

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710806-0 A2**

(22) Data de Depósito: 10/04/2007  
(43) Data da Publicação: 16/08/2011  
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.:*  
C10L 1/18 2006.01  
C10L 1/22 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL, MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO, COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO, MISTURA DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO, E, MÉTODO PARA PREPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO**

(30) Prioridade Unionista: 27/04/2006 US 60/795365

(73) Titular(es): New Generation Biofuels, Inc., PTJ Bioenergy Holding Ltd.

(72) Inventor(es): Andrea Festuccia, Ferdinando Petrucci

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2007008955 de 10/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/127059 de 08/11/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE BIOCOMBUSTIVEL, MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL EMIULSIFICADO, COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO, MISTURA DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO, E, METODO PARA PREPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO. Uma composição de biocombustível emulsificado compreendendo: (A) uma fase contínua compreendendo cerca de 50-95% em peso de pelo menos um óleo líquido de origem vegetal ou animal ou misturas dos mesmos; (B) uma fase dispersa contendo água compreendendo cerca de 1-50% em peso de água; (C) cerca de 1-25% em peso de composto orgânico contendo hidroxila selecionado do grupo consistindo de alcoóis mono-, di-tri-e poliídricos, desde que quando um álcool monoidrico é usado também está presente pelo menos um de terc-butil-álcool, pelo menos um C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenoglicol ou uma mistura de ambos; (D) cerca de 0,05-10% em peso de pelo menos um emulsificador; na qual as gotículas contendo água dispersas possuem um tamanho de partícula médio menor do que cerca de 20 micrômetros. O biocombustível é preparado a partir destes componentes por mistura sob condições de alto cisalhamento, preferivelmente com energia ultra-sônica. O(s) emulsificador(es) preferivelmente exibem um balanço hidrofílico-lipofílico de cerca de 8,5 a cerca de 18 e o biocombustível inclui um intensificador de cetano e mistura de um álcool e mono- ou poli(alquilenoglicol).



“COMPOSIÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL, MÉTODO PARA PREPARAR  
UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO,  
COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO, MISTURA DE COMBUSTÍVEL  
EMULSIFICADO, E, MÉTODO PARA PREPARAÇÃO DE UMA  
5 MISTURA DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO”

REFERÊNCIA CRUZADA

O presente pedido reivindica o benefício do Pedido de Número  
de Série 60/795.365, depositado em 27 de abril de 2006, intitulado "Biofuel  
Additive and Method of Producing a Biofuel", cuja descrição é aqui  
10 incorporada como referência.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se aos aditivos de combustível,  
métodos de preparação de tais aditivos e composições de combustível  
empregando tais aditivos, na qual o combustível é substancialmente baseado  
15 em fontes vegetal ou animal.

Esforços para encontrar combustíveis alternativos àqueles  
derivados de petróleo, tais como gasolina e combustível diesel, têm levado ao  
desenvolvimento de combustível biodiesel. O biodiesel tradicional é  
produzido por transesterificação de gorduras ou óleos vegetais. Em um tal  
20 processo, um óleo ou uma gordura vegetal reage com um agente de  
esterificação, tipicamente um álcool, por exemplo metanol ou etanol, com ou  
sem um catalisador e com a entrada de energia adicional normalmente na  
pressão atmosférica. O tempo da reação pode variar de 0,5 a 8 horas  
dependendo da temperatura.

25 Os termos "óleos" e "gorduras" são muitas vezes considerados  
sinônimos, e para os propósitos do presente pedido podem ser considerados  
quimicamente intercambiáveis, a distinção entre tais produtos sendo que eles  
são meramente distinguidos tendo por base seu estado físico. Por exemplo,  
um "óleo" é tipicamente usado para descrever produtos que são líquidos na

temperatura ambiente ou local enquanto que o termo "gordura" é usado para descrever produtos que são substancialmente sólidos em temperatura ambiente. Contudo, até mesmo uma tal diferenciação é um pouco artificial pelo fato de que é sujeita à definição de temperatura ambiente. Por exemplo, o mesmo produto pode ser considerado uma "gordura" em uma latitude em um dado tempo do ano e ser considerado um "óleo" em outra latitude ou em outro tempo do ano. Para evitar confusão com outros tipos de óleos (tais como óleos essenciais ou óleos derivados de petróleo), estes produtos serão identificados na extensão possível como "óleos animais ou vegetais" ou "gorduras animais ou vegetais" mas a não ser que o contexto indique claramente o contrário, uma referência às gorduras e aos óleos deve ser entendida como se referindo aos componentes de óleo vegetal ou animal úteis na presente invenção, em oposição, e.g., aos óleos de petróleo. Em outras palavras, se um óleo obtido de petróleo, tal como óleo diesel, gás-óleo e semelhante, está presente nas composições da presente invenção, está presente como um componente aditivo ou menor, em outras palavras, em uma quantidade menor do que 50% em peso; por exemplo, menor do que cerca de 40, 30, 20, 10, 5 ou até mesmo 3% em peso; tal como de maior do que cerca de 0% em peso a menor do que cerca de 5% em peso, ou 10% em peso, ou 15% em peso ou 20% em peso, ou 25% em peso.

Um combustível derivado de óleo vegetal comum, tipicamente usado como um combustível para motores diesel é referido como "biodiesel." Biodiesel é feito utilizando a reação química conhecida como transesterificação. O processo forma dois produtos principais, metil-ésteres de ácido graxo (FAME, o nome químico de biodiesel) e glicerina. Nesta reação um óleo ou uma gordura vegetal reage com um agente de esterificação, normalmente um álcool (e.g., metanol ou etanol), com ou sem um catalisador e com a entrada de energia adicional, normalmente na pressão atmosférica. O tempo de reação pode variar de cerca de 0,5 a cerca de 8 horas dependendo da

temperatura e de se um catalisador é ou não usado. Um combustível biodiesel gerado nesta maneira e usado em sua forma pura (em outras palavras sem ser "diluído" com outro combustível, seja etanol seja combustível baseado em petróleo) a 100% é referido como "B 100". Se está diluído com outro  
5 combustível, e.g., combustível diesel ou gás-óleo, é tipicamente identificado pela percentagem de biodiesel presente, e.g., B5, B20, B30, etc. As propriedades físicas e químicas principais de biodiesel tradicional são as seguintes: conteúdo de metil-éster > 96,5%; densidade a 15°C varia de cerca de 0,86 a cerca de 0,90 g/cm<sup>3</sup>; viscosidade a 40°C entre cerca de 3,5 e cerca  
10 de 5,0 mm<sup>2</sup>/s; ponto de inflamabilidade > 110°C; Número de cetano > 51; poder calorífico inferior igual a cerca de 33.175 kJ/L (comparado com combustível típico de No. 2, biodiesel possui cerca de 8,65% menos de poder calorífico expressado como MJ/m<sup>3</sup>.; i.e., 32.967,3 versus 36.089,7).

Ademais, combustível biodiesel tradicional exhibe uma curva  
15 de destilação que é diferente da do gás-óleo tradicional. Isto resulta em um perfil de chama que é mais longo e mais compacto por causa da viscosidade e da densidade maiores do biodiesel comparado com combustível diesel baseado em petróleo. Uma tal chama pode criar problemas operacionais se a pressão da bomba de combustível volumétrica não for aumentada  
20 ligeiramente, e.g., cerca de 101-152 kPa. Pela mesma razão, necessitam ser usados bocais de combustível modificados possuindo uma forma mais adequada para as características do biodiesel; por exemplo, abertura de bocal de 60° no centro desempenha melhor.

Em adição, o uso de biodiesel requer outros ajustes da reação  
25 de ar primário para ar secundário (regulação da cabeça de combustível). Contudo, isto introduz complicações porque aumento de ar secundário melhora o desempenho a frio do motor, mas ligeiramente piora a combustão em equilíbrio e vice versa. Outra desvantagem de biodiesel tradicional decorre do poder solvente alto do metil-éster. Isto pode causar dano nos

plásticos incompatíveis, geralmente presentes como revestimentos e vedações, e também pode criar problemas com depósitos de gás-óleo inadvertidamente deixados nos tanques de armazenagem. Portanto, substituição para, ou pelo menos a manutenção periódica dos componentes poliméricos, também é requerida (incluindo, por exemplo, os tubos de entrada e de retorno, as vedações de compressão da bomba, os elementos de mistura, e os revestimentos e vedações). Ademais, a limpeza de tanques e aquecedores com o objetivo de remover todos os resíduos de combustíveis fósseis também é fortemente aconselhada.

10 Biodiesel tradicional misturado com óleo lubrificante também pode criar uma variedade de problemas por causa do aumento do índice e iodo da mistura; o índice de iodo sendo um indicador de saturação orgânica. Se o índice de iodo do óleo é maior do que cerca de 115, a mistura é suscetível à polimerização, e depósitos gomosos podem formar nas linhas de lubrificação, reduzindo o fluxo do lubrificante. Em adição, devido ao fato de a  
15 composição de biodiesel ser muito diferente da de gás-óleo, seu comportamento em termos de emissões de exaustão algumas vezes marcadamente varia daquele do gás-óleo, particularmente emissões de  $\text{NO}_x$ .

Quando biodiesel tradicional é usado em um motor com  
20 injetores de combustível, depósitos tendem a formar nos injetores, pelo menos duas a três vezes mais do que quando gás-óleo é usado. Tais depósitos são normalmente depósitos de carbono e tendem a desgastar com o tempo, particularmente em motores do tipo "*common rail*". Contudo, problemas de depósitos podem ser evitados com combustível biodiesel tradicional se a  
25 pressão de injeção é aumentada, e.g., para cerca de 10.000 kPa.

Metanol usado no processo de transesterificação resulta em uma adição mínima de  $\text{CO}_2$  baseado em fóssil no balanço do biodiesel tradicional. Se a fonte de óleo usada para produzir o biodiesel é derivada de fonte renováveis (tipicamente referidas como biomassa), então todo o  $\text{CO}_2$

produzido pela combustão do biodiesel é renovável. Contudo, o problema de óxidos de nitrogênio, correntemente considerados dentre os subprodutos mais indesejáveis de combustão, é o ponto fraco de combustível biodiesel tradicional. Em média emissões de  $\text{NO}_x$  aumentam 10-13% com respeito ao gás-óleo por causa do conteúdo de oxigênio alto do biocombustível. Até mesmo misturas contendo menos do que 100% de biodiesel causam um aumento nas emissões de  $\text{NO}_x$ . Por exemplo, para B20, o aumento é ao redor de 2-3 % sobre gás-óleo. Por outro lado, emissões de CO para B100 são em média de cerca de 40% menos do que para gás-óleo enquanto que uma mistura de biodiesel B20 emite ao redor de 15% menos CO. Monóxido de carbono na área de motor não gera problemas significativos e pode ser considerado um poluente menor. É mais propriamente um indicador de combustão incompleta porque ele é o resultado da falta de oxigênio.

Emissões de particulado da queima de biodiesel podem estar relacionadas com a composição química da fonte usada para sintetizar o biodiesel e também podem ser indicativas de problemas relacionados com combustão. O perigo associado com tais particulados varia com sua composição química e com a dimensão média das partículas. Adicionalmente, as partículas também podem adsorver e/ou absorver uma certa quantidade de substâncias que são consideradas mais ou menos carcinogênicas e/ou mutagênicas. Emissões de  $\text{SO}_2$  podem ser um problema se o biodiesel não estiver inteiramente destituído de enxofre. Obviamente a mistura de gás-óleo e biodiesel acarreta um aumento em emissões de  $\text{SO}_2$  que é proporcional ao conteúdo de combustível fóssil. O uso de biocombustível tradicional em caldeiras ainda não tem sido submetido ao estudo profundo. Por exemplo, a quantidade medida de emissões de particulado,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e CO, da chaminé de uma alimentação de caldeira de 1.750 kWatt com biodiesel comparada com aquelas emitidas de uma que queima gás-óleo contendo 0,25% em peso de enxofre mostra que os poluentes emitidos pelo biodiesel são menos do que

aqueles de gás-óleo com a exceção de NO<sub>x</sub>, que é maior.

Finalmente, baseando-se nos custos de matéria-prima, biodiesel é significativamente mais caro, por exemplo, como correntemente calculado baseado nos custos europeus, do que o combustível diesel regular.

- 5 Custos finais "na bomba" podem ser equivalentes porque correntemente há incentivos governamentais para encorajar o uso de um combustível não-baseado em petróleo.

- 10 Assim, outras melhorias no campo de combustíveis não-baseados em petróleo, especialmente de combustíveis baseados em fontes vegetais renováveis seriam elevadamente desejáveis, particularmente onde tais combustíveis exibem características de desempenho aceitáveis.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

- Em uma modalidade uma composição de biocombustível emulsificado adequada para uso em motores diesel compreende: (A) uma fase
- 15 contínua compreendendo cerca de 50-95% em peso de pelo menos um óleo líquido de origem vegetal ou animal ou misturas dos mesmos; (B) uma fase dispersa contendo água compreendendo cerca de 1-50% em peso de água; (C) cerca de 1-25% em peso de composto orgânico contendo hidroxila selecionado do grupo consistindo de alcoóis mono-, di-, tri-e poliídricos,
- 20 desde que quando um álcool monoídrico é usado também está presente pelo menos um de terc-butil-álcool, pelo menos um C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenoglicol ou uma mistura de ambos; (D) cerca de 0,05-10% em peso de pelo menos um emulsificador; na qual as gotículas contendo água dispersas possuem um tamanho de partícula médio menor do que cerca de 20 micrômetros. O
- 25 biocombustível é preparado a partir destes componentes por misturação sob condições de alto cisalhamento, preferivelmente com energia ultra-sônica. O pelo menos um emulsificador preferivelmente exibe um balanço hidrofílico-lipofílico de cerca de 8,5 a cerca de 18 e o biocombustível inclui um intensificador de cetano e mistura de um álcool e mono- ou poli(alquilenoglicol).

glicol).

Em uma modalidade a fase aquosa dispersa em um combustível emulsificado compreendendo uma fase contínua de óleo vegetal exibe um tamanho de partícula de gotícula médio de cerca de 0,01 a cerca de 15 micrômetros e o(s) emulsificador(es) exibem um balanço hidrofílico-lipofílico, HLB, de cerca de 8,5 a cerca de 18.

Em outra modalidade uma mistura de combustível emulsificado é preparada a partir dos seguintes componentes: (A) óleo ou gordura animal ou vegetal, incluindo misturas dos mesmos; e B) água; e (C) pelo menos um álcool selecionado do grupo consistindo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alcoóis; e, (D) pelo menos um tensoativo ou emulsificador e opcionalmente um líquido combustível de densidade baixa, viscosidade baixa suplementar selecionado do grupo consistindo de solventes hidrocarbonetos, tiner de tinta, terebintina, alcoóis minerais e misturas dos mesmos. Em uma modalidade, a última mistura de combustível emulsificado pode ser preparada de acordo com o seguinte método: (I) componentes (C) e (D) são misturados uns com os outros para produzir um aditivo e o aditivo é combinado com água (B) para formar mistura (II). Mistura (II) é adicionada com misturação concorrente, em uma vazão adequada no óleo vegetal, componente (A), com o objetivo de produzir uma mistura substancialmente emulsificada.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

Como aqui usados os seguintes termos ou frases possuem os significados indicados.

O termo "emulsão" refere-se a uma mistura ou dispersão de duas substâncias imiscíveis, líquidas na presente invenção, na qual uma substância, a fase dispersa, está dispersa na outra substância, a fase contínua. Uma emulsão está estabilizada, em outras palavras a fase dispersa permanece dispersa durante o período de tempo relevante, tal como durante armazenagem e/ou imediatamente antes do ou durante o uso, com a

assistência de uma ou mais substâncias conhecidas como emulsificadores. Uma emulsão pode ser uma emulsão de água-em-óleo ou uma emulsão de óleo-em-água dependendo de variáveis tais como a quantidade de óleo (bem como o tipo de óleo) e de água presente, as condições usadas para preparar a emulsão, o tipo e a quantidade de emulsificador, a temperatura e as combinações de tais variáveis. O tamanho de partícula ou o tamanho de gotícula da fase dispersa pode variar sobre uma faixa significativa e a emulsão pode permanecer estável, mas suas propriedades e adequabilidade para um uso específico podem variar dependendo do tamanho de partícula da fase dispersa. Tamanho de partícula é tipicamente expressado em termos de tamanho médio porque a uniformidade da fase dispersa também pode variar dependendo das variáveis observadas acima. Tamanho de partícula não requer que as partículas sejam necessariamente esféricas e que o tamanho das partículas pode ser baseado em uma dimensão maior ou média de cada partícula, embora um sistema compreendendo uma fase líquida dispersa em uma fase líquida contínua, a dinâmica de fluido sugere que as partículas dispersas tenderão a ser substancialmente esféricas.

O termo "emulsificador" refere-se a um composto ou a uma mistura de compostos que possui a capacidade para promover a formação de uma emulsão e/ou substancialmente estabilizar uma emulsão, pelo menos por curta duração, i.e. durante o tempo de interesse prático ou comercial. Um emulsificador proporciona estabilidade contra agregação ou coalescência significativa ou substancial da fase dispersa de uma emulsão. Um emulsificador é tipicamente considerado como uma substância tensoativa pelo fato de que é capaz de interagir com as fases dispersa e contínua de uma emulsão na interface entre as duas. Para os propósitos aqui um "tensoativo" e um "emulsificador" são considerados termos equivalentes ou intercambiáveis. Ademais, dentro do termo genérico tensoativos são incluídos os vários tipos de tensoativos tais como tensoativos não-iônicos, iônicos ou parcialmente

iônicos, aniônicos, anfotéricos, catiônicos e zwitteriônicos.

