



MICROEMULSÕES COMBUSTÍVEIS: Uma leve abordagem no ensino de físico-química

Jefferson de Lima do Nascimento¹, Ana Luíza Reis Santos², Cássio da Silva Dias³

¹ Bolsista da Fundação de Apoio a Educação e ao Desenvolvimento Tecnológico do Maranhão

² Aluna do Instituto Federal do Maranhão – Campus Açailândia

³ Professor de Química (orientador) do Instituto Federal do Maranhão – Campus Açailândia. e-mail: cassiodias@ifma.edu.br

Resumo:

Nos últimos anos, uso de combustíveis oriundos da biomassa como substituto dos derivados de petróleo tem sido intensificado, pois, sabe-se que os combustíveis fósseis emitem maiores níveis de poluentes e que as suas reservas (petróleo) naturais, de fontes não-renováveis são limitadas. Desse modo os óleos vegetais surgem como principal alternativa de combustível para serem utilizados nos motores do ciclo diesel, porém, a sua utilização na forma in natura tem suas limitações, uma vez que, sua elevada viscosidade, pode onerar os custos de manutenção do motor, além de reduzir o seu tempo de vida útil. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo obter um biocombustível microemulsionado a base de óleo de fritura, álcool combustível e isobutanol. Sendo que na primeira etapa foi realizada a decantação e filtração a vácuo do óleo como etapas de pré-tratamento, posteriormente foi determinada a acidez do óleo para verificar a qualidade da matéria-prima. Antes dos ensaios de caracterização das microemulsões, construiu-se um diagrama de fases com os constituintes do sistema microemulsionado, a partir do qual foram escolhidos três sistemas, para os ensaios de caracterização do biocombustível. Os valores de acidez encontraram-se dentro dos limites da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), com viscosidades significativamente menores que a do óleo, mostrando assim a eficiência que as microemulsões têm de reduzir a viscosidade do óleo de fritura, desse modo atendendo as recomendações do órgão fiscalizador de combustível no Brasil. No intuito de apresentar o trabalho de pesquisa desenvolvido e melhorar a contextualização dos conteúdos abordados na disciplina de Físico-Química do ensino médio, fez-se uma leve abordagem das microemulsões nas aulas de dispersões.

Palavras-chave: Microemulsões combustíveis, físico-química, dispersões.

1. INTRODUÇÃO

O uso de derivados da biomassa tem sido uma das principais alternativas para substituição dos combustíveis derivados do petróleo. De acordo com vários resultados expostos na literatura científica, uma das vantagens dos biocombustíveis é a significativa diminuição da carga poluente lançada na atmosfera (MAZIERO et al., 2006; LIF e HOLMBERG, 2006).

Houve tentativas de utilização de óleos vegetais na substituição do óleo diesel, entretanto, os melhores resultados na utilização de óleo vegetal (triglicerídeos) são obtidos quando suas moléculas são transesterificadas, resultando em uma mistura de monoésteres denominada de biodiesel (AGARWAL et al., 2008). Outro meio de provocar uma significativa redução na viscosidade do óleo vegetal é através da preparação de emulsões a partir de um álcool de cadeia curta estabilizada por um tensoativo, que dependendo do tamanho das gotículas formadoras do sistema final, podem ser denominadas de microemulsões (DANTAS et al., 2001; LIF et al., 2010).

De acordo com a literatura científica, as microemulsões são sistemas transparentes, termodinamicamente estáveis e apresentam partículas de tamanho menor que 1,0 μm , vide Tabela 1 (CUNHA JÚNIOR, 2003; OLIVEIRA et al., 2004).



