



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANA CAROLINA DE SOUZA

**USO ALTERNATIVO DE GLICERINA EM MISTURA COM
GASOLINA OU ETANOL EM MOTORES DE CICLO OTTO**

Londrina
2012

ANA CAROLINA DE SOUZA

**USO ALTERNATIVO DE GLICERINA EM MISTURA COM
GASOLINA OU ETANOL EM MOTORES DE CICLO OTTO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Química da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a Dra. Carmen L. B. Guedes

**Londrina
2012**

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S729u Souza, Ana Carolina de.

Uso alternativo de glicerina em mistura com gasolina ou etanol em motores de ciclo Otto / Ana Carolina de Souza. – Londrina, 2012.
89 f. : il.

Orientador: Carmem Luisa Barbosa Guedes.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.
Inclui bibliografia.

1. Química orgânica – Teses. 2. Combustíveis para motores – Teses. 3.
Resíduos como combustível – Teses. 4. Biocombustíveis – Teses. 5. Glicerina –
Teses. 6. Biodiesel – Teses. I. Guedes, Carmem Luisa Barbosa. II.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 547

ANA CAROLINA DE SOUZA

**USO ALTERNATIVO DE GLICERINA EM MISTURA COM
GASOLINA OU ETANOL EM MOTORES DE CICLO OTTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes
(orientadora)
Universidade Estadual de Londrina
(UEL)

Dr. Márcio Turra de Ávila
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
(Embrapa Soja)

Prof. Dr. João Carlos Alves
Universidade Estadual de Londrina
(UEL)

Londrina, 28 de fevereiro de 2012.

*Aos meus pais por me apoiarem em todas as minhas
decisões*

*À toda minha família por ser tudo que há de mais
importante em minha vida, em especial minha tia e minha
avó que sempre intercederam em suas orações por mim.*

À Deus por me guiar

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora pela oportunidade.

Ao professor Dr. João Carlos Alves por toda a ajuda para o desenvolvimento do trabalho.

Ao pesquisador Dr. Márcio Turra por me apresentar o projeto e contribuir com o início do trabalho.

Aos colegas de laboratório pelo apoio.

Ao técnico Giancarlo pela atenção e ajuda na coleta das amostras.

Às amigas de república pelo companheirismo e por sempre me ouvirem nos momentos difíceis.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Gostaria de agradecer também aos professores Dr. Dionísio Borsato, Dr. Eduardo Di Mauro e Dr. Wido Herwig Schreiner pelas contribuições.

*"Se você quer transformar o mundo,
experimente primeiro promover o seu
aperfeiçoamento pessoal e realizar
inovações no seu próprio interior."*

(Dalai-Lama)

SOUZA, Ana Carolina de. **Uso alternativo de glicerina em mistura com gasolina ou etanol em motores de Ciclo Otto**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2012.

RESUMO

O uso de biocombustíveis geralmente apresenta inúmeros benefícios, incluindo sustentabilidade, redução dos gases estufa, desenvolvimento regional, social e agrícola. Assim, o uso de biocombustíveis, como o biodiesel, é visto hoje como uma alternativa extremamente viável. O processo produtivo gera, em média, para cada tonelada (1000 kg) de biodiesel, 100 kg de glicerina. O grande receio é que o excesso de glicerina produzida, altamente poluidora, possa vir a ser descartada de maneira irresponsável no ambiente. O presente trabalho foi dividido em duas etapas distintas. A primeira compreende os testes físico-químicos com as misturas binárias gasolina/glicerina P.A., gasolina/glicerina loira, etanol/glicerina P.A. e etanol/glicerina loira, para verificar a possibilidade do uso destas em motores de ciclo Otto. Na etapa seguinte, foram analisados os resíduos recolhidos de motor (após 50 horas funcionando com AEHC/glicerina loira e funcionando apenas com AEHC e gasolina C). Todas as amostras de glicerina foram miscíveis em álcool combustível nas proporções de 1, 2 e 5 % v/v. Foi obtida uma mistura homogênea das misturas de 1% de glicerina com até 20% de AEAC em gasolina tipo A. O pH do AEHC ficou abaixo do mínimo recomendado pela ANP com a adição de glicerina loira, porém a adição de glicerina P.A. não modificou significativamente seu valor. As curvas de destilação da gasolina C e da mistura de gasolina C com glicerina foram semelhantes. As medidas de condutividade do AEHC e AEAC com glicerina loira e glicerina P.A. ficaram dentro da faixa dos valores permitidos pela ANP ($350 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$). No ensaio de corrosividade ao cobre, a mistura de gasolina com glicerina apresentou características típicas da gasolina comercial. Nos ensaios onde foram introduzidas ligas metálicas de cobre, alumínio e latão em soluções de AEHC com 2% glicerina P.A. e AEHC com 2% glicerina loira ficou evidente a corrosão provocada pela glicerina loira após 23 dias. Os espectros de XPS mostram os componentes do resíduo retirado da câmara de combustão, do pistão e da cuba do carburador do motor de ciclo Otto. Cloro e o sódio estão presentes na glicerina obtida no processo de obtenção do biodiesel, devido à lavagem da mesma com ácido clorídrico. O sódio é proveniente do resíduo de catalisador do processo de transesterificação, o metilato de sódio. Na análise usando absorção atômica por chama, confirmou-se a presença de cobre no resíduo encontrado no motor de ciclo Otto que foi alimentado com AEHC e 5% de glicerina loira. A maior dificuldade encontrada na utilização da glicerina loira se deve aos contaminantes presentes.

Palavras-chave: Glicerina. Resíduo. Motor de ciclo Otto. Biodiesel. Biocombustível.

SOUZA, Ana Carolina de. **Alternative use of glycerine in blends with gasoline or ethanol in Otto cycle engines**. 2012. Dissertation (Master's degree in chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2012.

ABSTRACT

The use of biofuels generally has numerous benefits, including sustainability, reduction of greenhouse gases, regional, social and agricultural developments. Thus, the use of biofuels such as biodiesel is seen as an extremely viable alternative. The production process generates on average, for every ton (1000 kg) of biodiesel, 100 kg of glycerin. The major problem is that great quantity of glycerin produced, highly polluting, might be irresponsibly discharged in the environment. This work was divided in two distinct stages. The first comprises the physicochemical tests with binary mixtures: gasoline / P.A. glycerin, gasoline/ blonde glycerin, ethanol / P.A. glycerin and ethanol / blonde glycerin, to verify the possibility of using these in Otto cycle engines. In the next step it was analyzed the collected deposit from engine (after running 50 hours with AEHC / blonde glycerin and working only with AEHC and gasoline C). All samples of glycerin were miscible in ethanol in the proportions of 1, 2 and 5% v / v. A homogeneous mixture was obtained, of mixtures of 1% glycerol with 20% of AEAC in gasoline A. The AEHC pH was below the minimum recommended by the ANP with the addition of blonde glycerin, but the addition of P.A. glycerin does not significantly modify its value. The curves of distillation of gasoline C and mixture of gasoline C with glycerin were similar. The conductivity measurements of the AEHC and AEAC with blonde glycerin and P.A. glycerin were within the range of values allowed by the ANP ($350 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$). In copper corrosiveness test the mixture showed typical features of commercial gasoline. In the tests which were introduced metal alloys of copper, aluminum and brass in solutions containing AEHC with 2% P.A. glycerin and AEHC with 2% blonde glycerin was evident corrosion caused by the glycerin blonde after 23 days. The XPS spectra show the components of the deposit removed from the combustion chamber, the piston and the float chamber of carburetor of Otto cycle engine. Chlorine and sodium are present in the glycerin obtained in the biodiesel process, due to washing with hydrochloric acid. Sodium comes from the catalyst residue of transesterification process, sodium methylate. Analysis using flame atomic absorption confirmed the presence of copper in the residue found in the Otto cycle engine that was fed with AEHC and 5% blonde glycerin. The difficulty encountered in the use of blonde glycerin is due to its contaminants.

Key-words: Glycerin. Residue. Otto cycle engine. Biodiesel. Biofuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de produção de biodiesel metílico via transesterificação (BENAZZI, 2005)	17
Figura 2 - Partes principais de uma máquina térmica à combustão interna.....	28
Figura 3 - Corte de um motor do tipo Otto (BOSCH, 1988)	29
Figura 4 - Diagrama esquemático dos processos inerentes a FAES (LYRA, 2008).....	33
Figura 5 - Diagrama de um espectrômetro de absorção atômica (SKOOG et al., 2002).....	34
Figura 6 - Esquema geral para a espectrometria de superfícies (SKOOG et al., 2002).....	35
Figura 7 - Representação esquemática da condição de ressonância e seu respectivo espectro eletrônico.....	40
Figura 8 - Resíduo da câmara e pistão de motor que funcionou com gasolina C sem glicerina	49
Figura 9 - (a) Resíduo da câmara e pistão de motor que funcionou com AEHC sem glicerina (b)Resíduo da câmara e pistão de motor que funcionou com AEHC/ 5%glicerina loira, (c) Resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com AEHC sem glicerina, (d) Resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com AEHC/ 5% glicerina loira.....	49
Figura 10 - Curvas de destilação da gasolina C e da gasolina em mistura com diferentes proporções de AEAC e glicerina	55
Figura 11 - Primeiro dia de Imersão de metais em misturas de: (a) AEHC/glicerina P.A. 2% (v/v) e (b) AEHC/glicerina loira 2% (v/v)	59
Figura 12 - Vigésimo terceiro dia de imersão de metais em misturas de: (a) AEHC/glicerina P.A. 2% (v/v) e (b) AEHC/glicerina loira 2% (v/v).....	59
Figura 13 - Espectro de RPE dos resíduos no motor de ciclo Otto (câmara e pistão) após 50 horas de operação com AEHC e 5 % de glicerina loira.....	61
Figura 14 - Espectro de RPE do resíduo no motor de ciclo Otto (cuba do carburador) após 50 horas de operação com AEHC e 5 % de glicerina loira.....	62
Figura 15 - Espectros de infravermelho do resíduo da cuba do motor que funcionou com AEHC/glicerina	63

Figura 16 - Espectro de XPS para o resíduo recolhido na câmara e pistão do motor de ciclo Otto funcionando durante 50 horas com a AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira.....	65
Figura 17 - Espectro do XPS para o resíduo na cuba do motor ciclo Otto que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira.....	66
Figura 18 - Espectro obtido por EDS para amostra de resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira.....	67
Figura 19 - Micrografia obtida por MEV e mapa elementar do resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira; (a) Micrografia, (b) Zinco, (c) Sódio, (d) Alumínio, (e) Silício, (f) Fósforo e (g) Cloro.....	68
Figura 20 - Micrografia obtida por MEV e mapa elementar do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com gasolina tipo C; (a) Micrografia, (b) Silício, (c) Potássio, (d) Alumínio, (e) Zinco, (f) Ferro e (g) Chumbo.....	68
Figura 21 - Espectro obtido por EDS para amostra de resíduo da cuba do motor que funcionou com gasolina tipo C.....	70
Figura 22 - Comparação entre a concentração de metais em resíduos do motor operando com AEHC contendo 5% de glicerina loira	73
Figura 23 - Comparação entre a concentração dos metais nos resíduos da câmara e pistão e na cuba do carburador do motor que funcionou com AEHC.....	74
Figura 24 - Comparação entre o resíduo, da câmara e pistão, de motores que funcionaram com AEHC e com gasolina C	75
Figura 25 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (câmara e pistão) que funcionou com AEHC/glicerina.....	85
Figura 26 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (câmara e pistão) que funcionou com AEHC	86
Figura 27 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (cuba do carburador) que funcionou com gasolina.....	86
Figura 28 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (câmara e pistão) que funcionou com gasolina.....	87
Figura 29 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (cuba do carburador) que funcionou com AEHC	87

- Figura 30** - Espectro obtido por EDS para amostra do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira 88
- Figura 31** - Micrografia obtida por MEV e mapa elementar do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira; (a)Micrografia, (b) Zinco, (c) Sódio, (d) Alumínio, (e) Silício (f) Fósforo e (g) Cloro 88
- Figura 32** - Espectro obtido por EDS para amostra de resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou com AEHC 89
- Figura 33** - Micrografia obtida por MEV e mapa elementar do resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou com AEHC; (a) Micrografia, (b) Silício, (c) Fósforo, (d) Alumínio, (e) Zinco, (f) Ferro e (g) 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações para o glicerol	18
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do glicerol	25
Tabela 3 - Regiões Espectrais do Infravermelho	38
Tabela 4 - Principais aplicações da espectrometria no infravermelho.....	38
Tabela 5 - Porcentagens de glicerina em mistura com AEHC e AEAC.....	43
Tabela 6 - Porcentagens de glicerina em mistura com gasolina.....	44
Tabela 7 - Misturas de gasolina, AEAC e glicerina para o ensaio de destilação	47
Tabela 8 - Especificações técnicas da parte mecânica do motor	48
Tabela 9 - Especificações técnicas da parte elétrica do gerador.....	49
Tabela 10 - Miscibilidade da glicerina P.A. e glicerina loira com álcool combustível.....	53
Tabela 11 - Miscibilidade da glicerina P.A. e glicerina loira com a gasolina	54
Tabela 12 - Temperatura, porcentagem de destilado e resíduo da destilação das amostras de gasolina tipo C e misturas de glicerina com gasolina.....	56
Tabela 13 - Medidas de condutividade elétrica a partir das misturas de glicerina P.A. e glicerina loira com AEHC e AEAC.	57
Tabela 14 - Medidas de pH a partir das misturas de glicerina P.A. e glicerina loira com AEHC.	58
Tabela 15 - Faixas características de absorção do resíduo do motor no infravermelho	63
Tabela 16 - Porcentagem relativa dos elementos, detectados por XPS na superfície do resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira	65
Tabela 17 - Porcentagem relativa dos elementos, detectados por XPS, na superfície do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira	66
Tabela 18 - Elementos químicos detectados nas amostras de resíduo, através da técnica de microanálise por microscopia eletrônica de varredura, e suas porcentagens relativas	69
Tabela 19 - Energia de emissão de raios-X dos elementos (keV)	71
Tabela 20 - Energia emissão de raios-X dos elementos (keV) do resíduo de motor de ciclo Otto	71
Tabela 21 - Concentrações em mg.Kg ⁻¹ de metais no resíduo de motor de ciclo Otto operando com AEHC contendo 5% de glicerina loira	72
Tabela 22 - Concentrações em mg.Kg ⁻¹ de metais nas amostras de resíduo do motor de ciclo Otto que funcionou com AEHC e Gasolina C.....	73
Tabela 23 - Principais fontes de metais nos resíduos	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°A	Angstrom
μS/m	Micro siemens por metro
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEAC	Álcool etílico anidro combustível
AEHC	Álcool etílico hidratado combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	Butil-hidroxi-tolueno
CDI	Ignição por Descarga Capacitiva
CPS	Centipoises
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
eV	Elétrons-volt
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
FAES	Flame Atomic Emission Spectrometry
HP	Horse-power - <i>HP</i> ou cavalo-de-força
Hz	Hertz
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	Infravermelho
J/g	Joule por grama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mmHg	Milímetro de mercúrio
mS/m	Mili siemens por metro
N/m	Newton por metro
P.A.	Para análise
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
U.S.P.	<i>U.S. Pharmacopeia</i>
W/(m.K)	Watts por metro kelvin
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
ZAMAC	Liga de Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS	20
2.1.1 Gasolina Automotiva.....	20
2.1.1.1 Aditivos	21
2.1.1.2 Corrosão pela gasolina	22
2.1.2 Etanol Combustível	23
2.1.2.1 Corrosão pelo etanol.....	24
2.1.3 Glicerina	24
2.1.3.1 Aditivos	26
2.1.3.2 Corrosão pelo biodiesel	26
2.1.4 Miscibilidade de Misturas Binárias	27
2.2 MOTORES DE CICLO OTTO	27
2.2.1 Resíduo no Motor.....	29
2.3 METAIS EM COMBUSTÍVEIS	30
2.3.1 Combustíveis Derivados de Petróleo.....	30
2.3.2 Etanol 30	
2.3.3 Biodiesel.....	31
2.4 MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS	31
2.4.1 Espectroscopia Atômica	32
2.4.1.1 Espectroscopia atômica ótica.....	32
2.4.1.1.1 <i>Espectrometria de emissão atômica com chama (FAES)</i>	32
2.4.1.1.2 <i>Espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)</i>	33
2.4.2 Espectroscopia Molecular.....	34
2.4.2.1 Espectroscopia fotoeletrônica de raios x	34
2.4.2.2 Microscopia eletrônica	35
2.4.2.3 Espectrometria no infravermelho	37
2.4.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	39
3 OBJETIVOS	41
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	41

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4 PARTE EXPERIMENTAL	42
4.1 MATERIAIS	42
4.2 MÉTODOS.....	43
4.2.1 Misturas binárias	43
4.2.2 Ensaio Físico-Químico	45
4.2.2.1 Destilação das misturas glicerina/gasolina.....	45
4.2.2.2 Determinação da condutividade elétrica das misturas glicerina/etanol.....	47
4.2.2.3 Determinação do pH das misturas glicerina/etanol	47
4.2.2.4 Teste de corrosividade ao cobre	48
4.2.2.5 Imersão de metais em misturas binárias.....	48
4.2.3 Análise do Resíduo Recolhido do Motor	48
4.2.3.1 Coleta dos resíduos de motor Otto	49
4.2.3.2 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	50
4.2.3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)	50
4.2.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raio-x (XPS)	50
4.2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	51
4.2.3.6 Espectroscopia de absorção atômica por chama.....	51
4.2.3.7 Espectrometria de emissão atômica por chama.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 MISCIBILIDADE DA GLICERINA EM MISTURAS BINÁRIAS.....	53
5.1.1 Álcool Combustível.....	53
5.1.2 Gasolina.....	54
5.2 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS	55
5.2.1 Destilação das Misturas de Glicerina/Gasolina C	55
5.2.2 Condutividade Elétrica das Misturas Etanol/Glicerina	56
5.2.3 Potencial Hidrogeniônico das Misturas Etanol/Glicerina	57
5.2.4 Corrosividade ao Cobre.....	58
5.2.5 Imersão de Peças Metálicas no Álcool Combustível com Glicerina.....	59
5.3 ANÁLISE DO RESÍDUO RECOLHIDO DO MOTOR CICLO OTTO.....	60
5.3.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	61

5.3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV)	62
5.3.3 Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS).....	64
5.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	67
5.3.5 Espectroscopia Atômica	72
6 CONCLUSÃO	77
6.1 PROPOSTAS FUTURAS.....	78
REFERÊNCIAS	79
ANEXOS	
Anexo I (Espectros do IV).....	85
Anexo II (Espectros e imagens do MEV).....	88

1 INTRODUÇÃO

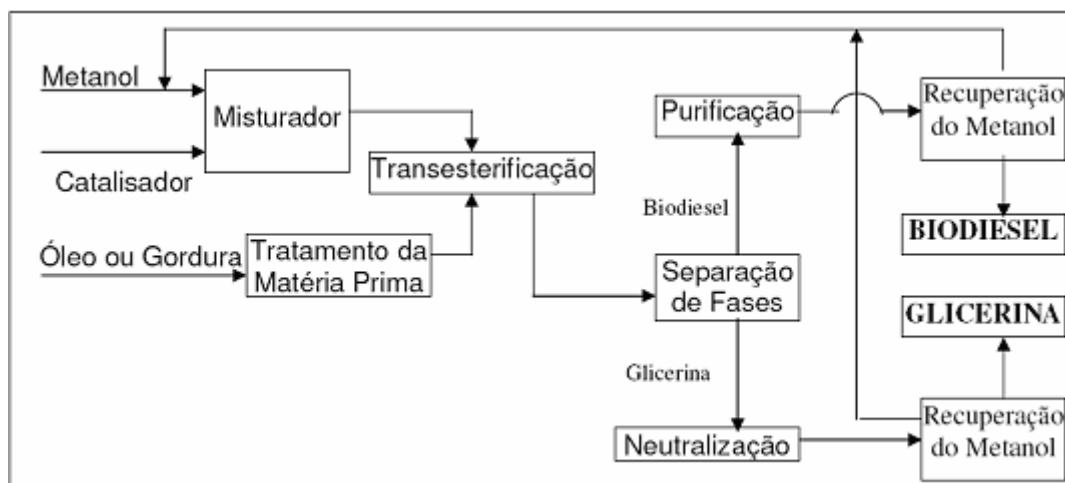
O início do século XX trouxe muitas mudanças para a indústria petrolífera, sendo que a massificação de veículos movidos por motor de combustão interna aumentou a demanda de combustíveis derivados de petróleo. Motores baseados no ciclo Otto começaram a utilizar frações de petróleo que vaporizam facilmente antes da mistura de ar e combustível ser comprimida e queimada (CONDE, 2007).

O transporte é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, uma vez que dependem da combustão de derivados do petróleo como gasolina e óleo diesel. De toda energia primária consumida no mundo em 1999, 43% veio do petróleo, e desta parcela, 58% destinou-se ao setor de transporte. Uma das alternativas mais prementes para minimizar este problema são os biocombustíveis. Por terem origem vegetal, eles beneficiam o ciclo do carbono na biosfera e, por isso, são considerados renováveis, já que o CO₂ emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto muito menor ao aquecimento do planeta, pois diminuem as emissões de CO₂ no balanço geral (MOTA et al., 2009).

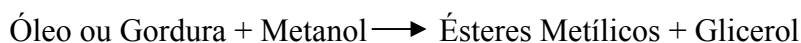
O uso em larga escala da energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica (LOBO et al., 2009). A utilização de biocombustíveis apresenta inúmeros benefícios, incluindo sustentabilidade, redução dos gases estufa, desenvolvimento regional, social e agrícola (DEMIRBAS, 2007). Assim, o uso de biocombustíveis, como o biodiesel, é visto hoje como uma alternativa extremamente viável. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva (MOTA et al., 2009). No intuito de reduzir o excesso de glicerina derivada do biodiesel, muitos estudos estão sendo realizados com esse material, usando-o de várias formas como queima em caldeiras, purificação, ração animal, entre outras.

A Figura 1 apresenta o esquema de um processo genérico de produção de biodiesel em rota metílica.

Figura 1 - Processo de produção de biodiesel metílico via transesterificação (BENZAZZI, 2005)



A reação de transesterificação pode ser representada pela seguinte equação química:



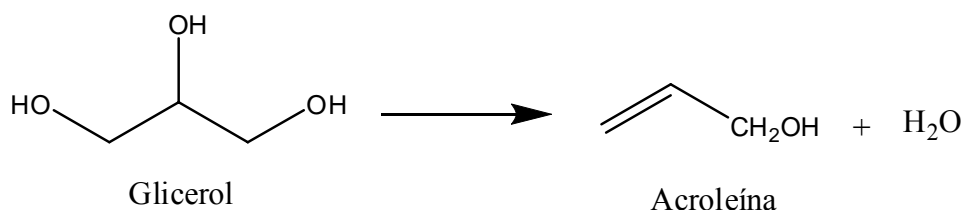
Ou,



A primeira equação química representa a reação de conversão, quando se utiliza o metanol como agente de transesterificação, obtendo-se como produtos, os ésteres metílicos que constituem o biodiesel e o glicerol (glicerina bruta). A segunda equação envolve o uso do etanol como agente de transesterificação, resultando como produto o biodiesel ora representado por ésteres etílicos e a glicerina bruta (PARENTE, 2004). Após a acidificação da glicerina bruta, obtém-se a chamada glicerina “loira”, que contém cerca de 80% de glicerol, traços de sais, água, sabão e álcool (COSTA, 2008).

Como representante da função álcool, a glicerina pode reagir para formar ésteres, éteres, haletos, sais, aminas, aldeídos e compostos insaturados, como a acroleína (2-propenal). A glicerina pode ainda se polimerizar e sofrer alguma decomposição a 204 °C, o que significa que a destilação à pressão atmosférica é impraticável. Industrialmente, utiliza-se a destilação a vácuo, numa temperatura de cerca de 80 °C (CASTELLÓ, 2009).

A queima da glicerina a partir de 180 °C pode causar a emissão de acroleína, uma substância tóxica para o ambiente (KARAOSMANOGLU et al., 1996). A acroleína ou propenal, de fórmula química C_3H_4O é um aldeído e pode ser produzido no motor quando este utiliza como combustível o óleo vegetal cru ou a glicerina.