O termo "número de cetano" refere-se a uma medida das características de ignição do combustível diesel que é análogo ao índice de octano para a gasolina e, similarmente, valores maiores indicam desempenho melhor. Um teste específico tem sido desenvolvido e aceito pela indústria de combustíveis e é definido, por exemplo, por várias organizações determinadoras de padrões incluindo ASTM D613, IP 41, e EN ISO 5165. O método de teste determina a classificação do óleo combustível diesel em termos de uma escala arbitrária de números de cetano usando um motor diesel de injeção indireta, de taxa de compressão variável, de ciclo a quatro tempos, de um cilindro padrão. A escala de número de cetano cobre a faixa de zero a 100 mas resultados de teste típicos para o combustível diesel e os combustíveis intencionados para uso em aplicações de diesel estão tipicamente dentro da faixa de número de cetano de 30 a 65.

O termo "ponto de vaporização instantânea" geralmente refere-se a quão facilmente uma substância ou composição, tipicamente um fluido, pode ignizar ou queimar. A medição de ponto de vaporização instantânea é definida nos métodos de teste que são mantidos pelos institutos de padronização tais como o Energy Institute em UK, ASTM nos USA, CEN em Europa e ISO internacionalmente. Por exemplo, para combustível diesel o procedimento é definido em ASTM D975. O ponto de vaporização instantânea de um combustível é essencialmente a temperatura mais baixa na qual vapores de uma porção de teste combinam-se com ar para dar uma mistura inflamável e "inflamam" quando uma fonte de ignição é aplicada. Materiais com pontos de vaporização instantânea mais altos são menos propensos a ignizarem do que aqueles com pontos de vaporização instantânea menor. Por exemplo, um ponto de vaporização instantânea de 66°C a 93°C (150°F a 200°F) é considerado em apresentar um perigo de ignição moderadamente baixo e um ponto de vaporização instantânea de 38°C a 66°C

(100°F a 150°F) é considerado em apresentar um perigo de ignição moderado a alto. Para propósitos de referência combustível diesel possui um ponto de vaporização instantânea de cerca de 38°C a 54°C (100 °F a 130°F) e gasolina um ponto de vaporização instantânea de cerca de -40°C a -46°C (-40°F a -50°F). O ponto de vaporização instantânea de um combustível é uma propriedade que necessita ser considerada na determinação da adequabilidade de uma composição de combustível para uso prático.

O termo "misturação" quando usado genericamente ou sem um modificador inclui cada um dos processos aqui descritos para dispersão de um ingrediente em outro.

O termo "substituinte hidrocarbila" ou "grupo hidrocarbila" é usado em seu sentido ordinário, que é bem conhecido por aqueles pessoas experientes na técnica. Especificamente, refere-se a um grupo possuindo um átomo de carbono diretamente ligado no restante da molécula e possuindo caráter predominantemente de hidrocarboneto. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem: (1) substituintes hidrocarboneto, isto é substituintes alifáticos (e.g., alquila ou alquenila), alicíclicos (e.g., ciclo-alquila, ciclo-alquenila), e substituintes aromáticos, alifáticos, e aromáticos alicíclico-substituídos, bem como substituintes cíclicos nos quais o anel é completado através de outra porção da molécula (e.g., dois substituintes juntos formam um radical alicíclico); (2) substituintes hidrocarboneto substituídos, isto é, substituintes contendo grupos não-hidrocarboneto que, no contexto desta invenção, não alteram o substituinte predominantemente hidrocarboneto (e.g., halo (especialmente cloro e fluoro), hidroxila, alcoxila, mercapto, alquil-mercapto, nitro, nitroso, e sulfoxila); (3) substituintes hetero, isto é, substituintes que, embora possuam caráter predominantemente hidrocarboneto, no contexto desta invenção, contêm outros átomos diferentes de carbono em um anel ou uma cadeia que de outro modo é composto(a) de átomos de carbono. Heteroátomos incluem enxofre, oxigênio, nitrogênio, e

incluem substituintes tais como piridila, furila, tienila e imidazolila. Em geral, não mais do que dois, preferivelmente não mais do que um, substituinte não-hidrocarboneto estará presente para cada dez átomos de carbono no grupo hidrocarbila; tipicamente, não haverá substituintes não-hidrocarboneto no grupo hidrocarbila.

O termo "inferior" quando usado conjuntamente com termos tais como alquila, alquenila, e alcoxila, é intencionado para descrever tais grupos que contêm um total de até 7 átomos de carbono.

Referência às descrições que seguem a "óleo" em geral refere-se aos óleos vegetais, óleos derivados de animal e misturas de óleos vegetais e derivados de animal, incluindo suas versões recicladas. A não ser que o contexto da descrição requeira de outro modo, referência ao "óleo vegetal" deve ser entendida em incluir uma referência aos óleos derivados de animal e às misturas de ambos óleos vegetais e óleos derivados de animal.

Os termos "estabilidade" ou "estável" quando usado em referência a uma emulsão referem-se à fase dispersa ou hidrofílica permanecendo substancialmente dispersa na fase lipofílica (gordura e/ou óleo animal e/ou vegetal). Em outras palavras, substancialmente não ocorre separação de fases como indicado por observação visual após um período depois da preparação da emulsão de pelo menos cerca de 24 horas; preferivelmente de pelo menos cerca de 48 horas, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 72 horas, por exemplo, separação de fases substancial não é observável após cerca de 4 dias ou mais, nas temperaturas ambientes adequadas para uso da composição de combustível emulsificado em sua aplicação direta, por exemplo, uso em queimadores, veículos motorizados e semelhante. Alternativamente, estabilidade pode ser caracterizada pela medição de formação de sedimento de acordo com o método de teste ASTM D96.

Composições da presente invenção, caracterizadas para

propósitos da presente invenção como composições de combustível, e referidas como "biocombustível", são adequadas para uso em motores de combustão interna, preferivelmente motores diesel de várias configurações bem como em equipamento que combusta combustíveis para gerar calor, tais como fornos, caldeiras, equipamento gerador de energia e semelhante, incluindo turbinas a gás ou de combustão. Motores diesel que podem ser operados com composições da presente invenção incluem todos os motores de compressão-ignição para ambas as usinas de energia estacionárias e móveis (incluindo locomotiva e marítima). Estes incluem motores diesel dos tipos de dois tempos por ciclo e quatro tempos por ciclo. Os motores diesel incluem mas não são limitados aos motores diesel de tarefa leve e pesada e aos motores em e fora de rodovia, incluindo motores novos bem como motores em uso. Os motores diesel incluem aqueles usados em automóveis, caminhões, ônibus incluindo ônibus urbanos, locomotivas, geradores estacionários, e semelhante. Por exemplo, com relação ao uso em queimadores, as composições são úteis em tipos diferentes de queimadores de óleo para propósitos de aquecimento doméstico e para outros propósitos de aquecimento incluindo queimadores de luva, queimadores de pote de tiragem, queimadores de pote de tiragem forçada, queimadores de chama de parede rotativa, e queimadores de canhão atomizador por pressão e atomizador por ar; com o último tipo de queimador sendo o queimador mais comumente usado para aquecimento doméstico, particularmente nos Estados Unidos. Em particular, tais composições são combustíveis úteis para motores diesel (de geração tanto nova quanto velha) e/ou caldeiras e queimadores de única etapa ou de multietapas, também referidos na técnica como queimadores escalonados.

Vários dispositivos misturadores bem conhecidos na técnica podem ser empregados para facilitar a formação de uma composição emulsificada da presente modalidade bem como da presente invenção

geralmente incluindo, por exemplo, misturadores-emulsificadores, que tipicamente utilizam um rotor de velocidade alta operando em íntima proximidade a um estator (tal como de um tipo fabricado por Charles Ross & Sons Co., NY), misturadores de pá utilizando pás possuindo várias configurações de projeto incluindo, por exemplo, passo reverso, âncora, folha, porta, dedo, movimento duplo, hélice, etc., incluindo equipamento de batelada e em linha, e semelhante. Outros métodos de mistura úteis nesta modalidade bem como geralmente na presente invenção são adicionalmente descritos aqui abaixo. Os processos de várias modalidades da presente invenção podem ser realizados em uma temperatura conveniente, incluindo, por exemplo, na temperatura ambiente ou local, tal como cerca de 20°C a cerca de 22°C ou até mesmo tão alta quanto 25°C. O tempo e a temperatura de mistura podem ser variados desde que a composição emulsificada desejada seja obtida e, baseado em teste e/ou observação subsequente, seja adequadamente estável até ser usada, bem como durante o uso. Sob condições nas quais sedimento pode formar após mistura dos componentes da composição de combustível, pode ser desejável esperar um período de tempo com o propósito de permitir ocorrência de sedimentação, se houver, tal material é subsequentemente removido ou separado da composição de combustível emulsificado. Tipicamente, tal período de tempo é de pelo menos cerca de 4 minutos; preferivelmente cerca de 5 minutos; mais preferivelmente cerca de 6 minutos ou mais. A quantidade preferida de tempo pode ser prontamente determinada com experimentos simples e limitados e tal tempo pode ser ajustado, baseado, por exemplo, no tipo, na qualidade e na composição do óleo vegetal empregada, bem como dos outros componentes da mistura, incluindo emulsificador(es).

Métodos de mistura em adições àqueles descritos acima são adequados para uso na presente invenção e em algumas situações são particularmente preferidos. Misturas podem ser preparadas com equipamento

de misturação ou combinação tradicional tal como tanque ou tinas equipados com agitadores acionados por motor possuindo várias configurações, e.g., pá, hélice, etc. Misturação realizada em tal equipamento é consumidora de tempo, muitas vezes requerendo mais do que 10 minutos de misturação, por exemplo, 5 cerca de 10 a cerca de 30 minutos, alternativamente cerca de 15 a cerca de 20 minutos com o objetivo de obter uma emulsão uniforme e estável. Contudo, tais emulsões contêm partículas dispersas possuindo um tamanho de partícula médio, e.g., diâmetro ou dimensão média da ordem maior do que cerca de 20 micrômetros; por exemplo, cerca de 20 a cerca de 50 micrômetros; 10 alternativamente cerca de 20 a cerca de 35 micrômetros. Emulsões possuindo um tamanho de partícula médio de cerca de 20 micrômetros ou maior são aqui referidas como "macroemulsões". Uma composição de combustível possuindo características de macroemulsão tipicamente exibirá propriedades que diferem da mesma composição de combustível possuindo um tamanho de partícula 15 médio que é significativamente menor, em outras palavras, uma microemulsão ou uma na qual o tamanho de partícula é menor do que cerca de 20 micrômetros, tal como 19 micrômetros ou menos. Por exemplo, uma dada composição na forma de macroemulsão pode exibir uma viscosidade mais alta, um ponto de vaporização instantânea mais baixo e uma estabilidade 20 mais insatisfatória em um processo requerendo recirculação prolongada da composição de combustível bem como requerendo uma quantidade maior de emulsificador com o objetivo de produzir uma emulsão satisfatória e estável comparada com a mesma composição na forma de microemulsão.

Em uma modalidade preferida, misturas de combustível da 25 presente invenção são preparadas usando equipamento de misturação ultrassônica, cujo equipamento é particularmente vantajoso para preparar emulsões estáveis possuindo um tamanho de partícula pequeno, por exemplo menor do que cerca de 10 micrômetros, ou cerca de 0,01 a cerca de 5 micrômetros em média, em outras palavras modalidades de uma microemulsão. Equipamento

preferido deste tipo está economicamente disponível como sistema homogeneizador ultra-sônico "Sonolator", Sonic Corp., Conn. Tais microemulsões podem ser preparadas em temperatura ambiente, por exemplo cerca de 22°C, e em pressões de cerca de 3.447 kPa a cerca de 10.342 kPa, embora pressões tal altas quanto 34.474 kPa também possam ser usadas para produzir microemulsões estáveis. O sistema Sonolator é particularmente útil pelo fato de que ele pode ser operado em modos úteis, alternativos, incluindo alimentação semi-contínua, contínua, de alimentação única ou de alimentação múltipla. Em particular, um tal sistema operado no modo de alimentação múltipla pode utilizar tanques de alimentação contendo, por exemplo, óleo vegetal, água, emulsificador e outros componentes, tais como álcool, intensificador de cetano, alquil-glicol ou derivado de alquil-glicol, etc. Um tal sistema permite alimentação de um ou mais dos componentes simultânea, seqüencial ou intermitentemente com o propósito de obter um resultado particularmente desejável, incluindo mas não limitado a um tamanho de partícula de emulsão específico, distribuição de tamanho de partícula específica, tempo de misturação específico etc. Como observado acima, composições de combustível preparadas usando emulsificação ultra-sônica podem ser obtidas usando uma concentração mais baixa de emulsificador para a mesma concentração de outros componentes, particularmente o(s) óleo(s) vegetal(ais) e água. Por exemplo, onde uma composição preparada sem misturação ultra-sônica requer cerca de 1,0% em peso de emulsificador para obter uma emulsão satisfatória, ela pode apenas requerer menos do que cerca de 0,5% em peso de emulsificador com a mesma composição com o propósito de obter uma emulsão satisfatória, preferivelmente uma emulsão intensificada pelo fato de que o tamanho de partícula é menor, resultando em uma microemulsão. Tipicamente a quantidade de emulsificador é cerca de 10% menor do que a que seria requerida na ausência de emulsificação ultra-sônica; preferivelmente cerca de 20% menor; mais preferivelmente cerca de 30%

menor; ainda mais preferivelmente cerca de 40% menor; por exemplo, cerca de 50%, 60%, 70%, 80% ou até mesmo 90% menor do que a quantidade de emulsificador requerida para uma emulsão satisfatória sem o uso de entrada de energia ultra-sônica. Por exemplo, uma composição de combustível emulsificado requerendo 1% em peso de emulsificador para obter um tamanho de partícula médio de emulsão de cerca de 20 micrômetros pode ser substituída por 0,2% em peso de mesmo emulsificador na mesma composição para obter uma emulsão possuindo um tamanho de partícula de cerca de 5 micrômetros. Para os propósitos aqui, o uso de um dispositivo que introduz energia ultra-sônica para misturação e emulsificação é referido como um método de "alto cisalhamento", independente dos processos físicos que podem ocorrer em uma escala microscópica ou molecular.

Emulsificação usando alto cisalhamento tal como proporcionado por um dispositivo ultra-sônico resulta em uma emulsão possuindo um tamanho de partícula ou de gotícula médio dentro da faixa de cerca de 0,01 micrômetro a menor do que cerca de 20 micrômetros; tal como cerca de 0,01 micrômetro a cerca de 15 micrômetros; ou cerca de 0,1 micrômetro a cerca de 10 micrômetros; cerca de 0,1 micrômetro a cerca de 8 micrômetros; cerca de 0,2 micrômetro a cerca de 6 micrômetros; cerca de 0,5 micrômetro a cerca de 5 micrômetros; cerca de 0,5 micrômetro a cerca de 4 micrômetro; cerca de 0,5 micrômetro a cerca de 3 micrômetros; cerca de 0,5 micrômetro a cerca de 3 micrômetros; cerca de 0,1 micrômetro a cerca de 2 micrômetros; cerca de 0,1 micrômetro a cerca de 1 micrômetro; ou cerca de 0,1 micrômetro a cerca de 1 micrômetro ou menor, por exemplo cerca de 0,8 micrômetro. De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a fase dispersa ou a fase contendo água da composição de combustível compreende gotículas possuindo um diâmetro médio, ou uma dimensão maior, de 5 micrômetros ou menos. Assim emulsificação é conduzida sob condições suficientes para proporcionar um tal tamanho de partícula de gotícula médio.

Dispositivos de alto cisalhamento que podem ser usados incluem mas não são limitados ao Sonic Corporation Sonolator Homogenizing System, no qual pressão pode ser variada sobre uma faixa ampla, por exemplo de cerca de 3.447 kPa a cerca de 34.474 kPa; IKA Work  
5 Dispax, e misturadores cisalhantes incluindo de multiestágios, por exemplo, combinações de rotor/estator de três estágios. A velocidade de ponta dos geradores de rotor/estator pode ser variada por um acionador de frequência variável que controla o motor. Misturador de dois estágios Silverson, que também incorpora um projeto de rotor/estator e o misturador emprega  
10 características de bombeamento de volume alto similares a de uma bomba centrífuga. Misturadores cisalhantes em linha empregando uma abordagem de emulsificação por rotor-estator (Silverson Corporation); Misturadores a Jato, misturadores cisalhantes de cavitação / estilo venturi; misturadores cisalhantes microfluidizadores, misturadores cisalhantes de homogeneização de pressão  
15 alta (Microfluidics Inc.); e qualquer outro misturador gerador de alto cisalhamento disponível capaz de produzir a microemulsão desejada, incluindo misturadores de alto cisalhamento selecionados do grupo consistindo de misturadores Aquashear (Flow Process Technologies Inc.), misturadores estáticos de tubulação, dispositivos de cisalhamento hidráulico,  
20 misturadores de cisalhamento rotativo, misturação ultra-sônica, e suas combinações.

Misturação dos componentes é preferivelmente conduzida em condições de temperatura ambiente, ou substancialmente ambiente. Tem sido observado que em algumas situações misturação para obter a composição de  
25 combustível emulsificado é acompanhada por uma resposta exotérmica suave. Misturação pode ser satisfatoriamente conduzida em temperaturas dentro da faixa de cerca de 5°C a cerca de 75°C; por exemplo cerca de 10°C a cerca de 65°C; ou cerca de 15°C a cerca de 55°C; ou cerca de 20°C a cerca de 45°C; tal como 22°C a cerca de 35°C.

A água usada nas composições da presente invenção pode ser de qualquer fonte. A água empregada na preparação da composições de combustível da presente invenção pode ser deionizada, purificada por exemplo usando osmose reversa ou destilação, e/ou desmineralizada e possuir um conteúdo baixo de minerais dissolvidos, por exemplo, sais de cálcio, sódio e magnésio, e simultaneamente incluirá, se houver, pouco cloro e/ou flúor bem como estará substancialmente livre de matéria particulada não dissolvida. Preferivelmente a água tem sido substancialmente desmineralizada por métodos bem conhecidos por aqueles pessoas experientes na técnica de tratamento de água com o propósito de remover sais minerais dissolvidos e também tem sido tratada para remover outros aditivos ou compostos químicos, incluindo cloro e flúor. É esperado que a ausência substancial de tais materiais acarrete melhorias na condição das superfícies metálicas em motores e queimadores, particularmente as superfícies internas de cilindros e bocais. A água pode estar presente nas emulsões de combustível de água-óleo em uma concentração de cerca de 1% a cerca de 50% em peso; alternativamente cerca de 2% a cerca de 50% em peso; cerca de 3% a cerca de 40% em peso; cerca de 4% a cerca de 35% em peso; e cerca de 5% a cerca de 30% água.