Tabela 1. Classificações das emulsões de acordo o tamanho das gotículas

Tamanho (μm)	Denominação	Aspecto
2 - 20	Macroemulsão	Branca leitosa
0,1 - 0,3	Nanoemulsão	Branca azulada
<0,1	Microemulsão	Translúcida
0,01	Soluções micelares	Transparentes
0,001	Soluções moleculares	Transparentes

Fonte: (LEITE, 2009)

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de microemulsões do óleo de fritura e a partir de então realizar os ensaios físico-químicos das microemulsões recomendados pelo órgão fiscalizador de combustível no Brasil (ANP), no intuito de avaliar a viabilidade do emprego do óleo de fritura na obtenção de sistemas microemulsionados para fins combustíveis, além de fazer uma abordagem dessa temática no ensino de físico-química, para os alunos de ensino médio.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Primeiramente fez-se a coleta do óleo de fritura, posteriormente esperou-se a decantação do óleo e realizou-se a filtração a vácuo. Antes dos ensaios de caracterização com o óleo de fritura, conservou-se este numa estufa por um período de quatro horas a temperatura de 110 °C para retirada de umidade. Os ensaios de caracterização realizados com o óleo foram: massa específica, índice de acidez, índice de saponificação e viscosidade cinemática.

Para obtenção das microemulsões, construiu-se um diagrama de fases, a partir da titulação com isobutanol da emulsão do óleo de fritura com etanol combustível.

Os valores das massas e volumes dos reagentes utilizados para obtenção das microemulsões, foram transformados em frações mássicas, utilizando suas massas específicas e usando as Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

Fração mássica da fase oleosa:

$$X_o = m_o / (m_o + m_e + m_i) \quad [\text{Eq. 01}]$$

Fração mássica do etanol combustível:

$$X_e = m_e / (m_o + m_e + m_i) \quad [\text{Eq. 02}]$$

Fração mássica do tensoativo:

$$X_i = m_i / (m_o + m_e + m_i) \quad [\text{Eq. 03}]$$

Os valores obtidos em frações mássicas foram utilizados para obtenção de um gráfico que representa o diagrama de fases pseudoternário. Dentro da região de microemulsão do diagrama de fases foram selecionados três sistemas microemulsionados, para realização dos ensaios físico-químicos de caracterização (índice de acidez, viscosidade cinemática e ponto de fulgor), de acordo as normas recomendadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Com o objetivo de contextualizar as aulas de físico-química, apresentar o projeto executado no Instituto Federal do Maranhão Campus Açailândia e buscar facilitar o aprendizado dos alunos sobre nas aulas de físico-química, mencionou-se as microemulsões nas aulas sobre dispersões, as etapas de obtenção e suas vantagens nos aspectos ambientais e sociais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios com Óleo de Fritura

Os resultados dos ensaios físico-químicos realizados com o óleo de fritura são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Ensaios físico-químicos do óleo de fritura

Amostra	Índice de acidez (mg KOH/g)	Massa específica (kg . m ⁻³)	Índice de saponificação	Viscosidade Cinemática (mm ² . s ⁻²)
Óleo de fritura	1,0091	917	200,7	42,7496

O elevado índice de acidez do óleo de fritura é justificado pelo fato deste ser constituído de tri-ésteres que sofreram hidrólise, pela água absorvida dos alimentos durante a utilização do óleo, uma vez que este óleo foi utilizado em frituras. A elevada viscosidade do óleo de fritura mostra o quanto este parâmetro deve cair para ficar próxima a viscosidade do diesel (2,5 - 5,5 m².s⁻²) para ser usado nos motores do ciclo diesel.

3.1 Obtenção do Diagrama de Fases Pseudoternário

Para construção do diagrama de fases pseudoternário partiu-se de várias proporções dos constituintes, sendo inicialmente preparada a emulsão de óleo de fritura e etanol combustível, a qual foi titulada com o surfactante (isobutanol) até a homogeneização do sistema (obtenção das microemulsões). A Tabela 3 mostra a proporção entre os constituintes das microemulsões.

Tabela 3. Proporção dos componentes usados na obtenção do Diagrama de fases.