O glicerol foi primeiramente descoberto em 1779 pelo químico e farmacêutico sueco Carl Wilhem Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, ele o batizou de "o doce princípio das gorduras" (MOTA et al., 2009). O glicerol ocorre de forma combinada em todas as gorduras e óleos, animais e vegetais. É raramente encontrado em estado livre, mas está frequentemente presente como triglicerídeos (KNOTHE et al., 2006).

As diferentes aplicações para o glicerol estão apresentadas na Tabela 1.

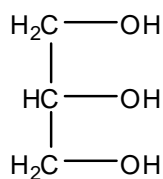
Tabela 1 - Aplicações para o glicerol

Aplicações	Consumo Global (%)
Cosmética/Detergente/Farmacêutica	28
Resinas	6
Alimentos e Bebidas	8
Poligliceróis	12
Tabaco	3
Filmes de Celulose	5
Ésteres	13
Papel	1
Revenda	14
Outros	10

Fonte: Benazzi (2005)

O termo “glicerol” aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo “glicerina” aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente contendo pelo menos 95% de glicerol (KNOTHE et al., 2006).

Os termos glicerina ou glicerol são usados alternadamente na literatura, mas seu nome oficial pela IUPAC é propano-1,2,3-triol. Sua fórmula estrutural pode ser representada por:



O glicerol tem três grupos hidroxílicos (OH-) hidrofílicos que são responsáveis por sua solubilidade em água (SANTOS, 2009).

As principais impurezas presentes na glicerina oriunda do biodiesel são os metais provenientes do catalisador, álcool e ácidos graxos. Estas impurezas dependem da natureza da oleaginosa e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel. Até recentemente, a produção comercial de glicerol era considerada uma medida precisa da atividade industrial, pelo fato deste participar de um grande número de processos industriais. No passado, tendia a aumentar em períodos de prosperidade e diminuir em épocas de recessão. Entretanto, o advento da indústria do biodiesel mudou a dinâmica do mercado porque o consumo de combustíveis à base de ésteres metílicos é comandado por fatores diferentes, tais como política agrícola e taxa de créditos, assim como os preços do petróleo (KNOTHE et al., 2006).

Por volta de 10% de todo produto resultante da fabricação do biodiesel será transformado em glicerina. O grande receio é que o excesso de glicerina produzida possa vir a ser descartada de maneira irresponsável no ambiente (COSTA, 2008). Estes indicativos mostram que, para a viabilização comercial do biodiesel, também deve haver o consumo deste volume extra de glicerina sendo esse o grande desafio para sua aplicação em larga escala, com o que pode-se agregar valor à sua cadeia produtiva (SANTOS, 2009).

Desta forma, propõe-se, através deste projeto, o estudo de misturas combustíveis miscíveis contendo glicerina/etanol e glicerina/gasolina, com a finalidade de usá-las na alimentação de motores de ciclo Otto, a fim de escoar a produção excedente deste co-produto.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS

Vários fatores (questões ambientais, de sustentabilidade energética, etc.) têm promovido a busca por combustíveis alternativos renováveis e menos poluentes que os derivados do petróleo. Neste contexto, o Brasil utiliza desde a década de 70, o etanol proveniente da cana-de-açúcar como combustível de veículos leves e, mais recentemente, estabeleceu o uso de biodiesel, um biocombustível originário de óleos vegetais ou gorduras animais, em motores de ciclo Diesel. O etanol, além de ser empregado na sua forma hidratada (AEHC - álcool etílico hidratado combustível), é adicionado à gasolina brasileira na forma de AEAC (álcool etílico anidro combustível) (AMBROZIN et al., 2009). O teor de álcool na gasolina varia, historicamente, entre 13 e 25% em volume (GUEDES et al., 2010). Além da sua incorporação à gasolina, estudos indicam que o seu uso em mistura com diesel é viável. Neste sentido, o biodiesel tem se configurado como importante alternativa ao uso do diesel (AMBROZIN et al., 2009).

A alta demanda de energia no mundo industrializado e no setor doméstico, bem como os problemas de poluição causados devido ao grande consumo de combustíveis derivados do petróleo, como a gasolina e o diesel, têm impulsionado a necessidade de desenvolver fontes de energia renováveis e que resultem em um menor impacto ambiental (MEHER et al., 2006).

Biocombustíveis, derivados de biomassa renovável, podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2010). Entre estes, destacam-se biomassa, o biogás, o álcool, os óleos vegetais e o biodiesel (AGARWAL, 2007).

2.1.1 Gasolina Automotiva

A gasolina automotiva é um combustível derivado do petróleo, de composição complexa, constituída basicamente por hidrocarbonetos saturados, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (BORSATO et al., 2009).

Os tipos de gasolina são atualmente especificados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), o que inclui cinco tipos de gasolina para automóveis, sendo: Tipo A, Tipo A *Premium*, Tipo C, Tipo C *Premium* e Tipo C *Podium* (MELLO, 2008).

A gasolina Tipo A é produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras antes da adição do etanol anidro. A gasolina Tipo A *Premium* é a gasolina que apresenta uma formulação especial. Ela é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, alquilada e reformada) e que fornecem ao produto maior resistência à detonação, do que aquela fornecida pela gasolina Tipo C comum. Esta gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras e constitui a base da gasolina C *Premium*, disponibilizada para os consumidores finais nos postos de revenda (NASCIMENTO, 2008; MELLO, 2008).

Gasolina Tipo C é a gasolina comum que se encontra disponível no mercado, sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina Tipo A (NASCIMENTO, 2008; MELLO, 2008).

As companhias distribuidoras adicionam a uma parte da gasolina Tipo A, comum ou *Premium*, além do álcool etílico, produtos (aditivos) que conferem à gasolina características especiais. Nesse caso, a gasolina comum passa a ser comercializada como gasolina aditivada. A gasolina *Premium*, quando aditivada continua a ser denominada como gasolina *Premium* (MELLO, 2008).

Podium é a gasolina de maior octanagem comercializada mundialmente e pode ser utilizada por qualquer veículo a gasolina ou flexfuel. Esta gasolina possibilita um total aproveitamento da potência projetada do motor, permitindo retomada de velocidade em menor tempo. Outro benefício da Podium é o seu baixíssimo teor de enxofre, reduzindo as emissões de poluentes e preservando o meio ambiente (PETROBRAS, 2012).

2.1.1.1 Aditivos

São misturados, na gasolina, aditivos para realçar algumas características de desempenho ou para fornecer as características não inerentes à mesma (GUIBET & FAURE-BIRCHEM, 1999). São estes: antioxidantes, anticorrosivos, desativadores de metais, demulsificadores, compostos antidetonantes, anticongelamento, corantes, detergentes/dispersantes (MELLO, 2008).

O álcool etílico anidro combustível (AEAC) é um dos aditivos da gasolina comercial, devido à sua propriedade antidetonante. Esta propriedade impede que a mistura ar/combustível se inflame antes do momento que a centelha salta da vela de ignição (ponto de ignição). O teor de AEAC na mistura carburante é competência do Ministério de Minas e Energia (GUEDES et al., 2010).

A adição de certas substâncias à gasolina pode elevar o seu índice de octanagem, pois aumenta sua resistência à explosão. Atualmente essas substâncias, conhecidas como antidetonantes, possuem uso universal, estando presentes em praticamente 100% das gasolinas comerciais. Os combustíveis para aviação não podem ser preparados sem esses aditivos (GONÇALO, 2004).

A gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos definidos de qualidade. Tais requisitos visam garantir que o produto apresente condições de satisfazer a todas as exigências técnicas dos motores ciclo Otto (MELLO, 2008).

2.1.1.2 Corrosão pela gasolina

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia (GENTIL, 2007). Esse processo espontâneo ocorre devido à diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo a reação desses materiais com substâncias não-metálicas (O_2 , H_2S , CO_2 , etc.) (AMBROZIN et al., 2009).

Os carros *flex* são equipados com sensores que detectam automaticamente o tipo de combustível e a composição das suas misturas, permitindo o ajuste automático do motor, sem qualquer prejuízo ao desempenho do veículo (DELGADO et al., 2007). A utilização dessa tecnologia requer cuidados em relação ao desenvolvimento e à escolha dos materiais utilizados, por exemplo, nos componentes do sistema de injeção eletrônica do combustível (ROVAI, 2005).

Foulkes *et al.* (1980) verificaram que a presença de água, sais e ar aumenta consideravelmente a corrosão ocasionada pela gasolina.

2.1.2 Etanol Combustível

O Programa Nacional do Álcool surgiu em 14 de novembro de 1975, como um arrojado esforço de libertação da dependência do petróleo. O Proálcool, como foi popularmente batizado, visava o desenvolvimento das técnicas e aperfeiçoamento dos insumos para a produção de álcool etílico. Na primeira etapa os esforços concentraram-se na produção de álcool etílico anidro para ser acrescentado à gasolina e isso ocorreu de 1975 a 1979. Os primeiros carros movidos totalmente a álcool etílico hidratado só começaram a circular em 1978, após modificações técnicas nos motores (ANDRADE et al., 2009).

O Proálcool fomentou o destino da cana para produção de combustível, tendo efeito positivo no aumento da competitividade do sistema como um todo. As escalas de produção e moagem de cana cresceram assim como ganhos importantes em produtividade foram atingidos. Em pouco tempo, o país criou uma ampla rede de distribuição de álcool hidratado, adaptou pioneiramente veículos e desenvolveu tecnologias para uso de álcool anidro como aditivo para combustíveis (PAOLIELLO, 2006).

O etanol, também denominado álcool etílico, álcool combustível ou simplesmente álcool, é produzido a partir da fermentação dos açúcares encontrados em vegetais, como cereais, milho, beterraba e cana-de-açúcar. A fermentação ocorre por meio da utilização de leveduras que são agentes biológicos e permitem a obtenção do etanol em baixas concentrações. A obtenção do etanol só é possível após a remoção do excesso de água por meio da destilação. Quando o teor alcoólico ultrapassa 96%, tem-se o que é denominado de álcool hidratado. Quando chega a 99,5%, tem-se o álcool anidro. Ambos são utilizados como combustíveis (MILANEZ et al., 2008).

Os automóveis que circulam no país usam dois tipos de etanol combustível: o hidratado, consumido em motores desenvolvidos para este fim, e o anidro, que é misturado à gasolina, sem prejuízo para os motores, em proporções variáveis. Desde julho de 2007, a partir da publicação da Portaria nº 143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, toda gasolina vendida no Brasil contém entre 13 e 25% de etanol combustível anidro. Em 2009, o consumo de AEHC ultrapassou o da gasolina. Para combater fraudes - tais como a adição de água ao etanol anidro para ser vendido como hidratado (mistura conhecida como “álcool molhado”), a ANP estabeleceu, por meio da Resolução nº 36/2005, a obrigatoriedade de adição de corante de cor laranja ao etanol anidro. Como o etanol hidratado é incolor, o corante denuncia se houver presença do anidro irregularmente misturado (ANP, 2011).

2.1.2.1 Corrosão pelo etanol

No início da sua utilização como combustível automotivo, vários estudos de compatibilidade de materiais foram realizados. Verificou-se que a qualidade do etanol é um aspecto de suma importância no seu efeito corrosivo, já que ele puro não ocasiona corrosão (HANSEN et al., 2005). Em geral, a corrosão ocasionada pelo álcool combustível está associada a algumas impurezas presentes no mesmo e ao uso de determinados aditivos (AMBROZIN et al., 2009).

Os resultados dos estudos por corrosão pelo etanol, indicaram o pH como um fator determinante, e os íons cloreto, sulfato, acetato e a água como as principais impurezas associadas ao processo corrosivo. A partir desses estudos, verificou-se a necessidade de substituição de vários materiais metálicos ou do seu recobrimento. Com a substituição e recobrimento de mais de 300 componentes de veículos leves, os problemas de corrosão foram reduzidos, especialmente os recobrimentos de zinco foram substituídos por cádmio (AMBROZIN et al., 2009).

O uso de inibidores de corrosão também foi proposto a fim de diminuir o problema de deterioração dos materiais associado à utilização de AEHC e misturas álcool-gasolina (AMBROZIN et al., 2009).

2.1.3 Glicerina

O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para produção de energia. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois é proveniente de fontes renováveis. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor (LOBO et al., 2009).

O desenvolvimento da produção de biodiesel no Brasil vitimou o mercado de glicerina. O excesso de oferta derrubou os preços do triálcool e forçou os produtores do subproduto do biodiesel a aceitarem propostas para esvaziarem seus tanques por meio de exportações. Felizmente, estão sendo desenvolvidos vários processos químicos e aplicações para absorver esses excedentes, valorizando-os. (FAIRBANKS, 2009).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do glicerol

Peso Molecular	92,09
Densidade (glicerol 100%) 25°C	1,262 Kg/m ³
Viscosidade 20°C	939 cps
Ponto de ebulição (101,3 KPa)	290°C
Ponto de fusão	18°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial 20°C	63,4 mN/m
Calor específico (glicerol 99,94%) 26°C	2,435 J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de formação	667,8 KJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

Fonte: Arruda et al. (2007)

Dentre as características físico-químicas do glicerol (Tabela 2), destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso, solúvel em água e etanol em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (LÓPES et al., 1999).

A glicerina pode ser vendida na sua forma bruta (glicerina natural) ou purificada. São comercializados dois tipos de glicerina natural. O primeiro apresenta 80% de glicerol, enquanto o segundo, de 88 a 91% de glicerol. Quanto à glicerina purificada, é classificada em glicerina técnica (99.5% de glicerol) ou glicerina farmacêutica (86% ou 99.5% de glicerol) (BENAZZI, 2005).

A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos (MOTA et al., 2009).

A partir de 1995, a crescente oferta de glicerol, produzido como sub-produto do biodiesel, fez baixar o seu preço, onde tornou-se necessário encontrar em novas saídas para a sua utilização. Como mencionado anteriormente, a glicerina produzida na reação de transesterificação encontra-se contaminada principalmente por mono e diglicerídeos, sabão, metanol, água e catalisador. Assim, a glicerina obtida na transesterificação pode sofrer apenas uma neutralização ácida e ser enviada para armazenamento. Contudo, se não existir escoamento para a glicerina tal qual ela é recuperada do processo de produção do biodiesel,

ou se não for economicamente atrativa a sua venda, pode ser necessário proceder à sua purificação (BENZAZZI, 2005).

2.1.3.1 Aditivos

Nota-se que uma atenção recente tem sido dada para os efeitos da oxidação causados pelo contato do biocombustível com o ar ambiente (autooxidação), reduzindo sua qualidade durante o armazenamento. Assim sendo, manter a qualidade do biodiesel e suas misturas com combustíveis destilados do petróleo durante o longo período de estocagem é um consenso entre produtores, fornecedores e usuários do combustível (FERRARI & SOUZA, 2009).

Os tratamentos com inibidores de oxidação são promissores, uma vez que facilitam a estocagem em tanques já existentes e permitem a manipulação dos combustíveis sem requerer melhoramentos ou nova estrutura. Antioxidantes como TBHQ ou BHT são conhecidos por retardarem efeitos de oxidação na viscosidade, acidez e índice de peróxido do biodiesel (DUNN, 2002). Segundo Tan & Che Man (2002), outros antioxidantes conhecidos por aumentarem a resistência à oxidação de óleos vegetais incluem ascorbil palmitato, tocoferóis, BHA e propil galato.

2.1.3.2 Corrosão pelo biodiesel

Alguns potenciais problemas oriundos da utilização de biodiesel puro nos sistemas automotivos referem-se a: entupimento de filtros; formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível; ruptura de anéis dos pistões; desgaste da bomba de combustível; corrosão de partes metálicas por ação de água, ácidos, etc. Em virtude do biodiesel ser relativamente inerte e imiscível com água, a sua corrosividade poderia ser considerada baixa. Entretanto, ele possui baixa estabilidade oxidativa e hidrolítica, que alteram o seu padrão de qualidade e aumentam a sua ação corrosiva (AMBROZIN et al., 2009).

O biodiesel que não passa pelo processo de lavagem, em tese poderia provocar a oxidação dos reservatórios de aço inoxidável, devido à presença do catalisador e/ou pela água ou microorganismos no biodiesel (FERRARI et al., 2005; KNOTHE, 2007).

Os resultados obtidos até o momento indicam que aços inoxidáveis e alumínio são materiais compatíveis com biodiesel, enquanto que bronze, latão, cobre,

chumbo, estanho, zinco, ferro e níquel são incompatíveis, diminuindo a estabilidade do biodiesel e aumentando o seu poder corrosivo. Além disso, determinou-se que a corrosividade do biodiesel está associada com o seu grau de insaturação e com a quantidade de metanol e água presentes, podendo também estar relacionada com sua degradação microbiana (AMBROZIN et al., 2009).

2.1.4 Miscibilidade de Misturas Binárias

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico (SMITH et al., 2000).

A solubilidade entre líquidos é chamada de miscibilidade. Líquidos que se misturam entre si são chamados de miscíveis. Geralmente, líquidos miscíveis têm estruturas moleculares semelhantes, como exemplo da água e o álcool etílico. Ambos possuem moléculas polares que se atraem mutuamente, pois são capazes de formarem pontes de hidrogênio entre si. Portanto, estes dois líquidos se misturam rapidamente e são miscíveis. Por outro lado, a água e a gasolina são imiscíveis, pois possuem estruturas muito diferentes; a gasolina é apolar e, portanto, não se mistura com a água, que é polar (UCKO, 1992).

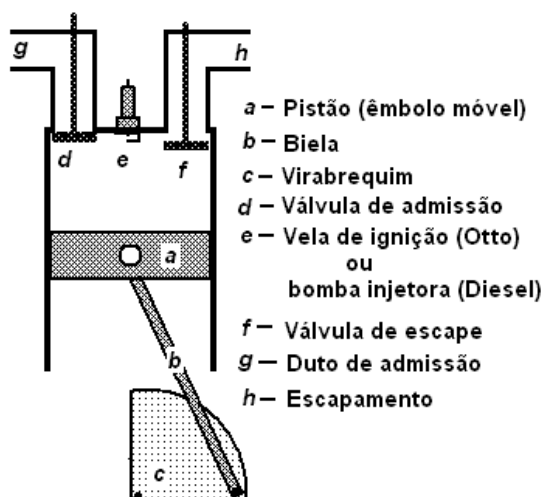
Os líquidos imiscíveis se dispõem em camadas de acordo com sua densidade. As substâncias de menor densidade se dispõem em camadas sobre as substâncias mais densas. Este fato pode ser observado em óleos bifásicos e trifásicos. O óleo mais denso se deposita em uma camada no fundo, enquanto que o menos denso forma uma camada superficial, e caso exista uma substância com densidade intermediária em relação às outras duas existentes no sistema, esta forma uma camada no entremeio (UCKO, 1992).

2.2 MOTORES DE CICLO OTTO

Há pouco mais de um século o motor de combustão interna vem sendo utilizado como máquina motriz. Em uma máquina de combustão externa, os produtos da combustão da mistura ar-combustível transmitem calor a outro fluido que toma a si a tarefa de produzir trabalho. Na máquina de combustão interna, os produtos da combustão são os próprios executores de trabalho. Em virtude desta simplificação e do aumento do rendimento decorrente, o motor de combustão interna é uma das mais leves máquinas motrizes existentes,

justificando sua utilização tão frequente nos diversos meios de transporte (FERNANDEZ, 2006).

Figura 2 - Partes principais de uma máquina térmica à combustão interna



Fonte: Artomnov et al. (1976)

As máquinas à combustão interna do tipo Otto e Diesel são compostas de, no mínimo, um cilindro, contendo um êmbolo móvel (pistão) e diversas peças móveis. A Figura 2 é uma representação esquemática e simplificada das partes principais de uma máquina Otto (ou Diesel) (ARTOMNOV et al., 1976).

A maioria das máquinas de combustão interna utiliza um êmbolo dotado de movimento de vai e vem no interior de um cilindro, produzindo trabalho através de uma conectora (biela) e um eixo de manivelas. Em 1862, o físico francês Beau de Rochas formulou uma sequencia teórica de operações para que um motor de combustão interna funcionasse com o máximo de economia. A sequencia proposta, que está ilustrada na Figura 3 é descrita como (FERNANDEZ, 2006):

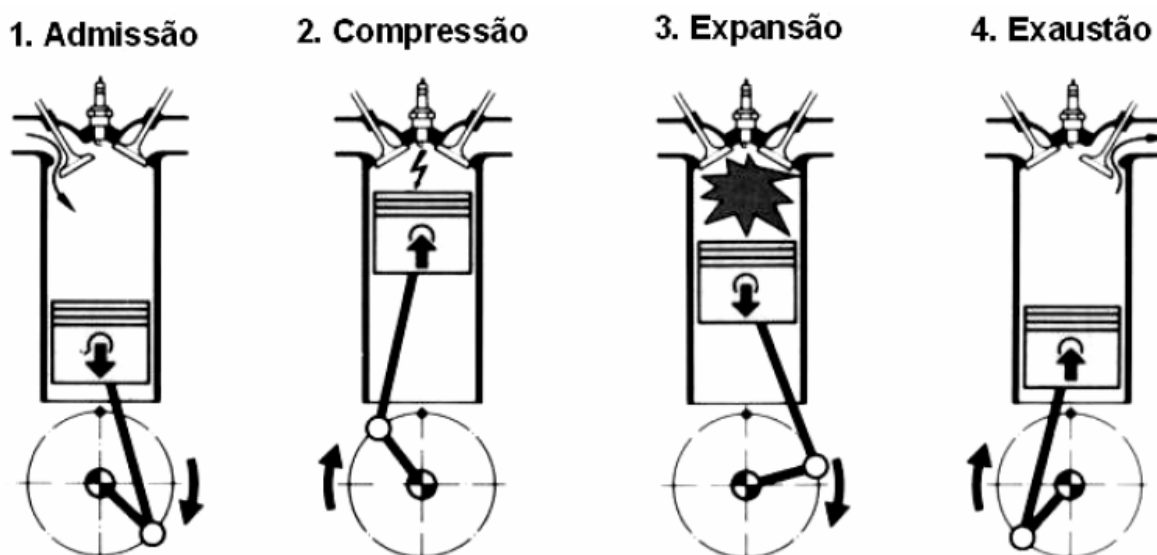
- Curso de aspiração (1º tempo), durante o qual a mistura combustível é aspirada para o interior do cilindro do motor, com a válvula de aspiração aberta.
- Curso de compressão (2º tempo), durante o qual a temperatura da mistura combustível é aumentada, estando as duas válvulas fechadas.
- Ignição e a consequente queima da mistura homogênea no fim do curso de compressão, aumentando consideravelmente a temperatura e a pressão

dos gases; o êmbolo, então, desce no curso de expansão (3º tempo), estando as duas válvulas fechadas.

- Curso de descarga (4º tempo), durante o qual o êmbolo expulsa de dentro do cilindro os gases resultantes da queima, estando aberta apenas a válvula de descarga.

Em 1876, Otto, engenheiro alemão, utilizando as ideias de Beau de Rochas, construiu um motor de combustão interna com ignição por centelha de quatro tempos, que obteve um grande sucesso técnico. Desde então, a sequência de operação proposta por Beau de Rochas passou a ser conhecida como ciclo de Otto ou simplesmente ciclo Otto (FERNANDEZ, 2006).

Figura 3 - Corte de um motor do tipo Otto (BOSCH, 1988)



2.2.1 Resíduo no Motor

As principais causas do resíduo no motor são: a alta temperatura que leva à oxidação do óleo; combustível de má qualidade; diluição do óleo por combustível e gases de combustão; óleo de baixa qualidade (recuperado) e não trocar o óleo do motor no tempo indicado pelo fabricante. O resíduo é formado por meio de reação de oxidação e o catalisador deste processo pode também ser o calor. Acima de 50°C, a cada 10°C, aproximadamente, de aumento na temperatura, dobra a oxidação, e isto resulta na polimerização do óleo, quando passa a ser chamado de borra (MELLO, 2008).

