



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
Departamento de Engenharia Mecânica



Emulsion – Caracterização e Análise de Desempenho

MARTA FERREIRA RIBEIRO DA CRUZ JORDÃO
(Licenciada em Engenharia do Ambiente)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Mecânica

(Documento Final)

Orientadores:

Professor Doutor Jorge Manuel Gomes Antunes
Professor Doutor Jorge Mendonça e Costa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Rui Pedro Chedas de Sampaio
Vogais:

Professora Doutora Teresa Moura e Silva
Professor Doutor Jorge Mendonça e Costa

Dezembro de 2014

*"A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original."*

Albert Einstein

Agradecimentos

Nesta seccão quero agradecer a todas as pessoas que, ao longo do meu Mestrado me ajudaram, directa ou indirectamente, a cumprir os meus objectivos e a realizar mais esta etapa da minha formação académica. Desta forma, deixo aqui algumas palavras de reconhecimento e agradecimento.

Ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, em especial ao *Professor Jorge Mendonça e Costa*, pelo acompanhamento na elaboração desta dissertação, por me ter proporcionado as condições necessárias para a elaboração da minha Tese. Agradeço também a sua disponibilidade.

Ao *Professor Jorge Antunes*, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio incondicional que muito elevaram os meus conhecimentos científicos e, sem dúvida, muito estimularam o meu desejo de querer fazer melhor. Agradeço também a oportunidade que me deu de me integrar a sua equipa e a confiança que em mim depositou, desde o início.

A todos os colegas da Tecnoveritas, Pedro Carvalho, João Correia, Zulmira Cunha, Pedro Ribeiro um muito obrigada pela vossa amizade, companheirismo e ajuda, factores muito importantes na realização desta Tese e que me permitiram que cada dia fosse encarado com particular motivação.

À Minha Família, em especial aos Meus Pais, ao Meu Irmão um enorme obrigada por acreditarem sempre em mim, naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem.

Ao André, um agradecimento especial pelo apoio e carinho diários, pela transmissão de confiança e de força, nos momentos de dúvidas, inquietação e desânimo. Sem ti esta caminhada teria sido bem mais difícil de concretizar.

À minha Filha pela alegria e força que me transmite todos os dias.

A todos o meu Obrigado.

Resumo

Foram desenvolvidos vários ensaios laboratoriais para produzir um combustível emulsionado estável para ser utilizado num motor diesel em diferentes modos de operação (1.500 rpm, 2.000 rpm, 2.500 rpm; 30 bar e 60 bar). Foram utilizados ultrassons para homogeneizar as diferentes emulsões a 10%, 20% e 30% de água em volume. Atingiram-se emulsões estáveis durante 50 minutos. Foram analisados os efeitos dos diferentes tipos de emulsão no desempenho do motor a diesel em termos de consumo específico, eficiência térmica, temperatura dos gases de escape e emissões de NOx. Os resultados mostram que combustíveis emulsionados apresentam-se como uma alternativa viável para a melhoria do desempenho e combustão num motor a diesel e redução das suas emissões de NOx.

Palavras-chave: Combustível emulsionado, emulsão de fuel, NOx, Emissões, Motor a diesel, eficiência.

Abstract

Several experimental investigations were carried out to produce a stable fuel emulsion to be tested in a diesel engine under different operating conditions (1.500 rpm, 2.000 rpm, 2.500 rpm; 30 bar and 60 bar). It was used an ultrasonic technique to produce emulsions of 10%, 20% and 30% water by volume in diesel. The emulsion remained stable during 50 minutes. The effect of these fuel emulsions was investigated on a diesel engine in terms of specific fuel consumption, efficiency, exhaust gas temperature and NO_x emissions. The results showed that fuel emulsions are an alternative to be considered in the improvement of diesel engine performance and combustion and to reduce gas pollutants such as NO_x.

Keywords: Emulsified fuel, Emissions, Nitrogen oxide (NO_x), Diesel engine, Engine performance.

Índice

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO.....	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 ENQUADRAMENTO.....	1
1.2 OBJECTIVOS DO TRABALHO	3
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 PROPRIEDADES DE UMA EMULSÃO	5
2.1.1 <i>Teorias de emulsificação</i>	5
2.1.2 <i>Fenómenos de destabilização – Separação de fases</i>	7
2.1.3 <i>Substâncias tensoactivas ou surfactantes</i>	8
2.1.3.1 Classificação de surfactantes.....	9
2.1.3.2 Surfactantes para emulsões A/O.....	10
2.1.3.3 Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL)	11
2.1.4 <i>Métodos para a preparação de emulsões</i>	12
2.1.5 <i>O fenómeno de micro explosão numa emulsão água em diesel</i>	15
2.2 MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO	15
2.2.1 <i>Operação a 4 tempos</i>	15
2.2.2 <i>Emissões</i>	16
2.2.2.1 Emissões dos gases de escape de motores de ignição por compressão	17
2.2.2.2 Mecanismos de formação de NOx.....	18
2.2.2.2.1 Mecanismo de Zeldovich.....	19
2.2.2.2.2 Mecanismo Fenimore	21
2.2.2.2.3 Mecanismo de NOx combustível.....	22
3 METODOLOGIA	23
3.1 ESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO	23

3.1.1	<i>Materiais utilizados</i>	23
3.1.2	<i>Preparação das amostras</i>	24
3.2	MOTOR DIESEL – ANÁLISE DE PERFORMANCE E EMISSÕES.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	ESTABILIDADE DA EMULSÃO	31
4.1.1	<i>Ensaio preliminares</i>	31
4.1.2	<i>Ensaio – Span 80</i>	34
4.2	MOTOR DIESEL – ANÁLISE DE DESEMPENHO E EMISSÕES	47
4.2.1	<i>Análise de desempenho</i>	47
4.2.2	<i>Cálculo da eficiência térmica do motor</i>	51
4.2.3	<i>Análise de emissões de NOx</i>	53
5	CONCLUSÕES	55
	LISTA DE REFERÊNCIAS	59

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Evolução do consumo de energia por sector em Portugal (IEA, 2011a).....	1
Figura 1.2 – Regulamentação EURO para veículos de passageiros (<i>Madureira, 2009</i>).	2
Figura 2.1 – Estrutura física de uma emulsão de duas fases: a) Emulsão de água em óleo b) Emulsão de óleo em água (<i>Hagos, 2011</i>).	5
Figura 2.2 – Esquema dos possíveis mecanismos de destabilização de emulsões (Santos, 2008).....	8
Figura 2.3 – Etapas da estabilização de uma emulsão contendo água e óleo quando adicionada de uma substância tensoactiva.	8
Figura 2.4 – Actividade do emulsificante iónico (emulsão O/A) (Santos, 2008).	9
Figura 2.5 – Actividade do surfactante não-iónico (emulsão A/O) (Santos, 2008).	10
Figura 2.6 – Representação esquemática de processos de emulsificação. Agitadores (I), Sistemas rotor-estator (a), homogeneização por alta pressão (b), ultrassons (c) (Koroleva, 2012).....	13
Figura 2.7 – Representação do desenvolvimento e colapso da cavitação das gotículas (Capote, 2007).....	14
Figura 2.8 – Processo de emulsificação (adaptado) (Capote, 2007).	14
Figura 2.9 – Fenómenos da micro explosão (Hagos, 2011).	15
Figura 2.10 – Motor a 4 tempos (Canfield, 1999).	16
Figura 2.11 – Efeito da temperatura nos três mecanismos de formação de NO (Khartchenko, 1997).....	19
Figura 2.12 – Variação da taxa de velocidade da formação do NO térmico a diferentes temperaturas (Antunes, 2008).	20
Figura 2.13 – Demonstração da variação da concentração de NOx com a variação da temperatura e do coeficiente de equivalência (ϕ) combustível/ar (Heywood, 1988).	21
Figura 3.1 – Emulsificador de ultrassons.	24

Figura 3.2 – Esquema de uma emulsão.....	26
Figura 3.3 – Motor e Freio hidráulico de ensaio.....	27
Figura 4.1 – Ensaio preliminares – Emulsões a 10% de água, sem surfactante, misturador por ultrassons.....	31
Figura 4.2 – Ensaio preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante detergente Fairy a 1%, misturador por ultrassons.....	32
Figura 4.3 – Ensaio preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante detergente Fairy a 2%, misturador por ultrassons.....	32
Figura 4.4 – Ensaio preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante Lauri Sulfato de Sódio a 1%, misturador por ultrassons.....	33
Figura 4.5 – Ensaio preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante Lauri Sulfato de Sódio a 1%, misturador por ultrassons – pormenor do fenómeno de coalescência e sedimentação das gotículas de água.....	33
Figura 4.6 – Ensaio preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante Lauril Sulfato de Sódio a 2%, misturador por ultrassons.....	33
Figura 4.7 – Efeito da concentração de surfactante para emulsões A/O a 10% de água.....	35
Figura 4.8 – Registos fotográficos da evolução das amostras de emulsão A/O a 10% de água (a concentração de surfactante aumenta da esquerda para a direita: 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%)......	37
Figura 4.9 – Efeito da concentração de surfactante para emulsões A/O a 20% de água.....	40
Figura 4.10 – Registos fotográficos da evolução das amostras de emulsão A/O a 20% de água (a concentração de surfactante aumenta da esquerda para a direita: 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%)......	41
Figura 4.11 – Efeito da concentração de surfactante para emulsões A/O a 30% de água.....	43
Figura 4.12 – Registos fotográficos da evolução das amostras de emulsão A/O a 30% de água (a concentração de surfactante aumenta da esquerda para a direita: 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%)......	44
Figura 4.13 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 0,2%......	46

Figura 4.14 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 0,4%.....	46
Figura 4.15 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 0,6%.....	46
Figura 4.16 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 0,8%.....	46
Figura 4.17 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 1%.....	47
Figura 4.18 – Consumo específico de combustível vs velocidade – carga a 30 bar.....	48
Figura 4.19 – Consumo específico de combustível vs velocidade – carga a 60 bar.....	48
Figura 4.20 – Consumo específico de combustível vs velocidade – 1500 rpm.....	49
Figura 4.21 – Consumo específico de combustível vs velocidade – 2000 rpm.....	49
Figura 4.22 – Variação da temperatura dos gases de escape em função da velocidade – carga a 30 bar.....	50
Figura 4.23 – Variação da temperatura dos gases de escape em função da velocidade – carga a 60 bar.....	50
Figura 4.24 – Balanço energético ao motor. O gráfico seguinte apresenta o efeito dos diferentes tipos de emulsão na eficiência térmica do motor comparativamente com o modo de funcionamento diesel.....	52
Figura 4.25 – Variação da eficiência térmica em função da velocidade – carga a 30 bar.....	52
Figura 4.26 – Variação da eficiência térmica em função da velocidade – carga a 60 bar.....	52
Figura 4.27 – Variação das emissões de NOx em função da velocidade – carga a 30 bar.....	53
Figura 4.28 – Variação das emissões de NOx em função da velocidade – carga a 60 bar.....	53

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Escala de Griffin (Pessoa, 2011).	11
Tabela 2.2 – Valores estimados de EHL para diferentes agentes emulsionantes (Griffin).....	12
Tabela 3.1 – Características do gerador de ultrassons.	24
Tabela 3.2 – Características técnicas do motor de ensaio.	28
Tabela 3.3 – Características técnicas do freio hidráulico.....	28
Tabela 3.4 – Especificações técnicas do analisador de gases TESTO 350 XL.....	30
Tabela 4.1 – Resultados obtidos - emulsão A/O a 10% de água.....	38
Tabela 4.2 – Resultados obtidos - emulsão A/O a 20% de água.....	42
Tabela 4.3 – Resultados obtidos - emulsão A/O a 30% de água.....	45
Tabela 4.4 – Condições para os diferentes regimes de funcionamento.	47

Lista de Abreviaturas

A/O – água em óleo

CEC – consumo específico de combustível

CI – compressão por ignição

CO – monóxido de carbono

CO₂ - dióxido de carbono

EHL – Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo

G – energia livre de Gibbs

H₂O - vapor de água

HC – hidrocarbonetos

γ_i – tensão interfacial

HLB – hydrophilic-lipophilic balance

IEA – Agência Internacional de Energia

N₂ – azoto, nitrogénio

NO – óxido de azoto

NO₂ – dióxido de azoto

NO_x - óxidos de azoto

O/A – óleo em água

PM – partículas

PMI – ponto morto inferior

PMS – ponto morto superior

SO₂ – dióxido de enxofre

SO₃ – trióxidos de enxofre

1 Introdução

1.1 Enquadramento

Apesar da incerteza vivida em relação às perspectivas de crescimento económico, como resultado da crise económica mundial que o mundo atravessa, a procura por energia primária tem vindo sempre a crescer e é expectável que esta tendência de crescimento se mantenha, perspectivando-se um aumento de 40% entre 2009 e 2035 (IEA, 2011a).

O sector dos transportes em 2008 representava 31% do consumo final de energia (IEA, 2011b) e as perspectivas em relação a estes números são de crescimento.

O aumento do consumo e do preço dos combustíveis fósseis e os problemas ambientais resultantes da sua utilização tem despoletado a atenção para o estudo e desenvolvimento de combustíveis alternativos, em especial ao diesel, com vista à redução dos gases com efeito de estufa e redução da dependência dos combustíveis fósseis.

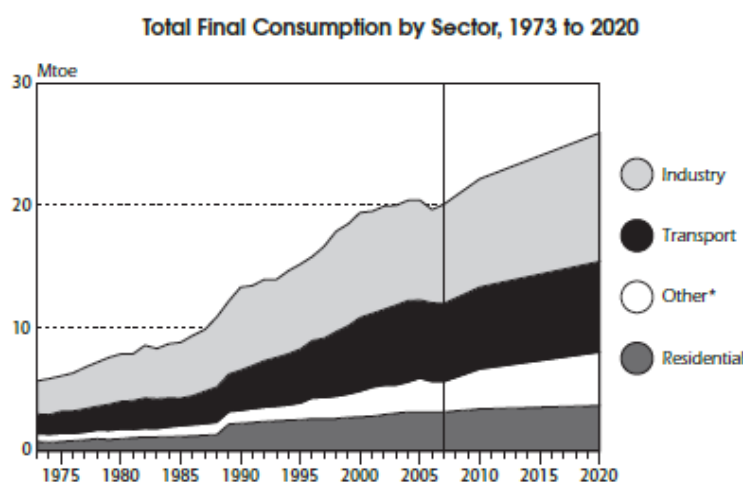


Figura 1.1 – Evolução do consumo de energia por sector em Portugal (IEA, 2011a).

O mercado do Diesel em veículos ligeiros de passageiros representa 53% na União Europeia (Madureira, 2009).

Embora os motores diesel tenham um custo acrescido na sua produção, uma vez que são mais robustos, são mais eficientes comparativamente com os motores de explosão (ciclo Otto). Os motores diesel são largamente utilizados nos sectores dos transportes comerciais e máquinas agrícolas devido à sua eficiência e facilidade de operação. Graças à sua maior eficiência os

motores diesel apresentam menores emissões de dióxido de carbono (CO₂), no entanto, esta vantagem colide com as elevadas emissões de óxidos de azoto (NO_x) e de partículas (PM) (Madureira, 2009).

Desde 1992 que estes tipos de veículos passaram a ser regulados pelas normas EURO. Estas normas impuseram restrições ao nível das emissões, obrigando não só os fabricantes de motores a introduzirem melhorias de forma a satisfazer os requisitos de emissões, mas também os fabricantes de combustíveis e lubrificantes a terem especial atenção para estas questões de forma a maximizar o controlo das emissões.

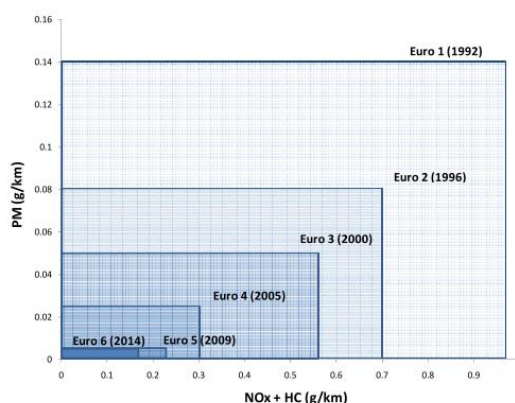


Figura 1.2 – Regulamentação EURO para veículos de passageiros (Madureira, 2009).

Existem inúmeras pesquisas com o objectivo de mitigar as emissões provenientes de motores a diesel sem sacrificar a sua eficiência. Foram conseguidos ganhos com a utilização de técnicas para o controlo de emissão através de utilização de filtros de partículas, catalisadores, bem como a introdução de água na câmara de combustão.

Enquanto algumas técnicas requerem a adaptação do motor, a introdução de água na câmara de combustão tem sido apontada como uma solução mais económica que reduz as emissões de poluentes e melhora a eficiência na conversão do combustível. A água pode ser introduzida na câmara de combustão de diversas formas: sob a forma de vapor aquando da entrada do ar na câmara de combustão; injeção directa de água através de um injector dedicado ao mesmo tempo que ocorre a injeção do diesel, e sob a forma de emulsão de água em diesel (Ryu, 2004).

O último método tem sido considerado como o método eficaz para a redução de partículas e de NO_x (Selim, 2009; Canfield, 1999), embora a sua eficácia esteja dependente das condições criadas, tais como a substância tensoactiva utilizada, a percentagem de água contida na emulsão, entre outros.

Nesta perspectiva, as emulsões apresentam-se como sendo uma alternativa viável e que poderão ser facilmente consumidas nos motores diesel já existentes e em operação.

O presente trabalho é o resultado de um estudo realizado ao longo de vários meses na empresa Tecnoveritas - Serviços de Engenharia e Sistemas Tecnológicos Lda. A Tecnoveritas desenvolveu um sistema de emulsão de combustível, o ENERMULSION que visa dar resposta as questões do aumento dos preços dos combustíveis e às restrições de emissões mais rigorosas. O ENERMULSION é uma solução inovadora destinada a reduzir as emissões de gases de escape permitindo reduzir simultaneamente o consumo de combustível, baseado na tecnologia dos ultrasons para produção de emulsões.

1.2 Objectivos do trabalho

A presente tese tem como primeiro objetivo principal produzir uma emulsão de água/diesel estável a partir do sistema ENERMULSION e estudar vários parâmetros que possam afectar a sua estabilidade (concentração de água, concentração de tensioactivo).

O segundo objetivo principal será a avaliação dos efeitos do uso de diferentes tipos de emulsões (com diferentes proporções de água/diesel) sobre parâmetros de desempenho num motor diesel e suas emissões.

1.3 Organização da tese

O presente trabalho encontra-se organizado em 5 capítulos:

- Capítulo 1 é uma introdução onde se descreve o interesse do presente trabalho;
- Capítulo 2 onde se faz uma revisão à literatura de interesse para o tema abordado resumizando o conhecimento científico relacionado com o tema da presente tese e é onde são definidos os principais conceitos utilizados;
- Capítulo 3 são apresentados os detalhes necessários sobre os bancos de ensaios utilizados nas experiências bem como a metodologia seguida;
- Capítulo 4 é o capítulo onde se apresentam os resultados obtidos na investigação da estabilização da emulsão e onde se apresentam os resultados obtidos no motor diesel de ensaio;
- Capítulo 5 sumariza as conclusões a que se chegaram no presente trabalho e onde se sugerem trabalhos futuros.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Propriedades de uma emulsão

Uma emulsão é tradicionalmente definida como sendo uma mistura constituída por duas fases líquidas imiscíveis (oleosa e aquosa) onde uma das fases (a fase dispersa ou fase interna) encontra-se na forma de pequenas gotículas no seio da outra fase (a fase contínua ou fase externa), formando uma mistura estável. (Hagos, 2011)

Existem emulsões do tipo água em óleo (A/O) quando as gotículas de água (fase dispersa) se encontram dispersas na fase oleosa (fase contínua) ou emulsões do tipo óleo em água (O/A), quando a fase contínua é a água e as gotículas de óleo se encontram aqui dispersas (Pichot, 2010).

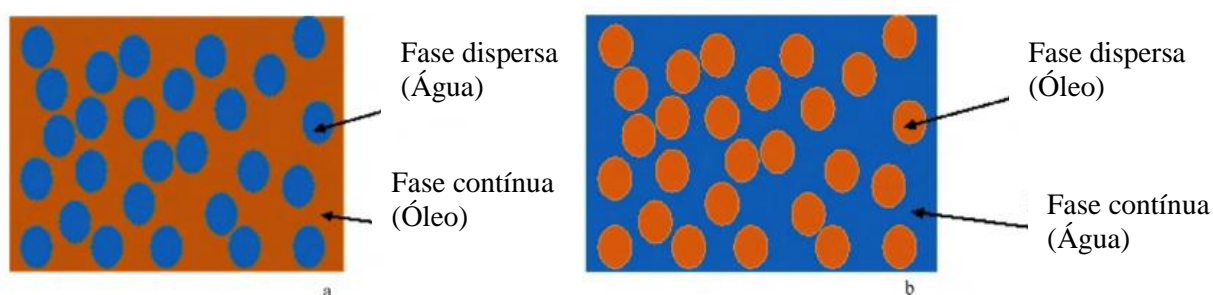


Figura 2.1 – Estrutura física de uma emulsão de duas fases: a) Emulsão de água em óleo
b) Emulsão de óleo em água (Hagos, 2011).

