Experimental thermal and fluid science, v.31, p. 361-365, 2007.

ZHOU, J. S.; DUPEYRAT, M.. *Alcohol effect on interfacial tension in oil-water-sodium dodecyl sulphate systems*. Journal of colloid and interface science, v.134, p.320-335, 1990.

ANEXO A – Massas Específicas

Massas específicas das substâncias puras, fases das emulsões e soluções alcoólicas utilizadas ao longo do trabalho experimental.

Amostra	Temperatura	Massa Específica
Água Mili-Q	25°C	0,9953 (g.cm ⁻³)
Água Mili-Q	45°C	0,9900 (g.cm ⁻³)
Biodiesel D – emulsões	25°C	0,8740 (g.cm ⁻³)
Biodiesel D – titulação	25°C	0,8739 (g.cm ⁻³)
Biodiesel sintético	25°C	0,8777 (g.cm ⁻³)
Biodiesel sintético	45°C	0,8633 (g.cm ⁻³)
Diesel Corrente	25°C	0,8519 (g.cm ⁻³)
Etanol Absoluto PA	25°C	0,7854 (g.cm ⁻³)
Etanol Absoluto PA	45°C	0,7680 (g.cm ⁻³)
Metanol PA	25°C	0,7866 (g.cm ⁻³)
Metanol PA	45°C	0,7676 (g.cm ⁻³)
N-hexadecano	25°C	0,7690 (g.cm ⁻³)
Oleato de etila	25°C	0,8653 (g.cm ⁻³)
Oleato de metila	25°C	0,8722 (g.cm ⁻³)
Óleo de soja – síntese	25°C	0,9154 (g.cm ⁻³)
Solução 30%EtOH / 70%H ₂ O	25°C	0,9535 (g.cm ⁻³)
Solução 30%MetOH / 70%H ₂ O	25°C	0,9562 (g.cm ⁻³)
Solução 50%EtOH / 50%H ₂ O	25°C	0,9230 (g.cm ⁻³)
Solução 50%MetOH / 50%H ₂ O	25°C	0,9232 (g.cm ⁻³)
Solução 70%EtOH / 30%H ₂ O	25°C	0,8758 (g.cm ⁻³)
Solução 70%MetOH / 30%H ₂ O	25°C	0,8793 (g.cm ⁻³)
1	25°C	0,8045 (g.cm ⁻³)
2 topo	25°C	0,8292 (g.cm ⁻³)
2 fundo	25°C	0,8709 (g.cm ⁻³)
3 topo	25°C	0,8764 (g.cm ⁻³)
3 fundo	25°C	0,9109 (g.cm ⁻³)

4	25°C	0,8277 (g.cm ⁻³)
5 topo	25°C	0,8443 (g.cm ⁻³)
5 fundo	25°C	0,8655 (g.cm ⁻³)
6 topo	25°C	0,8731 (g.cm ⁻³)
6 fundo	25°C	0,9094 (g.cm ⁻³)
7	25°C	0,7980 (g.cm ⁻³)
8 topo	25°C	0,8265 (g.cm ⁻³)
8 fundo	25°C	0,8674 (g.cm ⁻³)
9 topo	25°C	0,8724 (g.cm ⁻³)
9 fundo	25°C	0,9105 (g.cm ⁻³)
10	25°C	0,7960 (g.cm ⁻³)
11 topo	25°C	0,8239 (g.cm ⁻³)
11 fundo	25°C	0,8462 (g.cm ⁻³)
12 topo	25°C	0,8518 (g.cm ⁻³)
12 fundo	25°C	0,9073 (g.cm ⁻³)
13	25°C	0,8054 (g.cm ⁻³)
14 topo	25°C	0,8252 (g.cm ⁻³)
14 fundo	25°C	0,8709 (g.cm ⁻³)
15 topo	25°C	0,8762 (g.cm ⁻³)
15 fundo	25°C	0,9104 (g.cm ⁻³)
16	25°C	0,8289 (g.cm ⁻³)
17 topo	25°C	0,8452 (g.cm ⁻³)
17 fundo	25°C	0,8658 (g.cm ⁻³)
18 topo	25°C	0,8730 (g.cm ⁻³)
18 fundo	25°C	0,9097 (g.cm ⁻³)
19	25°C	0,7988 (g.cm ⁻³)
20 topo	25°C	0,8271 (g.cm ⁻³)
20 fundo	25°C	0,8679 (g.cm ⁻³)
21 topo	25°C	0,8725 (g.cm ⁻³)
21 fundo	25°C	0,9100 (g.cm ⁻³)
22	25°C	0,7962 (g.cm ⁻³)
23 topo	25°C	0,8239 (g.cm ⁻³)
23 fundo	25°C	0,8462 (g.cm ⁻³)