A formação de goma na gasolina é decorrente da polimerização de hidrocarbonetos insaturados do combustível pelo aquecimento, apresentando-se como material resinoso sólido ou semi-sólido que pode se converter em uma espécie de verniz, restringindo o fluxo de combustível. A presença desse material resinoso acarreta sérios problemas que diminuem o rendimento do motor (TEIXEIRA et al., 2007). Íons metálicos no etanol podem também promover a formação de gomas e sedimentos em motores que utilizam a mistura etanol-gasolina como combustível (GUEDES et al., 2010).

2.3 METAIS EM COMBUSTÍVEIS

2.3.1 Combustíveis Derivados de Petróleo

A presença de metais nos combustíveis automotivos pode ter diferentes origens. Metais como níquel e vanádio são constituintes naturais do petróleo, e, conseqüentemente, podem ser encontrados em todos os seus produtos derivados, mesmo que em concentrações muito baixas. Ferro e zinco são os principais materiais de construção para tanques de combustíveis, e, desta forma, eles podem ser transferidos para o combustível durante o transporte ou estocagem. Cobre pode ser introduzido durante os processos de destilação e refino. Outras espécies metálicas podem ser introduzidas nos combustíveis automotivos como aditivos para melhorarem características específicas. Aditivos combustíveis derivados de petróleo podem conter metais como alumínio, cálcio, cério, cromo, cobalto, cobre, lantânio, chumbo, lítio, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, prata, tálio, estanho, tungstênio, vanádio, zinco e zircônio (RAPOSO, 2010).

2.3.2 Etanol

No processo de combustão, tanto de combustíveis derivados de petróleo quanto de álcool etílico, ocorre a emissão de vários poluentes, partículas sólidas, metais pesados e produtos gasosos à base de enxofre e óxidos de nitrogênio, ocasionando efeitos comprovadamente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (OLIVEIRA et al., 2002).

Outro problema referente à presença de metais no álcool etílico é o denominado "envenenamento" de catalisadores em processos industriais, como na produção do eteno à partir deste álcool. Dentre os metais pesados, o zinco constitui um forte contaminante majoritário em matrizes alcoólicas, visto ser empregado nos processos

bioquímicos de produção do etanol. Adicionalmente, a contaminação deste metal pode ocorrer nas etapas de transporte e armazenamento (OLIVEIRA et al., 2002).

2.3.3 Biodiesel

Alguns metais podem ser incorporados no biodiesel durante o armazenamento e produção, passando a fazer parte da composição final do combustível. A presença de metais nos combustíveis é geralmente indesejável, uma vez que pode promover a decomposição do combustível e corrosão de partes do motor (KORN et al., 2007). Usualmente, cálcio e magnésio são provenientes da água de lavagem e sódio e potássio têm sua origem no catalisador (JESUS et al., 2008; LYRA et al., 2010).

A presença de elementos como o Na, K, Ca e Mg podem ocasionar a formação de sabões insolúveis e, conseqüentemente, a formação de depósitos nos filtros dos veículos, contribuindo com a corrosão de partes do motor (injetor, bomba de combustível, pistões, anéis, etc.) (JESUS et al., 2008; LYRA et al., 2010).

2.4 MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS

A espectrometria é o processo analítico-instrumental baseado nas propriedades de absorção, emissão e reflexão de energia eletromagnética em região específica do espectro (PAVIA et al., 1996; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

Os métodos espectrométricos abrangem um grupo de métodos analíticos baseados na espectroscopia atômica e molecular. Espectroscopia é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria. Os métodos espectrométricos mais amplamente utilizados fazem uso da radiação eletromagnética, que é um tipo de energia que toma diferentes formas, sendo a luz visível e o calor radiante as mais facilmente reconhecíveis. As manifestações menos óbvias incluem os raios gama e os raios X, bem como as radiações ultravioleta, micro-ondas e radiofrequência (SKOOG et al., 2002).

Há três tipos principais de métodos espectrométricos para a identificação de elementos presentes em amostras e para a determinação de suas concentrações: (1) espectrometria ótica, (2) espectrometria de massa e (3) espectrometria de raios X. Na espectrometria ótica, os elementos presentes em uma amostra são convertidos em átomos gasosos ou íons elementares por um processo chamado atomização. A absorção ultravioleta/visível, emissão ou fluorescência das espécies atômicas no vapor é, então,

medida. Na espectrometria atômica de massa, as amostras são também atomizadas, mas os átomos gasosos são convertidos em íons positivos (comumente de carga unitária) e separados com base em suas razões massa-carga. São obtidos, então, dados quantitativos pela contagem dos íons separados. Na espectrometria de raios X, não é necessária a atomização, pois, para a maioria dos elementos, os espectros de raios X são independentes de como eles estão quimicamente combinados em uma amostra. As medidas podem ser feitas com base na medida direta dos espectros de fluorescência, absorção ou emissão da amostra (SKOOG et al., 2002).

2.4.1 Espectroscopia Atômica

2.4.1.1 Espectroscopia atômica ótica

Métodos espectroscópicos óticos estão baseados em seis fenômenos: (1) absorção, (2) fluorescência, (3) fosforescência, (4) espalhamento, (5) emissão, (6) quimiluminescência. Embora os instrumentos para medida de cada um deles sejam diferentes em suas configurações, a maior parte de seus componentes básicos é bastante similar. Além disso, as propriedades necessárias a esses componentes são as mesmas, não importando se são aplicados à porção ultravioleta, visível ou infravermelho do espectro (SKOOG et al., 2002).

2.4.1.1.1 *Espectrometria de emissão atômica com chama (FAES)*

Entre os métodos analíticos destinados à caracterização de amostras, os mais simples são os de análise elementar. Eles são úteis em muitas áreas do conhecimento humano e são comumente aplicados na análise de amostras de importância em toxicologia, geologia, ciência forense, prospecção, saúde, nanotecnologia, ciência dos materiais, controle de processos industriais, processamento de semicondutores, manufatura automobilística e outros (HIEFTJE, 2000).

A espectrometria de emissão atômica com chama (Flame Atomic Emission Spectrometry - FAES) é uma técnica simples e de baixo custo, geralmente utilizada para determinação de Ca, K, Li e Na em diversos tipos de amostras (SOKOLNIKOVA et al., 2003; OKUMURA et al., 2004).

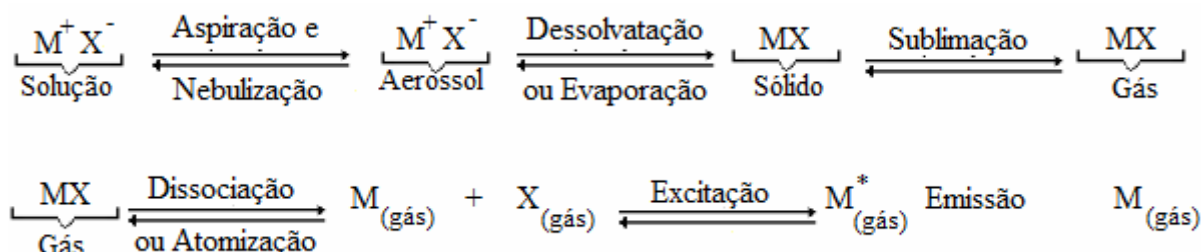
A amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os

elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico. Essa é a base da espectrometria de emissão atômica que, antigamente, era conhecida como fotometria de chama e é utilizada largamente em análises clínicas, controle de qualidade de alimentos, além de inúmeras outras aplicações, para averiguar a quantidade de íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como sódio, potássio, lítio e cálcio. (OKUMURA et al., 2004).

A FAES é a técnica mais usual para análise de amostras líquidas ou digeridas. A introdução da amostra é realizada através de um sistema de nebulização. Apresenta ainda uma boa sensibilidade, principalmente para determinação de metais alcalinos (LAJUNEN, 2004).

Para realizar a medida da intensidade da radiação emitida por um determinado analito, a amostra em solução deverá ser submetida às transformações físicas representadas diagramaticamente no Figura 4 (LYRA, 2008).

Figura 4 - Diagrama esquemático dos processos inerentes a FAES (LYRA, 2008)

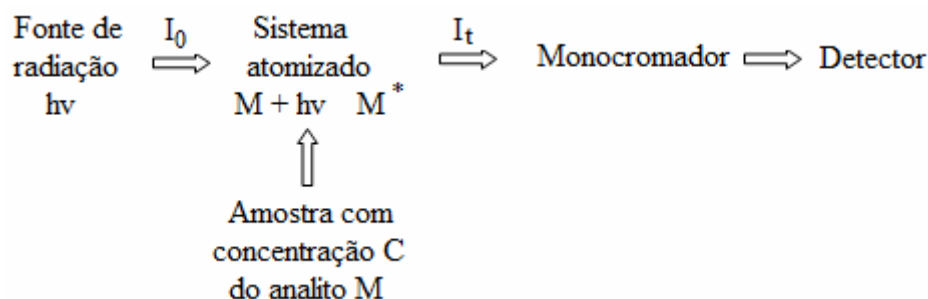


2.4.1.1.2 Espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica (Flame Atomic Absorption Spectrometry - FAAS) é hoje uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras. A técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral; a quantificação obedece, desta forma, aos princípios da lei de Beer (BORGES et al., 2005).

Em um atomizador de chama, uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, misturada com um combustível gasoso, e levada à chama onde ocorre a atomização. Na chama, ocorre um conjunto complexo de processos inter-relacionados. O primeiro é a dessolvatação, no qual o solvente evapora produzindo um aerossol molecular de partículas sólidas muito pequenas. A dissociação da maior parte dessas moléculas resulta em um gás atômico. Alguns desses átomos assim formados se ionizam gerando cátions e elétrons (SKOOG et al., 2002).

Figura 5 - Diagrama de um espectrômetro de absorção atômica (SKOOG et al., 2002)



A radiação de comprimento de onda característico do elemento em estudo é emitida através do vapor atômico. Os átomos do elemento absorvem alguma parte desta radiação. A quantidade de radiação absorvida por estes átomos é medida e usada para determinar a concentração do elemento na amostra em estudo (BOSS & FREDEEN, 1989; CSUROS & CSUROS, 2000).

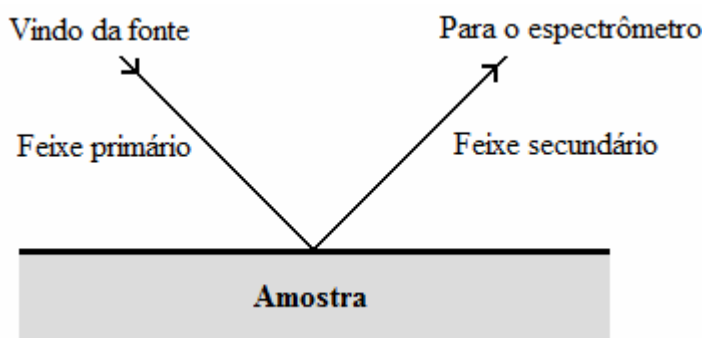
2.4.2 Espectroscopia Molecular

2.4.2.1 Espectroscopia fotoeletrônica de raios x

Em um exame espectroscópico de superfície, a amostra sólida é irradiada com um feixe primário constituído de fótons, elétrons, íons ou moléculas neutras. O impacto desse feixe sobre a superfície provoca a formação de um feixe secundário, também constituído de fótons, elétrons, moléculas ou íons da superfície do sólido. O tipo de partícula que constitui o feixe primário não é necessariamente o mesmo que a partícula do feixe secundário (SKOOG et al., 2002).

Na análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS), o feixe primário se constitui de fótons de raios X enquanto o feixe secundário são elétrons.

Figura 6 - Esquema geral para a espectrometria de superfícies (SKOOG et al., 2002)



Esse é o tipo mais comum de espectroscopia eletrônica em estudos de superfícies, baseado na irradiação da superfície da amostra com radiação de raios X monocromática. Essa técnica também é chamada de espectroscopia eletrônica para análise química (em inglês, ESCA – electron spectroscopy for chemical analysis). Devido ao pequeno poder de penetração dos elétrons, no entanto, esse método fornece informações sobre sólidos que estão restritas apenas a uma porção superficial com poucas camadas atômicas de espessura (20 a 50 \AA). Normalmente, a composição dessas camadas é significativamente diferente da composição média da amostra toda. De fato, as aplicações mais atuais e importantes da espectroscopia eletrônica estão na análise qualitativa de superfícies de sólidos. A análise quantitativa por espectroscopia de elétrons tem aplicações um tanto limitadas (SKOOG et al., 2002).

2.4.2.2 Microscopia eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente, da ordem de 3,0 nm, e à grande profundidade de foco, cerca de 300 vezes maior que a do melhor microscópio óptico, resultando em imagens com aparência tridimensional. Informações topográficas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, algo em torno de

50 eV, e informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando-se elétrons de alta energia. Além disso, o MEV possibilita a obtenção de informações químicas, em áreas da ordem de micrômetros, quando acessórios próprios são acoplados (KESTENBACH & BOTA FILHO, 1994; FLEWITT & WILD, 1994).

O EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e, assim, identificar em instantes qual mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual (CLARKE & EBERHADT, 2002).

Os fótons de raios-X de interesse em microanálise, geralmente, possuem energia na faixa de 0,185 keV (boro) a 15 keV, onde se encontram, pelo menos, uma linha útil das famílias K, L ou M para todos os elementos da tabela periódica. Além da emissão das linhas características, o espectro de raios-X apresenta um ruído de fundo contínuo, produzido por colisões inelásticas dos elétrons com os átomos da amostra. Este ruído de fundo, sempre presente, limita a detecção de sinais fracos característicos e, conseqüentemente, a habilidade de determinação de baixas concentrações de elementos (KESTENBACH & BOTA FILHO, 1994; FLEWITT & WILD, 1994).

Para melhorar a identificação de elementos desconhecidos é importante considerar a aparência das famílias K, L e M no espectro como função da posição de energia na faixa entre 0,7-10 keV. A altura aproximada dos picos fornece importantes informações na identificação do elemento. Por exemplo, a família K é formada por dois picos bastante definidos $K\alpha$ e $K\beta$. Quando estes picos estão bem definidos, a razão entre os picos $K\alpha$ e $K\beta$ é aproximadamente 10:1 e esta razão deve ficar bem evidenciada na identificação do elemento. Qualquer desvio desta relação deve ser observada atentamente, pois o elemento pode ter sido identificado erroneamente ou pode estar faltando algum elemento. Num espectro, todas as raias correspondentes a um elemento devem ser observadas no espectro (MALISKA, 2012).

A versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se à diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Essas interações podem ser divididas em duas classes (GOLDSTEIN et al., 1992):

- Espalhamento elástico: afeta a trajetória dos elétrons dentro da amostra sem, no entanto, alterar a energia cinética dos mesmos. É responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados.
- Espalhamento não elástico: compreende diferentes interações em que há perda de energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra, propiciando a geração de elétrons secundários, elétrons Auger, raios X e catodoluminescência.

2.4.2.3 Espectrometria no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que fornece informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas, baseando-se nas vibrações das moléculas. Quando uma radiação incide sobre um material, os campos elétrico e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema, produzindo uma perturbação por certo tempo. A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, considerando a absorção da radiação incidente por um átomo e/ou moléculas. Os espectros no infravermelho são obtidos incidindo uma radiação sobre a amostra e determinando a fração de radiação incidente absorvida. Para que haja absorção ou emissão de radiação de um sistema no infravermelho é necessário que aconteça uma variação periódica do dipolo elétrico. Durante o movimento vibracional de uma molécula, essa variação pode ocorrer (SOUZA, 2005).

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} . Do ponto de vista tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante; os limites aproximados de cada um são apresentados na Tabela 3 (SKOOG et al., 2002).

Tabela 3 - Regiões Espectrais do Infravermelho

Região	Região de Número de Onda, cm⁻¹
Próximo	12.800 – 4.000
Médio	4.000 – 200
Distante	200 – 10

Fonte: Skoog et al. (2002)

As aplicações mais importantes na região do infravermelho próximo ocorrem na análise quantitativa de materiais industriais e agrícolas e no controle de processos. Até o início dos anos 1980, a maioria dos instrumentos para a região do infravermelho médio era do tipo dispersivo, baseada em redes de difração. A partir daí, no entanto, houve uma mudança drástica nesses instrumentos, de modo que agora a maior parte deles são do tipo transformada de Fourier. O aparecimento de espectrômetros com transformada de Fourier relativamente baratos na última década aumentou notavelmente o número e o tipo de aplicações da radiação no infravermelho médio. Esse aumento surgiu como consequência do aumento de uma ordem de magnitude ou mais nas relações sinal-ruído e limites de detecção que podem ser obtidos com instrumentos interferométricos. No passado, a região espectral do infravermelho distante, embora potencialmente muito útil, teve seu uso limitado devido a dificuldades experimentais. As poucas fontes desse tipo de radiação são notoriamente fracas e são ainda mais atenuadas pela necessidade do uso de filtros de seleção de ordem que precisam ser usados para evitar que radiações de ordens superiores das redes atinjam o detector (SKOOG et al., 2002).

Tabela 4 - Principais aplicações da espectrometria no infravermelho

Região	Técnica	Tipo de Análise	Tipo de Amostra
IV próximo	Reflexão difusa	Quantitativa	Misturas sólidas ou líquidas
	Absorção	Quantitativa	Misturas gasosas
IV médio	Absorção	Qualitativa	Compostos puros sólidos, líquidos ou gasosos
	Absorção	Quantitativa	Misturas complexas
	Reflexão	Qualitativa	Compostos puros sólidos ou líquidos
	Emissão	Quantitativa	Amostras atmosféricas
	Absorção	Qualitativa	Espécies puras inorgânicas ou organometálicas
IV distante	Absorção	Qualitativa	Espécies puras inorgânicas ou organometálicas

Fonte: Skoog et al. (2002)

As frequências em que as moléculas vibram estão associadas intimamente aos movimentos dos átomos na molécula. Os átomos na molécula podem mover-se em relação aos demais átomos, variando os comprimentos das ligações ou movendo-se em relação ao plano. As frequências em que as moléculas vibram são denominadas frequências normais de vibração. As frequências ativas no infravermelho são as frequências normais de vibração associadas a mudança do momento de dipolo da molécula. Dois átomos de uma ligação podem vibrar movendo-se na intenção de aproximá-los e, a seguir, distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de vibração axial ou “stretching”. Estes movimentos causam absorção no infravermelho em altas frequências. Moléculas poliatômicas podem, também, realizar vibrações angulares ou “bending”, nas quais os ângulos de ligação aumentam e diminuem periodicamente; neste caso, absorvem baixas frequências (SOUZA, 2005).

A frequência em que a molécula vibra depende da massa de seus átomos e da força de suas ligações; uma molécula constituída de átomos leves unidos por ligações fortes tem frequência vibracional mais alta que uma constituída de átomos pesados unidos por ligações mais fracas. A primeira deverá absorver radiação de frequência mais alta que a última. Um espectro infravermelho pode ser usado para identificar as espécies presentes em uma amostra pelo exame de suas bandas de absorção características associadas a cada molécula (SOUZA, 2005).

2.4.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Todas as formas de espectroscopia são baseadas na determinação dos níveis de energia de moléculas, átomos ou núcleos. Elas podem ser caracterizadas por emissão, absorção ou radiação de energia com frequências específicas, que distinguem a matéria analisada (ASSENHEIM, 1966).

Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma espectroscopia de alta resolução, que consiste na absorção de energia de micro-onda pelo “spin” do elétron na presença de um campo magnético (IKEYA, 1993). Esta técnica é relevante somente a sistemas paramagnéticos, produzindo informações precisas e detalhadas, inacessíveis por outras técnicas (ORTON, 1968).

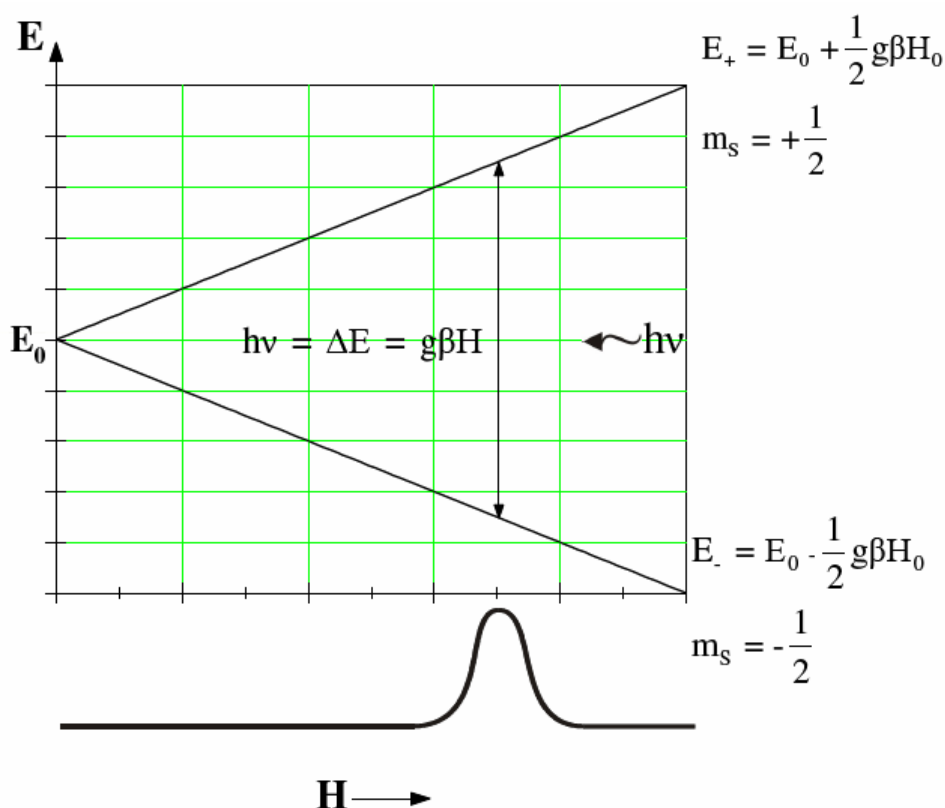
A concentração de radicais livres, elétrons desemparelhados e íons de metais paramagnéticos em uma amostra podem ser determinados a partir da intensidade do sinal de RPE. Este sinal, devido ao método usado na detecção, aparece no espectro sob a forma

matemática da derivada da curva da absorção e a concentração dos radicais livres presentes pode ser calculada através da área sob a curva resultante (LEAL et al., 2004).

Um sistema paramagnético se caracteriza por apresentar, na ausência de um campo magnético, degenerescência no seu estado fundamental. Com aplicação do campo magnético, essa degenerescência é removida. A amostra é, então, submetida a um campo eletromagnético oscilante cuja frequência é fixa, normalmente na faixa de micro-ondas. O campo magnético é variado até que a separação entre os níveis de energia cumpra a condição de ressonância: $h\nu = g\beta H$, onde ν é a frequência da micro-onda, h é a constante de Planck e β é o magnéton de Bohr. Tal condição determina o fator espectroscópico g da transição observada (EISBERG & RESNICK, 1979).

Se uma energia de micro-onda incide sobre um elétron desemparelhado com uma frequência igual à frequência de precessão do seu vetor momento magnético, esta excitará alguns elétrons do nível de energia mais baixo para o nível de energia mais elevado. Inicialmente, haverá mais elétrons no nível de energia mais baixo (isto é, paralelo ao campo) do que no nível superior (antiparalelo). A transição entre os níveis de energia só ocorrerá quando a condição de ressonância for satisfeita, Figura 7 (INGRAM, 1955).

Figura 7 - Representação esquemática da condição de ressonância e seu respectivo espectro eletrônico



Fonte: Alger (1968)

O fator g é o coeficiente do momento magnético para o momento angular, expresso em unidades adimensionais (POOLE, 1967).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a estabilidade de emulsões de glicerina/gasolina comum e glicerina/AEHC (álcool etílico hidratado combustível) para uso em motores de ciclo Otto, assim como a formação de resíduos da combustão.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a miscibilidade das misturas de glicerina (P.A. e loira) com a gasolina (A e C) e de glicerina (P.A. e loira) com o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e álcool etílico anidro combustível (AEAC).

Realizar testes físico-químicos com as misturas binárias citadas anteriormente.

Analisar, através de técnicas espectroscópicas, os resíduos recolhido dos motores de ciclo Otto que operaram com as misturas de glicerina loira/AEHC e os resíduos recolhidos de motores de ciclo Otto que operaram somente com AEHC ou gasolina C.