As emulsões desempenham um papel importante no nosso dia-a-dia e são numerosos os exemplos da aplicação de emulsões em diferentes produtos, tais como a manteiga, a maionese, alguns cosméticos e fármacos (Taylor, 2011).

2.1.1 Teorias de emulsificação

Com o decorrer do tempo, as emulsões tendem a retornar para o estado em que as duas fases se separam, são sistemas termodinamicamente instáveis. Segundo (Tenjarla, 1999) existem três teorias para a formação de uma emulsão. A primeira e mais simples é a *teoria da solubilização*, em que diz que a formação de uma emulsão ocorre simplesmente pela formação de micelas na qual a água ou o óleo são solubilizados (se for uma emulsão A/O ou O/A). As outras teorias citadas são: a teoria da tensão interfacial e a teoria termodinâmica (Tenjarla, 1999).

A *teoria da tensão interfacial* refere que um dos pré-requisitos para a formação de uma emulsão é a existência de tensões interfaciais muito baixas. Quando dois líquidos imiscíveis entram em contacto um com o outro, a força que faz com que cada um deles resista à fragmentação em partículas menores é chamada a tensão interfacial. As substâncias tensioactivas facilitam a emulsificação pela redução da tensão interfacial entre os dois líquidos imiscíveis, reduzindo a força repelente e a atracção entre as suas próprias moléculas. (Pessoa, 2011).

A *teoria termodinâmica* refere que o processo de emulsificação implica um grande aumento da área interfacial, o que leva ao crescimento da energia livre de Gibbs (G), descrita pela equação seguinte:

$$\Delta G = \gamma_i \times \Delta S \quad (\text{Equação 1.1})$$

onde γ_i representa a tensão interfacial entre o óleo e a água e ΔS representa o aumento da área interfacial da fase interna.

A partir da equação anterior verifica-se a tendência para a estabilização do sistema com a diminuição da tensão interfacial, de modo a contrariar a energia livre criada pela expansão da área interfacial, ou seja, como a área interfacial não pode ser zero, a tensão interfacial deve reduzir a um ponto que a energia livre do sistema também reduza. Para a formação de uma emulsão a tensão interfacial (γ_i) tem tendência para se aproximar de zero e consequentemente a variação da energia livre também tende para zero, o que implicará a estabilidade termodinâmica do sistema ($\Delta G \rightarrow 0$). Quando a γ_i for negativa, ΔG será <0 e o sistema será espontâneo (Sciences, 2011).

Daqui podemos compreender a importância das substâncias tensioactivas (também denominados por surfactantes) e o seu papel para o abaixamento das tensões interfaciais entre dois líquidos e a consequente estabilização de emulsões. É de referir que as substâncias tensioactivas não conseguem diminuir a tensão superficial a ponto de neutralizar toda a energia livre de superfície criada pelo aumento da área interfacial.

É improvável que uma teoria de emulsificação possa explicar o modo pela qual as substâncias tensioactivas promovem a formação da emulsão e sua estabilidade. É mais provável que numa emulsão mais do que uma das teorias anteriormente apresentadas seja aplicável (Pessoa, 2011).

2.1.2 Fenómenos de destabilização – Separação de fases

O critério principal para considerar uma emulsão estável é a existência de apenas uma fase. Se existir mais do que uma fase então considera-se que a emulsão é instável (Ghannam, 2009).

Normalmente os constituintes das emulsões têm densidades diferentes e devido à força da gravidade, as gotículas formadas no processo de emulsificação tendem mover-se em diferentes direções no seio da fase contínua. Se as gotículas têm uma densidade menor, tendem a mover-se para o topo da emulsão, fenómeno este designado por *creaming* segundo (Pichot, 2010). Ao contrário, se as gotículas têm uma densidade maior então tendem a mover-se para o fundo da emulsão denominando-se este fenómeno por sedimentação. A velocidade com que se produz é directamente proporcional ao tamanho das gotas da fase dispersa e inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua (Santos, 2008).

Geralmente, a densidade do óleo é mais baixa que a densidade da água e em emulsões O/A temos a formação de uma fase cremosa enquanto que nas emulsões A/O tendem a sedimentar.

Devido ao facto das gotículas formadas estarem em constante movimento resultado de fenómenos como a força da gravidade e agitação mecânica, estas colidem entre si. Nas colisões as gotículas podem continuar separadas ou agregarem-se, contribuindo para a destabilização da emulsão.

Existem dois tipos de agregação: floculação e coalescência.

Na floculação, aumenta-se o tamanho aparente das gotas e, portanto, a velocidade de sedimentação. Os glóbulos movem-se como um conjunto, em vez de individualmente. A floculação não implica a ruptura da película interfacial que envolve a gotícula. (Santos, 2008). Na coalescência das gotas há o aumento do tamanho das gotículas devido à junção física das gotículas. Este fenómeno implica a ruptura da película interfacial (Santos, 2008).

A floculação pode ser reversível (floculação fraca) ou irreversível (floculação forte), enquanto que a coalescência é irreversível.

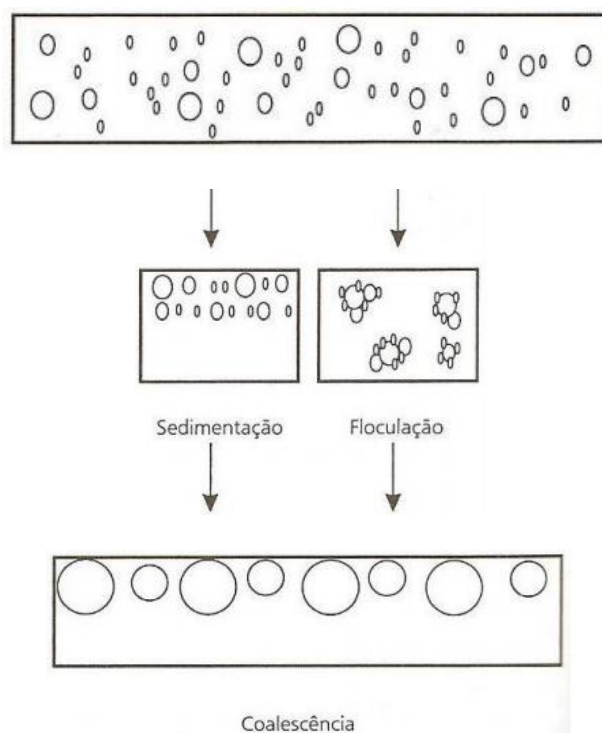


Figura 2.2 – Esquema dos possíveis mecanismos de destabilização de emulsões (Santos, 2008).

2.1.3 Substâncias tensoactivas ou surfactantes

As substâncias tensoactivas vão reduzir a tensão interfacial entre os dois líquidos. Na sua generalidade a molécula pode ser descrita como tendo duas partes distintas: uma parte hidrofílica e uma hidrofóbica (ou lipófilica).

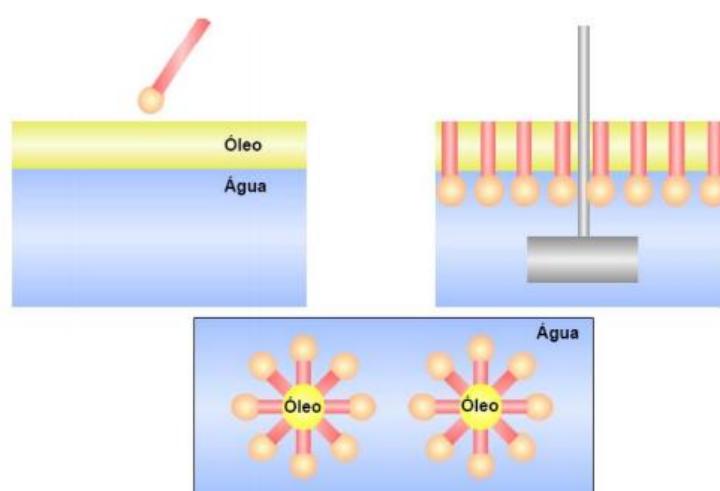


Figura 2.3 – Etapas da estabilização de uma emulsão contendo água e óleo quando adicionada de uma substância tensoactiva.

Esta característica permite compatibilizar a mistura de água com óleos, fazendo pontes entre os dois líquidos e dando lugar à formação de emulsões. As substâncias tensioactivas são também conhecidas como surfactantes (do inglês surfactant). Exemplos de alguns importantes surfactantes são os sabões e detergentes.

2.1.3.1 Classificação de surfactantes

Os vários tipos de surfactantes existentes no mercado apresentem diferentes características, vantagens e desvantagens que devem ser avaliadas de acordo com a aplicação que se pretende fazer dos mesmos. Normalmente os surfactantes são classificados de acordo com as características da porção polar da sua molécula.

Assim, temos dois grupos: os *iónicos* que possuem uma cabeça polar que se pode ionizar e os *não iónicos*, cuja cabeça polar não pode ser ionizada. Dentro do primeiro grupo, os surfactantes iónicos podem ser classificados em aniónicos, catiónicos e anfotéricos.

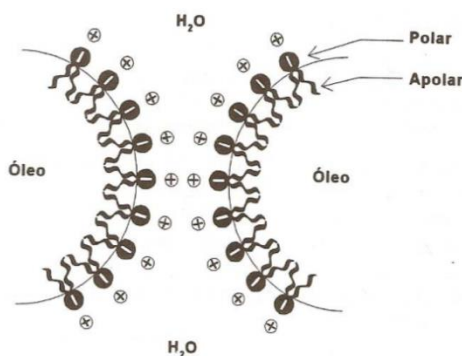


Figura 10 – Atividade do emulsificante iónico (emulsão O/A).

Figura 2.4 – Actividade do emulsificante iónico (emulsão O/A) (Santos, 2008).

Nos *tensioactivos aniónicos* a sua porção polar apresenta carga negativa. Apesar de serem económicos o seu uso encontra-se limitado devido à sua toxicidade. Neste grupo podemos encontrar os sabões e os alquil sulfatados e sulfanados onde se insere o conhecido lauril sulfato de sódio, sendo este utilizado frequentemente para obter emulsões do tipo O/A (Pessoa, 2011).

Nos *tensioactivos catiónicos* temos compostos cuja fracção polar se ioniza adquirindo carga positiva. Estes agentes para formarem emulsões estáveis O/A necessitam da presença de um surfactantes não iónico. Possuem propriedades desinfectantes e conservantes e são bastante tóxicos (Pessoa, 2011).

O grupo dos *tensioactivos anfotéricos* podem ionizar positiva ou negativamente consoante o pH do meio. Não são muito utilizados como surfactantes (Pessoa, 2011).

Para finalizar, o grupo dos *tensioactivos não iónicos* será o grupo mais importante devido à sua baixa toxicidade, sendo também aqueles que apresentam menos problemas de compatibilidade. Este grupo integra compostos hidrossolúveis como lipossolúveis, permitindo obter emulsões A/O ou O/A. Podem ser utilizados em combinação com o objectivo de obter uma película interfacial densa. Aponta-se como principal desvantagem o seu custo (Pessoa, 2011).

Entre os principais surfactantes não iónicos, destacam-se os ésteres de sorbitano, conhecidos como a série Span (são de carácter lipofílico e por este motivo formam emulsões A/O) e os ésteres de sorbitano e de polietilenoglicol – série Tween (Pessoa, 2011).

A orientação dos surfactantes não iónicos está representada na figura seguinte.

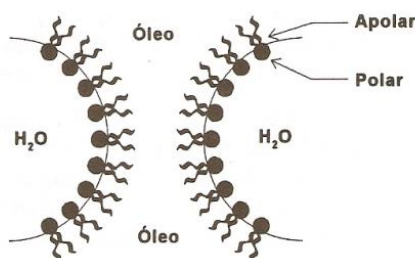


Figura 2.5 – Actividade do surfactante não-iónico (emulsão A/O) (Santos, 2008).

A coalescência das gotículas de água na emulsão água/óleo requer que as moléculas de água rompam as camadas duplas da região hidrofóbica da molécula do surfactantes. Tal é possível quando suficiente energia é aplicada para romper as interações hidrofóbicas do surfactantes. O aumento da temperatura afeta negativamente a estabilidade da emulsão, o que é feito quando se quer destruí-la, conjuntamente com a agitação.

2.1.3.2 Surfactantes para emulsões A/O

Para a estabilização de emulsões do tipo A/O poderão ser utilizados vários tipos de surfactantes em diferentes concentrações como se pode avaliar na literatura pesquisada. (Park, 2000) utilizou o Sekiemal SA a 0.1%, mistura de Span 80 e Tween 80 a 2% foi usado por (Abu-Zaid, 2004) e (Saravanan, 2013), Triton X-100 em concentrações de 0 a 5% foi usado por (Selim, 2009) e (Ghannam, 2009), o Span 80 por (Kannan, 2011), Span 80 e Tween 85 por (Maiboom, 2011), Span-80, Tween-80 e n-butanol por (Zhang, 2013), Span-80 e OP-4 por (Hao, 2010).

2.1.3.3 Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL)

Em 1948 foi introduzido por Griffin o conceito de Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL), em inglês hydrophilic-lipophilic balance (HLB). Este conceito estabelece um sistema de classificação numérico para estes compostos de acordo com as suas características hidrofílicas e lipofílicas. Trata-se de uma abordagem empírica e que serve de guia para a selecção de surfactantes.

Este conceito está baseado no reconhecimento de todos os surfactantes e sua classificação e dependendo da sua solubilidade final assim são classificados de acordo com o seu EHL. Foram desenvolvidas escalas semi empíricas consoante o número EHL do surfactante.

A tabela seguinte sumariza a classificação EHL dos surfactantes e a sua aplicabilidade.

Tabela 2.1 – Classe EHL vs. aplicações
(Emulsions, Foams, and Suspensions, Fundamentals and Applications, 2005).

<i>HLB range</i>	<i>Application</i>
3–6	W/O emulsifier
7–9	Wetting agent
8–18	O/W emulsifier
13–15	Detergent
15–18	Solubiliser

Este método permite a escolha de agentes emulsionantes a partir de critérios mais precisos no qual o surfactante é classificado de acordo com o seu número EHL o que automaticamente o inclui num grupo especial, cujas aplicações práticas estão definidas e escalonadas – Escala de Griffin, apresentada na tabela seguinte.

Tabela 2.1 – Escala de Griffin (Pessoa, 2011).

Dispersibilidade/Solubilidade e em água	Número HLB	Características	Aplicação
Não dispersa na água	0	Agentes anti-espuma	Emulsificante para A/O
Pobre dispersibilidade	2		
	4		
	6		
Dispersão leitosa instável	8	Agentes molhantes	
Dispersão leitosa estável	10		
Solução clara transparente	12	Detergentes	Emulsificante para O/A
Solução clara	14		
	16		
	18		

As substâncias com EHL muito baixo, são acentuadamente lipófilas e são agentes anti espuma. Os agentes cujo valor de EHL vai de 3 a 9, possuindo algumas características de lipofilia, constituem agentes emulsivos que favorecem a formação de emulsões A/O. A partir de um EHL de 8 os agentes emulsivos começam a apresentar propriedades hidrófilas. Desta forma um surfactante cujo seu EHL esteja compreendido entre 8 e 16, faz parte do grupo de agentes emulsivos que favorecem a formação de emulsões O/A (Sciences, 2011).

A escala de Griffin apresenta intervalos de EHL muito dilatados para emulsões A/O e O/A, no entanto acontece que para cada emulsão em particular tem um valor de EHL que se pode considerar específico para cada caso. Este valor depende do tipo de óleo presente, das respectivas quantidades de água e óleo e o tipo de emulsão a constituir (O/A ou A/O). Para cada fórmula existe um valor de EHL óptimo traduzindo-se numa emulsão mais estável (Pessoa, 2011).

Tabela 2.2 – Valores estimados de EHL para diferentes agentes emulsionantes (Griffin).

Emulsifier	Estimated HLB
Anionic	
T. E. A. Oleate	12
Lecomene O	12.7*
Sodium Oleate	18
Potassium Oleate	20
Cationic	
Atlas G-251	25-35
Non-Ionic	
Oleic Acid	App. 1
Span 85	1.8
Arlacel C	3.7
Span 80	4.3
Span 60	4.7
Span 20	8.6
Tween 81	10.0
Tween 60	14.9
Tween 80	15.0
Tween 20	16.7
Other values listed in booklet, "Surface Active Agents," published by Atlas Powder Co.	

* Tentative value.

2.1.4 Métodos para a preparação de emulsões

Termodinamicamente, as emulsões são instáveis, não se formam espontaneamente, sendo necessário fornecer energia para a sua formação.

Quase todos os métodos usados para dividir a fase interna em gotículas dependem da energia fornecida, necessitando de algum tipo de agitação.

Quando um líquido é vertido num segundo líquido sob agitação vigorosa obtêm-se gotículas. Uma vez ocorrida uma quebra inicial das gotículas, estas continuam a ser sujeitas a forças adicionais devido à turbulência que leva à deformação da gotícula com a divisão desta em gotículas mais pequenas (Lachman, 2001).

Encontram-se no mercado vários tipos de equipamentos que permitem produzir emulsões a uma escala laboratorial ou industrial.

- Agitadores mecânicos;
- Homogeneizadores;
- Ultrassons;

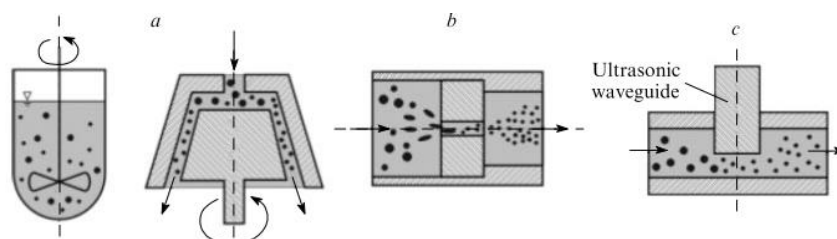


Figura 2.6 – Representação esquemática de processos de emulsificação. Agitadores (I), Sistemas rotor-estator (a), homogeneização por alta pressão (b), ultrassons (c) (Koroleva, 2012).

Para o presente trabalho interessará abordar o método experimental utilizado – os ultrassons. Segundo *Koroleva* na emulsão, as gotículas são formadas através da utilização de ultrassons devido ao colapso da bolha de água através do fenómeno de cavitação e libertação local de uma quantidade substancial de energia. Num determinado momento a gotícula não consegue absorver mais energia proveniente do ultrassom e implode. A rápida compressão adiabática dos gases e vapores no interior das gotículas produzem altas temperaturas e pressões. Segundo (Capote, 2007) estima-se que se atinga temperatura na ordem dos 5.000 °C (o equivalente à superfície solar) e pressões de 2.000 atm (maior que o ponto mais profundo no oceano). Como o tamanho das gotículas é muito pequeno relativo ao volume total do líquido, o calor produzido pelas gotículas é rapidamente dissipado sem grandes alterações nas condições ambientais, daí a cavitação denominar-se também por fervura a frio.

Este processo pode ser representado esquematicamente através da Figura 2.7.

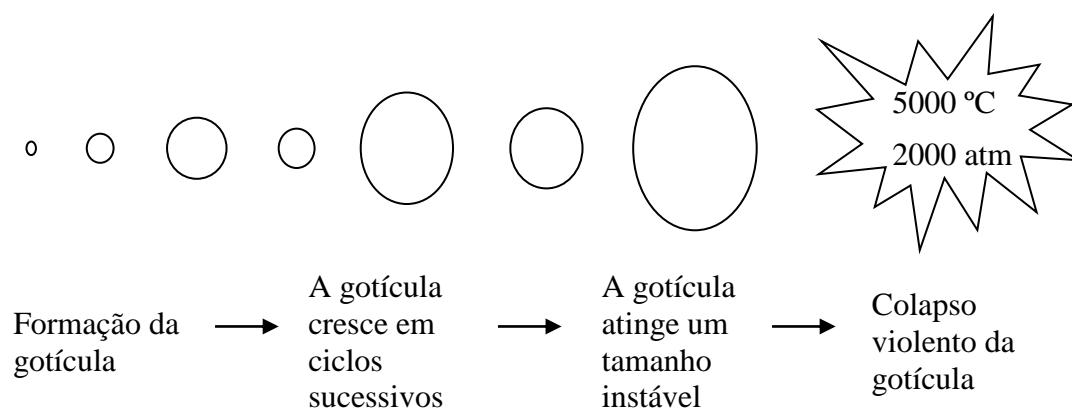


Figura 2.7 – Representação do desenvolvimento e colapso da cavitação das gotículas (Capote, 2007).

O aumento da potência dos ultrassons até um determinado limite resulta na geração de gotículas menores na fase interna. A partir de um determinado ponto o aumento da potência gerada leva a alterações insignificantes no tamanho das gotículas (Koroleva, 2012).