Amostras	Proporções entre os constituintes das microemulsões			(X _o)	(X _e)	(X _i)	(X _t)
	Óleo de Fritura (g)	Etanol Combustível (g)	Isobutanol (ml)				
A	0,0275	1,0032	0	0,0266	0,9733	0	0,9999
B	1,0032	0,0242	0	0,9763	0,0236	0	0,9999
01	0,9503	0,0547	0,50	0,6754	0,0388	0,2856	0,9998
02	0,9029	0,1020	0,40	0,6868	0,0754	0,2377	0,9999
03	0,8031	0,2030	0,70	0,5119	0,1294	0,3586	0,9999
04	0,7524	0,2514	0,90	0,4356	0,1455	0,4187	0,9998
05	0,7034	0,3008	1,00	0,3890	0,1663	0,4445	0,9998
06	0,6035	0,4015	1,20	0,3064	0,2038	0,4897	0,9999
07	0,5023	0,5012	1,50	0,2273	0,2268	0,5457	0,9998
08	0,4034	0,6036	1,50	0,1823	0,2727	0,5448	0,9998
09	0,3003	0,7018	1,60	0,1314	0,3066	0,5619	0,9999
10	0,2542	0,7528	1,50	0,1148	0,3402	0,5448	0,9998
11	0,2010	0,8012	1,50	0,0910	0,3628	0,5460	0,9998
12	0,1031	0,9033	1,90	0,0406	0,3565	0,6027	0,9998
13	0,0507	0,9511	1,50	0,0229	0,4308	0,5461	0,9998

X_o – fração mássica do óleo de fritura; X_e – fração mássica do etanol combustível;

X_i – fração mássica do isobutanol; X_t – fração mássica total.

No diagrama de fases, são observadas duas regiões distintas, uma homogênea que é considerada a região de microemulsão e outra heterogênea (Figura 1).

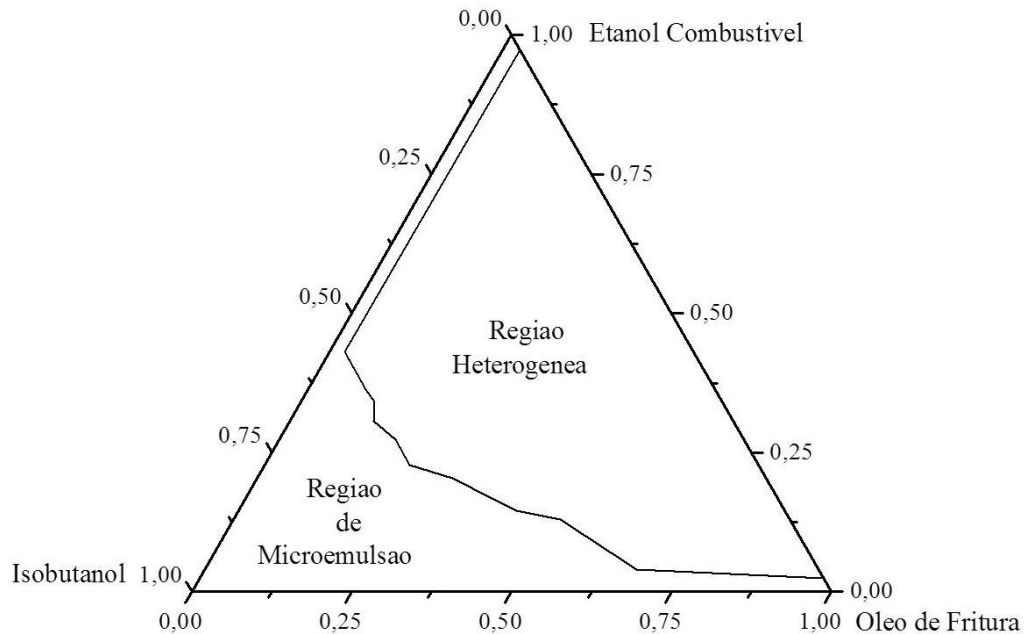


Figura 1. Diagrama de fases pseudoternário (óleo de fritura/ etanol combustível/ isobutanol)

Nesse diagrama pode ser observado que o tensoativo apresentou maior afinidade pela fase oleosa, ou seja, para maiores proporções de óleo de fritura são requeridas menores frações de isobutanol, que adicionado à mistura heterogênea age diminuindo a tensão interfacial que existe entre a fase oleosa e aquosa (etanol combustível), favorecendo a estabilização do sistema.