4 PARTE EXPERIMENTAL

A primeira parte dos experimentos compreende os testes físico-químicos com as seguintes misturas binárias: gasolina/glicerina P.A., gasolina/glicerina loira, etanol/glicerina P.A. e etanol/glicerina loira.

Na segunda parte dos experimentos foram analisados resíduos recolhidos de motores funcionando 50 horas com AEHC/glicerina loira, AEHC e gasolina C por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), espectroscopia fotoelétrica de raio-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e espectrometria de emissão atômica com chama (FAES).

4.1 MATERIAIS

Um pequeno grupo gerador, dotado de motor monocilíndrico do ciclo Otto foi utilizado para os ensaios com as misturas.

O etanol hidratado e a gasolina comum tipo A foram obtidos pela empresa Ipiranga, localizada na cidade de Londrina, PR, no mês de abril de 2010. O etanol anidro da usina Nova América, da cidade de Tarumã, SP. A gasolina tipo C do posto BR localizado no Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR), na cidade de Londrina (gasolina comercial com 25% de álcool anidro).

A glicerina P.A. (glicerina bi-destilada grau U.S.P) foi fabricada por Essencial e distribuída por LabSynth Produtos para Laboratórios Ltda. A glicerina loira da fábrica de biodiesel de Rolândia - PR, BIOPAR. A matéria-prima utilizada na produção desse foi uma mistura de gordura de frango, sebo bovino e óleo de soja, e o catalisador usado foi o metilato de sódio. Também foi empregada no experimento a glicerina da empresa GRANOL fábrica de Anápolis, GO, em que a matéria-prima utilizada para produção do biodiesel foi o óleo de soja e o catalisador, o hidróxido de sódio.

O ácido nítrico P.A. foi fabricado por LabSynth e o ácido sulfúrico P.A. por F. Maia Indústria e Comércio Ltda. O peróxido de hidrogênio P.A. 130 volumes foi obtida da empresa Nuclear.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Misturas binárias

Os testes de miscibilidade foram realizados para os seguintes combustíveis: álcool etílico anidro combustível (AEAC), álcool etílico hidratado combustível (AEHC), gasolina tipo comercial com 25% AEAC, gasolina A com 20% AEAC e gasolina A com 15% AEAC.

As misturas de etanol/glicerina e gasolina/glicerina foram inicialmente analisadas quanto à miscibilidade nas proporções de 1, 2 e 5% v/v de glicerina loira, e glicerina P.A., conforme as Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 -Porcentagens de glicerina em mistura com AEHC e AEAC

Combustível	Glicerina P.A. (% v/v)	Glicerina Loira (% v/v)
AEHC	1	--
AEHC	2	--
AEHC	5	--
AEHC	--	1
AEHC	--	2
AEHC	--	5
AEAC	1	--
AEAC	2	--
AEAC	5	--
AEAC	--	1
AEAC	--	2
AEAC	--	5

Tabela 6 - Porcentagens de glicerina em mistura com gasolina

Combustível	Glicerina P.A. (% v/v)	Glicerina Loira (% v/v)
Gasolina C (25% AEAC)	1	--
Gasolina C (25% AEAC)	2	--
Gasolina C (25% AEAC)	5	--
Gasolina C (25% AEAC)	--	1
Gasolina C (25% AEAC)	--	2
Gasolina C (25% AEAC)	--	5
Gasolina A (20% AEAC)	1	--
Gasolina A (20% AEAC)	2	--
Gasolina A (20% AEAC)	5	--
Gasolina A (20% AEAC)	--	1
Gasolina A (20% AEAC)	--	2
Gasolina A (20% AEAC)	--	5
Gasolina A (15% AEAC)	1	--
Gasolina A (15% AEAC)	2	--
Gasolina A (15% AEAC)	5	--
Gasolina A (15% AEAC)	--	1
Gasolina A (15% AEAC)	--	2
Gasolina A (15% AEAC)	--	5

Foram preparadas misturas com 20% (v/v) de glicerina loira em etanol e 1,5% (v/v) de glicerina loira em gasolina e deixadas em repouso para decantar o precipitado branco e a borra formados nas misturas de etanol e gasolina, respectivamente. Após este procedimento, o sobrenadante foi retirado e foi calculado o percentual mássico de glicerina restante através do sistema de equações representadas a seguir:

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{\text{comb.}} \times V_{\text{comb.}} + d_{\text{glicerina}} \times V_{\text{glicerina}} = M_{\text{mistura}} \\ V_{\text{comb.}} + V_{\text{glicerina}} = V_{\text{mistura}} \end{array} \right.$$

Sendo:

$d_{\text{comb.}}$ – densidade do combustível

$d_{\text{glicerina}}$ – densidade da glicerina

M_{mistura} – massa da mistura

$V_{\text{comb.}}$ – volume do combustível na mistura

$V_{\text{glicerina}}$ – volume da glicerina na mistura

V_{mistura} – volume da mistura

Desta forma encontra-se o volume restante de glicerina na mistura com o combustível e as porcentagens de 1, 2 e 5% de glicerina podem ser alcançadas adicionando-se combustível à mistura.

4.2.2 Ensaios Físico-Químicos

4.2.2.1 Destilação das misturas glicerina/gasolina

Para realizar o ensaio, mediram-se a temperatura e a pressão no ambiente de análise que foram de 24°C e 720 mmHg respectivamente. Tomaram-se 100 mL da mistura binária de gasolina com glicerina em proveta graduada, transferindo-se a amostra diretamente para o balão de Engler: balão de fundo chato com saída lateral para passagem dos vapores durante uma destilação; (125 mL). Instalou-se o balão sobre a fonte de calor e colocou-se a proveta graduada na saída do tubo de condensação, para recolher o destilado.

Durante o ensaio, foram registrados os seguintes dados:

- Temperatura da 1ª gota, ou ponto inicial de destilação;
- Temperatura dos primeiros 5 mL destilados;
- Temperatura dos primeiros 10 mL destilados e, assim, sucessivamente de 10 em 10 mL, até o final, incluindo 85 mL;
- Ponto final de destilação (temperatura máxima observada no termômetro);
- Volume total recolhido;
- Volume do resíduo encontrado no balão, finda a destilação;
- Perda por destilação, que consiste na diferença entre 100 mL, e a soma do volume total recolhido e do volume do resíduo.

As temperaturas obtidas, bem como os volumes coletados, devem ser corrigidas para a pressão nas condições normais de temperatura e pressão. A expressão a seguir deve ser utilizada para a correção da temperatura:

$$T_{\text{corrigida}} = T_{\text{obs.}} + (273 + T_{\text{obs.}}) \times (P_{\text{normal}} - P_{\text{ambiente}}) f_{\text{correção}}$$

Sendo

$$f_{\text{correção}} = 0,0009 \text{ para pressão medida em kPa ou}$$

$$f_{\text{correção}} = 0,00012 \text{ para pressão medida em mmHg;}$$

$$T_{\text{obs.}} = \text{temperatura observada no procedimento (}^{\circ}\text{C);}$$

$$P_{\text{normal}} = 760 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{ambiente}} = \text{pressão medida no dia do procedimento (mmHg).}$$

Para ajustar a temperatura [T_{ajustada} ou T_a ($^{\circ}\text{C}$)] para o volume de 10 mL, 50 mL e 90 mL de destilado, devemos utilizar as expressões:

$$T_{a \text{ 10 mL}} = T_{\text{corrigida 5 mL}} + [(T_{\text{corrigida 10 mL}} - T_{\text{corrigida 5 mL}}) \times \Delta V]/5$$

$$T_{a \text{ 50 mL}} = T_{\text{corrigida 40 mL}} + [(T_{\text{corrigida 50 mL}} - T_{\text{corrigida 40 mL}}) \times \Delta V]/10$$

$$T_{a \text{ 90 mL}} = T_{\text{corrigida 85 mL}} + [(T_{\text{corrigida 90 mL}} - T_{\text{corrigida 85 mL}}) \times \Delta V]/5$$

$$\text{Onde } \Delta V = (V_{\text{superior}} - V_{\text{inferior}} - \text{Perda por evaporação})$$

A curva de destilação da gasolina tipo C e das misturas de gasolina com glicerina foram obtidas de acordo com a norma ABNT NBR 9619 – Destilação de Produtos de Petróleo à Pressão Atmosférica. A destilação foi realizada no Laboratório de Combustíveis no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina para as amostras apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Misturas de gasolina, AEAC e glicerina para o ensaio de destilação

Gasolina	% AEAC	Glicerina
Gasolina tipo C	25% AEAC	--
Gasolina tipo C	25% AEAC	1% glicerina loira
Gasolina tipo A	25% AEAC	1% glicerina loira
Gasolina tipo A	20% AEAC	1% glicerina loira
Gasolina tipo A	25% AEAC	1% glicerina P.A.
Gasolina tipo A	20% AEAC	1% glicerina P.A.

4.2.2.2 Determinação da condutividade elétrica das misturas glicerina/etanol

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas a partir das misturas binárias contendo 1, 2 e 5% v/v de glicerina P.A. e glicerina loira em AEAC e AEHC. O procedimento utilizado está de acordo com a norma ABNT NBR 10547 – Determinação da Condutividade Elétrica.

Para realizar o procedimento do ensaio de condutividade, a célula foi limpa com água destilada. Depois de limpa, introduziu-se a solução padrão de condutividade para calibrar o aparelho. Após isso, lavou-se a célula com água destilada e, em seguida, transferiram-se aproximadamente 50 mL da amostra para um béquer seco, suficiente para cobrir os eletrodos da célula de medição. Fez-se a leitura no condutímetro expressa em $\mu\text{S}/\text{m}$ ou mS/m . Os testes foram feitos no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE - UEL).

4.2.2.3 Determinação do pH das misturas glicerina/etanol

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, com o pHmetro previamente calibrado com as soluções tampões de pH 4,0 e pH 7,0. O procedimento para determinação do pH foi realizado enchendo-se um béquer de 50 mL com a amostra à temperatura ambiente; o eletrodo foi introduzido na amostra por 2 minutos e, então, foi feita a leitura de pH no pHmetro. A norma que regulariza este procedimento é ABNT NBR 10891 – Determinação do pH. O ensaio foi realizado no Laboratório de Combustíveis no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

4.2.2.4 Teste de corrosividade ao cobre

O teste de corrosividade ao cobre seguiu a norma ASTM D 130, e foi realizado para a mistura de gasolina C com 1% de glicerina loira, no Instituto de Tecnologia do Paraná (Tecpar).

4.2.2.5 Imersão de metais em misturas binárias

Pedaços de metais como cobre, alumínio e latão, representando peças metálicas de motores, foram submersas em soluções de AEHC/2% glicerina P.A. e AEHC/2% glicerina loira, os quais permaneceram em repouso por 23 dias.

4.2.3 Análise do Resíduo Recolhido do Motor

O grupo gerador modelo Branco B4T-6500 LE, utilizado na pesquisa, dotado de motor monocilíndrico do ciclo Otto, funcionou durante 10 horas, no Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo em São Carlos, com uma mistura de AEHC/ 2% glicerina P.A., sendo depois deixado parado por quinze dias. O motor também foi testado, por 50 horas, com a mistura de AEHC/ 5% glicerina loira, e deixado em repouso. A cuba do carburador do motor utilizado é feito de um material denominado ZAMAC que não foi tratado para ser utilizado com etanol.

As principais especificações técnicas do grupo gerador são descritas nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Especificações técnicas da parte mecânica do motor

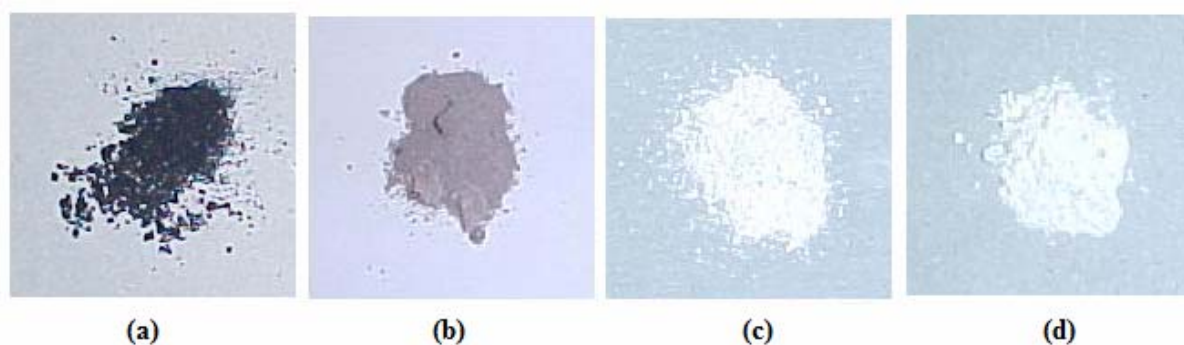
Item	Especificação técnica
Potência [HP]	13
Número de cilindros	1
Diâmetro interno do cilindro [mm]	88,00 a 88,17
Diâmetro externo do êmbolo [mm]	87,985 a 87,85
Deslocamento volumétrico [cm ³]	389
Folga entre cilindro e êmbolo [mm]	0,015 a 0,050 (limite de uso 0,12 mm)
Ignição	CDI
Consumo [L/h]	2,7

Tabela 9 - Especificações técnicas da parte elétrica do gerador

Item	Especificação técnica
Voltagem de carga [V]	12
Corrente de carga [A]	8,3
Frequência nominal [Hz]	60
Voltagem nominal [V]	110/220
Potência nominal [kW]	5

Figura 8 -Resíduo da câmara e pistão de motor que funcionou com gasolina C sem glicerina

Figura 9 - (a) Resíduo da câmara e pistão de motor que funcionou com AEHC sem glicerina
 (b) Resíduo da câmara e pistão de motor que funcionou com AEHC/ 5% glicerina loira,
 (c) Resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com AEHC sem glicerina,
 (d) Resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com AEHC/ 5% glicerina loira



4.2.3.1 Coleta dos resíduos de motor Otto

O resíduo do motor que operou por 50 horas com AEHC/ 5% glicerina loira foi recolhido em São Carlos. Os testes com as misturas neste motor foi realizado no Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos - Departamento de Engenharia Mecânica - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. Não foi possível coletar o resíduo do

motor que funcionou durante 10 horas com a mistura de AEHC/ 2% glicerina P.A. devido à baixa formação de depósito.

O depósito dos motores, que não funcionaram com a mistura de glicerina, foi coletado em várias oficinas da cidade de Londrina-PR e Ourinhos-SP. A quantidade recolhida em apenas um motor não foi suficiente para as análises.

4.2.3.2 Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica em banda X (~9,5 GHz) foram feitas no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE - UEL) por meio de um espectrômetro de RPE da marca JEOL (JES-PE-3X), amplitude de modulação do campo magnético (20 G) e frequência 100 kHz. Os parâmetros espectroscópicos foram calculados utilizando o padrão (MgO:Mn²⁺) como referência. As amostras analisadas são do resíduo da cuba do carburador, câmara de combustão e pistão do motor que funcionou com as misturas de glicerina.

4.2.3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

O KBr (Vetec®) foi previamente dessecado em estufa a 170 °C por duas horas e triturado em almofariz de ágata. Posteriormente, foi adicionada uma pequena quantidade de amostra no KBr triturado e, em seguida, foi levado ao pastilhador o qual foi sucedido por compressão em prensa hidráulica Schulz com pressão de 4 toneladas por 2 minutos para obtenção das pastilhas finas e transparentes.

O resíduo foi caracterizado por espectroscopia de absorção no infravermelho no equipamento *Shimadzu* FTIR-8300. O espectro de transmitância foi registrado entre 4500 e 400 cm⁻¹

4.2.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raio-x (XPS)

Visando obter informações químicas, ou seja, a composição química superficial da superfície das amostras, foi realizada a análise de XPS em equipamento ESCA3000 VG Microtech com vácuo de base igual a 3×10^{-10} mbar, analisador semi-hemisférico 250 mm, detectores 9 channeltrons, resolução 0,8 eV e excitação Al K alpha, do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

4.2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Os estudos de MEV-EDS foram realizados mediante o uso de um microscópio eletrônico da marca FEI, modelo Quanta 200, com um microanalisador da marca INCA X-Sight da Oxford Instruments no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM - UEL).

A amostra foi preparada mergulhando-se o resíduo em diclorometano com o intuito de remover a graxa ou óleo presente. Em seguida a mesma foi seca e levada para análise.

Para a realização da microanálise, as amostras dos resíduos foram fixadas no porta-amostra e cobertas com carbono no aparelho Bal-Tec SCD 050 Sputter Caster; para obtenção das imagens as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro. Os resíduos analisados foram retirados do motor de ciclo Otto que funcionou com AEHC e 5% de glicerina loira e de outros motores de ciclo Otto que funcionaram apenas com gasolina C ou AEHC.

4.2.3.6 Espectroscopia de absorção atômica por chama

A digestão das amostras de resíduo foram feitas adicionando 10 mL de H₂O₂ 130 volumes, 4 mL de H₂SO₄ concentrado e 2mL de HNO₃ concentrado em um balão de fundo redondo com aproximadamente 0,350g do resíduo. O balão foi colocado em uma manta de aquecimento e a temperatura elevada até a ebulição.

Após esse procedimento, foram adicionados 12 mL de H₂O₂ em pequenas alíquotas para oxidar todo o material orgânico. Em seguida, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água destilada (MELLO, 2008).

Para digerir as amostras de glicerina não se adicionou ácido. A digestão foi feita apenas com 20 mL de H₂O₂ 130 volumes para 10g de glicerina loira.

Todas as vidrarias foram previamente descontaminadas em banho contendo 10% (v/v) de HNO₃ por 24 horas.

As medidas de absorção atômica com atomização em chama foram feitas com utilização da lâmpada de cátodo oco em equipamento Shimadzu AA 6601F. Foram utilizadas soluções padrão variando de 0,5 a 2 ppm para a construção da curva de calibração do cobre, cálcio e ferro; 0,1 a 0,4 ppm para o zinco e magnésio; e 1 a 4 ppm para o chumbo.

Essas soluções padrão foram obtidas a partir da diluição de soluções estoque de 1000 ppm da marca Merck.

4.2.3.7 Espectrometria de emissão atômica por chama

As análises foram realizadas em um fotômetro de chama da marca Celm, modelo FC 280, e os elementos quantificados foram sódio e potássio. Os sais de cloreto de potássio P.A. e cloreto de sódio P.A., secos a 120°C, da marca BIOTEC, foram utilizados para preparar as soluções padrão utilizadas na construção da curva de calibração, que variou de 1 a 20 ppm. A digestão das amostras seguiu o mesmo procedimento utilizado na absorção atômica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MISCIBILIDADE DA GLICERINA EM MISTURAS BINÁRIAS

5.1.1 Álcool Combustível

As misturas contendo AEHC ou AEAC com glicerina (P.A. ou loira) foram miscíveis nas proporções apresentadas na Tabela 10. A mistura de glicerina loira com AEAC ou AEHC ficou turva no instante em que se adicionou o álcool, resultando em um precipitado branco após 2 minutos.

A precipitação ocorrida pode ter sido ocasionada pelos sais, gorduras e metais contidos na glicerina loira que não são miscíveis com o etanol.

Através do sistema de equações apresentadas no item 4.2.1, puderam-se obter soluções límpidas das misturas de 1, 2 e 5% de glicerina loira em etanol.

A Tabela 10 mostra a miscibilidade da glicerina em etanol.

Tabela 10 - Miscibilidade da glicerina P.A. e glicerina loira com álcool combustível

Combustível	Glicerina P.A. (% v/v)	Glicerina Loira (% v/v)	Miscibilidade
AEHC	1	--	Miscível
AEHC	2	--	Miscível
AEHC	5	--	Miscível
AEHC	--	1	Miscível
AEHC	--	2	Miscível
AEHC	--	5	Miscível
AEAC	1	--	Miscível
AEAC	2	--	Miscível
AEAC	5	--	Miscível
AEAC	--	1	Miscível
AEAC	--	2	Miscível
AEAC	--	5	Miscível

5.1.2 Gasolina

Os resultados dos testes de miscibilidade da glicerina na gasolina encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Miscibilidade da glicerina P.A. e glicerina loira com a gasolina

Combustível	Glicerina P.A. (% v/v)	Glicerina Loira (% v/v)	Miscibilidade
Gasolina C (25% AEAC)	1	--	Miscível
Gasolina C (25% AEAC)	2	--	Imiscível
Gasolina C (25% AEAC)	5	--	Imiscível
Gasolina C (25% AEAC)	--	1	Miscível*
Gasolina C (25% AEAC)	--	2	Imiscível
Gasolina C (25% AEAC)	--	5	Imiscível
Gasolina A (20% AEAC)	1	--	Miscível
Gasolina A (20% AEAC)	--	1	Miscível*
Gasolina A (15% AEAC)	1	--	Imiscível
Gasolina A (15% AEAC)	--	1	Imiscível

*Miscível com formação de borra.

Na mistura de gasolina com 25 a 20% de AEAC e 1% de glicerina P.A. não houve separação de fases. A mistura de gasolina com 25 a 20% de AEAC e 1% de glicerina loira foi miscível, mas houve a formação de uma borra, devido às gorduras e óleos vegetais que não sofreram transesterificação no processo de obtenção do biodiesel estando, portanto, presentes na glicerina loira.

Através do sistema de equações apresentadas no item 4.2.1, puderam-se obter soluções miscíveis e límpidas das misturas de 1% de glicerina loira com gasolina tipo C.

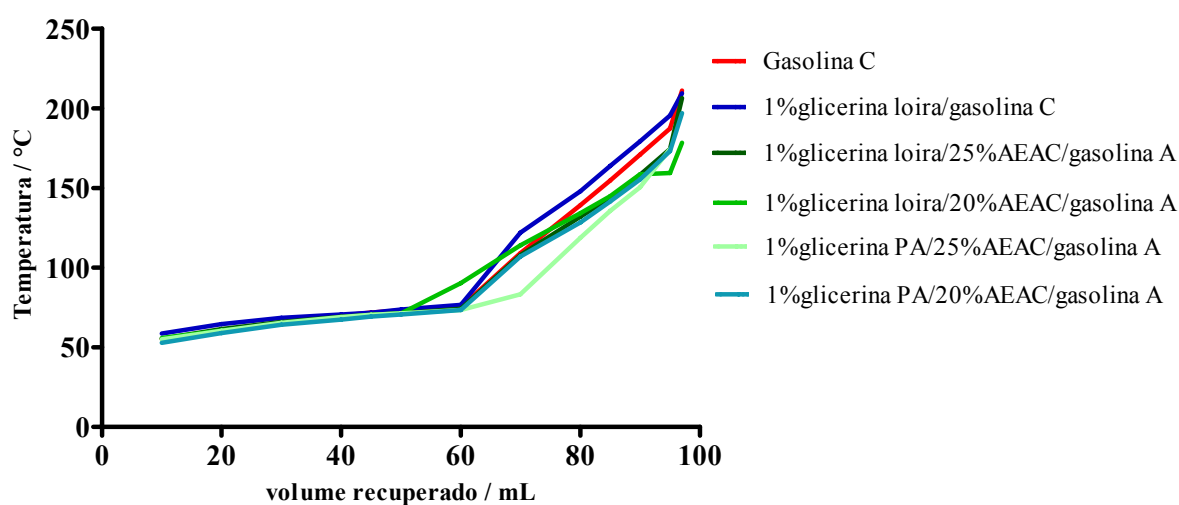
O fato da glicerina formar misturas estáveis com a gasolina comum tipo C pode ser justificado por sua interação com o álcool etílico anidro combustível que compõe a gasolina comercializada no Brasil. Devido à ausência de componente polar na gasolina A padrão, não foi possível misturar a glicerina para obter emulsões estáveis (GUEDES et al., 2010).

5.2 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

5.2.1 Destilação das Misturas de Glicerina/Gasolina C

Foi realizada a destilação das amostras de gasolina comum tipo C, gasolina tipo C contendo 1% v/v de glicerina loira e gasolina tipo A com diferentes porcentagens de AEAC e glicerina. As curvas registradas para as misturas de glicerina com o combustível fóssil foram semelhantes à curva de destilação obtida para a respectiva amostra do combustível comercial (Figura 10). As curvas das misturas de 1% de glicerina loira com 20% de AEAC em gasolina A e 1% de glicerina P.A. com gasolina A e 20% de AEAC se destoaram um pouco do restante, mas de acordo com a Tabela 12, nenhum valor ultrapassou o limite estabelecido pela ANP.