A utilização de ultrassons para a formação de emulsões é útil para a distribuição da fase dispersa na fase contínua e formação de gotículas de muito pequena dimensão.

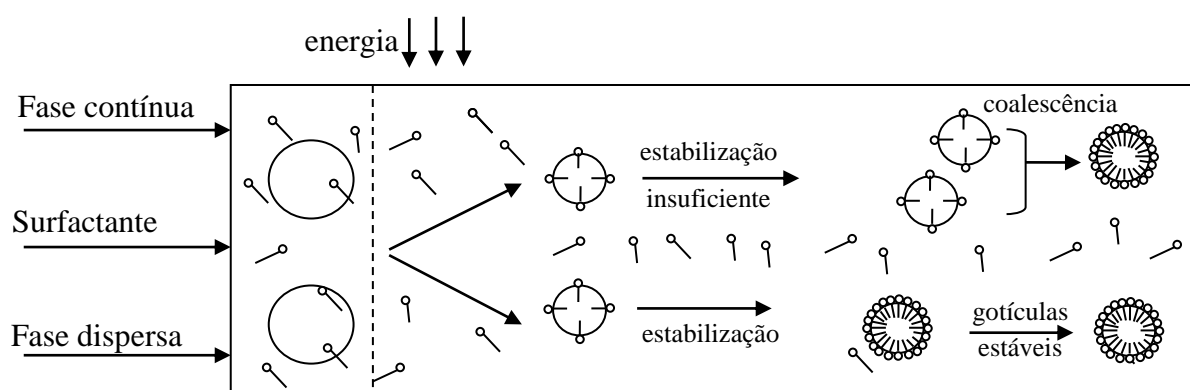


Figura 2.8 – Processo de emulsificação (adaptado) (Capote, 2007).

A utilização de elevadas potências é indesejável porque pode resultar na decomposição térmica dos radicais $H\cdot$ e $\cdot OH$ da água cuja acção pode provocar a decomposição das moléculas do agente emulsificador junto da superfície das bolhas de cavitação (Koroleva, 2012).

A emulsificação ocorre de forma eficaz junto ao sonotrodo onde é gerada a onda de ultrassom (Koroleva, 2012).

2.1.5 O fenómeno de micro explosão numa emulsão água em diesel

Na emulsão água em diesel as gotículas de água encontram-se envolvidas pelo combustível com a intervenção do surfactante. Quando a emulsão é pulverizada numa câmara de combustão, a evaporação da água e do gasóleo dá-se em estágios diferente uma vez que estes dois líquidos têm temperaturas de ebulição diferentes. A molécula de água atinge o seu estágio sobreaquecido mais rapidamente do que o combustível criando uma separação. É nesta fase que ocorre o fenómeno de micro explosão. A água deixa a gotícula num fenómeno de micro explosão. A micro explosão dá-se com a desintegração das gotículas através da sua atomização em gotículas mais pequenas, resultando num aumento do volume superficial, promovendo o aumento da mistura ar-combustível (Hagos, 2011). Na figura seguinte apresenta-se a ilustração do fenómeno atrás descrito.

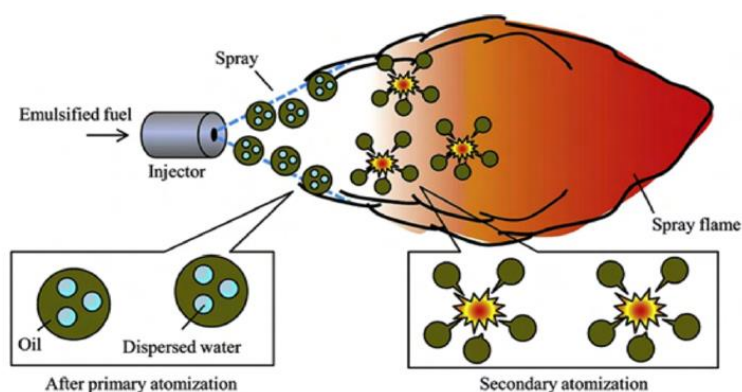


Figura 2.9 – Fenómenos da micro explosão (Hagos, 2011).

2.2 Motores de Ignição por Compressão

Na ignição por compressão o motor de combustão interna utiliza o calor gerado na compressão para iniciar a ignição do combustível. A eficiência térmica elevada é essencialmente devida às elevadas taxas de compressão (normalmente 15:1 - 25:1). Os motores de ignição podem ser de 2 ou 4 tempos. No presente trabalho apenas será abordado o motor a 4 tempos, o motor utilizado nos ensaios.

2.2.1 Operação a 4 tempos

O ciclo inicia-se com o êmbolo a deslocar-se do ponto morto superior (PMS) para o ponto morto inferior (PMI). Neste deslocamento a válvula de admissão de ar é aberta permitindo a aspiração de ar para o interior do cilindro (1º tempo - admissão).

O êmbolo ao atingir o PMI, a válvula de admissão fecha, e inicia-se a compressão, com a deslocação do êmbolo para o PMS. A temperatura do ar dentro do cilindro aumenta substancialmente ($> 177^{\circ}\text{C}$ (Rounce, 2011)) devido à compressão do ar. O ar é comprimido até uma pressão próxima dos 35 bar (2º tempo - compressão).

Pouco antes de ser atingido o PMS o combustível é pulverizado no interior do cilindro através do injetor e onde se dá a inflamação do combustível devido à temperatura do ar comprimido no interior do cilindro. A combustão é controlada pela quantidade de combustível que é injectado. A injeção de combustível é feita antes do PMS pois é nesta fase que se atinge a quantidade suficiente de ar para uma mistura perfeita de ar+combustível para um boa combustão.

A queima do combustível liberta uma grande quantidade de calor, aumentando a pressão dos gases no interior do cilindro. O êmbolo é empurrado do PMS para o PMI devido à pressão resultante e a biela transmite o movimento do êmbolo para a árvore de manivelas (3º tempo - expansão).

O ciclo termina com a fase de escape, onde o êmbolo retorna ao PMS, fazendo com que os gases queimados sejam libertados a partir da válvula de escape (4º tempo - exaustão).

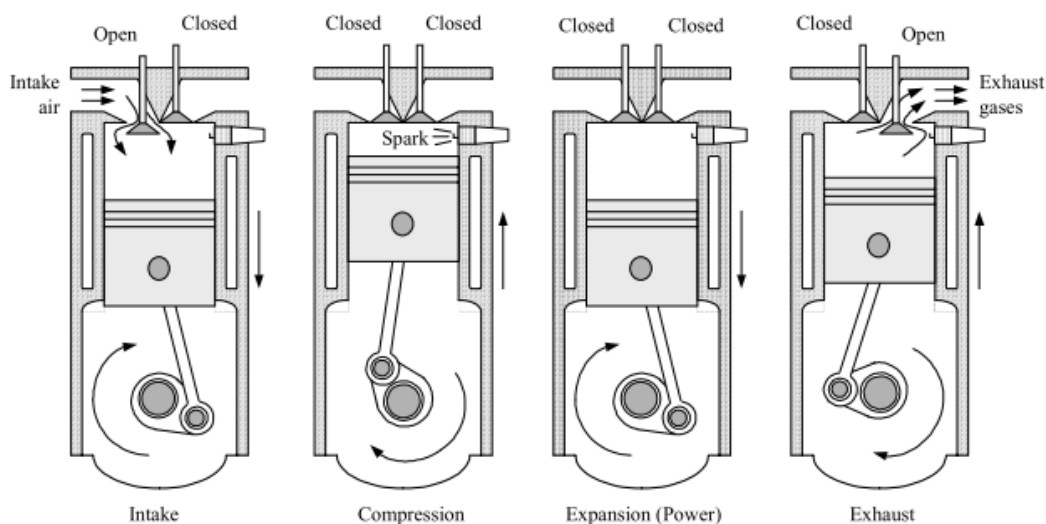


Figura 2.10 – Motor a 4 tempos (Canfield, 1999).

2.2.2 Emissões

Normalmente relaciona-se o termo emissões aos gases libertados nos gases de exaustão. O combustível é composto por hidrocarbonetos que teoricamente, numa combustão completa,

iria produzir CO₂ e vapor de água. Estes gases não são prejudiciais para a saúde, no entanto o dióxido de carbono tem repercussões negativas ao nível do efeito de estufa (Rounce, 2011).

Existem outras emissões resultantes de processos não ideais e que ocorrem durante uma combustão real. Estas emissões são resultantes de: combustões incompletas do combustível, combustão do óleo lubrificante, combustão dos aditivos e outros compostos não hidrocarbonetos, tais como o enxofre.

2.2.2.1 Emissões dos gases de escape de motores de ignição por compressão

As emissões nos motores de ignição são resultado da combustão de uma mistura de combustível e ar. A composição exacta da emissão é complexa e depende não só das condições em que ocorre a combustão (mistura combustível + ar, temperatura da combustão, duração da fase de expansão, etc.) mas também das características de concepção do próprio motor.

Os gases de exaustão de um motor de ignição por compressão são compostos por CO₂, vapor de água, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), partículas, NO_x, oxigénio (O₂), azoto (N₂) e, ainda, dióxido de enxofre (SO₂) e trióxidos de enxofre (SO₃), proveniente do enxofre do combustível. O impacto de cada um destes poluentes na saúde humana e no ambiente é diverso (Quaresma, 2010).

Entre os poluentes formados num motor de combustão interna, o NO_x é dos mais representativos.

O CO é um gás venenoso, incolor e inodoro e exposições a elevadas concentrações pode causar a morte. Os HC são geralmente classificados como compostos potencialmente cancerígenos. No caso do NO_x os efeitos são ainda mais diversificados. Os NO_x levam à formação de ácido nítrico na atmosfera o que pode levar à origem das chuvas ácidas, causando efeitos nefastos sobre os produtos agrícolas, pescado, qualidade da água e edifícios. Adicionalmente, quando existe combinação entre NO_x e HC na presença de radiação solar forma-se ozono troposférico, dando origem ao denominado nevoeiro fotoquímico. Refira-se que o ozono troposférico é altamente oxidante e provoca a irritação dos olhos, nariz e garganta, agrava as doenças respiratórias e pode provocar a morte em caso de exposição prolongada a elevadas concentrações (Quaresma, 2010).

O CO₂ e o vapor de água nem sempre foram considerados poluentes dado serem produtos da combustão completa dos hidrocarbonetos. Todavia, encontra-se hoje bem estabelecido que ambos contribuem significativamente para as alterações climáticas, pois são gases

potenciadores do efeito de estufa. As partículas não são geralmente consideradas tóxicas, mas estudos efectuados indicaram uma forte ligação entre a asma e outras doenças respiratórias com a poluição atmosférica contendo baixas concentrações de pequenas partículas. Finalmente, os óxidos de enxofre são tóxicos e corrosivos e levam à formação de ácido sulfúrico na atmosfera, sendo os principais causadores das chuvas ácidas (Quaresma, 2010).

2.2.2.2 Mecanismos de formação de NO_x

Os óxidos de azoto designam-se genericamente por NO_x e incluem o óxido de azoto (NO) e o dióxido de azoto (NO₂). Na maioria dos sistemas de combustão o NO representa 90% do total de NO_x (Canfield, 1999), pelo que os parágrafos seguintes concentram-se somente nos mecanismos de formação de NO.

A origem de formação do poluente NO_x está inerente à oxidação do azoto atmosférico a altas temperaturas, tais como as verificadas nas câmaras de combustão (Rangel e Carvalho, 2003). No entanto, se o combustível utilizado apresentar uma quantidade significativa de azoto (N₂), a oxidação do Azoto do combustível torna-se noutra fonte deste tipo de poluente, apesar de menos significativa (Heywood, 1988).

Actualmente são aceites três mecanismos de formação dos óxidos de azoto:

1. Mecanismo Zeldovich ou térmico, dominante a altas temperaturas (superiores a 1800 K) num intervalo de razões de equivalência relativamente largo;
2. Mecanismo Fenimore ou imediato;
3. Mecanismo de NO_x combustível, mecanismo de oxidação dos compostos de azoto presentes nos combustíveis.

Dependendo das condições em que ocorre a combustão irá existir maior predominância de um dos tipos de mecanismos mencionados. Quando existe uma elevada temperatura predomina o NO_x térmico, quando a quantidade de azoto no combustível é elevada e a temperatura baixa, o NO_x combustível e o NO imediato são os predominantes (Gallego et al., 2000).

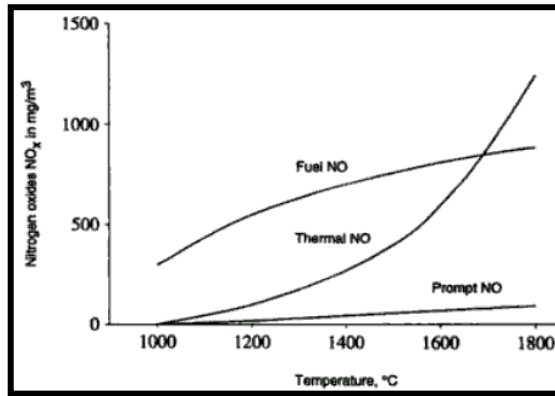


Figura 2.11 – Efeito da temperatura nos três mecanismos de formação de NO (Khartchenko, 1997).

2.2.2.2.1 Mecanismo de Zeldovich

O mecanismo de Zeldovich, dominante a altas temperaturas, tem como principais reacções as seguintes equações, que explicam a formação do NO:



A primeira reacção (equação 2.1) requer uma elevada energia de activação de modo a quebrar a ligação tripla existente na molécula de azoto, daí a dependência que este mecanismo apresenta da temperatura.

A taxa de formação do NO através destas reacções químicas anteriores é dada pela seguinte expressão (Heywood, 1988):

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{6 \times 10^{16}}{T^{1/2}} \cdot e^{\left(\frac{-69,090}{T}\right)} \cdot [\text{O}_2]_e^{1/2} \cdot [\text{N}_2]_e \quad (\text{mol/cm}^3 \cdot \text{s})$$

onde [] representa a concentração das espécies químicas em moles por centímetro cúbico e T representa a temperatura dos gases de escape em Kelvin [K].

A elevada dependência do parâmetro temperatura pode ser verificada no gráfico seguinte, o qual traduz a equação da taxa de velocidade de formação de NO.

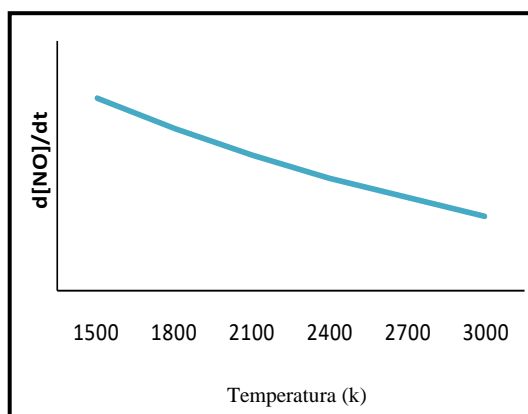


Figura 2.12 – Variação da taxa de velocidade da formação do NO térmico a diferentes temperaturas (Antunes, 2008).

Pelo gráfico e expressão química anteriores verifica-se que a formação do NO térmico traduz-se numa dependência exponencial da temperatura. Assim, elevadas temperaturas, juntamente com altas concentrações de oxigénio, originam elevada formação de NO. No entanto, quando a temperatura cai para 2 000 K a cinética química reduz-se passando somente a produzir-se NO_2 por oxidação do NO formado.

Outro parâmetro a ter em consideração é a relação combustível/ar expresso pelo coeficiente de equivalência (ϕ).

$$\phi = \frac{\frac{Fuel}{Ar} \text{ actual}}{\frac{Fuel}{Ar} \text{ estequiométrico}}$$

Os motores diesel são caracterizados por um coeficiente de equivalência inferior a 1, ou seja, o ar é fornecido em grande excesso, correspondendo a misturas pobres ou “lean”. Tal facto justifica-se pela necessidade de excesso ar para combustão e providenciar o arrefecimento dos componentes da câmara de combustão, nomeadamente, coroa do êmbolo, cabeça e parte superior da camisa do cilindro.

Pela figura seguinte verifica-se que para a mesma temperatura, a formação de NO será tanto maior quanto menor for o coeficiente de equivalência, ou seja, quanto maior for o ar fornecido para a combustão.

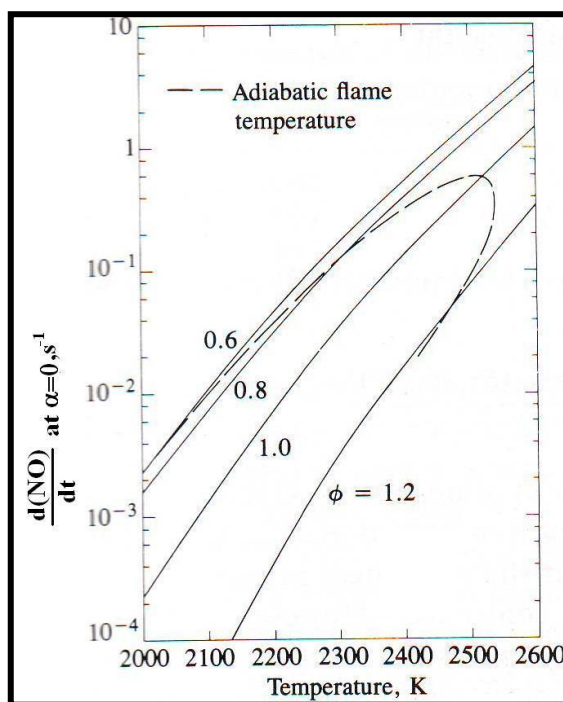


Figura 2.13 – Demonstração da variação da concentração de NOx com a variação da temperatura e do coeficiente de equivalência (ϕ) combustível/ar (Heywood, 1988).

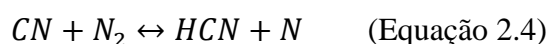
O aumento de temperatura durante as reações contribui com energia para a aceleração da velocidade de reação de dissociação, exigindo menos tempo de exposição para que esta ocorra.

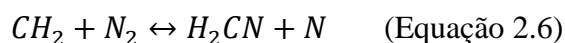
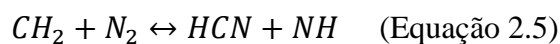
No entanto, o tempo de exposição deixa de ser significativo na formação de NO térmico quando se alcança uma temperatura para a qual a taxa de formação de NO é máxima (Gallego et al., 2000), ou seja, quando o equilíbrio estequiométrico da mistura combustível/ar é atingido.

2.2.2.2.2 Mecanismo Fenimore

Fenimore observou uma rápida formação de NO que não conseguia explicar através da expressão da taxa de velocidade de formação do NO térmico. Desta forma sugeriu um novo mecanismo de formação, onde a rápida taxa de formação do NO era justificada pelo desencadeamento da reação dos radicais de hidrocarbonetos do combustível com o Azoto proveniente do ar de combustão para formar o elemento intermédio HCN (Antunes, 2008).

O NO imediato deriva da rápida reação dos radicais de hidrocarbonetos com o azoto molecular (N_2) originando as aminas (NH) e compostos cianos (HCN, H_2Cn e CN) de acordo com as seguintes reações químicas:





Quando existe uma elevada presença de O e OH, os compostos cianos originam o NO. O presente mecanismo de formação de NO é importante quando a queima se processa com um teor muito elevado de combustível (Antunes, 2008).

Desta forma, conclui-se que o NO imediato é proporcional ao número de átomos de carbono presentes por unidade de volume e independente do tipo do hidrocarboneto presente no processo.

2.2.2.2.3 Mecanismo de NOx combustível

Os óxidos de azoto formados a partir deste mecanismo têm origem na reacção entre o oxigénio atmosférico com o azoto (N₂) contido no combustível durante o processo de combustão.

Este tipo de mecanismo é especialmente importante na emissão de óxidos de azoto em combustíveis como o carvão e seus derivados onde se encontram habitualmente percentagens de 0,5% a 2% de azoto (N₂) (Antunes, 2008).

Elevadas concentrações de NO combustível são obtidas em reacções a baixas temperaturas, ou seja, o parâmetro temperatura tem pouca influência neste mecanismo de formação de NO (Gallego et al., 2000).

3 Metodologia

Nos capítulos seguintes apresentam-se os materiais utilizados e as metodologias seguidas para a estabilização da emulsão em laboratório e nos ensaios realizados posteriormente no motor de ensaio.

3.1 Estabilização da emulsão

3.1.1 Materiais utilizados

O surfactante testado foi um derivado da série Span, o Span 80 e foi adquirido à empresa Sigma Aldrich. Este agente com características lipofílicas tem um EHL=4,3 próprio para formar emulsões A/O.

Nos ensaios foi utilizado o gasóleo rodoviário vulgar.

Para os vários ensaios utilizou-se água destilada, que segundo (Badran, 2010) apresenta menos interferências com a acção do surfactante e por conseguinte melhores resultados ao nível da estabilidade da emulsão.