Os combustíveis úteis na presente invenção são baseados em gorduras e óleos derivados de animal bem como em gorduras e óleos vegetais. Gorduras e óleos vegetais são substâncias que estão presentes, em percentagens variáveis, nas sementes ou nas frutas de várias plantas. Em adição àquelas que estão tipicamente disponíveis na natureza, a presente invenção também pode utilizar gorduras e óleos vegetais que são obtidos de plantas geneticamente engenhadas, incluindo algas, e incluindo aquelas que podem ser desenvolvidas para darem níveis particularmente altos de óleos e gorduras de modo que elas são fontes particularmente preferidas de tais materiais para uso como combustíveis. Visto que as gorduras e os óleos são

para serem usados nas composições da presente invenção e queimados como combustível, não é necessário que tais gorduras e óleos sejam edíveis. No presente momento, os óleos vegetais mais comuns, comercialmente disponíveis, tais óleos sendo particularmente aqui úteis, são obtidos das

5 sementes de amendoins, girassóis, soja, sésamo, colza (similar em suas propriedades ao óleo de semente de colza, mas obtido das sementes de *Brassica campestris*, var. *oleifera*), nabo silvestre ou canola, milho e algodão, e das frutas de palmeira, oliveira e coqueiro. A substância graxa pode ser obtida do tratamento da fruta inteira (por exemplo, azeite de oliva), da polpa

10 (óleo de palma), ou apenas da semente (óleo de semente de palma). Todos estes óleos derivados de ou baseados em vegetal são exemplos de óleos adequados para uso na presente invenção. Outros óleos vegetais que podem ser úteis na presente invenção incluem óleo de crambe, óleo de *Jatropha*, óleo de linhaça, óleo de tung, bem como de outras denominadas colheitas oleosas

15 menores como descritas em "Minor Oil Crops," FAO Agricultural Services Bulletin No. 94, Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome, 1992, aqui incorporada como referência, tais óleos geralmente incluindo: dentre as colheitas oleosas edíveis menores, argan; abacateiro; palmeira babaçu; balanites; noz oleosa do Bornéu; castanha-do-pará; *Caryocar*

20 spp; noz de caju; gordura vegetal chinesa; palmeira cohune; a família Cucurbitaceae incluindo cabaceiro, cabaceito buffalo, abóbora estriada, e abóbora ovóide; loofa liso; semente de videira; *illipe*; *kusum*; nozes de macadâmia; semente de mangueira; *noog abyssinia*; noz-moscada; perilla; noz de pili; farelo de arroz; Sacha inche; seje; noz shea; e *teased*. Dentre as

25 colheitas oleosas não-edíveis menores estão: *allanblackia*; amendoeira; chaulmoogra; *cuphea* spp.; *Jatropha curcas*; semente de karanja; neem; papaia; fava-de-tonca; tung; e ucuuba. Óleos vegetais são obtidos de suas sementes, plantas vegetais etc. por métodos bem conhecidos na técnica, incluindo prensagem ou extração mecânica bem como extração química ou com

solvente. e são tipicamente filtrados para remover matéria estranha com o objetivo de fornecer um produto substancialmente limpo. Contudo, está dentro do escopo da presente invenção que gordura ou óleo vegetal usado de fontes comerciais também pode ser usado, incluindo, por exemplo, de operações de fritura de alimento.

Ademais, óleos e gorduras úteis na presente invenção podem ser obtidos de fontes derivadas de animal. Tais óleos extraídos ou derivados de animal incluem extrato de tecido de animal, óleo de písceo e óleo de fígado de tubarão, óleo de peixe em geral, incluindo óleo de uma ampla variedade de peixe possuindo óleo alguns dos quais podem ser procriados para aquele propósito incluindo óleo de peixe correntemente sendo promovido pela indústria de peixe do Alasca, sebo e misturas dos mesmos. Para os propósitos aqui, sebo refere-se a uma gordura obtida das partes dos corpos de gado bovino, ovelhas, bois, cavalos, galinhas e outros pássaros produzidos para propósitos de alimento, e semelhante bem como gorduras similares, tais como aquelas obtidas de plantas e também referidas como sebo. Quantidades grandes de óleos e gorduras derivados de animal podem ser obtidas como subprodutos de instalações de extração de gordura de carne. Misturas de óleos e gorduras de fontes vegetais e animais também são úteis na presente invenção.

Em adição à ou como parte das categorias de gorduras e óleos derivados de vegetal e animal são aqueles óleos e gorduras obtidos de gordura e óleo reciclados normalmente de restaurantes e instalações de processamento de alimentos. Tais óleos e gorduras originalmente podem ser de fontes vegetais ou animais. É para ser entendido que óleos e gorduras destas fontes ainda podem ser úteis embora possam requerer algum pré-tratamento com o propósito de remover alimento e outra matéria particulada bem como para reduzir a acidez de ácidos graxos livres ou de compostos contendo enxofre que podem estar presentes, usando métodos bem conhecidos por aqueles

pessoas experientes na técnica.

É sabido que tensoativos aumentam a estabilidade de uma emulsão. Um tensoativo pode ser empregado de acordo com a presente invenção para aumentar a estabilidade da emulsão de combustível-água emulsão, particularmente no decorrer do tempo. A seguinte tabulação proporciona exemplos de tensoativos contemplados pela invenção, embora tensoativos úteis não sejam limitados àqueles na tabela. Por exemplo, também são úteis os tensoativos descritos em uma lista abrangente de tensoativos que pode ser encontrada no banco de dados espectral de Bio-Rad Laboratories ([www.informatics.bio-rad.com](http://www.informatics.bio-rad.com)), incluindo espectros no infravermelho e, em numerosos casos, composição química e propriedades químicas e físicas e fontes, aqui incorporado como referência. Os compostos são geralmente caracterizados como alcoóis, compostos contendo nitrogênio, ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, hidrocarbonetos, vários ésteres e sais de ácidos carboxílicos de cadeia longa, compostos sulfonados e sulfatados incluindo alquil-aril-sulfonatos e isotionatos, lignossulfonatos, alcoóis sulfatados e sulfonados, aminas, ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico, materiais polialcoxilados sulfatados e sulfonados tais como ésteres, éteres, compostos nitrogenados, ácidos amino-policarboxílicos tais como ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA), ácido dietileno-triamino-pentaacético (DTPA), e ácido nitrilo-triacético (NTA), em outras palavras ácidos EDTA, DTPA, NTA e sais, fosfatos, silicatos e silicones. Na medida em que um tensoativo particular inclui átomos, grupos ou compostos que podem não necessariamente contribuir para poluição, e.g., enxofre, seu uso pode ser limitado à quantidade necessária para produzir e/ou manter uma composição de combustível ou emulsão estável. Tensoativos particularmente preferidos incluem cetil-álcool, óleo de rícino hidrogenado e misturas de cetil-álcool e óleo de rícino hidrogenado. Os seguintes materiais, referidos aqui como tensoativos, podem ser empregados de acordo com a composição de

combustível-água da presente invenção.

Tabulação de tensoativos úteis

(A) Tensoativos não-iônicos:

5 Ésteres de alcoóis poliídricos; amidas alcoxiladas; ésteres de polioxialquileno, polioxipropileno e de polioxietileno-polioxipropileno-glicóis; éteres de polioxialquileno-glicóis; glicóis acetilênicos terciários; e alquil-fosfatos polietoxilados.

(B) Tensoativos aniônicos:

10 Ácidos carboxílicos e sabões; ésteres, amidas, alcoóis, éteres e ácidos carboxílicos sulfatados (todos sais); petróleo sulfonado, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, ésteres, amidas, aminas, éteres, ácidos carboxílicos, fenóis e ligninas (todos sais); polipeptídeos acilados (sais); e fosfatos.

15 Os seguintes compostos específicos também são incluídos. Na lista que segue, a abreviação "P.O.E." refere-se a polioxietileno (poli(etileno-glicol)) e a abreviação "P.O.P." refere-se a polioxipropileno.

(C) Ácidos graxos:

20 Ácido caprílico, ácido abiético, ácido pelargônico, ácidos graxos de óleo de coco, ácido cáprico, ácidos graxos de óleo de milho, ácido láurico, ácidos graxos de óleo de semente de algodão, ácido mirístico, ácidos graxos de óleo de feijão-soja, ácido palmítico, ácidos graxos de sebo, ácido esteárico, ácidos graxos de óleo de peixe hidrogenados, ácido behênico, ácidos graxos de talol, ácido undecilênico, ácidos diméricos, ácido oleico, ácidos triméricos, ácido erúxico, óleo de rícino, ácido linoleico, óleo de rícino  
25 hidrogenado, ácido ricinoleico, lanolina, ácido naftênico, e ácidos graxos de lanolina.

(D) Sais de ácido graxo:

Estearato de lítio, oleato de amônio, estearato de cádmio, caprato de sódio, linoleato de amônio, estearato de cálcio, laurato de

sódio, ricinoleato de amônio, oleato de cálcio, miristato de sódio, naftenatos de amônio, linoleato de cálcio, palmitato de sódio, abietato de amônio, ricinoleato de cálcio, estearato de sódio, laurato de morfolina, naftenatos de cálcio, undecilenato de sódio, miristato de morfolina, 5 estearato de cobalto, oleato de sódio, palmitato de morfolina, naftenatos de cobalto, linoleato de sódio, estearato de morfolina, estearato de cobre, ricinoleato de sódio, undecilenato de morfolina, oleato de cobre, naftenatos de sódio, oleato de morfolina, naftenatos de cobre, abietato de sódio, linoleato de morfolina, estearato de ferro, carboxilatos de sódio 10 polimerizados, ricinoleato de morfolina, naftenato de ferro, naftenato de morfolina, estearato de chumbo, sal de sódio de talol, abietato de morfolina, oleato de chumbo, caprato de potássio, caprato de trietanol-amina, naftenato de chumbo, laurato de potássio, laurato de trietanol-amina, estearato de magnésio, miristato de potássio, miristato de trietanol- 15 amina, oleato de magnésio, palmitato de potássio, estearato de manganese, estearato de potássio, palmitato de trietanol-amina, naftenato de manganês, undecilenato de potássio, estearato de trietanol-amina, oleato de níquel, oleato de potássio, estearato de estrôncio, linoleato de potássio, undecilenato de trietanol-amina, oleato de estanho, ricinoleato 20 de potássio, laurato de zinco, naftenato de potássio, oleato de trietanol-amina, palmitato de zinco, abietato de potássio, linoleato de trietanol-amina, estearato de zinco, caprato de amônio, ricinoleato de trietanol-amina, oleato de zinco, laurato de amônio, linoleato de zinco, miristato de amônio, naftenatos de trietanol-amina, naftenato de zinco, palmitato de 25 amônio, resinato de zinco, estearato de amônio, abietato de trietanol-amina, undecilenato de amônio, palmitato de alumínio, estearato de alumínio, oleato de alumínio, estearato de bário, e naftenato de bário.

(E) Olefinas:

Alfa-olefina linear  $C_{14}$ , e alfa-olefina linear  $C_{16}$ .

(F) Compostos de fósforo e mercaptanos:

Fosfato de POE octila, óleo de rícino fosfatado de sódio, óleo de rícino fosfatado de amônio, sal de sódio de 2-etil-hexil-polifosfato, sal de sódio de capril-polifosfato, di(2-etil-hexil)-fosfato de sódio, lecitina (fosfatídeos de soja), e POE-terc-dodecil-mercapto-etanol.

(G) Polietileno-e polipropileno-glicol-éteres:

Laurato de hidróxi-etila, monooleato de PEG, monolaurato de propileno-glicol, laurato de hidróxi-etóxi-etila, dioleato de PEG, monorricinoleato de etileno-glicol, monoestearato de propileno-glicol, laurato de hidróxi-etóxi-etóxi-etila, monorricinoleato de dietileno-glicol, dilaurato de propileno-glicol, monolaurato de PEG, monorricinoleato de PEG, diestearato de propileno-glicol, dilaurato de PEG, coconato de dietileno-glicol, monoestearato de etileno-glicol, monoestearato de dipropileno-glicol, éster de POE-ácidos graxos de coco, monoestearato de dietileno-glicol, monooleato de propileno-glicol, POE-óleo de rícino, monoestearato de trietileno-glicol, hidróxi-estearato de etileno-glicol, monorricinoleato de propileno-glicol, monoestearato de PEG, tri-hidróxi-estearato de PEG, monoisoestearato de propileno-glicol, diestearato de etileno-glicol, óleo de rícino hidrogenado-POE, mono-hidróxi-estearato de propileno-glicol, diestearato de PEG, POE-talol, monoisoestearato de PEG, ácido abiético-POE, dipelargonato de propileno-glicol, diisoestearato de PEG, lanolina POE, oleato de hidróxi-etila, lanolina acetilada, isopropil-éster de ácidos graxos de lanolina, oleato de hidróxi-etóxi-etila, POE-lanolina acetilada, monooleato de metóxi-PEG, monoestearato de POE-propileno-glicol, e oleato de hidróxi-etóxi-etóxi-etila.

(H) Alcoóis, fenóis e derivados de polioxietileno:

Estearil-álcool, oleil-álcool, octil-fenol, nonil-fenol, terc-octil-fenóxi-etanol, p-dodecil-fenol, dinonil-fenol, tridecil-álcool, tetradecil-álcool, alcoóis de lanolina, colesterol, dimetil-hexinol, dimetil-octinodiol, tetrametil-decinodiol, POE-tridecil-fenil-éter, POE-lanolina-álcool-éter, POE-colesterol,

POE-n-octil-fenol, POE-terc-octil-fenol, POE-nonil-fenol, POE-dinonil-fenol, POE-dodecil-fenol, POE-lauril-álcool-éter, POE-cetil-álcool-éter, POE-estearil-álcool-éter, POE-tetrametil-decinodiol, POE-oleil-álcool-éter, POP-EtO, POE-isso-hexadecil-álcool-éter 2,6,8-trimetil-4-nonil-óxi-poli(óxi-etileno)-etanol, copolímero em bloco de poli(óxi-propileno)-poli(óxi-etileno), alquil-éter de POE/POP, e POE-tridecil-álcool-éter.

(J) Éteres de glicerol:

Monocaprilato de glicerol, monolaurato de glicerol, mono/dicocoato de glicerol, dilaurato de glicerol, monoestearato de glicerol, monostearato glicerol destilado, diestearato de glicerol, monooleato de glicerol, dioleato de glicerol, trioleato de glicerol, monoisoestearato de, glicerol monorricinoleato de glicerol, mono-hidróxi-estearato de glicerol, monoestearato de POE glicerol, monoestearato de glicerol acetilado, monoestearato de glicerol succinilado, monostearato tartarato de glicerol diacetilado, resina de ftalato de glicerol modificada, monoestearato de triglicerol, monooleato de triglicerol, monoisoestearato de triglicerol, tetraoleato de decaglicerol, decaestearato de decaglicerol, monolaurato de pentaeritritol, monoestearato de pentaeritritol, diestearato de pentaeritritol, tetraestearato de pentaeritritol, monooleato de pentaeritritol, dioleato de pentaeritritol, trioleato de pentaeritritol, tetraricinoleato de pentaeritritol, monolaurato de sorbitano, monolaurato de POE sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monopalmitato de POE sorbitano, monoestearato de sorbitano, monoestearato de POE sorbitano, triestearato de sorbitano, triestearato de POE sorbitano, monooleato de sorbitano, monooleato de POE sorbitano, sesquioleato de sorbitano, trioleato de sorbitano, trioleato de POE sorbitano, hexaoleato de POE sorbitol, oleato laurato de POE sorbitol, polioleato de POE sorbitol, POE sorbitol, éster de cera de abelha, monolaurato de sacarose, cocoato de sacarose, monomiristato de sacarose, monopalmitato de sacarose, dipalmitato de sacarose, monoestearato de sacarose, diestearato de sacarose,

monooleato de sacarose, dioleato de sacarose, lactato de laurila, lactato de cetila, lauril-lactato de sódio, estearoil-lactato de sódio, isostearoil-2-lactilato de sódio, estearoil-2-lactilato de sódio, estearoil-2-lactilato de cálcio, caprilactato de sódio, lauril-álcool, e cetil-álcool.

5 (K) Amidas e derivados de amida:

Estearamida, oleamida, erucamida, behenamida, monoetanol-amida de ácido láurico, monoetanol-amida de sebo, amida POE láurica, dietanol-amida de ácido mirístico, dietanol-amida de ácido esteárico, dietanol-amida de ácido oleico, amida POE oleica, dietanol-amida de ácido de coco, 10 amida de POE coco, amida de sebo hidrogenado POE, monoisopropanol-amida de ácido láurico, e monoisopropanol-amida de ácido oleico.

(L) Sulfatos:

n-Octil-sulfato de sódio, 2-etil-hexil-sulfato de sódio, decil-sulfato de sódio, lauril-sulfato de sódio, tridecil-sulfato de sódio, sec- 15 tetradecil-sulfato de sódio, cetil-sulfato de sódio, sec-heptadecil-sulfato de sódio, oleil-sulfato de sódio, oleil-estearato-sulfato de sódio, tridecil-éter-sulfato de sódio, lauril-sulfato de potássio, lauril-sulfato de magnésio, lauril-sulfato de trietanol-amina, lauril-sulfato de amônio, lauril-sulfato de dietanol-amina, lauril-sulfato de trietanol-amônio, sal de sódio de POE octil-fenol, sal 20 de sódio de alquil-aril-poliéter-sulfato, sal de sódio de POE nonil-fenol sulfatado, sal de amônio nonil-fenil-éter-sulfatado de tetraetileno-glicol, sal de sódio de lauril-éter sulfatado de tetraetileno-glicol, POE lauril-monoéter-sulfato de sódio, POE-lauril-éter-sulfato de sódio, POE-lauril-sulfato de amônio, sal de sódio de ácido oleico sulfatado, sal de sódio de ácidos graxos 25 de óleo de rícino sulfatado, sal de sódio de propil-oleato sulfatado, sal de sódio de isopropil-oleato sulfatado, sal de sódio de monolaurato de glicerol sulfatado, sal de sódio de butil-oleato sulfatado, sal de sódio de monolaurato de glicerol sulfatado, sal de sódio de trioleato de glicerol sulfatado, sal de sódio de óleo de rícino sulfatado, óleo marinho sulfonado, sal de sódio de

óleo de mocotó sulfatado, sal de sódio de óleo de grão de arroz sulfatado, sal de sódio de óleo de feijão-soja sulfatado, óleo de espermacete sintético sulfatado, e sal de sódio de sebo sulfatado.