24 topo	25°C	0,8515 (g.cm ⁻³)
24 fundo	25°C	0,9079 (g.cm ⁻³)
25	25°C	0,8042 (g.cm ⁻³)
26 topo	25°C	0,8275 (g.cm ⁻³)
26 fundo	25°C	0,8660 (g.cm ⁻³)
27 topo	25°C	0,8709 (g.cm ⁻³)
27 fundo	25°C	0,9118 (g.cm ⁻³)
28	25°C	0,8030 (g.cm ⁻³)
29 topo	25°C	0,8444 (g.cm ⁻³)
29 fundo	25°C	0,8566 (g.cm ⁻³)
30 topo	25°C	0,8615 (g.cm ⁻³)
30 fundo	25°C	0,9103 (g.cm ⁻³)
31	25°C	0,7938 (g.cm ⁻³)
32 topo	25°C	0,7670 (g.cm ⁻³)
32 fundo	25°C	0,8229 (g.cm ⁻³)
33 topo	25°C	0,7696 (g.cm ⁻³)
33 fundo	25°C	0,9092 (g.cm ⁻³)
34	25°C	0,8042 (g.cm ⁻³)
35 topo	25°C	0,8275 (g.cm ⁻³)
35 fundo	25°C	0,8663 (g.cm ⁻³)
36 topo	25°C	0,8708 (g.cm ⁻³)
36 fundo	25°C	0,9114 (g.cm ⁻³)
37	25°C	0,8031 (g.cm ⁻³)
38 topo	25°C	0,8367 (g.cm ⁻³)
38 fundo	25°C	0,8565 (g.cm ⁻³)
39 topo	25°C	0,8617 (g.cm ⁻³)
39 fundo	25°C	0,9108 (g.cm ⁻³)
40	25°C	0,7937 (g.cm ⁻³)
41 topo	25°C	0,7696 (g.cm ⁻³)
41 fundo	25°C	0,8224 (g.cm ⁻³)
42 topo	25°C	0,7690 (g.cm ⁻³)
42 fundo	25°C	0,9086 (g.cm ⁻³)