Dois métodos foram utilizados para homogeneizar a emulsão:

- Método mecânico com recurso a um misturador, uma vulgar varinha mágica (250W, 50/60 Hz, 3000/3560 rpm), durante os ensaios preliminares realizados para ganhar sensibilidade ao comportamento das emulsões;
- Ultrassons, durante os ensaios preliminares e para a replicação das amostras que se verificaram mais estáveis após os ensaios preliminares.

Na figura seguinte apresenta-se o banco de ensaios utilizado para emulsificação das diferentes soluções com recurso aos ultrassons.

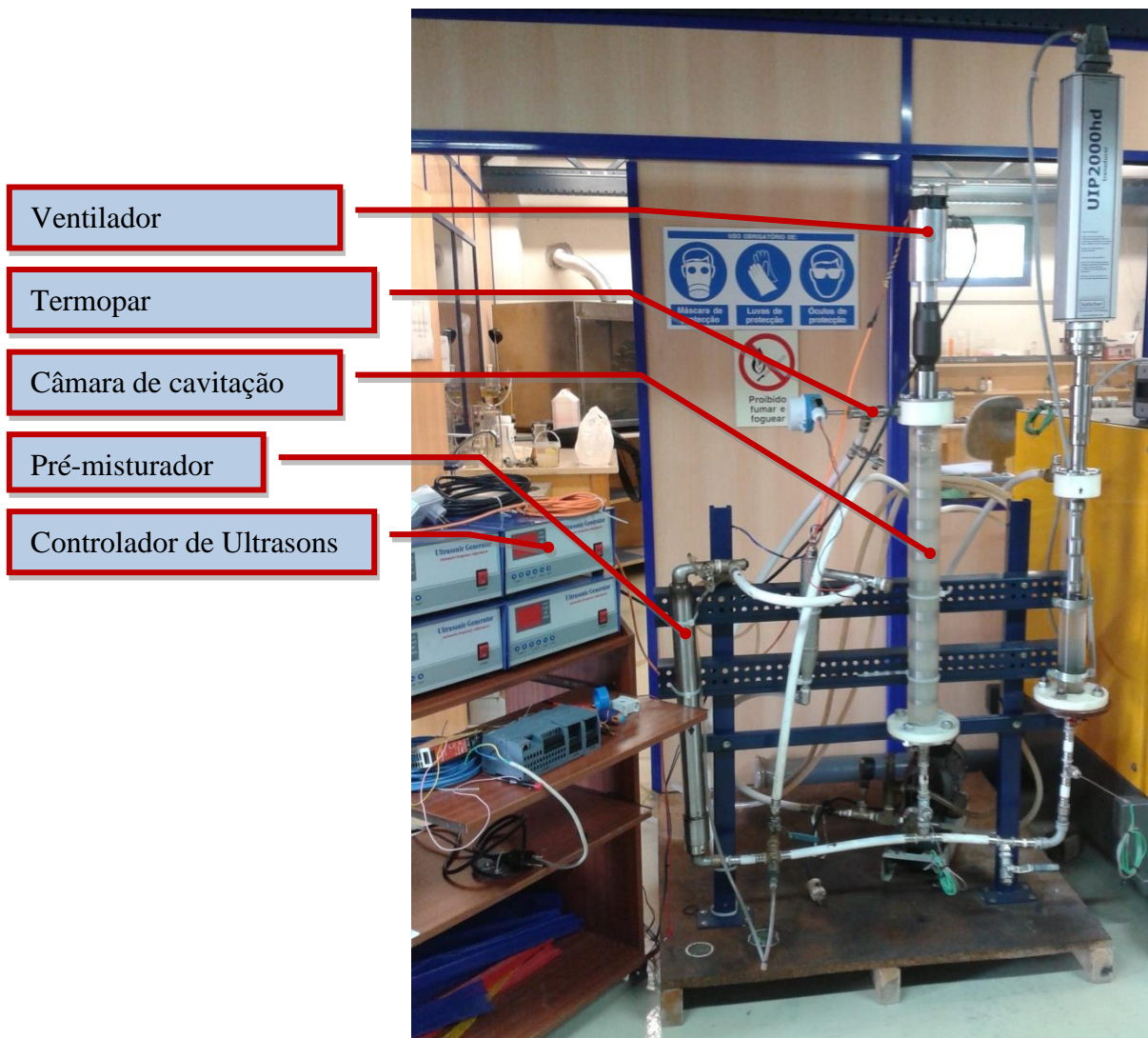


Figura 3.1 – Emulsificador de ultrassons.

As características técnicas do gerador de ultrassons utilizado são as que se apresentam na tabela seguinte.

Tabela 3.1 – Características do gerador de ultrassons.

Tensão	220V
Temperatura ambiente	0-40°C
Frequência de trabalho	28kHz (40kHz,80 kHz,135kHz, etc)

3.1.2 Preparação das amostras

No presente estudo foram investigados diferentes parâmetros que pudessem ter influência na estabilidade da emulsão. É importante determinar quais as condições de operação requeridas para preparar e manter uma emulsão estável por um período razoável de tempo e que permita

a sua estabilidade durante a preparação, armazenamento e transporte até ao seu consumo propriamente dito.

Como forma de testar a acção do surfactante e a importância da sua escolha foram realizados ensaios preliminares, para uma concentração de 10% de água:

- Emulsão A/O sem agente emulsificante;
- Emulsão A/O com agente emulsificante (1% e 2%) – detergente tensoactivo;
- Emulsão A/O com agente emulsificante (1% e 2%) – Lauril sulfato de sódio (trata-se de um agente emulsificante do grupo dos detergentes utilizado em produtos de higiene como sabonetes, shampoos e detergentes, conhecido também pelo seu poder desengordurante).

Após realização dos ensaios preliminares, foram realizados ensaios utilizando o agente tensoactivo Span 80. Nestes ensaios foram aplicados dois métodos distintos para emulsificação das várias soluções.

O primeiro método foi recorrendo a um misturador mecânico. Foram preparadas várias emulsões A/O com diferentes % (V/V) de água (0%, 10%, 20% e 30%) com diferentes % (V/V) de agente tensoactivo (0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1%). Adicionou-se a água, o gasóleo e o agente tensoactivo, pré-aquecendo em banho-maria a água e o gasóleo, até atingir os 50°C, num recipiente, em proporções volumétricas distintas resultando num volume final de aproximadamente 200 ml. As diferentes soluções foram misturadas durante 2 minutos com um misturador mecânico (75-104 kW; 0,002 kWh).

Foram sendo registadas as várias transformações que foram ocorrendo ao longo do tempo nas diferentes soluções com as emulsões.

Para cada concentração diferente de % água, foi escolhida a solução com a concentração de surfactante em que se começaram a obter resultados satisfatórios, ou seja emulsão estável durante um período de tempo razoável.

As soluções com características estáveis foram replicadas e sujeitas a homogeneização por ultrassons. Aqui a água e o gasóleo também foram pré-aquecidos e foram misturados durante 8 minutos e emulsificados com recurso aos ultrassons durante 3 minutos (620 W; 2,8 A; F=19,8 Hz, 0,029 kWh).

A estabilidade das várias emulsões A/O ao longo do tempo foi avaliada através de observação e com recurso a registos fotográficos.

Todas as soluções foram colocadas num copo cilíndrico (200 ml de emulsão) e foi avaliada a taxa de formação da fase sedimentada.

O volume de fase sedimentada formada ao longo do tempo, foi expressa em fracção de volume (V_{fsd}), utilizando a seguinte relação:

$$V_{fsd} = (V_{sd} / V_{em}) \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde V_{sd} , é o volume da fase sedimentada e V_{em} é o volume total da emulsão.

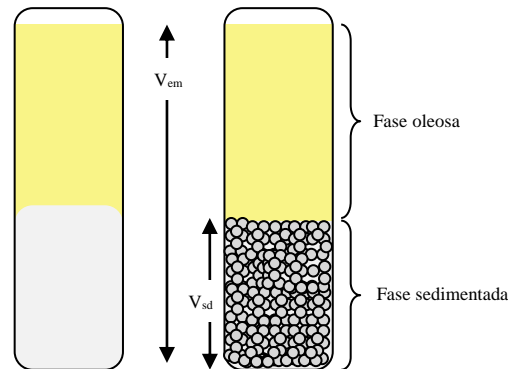


Figura 3.2 – Esquema de uma emulsão.

Para além da observação da fase sedimentada foi observada a ocorrência ou não de coalescência das gotículas de água através do aparecimento de uma fase aquosa e límpida (água) no fundo do recipiente. A percentagem do volume de água separada pode ser calculada através de:

$$\% \text{ água sedimentada} = [(H_2O)_i - (H_2O)_f] * 100 / (H_2O)_i \quad (\text{Equação 3.2})$$

$(H_2O)_i$ – Volume de água inicial $(H_2O)_f$ – Volume de água final

3.2 Motor Diesel – Análise de performance e emissões

Os ensaios foram realizados num motor de ignição por compressão a 4 tempos, monocilíndrico, de injeção directa, ventilação natural e arrefecido a ar. A Figura 3.3 ilustra o banco de ensaios e as características técnicas do motor são apresentadas na Tabela 3.2.

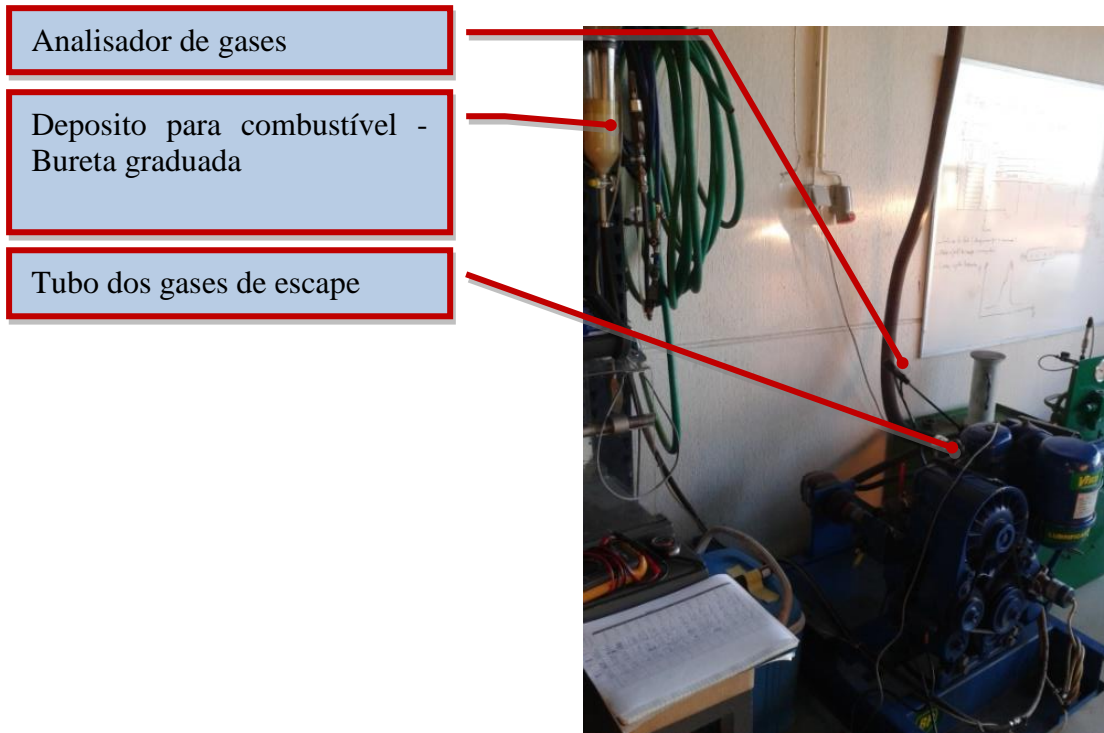


Figura 3.3 – Motor e Freio hidráulico de ensaio.



Figura 3.3 – Motor e Freio hidráulico de ensaio.

Tabela 3.2 – Características técnicas do motor de ensaio.

Fabricante	Deutz
Modelo	FIL511
Diâmetro x Curso	100 x 105 mm
Cilindrada	825 cm ³
Taxa de compressão	17:1
Velocidade máxima	3000 rpm

O motor foi directamente acoplado a um freio hidráulico de deslocamento constante por meio de dois acoplamentos flexíveis. A variação da carga do motor é possível através da variação da pressão de descarga do freio hidráulico. Na Tabela 3.3 são apresentadas as especificações para a bomba hidráulica.

Tabela 3.3 – Características técnicas do freio hidráulico.

Fabricante	Voith
Modelo	IPH 3-10
Deslocamento	5,2 cm ³ /volta
Velocidade máxima	3000 rpm
Pressão máxima	300 bar
Eficiência	0,85 – 0,90
Capacidade do tanque hidráulico	200 dm ³

O banco de ensaios foi instrumentado com um sensor de pressão no freio hidráulico, que em conjunto com a leitura da velocidade permite o cálculo da potência ao veio no motor de acordo com as seguintes equações.

$$P [w] = Pressão \left[\frac{N}{m^2} \right] * \dot{v} \left[\frac{m^3}{s} \right] * \eta_{bomba} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$\dot{v} \left[\frac{m^3}{s} \right] = Constante_{bomba} \left[\frac{cm^3}{s} \right] * Velocidade [rpm] * 2\pi * 1x10^{-6} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Os ensaios foram realizados com velocidades no motor de 1500, 2000 e 2500 rotações por minuto (rpm). Para a medição da velocidade do motor foi utilizado um sistema a laser que permitia medir em contínuo.

Para cada velocidade variou-se a carga de funcionamento do motor para 30 e 60 bar através da variação da pressão de descarga do freio hidráulico.

Para medição do consumo de combustível foi utilizada uma bureta de vidro graduada com um volume total de 1000 ml e observado o tempo que o combustível contido neste recipiente levava a ser consumido utilizando um cronómetro de leitura digital.

Para o cálculo do consumo específico de combustível (CEC), definido como a massa de combustível consumida, por unidade de energia produzida. Para tal, multiplicou-se o volume de combustível consumido (medido no ensaio) pela sua massa específica e a potência ao veio pelo tempo do ensaio.

$$CEC = \frac{\dot{m}}{E} \frac{[g]}{[kWh]} \quad (\text{Equação 3.5})$$

$$\dot{m}[kg] = \dot{v}[m^3] * \rho \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$\dot{v} = \frac{\Delta v}{\Delta t} \left[\frac{ml}{s} \right] \quad (\text{Equação 3.7})$$

A cada condição de operação, velocidade do motor e carga, o consumo de combustível e as emissões foram registadas após decorrido o tempo necessário para a estabilização do motor.

Os primeiros testes foram conduzidos utilizando como combustível o gasóleo de forma a obter valores de referência. Seguidamente foram testadas várias emulsões de gasóleo a 10, 20 e 30% de água.

No processo de amostragem e determinação da concentração de gases emitidos, foram seguidos os procedimentos da norma NP ISO 10396:1998, versão portuguesa da Norma Internacional ISO 10396:1993 “Stationary Source Emissions – Sampling for the automated determination of gas concentrations”. Aqui estão especificados os procedimentos e equipamentos que permitiram uma amostragem representativa, que possibilitasse a determinação automática da concentração destes gases.

Desta forma, foram considerados parâmetros como a natureza da fonte, a localização do ponto de amostragem, a evolução da concentração de gases e temperatura do efluente ao longo dos ensaios, de forma a obter-se, para cada ensaio, o grau de representatividade exigido.

A amostragem foi realizada por método não-extractivo (a amostragem é confinada à corrente gasosa na conduta, não envolvendo a recolha de amostra), tendo as medições sido feitas no local.

Para a monitorização da concentração de gases nos efluentes durante os ensaios experimentais utilizou-se um analisador de gases TESTO 350 tendo sido assegurada a calibração deste aparelho.

Na Tabela 3.4 estão apresentados os intervalos de detecção e respectiva precisão de análise para cada parâmetro.

Tabela 3.4 – Especificações técnicas do analisador de gases TESTO 350 XL.

Tipo	Resolução	Escala
O ₂	0.1%	0 - 21%
CO	1ppm	0 - 10.000 ppm
NO	1ppm	0 - 3.000 ppm
NO ₂	0,1ppm	0 – 500 ppm
SO ₂	0,1ppm	0 – 5000 ppm
Temperatura	0,5°C	-40°C - +1.200°C
CO ₂	0,1%	0 - CO ₂ max volume %

4 Resultados e discussão

4.1 Estabilidade da emulsão

4.1.1 Ensaios preliminares

Durante os ensaios e para uma concentração de água a 10% sem adição do surfactante, verificou-se que, para diferentes tempos de mistura (30s, 1min, 3min, 5min e 10 min), após desligar o misturador de ultrassons e recolher as amostras, as gotículas de água iniciavam de imediato o processo de sedimentação. Bastaram sensivelmente 3 minutos para água ficar totalmente separada do gasóleo não havendo qualquer influência do tempo de mistura decorrido.

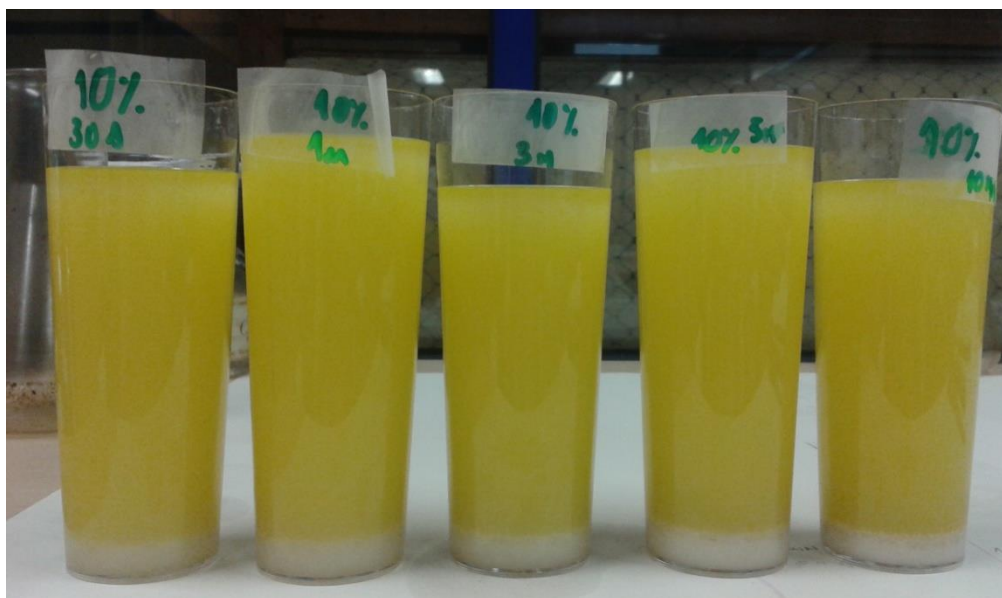


Figura 4.1 – Ensaios preliminares – Emulsões a 10% de água, sem surfactante, misturador por ultrassons.

Este primeiro ensaio permitiu verificar que a presença de surfactante é essencial para a produção de emulsão.

Num segundo ensaio preparou-se uma emulsão a 10% de água adicionando desta vez surfactante do tipo detergente – Fairy, testando-se uma concentração de 1 e 2% e para diferentes tempos de mistura.

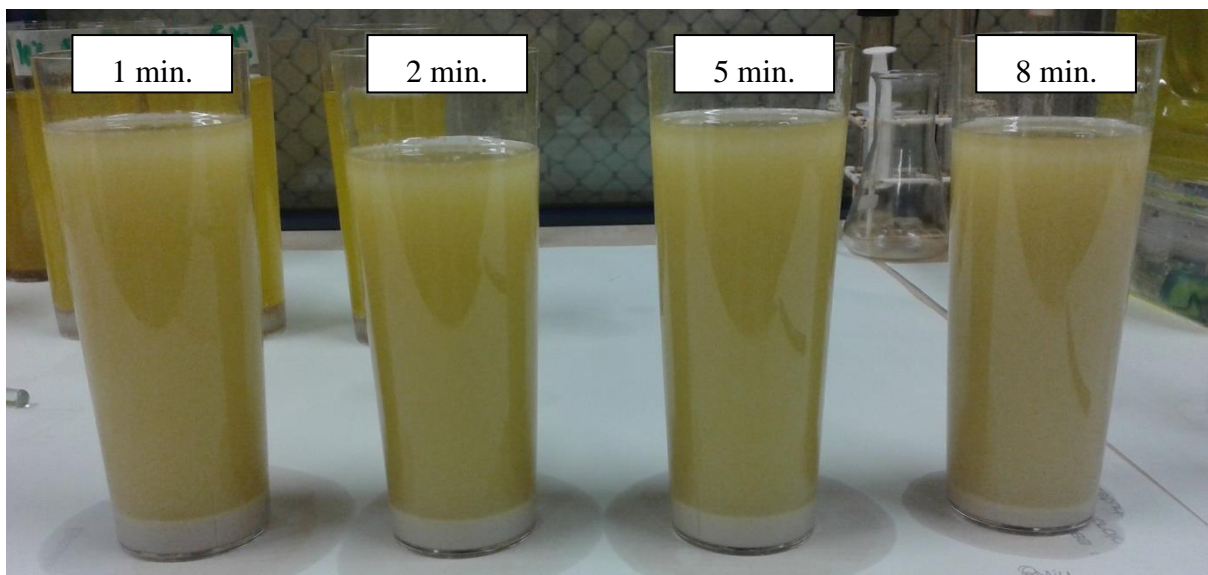


Figura 4.2 – Ensaio preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante detergente Fairy a 1%, misturador por ultrassons.