(M) Compostos tensoativos variados:

- 5 Perfluoro-tensoativo-aniônico, perfluoro-tensoativo-catiônico, sal de dissódio de ácido etileno-diamino-tetraacético, sal de tetrassódio de ácido etileno-diamino-tetraacético, di-hidróxi-etil-glicinato de sódio, nitrilo-triacetato de trissódio, citrato de sódio, óleo-desespumante-de-silicone, dispersável em água-desespumante de silicone, tetraborato de sódio,
- 10 carbonato de sódio, fosfato-tribásico de sódio, silicato de sódio, e alquil-benzeno-ácido sulfônico-propileno-tetrâmero.

(N) Sulfonatos:

- Tolueno-sulfonato de sódio, xileno-sulfonato de sódio, cumeno-sulfonato de sódio, dodecil-benzeno-sulfonato de sódio, tridecil-
- 15 benzeno-sulfonato de sódio, ceril-benzeno-sulfonato de sódio, dodecil-benzeno-sulfonato de cálcio, xileno-sulfonato de amônio, dodecil-benzeno-sulfonato de trietanol-amônio, dodecil-benzeno-sulfonato de alquil-amônio, ácido sulfônico de hidrocarbonetos alifáticos, petróleo-sulfonato de sódio, petróleo-sulfonato de cálcio, sulfonato de bário de Bryton, petróleo-sulfonato
- 20 de magnésio, petróleo-sulfonato de amônio, petróleo-sulfonato de isopropil-amina, petróleo-sulfonato de etilenodiamina, petróleo-sulfonato de trietanol-amina, naftaleno sulfonado diisopropil-naftaleno-sulfonato de sódio, dibutil-naftaleno-sulfonato de sódio, benzil-naftaleno-sulfonato de sódio, naftaleno-formaldeído-condensado-sulfonato de sódio, alquil-naftaleno-sulfonato de
- 25 sódio polimerizado, alquil-naftaleno-sulfonato de potássio polimerizado, dibutil-naftaleno-sulfonato de amônio, dibutil-naftaleno-sulfonato de etanol-amina, sulfo-oleato de sódio, monobutil-fenil-fenol monossulfonato de sódio, dibutil-fenil-fenol dissulfonato de dissódio, monoetil-fenil-fenol-monossulfonato de potássio, monoetil-fenil-fenol monossulfonato de amônio,

monoetil-fenil-fenol monossulfonato de guanidínio, decil-difenil-éter-disulfonato de sódio, dodecil-difenil-éter-dissulfonato de sódio, alquil-benzeno-sulfonato de cálcio polimerizado, poliestireno sulfonado, poliéster alifático sulfonado, 2-sulfo-etil-oleato de sódio, amil-sulfo-oleato de sódio, 5 lauril-sulfo-acetato de sódio, diisobutil-sulfo-succinato de sódio, diamil-sulfo-succinato de sódio, di-hexil-sulfo-succinato de sódio, dioctil-sulfo-succinato de sódio, ditridecil-sulfo-succinato de sódio, alquil-aril-poliéter-sulfonato de sódio, e lignossulfonato de sódio.

(O) Aminas e derivados de amina:

- 10                   terc- $C_{11}$ - $C_{14}$  amina, n-dodecil-amina, n-tetradecil-amina, n-hexadecil-amina, n-octadecil-amina,  $C_{18}$ - $C_{24}$  amina, oleil-amina, cocoamina, amina de sebo hidrogenado, amina de sebo, POE terc-amina, POE estearil-amina, POE oleil-amina,  $C_{12}$ - $C_{14}$  terc-alquil-aminas, POE cocoamina etoxilada, POE amina de sebo, POE amina de soja, POE octadecil-amina, N-  
15 b-hidróxi-etil-estearil-imidazolina, POE (3) N-sebo-trimetileno-diamina, N-b-hidróxi-etil-coco-imidazolina, N-b-hidróxi-etil-oleil-imidazolina, acetato de n-dodecil-amina, acetato de hexadecil-amina, acetato de octadecil-amina, acetato de oleil-amina, acetato de cocoamina, acetato de amina de sebo hidrogenado, acetato de amina de sebo, acetato de amina de soja, acetato de  
20 N-estearil-N'.N'-dietil-etileno-diamina, formiato de N-oleil-etileno-diamina, óxido de cocoamido-propil-dimetil-amina, óxido de lauril-dimetil-amina, óxido de miristil-dimetil-amina, amina de soja, diococoamina, amina de sebo di-hidrogenado, dimetil-hexadecil-amina, dimetil-octadecil-amina, dimetil-cocoamina, dimetil-soja-amina, N-coco-1,3-diamino-propano, N-soja-1,3-  
25 diamino-propano, N-sebo-1, 3-diamino-propano, ácido N-coco-b-amino-butírico, estearamidoetil-dietil-amina, N-coco-b-amino-propionato de sódio, diacetato de N-sebo-trimetileno-diamina, N-sebo-b-imino-dipropionato de dissódio, N-lauril-b-imino-dipropionato de dissódio, cetil-betaína, betaína de coco, miristamidopropil-betaína, oleil-betaína, cocoamido-betaína, oleil-

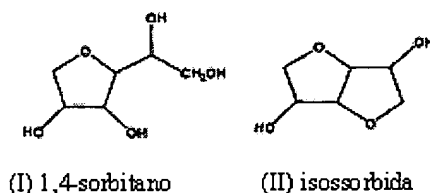
amido-betaína, éster de ácido de óleo de coco de isetionato de sódio, cocoamido-alquil-dimetil-amina, amido-alquil-dimetil-amina behênica, amido-alquiol-dimetil-amina isoesteárica, amido-alquil-dimetil-amina oleica, N-metil-N-palmitoil-taurato de sódio, N-metil-N-oleil-taurato de sódio, N-cocoácido-N-metil-taurato de sódio, N-metil-N-talol-taurato de sódio, N-lauril-sarcosina, cocoil-sarcosina, N-oleil-sarcosina, N-lauril-sarcosinato de sódio, hidróxido de carbóxi-metil-nonil-hidróxi-etil-imidazolínio, hidróxido de sódio-carbóxi-metil-undecil-hidróxi-etil-imidazolínio, hidróxido de sódio-carbóxi-metil-coco-hidróxi-etil-imidazolínio, hidróxido de sódio-carbóxi-etil-oleil-hidróxi-etil-imidazolínio, hidróxido de sódio-carbóxi-metil-estearil-hidróxi-etil-imidazolínio, e sódio-carbóxi-metil-sódio-carbóxi-etil-cocoéter-imidazolínio.

(P) Sais de amina quaternária:

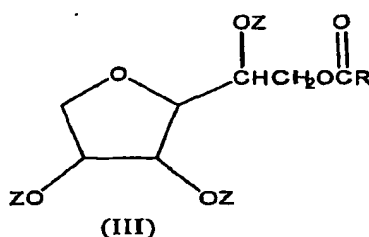
Cloreto de dodecil-trimetil-amônio, cloreto de hexadecil-trimetil-amônio, cloreto de octadecil-trimetil-amônio, brometo de cetil-trimetil-amônio, brometo de cetil-dimetil-etil-amônio, cloreto de coco trimetil-amônio, cloreto de sebo-trimetil-amônio, cloreto de soja-trimetil-amônio, cloreto de dicoco-dimetil-amônio, cloreto de dimetil-80% behenil-benzil-amônio, cloreto de metil-bis(2-hidróxi-etil-)coco amônio, cloreto de sebo desidrogenado-dimetil-amônio, cloreto de metil-dodecil-benzil trimetil-amônio, cloreto de n-alquil-dimetil-benzil-amônio, cloreto dealquil-dimetil-3.4-dicloro-benzil-amônio, cloreto de octil-fenóxi-etóxi-etil-dimetil-benzil amônio, cloreto de octil-cresóxi-etóxi-etil-dimetil-benzil-amônio, cloreto-fosfato de coco-amido-propil PG-dimônio, cloreto de 2-hidróxi-etil-benzil-estearil-imidazolínio, cloreto de 2-hidróxi-etil-benzil-coco-imidazolínio, cloreto de etil-bis(polietóxi-etanol)-alquil-amônio, etil-sulfato de dietil-heptadecil-imidazolínio, cloreto de lauril-dimetil-benzil amônio, cloreto de estearil-dimetil-benzil-amônio, cloreto de lauril-piridínio, cloreto de 1-hexadecil-piridínio, brometo de cetil-piridínio, brometo de lauril-

isoquinolínio, e oxazolina substituída.

Em uma modalidade o emulsificador ou tensoativo compreende pelo menos um éster de sorbitano. Os ésteres de sorbitano incluem ésteres de sorbitano-ácido graxo nos quais o componente ácido graxo do éster compreende um ácido carboxílico de cerca de 10 a cerca de 100 átomos de carbono, e em uma modalidade cerca de 12 a cerca de 24 átomos de carbono. Sorbitano é uma mistura de anidrossorbitóis, principalmente 1,4-sorbitano e isossorbida (Fórmulas I e II):

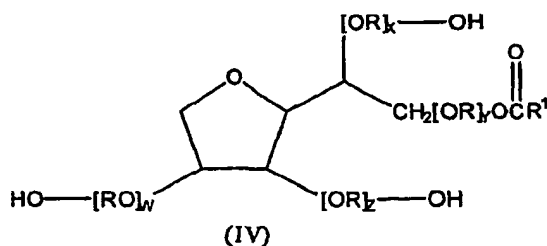


Sorbitano, (também conhecida como monoanidrossorbitol ou anidrido de sorbitol) é um nome genérico para anidridos deriváveis de sorbitol pela remoção de uma molécula de água. Os ésteres de sorbitano-ácido graxo desta invenção são uma mistura de ésteres parciais de sorbitol e seus anidridos com ácidos graxos. Estes ésteres de sorbitano podem ser representados pela estrutura abaixo que pode ser qualquer uma de um monoéster, diéster, triéster, tetraéster, ou misturas dos mesmos (Fórmula III):



Em fórmula (III), cada Z independentemente denota um átomo de hidrogênio ou C(O)R-, e cada R mutuamente independentemente denota um grupo hidrocarbila de cerca de 9 a cerca de 99 átomos de carbono, mais preferivelmente cerca de 11 a cerca de 23 átomos de carbono. Exemplos de ésteres de sorbitano incluem estearatos de sorbitano e oleatos de sorbitano, tal como estearato de sorbitano (i.e., monoestearato), diestearato de sorbitano, triestearato de sorbitano, monooleato de sorbitano e sesquioleato de sorbitano.

Ésteres de sorbitano estão comercialmente disponíveis sob as marcas comerciais "Span" e "Arlacel" da ICI. Os ésteres de sorbitano também incluem ésteres de polioxialquileno-sorbitano nos quais o grupo alquilenos possui cerca de 2 a cerca de 30 átomos de carbono. Estes ésteres de polioxialquileno-sorbitano podem ser representados pela Fórmula IV:



na qual em Fórmula IV, cada R independentemente é um grupo alquilenos de cerca de 2 a cerca de 30 átomos de carbono; R<sup>1</sup> é um grupo hidrocarbila de cerca de 9 a cerca de 99 átomos de carbono, mais preferivelmente cerca de 11 a cerca de 23 átomos de carbono; e w, x, y e z representam o número de unidades de oxialquilenos repetidas. Por exemplo etoxilação de ésteres de sorbitano-ácido graxo dá uma série de tensoativos mais hidrofílicos, que é o resultado da reação dos grupos hidroxila de sorbitano com óxido de etileno. Uma classe comercial principal destes ésteres de sorbitano etoxilados é a daqueles contendo cerca de 2 a cerca de 80 unidades de óxido de etileno, e em uma modalidade de cerca de 2 a cerca de 30 unidades de óxido de etileno, e em uma modalidade cerca de 4, em uma modalidade cerca de 5, e em uma modalidade cerca de 20 unidades de óxido de etileno. Estão disponíveis na Calgene Chemical sob a marca comercial "POLISORBATE" e na ICI sob a marca comercial "TWEEN". Exemplos típicos são triestearato de polioxietileno (daqui em diante "POE") (20) sorbitano (Polisorbate 65; Tween 65), monoestearato de POE (4) sorbitano (Polisorbate 61; Tween 61), trioleato de POE (20) sorbitano (Polisorbate 85; Tween 85), monooleato de POE (5) sorbitano (Polisorbate 81; Tween 81), e monooleato de POE (80) sorbitano (Polisorbate 80; Tween 80). Como aqui usado o número entre parênteses refere-se ao número de unidades de óxido de etileno presentes na composição.

O seguinte é uma lista de emulsificadores que podem ser particularmente úteis:

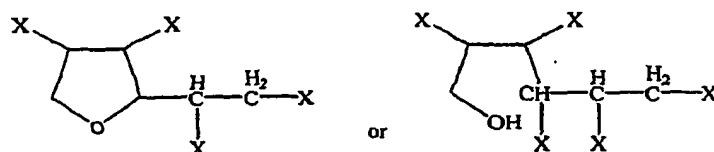
| Nome do Produto*     | Sinônimo                                                                                      | HLB  |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
|                      | 2,4,7, 9-Tetrametil-5-decino-4,7-diol                                                         | 4,0  |
|                      | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn=1100                                                              | 4,0  |
|                      | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn=2000                                                              | 4,0  |
| Nome do Produto*     | Sinônimo                                                                                      | HLB  |
|                      | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn=2800                                                              | 4,0  |
|                      | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn=4400                                                              | 4,0  |
|                      | Etileno-diamina tetrakis(PO-b-EO) tetrol, Mn=3600                                             | 4,0  |
|                      | Etileno-diamina tetrakis(EO-b-PO) tetrol, Mn=7200                                             | 4,0  |
|                      | Etileno-diamina tetrakis(EO-b-PO) tetrol, Mn=8000                                             | 4,0  |
| Igepal CA-210        | Polioxietileno(2) isooctil-fenil-éter                                                         | 4,3  |
| Span 80              | Monooleato de sorbitano                                                                       | 4,3  |
|                      | PPG-bloco-PEG-bloco-PPG, Mn=3300                                                              | 4,5  |
| Igepal CO-210        | Polioxietileno(2) nonil-fenil-éter                                                            | 4,6  |
| Span 60              | Monostearato de sorbitano                                                                     | 4,7  |
| Brij 92              | Polioxietileno(2) oleil-éter                                                                  | 4,9  |
| Brij 72              | Polioxietileno(2) estearil-éter                                                               | 4,9  |
| Brij 52              | Polioxietileno(2) cetil-éter                                                                  | 5,3  |
| Span 40              | Nonopalmitato de sorbitano                                                                    | 6,7  |
| Tensoativo Mergol A  | Não-iônico, condensado de óxido de etileno etoxilato de 2,4,7, 9-Tetrametil-5-decino-4,7-diol | 6,7  |
|                      |                                                                                               | 8,0  |
| Triton SP-135        |                                                                                               | 8,0  |
| Span 20              | Monolaurato de sorbitano                                                                      | 8,6  |
|                      | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn=5800                                                              | 9,5  |
|                      | PPG-bloco-PEG-bloco-PPG, Mn=2700                                                              | 9,5  |
| Brij 30              | Polioxietileno(4) lauril-éter                                                                 | 9,7  |
| Igepal CA-520        | Polioxietileno(5) isooctil-fenil-éter                                                         | 10,0 |
| Igepal CO-520        | Polioxietileno(5) nonil-fenil-éter                                                            | 10,0 |
|                      | Hexaoleato de polioxietileno sorbitol                                                         | 10,2 |
| Tensoativo Mergol SE |                                                                                               | 10,5 |
| Tween 85             | Trioleato de polioxietileno(20) sorbitano                                                     | 11,0 |
|                      | 8-Metil-1-nonanol propoxilato-bloco-etoxilato                                                 | 11,0 |
|                      | Tetraoleato de polioxietileno sorbitano                                                       | 11,4 |
| Triton X-114         | Polioxietileno(8) isooctil-fenil-éter                                                         | 12,4 |
| Brij 76              | Polioxietileno(10) estearil-éter                                                              | 12,4 |
| Brij 97              | Polioxietileno(10) oleil-éter                                                                 | 12,4 |
| Tensoativo Mergol OJ |                                                                                               | 12,5 |
| Brij 56              | Polioxietileno(10) cetil-éter                                                                 | 12,9 |
| Tensoativo Mergol SH |                                                                                               | 12,9 |
| Nome do Produto*     | Sinônimo                                                                                      | HLB  |
|                      | Etoxilato de 2,4,7, 9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (5 EO/OH)                                  | 13,0 |
| Triton SP-190        |                                                                                               | 13,0 |
| Igepal CO-630        | Polioxietileno(9) nonil-fenil-éter                                                            | 13,0 |
| Triton N-101         | Polioxietileno ramificado nonil-fenil-éter                                                    | 13,4 |
| Triton X-100         | Polioxietileno(10) isooctil-fenil-éter                                                        | 13,5 |
| Igepal CO-720        | Polioxietileno(12) nonil-fenil-éter                                                           | 14,2 |
|                      | Polioxietileno(12) tridecil-éter                                                              | 14,5 |
|                      | Polioxietileno(18) tridecil-éter                                                              | 14,5 |

|                       |                                                               |      |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------|------|
| Igepal CA-720         | Polioxietileno(12) isooctil-fenil-éter                        | 14,6 |
| Tween 80              | Monooleato de polioxietileno(20) sorbitano                    | 14,9 |
| Tween 60              | Monostearato de polioxietileno(20) sorbitano                  | 15,0 |
|                       | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn=2900                              | 15,0 |
|                       | PPG-bloco-PEG-bloco-PPG, Mn=2000                              | 15,0 |
| Brij 78               | Polioxietileno(20) estearil-éter                              | 15,3 |
| Brij 98               | Polioxietileno(20) oleil-éter                                 | 15,3 |
| Tensoativo Merpol HCS |                                                               | 15,5 |
| Tween 40              | Monopalmitato de polioxietileno(20) sorbitano                 | 15,6 |
| Brij 58               | Polioxietileno(20) cetil-éter                                 | 15,7 |
|                       | Polioxietileno(20) hexadecil-éter                             | 15,7 |
|                       | Polietileno-bloco-poli(etileno-glicol), Mn=2250               | 16,0 |
| Tween 20              | Monolaurato de polioxietileno(20) sorbitano                   | 16,7 |
| Brij 35               | Polioxietileno(23) lauril-éter                                | 16,9 |
|                       | Etoxilato de 2,4,7, 9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (15 EO/OH) | 17,0 |
| Igepal CO-890         | Polioxietileno(40) nonil-fenil-éter                           | 17,8 |
| Triton X-405          | Polioxietileno(40) isooctil-fenil-éter                        | 17,9 |
| Brij 700              | Polioxietileno(100) estearil-éter                             | 18,8 |
| Igepal CO-990         | Polioxietileno(100) nonil-fenil-éter                          | 19,0 |
| Igepal DM-970         | Polioxietileno(150)                                           | 19,0 |
| Nome do Produto*      | Sinônimo                                                      | HLB  |
|                       | dinonil-fenil-éter                                            |      |
|                       | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn=1900                              | 20,5 |
|                       | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn=8400                              | 24,0 |
|                       | Etileno-diamina tetrakis(PO-b-EO) tetrol, Mn=15000            | 24,0 |
|                       | PEG-bloco-PPG-bloco-PEG, Mn médio=ca. 14,600                  | 27,0 |

\* Abreviações: Mn = peso molecular numérico médio; PEG = poli(etileno-glicol); PPG = poli(propileno-glicol); EO = óxido de etileno; PO = de propileno; HLB = balanço hidrofílico-lipofílico.