Figura 10 - Curvas de destilação da gasolina C e da gasolina em mistura com diferentes proporções de AEAC e glicerina



O método de destilação tem como objetivo avaliar as características de volatilidade e desempenho da gasolina. O método estabelece as temperaturas máximas admissíveis para os volumes evaporados (10%, 50% e 90%), bem como o ponto final de ebulição e o resíduo. Os requisitos que se relacionam com as características avaliadas pelo ensaio de destilação são: partida fácil em qualquer clima; fluxo contínuo do combustível líquido, para evitar o tamponamento pelo vapor; evaporação adequada e ausência de frações

pesadas, a fim de evitar a diluição do óleo do cárter e depósitos de carvão na câmara de combustão (BORSATO et al., 2009).

Os dados de temperatura, valores máximos esperados e resíduos da destilação encontram-se na Tabela 12.

Os resíduos gerados nas destilações das misturas de gasolina com glicerina ficaram abaixo do máximo permitido pela ANP.

Tabela 12 - Temperatura, porcentagem de destilado e resíduo da destilação das amostras de gasolina tipo C e misturas de glicerina com gasolina

Combustível	10% vol., recuperados máx. (°C)	50% vol., recuperados, máx. (°C)	90% vol., recuperados, máx. (°C)	Ponto final de ebulição, máx. (°C)	Resíduo da destilação, máx. (% volume)
Gasolina C	55,4	73,1	171,0	211,1	1,36
Gasolina C/1%glicerina loira	57,4	72,9	173,0	209,3	1,5
Gasolina A (25%AEAC/1%glicerina loira)	55,4	71,4	158,2	206,4	0,8
Gasolina A (20%AEAC/1%glicerina loira)	55,9	71,3	158,7	178,3	0,75
Gasolina A (25%AEAC/1%glicerina P.A.)	55,1	71,4	150,4	174,4	0,15
Gasolina A (20%AEAC/1%glicerina P.A.)	52,9	70,6	155,2	197,03	1,4
Especificação ANP Portaria 309/2001	65	80	190	220	2

As curvas de destilação da gasolina C (25% AEAC) e das misturas de gasolina com glicerina não mostraram diferença significativa, sendo que todas as temperaturas registradas e volume recuperado estiveram dentro dos limites estabelecidos pela legislação para a gasolina comum tipo C, comercializada no Brasil.

5.2.2 Condutividade Elétrica das Misturas Etanol/Glicerina

As medidas de condutividade do AEHC ou AEAC com 1, 2 e 5% de glicerina loira e glicerina P.A. ficaram abaixo do valor máximo permitido pela ANP ($350 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$), conforme mostra a Tabela 13.

A adição de glicerina ao etanol modificou sua condutividade elétrica, porém nenhuma mistura analisada ultrapassou o limite permitido pela ANP. A adição de glicerina P.A. ao etanol aumentou pouco a condutividade elétrica enquanto o acréscimo de glicerina loira elevou muito a condutividade, ficando acima do estabelecido pela ANP.

Tabela 13 - Medidas de condutividade elétrica a partir das misturas de glicerina P.A. e glicerina loira com AEHC e AEAC.

Combustível	Glicerina P.A. (% v/v)	Glicerina Loira (% v/v)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)
AEHC	--	--	$1,18 \times 10^2$
AEHC	1	--	$1,49 \times 10^2$
AEHC	2	--	$1,61 \times 10^2$
AEHC	5	--	$1,67 \times 10^2$
AEHC	--	1	$4,40 \times 10^4$
AEHC	--	2	$4,70 \times 10^4$
AEHC	--	5	$7,50 \times 10^4$
AEAC	--	--	$6,62 \times 10^1$
AEAC	1	--	$7,50 \times 10^1$
AEAC	2	--	$9,70 \times 10^1$
AEAC	5	--	$1,08 \times 10^2$
AEAC	--	1	$3,00 \times 10^4$
AEAC	--	2	$4,30 \times 10^4$
AEAC	--	5	$6,50 \times 10^4$
Especificação ANP			$3,50 \times 10^2$

Segundo AMBROZIN et al., (2009) o processo corrosivo em aço carbono está associado com a alta condutividade e baixo pH do combustível e também com a presença de cloro e água.

A condutividade elétrica da mistura de etanol com glicerina P.A. é baixa e, portanto, possui a vantagem de não cooperar para com a corrosão de chapas metálicas de aço carbono, o que é uma vantagem para seu uso em motores.

5.2.3 Potencial Hidrogeniônico das Misturas Etanol/Glicerina

Os valores de pH ficaram abaixo do valor mínimo permitido pela ANP para o AEHC, não havendo especificação deste parâmetro para o AEAC.

O potencial hidrogeniônico do AEHC diminuiu muito com a adição de glicerina loira, sendo necessário melhorar a purificação deste co-produto. Porém, com a adição de glicerina P.A. não houve diferença significativa dos valores de pH para o etanol.

Tabela 14 - Medidas de pH a partir das misturas de glicerina P.A. e glicerina loira com AEHC.

Combustível	Glicerina P.A. (% v/v)	Glicerina Loira (% v/v)	Potencial hidrogeniônico (pH)
AEHC	--	--	5,84
AEHC	1	--	5,63
AEHC	2	--	5,80
AEHC	5	--	5,71
AEHC	--	1	1,15
AEHC	--	2	1,06
AEHC	--	5	0,79
Especificação ANP			6,0 – 8,0

O potencial hidrogeniônico (pH) é de fundamental importância, pois está diretamente relacionado aos processos de corrosão existentes na utilização desse biocombustível (SILVA, 2009).

5.2.4 Corrosividade ao Cobre

O ensaio de corrosividade determina a capacidade do combustível de causar corrosão em peças metálicas, os quais podem ser do motor ou do tanque de armazenamento. Esta propriedade está associada à presença de ácidos, água ou compostos de enxofre (LOBO et al., 2009). Alguns aditivos oxigenados da gasolina levam à formação de ácidos e à oxidação de alguns dos seus hidrocarbonetos, aumentando a acidez do meio e, por consequência, a corrosividade desse combustível (KLOKOVA et al., 2005). Com relação à glicerina loira, sua ação corrosiva pode estar associada à presença de água e ácidos.

O resultado obtido no ensaio de corrosividade ao cobre mostrou que a adição de 1% de glicerina na gasolina não influencia de maneira significativa este parâmetro. O resultado para a amostra foi 1, valor comum para gasolina, quando se comparou a lâmina de cobre com a escala padrão ASTM.

5.2.5 Imersão de Peças Metálicas no Álcool Combustível com Glicerina

O latão é uma liga metálica de cobre e zinco, sendo adicionadas, ocasionalmente, pequenas quantidades de outros elementos como o alumínio, o estanho e o chumbo.

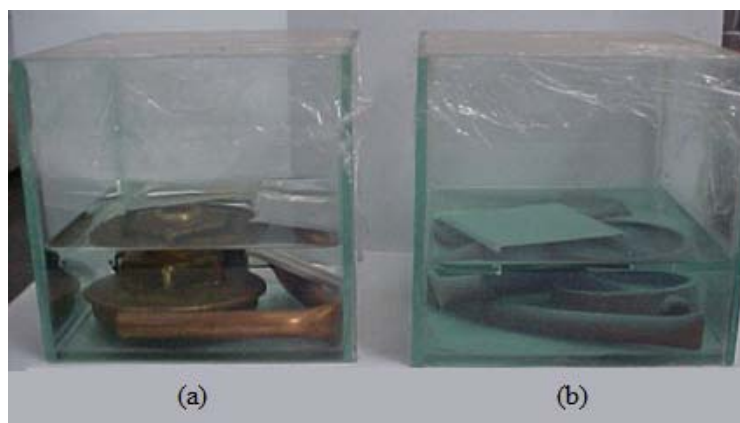
As misturas binárias, juntamente com as peças metálicas, permaneceram em repouso por 23 dias. Para a mistura de AEHC com glicerina loira, houve deposição de um precipitado branco nos metais, após o 4º dia de imersão, e a solução ficou esverdeada, provavelmente devido à corrosão do cobre presente nas peças metálicas. A mistura de AEHC com a glicerina P.A. permaneceu praticamente inalterada, não sendo observada mudança de cor na solução ou deposição de precipitado.

As Figuras 11 e 12 mostram as peças metálicas imersas nas misturas binárias no 1º e no 23º dia respectivamente.

Figura 11 - Primeiro dia de Imersão de metais em misturas de: (a) AEHC/glicerina P.A. 2% (v/v) e (b) AEHC/glicerina loira 2% (v/v)



Figura 12 - Vigésimo terceiro dia de imersão de metais em misturas de: (a) AEHC/glicerina P.A. 2% (v/v) e (b) AEHC/glicerina loira 2% (v/v)



Este resultado demonstrou que a glicerina loira causa a deposição de um resíduo sobre as peças metálicas. É necessário realizar mais estudos para melhorar a purificação da glicerina, subproduto do biodiesel, retirando ácidos graxos, catalisador, sais e outros metais que podem contribuir para com a corrosão do material dos motores.

Este estudo foi realizado como parâmetro visual, tanto da solução como das peças metálicas introduzidas nestas soluções, sendo que a ANP não regulariza este ensaio.

5.3 ANÁLISE DO RESÍDUO RECOLHIDO DO MOTOR CICLO OTTO

A presença de metais em combustíveis pode reduzir o desempenho dos motores e potencializar a contaminação ambiental. Alguns aspectos importantes a serem considerados são: o fenômeno da corrosão existente na câmara de combustão de motores automotivos (BETTINELLI et al., 1996) e a incrustação ou transformações no estado sólido (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

A mistura etanol/glicerina loira 5%, quando em contato com peças de alumínio, ferro e zamac (liga de zinco, alumínio, magnésio e cobre) forma uma goma num espaço de tempo muito pequeno. A goma seca e o produto de corrosão formam um pó que impregna totalmente a cuba do carburador, coletor de admissão, câmara de combustão e escapamento.

No motor que funcionou durante 10 horas com uma mistura de etanol/glicerina P.A. 2%, observaram-se depósitos na região do “gicleur” que causaram o seu entupimento e sinais severos de corrosão na cuba do carburador. Porém, todos os depósitos e o nível de corrosão são bem inferiores àqueles formados com o uso da glicerina loira.

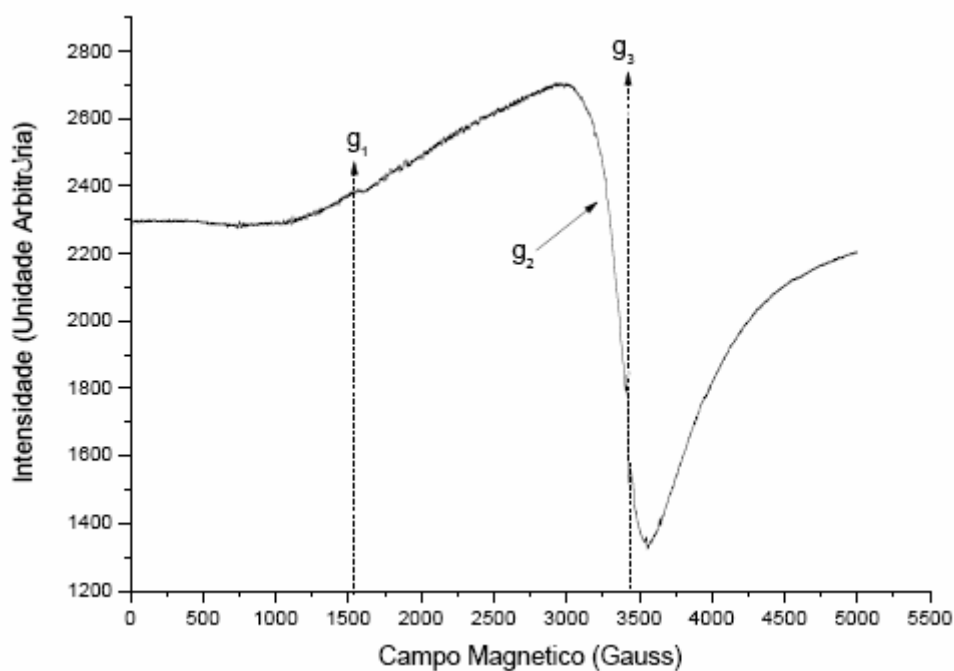
Após funcionar 50 horas com a mistura de AEHC/5% glicerina loira, formou-se uma densa camada de depósito no motor. Havia, também, formação de depósito em motores que não funcionam com a mistura de glicerina, porém em quantidades bem inferiores.

Não foi possível realizar os mesmos ensaios usando-se gasolina C, pois a tentativa de misturar glicerina (loira ou P.A.) com gasolina C não constitui emulsões estáveis, ou seja, as misturas se separavam em fases distintas após algum tempo de repouso.

5.3.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

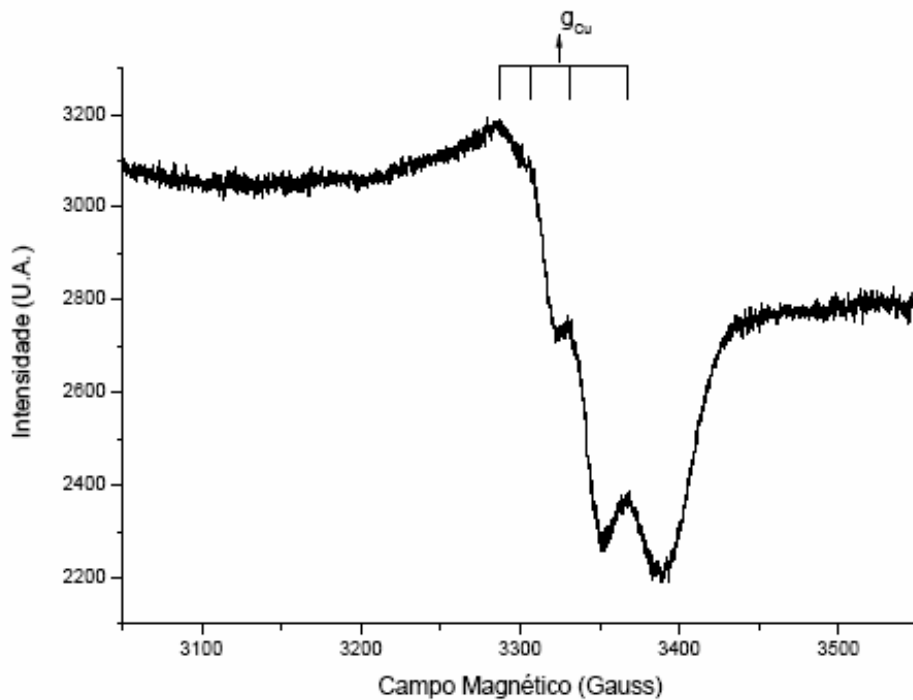
No espectro de RPE da Figura 13 dos resíduos da câmara e pistão foram detectadas linhas correspondentes ao Fe^{3+} na forma de óxido e hidróxido com $g_1 = 4,3$ e $g_2 = 2$. A linha equivalente ao $g_3 = 2,003$ indica a presença de radicais livres orgânicos.

Figura 13 - Espectro de RPE dos resíduos no motor de ciclo Otto (câmara e pistão) após 50 horas de operação com AEHC e 5 % de glicerina loira



Na análise por RPE do resíduo recolhido da cuba do carburador do motor ciclo de Otto foram registrados sinais de Cu^{2+} equivalentes a óxido de cobre. A Figura 14 mostra quatro linhas no espectro que são características do Cu^{2+} com $g = 2,06$.

Figura 14 - Espectro de RPE do resíduo no motor de ciclo Otto (cuba do carburador) após 50 horas de operação com AEHC e 5 % de glicerina loira



5.3.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV)

A técnica de absorção no infravermelho foi utilizada para caracterização dos grupos funcionais presentes no material orgânico dos resíduos. A Tabela 15 mostra as faixas características de absorção no infravermelho.

Figura 15 - Espectros de infravermelho do resíduo da cuba do motor que funcionou com AEHC/glicerina

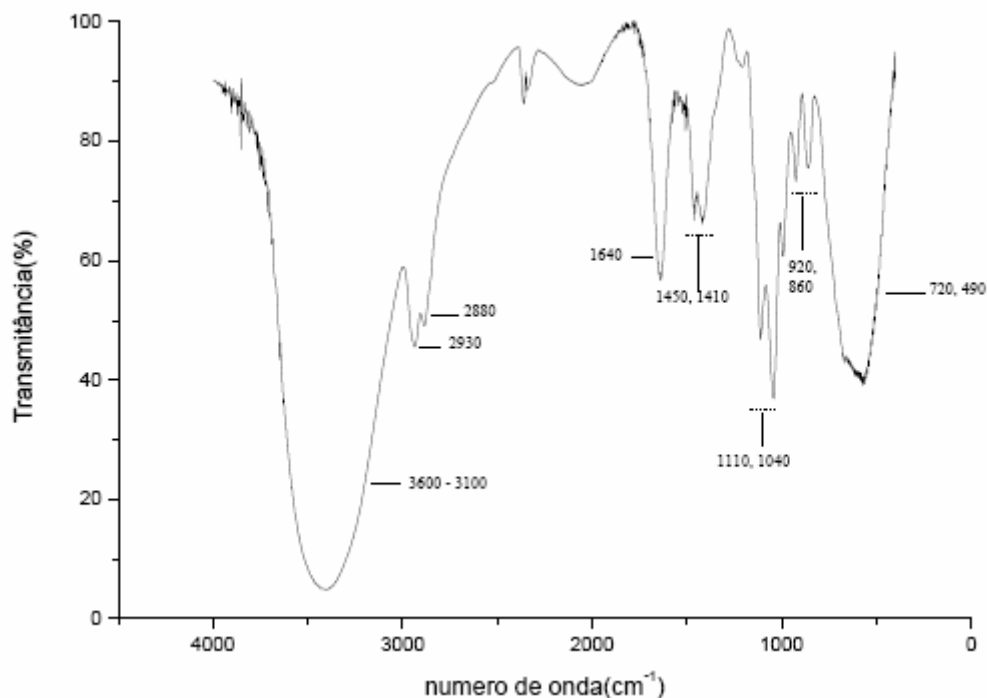


Tabela 15 - Faixas características de absorção do resíduo do motor no infravermelho

Faixa de Absorção (cm ⁻¹)	Intensidade	Grupo Funcional	Classe dos compostos
3000 – 2850	médio	C-H(estiramento)	Alcanos
1450, 1375	médio	-CH ₃ (angular)	
1465	médio	-CH ₂ (angular)	
3500 – 3200	forte	O-H	Álcoois, água
1300 - 1000	forte	C-O(estiramento)	Álcool, ácidos carboxílicos, ésteres.
3450 – 3100,	médio – forte	N-H(estiramento)	Aminas, amidas
1640 – 1550	médio	N-H(angular)	Aminas, amidas
~800	médio	N-H(fora do plano)	Aminas
1350 - 1000	médio - forte	C-N(estiramento)	Aminas
1680 - 1630	médio - forte	C=O(estiramento)	Carbonila (amida)
785 - 540	forte	C-X(estiramento)	Cloreto

Fonte: Silverstein e Webster (2000); Pavia et al. (1996)

Os espectros obtidos permitem verificar que as amostras dos resíduos do motor que funcionou com mistura de etanol e glicerina (Figuras 15 e 25) possuem uma banda na faixa de absorção entre 785 e 540 que é originária de cloreto. O cloro, detectado na técnica, é proveniente do ácido clorídrico, usado no processo de acidificação da glicerina bruta.

Em todos os espectros foram observadas bandas de absorções entre 3500 e 3200 cm^{-1} , correspondente à hidroxila que, nos resíduos de motores movidos a gasolina, é proveniente do álcool etílico anidro combustível misturado à gasolina. Nos motores movidos com a mistura de AEHC e 5% de glicerina loira, a banda de hidroxila é mais proeminente devido à glicerina presente nos resíduos, que possuem três grupos hidroxilas, além do próprio etanol.

A presença de substâncias nitrogenadas no resíduo decorre do óleo lubrificante. A banda de N-H na faixa de absorção de 3450 a 3100 cm^{-1} pode estar sobreposta com a banda de hidroxila, 3500 a 3200 cm^{-1} . Há um pico de intensidade média em 1630 cm^{-1} que pode ser carbonila de amida ou vibração angular de N-H de amida ou amina.

5.3.3 Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)

XPS é uma técnica com um potencial muito grande para análise de superfície, pois pode identificar as espécies químicas da superfície dos mais diferentes materiais que constituem as primeiras camadas atômicas de uma amostra. Esta técnica, que é recente, se baseia no efeito fotoelétrico que consiste em excitar átomos de superfície de uma amostra com fóton de raios-x. Os fótons interagem com a superfície da amostra causando a emissão de elétrons, que são chamadas de fotoelétrons. As energias desses fotoelétrons são usadas para estabelecer um espectro associado aos elétrons mais fracamente ligados. Somente contribuem para o espectro aqueles fotoelétrons que não sofrerem perdas de energia. O resultado é apresentado pela observação da intensidade dos picos característicos de cada elemento, em função da energia de ligação (CANGUE, 2007).

Os espectros de XPS (Figuras 16 e 17) mostram os elementos encontrados nos resíduos retirados da câmara, do pistão e da cuba do carburador do motor de ciclo Otto.

Figura 16 - Espectro de XPS para o resíduo recolhido na câmara e pistão do motor de ciclo Otto funcionando durante 50 horas com a AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira

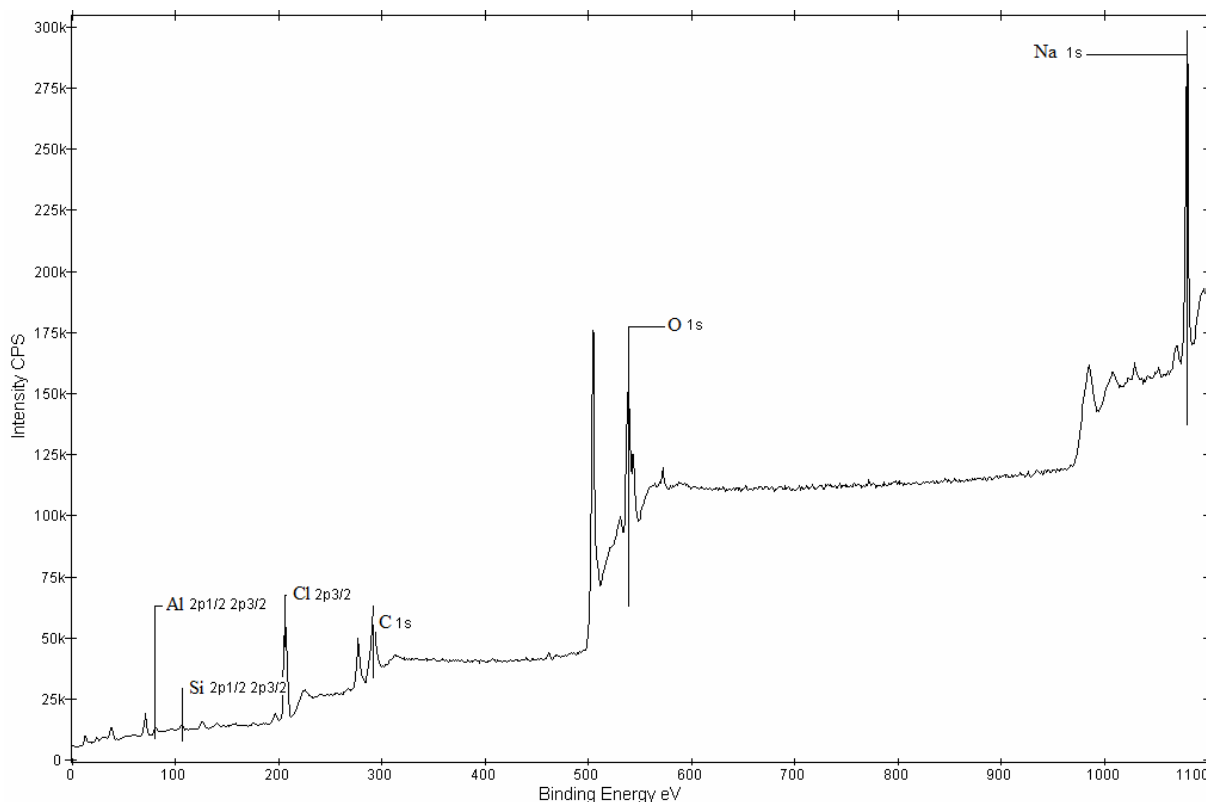


Tabela 16 - Porcentagem relativa dos elementos, detectados por XPS na superfície do resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira

Depósito da Câmara e Pistão	
Elemento	Concentração (%)
Cl 2p 3/2	23,093
C 1s	34,617
O 1s	25,254
Na 1s	11,549
Al 2p 1/2 2	3,516
Si 2p 1/2 2	1,972

A Tabela 16 mostra que a porcentagem relativa de cloro e sódio é alta. O cloro está presente na glicerina, resultante do processo de obtenção do biodiesel, devido à acidificação da mesma com ácido clorídrico. O sódio é proveniente do resíduo do catalisador na glicerina resultante do processo de transesterificação do óleo de soja.