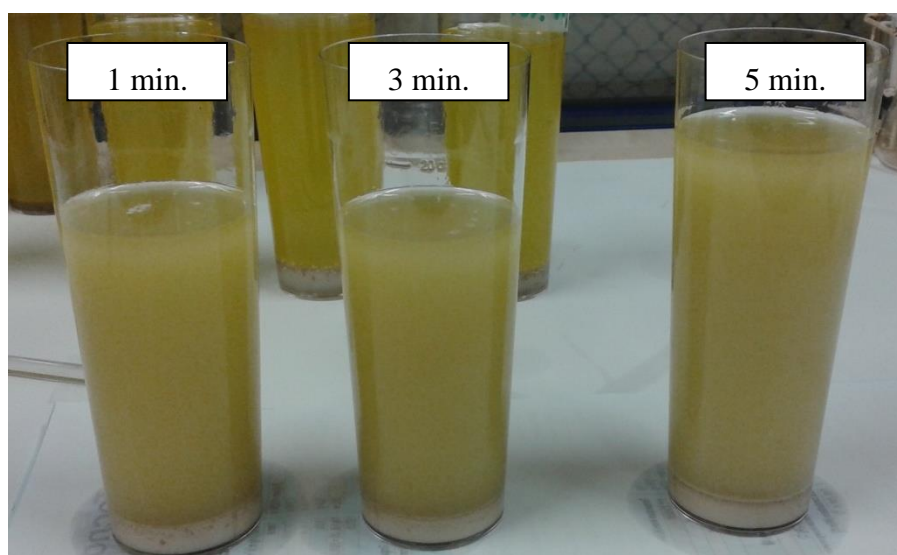


Figura 4.3 – Ensaio preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante detergente Fairy a 2%, misturador por ultrassons.

Observou-se para os diferentes ensaios que também aqui não houve qualquer influência sobre o tempo de mistura e que ao fim de 5 minutos já havia a separação total de fases.

Como último ensaio preliminar utilizou-se como surfactante o princípio activo utilizado em detergentes – Lauril sulfato de sódio em concentrações de 1 e 2% em emulsões a 10% de água no misturador de ultrassons.

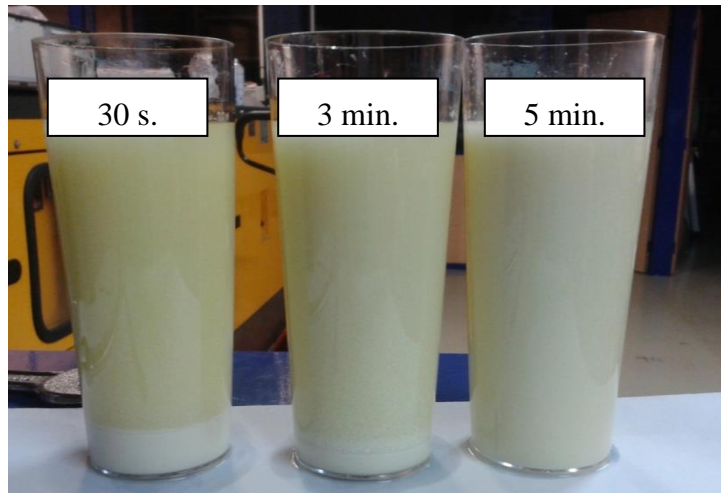


Figura 4.4 – Ensaios preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante Lauril Sulfato de Sódio a 1%, misturador por ultrassons.

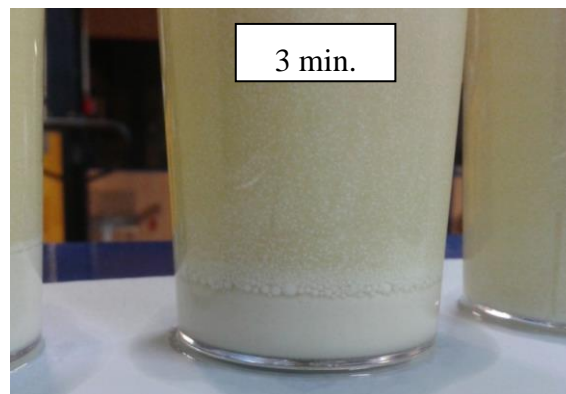


Figura 4.5 – Ensaios preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante Lauril Sulfato de Sódio a 1%, misturador por ultrassons – pormenor do fenómeno de coalescência e sedimentação das gotículas de água.

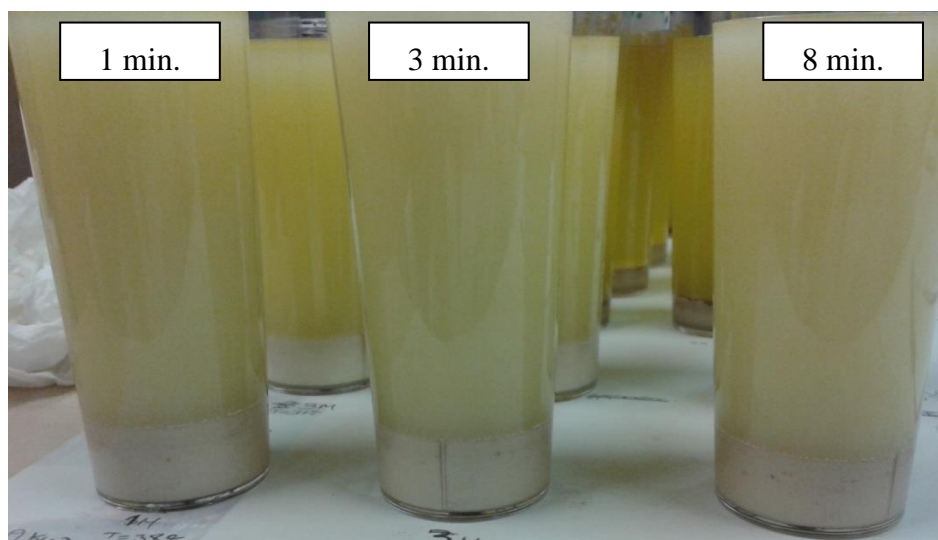


Figura 4.6 – Ensaios preliminares – Emulsões a 10% de água, com surfactante Lauril Sulfato de Sódio a 2%, misturador por ultrassons.

Com a utilização deste surfactante verificou-se que a emulsão adquiria uma cor mais leitosa, no entanto após recolha das amostras era evidente a coalescência e sedimentação rápida das gotículas de água. Também este ensaio permitiu verificar que nem o tempo de mistura, nem a concentração de surfactante tiveram influência na estabilidade da emulsão.

Os ensaios anteriormente descritos permitiram concluir que a escolha do surfactante é de extrema importância para a formação de emulsões. Nenhum dos ensaios permitiu obter uma solução estável.

4.1.2 Ensaio – Span 80

Seguidamente foram realizados ensaios utilizando o surfactante Span 80 com o objectivo de reduzir a tensão superficial entre a água e o gasóleo. Foram analisadas várias emulsões A/O com diferentes % (V/V) de água (0%, 10%, 20% e 30%) com diferentes % (V/V) de surfactante (0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1%).

A fracção da fase sedimentada versus tempo decorrido, bem como a percentagem de água separada versus tempo decorrido foram calculados para cada amostra de emulsão preparada. As amostras foram homogeneizadas durante 2 minutos e pré-aquecidas a 50°C.

A Figura 4.7 permite observar que para os ensaios com emulsão A/O a 10% de água, obtiveram-se emulsões mais estáveis para concentrações de surfactante de 0,8% e 1%. Estas emulsões permaneceram estáveis durante 50 minutos e 41 minutos respectivamente. A partir deste período foi evidente o início da sedimentação.

A amostra com uma concentração de 0,4% de surfactante ficou estável durante 9 minutos e a 0,6% durante 7 minutos. Na amostra com baixa concentração de surfactante (0,2%) ao fim de 5 minutos já era notória a separação.

Pela observação da curva da concentração de 0,8% e 1% da Figura 4.7 verifica-se, após o período de estabilidade, uma diminuição brusca da fracção da fase sedimentada. Este comportamento é explicado pelo facto de ao longo do tempo ocorrer sedimentação de forma muito lenta, não sendo a mesma perceptível e não havendo separação de fases. Quando a fase sedimentada se torna visível a olho nu a fase sedimentada já está concentrada no fundo do recipiente, daí a existência de um abaixamento brusco da curva. Este fenómeno é visível através das fotografias apresentadas na Figura 4.8.

Este primeiro ensaio permitiu concluir que a presença de surfactante tem um efeito importante na estabilidade da emulsão. Para uma emulsão O/A a 10% de água obtiveram-se resultados

satisfatórios ao nível da estabilidade da emulsão, a partir de uma concentração de 0,6% de surfactante.

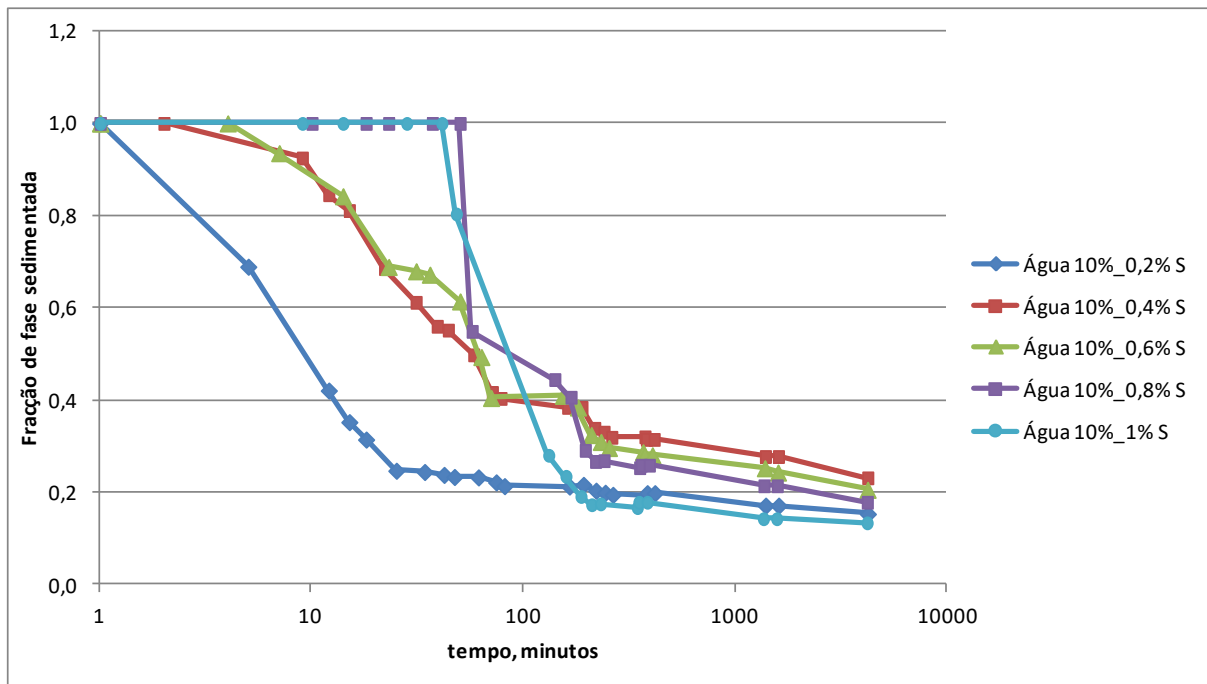
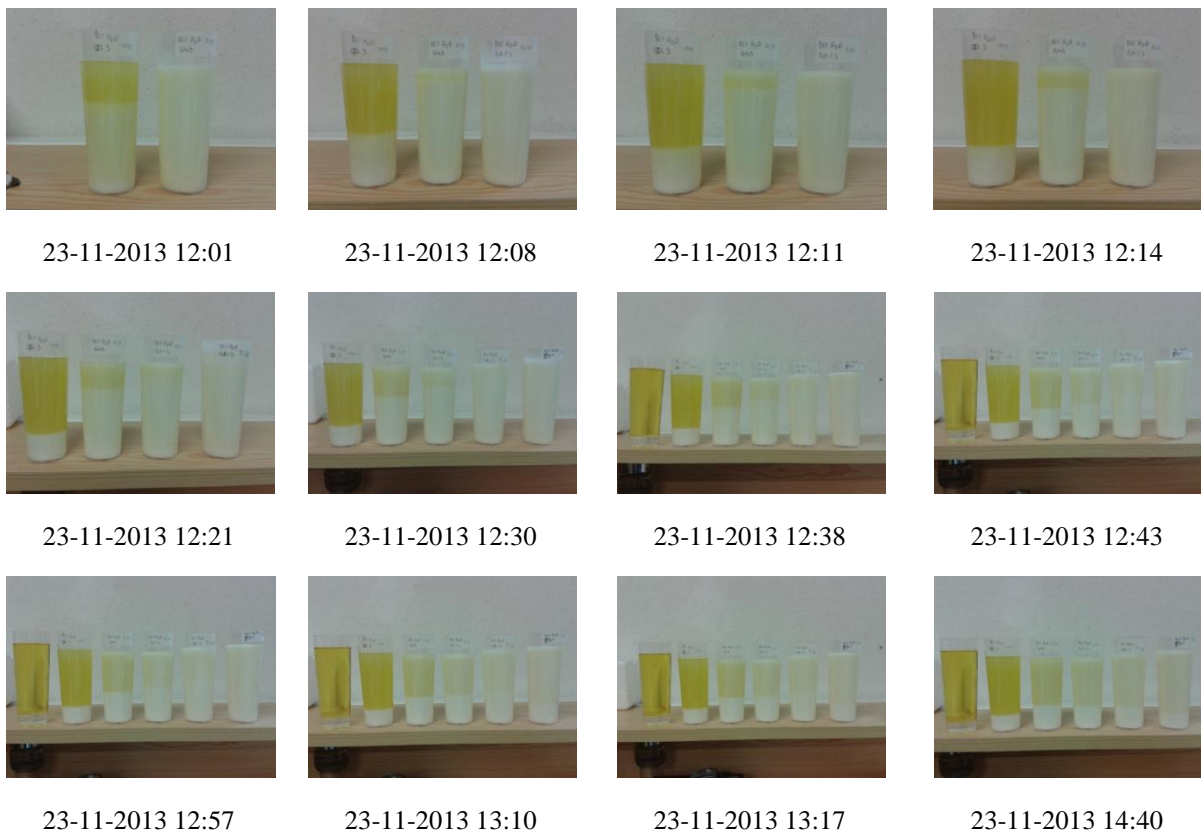
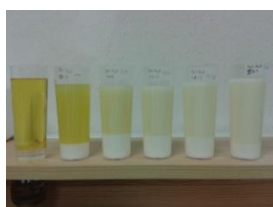


Figura 4.7 – Efeito da concentração de surfactante para emulsões A/O a 10% de água.

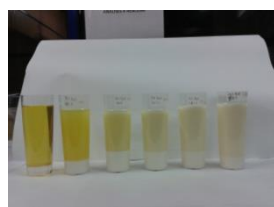




23-11-2013 15:07



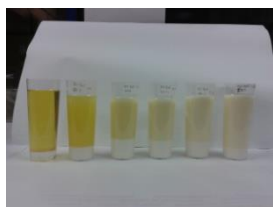
23-11-2013 15:35



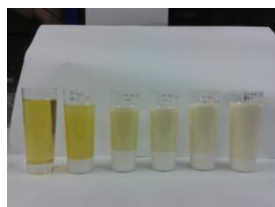
23-11-2013 15:41



23-11-2013 15:58



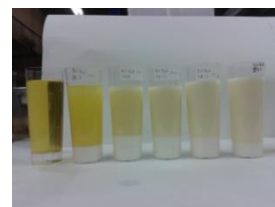
23-11-2013 16:07



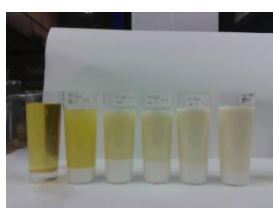
23-11-2013 16:12



23-11-2013 16:19



23-11-2013 16:35



23-11-2013 16:43



23-11-2013 17:08



23-11-2013 17:16



23-11-2013 17:23



23-11-2013 17:38



23-11-2013 17:49



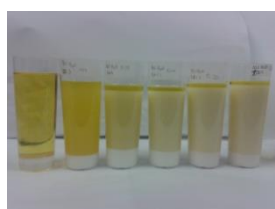
23-11-2013 18:12



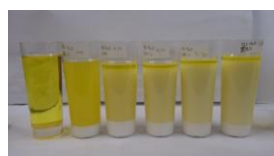
24-11-2013 11:07



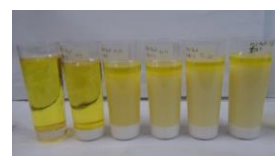
26-11-2013 09:49



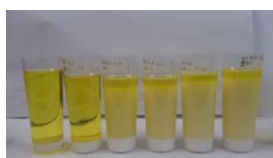
27-11-2013 18:20



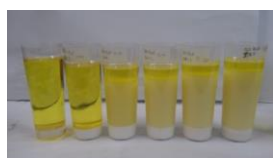
28-11-2013 09:17



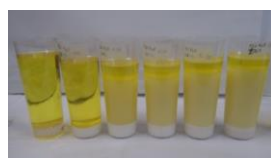
02-12-2013 09:12



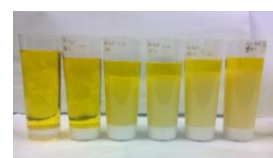
03-12-2013 10:01



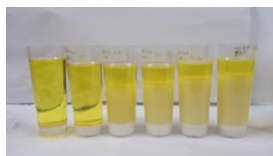
04-12-2013 09:30



05-12-2013 09:19



06-12-2013 09:05



09-12-2013 19:36



10-12-2013 09:29

Figura 4.8 – Registos fotográficos da evolução das amostras de emulsão A/O a 10% de água (a concentração de surfactante aumenta da esquerda para a direita: 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%).

Tabela 4.1 – Resultados obtidos - emulsão A/O a 10% de água

Água 10% 0,2% Surfactante		Água 10% 0,4% Surfactante		Água 10% 0,6% Surfactante		Água 10% 0,8% Surfactante		Água 10% 1% Surfactante	
Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}	Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}	Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}	Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}	Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}
1	1,00	1	1,00	1	1,00	1	1,00	1	1,00
5	0,69	2	1,00	4	1,00	10	1,00	9	1,00
12	0,42	9	0,93	7	0,94	18	1,00	14	1,00
15	0,35	12	0,85	14	0,84	23	1,00	28	1,00
18	0,31	15	0,81	23	0,69	37	1,00	41	1,00
25	0,25	22	0,69	31	0,68	50	1,00	48	0,80
34	0,24	31	0,61	36	0,67	57	0,55	131	0,28
42	0,24	39	0,56	50	0,61	140	0,44	158	0,23
47	0,23	44	0,55	63	0,49	167	0,41	186	0,19
61	0,23	58	0,50	70	0,40	195	0,29	209	0,17
74	0,22	71	0,42	153	0,41	218	0,27	230	0,18
81	0,21	78	0,40	180	0,38	239	0,27	343	0,17
164	0,21	161	0,38	208	0,32	352	0,25	349	0,18
191	0,22	188	0,38	231	0,31	358	0,26	382	0,18
219	0,20	216	0,34	252	0,30	391	0,26	1351	0,14
242	0,20	239	0,33	365	0,29	1360	0,21	1561	0,14
263	0,19	260	0,32	371	0,28	1570	0,21	4171	0,13
376	0,19	373	0,32	404	0,28	4180	0,18		
382	0,20	379	0,31	1373	0,25				
415	0,20	412	0,31	1583	0,24				
1384	0,17	1381	0,28	4193	0,21				
1594	0,17	1591	0,28						
4204	0,15	4201	0,23						

A Figura 4.9 ilustra os resultados obtidos para os ensaios realizados com emulsão A/O a 20% de água e diferentes concentrações de surfactante.

A solução que permaneceu mais estável (aproximadamente 5 minutos) foi a com 1% de surfactante. Obtiveram-se resultados semelhantes para uma concentração de 0,4% que ao fim de 12 minutos a fracção sedimentada apresentava ainda valores muito elevados (0,98).

Com o decorrer do tempo todas as concentrações, à excepção da concentração de 0,2% apresentam comportamentos semelhantes, ou seja, velocidades de sedimentação parecidas.