Emulsificadores úteis dos tipos listados na tabela acima podem ser geralmente representados pelas seguintes classes de compostos químicos, cujos membros estão comercialmente disponíveis e são adequados desde que sejam utilizados de acordo com os ensinamentos aqui de tal modo que sejam produzidas composições emulsificadas estáveis:

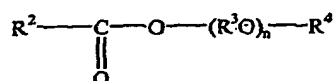
(a) ésteres de sorbitol de fórmula geral



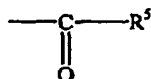
nas quais: os radicais X são idênticos entre si ou diferentes entre si e são cada um OH ou R<sup>1</sup>COO<sup>-</sup>, onde R<sup>1</sup> é um radical hidrocarboneto alifático, saturado

ou insaturado, linear ou ramificado opcionalmente substituído com hidroxilas e possuindo de 7 a 22 átomos de carbono, desde que pelo menos um dos citados radicais X seja  $R^1COO^-$ ,

(b) ésteres de ácido graxo de fórmula geral

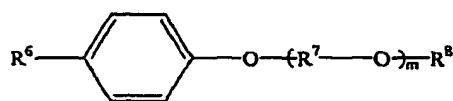


- 5 na qual:  $R^2$  um radical hidrocarboneto alifático, saturado ou insaturado, linear ou ramificado opcionalmente substituído com hidroxilas e possuindo de 7 a 22 átomos de carbono,  $R^3$  é um  $C_1$ - $C_{10}$  alquilenos linear ou ramificado, n é um número inteiro maior do que ou igual a 6, e  $R^4$  é H,  $C_1$ - $C_{10}$  alquila linear ou ramificada ou



- 10 onde  $R^5$  é como definido acima para  $R^2$ ; e

(c) alquil-fenol polialcoxilado de fórmula geral



na qual:  $R^6$  é uma  $C_1$ - $C_{20}$  alquila linear ou ramificada, m é um número inteiro maior do que ou igual a 8, e  $R^7$  e  $R^8$  são respectivamente como definido acima para  $R^3$  e  $R^4$  de fórmula (II).

- 15 Emulsificadores particularmente úteis incluem compostos exibindo um balanço hidrofílico-lipofílico (HLB, que se refere ao tamanho e à força dos grupos polares (hidrofílicos) e não-polares (lipofílicos) que compreendem o emulsificador ou tensoativo molecule) tipicamente dentro da faixa de cerca de 1 a cerca de 40; em outra modalidade cerca de 5 a cerca de
- 20 20. HLB é um parâmetro bem conhecido utilizado por aqueles pessoas experientes na técnica para caracterizar emulsificadores. Ele é definido em detalhe, por exemplo, nas referências "Emulsions: Theory and Practice, P. Becher, Reinhold Publishing Corp., ACS Monograph, ed. 1965", no capítulo "The chemistry of emulsifying agents" (pg. 232 et seq.); e também no

Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, K. Holmberg (Ed.), "Chapter 11, Surface Chemistry in the Petroleum Industry," J.R. Kanicky et al., 251-267, que também descreve um método para calcular os valores de HLB baseados em estrutura química; estas referências são aqui incorporadas

5 como referências na extensão permitida. Um procedimento empírico bem estabelecido para determinar os valores de HLB para um dado emulsificador pode ser determinado experimentalmente pelo método de W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., 1, 311 (1949), aqui incorporado como referência na

10 extensão permitida. Exemplos de compostos adequados estão incluídos na tabela acima e também são descritos em McCutcheon's Emulsificators and Detergents, 1998, North American Edition (páginas 1-235) & International Edition (páginas 1-199), aqui incorporada como referência para a sua

15 descrição de compostos possuindo um HLB dentro da faixa de cerca de 1 a cerca de 40; em uma modalidade cerca de 1 a cerca de 30; em uma modalidade cerca de 1 to 20; e em outra modalidade cerca de 4 a cerca de 18;

alternativamente, maior do que cerca de 8, por exemplo cerca de 8,5 ou cerca de 9 a cerca de 18. Vários compostos úteis incluem aqueles identificados na

20 tabela acima, incluindo por exemplo, monolaurato de sorbitano, monooleato de polioxietileno(20) sorbitano, e monolaurato de polioxietileno(20) sorbitano.

Também é possível obter composições de combustível emulsificado estáveis usando uma combinação de emulsificadores. Para propósitos de explicação e não de limitação, por exemplo em vez de um único emulsificador possuindo um valor de HLB de cerca de 12 uma composição de

25 combustível emulsificado pode ser preparada usando uma mistura de emulsificadores, tal como uma mistura 50/50 de dois emulsificadores, um possuindo um valor de HLB de cerca de 16 e o outro um valor de HLB de cerca de 8. Similarmente combinações de três ou mais emulsificadores também pode ser usada, desde que o valor de HLB da mistura exiba o valor

total desejado e o efeito da mistura seja para proporcionar uma emulsão estável. Para propósitos de uma composição de emulsificador mista, o valor de HLB da mistura de emulsificadores é calculado como uma média ponderada de soma linear baseada na fração em peso que cada um dos emulsificadores representa comparado com a quantidade total de emulsificador presente:

$$HLB_m = \Sigma [ (HLB_n) (wt_n/wt_{tot}) ]$$

onde:

$\Sigma$  = Soma de valores mostrados entre parênteses;

$HLB_m$  = o valor de HLB de um emulsificador ou de uma mistura de emulsificadores;  $n$  = número de emulsificadores presentes na mistura, no qual qualquer número de emulsificadores pode ser usado; tipicamente  $n = 1$  a cerca de 5; mais tipicamente 1 a cerca de 4; ou 1 a cerca de 3; ou 1 a cerca de 2. Por exemplo, é adequado o uso de misturas de 2, 3 ou 4 emulsificadores para obter uma emulsão estável;

$HLB_n$  = o valor de HLB de um único emulsificador se  $n = 1$  ou o valor de HLB de cada emulsificador na mistura de emulsificadores;

$wt_n$  = o peso, por exemplo em gramas, de cada emulsificador na mistura de emulsificadores; e

$wt_{tot}$  = o peso total de todos os emulsificadores presentes na mistura de emulsificadores.

Em uma modalidade preferida a mistura de dois emulsificadores é usada na qual um emulsificador possui um valor de HLB de igual a ou menor do que cerca de 6, por exemplo cerca de 1 a cerca de 6,0, ou cerca de 2 a cerca de 5,9, ou cerca de 3 a cerca de 5,5, ou cerca de 4 a cerca de 5,9, e semelhante; e o segundo emulsificador possui um valor de HLB de maior do que cerca de 6, por exemplo cerca de 6 a cerca de 20; ou cerca de 6,1 a cerca de 18, ou cerca de 6,5 a cerca de 16, ou cerca de 7 a cerca de 15, e semelhante; desde que ambos os emulsificadores não possuam um valor de

HLB de 6. Alternativamente, um emulsificador compreendendo uma distribuição bimodal de espécies químicas exibindo cada uma das propriedades de HLB pode ser usado.

O uso de múltiplos emulsificadores na mesma composição de combustível emulsificado pode ser vantajoso em composições nas quais a concentração total de componentes hidrofílicos é baixa. Por exemplo, composições nas quais a concentração de água é menor do que cerca de 5% em peso, tal como cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso, ou cerca de 1% em peso a cerca de 4% em peso, ou 1% em peso a cerca de 3% em peso, ou 1% em peso a cerca de 2% em peso. Alternativamente, as concentrações de vários componentes hidrofílicos ou substancialmente hidrofílicos podem ser adicionadas juntas para consideração das concentrações citadas acima, incluindo água, componente(s) contendo hidroxila tais como um ou mais alcoóis ou glicóis e semelhante. Em particular, se a razão da quantidade total de tais componentes hidrofílicos para a quantidade total de componentes lipofílicos, os últimos incluindo mas não limitados aos óleos e gorduras vegetais e animais, for igual ou menor do que cerca de 0,25, por exemplo, cerca de 0,05 a cerca de 0,25 ou qualquer valor específico entre ambos, incluindo, por exemplo, cerca de 0,06, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14, 0,16, 0,18, 0,20, 0,22 ou 0,24, é desejável usar uma mistura de emulsificadores como descrito acima; em outras palavras, misturas de emulsificadores nas quais pelo menos um emulsificador possui um valor de HLB de igual a ou menor do que cerca de 6 e pelo menos um emulsificador possui um valor de HLB de maior do que cerca de 6 (sujeito às condições expressadas acima). Por exemplo, uma composição compreendendo, em % em peso, 80 de óleo vegetal, 4 de água e 14 de etanol (e.g., 95% em peso de etanol contendo 5% em peso de água e/ou desnaturantes) resulta em uma razão calculada de  $18/80 = 0,225$ . Para preparar uma emulsão estável usando tais componentes é preferível empregar uma mistura de emulsificadores, por exemplo, uma mistura 50/50 mistura de

emulsificador possuindo um valor de HLB de, por exemplo, cerca de 4 e um possuindo um valor de HLB de cerca de 15. Em contraste, uma composição emulsificada estável pode ser preparada usando um único emulsificador onde os componentes lipofílicos e hidrofílicos compreendem 75% em peso de óleo vegetal, 1% em peso de água, e 23% em peso de álcool. Alternativamente, uma mistura de emulsificadores pode ser usada até mesmo onde a razão calculada é maior do que 0,25, particularmente se o valor for apenas ligeiramente maior, por exemplo cerca de 5% a cerca de 10% maior. Opcionalmente, uma mistura de emulsificadores pode ser usada se desejado; particularmente se for antecipado que o usuário de uma tal composição de combustível pode subsequente introduzir um aditivo na composição que pode possuir o efeito de mudar a razão calculada.

Alcoóis úteis na presente invenção incluem composto orgânico contendo hidroxilas selecionado do grupo consistindo de (A) alcoóis monoídricos (um grupo OH) caracterizados como (1) alifáticos, incluindo cadeia linear e ramificada, e sub-caracterizados dentro deste grupo como parafínicos (por exemplo, etanol) e olefínicos (por exemplo, alil-álcool); (2) alicíclicos (por exemplo, ciclo-hexanol); (3) aromáticos (por exemplo, fenol, benzil-álcool); (4) heterocíclicos (por exemplo, furfuril-álcool); e (5) policíclicos (por exemplo, esteróis); (B) diídricos (dois grupos OH), incluindo glicóis e derivados (por exemplo, dióis); (C) triídricos (três grupos OH), incluindo glicerol e derivados; e (D) poliídricos (polióis), possuindo três ou quatro ou mais grupos OH). Em particular, alcoóis úteis incluem alcoóis selecionados do grupo consistindo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> mono-alcoóis de cadeia linear e ramificada, C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> mono-e poli(alquilenoglicóis) incluindo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, derivados de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> mono-e poli(alquilenoglicóis) desde que os pesos moleculares de presente invenção, e misturas dos mesmos. Composições de combustível nas quais um monoálcool é incluído também

preferivelmente incluem pelo menos um de terc-butil-álcool, pelo menos um C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenoglicol ou uma mistura de ambos. Etil-álcool ou etanol e propileno-glicol são particularmente preferidos nas composições da presente invenção. Etanol está comercialmente disponíveis na forma anidra (também

5 referido como álcool absoluto ou etanol 100%) e como vários teores alcoólicos ou percentagens de etanol onde o componente adicional no etanol é água, o mais comum sendo teor alcoólico 190 ou 95% em volume. Se etanol é usado para propósitos diferentes de uma bebida, ele é desnaturado pela adição de substâncias, tais como metanol, 2-propanol, acetato de etila, metil-isobutil-

10 cetona, heptano ou querosene, para tornar o produto indesejável para consumo humano, mas permite propósitos industriais, incluindo como um componente em combustível ou como um combustível. Como observado, etanol diferente de etanol absoluto é tipicamente identificado pelo uso do termo "teor alcoólico", onde a conversão entre teor alcoólico e a concentração de etil-

15 álcool é que 2 teores alcoólicos são a em volume, tipicamente medidos a 20°C, embora medições em outras temperaturas também sejam aceitas, incluindo e.g., 15,6°C. Embora vários desnaturantes estejam disponíveis que podem tornar o etanol (com ou sem a presença de umidade ou água) inadequado para consumo humano, certos tais desnaturantes podem não ser

20 apropriados para uso em conexão com combustíveis por causa de seus efeitos adversos sobre a estabilidade do combustível, os motores de veículo e os sistemas de combustível e as emissões. Uma lista de desnaturantes usados em conexão com etil-álcool para vários propósitos pode ser encontrada em The Merck Index, Thirteenth Edition, 2001, entrada 3796, página 670, aqui

25 incorporado como referência. Propriedades físicas de etanol podem variar dependendo de se etanol é anidro, está misturado com água em várias concentrações, e se está desnaturado e o tipo de desnaturante utilizado. Desnaturantes que podem ser inadequados para uso em conexão com combustíveis são conhecidos por aqueles pessoas experientes na técnica e são

muitas vezes especificados por várias agências governamentais. Por exemplo, o governo indiano proíbe o uso de metanol, pirróis, terebintina, cetonas e alcatrões (produtos de pirólise de matéria vegetal não-fóssil ou fóssil de peso molecular alto). Os padrões em ASTM D4806 e ASTM D5798, aqui incorporados como referências, descrevem a quantidade e os tipos de desnaturantes tipicamente permitidos para uso em combustíveis e também identificam outros que não devem ser usados em vista de seus efeitos potencialmente adversos, como observado acima. Ademais, ASTM D5798 também descreve os padrões para combustíveis para uso em motores que são projetados para utilizar etanol como um substituto para petróleo, i.e., que incluem percentagens substancialmente altas de etanol. Etil-álcool absoluto é ordinariamente entendido com o significado de etil-álcool contendo não mais do que 0,5% em volume de água, embora para os propósitos da presente invenção, uma tal limitação de umidade tenha pouco significado. Quando usado na composição de combustível de emulsão de óleo vegetal da presente invenção, álcool ou uma mistura de alcoóis indicados aqui como úteis, é incluído em uma concentração de cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso baseado no peso total da composição de combustível; ou cerca de 2% em peso a cerca de 22% em peso; ou cerca de 3% em peso a cerca de 20% em peso; ou cerca de 4% em peso a cerca de 18% em peso; ou cerca de 5% em peso a cerca de 20% em peso; ou cerca de 1% em peso a cerca de 15% em peso; ou cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso; ou cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso; ou cerca de 2% em peso a cerca de 6% em peso; alternativamente, cerca de 3% em peso a cerca de 8% em peso.

Alternativamente, o C<sub>4</sub> álcool butil-álcool também é útil na presente invenção. Onde butil-álcool é usado é preferido o emprego de terc-butil-álcool porque ele é mais prontamente solúvel em água. Contudo, visto que n-butil-álcool e sec-butil-álcool não são completamente solúveis em água, sua utilização pode requerer um ajuste adicional no tipo e na quantidade de

emulsificador na composição de combustível com o propósito de obter uma emulsão estável. Terc-butil-álcool pode ser usado no lugar de ou em combinação com etanol, por exemplo incluindo misturas nas quais a quantidade relativa, em peso, de etanol para terc-butil-álcool é cerca de 95/5 a 5 5/95; incluindo quantidades úteis entre as mesmas tais como cerca de 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50, 45/55, 40/60, 35/65, 30/70, 25/75, 20/80, 15/85, e cerca de 10/90.