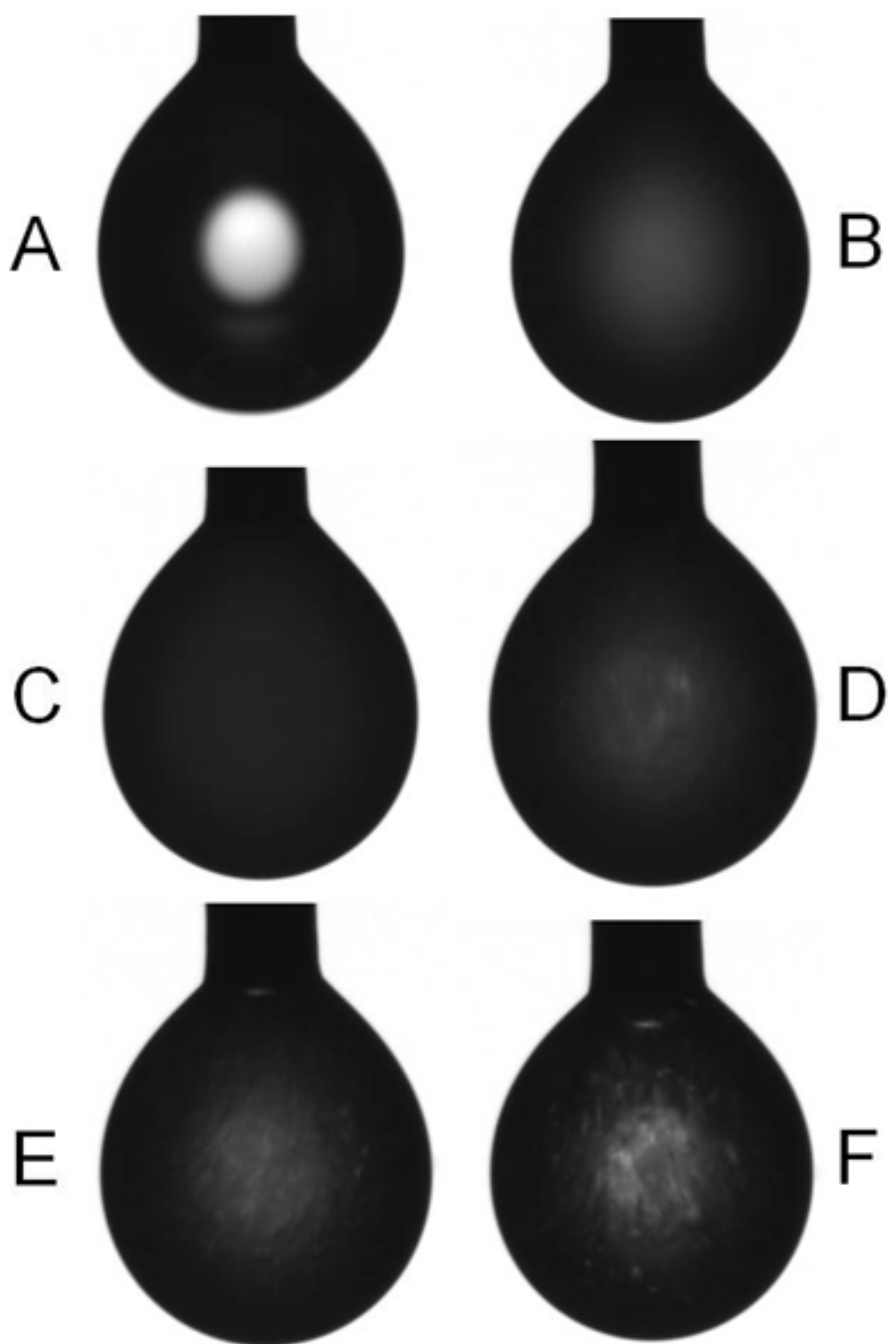
ANEXO B – Tensão interfacial dos sistemas imiscíveis