Durante o ensaio da amostra de concentração de 0,2% de surfactante, denotou-se perda de potência no homogeneizador mecânico. Esta particularidade durante o ensaio veio reflectir-se no comportamento desta solução aquando em repouso: além de se verificar uma velocidade de sedimentação mais elevada relativamente às outras amostras, o que poderia ser explicado pela menor concentração de surfactante, começou a denotar-se no fundo do recipiente, o aparecimento e aumento gradual de água.

O ensaio acima descrito permitiu concluir que a formação de emulsões A/O são significativamente afectadas pela potência do homogeneizador, neste caso pelo número rotações por minuto capazes de atingir pelo misturador.

Segundo (Ghannam, 2009), para o surfactante ser efectivo e devidamente absorvido pela emulsão, onde vai formar uma camada superficial em torno das gotículas de água, a velocidade de mistura desempenha um papel muito importante. Este mecanismo vai produzir uma estabilidade entre as gotículas de água e a fase contínua (diesel). Esta estabilidade depende de dois factores que competem entre si: 1) a presença de surfactante em torno das gotículas de água e que estabilizam a emulsão A/O; 2) o mecanismo de coalescência das gotículas como factor de destabilização da emulsão. Para a destabilização da emulsão A/O ocorrer, as gotículas de água passam por vários estágios até à completa separação da água da emulsão. Se as forças repulsivas entre as gotículas forem demasiado fracas, as gotículas começam a aproximarem-se umas das outras. Gotículas separadas começam a dar lugar a gotículas agregadas (processo de floculação). A camada intersticial existente vai sendo reduzida pelas forças de Van der Waals (forças de atracção que actuam entre as moléculas, átomos ou iões). Quando chega a um valor crítico esta camada parte dando lugar a uma gotícula maior (processo de coalescência). Uma vez iniciado o processo de coalescência e devido à diferença de densidades, as gotículas de água começam a sedimentar (processo de sedimentação).

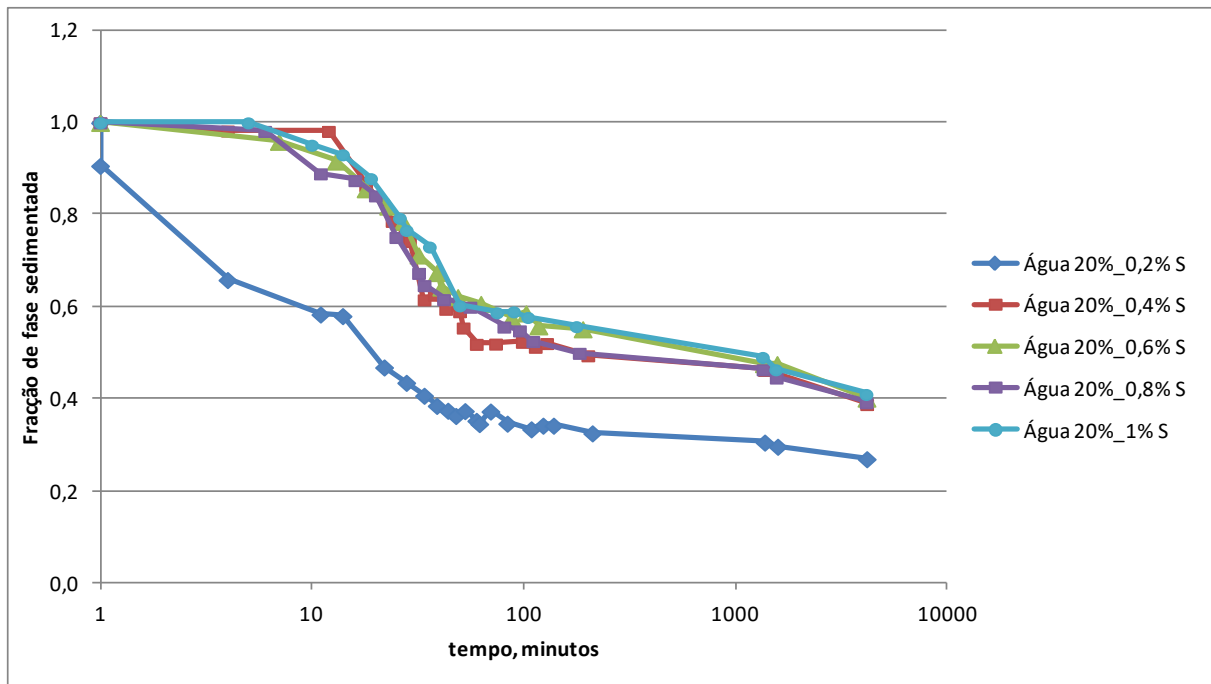
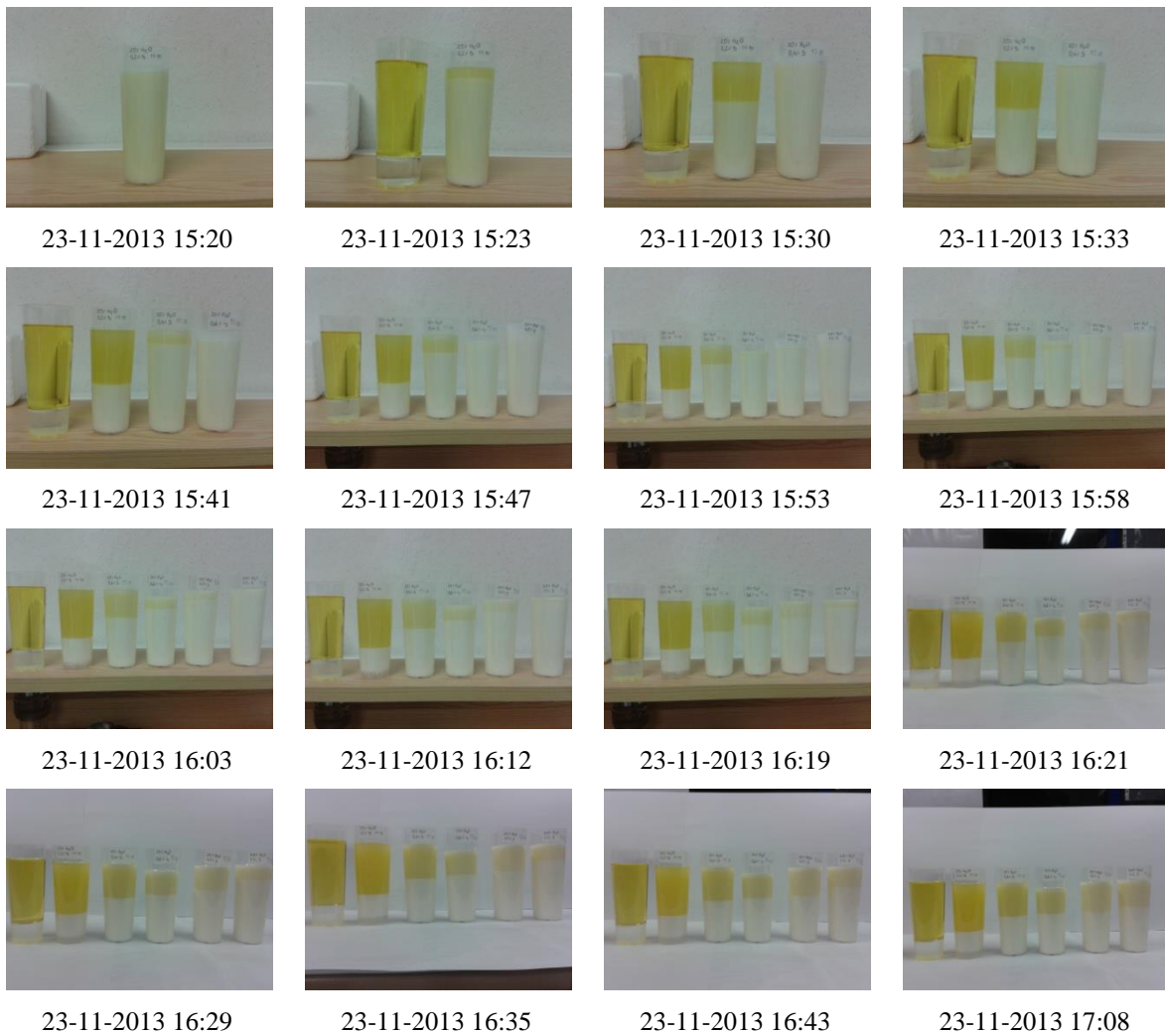


Figura 4.9 – Efeito da concentração de surfactante para emulsões A/O a 20% de água.



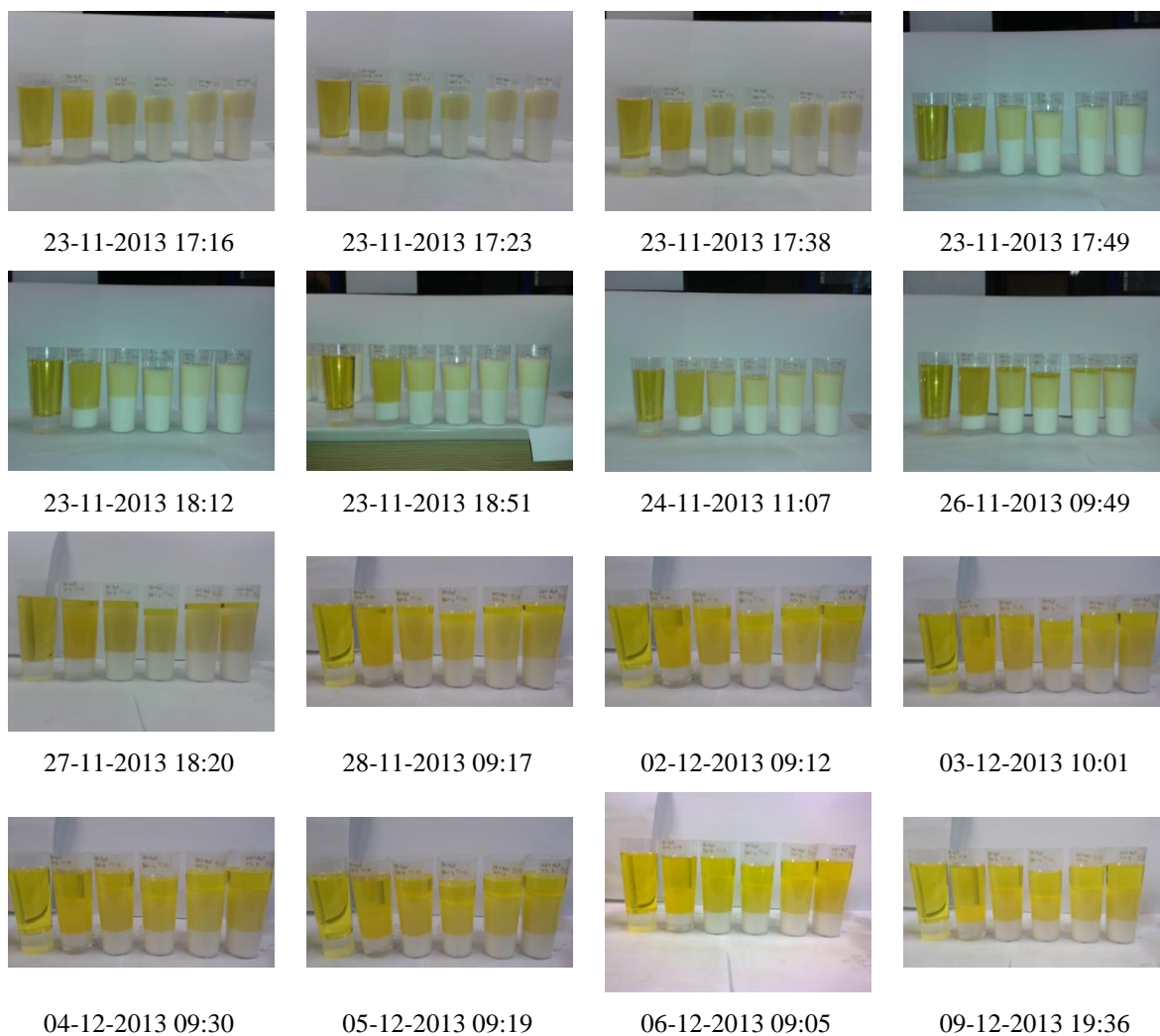


Figura 4.10 – Registos fotográficos da evolução das amostras de emulsão A/O a 20% de água (a concentração de surfactante aumenta da esquerda para a direita: 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%).

Tabela 4.2 – Resultados obtidos - emulsão A/O a 20% de água

Água 20% 0,2% Surfactante		Água 20% 0,4% Surfactante		Água 20% 0,6% Surfactante		Água 20% 0,8% Surfactante		Água 20% 1% Surfactante	
Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}	Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}	Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}	Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}	Tempo decorrido [min]	Vf _{sd}
1	0,91	1	1,00	1	1,00	1	1,00	1	1,00
4	0,66	4	0,98	7	0,96	6	0,98	5	1,00
11	0,58	12	0,98	13	0,92	11	0,89	10	0,95
14	0,58	18	0,86	18	0,86	16	0,87	14	0,93
22	0,47	24	0,79	23	0,82	20	0,84	19	0,88
28	0,44	29	0,74	27	0,79	25	0,75	26	0,79
34	0,41	34	0,62	32	0,71	32	0,67	28	0,77
39	0,39	38	0,63	39	0,67	34	0,65	36	0,73
44	0,38	43	0,60	41	0,64	42	0,62	50	0,60
48	0,36	50	0,59	49	0,62	56	0,60	75	0,59
53	0,37	52	0,55	63	0,61	81	0,56	90	0,59
60	0,35	60	0,52	88	0,58	96	0,55	105	0,58
62	0,35	74	0,52	103	0,59	111	0,53	178	0,56
70	0,37	99	0,52	118	0,56	184	0,50	1351	0,49
84	0,35	114	0,51	191	0,55	1360	0,46	1561	0,46
109	0,34	129	0,52	1373	0,48	1570	0,45	4171	0,41
124	0,34	202	0,49	1583	0,48	4180	0,39		
139	0,34	1381	0,46	4193	0,40				
212	0,33	1591	0,45						
1384	0,31	4201	0,39						
1594	0,30								
4204	0,27								

Para o ensaio a 30% de água, obtiveram-se resultados satisfatórios a partir de uma utilização de 0,6% de surfactante. Para estas concentrações conseguiram-se obter emulsões estáveis durante aproximadamente 10 minutos.

Com o decorrer do tempo as concentrações de 0,6%, 0,8% e 1% apresentaram comportamentos semelhantes, ou seja, velocidades de sedimentação parecidas.

Durante o ensaio da amostra de concentração de 0,4% de surfactante, verificou-se novamente uma perda de potência no homogeneizador mecânico, tendo sido este substituído nos ensaios posteriormente realizados. Como já era expectável, à semelhança do sucedido no ensaio anterior, apareceu, ao fim de algum tempo água no fundo do recipiente onde estava a amostra.

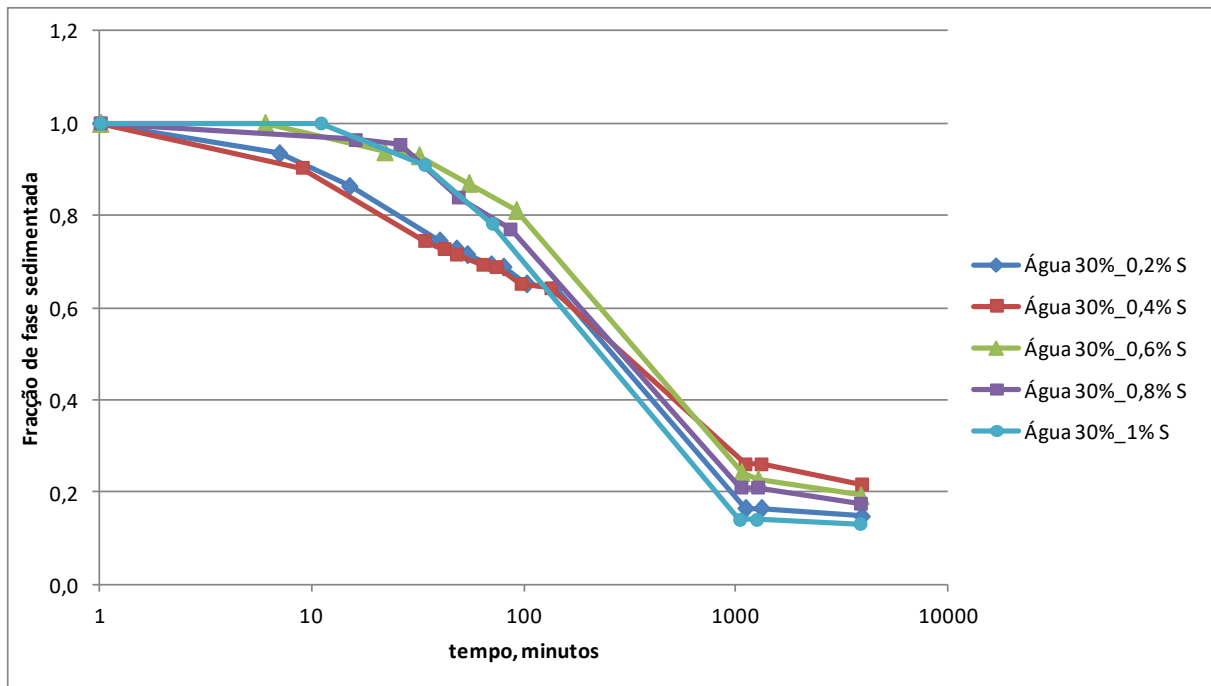


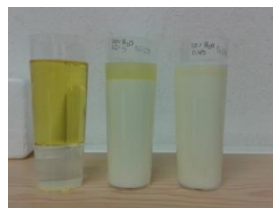
Figura 4.11 – Efeito da concentração de surfactante para emulsões A/O a 30% de água.



23-11-2013 16:29



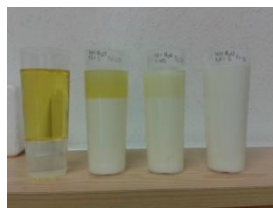
23-11-2013 16:35



23-11-2013 16:43



23-11-2013 17:08



23-11-2013 17:16



23-11-2013 17:22



23-11-2013 17:38



23-11-2013 17:48



23-11-2013 18:11



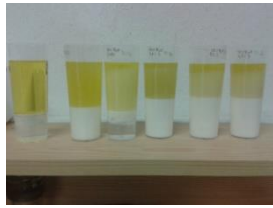
23-11-2013 18:48



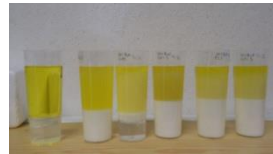
24-11-2013 11:07



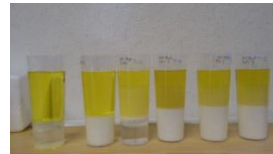
26-11-2013 09:49



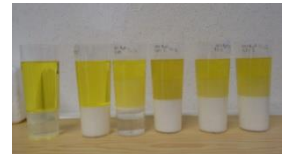
27-11-2013 18:20



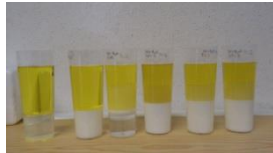
28-11-2013 09:17



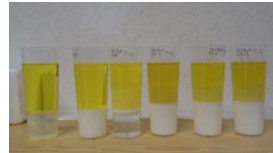
02-12-2013 09:12



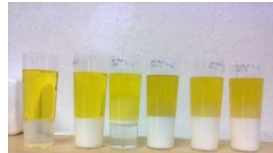
03-12-2013 10:01



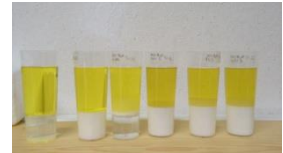
04-12-2013 09:30



05-12-2013 09:19



06-12-2013 09:05



09-12-2013 19:36

Figura 4.12 – Registos fotográficos da evolução das amostras de emulsão A/O a 30% de água (a concentração de surfactante aumenta da esquerda para a direita: 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%).

Tabela 4.3 – Resultados obtidos - emulsão A/O a 30% de água

Água 30% 0,2% Surfactante		Água 30% 0,4% Surfactante		Água 30% 0,6% Surfactante		Água 30% 0,8% Surfactante		Água 30% 1% Surfactante	
Tempo decorrido [min]	V _{f,sd}	Tempo decorrido [min]	V _{f,sd}	Tempo decorrido [min]	V _{f,sd}	Tempo decorrido [min]	V _{f,sd}	Tempo decorrido [min]	V _{f,sd}
1	1,00	1	1,00	1	1,00	1	1,00	1	1,00
7	0,93	9	0,90	6	1,00	16	0,96	11	1,00
15	0,86	34	0,75	22	0,94	26	0,95	34	0,91
40	0,75	42	0,73	32	0,93	49	0,84	71	0,78
48	0,73	48	0,72	55	0,87	86	0,77	1043	0,14
54	0,72	64	0,69	92	0,81	1058	0,21	1253	0,14
70	0,69	74	0,69	1064	0,24	1268	0,21	3863	0,13
80	0,69	97	0,65	1274	0,23	3878	0,18		
103	0,65	134	0,64	3884	0,19	1	1,00		
140	0,64	1106	0,26						
1112	0,17	1316	0,26						
1322	0,17	3926	0,22						
3932	0,15								

As figuras abaixo apresentadas permitem avaliar de forma mais clara a influência da concentração de água na formação da emulsão para uma mesma concentração de surfactante.