3.2 Caracterização Físico-Química das Microemulsões

No intuito de verificar quais dos sistemas apresentavam características próximas às do diesel, realizou-se realizados os ensaios de caracterização físico-química de acordo com a norma internacional “American Society for Testing and Materials” (ASTM), recomendados pela ANP (Resolução nº 07/2008 de 19. 03.2008), sendo estas: viscosidade (D 445), índice de acidez (D 664) e ponto de fulgor (ASTM D 93) (Tabela 4).

Tabela 4. Ensaios físico-químicos das microemulsões

Amostras	Porcentagem dos componentes (%)			Índice de acidez (mg KOH/g)	Viscosidade cinemática (mm ² . s ⁻²)	Ponto de fulgor a 40°C (°C)
	óleo	etanol	isobutanol			
ME ₁	56,28	9,88	33,82	0,4341	5,696	26
ME ₂	61,91	8,17	29,91	0,3350	9,748	26
ME ₃	50,66	12,31	37,02	0,5880	7,677	26

ME₁ – Microemulsão (amostra 1); ME₂ – Microemulsão (amostra 2); ME₃ – Microemulsão (amostra 3).



De acordo com os dados da Tabela 4, todos os sistemas microemulsionados apresentaram índice de acidez dentro dos limites da ANP (máx. 0,5 mg KOH/g). No que se referem aos ensaios de viscosidade o sistema ME₁ foi o que ficou dentro dos limites ANP (4,0 – 6,0 mm²/s²). Os valores de viscosidade bem próxima dos limites estabelecidos pelo órgão regulamentador evidencia a eficiência que os sistemas microemulsionados têm para reduzir a viscosidade do óleo residual de fritura. Todos os valores de ponto de fulgor foram de 26 °C, ficando entre, o ponto de fulgor do diesel (38°C) e do etanol (13°C). O baixo o ponto de fulgor das microemulsões em relação ao diesel é devido à presença do etanol na sua composição, que tem ponto de fulgor mais baixo que o diesel, desse modo, as ME requerem maiores cuidados no seu armazenamento e manuseio, porém, isso pode facilitar a partida do motor a frio.

Durante a abordagem desse trabalho nas aulas de físico-química observou-se, o grande interesse dos alunos no que tange ao entendimento sobre dispersões coloidais. Além do mais, percebeu-se a compreensão dos alunos dado a importância do trabalho executado, tendo em vista, ser um combustível de fonte renovável e menos poluente que os de origem fóssil, dentre outras vantagens nos aspectos ambientais e sociais. Portanto, acredita-se que a contextualização, ainda é um entrave que tem dificultado a assimilação dos conteúdos trabalhados em sala de aula, quando não se repassa conhecimento ao aluno sem mostrar aplicações no seu cotidiano.

6. CONCLUSÕES

Com o tratamento prévio do óleo de fritura é possível reaproveitá-lo na obtenção de biocombustíveis. A obtenção de emulsões empregando o óleo vegetal, um co-surfactante e um surfactante, é possível. Estes sistemas apresentam aspecto leitoso e são instáveis, necessitando de um surfactante para sua estabilidade termodinâmica e formar sistemas que dependendo do tamanho das gotículas formadoras do sistema final podem ser denominados de microemulsões.

A obtenção de microemulsões de óleo de fritura consegue-se reduzir eficientemente a viscosidade do óleo de fritura e o índice de acidez, deixando-as com características de biocombustíveis e atendendo, portanto, as especificações dos órgãos fiscalizadores.

Os sistemas microemulsionado de óleo de fritura, etanol combustível e isobutanol, constituem-se uma boa alternativa para substituição parcial do óleo diesel como combustível, além de ser um tema fácil compreensão no ensino de físico-química.

AGRADECIMENTOS

IFMA, CNPq e FUNCEMA

REFERÊNCIAS

ABOOFAZELI, R.; PATEL N.; THOMAS M.; LAWRENCE M. J. **Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. IV. Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water-lecithin-oil and cosurfactant.** The influence of oil. Int J. Pharm. v. 125. p. 107-116, 1995.

AGARWAL, D.; KUMAR, L.; AGARWAL, A. K. **Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine.** Renewable energy. v. 33 p. 1147–1156, 2008.