Para o resíduo retirado da cuba, foram encontrados os mesmos elementos, porém em concentrações diferentes (Tabela 17). Na câmara e pistão, as concentrações de sódio e cloro são maiores. Isto é consequência do acúmulo desses elementos nas paredes do motor durante a combustão.

Figura 17 - Espectro do XPS para o resíduo na cuba do motor ciclo Otto que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira

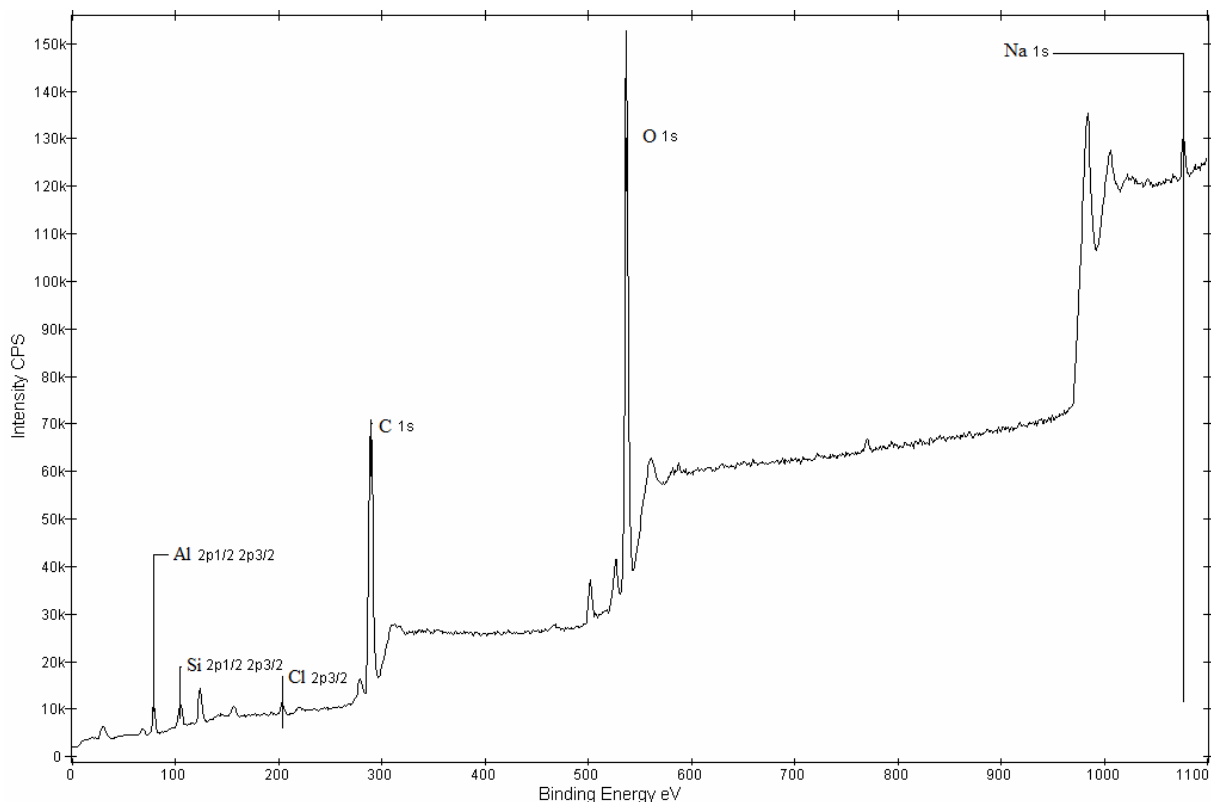


Tabela 17 - Porcentagem relativa dos elementos, detectados por XPS, na superfície do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira

Depósito da Cuba	
Substancia	Concentração (%)
Cl 2p 3/2	1,342
C 1s	53,32
O 1s	31,085
Na 1s	0,666
Al 2p 1/2 2	8,255
Si 2p 1/2 2	5,333

O fato de hidróxidos alcalinos serem utilizados como catalisadores no processo de produção de biodiesel por transesterificação, geralmente contribui para a presença de metais alcalinos na glicerina. Dependendo de suas concentrações, estes metais podem causar uma série de inconvenientes, entre eles a corrosão de motores (MA; HANNA, 1999; BETTINELLI et al., 1996; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

5.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microanálise por EDS, realizada por microscopia eletrônica de varredura, mostra também a composição do resíduo dos motores de ciclo Otto.

Foi obtida uma análise qualitativa revelando a presença de sódio, cloro, alumínio, oxigênio e silício, conforme as Figuras 18 e 30 (a Figura 30 encontra-se no Anexo II), nos resíduos dos motores que funcionaram com a mistura binária, glicerina loira/AEHC, confirmando os resultados da técnica de XPS.

Nas Figuras 19, 20, 31 e 33 (as Figuras 31 e 33 encontram-se no Anexo II), encontram-se apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos resíduos com mapeamento por EDS.

Figura 18 - Espectro obtido por EDS para amostra de resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira

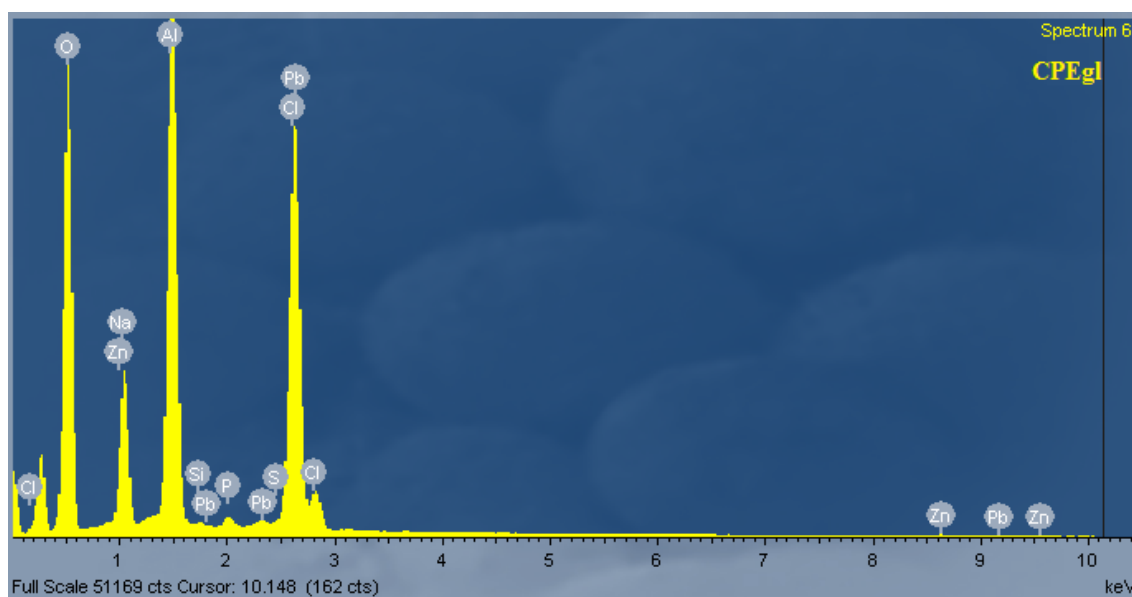


Figura 19 - Micrografia obtida por MEV e mapa elemental do resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira; (a) Micrografia, (b) Zinco, (c) Sódio, (d) Alumínio, (e) Silício, (f) Fósforo e (g) Cloro

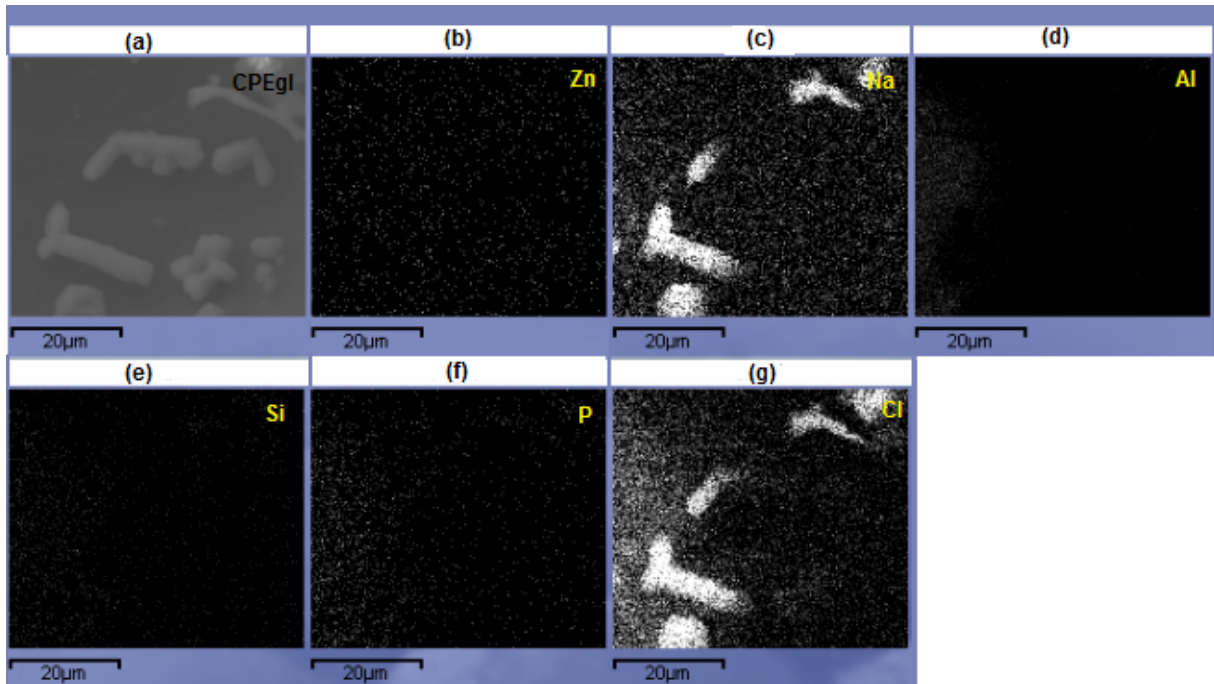
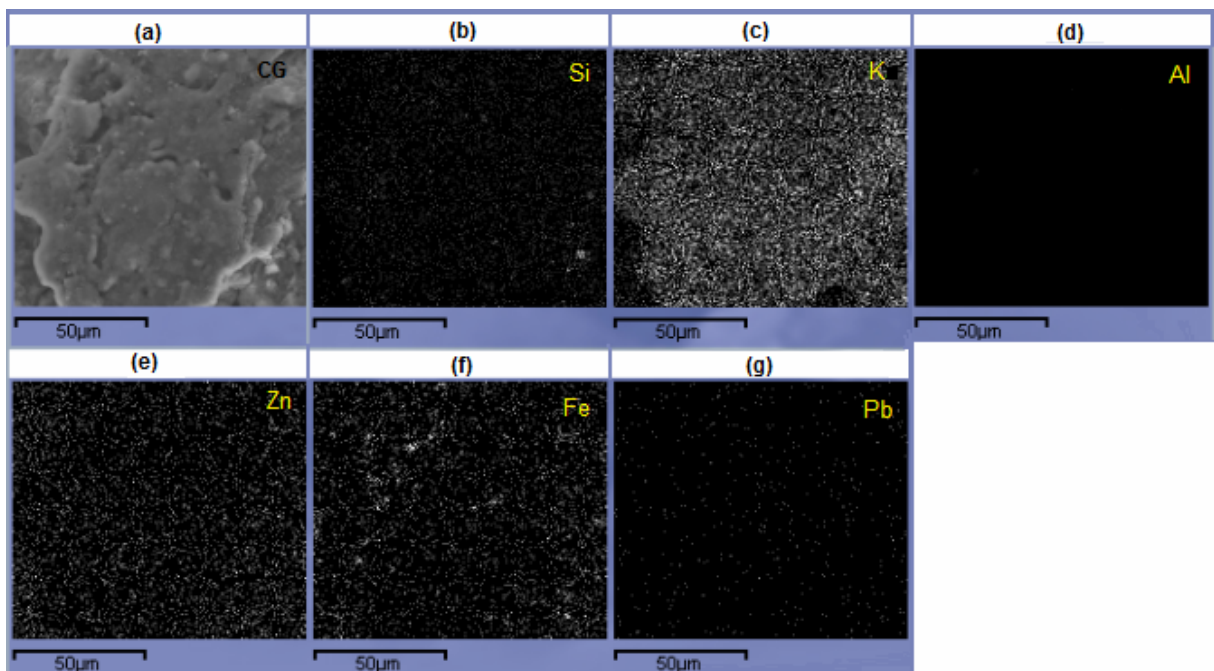


Figura 20 - Micrografia obtida por MEV e mapa elemental do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com gasolina tipo C; (a) Micrografia, (b) Silício, (c) Potássio, (d) Alumínio, (e) Zinco, (f) Ferro e (g) Chumbo



As imagens do MEV mostram grãos com formatos irregulares, havendo a presença de elementos de composição química diferenciada: Al, Cl, Fe, Si, K, Na, P, Si e Zn.

Através dos mapas elementares pôde ser avaliada a uniformidade da dispersão dos átomos de cloro e sódio na amostra do resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira. Há evidências de formação de aglomerados dos átomos de cloro e sódio nessa amostra (Figura 19).

O cobre não foi detectado para nenhuma amostra e o ferro e cálcio não foram detectados para as amostras de resíduo dos motores que funcionaram com glicerina, mas foram detectados por RPE e por absorção atômica.

Essas duas técnicas acopladas, MEV e EDS, permitiram identificar os elementos presentes nas amostras de uma forma qualitativa. Não foi possível quantificar os elementos, pois o microscópio eletrônico utilizado não possui padrões destes componentes.

As porcentagens relativas foram detectadas através do software *INCA*. As porcentagens indicadas na Tabela 18 tratam da quantidade relativa de um elemento em relação ao outro em cada amostra, o que não deve ser considerado como sua quantidade real.

Tabela 18 - Elementos químicos detectados nas amostras de resíduo, através da técnica de microanálise por microscopia eletrônica de varredura, e suas porcentagens relativas

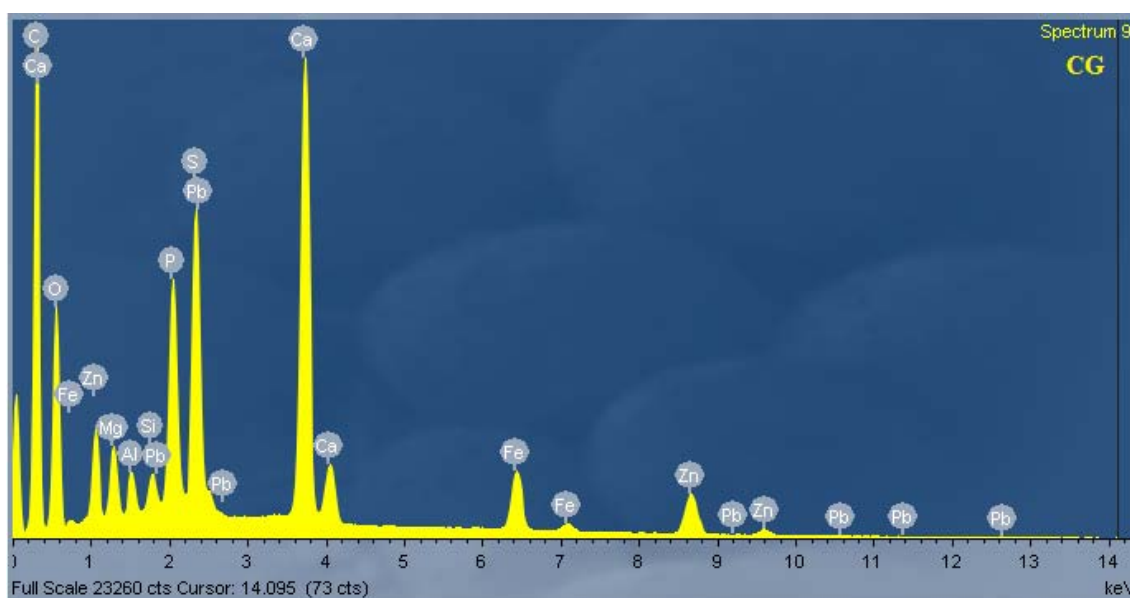
Elemento Químico	Resíduo da cuba (AEHC/5 % de glicerina loira)	Resíduo da câmara e pistão (AEHC/5 % de glicerina loira)	Resíduo da câmara e pistão (AEHC)	Resíduo da cuba (gasolina C)
Alumínio	19,99	13,41	0,28	0,36
Cloro	4,25	10,05	--	--
Carbono	--	--	65,05	64,08
Sódio	1,41	7,34	--	--
Cálcio	--	--	2,65	3,94
Oxigênio	72,64	68,52	26,35	24,00
Ferro	--	--	0,61	0,99
Fósforo	0,16	0,30	1,41	1,81
Magnésio	--	--	0,75	0,82
Enxofre	0,05	0,10	1,82	2,28
Chumbo	--	0,05	0,03	0,05
Silício	1,39	0,12	0,26	0,27
Zinco	0,10	0,11	0,8	1,40

A presença de enxofre no resíduo mostra a contaminação por óleo lubrificante de motor, em função do aditivo antidesgaste denominado ditioalquilfosfato de zinco (MELLO, 2008). De acordo com as porcentagens relativas na Tabela 18 a maior quantidade de enxofre se encontra no resíduo do motor que funcionou com gasolina. Isso se deve, também, à presença deste elemento na composição do combustível derivado do petróleo.

Normalmente, os programas de computador já fornecem os possíveis elementos para determinado pico desconhecido de acordo com seu banco de dados. Porém pode haver interferência de um elemento em relação a outro se as energias de ionização forem próximas. Dessa forma, para que se possa identificar, corretamente, os elementos dos diversos picos do espectro, comparam-se a energia dos picos, obtidos no espectro, com o valor tabelado (Tabela 19) (MALISKA, 2012).

Analisando o gráfico do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com gasolina C (Figura 21), alguns picos existentes para o elemento chumbo são condizentes com os valores tabelados (Tabela 19) para este elemento. Pode-se concluir, então, que realmente foi detectado chumbo na amostra de resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com gasolina C. Já o gráfico do resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira (Figura 18) contém picos de chumbo em valores de energia diferentes dos valores tabelados para este elemento. Os picos de chumbo analisados foram 9,2; 2,6; 2,3 e 1,8 keV que, de acordo com os valores tabelados, referem-se aos elementos Zn, Cl, S, e Si, respectivamente. Portanto, não foi detectado chumbo para o resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira.

Figura 21 - Espectro obtido por EDS para amostra de resíduo da cuba do motor que funcionou com gasolina tipo C



Os gráficos dos resíduos da cuba do carburador do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira (Figura 30, Anexo II) e resíduo

da câmara e pistão do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira (Figura 18) possuem um pico entre 0,2 e 0,3 keV com a indicação de cloro, fornecida pelo programa de computador, porém, o cloro não possui picos nesta faixa de energia, conforme mostra a Tabela 19. Esta emissão de energia corresponde ao elemento carbono.

Tabela 19 - Energia de emissão de raios-X dos elementos (keV)

Elemento	K $_{\alpha}$	K $_{\beta}$	L $_{\alpha}$	L $_{\beta 1}$	L $_{\beta 2}$	L $_{Iab}$	L $_{IIab}$	L $_{IIIab}$	M $_{\alpha}$
C	0,277								
O	0,525								
Na	1,041	1,067							
Mg	1,254	1,296							
Al	1,487	1,553							
Si	1,740	1,829							
P	2,013	2,136							
S	2,308	2,464							
Cl	2,622	2,816							
Ca	3,691	4,013	0,341	0,345			0,353	0,349	
Fe	6,400	7,58	0,705	0,718			0,721	0,708	
Zn	8,632	9,572	1,012	1,035		1,198	1,045	1,022	
Pb	74,243	84,921	10,552	12,614	12,623	15,855	15,205	13,041	2,346

Fonte: Mello (2012)

A Tabela 20 mostra a composição química elementar das amostras analisadas, de acordo com os gráficos dos resíduos (Figuras 18, 21, 30 e 32) corrigidos de acordo com a Tabela 19.

Tabela 20 - Energia emissão de raios-X dos elementos (keV) do resíduo de motor de ciclo Otto

Elemento Químico	Resíduo da cuba (AEHC/5 % de glicerina loira)			Resíduo da câmara e pistão (AEHC/5 % de glicerina loira)				Resíduo da câmara e pistão (AEHC)			Resíduo da cuba (gasolina C)		
C	0,2			0,2				0,3			0,3		
O	0,5			0,5				0,5			0,5		
Na	1,0			1,0				--			--		
Mg	--			--				1,3			1,2		
Al	1,5			1,5				1,5			1,5		
Si	1,7			1,7	1,8			1,7	1,8		1,7	1,8	
P	2,0			2,0				2,0			2,0		
S	2,4			2,3	2,4			2,3			2,3	2,4	
Cl	2,6	2,8		2,6	2,8			--			--		
Ca	--			--				0,3	3,7	4,0	0,3	3,7	4,0
Fe	--			--				0,6	6,4	7,0	0,7	6,4	7,0
Zn	1,0	8,6	9,6	1,0	8,6	9,2	9,6	1,0	8,6	9,6	1,0	8,6	9,6
Pb	--			--				2,4	10,6		2,3	10,6	12,5

5.3.5 Espectroscopia Atômica

A grande maioria das técnicas analíticas utilizadas para determinação de elementos em amostras inorgânicas requer que a amostra esteja na forma de uma solução aquosa. Porém, existem vários inconvenientes: a maioria dos materiais inorgânicos são inerentemente pouco solúveis em água ou outros solventes, e só podem ser dissolvidos através de drásticas decomposições químicas (KRUG, 2000).

No processo de decomposição das amostras de resíduo, todo o material orgânico foi oxidado, restando apenas os metais em solução. Esses metais foram quantificados usando a técnica de absorção atômica por chama que confirmou a presença de cobre, ferro, zinco e magnésio para os resíduos retirados de motor de ciclo Otto. As medidas foram feitas em triplicatas e as médias registradas. A quantificação de sódio e potássio foi realizada em fotômetro de chama. As curvas de calibração para todos os metais apresentaram coeficientes de correlação linear próximos de 0,99.