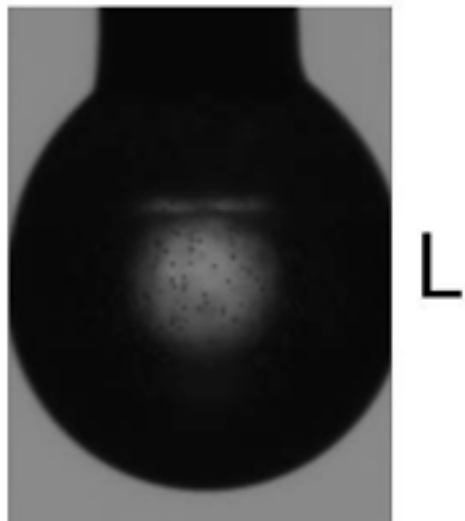
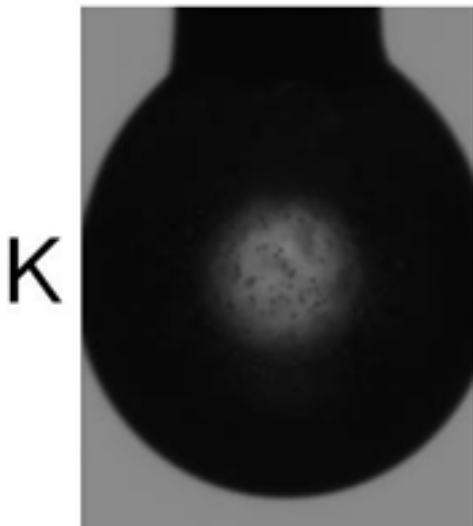
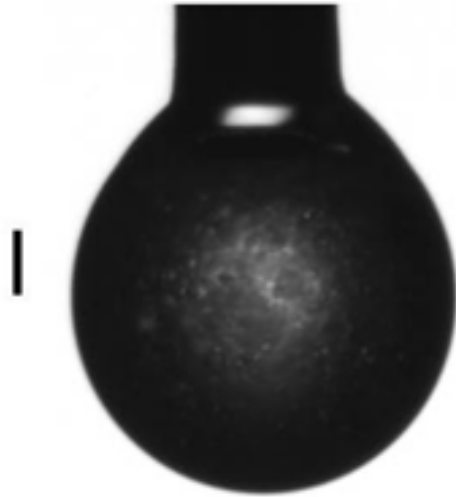
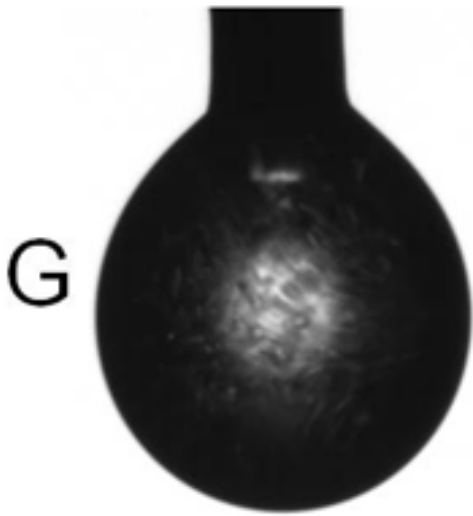
A tabela abaixo mostra o resultado médio das análises de tensão superficial das substâncias puras utilizadas ao longo deste trabalho, são elas: biodiesel sintético, biodiesel D, diesel, n-hexadecano, oleato de etila e oleato de metila. Para cada uma delas, foram determinadas 30 medidas.

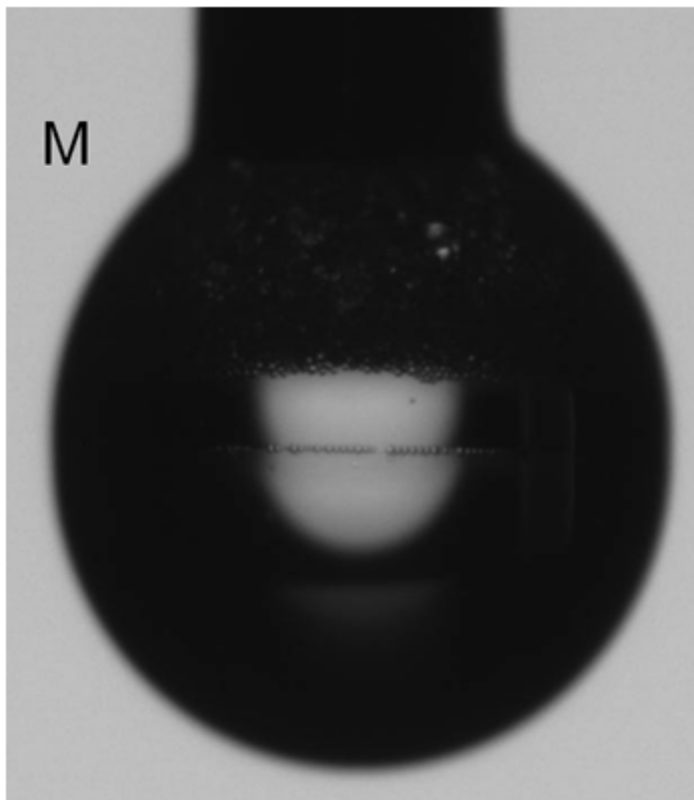
	Biodiesel D	Biodiesel Sintético	Diesel	n-Hexadecano	Oleato de Etila	Oleato de Metila
Tensão superficial média	30,696	30,802	27,920	27,428	30,212	31,003
Desvio padrão	0,040	0,019	0,487	0,036	0,027	0,015