BOONME, P.; KRAUEL, K.; GRAF, A.; RADES, T. JUNYAPRASERT AND V. B. JUNYAPRASERT. **Characterization of Microemulsion Structures in the Pseudoternary Phase Diagram of Isopropyl Palmitate/Water/Brij 97:1-Butanol.** AAPS PharmSciTech. n° 45, 2006.

CONSTANTINIDES, P. P.; SCARLAT, J. P.; LANCASTER, C.; MARCELLO, J.; MARKS, G.; ELLENS, H.; SMITH, P. L. **Formulation and intestinal absorption enhancement evaluation of**



water-in-oil microemulsions incorporating medium-chain glycerides, pharmaceutical research, v. 11, n° 10, p. 1385-1390, 1994.

CUNHA JÚNIOR, A. S.; FIALHO, S. L.; CARNEIRO, L. B.; ORÉFICE, F. **Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica**. Arq Bras Oftalmol, v. 66, p. 385-391, 2003.

DANIELSSON I., LINDMAN B. **The definition of microemulsion**. Colloids Surf 1981; 3:391- 5.
DANTAS, N. C. D.; SILVA, A. C.; NETO, A. A. D. **New microemulsion systems using diesel and vegetable oils**. Fuel. v. 80. p. 75 – 81, 2001.

DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MOURA, M. C. P. A.; NETO, E. L. B.; FORTE, K. R.; LEITE, R. H. L. **Heavy metals extraction by microemulsions**. Water Research, n° 37. p. 2709–2717, 2003.
FANUN, M. **Conductivity, viscosity, NMR and diclofenac solubilization capacity studies of mixed nonionic surfactants microemulsions**. Journal of Molecular Liquids. v. 135, p. 5 – 13, 2007.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C., SILVA JÚNIOR, A. A. da; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. de. **Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos**, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 41, n. 03, p. 301-313, 2005.

FU, C.; ZHOU, H.; WU, H.; CHEN, J.; KUANG, Y. **Research on electrochemical properties of nonaqueous ionic liquid microemulsions**. Colloid Polym Science, v. 286, p. 1499–1504, 2008.

LEITE, M. F. Desenvolvimento e caracterização de microemulsões contendo extrato e óleo essencial de Baccharis dracunculifolia para enxaguatório bucal. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, p.166. Ribeirão Preto-SP, 2009.

LIF, A.; HOLMBERG, K. **Water-in-diesel emulsions and related systems**. Advances in Colloid and Interface Science, v.123, p. 231- 239, 2006.

LIF, A.; STARKA, M.; NYDÉNA, M.; HOLMBERG, K. **Fuel emulsions and microemulsions based on Fischer–Tropsch diesel**. Rev. Colloids and Surfaces A: v. 354. p. 91– 98, 2010.

LIM, T. H.; THAM, M. P.; LIU, Z.; HONG, L.; GUO, B. **Nano-structured proton exchange membranes molded by polymerizing bi-continuous microemulsion**. Journal of Membrane Science, v. 290, p. 146–152, 2007.

MAZIERO, J. V. G.; CORRÊA, I. M.; TRIELLI, M. A.; BERNARDI, J. A. D'AGOSTINI, M. F. Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol como combustível. Engenharia na Agricultura, v.14, n.4, p. 287-292, Viçosa-MG, 2006.

MENDONÇA, C. R. B. Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo em meios não-aquosos. Tese (Doutorado). 206 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2005.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. **Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos**. Quim. Nova, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. **Uses and applications of microemulsions**. Current Science, v. 80, n. 8, 25 APRIL 2001.



SCHULMAN, J. H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L. M. **Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy.** Journal of Physical Chemistry, v. 63, p. 1677-1680, 2002.

VANDAMME, TH. F. **Microemulsions as ocular drug delivery systems: recent developments and future challenges.** Progress in Retinal and Eye Research, v. 21, p. 15-34, 2002.

ZANIN, S. M. W.; MIGUEL, M. D; CHIMELLI, M.; DALMAZ, A. C. **Parâmetros físico-químicos no estudo da estabilidade das emulsões.** Rev. Visão Acadêmica v. 2. p. 47-58, Curitiba-PR, dez. 2001.