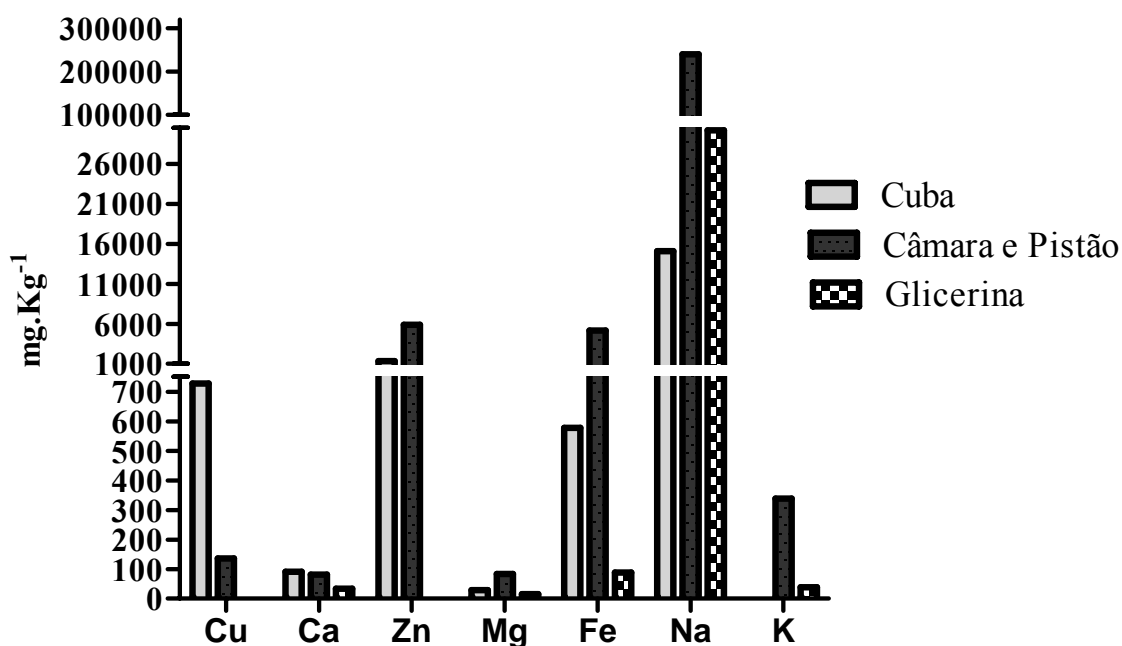
Tabela 21 - Concentrações em mg.Kg⁻¹ de metais no resíduo de motor de ciclo Otto operando com AEHC contendo 5% de glicerina loira

Metais	Resíduo da cuba (AEHC/5% glicerina loira)	Resíduo da câmara e pistão (AEHC/5% glicerina loira)	Glicerina loira
Ca	9,07 x 10 ¹	8,15 x 10 ¹	3,33 x 10 ¹
Cu	7,28 x 10 ²	1,36 x 10 ²	--
Fe	5,77 x 10 ²	5,16 x 10 ³	8,85 x 10 ¹
K	--	3,39 x 10 ²	3,90 x 10 ¹
Mg	2,89 x 10 ¹	8,36 x 10 ¹	1,48 x 10 ¹
Na	1,51 x 10 ⁴	2,40 x 10 ⁵	3,02 x 10 ⁴
Pb	--	--	--
Zn	1,35 x 10 ³	5,89 x 10 ³	--

A tabela não contém dados para o resíduo do motor que funcionou com AEHC e glicerina P.A. devido à baixa formação de depósito quando utilizado essa mistura.

De acordo com a Tabela 21 não foram detectados cobre e zinco na amostra de glicerina loira, porém estes elementos foram detectados nas amostras dos resíduos dos motores que funcionaram com as misturas de AEHC e glicerina loira. A presença desses metais nos resíduos é em decorrência, então, do ataque químico nas peças do motor ou contaminação do etanol utilizado.

Figura 22 - Comparação entre a concentração de metais em resíduos do motor operando com AEHC contendo 5% de glicerina loira



No gráfico da Figura 22, podemos observar que o sódio é o elemento em maior quantidade nas três amostras. No resíduo da câmara e pistão do motor de ciclo Otto que funcionou com AEHC e 5% glicerina loira, há uma maior concentração de sódio em relação às outras amostras. Isso se deve ao acúmulo de glicerina, nessa parte do motor, durante a combustão incompleta.

Também há uma grande concentração de sódio no resíduo recolhido na cuba do carburador, porém, a quantidade acumulada é bem menor, equiparando-se à quantidade encontrada na glicerina loira.

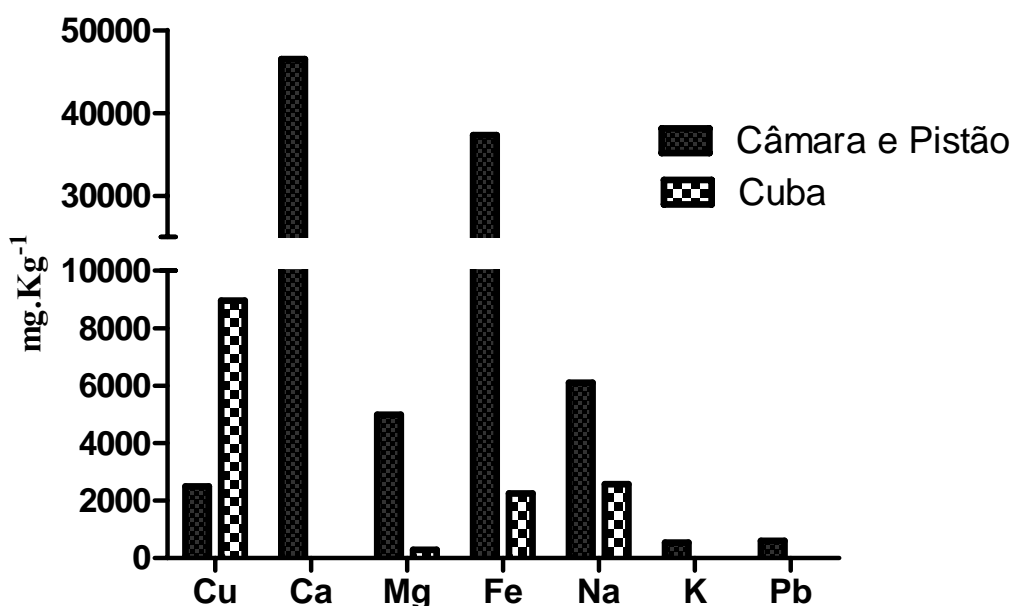
Tabela 22 - Concentrações em mg.Kg⁻¹ de metais nas amostras de resíduo do motor de ciclo Otto que funcionou com AEHC e Gasolina C

Metais	Resíduo cuba (AEHC)	Resíduo câmara e pistão (AEHC)	Resíduo câmara e pistão (gasolina C)
Ca	--	$4,65 \times 10^4$	$2,60 \times 10^4$
Cu	$8,95 \times 10^3$	$2,50 \times 10^3$	$6,83 \times 10^2$
Fe	$2,25 \times 10^3$	$3,73 \times 10^4$	$3,09 \times 10^3$
K	--	$5,41 \times 10^2$	--
Mg	$2,95 \times 10^2$	$4,99 \times 10^3$	$4,06 \times 10^3$
Na	$2,57 \times 10^3$	$6,10 \times 10^3$	$2,59 \times 10^3$
Pb	--	$6,04 \times 10^2$	--
Zn	$5,51 \times 10^5$	$2,50 \times 10^4$	$2,40 \times 10^4$

Como mostra a Tabela 22, nas análises de absorção atômica não foi detectado chumbo, na faixa de concentração avaliada, para o resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou com gasolina C, porém foi detectado este elemento através da técnica de EDS para a mesma amostra.

A concentração determinada para o zinco, no resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou com AEHC, foi muito alta. Este resultado pode ser consequência de contaminação durante a manipulação da coleta do resíduo. A Figura 23 mostra os resultados obtidos, exceto para o zinco.

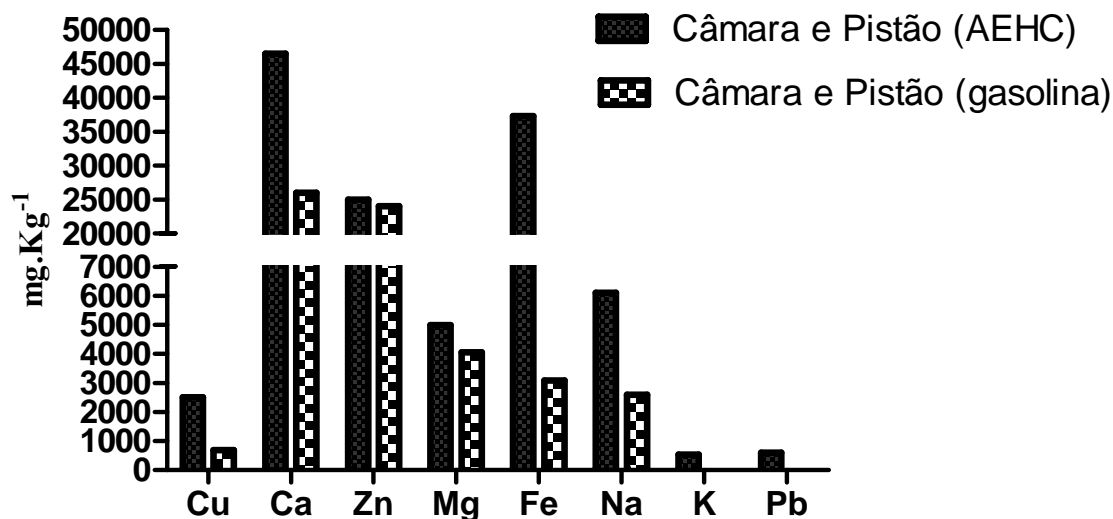
Figura 23 - Comparação entre a concentração dos metais nos resíduos da câmara e pistão e na cuba do carburador do motor que funcionou com AEHC



Podemos notar, observando os gráficos das Figuras 22 e 23, que a maioria dos metais existem em maior concentração nas amostras de resíduo da câmara e pistão do motor (câmara e pistão do motor que funcionou com AEHC contendo 5% de glicerina loira e câmara e pistão do motor que funcionou com AEHC sem glicerina).

Analisando a Figura 24 podemos considerar que o AEHC promove maior ataque químico aos componentes dos motores quando comparado com a gasolina C, pois os metais estão em maior concentração no resíduo do motor que funcionou com etanol.

Figura 24 - Comparação entre o resíduo, da câmara e pistão, de motores que funcionaram com AEHC e com gasolina C



Os metais analisados estão presentes nos resíduos tanto pela corrosão ocasionada aos motores, quanto por contaminações nos combustíveis utilizados ou na glicerina adicionada nestes combustíveis.

A presença de metais na gasolina pode provocar o desgaste prematuro do sistema de injeção, peças internas do motor, modificação das características da gasolina e aceleração da formação de goma no sistema interno automotivo (TEIXEIRA et al., 2007).

Dentre os metais pesados, o zinco se constitui, majoritariamente, num forte contaminante em matrizes alcoólicas, visto ser empregado nos processos bioquímicos de produção do etanol. Adicionalmente, a contaminação deste metal pode ocorrer nas etapas de transporte e armazenamento (OLIVEIRA et al., 2002).

O cobre e o zinco, no caso dos resíduos da câmara e pistão, também podem ser provenientes do desgaste das guias de válvula, presentes na câmara, feitas de bronze ou de ligas de cobre (latão). Já no caso do resíduo da cuba, estes elementos podem vir da corrosão do próprio material de que é feita a cuba, denominado ZAMAC (zinco, alumínio, magnésio e cobre). A Tabela 23 apresenta as principais fontes dos metais encontrados nos resíduos.

Tabela 23 - Principais fontes de metais nos resíduos

Metais	Fonte
Cobre	Guias de válvula presentes na câmara: feitas de bronze ou de ligas de cobre (latão). Cuba: feita de ZAMAC (zinco, alumínio, magnésio e cobre). Combustível derivado de petróleo: contaminação durante os processos de destilação e refino Combustível derivado de petróleo: aditivos
Cálcio	Combustível derivado de petróleo: aditivos Glicerina: contaminação proveniente da água de lavagem
Zinco	Guias de válvula presentes na câmara: feitas de ligas de cobre (latão). Cuba: feita de ZAMAC (zinco, alumínio, magnésio e cobre). Combustível derivado de petróleo: zinco é um dos principais materiais de construção para tanques de combustíveis. Combustível derivado de petróleo: aditivos Etanol: a contaminação pode ocorrer durante os processos bioquímicos de produção do etanol, Etanol: a contaminação pode ocorrer nas etapas de transporte e armazenamento.
Magnésio	Cuba: feita de ZAMAC (zinco, alumínio, magnésio e cobre). Combustível derivado de petróleo: aditivos Glicerina: elemento proveniente da água de lavagem
Ferro	Guias de válvula presentes na câmara: podem ser fabricadas por fundição de ferro ligado Combustível derivado de petróleo: ferro é um dos principais materiais de construção para tanques de combustíveis.
Sódio	Glicerina: catalisador para transesterificação
Potássio	Glicerina: catalisador para transesterificação
Chumbo	Combustível derivado de petróleo: aditivos

6 CONCLUSÃO

Foi obtida mistura homogênea e estável das misturas de 1% de glicerina com até 20% de AEAC em gasolina tipo A. Não foi possível obter emulsão estável para as misturas de 2 e 5% de glicerina com 20 ou 25% de AEAC em gasolina. Porém, as misturas de etanol e glicerina foram satisfatórias em qualquer proporção, obtendo-se mistura homogênea.

A adição de glicerina P.A. e loira à gasolina com até 20% de AEAC não interferiu em sua curva de destilação, obtendo-se temperaturas, volumes recuperados e resíduos dentro dos limites exigidos pela ANP.

A condutividade elétrica do etanol foi modificada com a adição de glicerina, porém, nenhuma mistura com a glicerina P.A. ultrapassou o limite estabelecido pela ANP de $350 \mu\text{S.m}^{-1}$. O potencial hidrogeniônico do AEHC ficou abaixo do mínimo recomendado pela ANP com a adição de glicerina loira, mas a adição de glicerina P.A. não modificou significativamente seu valor.

Nos ensaios onde foram introduzidas ligas metálicas de cobre, alumínio e latão em soluções de AEHC com 2% de glicerina P.A. e AEHC com 2% de glicerina loira, ficou evidente a corrosão provocada pela glicerina loira após 23 dias.

Não houve alteração no resultado de corrosividade ao cobre quando comparado o resultado da gasolina C (25% de AEAC) com a mistura de gasolina C (25% de AEAC) e 1% de glicerina loira.

A espectrofotometria no infravermelho detectou compostos orgânicos presentes nos resíduos tais como alcanos, álcool, compostos nitrogenados, carbonilas e também cloretos, sendo que a banda observada para o cloreto proveniente da lavagem com ácido clorídrico só aparece para os resíduos de motores que funcionaram com AEHC contendo glicerina. A banda de absorção entre 3500 e 3200 cm^{-1} , correspondente à hidroxila, é mais proeminente para os resíduos da câmara e pistão do motor que funcionou com AEHC com 5% glicerina loira e da cuba do motor que funcionou com AEHC com 5% de glicerina loira, provavelmente devido à glicerina que contém grupos hidroxila em sua estrutura.

Através das técnicas de RPE, XPS e EDS os metais contidos nos resíduos foram identificados, sendo que com as análises de absorção atômica e emissão atômica a maioria desses metais encontrados foram quantificados. O sódio e o zinco foram os metais em maior quantidade nos resíduos de motores que funcionaram com AEHC com 5% glicerina loira. Os resíduos de motores que não funcionaram com glicerina possuem quantidades

menores de metais em sua composição se for considerado o tempo de funcionamento dos mesmos.

O depósito e o nível de corrosão no motor que funcionou durante 10 horas com uma mistura de Etanol/ glicerina PA 2% são bem inferiores àqueles formados com o uso da glicerina loira. Mostrando, então, a necessidade de melhorar a purificação da glicerina loira.

6.1 PROPOSTAS FUTURAS

Pesquisar e aplicar métodos de purificação da glicerina loira para testá-la em motores Otto.

Pesquisar e utilizar surfactantes para melhorar a miscibilidade da glicerina com a gasolina.

REFERÊNCIAS

15-20, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10547*: Determinação da condutividade elétrica. Rio de Janeiro, 1988.

_____. *NBR 10891*: Determinação do pH. Rio de Janeiro, 2005.

_____. *NBR 9619*: Determinação das propriedades de destilação. Rio de Janeiro, 2005.

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, n. 33, p. 233-271, nov. 2007.

ALGER, R.S. *Electron Paramagnetic Resonance: technique and applications*. Nova York: Wiley, 1968, 580 p.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R., Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1910 – 1916, ago. 2009.

ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. Programa Do Proálcool e o Etanol No Brasil. *Engvista*, v. 11, n. 2, p. 127-136, dez. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Gás Natural e Biocombustíveis. Biocombustíveis. Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001, Diário Oficial da União, 27/12/2001.

_____. Resolução nº 36, de 06 de dezembro de 2005, Diário Oficial da União, 07/12/2005.

_____. Brasília: MME. 2010. Disponível online em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 12 jan. 2011.

_____. *O Etanol Combustível*. Brasília: MME. 2011. Disponível online em: <<http://www.anp.gov.br/?id=474>>. Acesso em: 01 março 2011.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, n. 26, p. 56 – 62, jan. 2007.

ARTOMNOV, M. D., ILARONOV, V. A.; MORIN, M. M. *Motor vehicles*. Moscou: MIR, 1976.

ASSENHEIM, H. M. *Introduction to electron spin resonance*. U.S.A: Plenum Publishing Corporation, 1966.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *D 130*: Standart Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test. Rio de Janeiro, 2007.

BENAZZI, T. L. *Estudo do comportamento de fases de sistemas contendo glicerol e óleo de oliva em propano na presença de surfactante*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto do Uruguai e das Missões, Erechim.

BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U.; BIZZARRI, G. The use of reference materials in the fossil fuels quality control. *Mikrochimica Acta*, v. 123, p. 217-230, 1996.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Revista Analytica*, n. 18, p. 58 – 66, ago./set. 2005.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. *Combustíveis fósseis, carvão e petróleo*. Londrina: Eduel, 2009, 166 p.

BOSCH, R. GmbH. *Automotive electric/electronic systems*. Warrendale: Society of Automotive Engineers Inc, 1988.

BOSS, C. B., FREDEEN, K. J. *Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. USA: Perkin Elmer, 1989. p. 104.

CANGUE, F. J. R., *Permeabilidade do carbono em revestimentos de níquel reforçados por intermetálicos*. 2007. 167. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CASTELLÓ, M. L. *Estudo da glicerina por análises térmicas*. 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CLARKE, A.R.; EBERHADT, C.N. Complementary optical and imaging techniques In: _____. *Microscopy techniques for materials science*. England: Woodhead Publishing Limited, 2002, p. 305-353.

CONDE, A. P. *Desempenho de motor ciclo diesel alimentado com biodiesel de óleo de soja e oliva*. 2007. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

COSTA, R. Glicerina, o tamanho do problema. *Revista Biodieselbr*, v. 1, n. 3, p.

CSUROS, M.; CSUROS, C. *Environmental sampling and analysis for metals*. USA: Lewis Publishers, 2000. 372 p.

DELGADO, R. C. O. B.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES Jr., V. J. Properties of brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technolog. *Fuel Processing Technology*. v. 88, p. 365 - 368, out. 2007.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*. n. 35, p. 4661-4670, maio 2007.

DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, n. 79, p. 915, set. 2002.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979, 928 p.

FAIRBANKS, M. Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. *Revista Química e Derivados*, n. 487, jul. 2009. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/index.php>>. Acesso em 19 de jan. de 2012.

FERNANDEZ, B. O. *Considerações sobre outros empregos do sensor de detonação para o controle eletrônico de motores ciclo Otto utilizando análise espectral*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja-taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, nov. 2005.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, v.32, n.1, p. 106 – 111, dez. 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Desactivação de catalisadores In: _____. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian. 1987. Cap. 7, p. 219-252.

FLEWITT, P. E. J; WILD, R. K. *Physical methods for material characterization*. USA: Institute of Physics Publishing, 1994, 517p.

FOULKES, F. R.; KALIA, R. K.; KIRK, D. W. A preliminary study of the corrosiveness of methyl fuel/gasoline blends on materials used in automotive fuel systems. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 58, p. 654 - 659, out. 1980.

GENTIL, V. *Corrosão*, 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007, 360 p.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a textbook for biologist, materials scientists and geologists*. 2 ed. New York: Plenum Press, 1992.

GONÇALO, A. C. *Estudo da eficiência de novos aditivos na gasolina através da cromatografia gasosa*. 2004. Monografia (Especialização) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 781-786, mar. 2010.

GUIBET, J.; FAURE-BIRCHEM, E. *Fuels and engines*. Paris: Editions Technip, 1999.

HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol–diesel fuel blends: a review. *Bioresource Technology*, n. 96, p. 277 - 285, fev. 2005.

HIEFTJE, G. M. Atomic emission spectroscopy – it last and last and last. *Journal of Chemical Education*, v. 77, n. 5, p. 577 - 583, maio 2000.

IKEYA, M.; *New applications of electron spin resonance: dating, dosimetry and microscopy*. Japan: World Scientific, 1993, 500 p.

INGRAM, D. J. E. *Spectroscopy at radio and microwave frequencies*. London: Butterworths Scientific Publications, 1955, 332 p.

- JESUS, A.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, n. 74 p. 1378-1384, set. 2008.
- KARAOSMANOGLU, F. ; CIGIZOGLU, K. B. ; TÜTER, M. ; ERTEKIN, S. Evaluating the efficacy of corrosion of the refining step of biodiesel production. *Energy & Fuels*, v. 10, n. 4, p. 890 - 895, abr. 1996.
- KESTENBACH, H.; BOTA FILHO, W. J. *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*. São Paulo: ABM, 1994.
- KLOKOVA, I. V.; KLIMOVA, T. A.; EMEL'YANOV, V. E.; KRYLOV, I. F.; Evaluating the efficacy of corrosion inhibitors in automotive gasolines. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 41, n. 4, p. 319 - 322, 2005.
- KNOTHE, G., Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*. v. 88, p. 669-677, jan. 2007.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006, p. 295-296.
- KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels : a review. *Talanta*, n. 73, p. 1-11, mar. 2007.
- KRUG, F. J.; *Métodos de decomposição de amostras*, III WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 3., FAPESP, São Carlos, 2000.
- LAJUNEN, L.H.J. *Spectrochemical analysis by atomic absorption and Emission*. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004.
- LEAL, A. S.; KRAMBROCK, K.; GUEDES, K.; RODRIGUES, R. R., Ressonância paramagnética eletrônica (rpe) aplicada à análise de especiarias irradiadas. *Ciências em Tecnologia de Alimentos*, n. 24, p. 427-430, jul. 2004.
- LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596 – 1608, jul. 2009.
- LÓPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. Glicerol. In: _____ *Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia*. Brasília: ABIPTI, 1999. Cap. 5.4, p. 393-397.
- LYRA, F. H.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; PESSOA, H. M.; CASTRO, E. V. Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation. *Microchemical Journal*, n. 96, p. 180–185, mar. 2010.
- LYRA, W. S. *Espectrometria de emissão em chama baseada em imagens digitais*. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresouce. Technology*, v. 70, p.1-15, fev. 1999.

MALISKA, A. M. *Guia de microscopia eletrônica de varredura*. Florianópolis. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>. Acesso em: 09 de jan. de 2012.

MEHER, L. C.; SAGAR, V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 10, p. 248–268, set. 2006.

MELLO, A. *Microanálise de raios X*. Disponível em: <http://portal.cbpf.br/index.php?page=home&lang=pt_BR>. Acesso em: 5 de mar. de 2012.

MELLO, D. *Caracterização do resíduo sólido formado em motor automotivo à gasolina por meio de técnicas analíticas*. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

MILANEZ, A. Y.; FILHO, P. S. C. F.; ROSA, S. E. S. Perspectivas para o etanol brasileiro. *BNDES Setorial*, n. 27, p. 21 – 38, mar. 2008.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 1 - 10, mar. 2009.

NASCIMENTO, E. C. L. *Um fotômetro microcontrolado led-nir, portátil e de baixo custo para análise screening de gasolinas tipo C*. 2008.. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

of the refining step of biodiesel production. *Energy & Fuels*, v. 10, n. 4, p. 890 - 895, abr. 1996.

OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 832-836, jun. 2004.

OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R., Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. *Eclética Química*, v. 27, n.special, mar. 2002.

ORTON, J. W. *Electron Paramagnetic Resonance: an introduction to transition group ions in crystals*. London: Iliffe, 1968, 240 p.

PAOLIELLO, J. M. M. *Aspectos ambientais e potencial energético no aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Universidade Estadual Paulista, Bauru.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: EUFC, 2004. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>, Acesso em: 15 de jan. de 2011.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. 3 ed. Philadelphia: Editora Saunders, 1996. 579 p.