ANEXO C – Fenômenos observados na tensão superficial

A sequência de imagens deste Anexo 3 ilustram o fenômeno observado durante as análises de tensão superficial das amostras cuja composição encontrava-se na região de uma única fase do diagrama de equilíbrio líquido-líquido.







Este fenômeno ocorreu durante as análises de tensão superficial das amostras cuja composição estava na região de uma fase no diagrama ternário. Inicialmente a imagem da gota fica turva devido à perda de álcool para o ambiente, como visto nas imagens “A”, “B” e “C” (em todos os casos, havia grande quantidade de álcool). Depois foram percebidas correntes convectivas em todos os sentidos da gota, conforme imagens D e E.

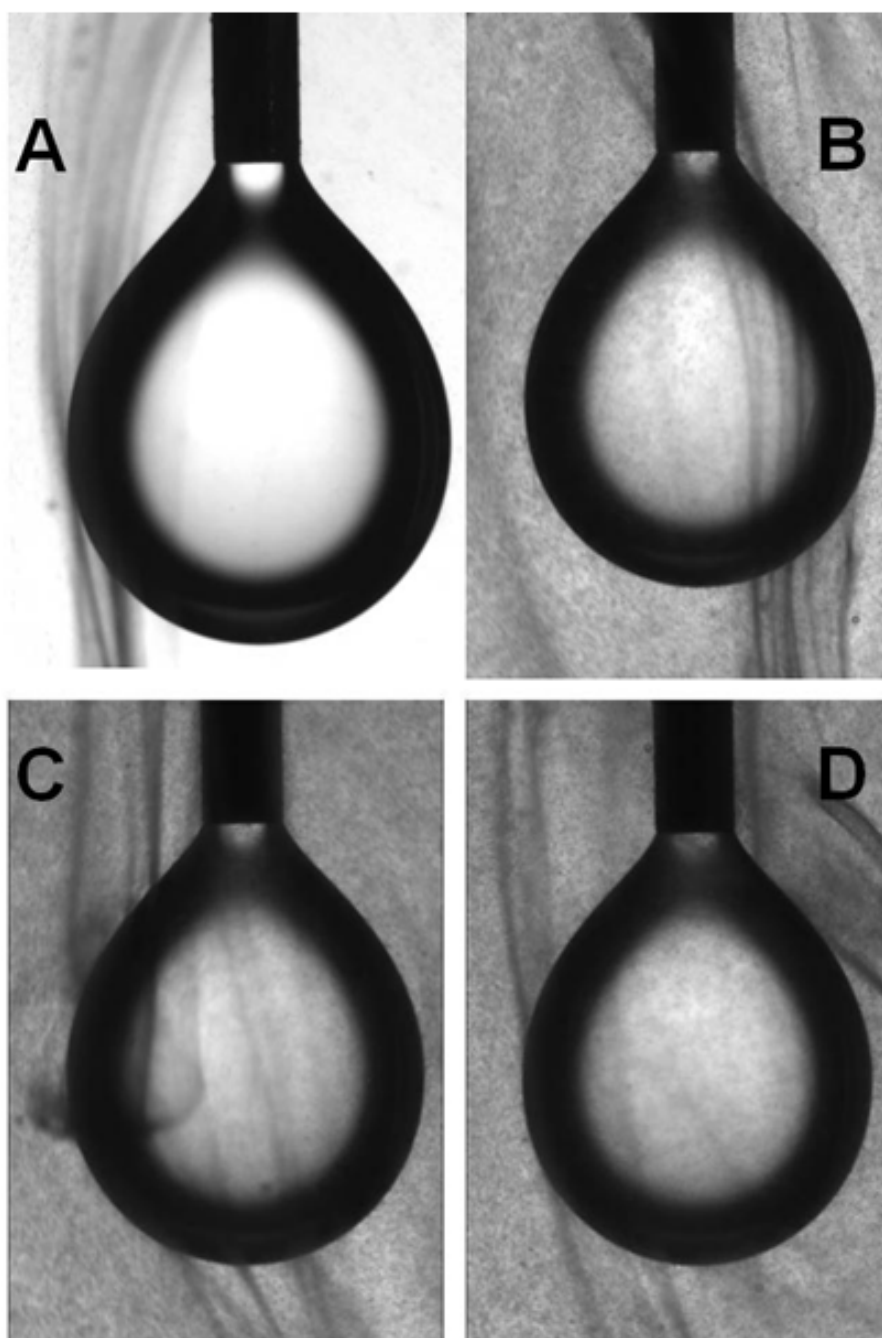
Ao longo do tempo, viu-se a formação de emulsão dentro da gota, com a presença das microgotas de óleo, simultaneamente às correntes convectivas que foram diminuindo de intensidade ao longo do tempo (imagens F a L) indicando que o sistema estava se rearranjando para encontrar um estado de equilíbrio. Finalmente, após alguns minutos, era possível ver nitidamente a separação de fases dentro da gota (imagem M) onde a fase oleosa formou-se na parte superior da gota – as microgotas de óleo ainda estavam coalescendo no momento da fotografia – e a fase aquosa na região inferior da gota.