Para uma concentração de 0.2% de surfactante é visível que o período de estabilização da emulsão é quase inexistente (Figura 4.13). Só a partir de uma concentração de 0,4% é que se começa a denotar alguma estabilização, neste caso para uma percentagem de água de 20% (Figura 4.14).

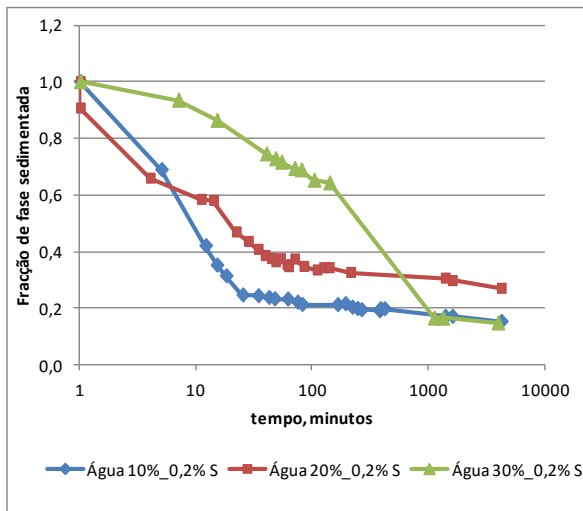


Figura 4.13 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 0,2%.

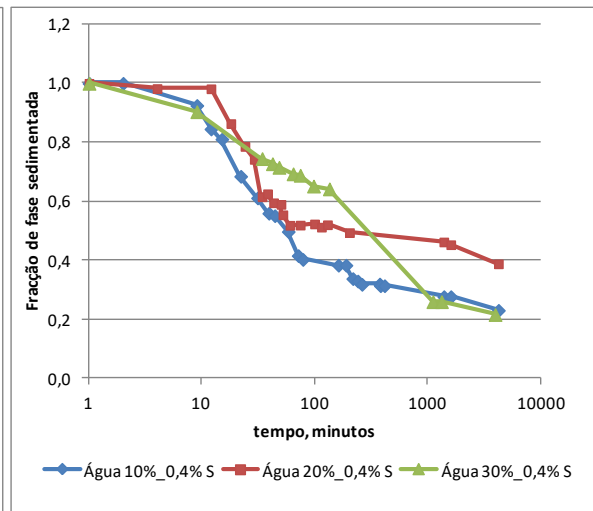


Figura 4.14 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 0,4%.

A partir da concentração de 0,6% de surfactante é possível identificar períodos de estabilização em todas as concentrações de água (Figura 4.15, Figura 4.16, Figura 4.17).

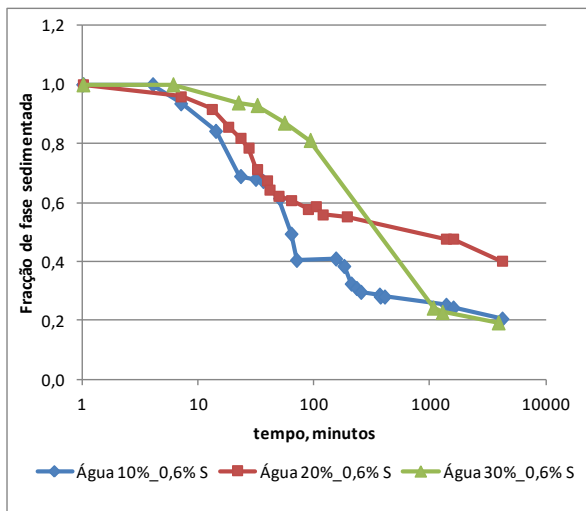


Figura 4.15 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 0,6%.

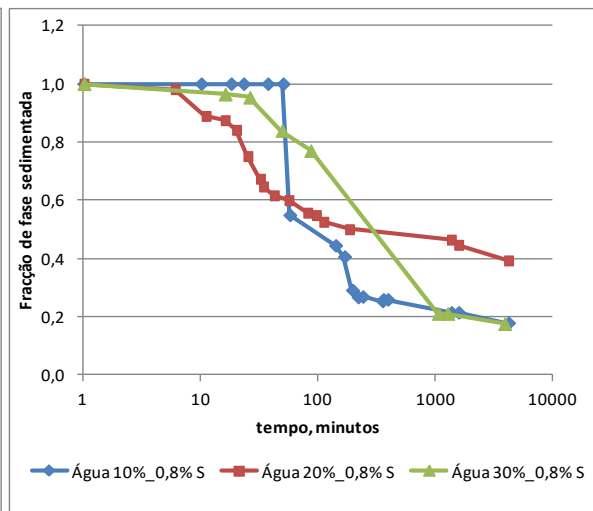


Figura 4.16 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 0,8%.

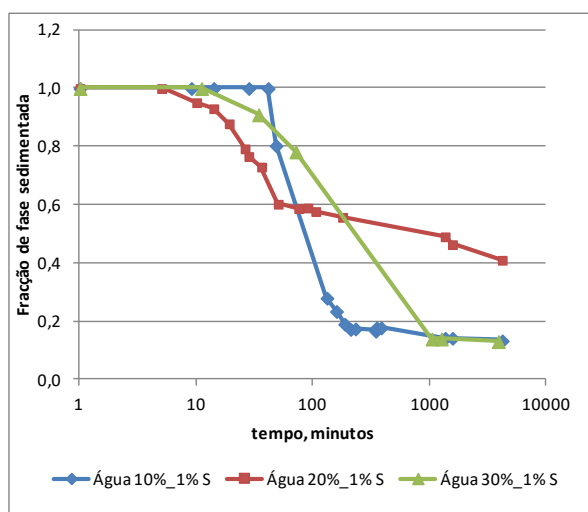


Figura 4.17 – Efeito da concentração de água para emulsões A/O – concentração de surfactante 1%.

Nota-se ainda que para todas as concentrações de surfactante, as emulsões com uma concentração de água de 20% apresentam uma fracção notoriamente maior que as outras concentrações, cerca de sensivelmente o dobro.

4.2 Motor Diesel – Análise de desempenho e emissões

4.2.1 Análise de desempenho

Neste capítulo serão avaliados e apresentados os resultados obtidos nos vários ensaios realizados para testar qual o efeito das emulsões A/O a 10, 20, e 30% no desempenho do motor diesel. Os parâmetros estudados foram: consumo específico, temperatura dos gases de escape e eficiência térmica, para diferentes regimes de funcionamento.

Tabela 4.4 – Condições para os diferentes regimes de funcionamento.

Velocidade	Carga aplicada	Potência [W]	Binário [Nm]
1500 rpm	30 bar	4 086	26
1500 rpm	60 bar	8 171	52
2000 rpm	30 bar	5 448	26
2000 rpm	60 bar	10 895	52
2500 rpm	30 bar	6 809	26
2500 rpm	60 bar	13 619	52

A seguir apresentam-se os consumos específicos obtidos para os diferentes ensaios realizados. Para o cálculo do consumo específico de combustível considerou-se que o consumo total de combustível é estritamente o consumo de combustível e não água + combustível.

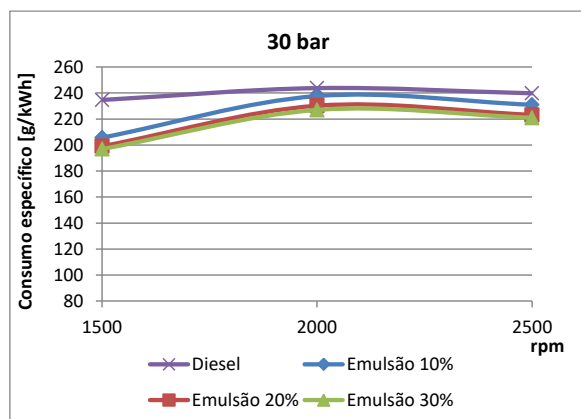


Figura 4.18 – Consumo específico de combustível vs velocidade – carga a 30 bar.

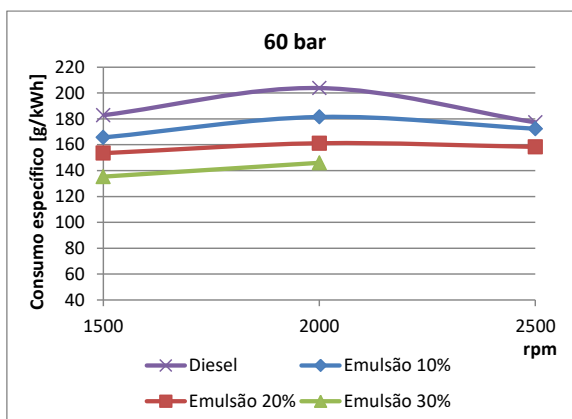


Figura 4.19 – Consumo específico de combustível vs velocidade – carga a 60 bar.

Verifica-se que para os ensaios a 30 e 60 bar e com uma emulsão A/O a 30% de água o consumo específico é sempre inferior aos resultados obtidos com o motor em funcionamento puramente a gasóleo.

A 30 bar de carga e para as 1.500 rpm obtiveram-se consumos específicos de 206, 199 e 197 g/kWh para as emulsões A/O a 10%, 20% e 30% de água, respectivamente. Comparando com o valor de consumo específico obtido para o modo de operação diesel (235g/kWh), verifica-se uma diminuição de 12%, 15% e 16% no consumo específico. Para as 2.000 rpm e 2.500 rpm a diminuição do consumo específico varia entre os 7% e 8%.

A uma carga de 60 bar, às 1.500 rpm obteve-se uma redução de 26% (135 g/kWh) para a emulsão A/O a 30 % de água, 16% (153 g/kWh) para a emulsão A/O a 20 % de água e 9% (166 g/kWh) para a emulsão A/O a 10 % de água em comparação com o modo diesel (183 g/kWh). Às 2.000 rpm a redução para a emulsão A/O a 30 % de água foi de 28% (146 g/kWh) quando comparado com o consumo registado em modo diesel (204 g/kWh). Para a emulsão A/O a 30% já não foi possível efectuar medições a 2500 rpm.

De um modo geral, para as diferentes velocidades e cargas 30 bar e 60 bar, verifica-se que o aumento da concentração de água na emulsão provoca um abaixamento do consumo específico de combustível para níveis bastante interessantes.

No entanto, verifica-se que quando o motor está sujeito a cargas mais elevadas, bem como maiores velocidades, este, para emulsões com maiores % de água, tem dificuldade em debitar a potência ao veio que lhe é requerida pelo freio.

Para os 60 bar de carga e emulsão A/O a 30% o motor já não consegue estabilizar nas 2.500 rpm para a potência requerida pelo que, apesar da bancada de ensaios não o permitir medir (dado que o seu princípio de funcionamento é a carga constante) verifica-se que a partir deste regime a potência debitada reduz-se significativamente dada a combustão ser bastante ineficiente devido a emulsões com um poder calorífico já muito baixo. Assim o motor deixa de desenvolver, não correspondendo à potência requerida pelo freio e acabando por ir abaixo.

Nas figuras seguintes observa-se o comportamento do motor em relação ao consumo específico para as diferentes cargas solicitadas a uma dada rotação. Como já referido, os testes apontam que o consumo específico de combustível é maior quando o motor é abastecido com combustível puramente diesel.

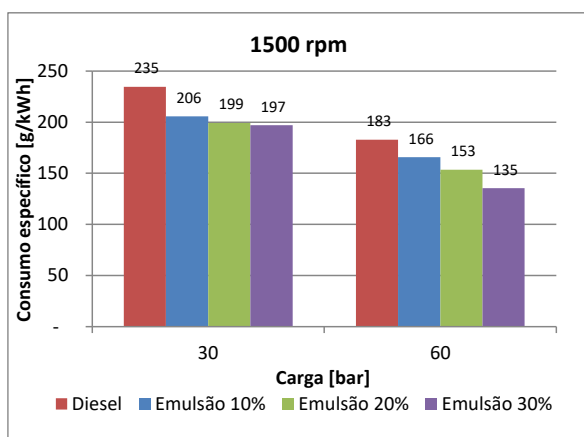


Figura 4.20 – Consumo específico de combustível vs velocidade – 1500 rpm.

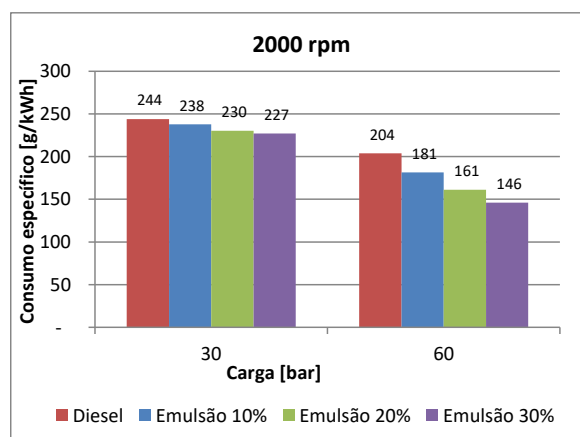


Figura 4.21 – Consumo específico de combustível vs velocidade – 2000 rpm.

Segundo (Hagos, 2011), numa emulsão de combustível, as gotículas de água encontram-se envolvidas pelo combustível. Quando se dá a pulverização da emulsão a evaporação da água e do gásóleo ocorre em estágios diferente uma vez que estes dois líquidos têm temperaturas de ebulição diferentes. A água contida no combustível vai atingir o seu estado de vapor sobreaquecido mais rapidamente do que o combustível criando uma separação. Esta separação faz com que aumente a superfície de evaporação do combustível que está a envolver as gotículas de água, aqui já em fase de vapor sobreaquecido e promove uma melhor mistura entre o fuel e o oxigénio (Ayhan, 2013), resultando numa melhoria considerável no processo de combustão.

As figuras seguintes (Figura 4.22, Figura 4.23) ilustram a variação da temperatura dos gases de escape para diferentes tipos de emulsão a diferentes cargas e velocidades do motor de ensaio.

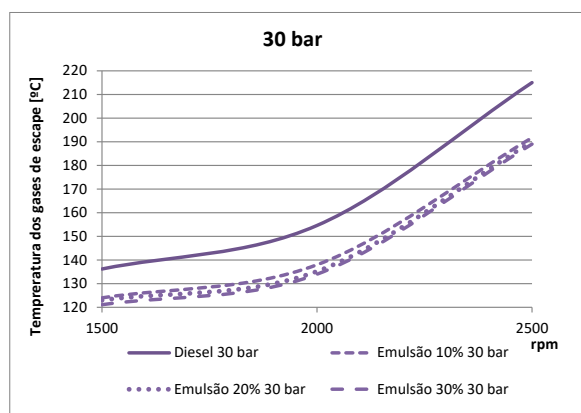


Figura 4.22 – Variação da temperatura dos gases de escape em função da velocidade – carga a 30 bar.

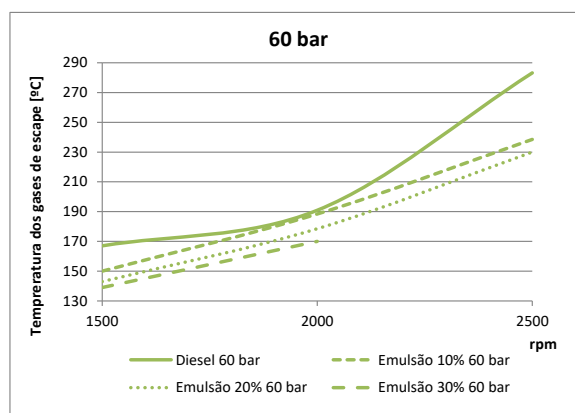


Figura 4.23 – Variação da temperatura dos gases de escape em função da velocidade – carga a 60 bar.

Os gráficos mostram que a temperatura dos gases de escape reduzem com o aumento da concentração da água na emulsão. A temperatura máxima foi medida às 2500 rpm (carga a 60 bar) registrando 283 °C em operação a diesel. No entanto, para as mesmas condições mas funcionando com emulsão O/A a 10% de água a temperatura descrece cerca de 16%, para os 238°C.

Para uma carga de 30 bar, 2500 rpm e funcionamento puramente diesel, registou-se uma temperatura de 215°C, no entanto o motor funcionado com emulsão (10%, 20% e 30% de água) as temperaturas dos gases de escape medidas foram 192, 190, 189 °C, sendo a diminuição da temperatura de 11%, 12 % e 12%, respectivamente.

O calor gerado durante a combustão e absorvido pela água presente no combustível permite explicar o abaixamento da temperatura dos gases de escape. O calor latente da água irá arrefecer os gases devido à evaporação da água. Pode concluir-se que à medida que se aumenta a percentagem de água contida na emulsão a temperatura dos gases de escape decresce. Nos ensaios realizadas as maiores variações foram registadas para a emulsão A/O a 10% de água. As emulsões a 20% e 30% de água registaram temperaturas mais baixas, no entanto a variação não foi tão significativa quanto a obtida a 10% de emulsão.

4.2.2 Cálculo da eficiência térmica do motor

Para o cálculo da eficiência térmica do motor considerou-se a fronteira representada na Figura 4.24 onde se ilustra o balanço energético do motor em operação.

As entradas de energia no sistema são feitas através do combustível, água de arrefecimento e óleo de lubrificação. Os fluxos de energia que saem do sistema através da água de arrefecimento e óleo de lubrificação, trabalho mecânico desenvolvido pelo veio, gases de escape e radiação de calor através das paredes do motor. Dada a dificuldade em contabilizar as perdas de energia por radiação vamos agregar estas ao sistema de arrefecimento do motor, analisando as perdas térmicas como um valor global. A potência gerada pelo combustível é dada por:

$$Q_{fuel} = \dot{m}_{fuel} \times PCI \quad (\text{Equação 4.1})$$

A potência perdida pelos gases de escape é dada por:

$$Q_{ge} = \dot{m}_{ge} \times Cp \times \Delta T \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$\Delta T = T_{ge} - T_{ar} \quad (\text{Equação 4.3})$$

A potência mecânica gerada pelo motor será:

$$Q_{mec} = B \times \omega \quad (\text{Equação 4.4})$$

O caudal mássico dos gases de escape será calculado através de:

$$\dot{m}_{ge} = \dot{m}_{ar} + \dot{m}_{fuel} \quad (\text{Equação 4.5})$$

O balanço energético é dado por

$$Q_{fuel} = Q_{ge} + Q_{perdas} + Q_{mec} \quad (\text{Equação 4.6})$$

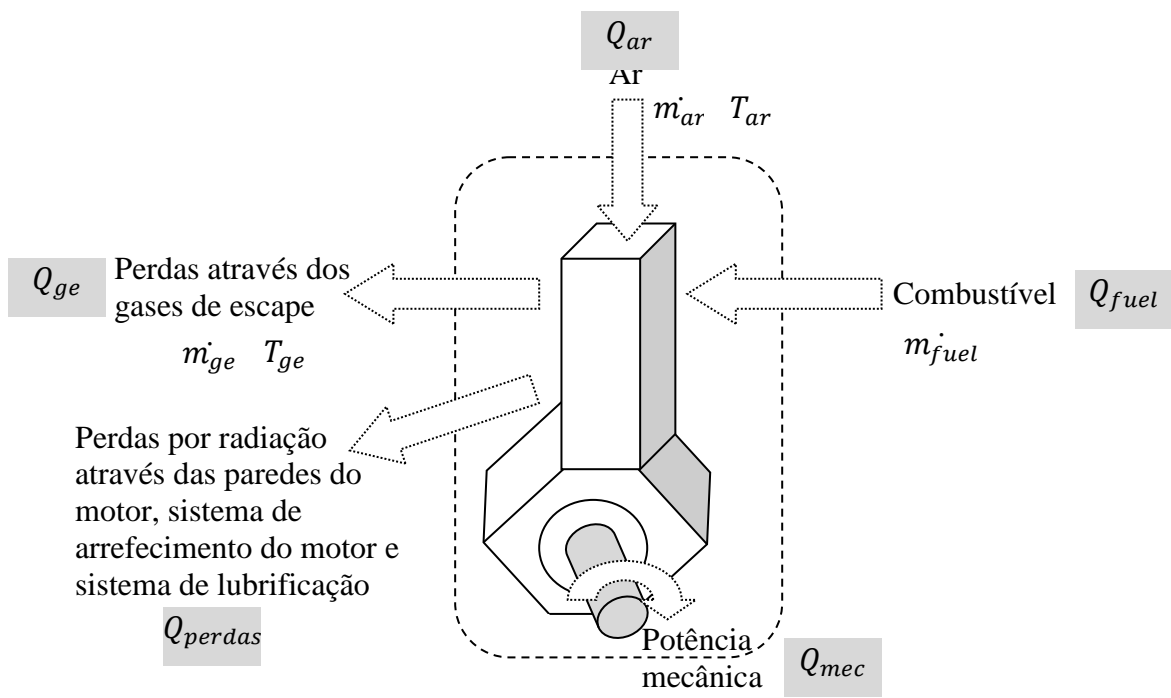


Figura 4.24 – Balanço energético ao motor. O gráfico seguinte apresenta o efeito dos diferentes tipos de emulsão na eficiência térmica do motor comparativamente com o modo de funcionamento diesel.