As emulsões de combustível de água-óleo vegetal compreendem: uma fase contínua de óleo vegetal; uma fase descontínua de 10 água ou aquosa sendo compreendida de gotículas aquosas preferivelmente possuindo um diâmetro médio de cerca de 10 micrômetros ou menor, por exemplo, 5 micrômetros; e uma quantidade emulsificadora de pelo menos um emulsificador. As emulsões podem ser preparadas por várias etapas ou seqüências de adição como aqui descritas, incluindo por exemplo, (1) 15 misturação do óleo vegetal, emulsificador e outros aditivos desejados usando técnicas de misturação padrão para formar uma mistura de emulsificador-óleo vegetal; e (2) misturação da mistura de emulsificador-óleo vegetal com água (e opcionalmente aditivos adicionais, incluindo por exemplo etanol, propileno-glicol, melhorador de cetano, ou misturas dos mesmos) sob 20 condições de misturação de emulsificação para formar a emulsão de combustível de água-óleo vegetal desejada.

Opcionalmente, aditivos podem ser adicionados no emulsificador, no óleo vegetal, na água ou em suas combinações. Os aditivos incluem mas não são limitados a melhoradores de cetano, solventes orgânicos, 25 outros combustíveis tais como combustível diesel, glicóis, tensoativos ou emulsificadores, outros aditivos conhecidos por seu uso em combustível e semelhante. Os aditivos são adicionados no emulsificador, no óleo vegetal ou na água antes do(s) ou em caso distinto no(s) dispositivo(s) de emulsificação dependendo da solubilidade ou das outras propriedades de fluido do aditivo.

Os aditivos estão geralmente dentro da faixa de cerca de 1% a cerca de 40% em peso, em outra modalidade cerca de 5% a cerca de 30% em peso, e em outra modalidade cerca de 7% a cerca de 25% em peso da mistura de combustível.

5                   As misturas de emulsificador combustível de óleo vegetal contêm cerca de 50% a cerca de 95% em peso, em outra modalidade cerca de 55% a cerca de 90% em peso; e em outra modalidade cerca de 60% a cerca de 85% em peso de combustível de óleo vegetal, e adicionalmente contém cerca de 0,05% a cerca de 10%, em outra modalidade cerca de 0,1% a cerca de 10%, e em outra modalidade cerca de 1% a cerca de 5% em peso de pelo menos um emulsificador.

                  A água, que pode opcionalmente incluídas mas não é limitada a um ou mais de alquilenoglicol, álcool, melhorador de cetano ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade a água, o álcool e/ou o alquilenoglicol e/ou o 15 melhorador de cetano são misturados uns com os outros e alimentados continuamente na corrente de aditivos de combustível. Em outra modalidade a água, o álcool e/ou o alquilenoglicol e/ou o melhorador de cetano ou misturas dos mesmos fluem para fora de tanques separados e/ou de suas combinações para dentro de ou são misturados antes do dispositivo de emulsificação. Em uma 20 modalidade a mistura de água, álcool e/ou alquilenoglicol e/ou melhorador de cetano encontra a mistura de aditivos de combustível de óleo vegetal imediatamente antes do ou no dispositivos de emulsificação.

                  Métodos alternativos estão disponíveis para preparar uma modalidade de combustível emulsificado da presente invenção. Por exemplo, 25 óleo vegetal ou uma mistura de óleos vegetais e uma proporção maior da, ou toda a, quantidade de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> álcool, tal como etanol, são misturados uns com os outros para formar uma composição de duas fases com o álcool como a fase superior. Quando a água e o(s) componente(s) restante(s), incluindo emulsificador(es), são adicionados com agitação, é produzida uma

composição emulsificada, estável. Alternativamente, o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> álcool, ou uma sua porção, incluindo uma proporção maior, e.g., maior do que 50% em peso, pode ser misturado com os componentes diferentes de água, nos quais o óleo vegetal é adicionado, o que resulta em uma mistura de duas fases com o óleo como a fase superior. Se uma adição dividida de álcool é usada, qualquer fração conveniente pode ser utilizada porque uma mistura de duas fases resulta até a água ser adicionada. Adição de água nesta mistura com agitação produz uma composição emulsificada, estável. Se desejado, qualquer uma das misturas de duas fases descritas pode ser produzida e armazenada até o momento desejado para adicionar o componente água, com o(s) componente(s) adicional(ais) se requerido(s), para formar a composição emulsificada, estável. Ademais, as misturas de duas fases podem ser transportadas para uma localização desejada antes da adição da água com o propósito de reduzir a carga de transporte de água na mistura.

Um componente opcional da mistura combustível referido como líquido combustível suplementar pode ser "tíner de tinta," terebintina ou alcoóis minerais. Materiais deste tipo são geralmente descritos em U.S. 5.609.678, aqui incorporada em sua totalidade como referência. Alternativamente, o uso deste componente na presente invenção pode ser caracterizado como um aditivo líquido combustível suplementar de densidade baixa, de viscosidade baixa. Um tal componente opcional pode ser útil para o propósito de modificar uma ou mais propriedades da composição de combustível, incluindo, por exemplo, o número de cetano, a densidade e a viscosidade. Conseqüentemente, a quantidade e o tipo de tal componente podem ser selecionados baseado em suas propriedades de combustão conforme medidas pelo número de cetano da composição de combustível resultante, pela densidade da composição resultante e por sua viscosidade bem como seu efeito sobre a distribuição de fases da microemulsão em vista da quantidade e do tipo de tensoativo utilizados. Em cada situação a

quantidade do líquido adicionado pode ser adequadamente ajustada para produzir uma composição de combustível possuindo o balanço total de propriedades adequadas para o uso final do produto combustível, por exemplo, como um combustível para um motor diesel, um forno, etc., ou para  
5 ajustar as propriedades da composição de combustível para o ambiente na temperatura ambiente no qual ele é intencionado para ser usado, por exemplo, como um combustível diesel automotivo para uso no inverno ou no verão.

Aditivos líquidos combustíveis suplementares úteis do tipo de tiner de tinta incluem produtos identificados como resíduo de nafta (petróleo)  
10 craqueado a vapor leve, hidrotratado também referido como nafta, petróleo, pesado hidrotratado, e identificado como CAS 64742-48-9. Este produto também tem sido descrito como uma combinação complexa de hidrocarbonetos obtidos pelo tratamento de uma fração de petróleo com hidrogênio na presença de um catalisador. Tipicamente compreende hidrocarbonetos possuindo números  
15 de carbono predominantemente dentro da faixa de  $C_6$  a  $C_{13}$  e ebulição dentro da faixa de aproximadamente  $65^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$  ( $149^{\circ}\text{F}$  a  $446^{\circ}\text{F}$ ). Várias de suas propriedades físicas características incluem as seguinte: ponto de ebulição,  $155-217^{\circ}\text{C}$ ; ponto de fusão,  $0^{\circ}\text{C}$ ; densidade,  $0,76-0,79\text{ g/cm}^3$ ; pressão de vapor,  $0,1-0,3\text{ kPa @ }20^{\circ}\text{C}$ ; ponto de vaporização instantânea,  $40-62^{\circ}\text{C}$ ; temperatura de  
20 auto-ignição,  $255-270^{\circ}\text{C}$ ; limites explosivos,  $0,7-6,0\%$  vol em ar. Um material adequado está comercialmente disponível na Italchimica Lazio S.r.l. (Monterotondo Scalo, Itália). Um produto particularmente útil é um que é tratado de tal modo que é adicionalmente descrito como "inodoro", como o termo é entendido na técnica. Este produto possui uma viscosidade de  $1,23\text{ mm}^2/\text{s}$   
25 (ASTM D445) e uma densidade de  $0,772\text{ kg/dm}^3$  (ASTM D4052). Corresponde ao produto usado nos exemplos aqui abaixo.

Para os propósitos da presente invenção é para ser entendido que um componente líquido combustível suplementar útil na presente invenção pode ser geralmente entendido por aqueles pessoas experientes na técnica para incluir

uma ampla variedade de materiais destilados de petróleo bem como líquidos combustíveis suplementares de outras fontes, por exemplo, fontes de plante ou de vegetal. Produtos úteis geralmente fervem dentro da faixa de cerca de 145°C a cerca de 200°C. Terebintina é um fluido combustível suplementar que poderia ser usado. Especificações para "álcool de goma de terebintina" (terebintina natural, orgânica ou baseada em vegetal) têm sido emitidas por várias instituições nacionais incluindo a American Society for Testing and Materials (ASTM D 13-92) e o Bureau of Indian Standards (IS 533:1973). Estes padrões foram imaginados em grande parte para a avaliação de qualidade de terebintina intencionada para uso como solvente, i.e., na forma inteira em vez de como uma matéria-prima química na qual a composição é de prima importância. Geralmente especificam parâmetros tais como densidade relativa ou gravidade específica, índice de refração, resíduos de destilação e de evaporação. A International Organization for Standardization (ISO), que é uma federação mundial de institutos de padrões nacionais, tem publicado um padrão, cujos requerimentos principais são mostrados na seguinte Tabela. Um *draft ISO standard* para "óleo de terebintina, do tipo Portugal, *Pinus pinaster* (1994)" inclui dados físicos muito similares àqueles na seguinte Tabela, mas com a adição de uma faixa para rotação óptica (20°C) de -28° a -35°. Faixas de composição também são dadas para numerosos constituintes da terebintina incluindo alfa-pineno (72-85%) e beta-pineno (12-20%).

### Tabela

Requerimentos de propriedades físicas para álcool de goma de terebintina  
(ISO Specification 412-1976)

| Propriedade                           | Valor                                             |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Densidade relativa (20/20°C)          | 0,862-0,872                                       |
| Índice de refração (20°C, linha D)    | 1,465-1,478                                       |
| Destilação (% v/v)                    | máx. 1 abaixo de 150°C;<br>min 87 abaixo de 170°C |
| Resíduo de evaporação (% m/m)         | máx. 2.5                                          |
| Resíduo após polimerização (% v/v)    | máx. 12                                           |
| Índice de acidez                      | máx. 1                                            |
| Ponto de vaporização instantânea (°C) | Min 32                                            |

"Substituto de terebintina" é uma substituição baseada em "óleo mineral" para a terebintina solvente orgânica baseada em vegetal e é adequado para uso aqui. É um destilado leve hidrotratado de petróleo, que forma um líquido transparente claro na temperatura local ou ambiente. É uma  
5 mistura complexa de destilados de hidrocarbonetos elevadamente refinados principalmente na faixa de  $C_9$ - $C_{16}$ . O líquido é elevadamente volátil e os vapores são inflamáveis. É um substituto para terebintina elevadamente disponível e de custo mais baixo. É comumente usado como um solvente orgânico em pintura e decoração, para diluição de tinta baseada em óleo e  
10 para a limpeza de pincéis. Também conhecido como substituto de *turps*, terebintina mineral, ou simplesmente *turps*, que pode causar confusão com terebintina baseada em vegetal.

"*White spirit*", também conhecido como solvente Stoddard também é adequado para uso aqui. É um líquido transparente, claro derivado  
15 de parafina que é um solvente orgânico comum usado em pintura e decoração. É uma mistura de hidrocarbonetos  $C_7$  a  $C_{12}$  alifáticos e alicíclicos saturados com um conteúdo máximo de 25% de hidrocarbonetos  $C_7$  a  $C_{12}$  alquil-aromáticos. "*White spirit*" tipicamente é usado como um solvente de extração, como um solvente de limpeza, como um solvente desengraxante e  
20 como um solvente em aerossóis, tintas, conservantes de madeira, lacas, vernizes, e produtos de asfalto. Em Europa Ocidental cerca de 60% do consumo de "*white spirit*" total é usado em tintas, lacas e vernizes. "*White spirit*" é o solvente mais amplamente usado na indústria de tintas.

Estão disponíveis três tipos diferentes e três graus diferentes de  
25 "*white spirit*". O tipo refere-se a se o solvente tem sido sujeito à hidrodessulfurização (remoção de enxofre) apenas (Tipo 1), extração com solvente (Tipo 2) ou hidrogenação (Tipo 3). Cada tipo compreende três graus diferentes: grau de vaporização instantânea baixo, grau regular, e grau de vaporização instantânea alto. O grau é determinado pelo óleo cru usado como

o material inicial e pelas condições de destilação. Em adição há o Tipo 0, que é referido como fração de destilação sem tratamento adicional, compreendendo predominantemente hidrocarbonetos  $C_9$  a  $C_{12}$  saturados com uma faixa de ebulição de 140-200°C.

- 5 As propriedades físicas dos três tipos de “white spirit” são mostradas na seguinte tabela:

| Propriedade                             | T1:<br>Vaporização<br>instantânea<br>baixa | T2: Regular | T3:<br>Vaporização<br>instantânea alto |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|-------------|----------------------------------------|
| Ponto de ebulição inicial (IBP) (°C)    | 130-144                                    | 145-174     | 175-200                                |
| Ponto de ebulição final (°C)            | IBP+21, máx. 220                           |             |                                        |
| Massa molecular relativa média          | 140                                        | 150         | 160                                    |
| Densidade relativa (15°C)               | 0,765                                      | 0,780       | 0,795                                  |
| Ponto de vaporização instantânea (°C)   | 21-30                                      | 31-54       | > 55                                   |
| Pressão de vapor (kPa, 20°C)            | 1,4                                        | 0,6         | 0,1                                    |
| Volatilidade (acetato de n-butila=1)    | 0,47                                       | 0,15        | 0,04                                   |
| Temperatura de auto-ignição (°C)        | 240                                        | 240         | 230                                    |
| Limites de explosão (% em volume em ar) | 0,6-6,5                                    | 0,6-6,5     | 0,6-8                                  |
| Densidade de vapor (ar=1)               | 4,5-5                                      | 4,5-5       | 4,5-5                                  |
| Índice de refração (at 20°C)            | 1,41-1,44                                  | 1,41-1,44   | 1,41-1,44                              |
| Viscosidade (mPa.s, 25°C)               | 0,74-1,65                                  | 0,74-1,65   | 0,74-1,65                              |
| solubilidade (% em peso em água)        | < 0,1                                      | < 0,1       | < 0,1                                  |
| Valor de Kauri-butanol                  | 29-33                                      | 29-33       | 29-33                                  |
| Propriedade                             | T1: Vaporização<br>instantânea baixa       | T2: Regular | T3: Vaporização<br>instantânea alta    |
| Ponto de anilina (°C)                   | 60-75                                      | 60-75       | 60-75                                  |
| reatividade                             | reação com agentes oxidantes fortes        |             |                                        |
| Limite de odor (mg/m <sup>3</sup> )     | -                                          | 0,5-5       | 4                                      |

- Os vários fluidos identificados como "alcoóis minerais" são adequados para uso como um fluido combustível suplementar na presente invenção. Alcoóis minerais são comumente usados como um tiner de tinta e solvente suave e são adequados para uso aqui. Em Europa, é referido como álcool de petróleo. São especialmente eficazes em remoção de óleos, graxas, carbono e outro material de metal. Alcoóis minerais são derivados de frações de destilado leve durante refino de óleo cru e compreendem compostos  $C_6$  a  $C_{11}$ , com a maior parte sendo  $C_9$  a  $C_{11}$ . Há muitas substâncias diferentes geralmente referidas como alcoóis minerais e cada uma geralmente possui um número CAS diferente. Um tipo comum são alcoóis de óleo mineral identificado como CAS 64475-85-0. Solvente

Stoddard, referido acima é um tipo particular, subcategoria ou subconjunto de alcoóis minerais, identificado como CAS 8052-41-3 e contém 30-62% em peso de alcanos, 27-40% em peso de ciclo-alcanos, 0,3-20% em peso de alquil-benzenos, 0,007-0,1% em peso de outros benzenos, 0,2% em peso de naftalenos e 0,3% em peso acenaftalenos. Produtos de Solvente Stoddard comerciais estão disponíveis sob os nomes comerciais Varsol 1 e Texsolve S. Similarmente, benzina é outro subconjunto de alcoóis minerais compreendendo hidrocarbonetos C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub> e fervendo a cerca de 154°C a cerca de 204°C. Alcoóis minerais por outro lado compreendem 20-65% em peso de alcanos, 15-40% em peso de ciclo-alcanos e 10-30% em peso de aromáticos; a quantidade específica de cada um variando dependendo do "álcool mineral" particular sendo considerado. Propriedades gerais para alcoóis minerais incluem pressão de vapor de 2,53 mmHg; gravidade API de cerca de 48 a cerca de 51; densidade de cerca de 0,793 a 15°C e cerca de 0,779 a 20°C; viscosidade cinemática de 1,43 cSt (ou mm<sup>2</sup>/s) a 15°C e 1,78 cSt (mm<sup>2</sup>/s) a 0°C.

Outro líquido combustível suplementar que pode ser usado é querosene. Querosene é tipicamente definido como um solvente de petróleo refinado (predominantemente hidrocarboneto C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>, que é tipicamente uma mistura de 25% de parafinas normais, 11% de parafinas ramificadas, 30% de monocicloparafinas, 12% de dicicloparafinas, 1% de tricicloparafinas, 16% de aromáticos mononucleares e 5% de aromáticos dinucleares. (NIOSH Pocket Guide, [www.cdc.gov](http://www.cdc.gov)) Alternativamente, um produto conhecido como querosene hidrotratado (No.CAS 64742-47-8) pode ser usado. Como seu nome sugere, ele é derivado de querosene, ou querosene de destilação direta, por hidrogenação com o objetivo de saturar as ligações duplas presentes em várias moléculas no querosene. Suas propriedades físicas não são diferentes das do querosene. Propriedades físicas comuns e outras características são mostradas na seguinte tabela.