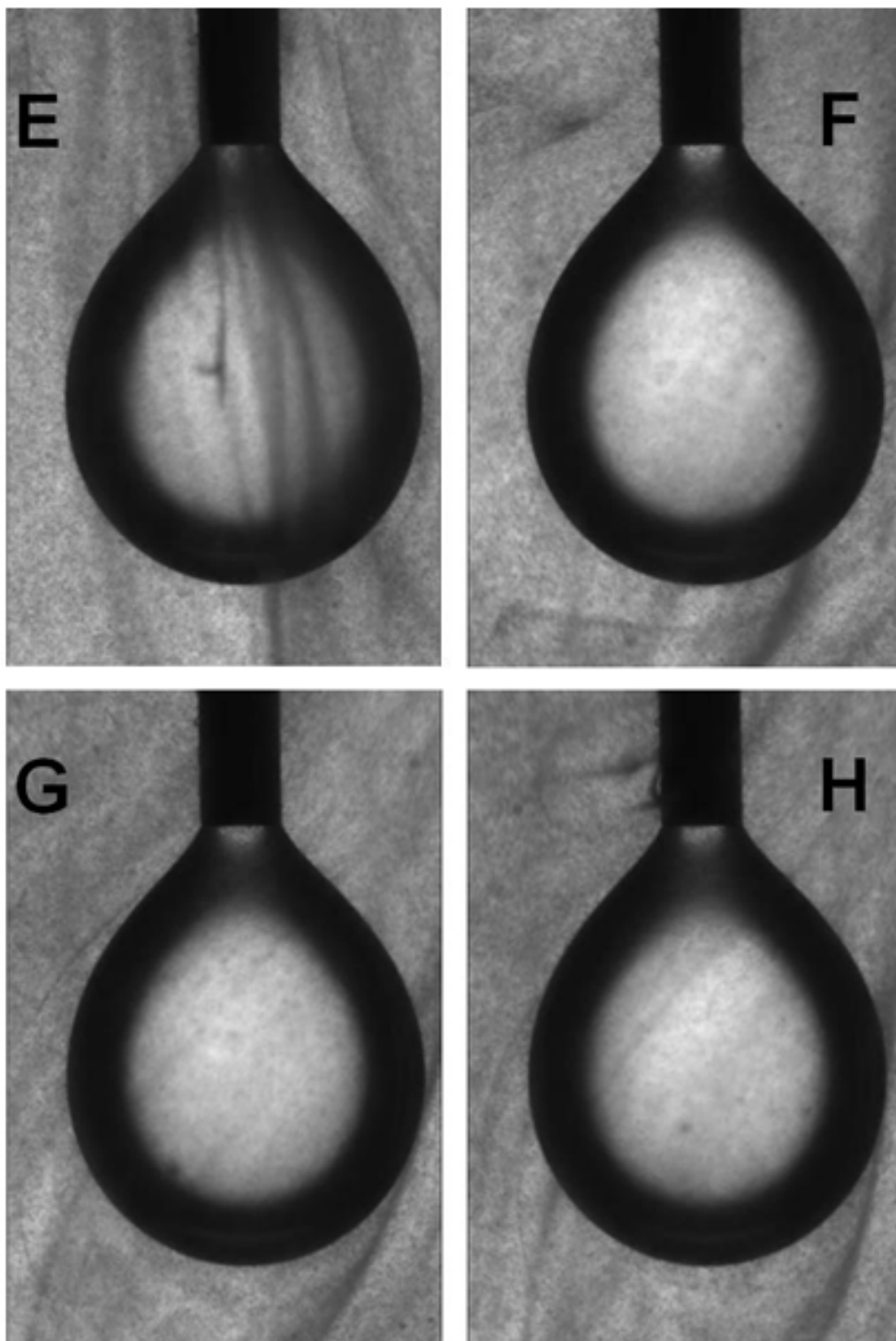
As medições realizadas e utilizadas nesta dissertação foram determinadas nos instantes iniciais da formação de cada gota, antes que começasse a turvar. Uma vez iniciado este fenômeno, além da tensão superficial medida não representar o sistema de composição desejada (pois havia mudança de composição com a perda