PETROBRAS. Gasolina Automotiva. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos/para-o-seu-negocio/rodoviario/>>. Acesso em: 02 mar. 2012.

POOLE, C. P. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. USA: John Wiley & Sons, 1967.

RAPOSO, J. D. A. *Determinação simultânea de sódio, potássio e cálcio em biodiesel por espectrometria de emissão atômica com chama utilizando emulsão como preparo das amostras*. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em química analítica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ROVAI, F. F. *Desgaste e corrosão de bomba de combustível em mistura de álcool e gasohol*. 2005.. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SANTOS, A. F. *Novas perspectivas da glicerina: síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano*. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SILVA, R. M. *Estudo do comportamento do eletrodo de vidro combinado em etanol anidro e misturas etanol-água*. 2009. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836 p.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 697 p.

SOKOLNIKOVA, J.V.; VASILYEVA, I.E.; MENSNIKOV, V.I. Determination of trace alkaline metals in quartz by flame atomic emission and atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, n. 58, p. 387-391, jul. 2003.

SOUZA, N. R.; *Avaliação da formação de piromorfita em solos contaminados com Pb através de espectroscopia no infravermelho*. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. *Trends in Food Science & Technolog.*, n. 13, p. 312 – 318, 2002.

TEIXEIRA, L. S. G. ; SOUZA, J. C.; SANTOS, H. C.; PONTES, L. A. M.; GUIMARÃES, P. R. B.; VITOR SOBRINHO, E. ; VIANNA, R. F. The influence of cu, fe, ni, pb and zn on gum formation in the brazilian automotive gasoline, *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 73-76, jan. 2007.

UCKO, D. A. *Química para as ciências da saúde uma introdução à química geral, inorgânica e biológica*. 2.ed. São Paulo: Manole, 1992, 646 p.

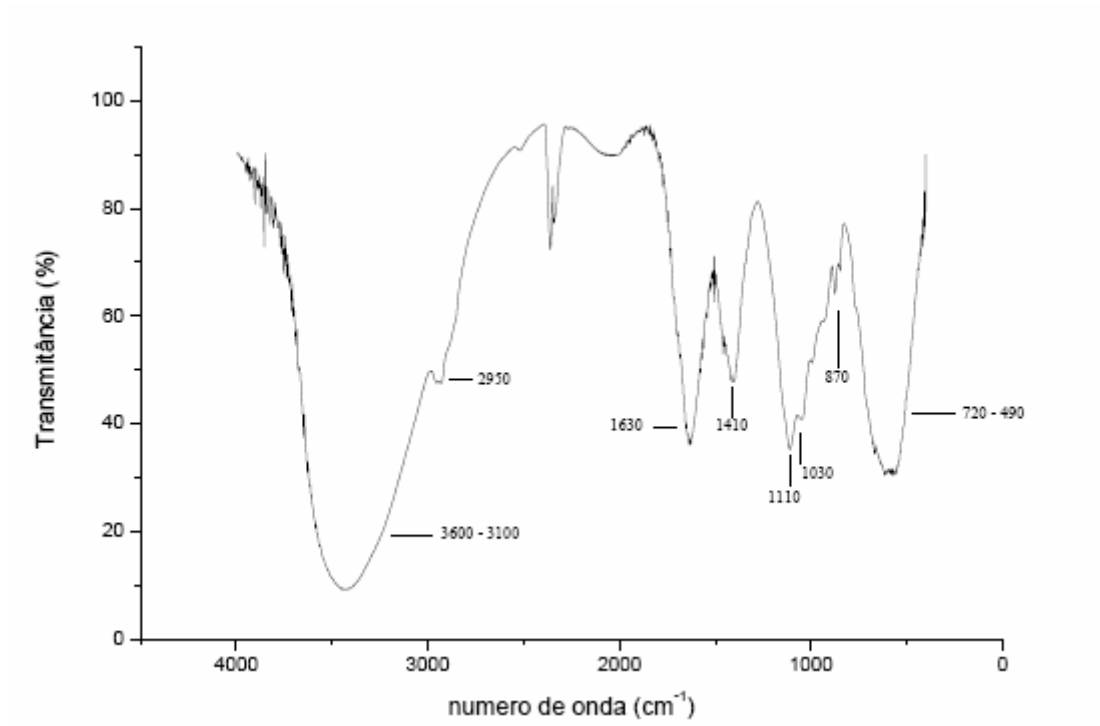
Anexo I (Espectros do IV)**Figura 25 -** Espectros de infravermelho do resíduo do motor (câmara e pistão) que funcionou com AEHC/glicerina

Figura 26 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (câmara e pistão) que funcionou com AEHC

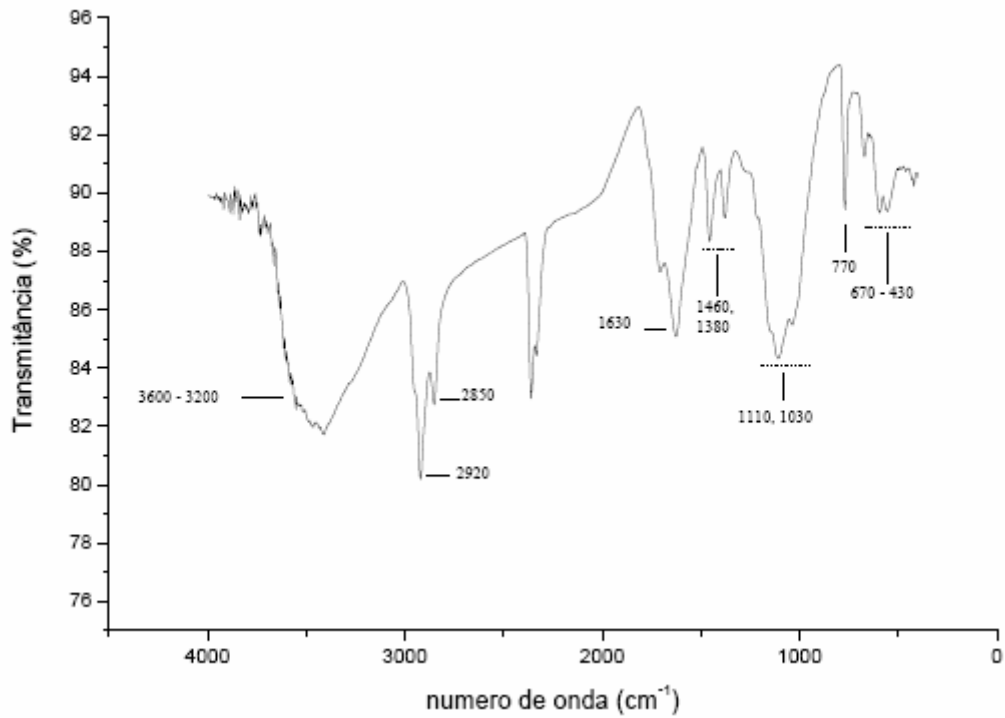


Figura 27 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (cuba do carburador) que funcionou com gasolina

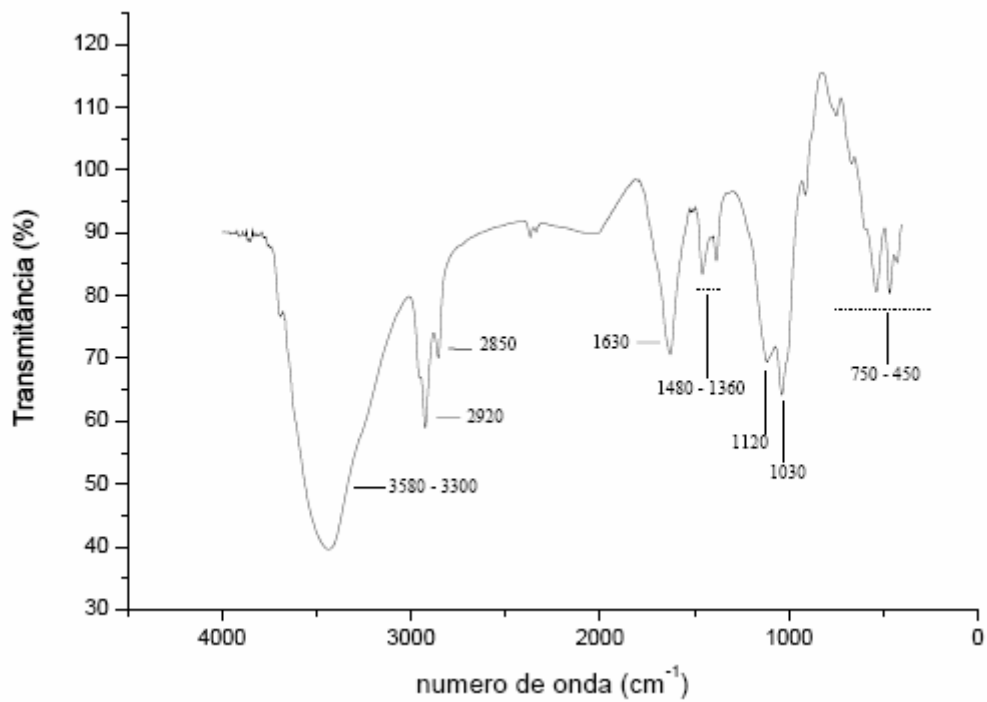


Figura 28 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (câmara e pistão) que funcionou com gasolina

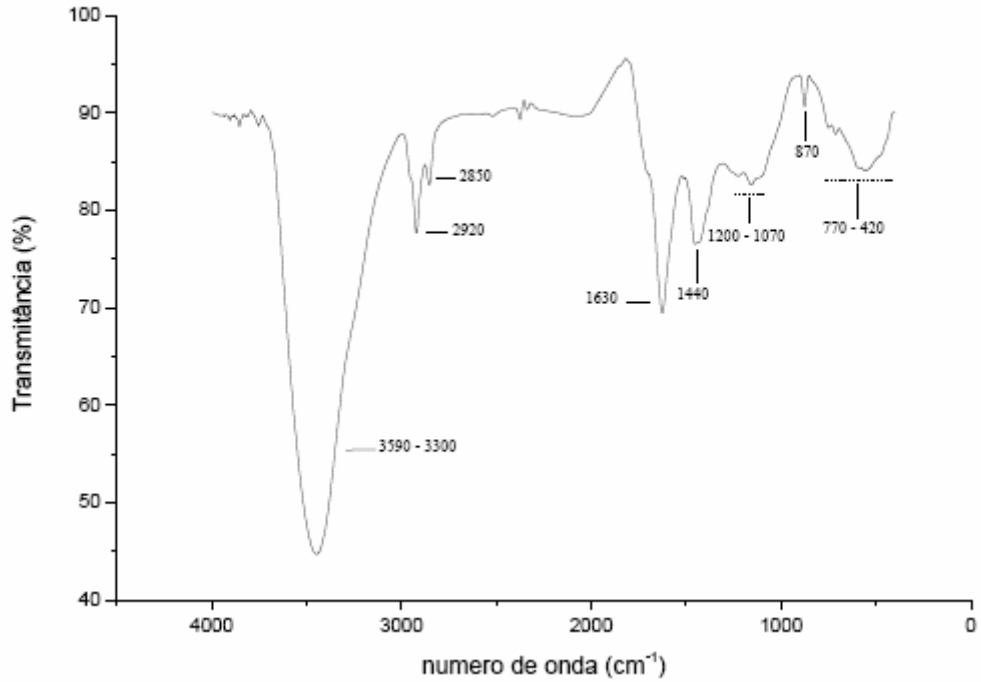
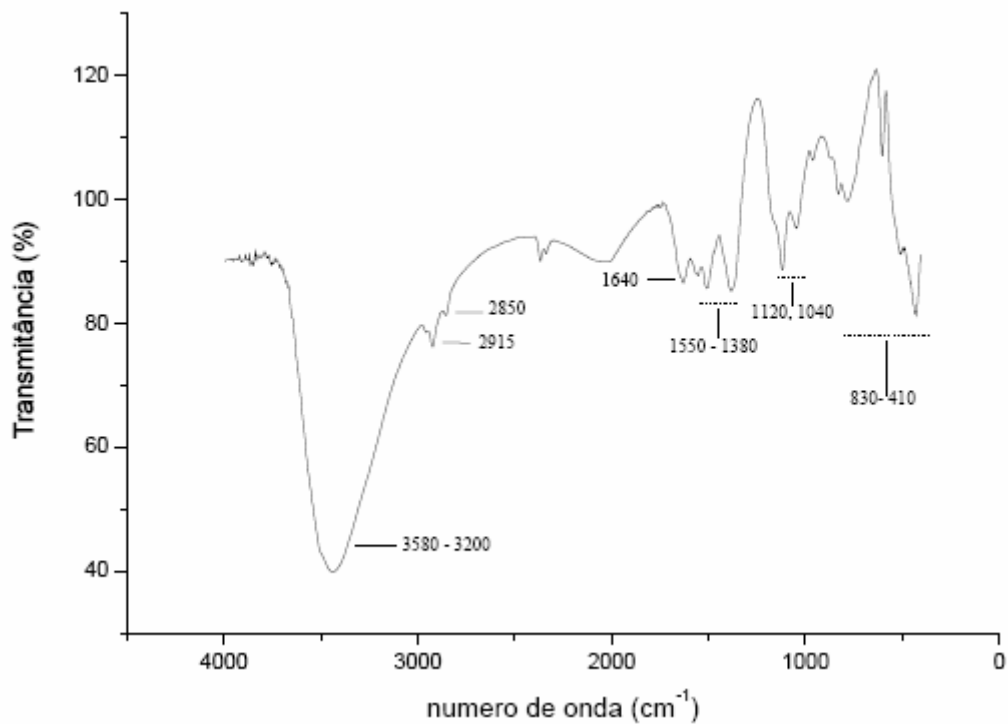


Figura 29 - Espectros de infravermelho do resíduo do motor (cuba do carburador) que funcionou com AEHC



Anexo II (Espectros e imagens do MEV)

Figura 30 - Espectro obtido por EDS para amostra do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira

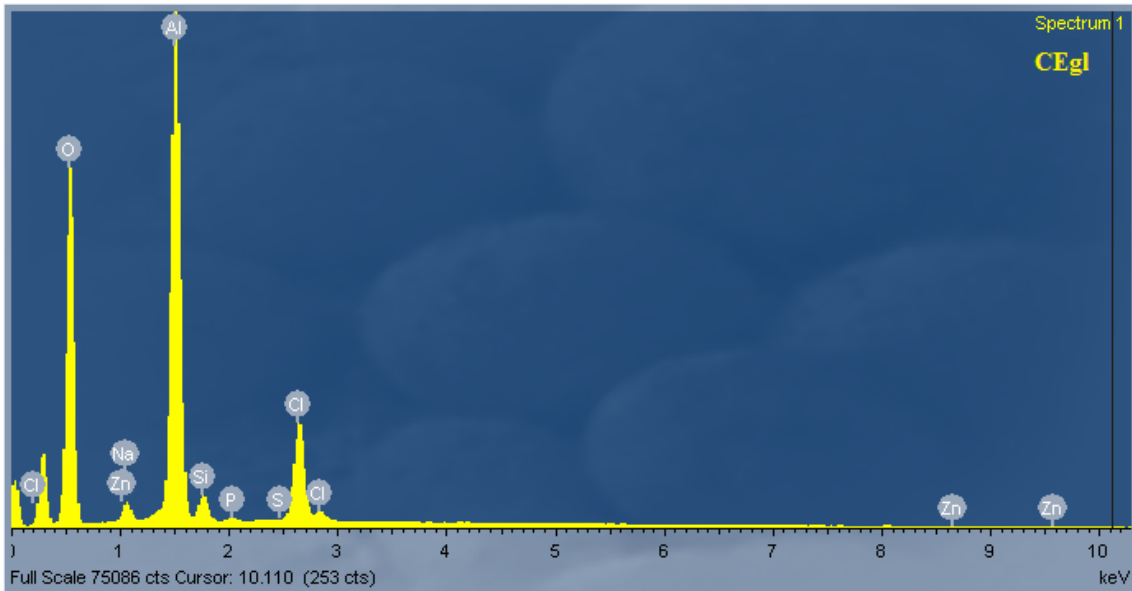


Figura 31 - Micrografia obtida por MEV e mapa elemental do resíduo da cuba do carburador do motor que funcionou por 50 horas com AEHC em mistura com 5 % de glicerina loira; (a) Micrografia, (b) Zinco, (c) Sódio, (d) Alumínio, (e) Silício (f) Fósforo e (g) Cloro

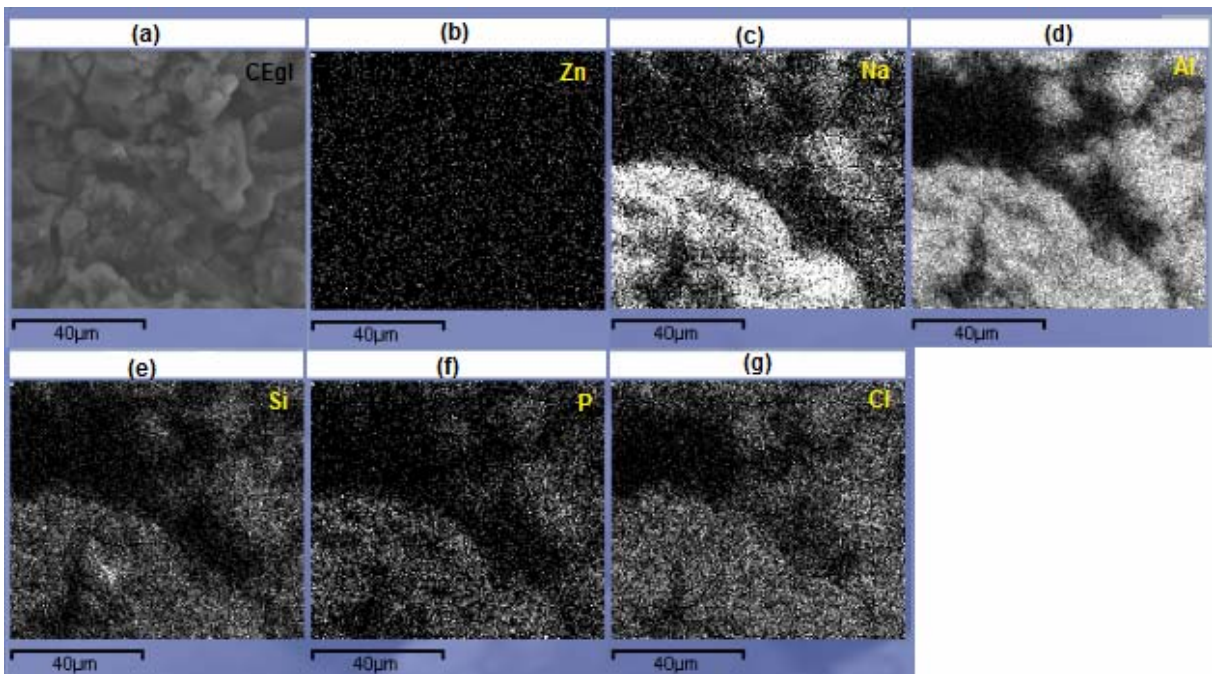


Figura 32 - Espectro obtido por EDS para amostra de resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou com AEHC

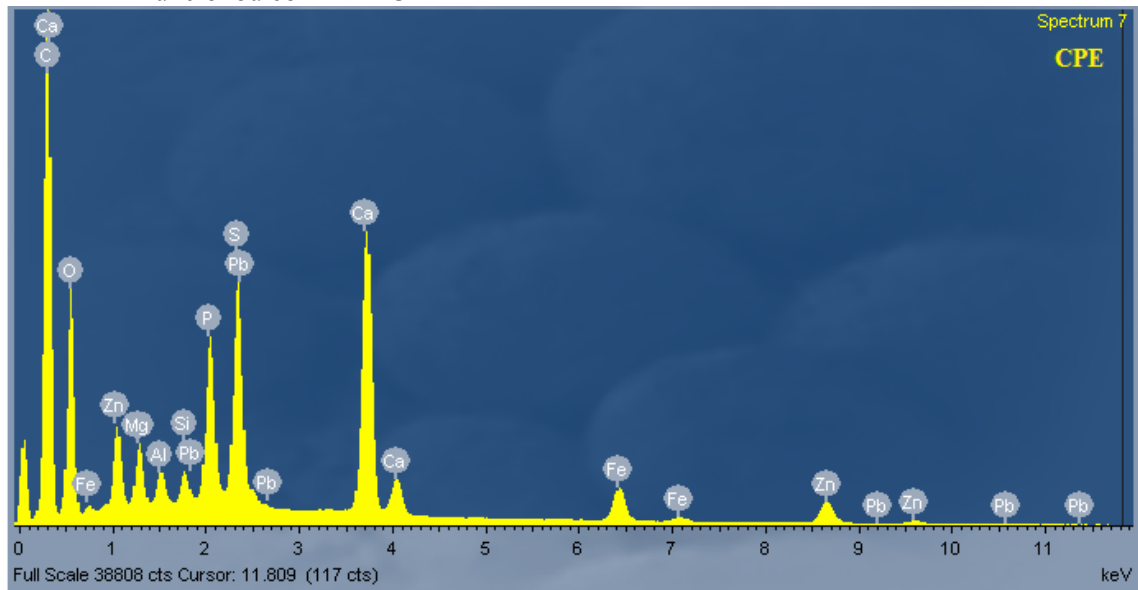
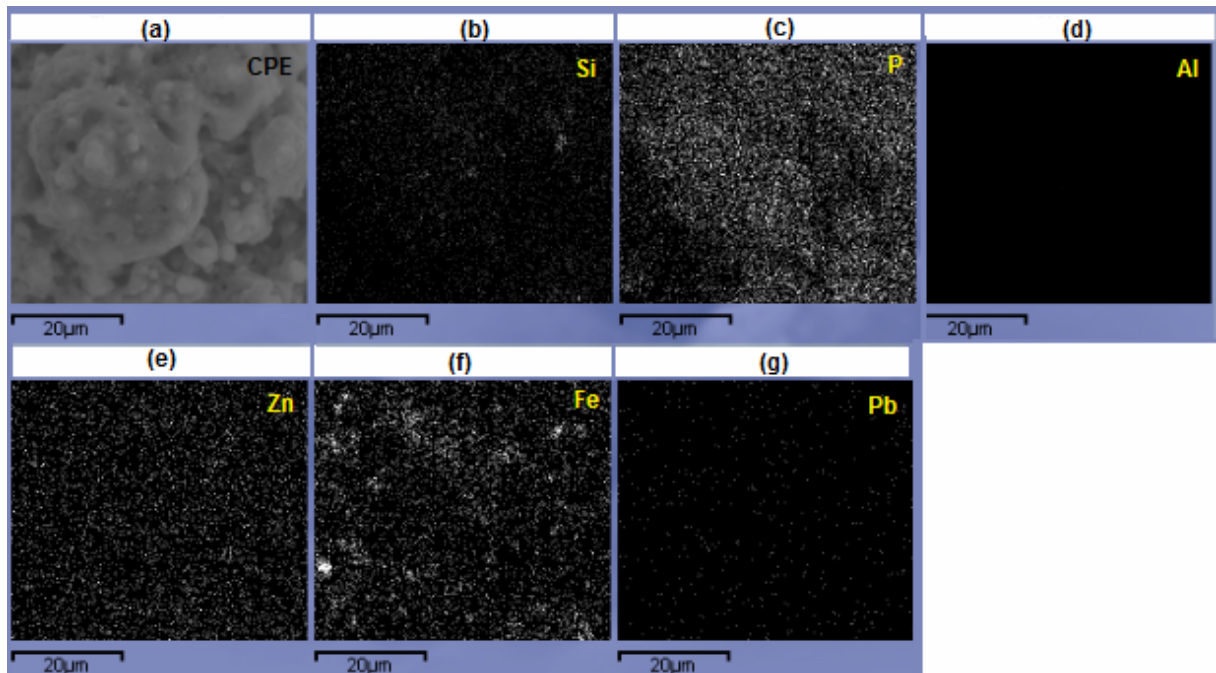


Figura 33 - Micrografia obtida por MEV e mapa elemental do resíduo da câmara e pistão do motor que funcionou com AEHC; (a) Micrografia, (b) Silício, (c) Fósforo, (d) Alumínio, (e) Zinco, (f) Ferro e (g)



Chumbo