## Propriedades físicas e informação descritiva\*

| Propriedade                       | Valor                                                                                                                                                              |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Número CAS:                       | 8008-20-6                                                                                                                                                          |
| peso molecular:                   | 170 (aproximadamente, hidrocarbonetos C <sub>9</sub> a C <sub>16</sub> )                                                                                           |
| ponto de fusão:                   | -51°C                                                                                                                                                              |
| ponto de ebulição:                | 175-325°C                                                                                                                                                          |
| aparência:                        | incolor a amarelado pálido                                                                                                                                         |
| densidade:                        | cerca de 0,8g/mL                                                                                                                                                   |
| gravidade específica              | 0,95 (30°C)                                                                                                                                                        |
| viscosidade cinemática            | 2,7 mm <sup>2</sup> /s (20°C)                                                                                                                                      |
| odor:                             | Inodoro                                                                                                                                                            |
| ponto de vaporização instantânea: | 65-85°C                                                                                                                                                            |
| fórmula molecular:                | hidrocarbonetos C <sub>9</sub> a C <sub>16</sub> e outros                                                                                                          |
| sinônimos:                        | querosene; óleo de carvão; óleo combustível número 1; óleo de fogão                                                                                                |
| solubilidade:                     | Insolúvel em água, miscível em todos os solventes de petróleo                                                                                                      |
| composição estrutural:            | composição varia grandemente e inclui hidrocarbonetos C <sub>9</sub> a C <sub>16</sub> (alifáticos e aromáticos) com uma faixa de ebulição de cerca de 175 a 325°C |

Fontes: Budavari, S. Ed, The Merck Index, 12<sup>a</sup> edition Merck & Co. Inc., Rahway, N.J., 1997, p 903; MSDS: Brown oil, [www.brownoil.com/msdskerose.htm](http://www.brownoil.com/msdskerose.htm);

5 [www.engineeringtoolbox.com/kinematic-viscosity-d\\_397.html](http://www.engineeringtoolbox.com/kinematic-viscosity-d_397.html)

Em uma modalidade uma composição aditiva da presente invenção compreende pelo menos um álcool e pelo menos um tensoativo ou emulsificador e, opcionalmente, um líquido combustível suplementar de densidade baixa, de viscosidade baixa, tal como tiner de tinta bem como outros componentes aqui descritos. As várias modalidades das composições de combustível da presente invenção são geralmente preparadas de acordo com os métodos aqui descritos. Em uma modalidade uma composição de aditivo, cujos componentes são aqui descritos, é adicionada gradualmente em água, ou vice versa, com o propósito de preparar uma mistura, preferivelmente com misturação durante a adição, embora misturação possa ser realizada após a adição dos componentes entre si. Alternativamente, os componentes individuais da mistura de aditivo e a água podem ser combinados em qualquer ordem conveniente desde que seja obtida uma mistura uniforme. Misturação é continuada até ser alcançada uma

10

15

distribuição, dispersão ou emulsão satisfatória. Tipicamente a composição aditiva é usada em uma quantidade de cerca de 20% em peso baseada na quantidade do óleo vegetal que estará presente na mistura final. A quantidade de aditivo usada pode ser adequadamente variada. Tipicamente, o aditivo é usado a cerca de 2% em peso a cerca de 30% em peso baseado no peso de todo o óleo presente; preferivelmente cerca de 20% em peso a cerca de 28% em peso; mais preferivelmente cerca de 10% em peso a cerca de 30% em peso para motores e cerca de 10% em peso a cerca de 20% em peso para queimadores e aquecedores. Ademais, quantidades maiores de aditivo podem ser usadas, por exemplo, cerca de 35% em peso ou cerca de 40% em peso ou até cerca de 45% em peso, tendo o custo em mente de modo que uma quantidade adequada seja usada para alcançar o efeito desejado e em um custo consistente com requerimentos econômicos. Alternativamente, quantidades úteis podem incluir concentrações específicas de cerca de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 e 30% em peso ou mais, bem como faixas de valores baseados em quaisquer dois dos valores individuais citados; por exemplo, 230%, 5-25%, etc. Nesta modalidade o aditivo é usado em uma quantidade suficiente para obter uma emulsão de água e óleo substancialmente completa presente na composição.

A mistura compreendendo água e aditivo é adicionada em um óleo ou em uma gordura de origem vegetal, por exemplo óleo de colza ou canola. A razão em peso de água para óleo tipicamente pode ser variada sobre uma faixa a ainda ser útil na presente invenção, por exemplo, de cerca de 4:1 a cerca de 1:4; uma razão preferida de água para óleo é cerca de 3:1 a cerca de 1:3; mais preferivelmente cerca de 2:1 a cerca de 1:2; ainda mais preferivelmente cerca de 1:1. Misturação da combinação de água-aditivo com o óleo vegetal é continuada até ser obtida uma emulsão dos componentes substancialmente completa, ou adequada.

Número de cetano ou CN é para o combustível diesel o que o

índice de octano é para a gasolina, é geralmente reconhecido como uma medida da qualidade de combustão do combustível. Cetano é uma molécula de alcano, especificamente  $C_{16}H_{34}$ , que igniza muito facilmente sob compressão, de modo que é designada com um número de cetano de 100.

- 5 Todos os outros hidrocarbonetos em combustível diesel, bem como outros combustíveis para uso em motores diesel, incluindo biodiesel e as composições de biocombustível da presente invenção, são indexados ao cetano como um indicador de quão bem eles ignizam sob compressão. O número de cetano portanto mede quão rapidamente o combustível começa a
- 10 queimar (auto-ignizar) sob um conjunto padronizado de condições de motor diesel. Combustível diesel baseado em hidrocarboneto típico contém muitos compostos hidrocarbonetos e pode haver mais do que um composto suscetível à ignição em outros combustíveis, incluindo os combustíveis da presente invenção. Visto que cada componente pode exibir um número de cetano
- 15 diferente ou modificar o número de cetano do combustível do qual ele é um componente, o número de cetano total do combustível é um indicador da qualidade de cetano média de todos os componentes presentes. Um combustível com um número de cetano alto começa a queimar imediatamente após sua injeção no cilindro; possui um período de atraso de ignição curto.
- 20 Inversamente, um combustível com um número de cetano baixo resiste à auto-ignição e possui um período de atraso de ignição mais longo. Um motor diesel típico possui desempenho aceitável com um combustível possuindo um CN entre cerca de 45 a cerca de 50. Tipicamente, não há desempenho ou vantagem de emissão quando o CN é maior do que cerca de 50; após este
- 25 ponto, o desempenho do combustível alcança um platô. Combustível diesel hidrocarboneto vendido comercialmente é citado como estando disponível em duas faixas de CN: 40-46 para diesel regular, e 45-50 para premium. Em adição a um CN mais alto, diesel premium inclui aditivos para melhorar o CN eficaz e a lubricidade do combustível bem como detergentes para limpar os

injetores de combustível e minimizar depósitos de carbono, dispersantes de água (porque a água em combustível hidrocarboneto é considerada censurável), e outros aditivos dependendo das necessidades geográficas e sazonais. Número de cetano pode ser determinado usando testes padronizados, incluindo ASTM D613 e EN ISO 5165. A classificação de número de cetano neste teste compara o desempenho de combustível diesel em um motor padrão com aquele de uma mistura de cetano e alfa-metil-naftaleno. O número de cetano é a percentagem em volume de cetano na mistura que possui o mesmo desempenho que o do combustível sendo testado.

Combustíveis adequados tipicamente possuirão valores de CN de pelo menos cerca de 35 a cerca de 55; preferivelmente cerca de 40 a cerca de 50; mais preferivelmente cerca de 45 a cerca de 50; por exemplo pelo menos cerca de 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 ou 55. Alternativamente, o número de cetano pode ser estimado por cálculo do valor de acordo com procedimentos especificados em ASTM D976, usando a densidade do combustível e sua temperatura de destilação-de-meio, ou em ASTM D4737 usando uma equação de quatro variáveis. Quando um número de cetano estimado é determinado nesta maneira, ele é algumas vezes referido como índice de cetano para distingui-lo do valor determinado de acordo com o teste de motor, como em ASTM 613. É entendido por aqueles pessoas experientes na técnica que onde um índice de cetano é calculado, o valor é dependente das propriedades do combustível e não é afetado pelos aditivos que podem estar incluídos para melhorar o número de cetano. Claro que tais aditivos afetarão o número de cetano determinado pelo uso de um teste de motor porque a composição de combustível total afeta o valor medido naquele teste. Os valores de índice de cetano também podem ser úteis para caracterizar uma composição de combustível da presente invenção. Quando usado, um aditivo ou uma mistura de aditivos melhorador(a) do número de cetano pode estar presente em uma quantidade eficaz para melhorar o CN das composições de combustível da

presente invenção na extensão desejada; em outras palavras, em um nível adequado para a aplicação ou uso particular à(ao) qual o combustível vegetal emulsificado será posto. Em uma modalidade, a concentração do melhorador de cetano está em um nível de até cerca de 10% em peso; em outra 5 modalidade cerca de 0,05 a cerca de 10% em peso; em uma outra modalidade de cerca de 0,05 a cerca de 5% em peso; em ainda uma outra modalidade cerca de 0,05 a cerca de 1% em peso; alternativamente, cerca de 0,1 a cerca de 1% em peso.

Têm sido identificados vários compostos químicos que 10 possuem a capacidade para melhorar o número de cetano de combustível diesel. Onde necessário ou desejado atender aos requerimentos de desempenho específicos em certas aplicações, uma modalidade das composições de emulsão de água-combustível baseado em óleo vegetal da presente invenção pode opcionalmente incluir um ou mais compostos 15 possuindo a capacidade para aumentar o número de cetano. Melhoradores de cetano úteis incluem mas não são limitados a um ou mais de peróxidos, nitratos, nitritos, nitro-carbamatos, misturas dos mesmos e semelhante. Melhoradores de cetano úteis incluem mas não são limitados a nitro-propano, dinitro-propano, tetranitro-metano, 2-nitro-2-metil-1-butanol, 2-metil-2-nitro- 20 1-propanol, e semelhante. Também são incluídos ésteres de nitrato de alcoóis alifáticos ou ciclo-alifáticos substituídos ou não-substituídos que podem ser monoídricos ou poliídricos. Estes compostos incluem nitratos de alquila ou de ciclo-alquila substituídos ou não-substituídos possuindo até cerca de 10 átomos de carbono, e em uma modalidade cerca de 2 a cerca de 10 átomos de 25 carbono. O grupo alquila pode ser quer linear quer ramificado, ou uma mistura de grupos alquila lineares ou ramificados. Exemplos de tais compostos incluem, nitrato de metila, nitrato de etila, nitrato de n-propila, nitrato de isopropila, nitrato de alila, nitrato de n-butila, nitrato de isobutila, nitrato de sec-butila, nitrato de terc-butila, nitrato de n-amila, nitrato de

isoamila, nitrato de 2-amila, nitrato de 3-amila, nitrato de terc-amila, nitrato de n-hexila, nitrato de n-heptila, nitrato de n-octila, nitrato de 2-etil-hexila, nitrato de sec-octila, nitrato de n-nonila, nitrato de n-decila, nitrato de ciclo-pentila, nitrato de ciclo-hexila, nitrato de metil-ciclo-hexila, e nitrato de isopropil-ciclo-hexilal. Também são úteis os ésteres de nitrato de alcoóis alifáticos alcóxi-substituídos tais como nitrato de 2-etóxi-etila, nitrato de 2-(2-etóxi-etóxi)-etila, 1-metóxi-propil-2-nitrato, nitrato de 4-etóxi-butila, etc., bem como nitratos de diol tal como 1,6-hexametileno-dinitrato. Um melhorador de cetano útil é nitrato de 2-etil-hexila.

Peróxidos orgânicos também podem ser úteis como melhoradores de cetano nas composições de combustível aqui. Compostos geralmente úteis são peróxidos de dialquila de fórmula  $R_1OOR_2$  na qual  $R_1$  e  $R_2$  são grupos alquila iguais ou diferentes possuindo 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Compostos peróxidos melhoradores de cetano adequados devem ser solúveis na composição de combustível e termicamente estáveis em típicas temperaturas de combustível de motores de operação. Peróxidos nos quais  $R_1$  e  $R_2$  são grupos alquila terciários possuindo cerca de 4 ou cerca de 5 átomos de carbono são especialmente úteis. Exemplos de peróxidos adequados incluem peróxido de di-butila terciária, peróxido de di-amila terciária, peróxido de dietila, peróxido de di-n-propila, peróxido de di-n-butila, peróxido de metil-etila, peróxido de metil-t-butila, peróxido de etil-t-butila, peróxido de propil-t-amila, misturas dos mesmos e semelhante. Peróxidos preferidos geralmente exibem uma ou mais e preferivelmente a maioria das seguintes características: solubilidade boa no combustível, características de coeficiente de partição em água adequadas, estabilidade térmica boa e características de manuseio boas, não possuem impacto sobre a qualidade do combustível ou os componentes de sistema combustível, e possuem toxicidade baixa. Um peróxido útil é peróxido de di-butila terciária, também algumas vezes referido como peróxido de butila terciária

O biocombustível da presente invenção tipicamente possui uma densidade adequada para seu uso como um combustível em motores diesel e em outras aplicações onde combustível diesel seria de outro modo útil, incluindo em fornos, turbinas de combustão ou a gás e outro equipamento de combustão. Densidade pode ser medida de acordo com o método de teste padrão, EN ISO 3675, a 15°C e combustíveis adequados possuem uma densidade de cerca de 850 kg/m<sup>3</sup> a cerca de 950 kg/m<sup>3</sup>; preferivelmente cerca de 860 kg/m<sup>3</sup> a cerca de 910 kg/m<sup>3</sup>; por exemplo cerca de 870 kg/m<sup>3</sup> a cerca de 890 kg/m<sup>3</sup>. Alternativamente, nos Estados Unidos, a densidade de combustível diesel densidade é caracterizada pelo padrão desenvolvido pelo American Petroleum Institute, referida como gravidade API. Os valores de gravidade API típicos para combustíveis da presente invenção úteis como combustíveis para motores diesel variam de cerca de gravidade API 25 a cerca de gravidade API 40, correspondendo aos valores de gravidade específica de cerca de 0,904 a cerca de 0,825 (a 60°F ou 15,6°C); preferivelmente gravidade API de cerca de 26 a cerca de 38; mais preferivelmente gravidade API de cerca de 27 a de cerca de 37; por exemplo, gravidade API de cerca de 35, correspondendo a uma gravidade específica de cerca de 0,850. A fórmula aceita relacionando gravidade API com gravidade específica é:  $API = (141,5/Sp.Gr.) - 131,5$  (com a abreviação Sp.Gr. significando gravidade específica e na qual é determinada a 60°F ou 15,6°C, como observado acima.

Composições de biocombustível da presente invenção tipicamente possuem uma viscosidade de modo que sejam adequadas para uso como um combustível em motores diesel e em outras aplicações onde combustível diesel seria de outro modo útil, incluindo fornos e outro equipamento de aquecimento. Viscosidade pode ser medida de acordo com os métodos de teste padrão, EN ISO 3104 ou ASTM D445 (viscosidade cinemática a 40°C), na qual os valores potencialmente úteis podem ser de

cerca de 3 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 60 mm<sup>2</sup>/s; alternativamente cerca de 3,5 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 50 mm<sup>2</sup>/s; ou por exemplo cerca de 3,6 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 40 mm<sup>2</sup>/s; cerca de 3 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 40 mm<sup>2</sup>/s; cerca de 3 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 30 mm<sup>2</sup>/s; cerca de 1 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 25 mm<sup>2</sup>/s; cerca de 2 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 12 mm<sup>2</sup>/s; 5 cerca de 3 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 10 mm<sup>2</sup>/s; cerca de 4 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 8 mm<sup>2</sup>/s; cerca de 2 mm<sup>2</sup>/s a cerca de 6 mm<sup>2</sup>/s; e incluindo valores de viscosidade que, sob teste são adequados para uso na aplicação ou no ambiente de uma composição de biocombustível adequada.

Outros ingredientes opcionais adequados podem ser incluídos 10 nas composições da presente invenção desde que não afetem substancialmente adversamente o desempenho da composição e seu uso intencionado. Incluídos na categoria de tais outros ingredientes opcionais seriam, por exemplo, estabilizadores térmicos e de envelhecimento; agentes colorantes, corantes e marcadores, particularmente aqueles permitidos na 15 União Européia como descritos em EN 14214:2003-5.1; agentes para modificar o odor da mistura com o propósito de prevenir ingestão inadvertida, incluindo, por exemplo, alquidas; etc. Alternativamente, e se necessário, agentes podem ser adicionados em uma quantidade adequada, tipicamente em uma concentração baixa, que são capazes de modificar ou mascarar um odor 20 ou cheiro desagradável, se houver, do gás de exaustão após combustão. Outros aditivos e agentes de misturação convencionais para composições de combustível da presente invenção podem estar presentes. Por exemplo, os combustíveis desta invenção podem conter quantidades de tais aditivos convencionais como inibidores de ferrugem tais como anidridos e ácidos 25 succínicos alquilados, inibidores de formação de goma, desativadores de metal, lubrificantes de cilindro superior, modificadores de fricção, detergentes, antioxidantes, estabilizadores térmicos, agentes bacteriostáticos, microbiocidas, fungicidas e semelhante. Tais aditivos convencionais podem estar presentes na composição de combustível em concentrações de até cerca

de 1% em peso baseado no peso total da emulsão de água-combustível de óleo vegetal; por exemplo cerca de 0,01% em peso a cerca de 1% em peso.

A prática da presente invenção, incluindo in particular a composição de aditivo descrita acima, resulta na preparação de uma  
5 composição de combustível baseada em óleos ou gorduras vegetais ou animais e água em uma emulsão que é estável por um tempo prolongado e sobre uma faixa ampla de temperaturas, por exemplo cerca de -10°C a cerca de +50°C. Ademais, em um teste conduzido a -25°C, uma composição da presente invenção, por exemplo composições mostradas em Exemplos 1 e 2,  
10 incluindo tiner de tinta e 30 gramas de cetil-álcool, não exibiram qualquer evidência de congelamento, turvação ou separação de fases. O combustível produzido de acordo com as composições e os métodos da presente invenção pode ser usado sem modificação nos tanques e/ou sistemas de tubulação dos motores e queimadores em uso comum. Assim outra vantagem da presente  
15 invenção é que ela permite o retorno em qualquer momento para o uso de combustíveis tradicionais sem modificação dos sistemas nos quais o combustível é utilizado.