de álcool), estas correntes convectivas eram tão intensas que na maior parte das vezes não era possível traçar o perfil da gota na imagem capturada pela câmera (o que seria relevante se fosse de interesse acompanhar o comportamento da tensão superficial com a perda de um componente do sistema).

ANEXO D – Fenômenos observados na tensão interfacial

A sequência de imagens deste Anexo 4 ilustram o fenômeno observado durante as análises de tensão interfacial das amostras cuja composição encontrava-se na região de duas fases do diagrama ternário, próximo à curva de equilíbrio líquido-líquido.





Este fenômeno ocorreu com todas as amostras cuja composição estava na região de duas fases do diagrama ternário, mas próximo à curva de equilíbrio líquido-líquido.

A fase aquosa, que estava na cubeta, tinha uma área de contato com o ar suficientemente grande para provocar a perda de álcool para o ambiente e, assim, o

sistema todo saiu do equilíbrio gerando as correntes convectivas em todas as direções do líquido na cubeta (imagens A até H).

As medições realizadas e utilizadas nesta dissertação foram determinadas nos instantes iniciais da formação de cada gota, antes que a fase contínua começasse a turvar, e em uma cubeta de menor volume com a área superficial reduzida. Analogamente ao caso mostrado no Anexo 3, com o início da turvação, a tensão interfacial que fosse medida nestas circunstâncias não mais representaria o sistema desejado, e com a intensidade das correntes convectivas a imagem capturada não permitia que o software traçasse o perfil da gota para um possível acompanhamento da tensão interfacial ao longo do tempo com a perda de um componente do sistema.

ANEXO E – Volumes medidos para o ensaio de estabilidade

A tabela abaixo apresenta as amostras utilizadas neste trabalho, suas composições e respectivas medidas das alturas das fases separadas de cada uma das misturas preparadas. Os valores de alturas “H_i” que foram medidos diretamente pelo método descrito no Capítulo 3 e estão identificados em **negrito**, para se destacarem dos que foram medidos indiretamente por diferença entre a altura total do conteúdo do tubo e a fase que observada (fase localizada no inferior do tubo de ensaio e, por vezes, a camada emulsionada).