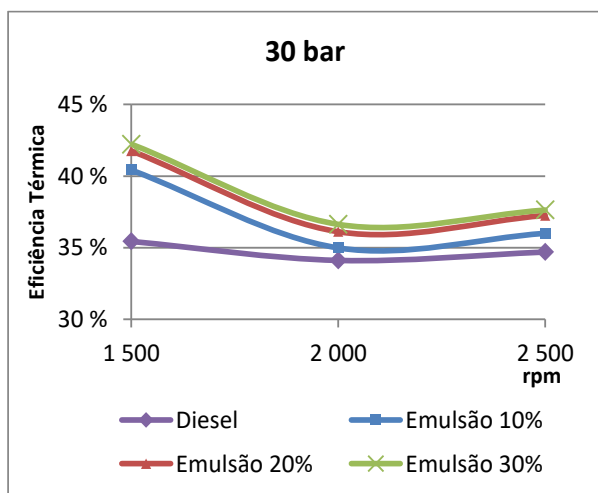


Figura 4.25 – Variação da eficiência térmica em função da velocidade – carga a 30 bar.

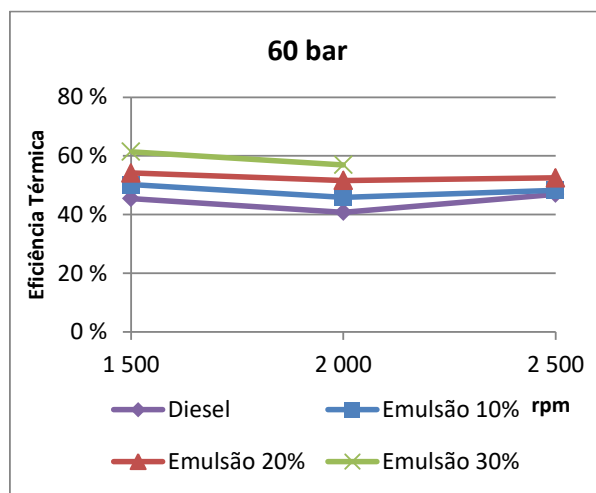


Figura 4.26 – Variação da eficiência térmica em função da velocidade – carga a 60 bar.

Podemos observar que o incremento da quantidade de água contida na emulsão resulta num acentuado aumento na eficiência térmica do motor. Aos 30 bar o valor máximo obtido foi

para a emulsão a 30% de água, como já era esperado, pelos resultados obtidos para o Consumo Específico. Para as 1500 rpm, assistimos a um aumento da eficiência térmica do motor quando aumentamos a percentagem de água contida na emulsão: aumento de 5%, 7% e 7% quando comparamos com o funcionamento a diesel, para 10%, 20% e 30% de emulsão, respectivamente.

Para as 2000 e 2500 rpm, assistimos a aumentos na eficiências mais reduzidos: aumento de 1%, 3% e 3% comparativamente à situação diesel e para 10%, 20% e 30% de emulsão, respectivamente. Confirma-se que o mesmo factor que conduz à redução de consumo de combustível leva também ao aumento da eficiência térmica do motor.

Para os 60 bar o valor máximo obtido foi para a emulsão a 30% de água, como já era esperado, pelos resultados obtidos para o Consumo Específico. Para as 1500 rpm, assistimos a um aumento da eficiência térmica do motor quando aumentamos a percentagem de água contida na emulsão: aumento de 5%, 9% e 16% quando comparamos com o funcionamento a diesel, para 10%, 20% e 30% de emulsão, respectivamente.

Na bibliografia pesquisada, (Abu-Zaid, 2004) chegou a valores médios de aumento de eficiência de aproximadamente 3,5% para emulsões a 20% de água comparativamente ao funcionamento diesel (1200rpm-3300rpm). Já (Ayhan, 2013) atingiu melhorias 17,5% na eficiência às 1200 rpm com uma emulsão a 20% de água.

4.2.3 Análise de emissões de NOx

As emissões de NOx para Diesel e emulsão A/O a 10%, 20% e 30% a diferentes cargas e diferentes velocidades são apresentadas nas figuras seguintes.

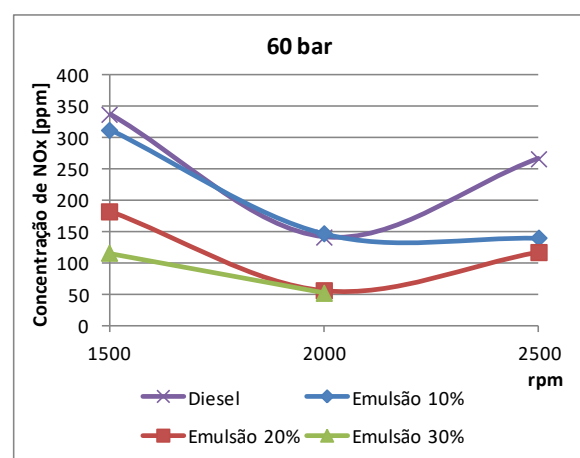
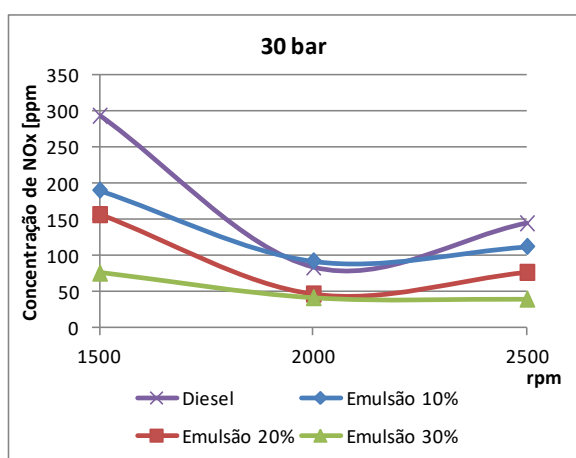


Figura 4.27 – Variação das emissões de NOx

Figura 4.28 – Variação das emissões de NOx

em função da velocidade – carga a 30 bar. em função da velocidade – carga a 60 bar.

Denota-se que há um abaixamento significativo das emissões de NOx quando comparadas com o modo de operação diesel. A redução do NOx é justificada pela presença de água nas emulsões que provocam um abaixamento da temperatura durante a combustão e consequentemente a formação de NOx.

Como já referido, a introdução de água no combustível, sob a forma de gotículas de água apresenta efeitos positivos durante a combustão do combustível e emissões de gases de escape, destacando-se o NOx.

A absorção de calor pelas gotículas de água sob a forma de calor latente e sensível de vaporização, reduz a temperatura da câmara de combustão e consequentemente a formação de NOx.

Para os ensaios realizados verifica-se uma redução substancial de NOx para todas as velocidades quando o motor opera com emulsão.

O decréscimo máximo de emissões foi obtido para o ensaio a uma velocidade de 1500 rpm e carga de 30 bar. Em funcionamento diesel obtiveram-se emissões de NOx na ordem dos 294 ppm, em funcionamento com emulsão (10%, 20% e 30%) obtiveram-se emissões de 191ppm, 157 ppm e 76 ppm, ou seja reduções de 35%, 47% e 74%, respectivamente.

Note-se ainda que as emissões mais baixas de NOx foram obtidas à velocidade de 2.000 rpm. Pelos gráficos verifica-se que a formação de NOx está dependente das condições de operação do motor. Para velocidades angulares mais baixas – 1.500 rpm, verifica-se que a formação de NOx é superior que para as 2.000 rpm.

5 Conclusões

O estudo de emulsões A/O permitiu concluir que:

- A presença de surfactante é essencial para a formação de uma emulsão A/O e obtenção de uma emulsão estável por um período razoável de tempo;
- A escolha do surfactante é de extrema importância para conseguir obter uma emulsão;
- Durante os ensaios não foi possível garantir a mesma potência no homogeneizador mecânico tendo este factor influenciado a estabilidade da emulsão, pelo que factores como a energia transmitida ao fluido durante a homogeneização dos dois líquidos afectam significativamente a estabilidade da emulsão;
- À medida que aumenta a concentração de água na emulsão é necessária maior concentração de surfactante para a estabilidade da emulsão.
- Para todas as concentrações de surfactante, as emulsões com uma concentração de água de 20% apresentam uma fracção notoriamente maior que as outras concentrações, cerca de sensivelmente o dobro.

Na segunda parte do presente trabalho experimental foi avaliado o efeito do consumo de combustível emulsificado num motor diesel. Para diferentes tipos de emulsão A/O (10%, 20% e 30% de água) foram avaliados parâmetros de desempenho do motor e suas emissões. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos em modo de operação a diesel. O estudo foi realizado para diferentes cargas (30bar e 60 bar) e para cada carga variou-se a velocidade do motor entre as 1.500 e 2.500 rpm. Chegaram-se às seguintes conclusões:

- O efeito da emulsão na combustão e emissões depende das condições em que opera o motor (velocidade e carga).
- Verificam-se reduções significativas ao nível da temperatura dos gases de escape quando consumida emulsão. Esta redução foi verificada em todas as cargas, velocidades e tipos de emulsão testados. O abaixamento de temperatura mais relevante, cerca de 16%, foi conseguido para a emulsão A/O a 10% de água às 2.500 rpm a 60 ar.
- Para as diferentes velocidades e cargas testadas verifica-se que o aumento da concentração de água na emulsão provoca um abaixamento considerável no consumo específico de combustível. Quanto maior a concentração de água na emulsão, maior a diminuição verificada ao nível do consumo específico, no entanto esta consideração tem como situação limite a potência ao veio que está a ser requerida ao motor, dado

que quando este ponto limite é atingido, o motor tem dificuldade em debitar a potência ao veio que lhe é requerida pelo freio, dado o baixo poder calorífico da emulsão.

- A diminuição dos consumos de combustível reflectiu-se também na eficiência térmica do motor. Melhorias significativas foram também aqui alcançadas, verificando-se que para maiores concentrações de água na emulsão corresponderam a melhores eficiências térmicas, dentro dos limites anteriormente referidos.
- De um modo geral podemos concluir que a utilização de emulsões é benéfica para o desempenho do motor, como demonstram os vários parâmetros analisados. No entanto verificou-se também que a concentração de água na emulsão tem um limite, a partir do qual a deficiente combustão não permite que o motor produza a potência ao veio necessária. Nos ensaios realizados esta situação limite verificou-se durante a utilização de emulsão A/O a 30% a partir das 2.000 rpm para uma carga de 60 bar, onde se começaram a sentir dificuldades em conseguir estabilizar o motor para a carga solicitada pelo freio. Foram realizados também ensaios a cargas mais altas (85 bar), no entanto a utilização de emulsões A/O a 20% e a 30% não permitiram ao motor produzir o trabalho necessário. Verificou-se que durante a sua utilização, o funcionamento do motor oscilava muito e manualmente havia a necessidade de ajustar o regime de funcionamento através do alívio manual da carga exercida no motor pelo freio. Por este motivo os dados recolhidos não foram tidos em consideração para o presente trabalho.
- As emissões de NO_x diminuem para todas as velocidades e cargas testadas. O aumento da percentagem de água na emulsão promove uma maior redução nas emissões de NO_x. O maior decréscimo verificado foi de 74% a 1.500 rpm e 30bar de carga.

A bibliografia consultada e dos ensaios realizados permitem resumidamente concluir que a presença de água no combustível:

- Gera micro explosões que aceleram a difusão da combustão pelo cilindro aumentando a eficiência da combustão;
- A presença da água diminui o calor gerado durante a combustão, diminuindo por esta razão as emissões de NO_x.

O efeito de micro explosão da água presente no combustível é considerado na literatura como o mecanismo principal para o aumento da eficiência de combustão (Canfield,1999) devido ao aumento da superfície de evaporação do combustível que está a envolver as gotículas de água

e onde há a promoção de uma melhor mistura entre o fuel e o oxigénio (Ayhan, 2013). Um atraso no período de ignição também é apontado como o factor que melhora a combustão e consequentemente o consumo específico de combustível.

O calor latente de vaporização da água contida no fuel faz com que haja um abaixamento da temperatura dos gases de escape e consequentemente a diminuição da formação de emissões de NO_x.

Este estudo permite concluir que a utilização de fuel emulsionado é uma técnica válida e promissora para o controlo do consumo específico e emissões em motores diesel já existentes. Uma emulsão A/O a 10% de água apresenta um potencial de estabilidade bom e com resultados aceitáveis.

Como recomendações para trabalhos futuros sugere-se:

- a realização de novos ensaios utilizando duas substâncias tensoactivas, uma diluída na fase contínua e outra na fase dispersa;
- a análise do factor tempo e potência de mistura mecânica na formação das emulsões;
- o estudo de outros produtos de combustão ao longo dos vários regimes de funcionamento do motor;
- no presente estudo analisou-se a variação do consumo específico do motor de forma a que este conseguisse produzir uma potência ao veio que respondesse à pressão exercida pelo freio hidráulico, para várias rotações. Seria interessante também fazer a análise de outros parâmetros de desempenho do motor que poderão ser estudados através, por exemplo da aquisição de diagramas de pressão.

Lista de Referências

Abu-Zaid, M. (2004). Performance of single cylinder, direct injection Diesel engine using water fuel emulsions. *Energy Conversion and Management*, 45(5), 697–705.
doi:10.1016/S0196-8904(03)00179-1

Agência Portuguesa do Ambiente (2011). *Emissões de Poluentes Atmosféricos por Concelho - 2009*.

Al-Sabagh, a. M., Emar, M. M., Noor El-Din, M. R., & Aly, W. R. (2011). Water-in-Diesel Fuel Nanoemulsions Prepared by High Energy: Emulsion Drop Size and Stability, and Emission Characteristics. *Journal of Surfactants and Detergents*, 15(2), 139–145.

Antunes, J. G., (2010), *The use of hydrogen as a fuel for compression ignition engines*, Newcastle University.

Antunes, J. G., Alves, R. A.(2008), *Influência da temperatura atmosférica e do oxigénio na concentração de óxidos de azoto (NOx) emitidos por um motor de combustão interna*, TecnoVeritas – Serviços de Energia e Sistemas Tecnológicos, Lda, Mafra, Portugal.

Ayhan, V. (2013). Effects of Emulsified Fuel on the Performance and Emission of Direct Injection Diesel Engine. *Journal of Energy Engineering*, 139:91-98 – 2013.

Badran, O., Emeish, S., Abu-Zaid, M., Abu-Rahma, T., Al-Hasan, M., & Al-Ragheb, M. (2010). Impact of Emulsified Water/Diesel Mixture on Engine Performance and Environment. *International Journal of Thermal and Environmental Engineering*, 3(1), 1–7.
doi:10.5383/ijtee.03.01.001

BP. (2013). BP Statistical Review of World 2013, (June).

Canfield, C. A. (1999). *Effects of diesel—water emulsion combustion on diesel engine no*. University of Florida.

Castro, M. D. Luque de, Capote, F. Priego (2004), *Analytical applications of ultrasound*. – (Techniques and instrumentation in analytical chemistry, v. 26), Elsevier.

Damasceno, B.P.G.L.; Silva, J.A.; Oliveira, E.E.; Silveira, W.L.L.; Araújo, I.B.; Oliveira, A.G.; Egito, E. S. T. (2011). Microemulsão : um promissor carreador para moléculas insolúveis, 32(1), 9–18.

Direcção Geral de Energia e Geologia. (2013). *ENERGIA EM PORTUGAL Principais Números*.

Fahd, M. E. A., Wenming, Y., Lee, P. S., Chou, S. K., & Yap, C. R. (2013). Experimental investigation of the performance and emission characteristics of direct injection diesel engine by water emulsion diesel under varying engine load condition. *Applied Energy*, 102, 1042–

1049.

Gallego et al., 2000 – Gallego, A. G.; Martins, G.; Gallo, W. L. R. (2000) *Emissões de Nox em Turbinas a Gás: Mecanismos de Formação e Algumas Tecnologias de Redução – NOx Emissions in Gas turbines: formation mechanism and reduction*, in *Revista de Ciências e Tecnologia*, 15, 13-22.

Ghannam, M. T., & Selim, M. Y. E. (2009). Stability Behavior of Water-in-Diesel Fuel Emulsion. *Petroleum Science and Technology*, 27(4), 396–411.

Griffin, W. C. (1949). Classification of Surface-Active Agentes by “HLB”, 311–326.

Hagos, F. Y., Aziz, a R. a, & Tan, I. M. (2011). Water-in-diesel emulsion and its micro-explosion phenomenon-review. *2011 IEEE 3rd International Conference on Communication Software and Networks*, 314–318.

Hao, C. H. C. (2010). Preparation and Performances of Biodiesel-ethanol-water Micro-emulsion Fuels. *Power and Energy Engineering Conference APPEEC 2010 AsiaPacific*, (56), 0–3.

Heywood, 1988 – Heywood, J. B. (1988) *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, USA.

International Energy Agency. (2009). *Energy policies of IEA countries - Portugal 2009 Review*.

International Energy Agency. (2011). *World Energy Outlook*.

Kannan, G. R., & Anand, R. (2011). Experimental investigation on diesel engine with diestrol–water micro emulsions. *Energy*, 36(3), 1680–1687.
doi:10.1016/j.energy.2010.12.062

Khartchenko, 1997 - Khartchenko N. V. (1997), *Advanced Energy Systems* Taylor & Francis.

Koroleva, M. Y., & Yurtov, E. V. (2012). Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications. *Russian Chemical Reviews*, 81(1), 21.

Lachman, L., Liederman, H. A. e Kanig, J. L. (2001). (2001). *The theory and practice of industrial pharmacy*.

Madureira, J. P. (2009). *Monitorizacao do efeito do comportamento de conducao no consumo em veiculos ligeiros diesel*. Instituto Superior Técnico.

Maiboom, A., & Tauzia, X. (2011). NOx and PM emissions reduction on an automotive HSDI Diesel engine with water-in-diesel emulsion and EGR: An experimental study. *Fuel*, 90(11), 3179–3192.

Monteiro, R. T. T. (2009). *Análise de Ciclo de Vida do Biodiesel – Aplicação à Realidade*

Nacional. Universidade de Aveiro.

Mubarak, M., & Kumar, M. S. (2012). An Experimental Study on Waste Cooking Oil and Its Emulsions As Diesel Engine Fuel, 61–66.

Park, J. W., Huh, K. Y., & Park, K. H. (2000). Experimental Study on the Combustion Characteristics of Emulsified Diesel in a RCEM, (6), 1–6.

Pichot, R. (2010). Stability and Characterisation of Emulsions in the presence of Colloidal Particles and Surfactants, (November).

Quaresma, P. M. R. (2010). *Efeito da Composição do Combustível no Desempenho de uma Câmara de Combustão com Baixas Emissões de NO_x para Aplicação a Turbinas a Gás*. Instituto Superior Técnico.

Rangel e Carvalho, 2003 – Rangel, M. C.; Carvalho, M. F. A., *Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar*, in *Quim. Nova*, 2, 265-277.

Rounce, P. L. (2011). *Engine Performance and Particulate Matter Speciation for Compression Ignition Engines Powered by a Range of Fossil and Biofuels*. University of Birmingham.

Ryu, K. (2004). Effect of Water Induction on the Performance and Exhaust Emissions in a Diesel Engine (II), 18(9), 1640–1647.

Santos, F. R. A. dos. (2011). *Emulsões múltiplas : formulação , caracterização , estabilidade e aplicações*. Universidade Fernando Pessoa.

Santos, L. V. dos. (2008). Emulsificantes – modo de ação e utilização nos alimentos.

Saravanan, M., Anbarasu, a., & Gnanasekaran, B. M. (2013). Study of performance and emission characteristics of IC engines by using diesel–water emulsion. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*.

Scheer, A. D. P. (2007). Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo, 1, 1–10.

Selim, M. Y. E., & Ghannam, M. T. (2009). Combustion Study of Stabilized Water-in-Diesel Fuel Emulsion. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(3), 256–274.

States, U. (2002). *Impacts of Lubrizol 's PuriNOx Water / Diesel Emulsion on Exhaust Emissions from Heavy-Duty Engines*.

Tadros, T. F. (2005). *Applied Surfactants - Principles and Applications*. (W.-V. V. G. & C. KGaA, Ed.).

Taylor, M. S. (2011). Stabilisation of water-in-oil emulsions to improve the emollient properties of Lipstick, (January).

Woud e Stapersma, 2003 -. Woud, H. K., Stapersma, D., (2002) Design of propulsion and

Electric Power Generation Systems, Institute of Marine Engineers.

Zhang, W., Chen, Z., Shen, Y., Shu, G., Chen, G., Xu, B., & Zhao, W. (2013). Influence of water emulsified diesel & oxygen-enriched air on diesel engine NO-smoke emissions and combustion characteristics. *Energy*, 55(x), 369–377.