Óleo	Álcool	Amostra	% óleo	% álcool	% água	H _{total}	H _{óleo max possível}	H _{oleosa}	H _{aquosa}	H _{emulsão}	% óleo separado	Estabilidade (%)	% emulsão
Biodiesel S	MetOH	1	4	92	4	27,5	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		2	10	80	10	27,0	2,7	1,5	25,5	0,0	44,4	55,6	0,0
		3	30	40	30	27,5	8,3	5,5	15,5	6,5	33,3	66,7	23,6
Biodiesel S	EtOH	4	10	80	10	27,5	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		5	15	70	15	28,0	4,2	3,0	25,0	0,0	28,6	71,4	0,0
		6	30	40	30	28,0	8,4	8,0	18,5	1,5	4,8	95,2	5,4
Biodiesel D	MetOH	7	2,5	95	2,5	28,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		8	10	80	10	28,5	2,9	2,0	26,5	0,0	29,8	70,2	0,0
		9	30	40	30	27,0	9,1	9,0	18,0	0,0	1,1	98,9	0,0
Diesel	EtOH	10	2,5	95	2,5	28,5	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		11	10	80	10	29,0	2,9	1,5	26,5	1,0	48,3	51,7	3,4
		12	30	40	30	28,5	8,6	8,5	19,0	1,0	0,6	99,4	3,5
Biodiesel S	MetOH	13	4	92	4	28,5	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		14	10	80	10	28,0	2,8	2,0	26,0	0,0	28,6	71,4	0,0
		15	30	40	30	28,0	8,4	6,5	18,0	3,5	22,6	77,4	12,5

Biodiesel S	EtOH	16	10	80	10	28,0	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		17	15	70	15	27,5	4,1	3,0	24,5	0,0	27,3	72,7	0,0
		18	30	40	30	28,0	8,4	7,0	18,0	3,0	16,7	83,3	10,7
Biodiesel D	MetOH	19	2,5	95	2,5	28,5	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		20	10	80	10	29,0	2,9	2,0	27,0	0,0	31,0	69,0	0,0
		21	30	40	30	27,5	8,7	8,6	18,6	0,3	1,1	98,9	1,1
Diesel	EtOH	22	2,5	95	2,5	27,5	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		23	10	80	10	28,0	2,8	1,5	26,5	0,0	46,4	53,6	0,0
		24	30	40	30	28,0	9,4	9,1	18,5	0,4	3,2	96,8	1,4
Oleato M	MetOH	25	4	92	4	21,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		26	10	80	10	20,0	2,0	1,0	19,0	0,0	50,0	50,0	0,0
		27	30	40	30	19,0	6,7	6,5	12,5	0,0	3,0	97,0	0,0
Oleato E	EtOH	28	4	92	4	20,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		29	15	70	15	19,0	2,9	2,5	16,5	0,0	12,3	87,7	0,0
		30	30	40	30	20,0	6,0	6,0	14,0	0,0	0,0	100,0	0,0
n-Hex	MetOH	31	2,5	95	2,5	29,5	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		32	10	80	10	31,0	3,1	2,5	28,5	0,0	19,4	80,6	0,0
		33	30	40	30	26,0	7,8	5,5	18,5	2,0	29,5	70,5	7,7
Oleato M	MetOH	34	4	92	4	18,5	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		35	10	80	10	18,0	1,8	1,5	16,5	0,0	16,7	83,3	0,0
		36	30	40	30	19,5	6,0	6,0	13,5	0,0	0,0	100,0	0,0
Oleato E	EtOH	37	4	92	4	20,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		38	15	70	15	19,5	3,0	3,0	16,5	0,0	0,0	100,0	0,0
		39	30	40	30	20,0	6,0	6,0	14,0	0,0	0,0	100,0	0,0
n-Hex	MetOH	40	2,5	95	2,5	23,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
		41	10	80	10	28,0	2,8	2,0	26,0	0,0	28,6	71,4	0,0
		42	30	40	30	27,0	8,1	5,5	21,0	0,5	32,9	67,9	1,9

Deve-se entender por “biodiesel S” o biodiesel sintético, por “oleato M” o oleato de metila, por “oleato E” o oleato de etila e por “n-Hex” o n-Hexadecano.