Outras vantagens podem ser realizadas com certos métodos e composições preferidos da presente invenção, incluindo:

20 (a) Custos de manufatura e de produto são baixos e competitivos com outros combustíveis, particularmente devido à presença de água na composição;

(b) As presentes composições não exibem o poder de solvente alto de metil-ésteres que estão presentes em biodiesel tradicional, que podem  
25 causar problemas com materiais poliméricos presentes nos sistemas de armazenagem, queimadores e motores, incluindo revestimentos, anéis de êmbolo e vedações;

(c) O combustível da presente invenção não deixa depósitos nos tanques de armazenagem e nas linhas de combustível, reduzindo assim a

necessidade de manutenção freqüente;

(d) O combustível da invenção é renovável porque é baseado em produtos vegetais e animais que podem ser regularmente substituídos. Ademais, não apenas é a fonte de energia renovável, mas a quantidade de dióxido de carbono emitida durante a combustão corresponde muito proximamente à quantidade de dióxido de carbono usada pelas plantas na geração de matéria vegetal que é a fonte dos óleos ou das gorduras. Isto, claro, não pode ocorrer no caso de combustíveis baseados em petróleo;

(e) Emissão de óxidos de nitrogênio, particularmente de poluentes indesejáveis, é reduzida com respeito aos combustíveis baseados em biodiesel tradicional, especialmente em vista da mistura de água e aditivo. Em um teste usando um motor diesel operando a 1.500 rpm, biodiesel tradicional produziu 196 mg/Nm<sup>3</sup>, enquanto que uma composição da presente invenção sob as mesmas condições resultou em 160 mg/Nm<sup>3</sup>, redução maior do que 18% (onde Nm<sup>3</sup> refere-se a metros cúbicos "normais", definidos como volume na temperatura T = 20,0°C (68°F), e pressão P = 1,01 bar (101 kPa);

(f) Hidrocarbonetos incombustíveis produzidos durante a combustão de uma composição de combustível da presente invenção são menos do que aqueles produzidos por combustíveis baseados em biodiesel tradicional e acredita-se que emissões de CO são tipicamente cerca de 15%-20% menores. Em um teste de uma composição de combustível similar àquela mostrada em Exemplo 1 (incluindo 30 gramas de cetil-álcool, mas sem solvente de tinta) em um motor diesel operando a 1.500 rpm, foi observada redução de emissões de CO de 37% em peso (838 versus 1.248 mg/Nm<sup>3</sup>;

(g) A composição química e o tamanho médio da matéria particulada resultante da combustão de combustíveis baseados em biodiesel tradicional e dos combustíveis da presente invenção são sujeitos à variabilidade. Teste limitado para fumaça tem sido conduzido usando a Escala de Bacharach (valores de 0 a 9, com 0 indicando o nível mais baixo) e

empregando o instrumento de teste Zambelli Emicont 50 e um tubo de exaustão de 3 metros de comprimento conectado em um motor diesel (a escala de Bacharach também pode ser referida ao método de teste ASTM D 2156 que mede a densidade de fumaça em gases de combustão da queima de combustíveis de aquecimento de destilado de petróleo). Um valor comparativo de 6 foi observado usando uma composição de combustível da presente invenção como descrito no subparágrafo (f) acima. A matéria particulada gerada durante a combustão de combustíveis baseados em biodiesel tradicional é considerada para servir como uma função útil pela absorção de alguns dos compostos aromáticos poluentes e indesejáveis produzidos durante a combustão daquele combustível, acredita-se que o combustível da presente invenção produz em primeiro lugar muito pouco de tais compostos aromáticos. Além disso, tem sido verificado que a matéria particulada durante a combustão do combustível da presente invenção é até cerca de 70% menor do que aquela produzida pelos combustíveis baseados em petróleo e é, em média, maior do que aquelas produzida por tais combustíveis baseados em petróleo. Adicionalmente, é geralmente crido que partículas maiores são menos perigosas porque são menos propensas a serem permanentemente retidas nos pulmões do que as partículas menores.

Particulados, medidos de acordo com UNICHIM 494 (Association for Unification in the Field of the Chemical Industry, uma organização determinadora de padrões na Itália) resultou em  $0,16 \text{ mg/Nm}^3$ , bem abaixo dos níveis observados com gasóleo ( $0,30 \text{ mg/Nm}^3$ ) e biodiesel ( $0,24 \text{ mg/Nm}^3$ ).

(h) Emissão de  $\text{SO}_2$  não constitui um problema para os combustíveis da presente invenção porque não há enxofre presente no óleo ou na gordura vegetal e a quantidade e o tipo dos outros componentes presentes podem ser controladas com o propósito de limitar, reduzir ou eliminar a presença de enxofre (bem como de nitrogênio).

(j) Tem sido observado que as composições de biocombustível da presente invenção exibem características antimicrobianas, antibacterianas e antifúngicas, especialmente as composições compreendendo óleo de rícino hidrogenado e/ou cetil-álcool bem como etanol. Três testes diferentes foram realizados, cada um contra bactérias, esporos e bolor/fungos, para confirmar esta atividade do combustível formulado novo de Exemplo 1, contendo 30 gramas de óleo de rícino hidrogenado e 500 gramas de solvente de tinta e Exemplo 2, contendo 25 gramas de cetil-álcool. As composições de biocombustível exibiram resultados bem sucedidos nos seguintes testes:

Teste para atividade contra esporos: Desinfecção bem sucedida de acordo com o British Standard (BS EN 1276) ocorre quando há uma redução de cinco log no número de células dentro de 5 minutos, significando que o número de esporos tem que ser pelo menos de 95% em um período de tempo designado. Baseado nisto, a composição de biocombustível foi testada contra germes (esporos) de seguintes cepas: *Mycobacterium smegmatis* e *Bacillus Stearothermophilus*.

Teste para atividade contra fungos: Os testes contra bolor e fungos seguiram as orientações do European Standard 1275 que requer um mínimo de uma redução de quatro log no número de células dentro de cinco minutos. A cepa usada foi *Candida albicans*, cepa de número ATCC de 10231.

Composições de biocombustível feitas de acordo com os métodos e os componentes previamente descritos incluem aqueles úteis, por exemplo, em motores diesel de geração nova de multi-jato bem como em motores diesel tradicionais. Tais composições podem compreender por exemplo, cerca de 25 a cerca de 30% em peso de água, cerca de 40 a cerca de 60% em peso óleo vegetal e cerca de 15 a cerca de 30% em peso de aditivo.

Os seguintes aspectos da invenção representam possíveis modalidades alternativas:

1. Uma mistura de combustível preparada a partir dos seguintes componentes:

(A) 1500 partes de óleo ou gordura vegetal; e

(B) 900 partes de água; e

(C) 400 partes de etanol 90% em peso desnaturado (teor alcoólico 180); e,

5 (D) 30 partes de pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo de (1) óleo de rícino hidrogenado; (2) cetil-álcool; e (3) uma mistura de (1) e (2).

2. A mistura de combustível de aspecto 1 adicionalmente compreendendo 500 partes de solvente de tinta inodoro.

10 3. Uma mistura de combustível preparada a partir dos seguintes componentes:

(A) 1.500 partes de óleo ou gordura vegetal; e

(B) 900 partes de água; e

(C) 400 partes de etanol 90% em peso desnaturado (teor alcoólico 180); e,

15 (D) 30 partes de pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo de (1) óleo de rícino hidrogenado; (2) cetil-álcool; e (3) uma mistura de (1) e (2) de acordo com o seguinte método: (I) componentes (C) e (D) são misturados um com o outro para formar um aditivo; (II) o aditivo é misturado com componente (B) para formar uma mistura (II); (III) mistura (II) é adicionada com misturação concorrente, em uma vazão adequada em  
20 (A) com o objetivo de produzir uma mistura substancialmente emulsificada.

4. Um aditivo de combustível compreendendo uma mistura de: (A) 400 partes de etanol 90% em peso desnaturado (teor alcoólico 180); e, (B) 30 partes de pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo de (1) óleo de rícino hidrogenado; (2) cetil-álcool; e (3) uma mistura de (1) e (2).

25 Os seguintes exemplos são proporcionados como ilustrações específicas de modalidades da invenção reivindicada. Deve ser entendido, contudo, que a invenção não é limitada aos detalhes específicos descritos nos exemplos. Todas as partes e percentagens nos exemplos, bem como no relatório descritivo, são em peso a não ser que seja especificado de outra

maneira. Ademais, qualquer faixa de números citada no relatório descritivo e nas reivindicações, tal como representando um conjunto particular de propriedades, unidades de medida, condições, estados físicos ou percentagens, é intencionada para literalmente incorporar expressivamente aqui como

5 referência ou diferentemente, qualquer número caindo dentro de tal faixa, incluindo qualquer subconjunto de números dentro de qualquer faixa assim mencionada. Por exemplo, sempre que uma faixa numérica com um limite inferior,  $R_L$ , e um limite superior  $R_U$ , é descrita, qualquer número  $R$  caindo dentro da faixa é especificamente descrito. Em particular, os seguintes

10 números  $R$  dentro da faixa são especificamente descritos:  $R = R_L + k (R_U - R_L)$ , onde  $k$  é uma variável variando de 1% a 100% com um incremento de 1%, e.g.,  $k$  é 1%, 2%, 3%, 4%, 5%.... 50%, 51%, 52%.... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, ou 100%. Além disso, qualquer faixa numérica representada por quaisquer dois valores de  $R$ , como calculada acima também é especificamente

15 descrita.

Para propósitos da presente invenção, a não ser que seja definido de outra maneira com respeito a uma propriedade, característica ou variável específica, o termo "substancialmente" como aplicado a quaisquer critérios, tais como uma propriedade, característica ou variável, significa que

20 atende aos critérios enunciados em tal medição de tal modo que uma pessoa experiente na técnica entenderia que o benefício a ser alcançado, ou o valor de propriedade ou condição desejado é satisfeito.

Em todo o relatório descritivo, incluindo as reivindicações, a palavra "compreender" e variações da palavra, tais como "compreendendo",

25 "compreende", "compreendem", bem como "possuir", "possuindo", "possui", "possuem", "incluir", "inclui", "incluindo", "incluem", e suas variações, significa que as etapas, elementos ou materiais nomeados à(aos) qual(quais) se refere são essenciais, mas outras etapas, elementos ou materiais podem ser adicionados e ainda formarem um construto dentro do escopo de acordo com

a reivindicação ou da descrição. Quando citado na descrição da invenção e em uma reivindicação, significa que a invenção e o que é reivindicado é considerado ser o que segue e potencialmente mais. Estes termos, particularmente quando aplicados às reivindicações, são inclusivos ou de extremidade aberta e não excluem elementos ou etapas de método não citados, adicionais.

Como usado em todo o relatório descritivo, incluindo as modalidades descritas, as formas no singular de "um", "uma", "o" e "a" incluem as referências no plural a não ser que o contexto dite claramente o contrário. Assim, por exemplo, referência a "um tensoativo" inclui um único tensoativo bem como dois ou mais tensoativos diferentes em combinação, referência a "um óleo ou uma gordura vegetal" inclui misturas de dois(duas) ou mais óleos ou gorduras vegetais bem como um único óleo ou uma única gordura vegetal, e semelhante.

O termo "cerca de" inclui valores maiores e menores do que aqueles especificamente citados desde que o valor da propriedade ou condição relevante facilite razoavelmente o alcance do(s) objetivo(s) tecnológico(s) da presente invenção como descrita em detalhe no relatório descritivo e nas reivindicações. Mais especificamente, o termo "cerca de" quando usado como um modificador para, ou conjuntamente com, uma variável, é intencionado para transmitir que os números e as faixas aqui descritos são flexíveis e que a prática da presente invenção por aqueles pessoas experientes na técnica usando, por exemplo, concentrações, quantidades, conteúdos, números de carbono, temperaturas, propriedades tais como densidade, pureza, etc., que estão fora de uma faixa enunciada ou são diferentes de um valor único, alcançarão o resultado desejado, a saber, uma composição de aditivo de biocombustível ou uma mistura ou composição de combustível compreendendo um tal aditivo.

## EXEMPLOS

### Exemplo 1. Diesel de injeção de pressão alta de geração nova

Uma mistura de combustível é preparada a partir dos seguintes componentes: 1.500 gramas óleo ou gordura vegetal; e 900 gramas água (e.g., água de torneira); e 400 gramas etanol 90° desnaturado (teor alcoólico 180); e, (a) 30 gramas de óleo de rícino (óleo de *Ricinus communis*) hidrogenado; alternativamente, uma mistura usando (b) 30 gramas de cetanol (cetil-álcool) é preparada; e (c) uma outra mistura alternativa usando (a) + (b) juntos (30 gramas total) é também preparada; e opcionalmente, 500 gramas de solvente de tinta inodoro também são incluídos em uma ou mais das misturas descritas acima.

A mistura é adequada para uso com um motor diesel de injeção de pressão alta de geração nova. Baseado nos custos de matéria-prima corrente é estimado que a composição acima custa cerca de 204 €/1.000L (cerca de \$0,25/L em taxas de câmbio correntes). É esperado que o custo para a produção da composição em uma escala comercial será mais baixo. Para propósitos de consumo, o custo de matéria-prima de combustível de biodiesel comercial é cerca de 492 €/1.000L (cerca de \$0,59/L em taxas de câmbio correntes).

### Exemplo 2. Diesel de injeção de pressão baixa do tipo trator tradicional

Uma mistura de combustível é preparada a partir dos seguintes componentes:

1.100 gramas óleo vegetal; e

500 gramas água; e

250 gramas etil-álcool (teor alcoólico 180); e

25 gramas óleo de rícino hidrogenado; ou cetanol (cetil-álcool);

ou mistura de óleo de rícino e cetanol; e

25 gramas de tiner de tinta.

A mistura é adequada para uso com um motor diesel de

injeção de pressão baixa do tipo trator tradicional. Baseado nos custos de matéria-prima corrente é estimado que a composição acima custa cerca de 243 €/1.000L (cerca de \$0,29/L em taxas de câmbio correntes). é esperado que o custo para a produção da composição em uma escala comercial será mais baixo.

### Exemplo 3. Diesel de injeção de pressão baixa do tipo trator tradicional modificado

Uma mistura de combustível é preparada a partir dos seguintes componentes:

- 10                    1.100 gramas de óleo vegetal;
- 900 gramas de água;
- 250 gramas de etil-álcool (teor alcoólico 180);
- 25 gramas (a) de óleo de rícino hidrogenado; ou (b) de cetanol
- ou uma mistura de (a) e (b);
- 15                    300 gramas de tiner de tinta inodoro.

A mistura é adequada para uso com um motor diesel de injeção de pressão baixa do tipo trator tradicional modificado.

### Exemplo 4. Combustível para uso em queimadores de óleo

Uma mistura de combustível é preparada a partir dos seguintes componentes:

- 20                    900 gramas de óleo;
- 500 gramas de água;
- 25 gramas de (a) óleo de rícino; ou de (b) cetanol; ou de (c)
- uma mistura de (a) e (b);
- 25                    250 gramas de etil-álcool.

A mistura é adequada para uso em queimadores de óleo.

### Exemplo 5. Combustível para uso em queimadores de óleo modificados

Uma mistura de combustível é preparada a partir dos seguintes componentes:

1.100 gramas de óleo;

900 gramas de água;

375 gramas de etil-álcool;

30 gramas de (a) óleo de rícino hidrogenado; ou de (b) cetanol.

5 A mistura é adequada para uso em queimadores de óleo modificados.

#### Exemplo 6.

Misturas de combustível da presente invenção foram preparadas como segue: a água e o etanol foram misturados um com o outro.

10 O óleo vegetal foi adicionado lentamente na mistura de álcool-água com agitação e finalmente o emulsificador ou tensoativo foi adicionado na mistura contendo o óleo. Para a composição na qual foi usado um melhorador de cetano, este componente foi adicionado na mistura no final. Todas as misturas foram preparadas a cerca de a temperatura ambiente ou local, 22°C. Misturas

15 correspondentes têm sido preparadas usando equipamento de misturação ultra-sônica, cujo equipamento é particularmente vantajoso para preparar emulsões estáveis possuindo um tamanho de partícula pequeno, por exemplo menor do que cerca de 5 micrômetros em média (sistema homogeneizador ultra-sônico "Sonolator", Sonic Corp., Conn.). As composições aqui descritas

20 são adequadas para preparar tais emulsões, também referidas aqui como microemulsões. As microemulsões também puderam ser preparadas a 22°C e em pressões de cerca de 3.447 kPa a cerca de 10.342 kPa, embora pressões tão altas quanto 34.474 kPa também produziram microemulsões estáveis. As quantidades e os componentes de combustível são mostrados na seguinte

25 tabela:

| Mistura de combustível | Óleo vegetal**       | Água               | Etanol             | Emulsificador #         | Aditivo de Cetano * |
|------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|
| Biocombustível 1       | 1.200 g<br>72,95 %/p | 335 g<br>20,36 %/p | 105 g<br>6,38 %/p  | HCO: 5 g<br>0,31 %/p    |                     |
| Biocombustível 2       | 1.200g<br>80,53 %/p  | 225g<br>15,11 %/p  | 53 g<br>3,56 %/p   | HCO: 5 g<br>0,33 %/p    | 7 g<br>0,47 %/p     |
| Biocombustível 3       | 900 g<br>59,40 %/p   | 350 g<br>23,10 %/p | 250 g<br>16,50 %/p | Tween: 15 g<br>1,00 %/p |                     |

\*\* Óleo de feijão-soja refinado

# HCO=óleo de rícino hidrogenado, 98% puro; Tween 80

\* nitrato de 2-etil-hexila

5 As misturas acima foram testadas para várias propriedades e características de desempenho sob condições de teste diferentes e usando vários combustíveis padrão para comparação.

Especificamente, Biocombustível 3 foi testado em um queimador estacionário e seu desempenho foi comparado com gás-óleo, biodiesel e óleo combustível BTZ e mistura de emulsão aquosa. Descrições e  
10 propriedades dos combustíveis de referência podem ser encontradas em um relatório publicado intitulado, "Sperimentazione Combustibili Analisi comparativa di combustibili per use civile" (Experimentação de Combustível. Análises comparativas de combustíveis para uso civil) 5 de Dezembro de 2005, de Stazione Sperimentale per i Combustibili (SSC) e Consorzio  
15 Ingengneria per l'Ambiente e lo Sviluppo Sostenibile (IPASS); e relatado em <http://www.ssc.it/>, aqui incorporado como referência. Biocombustível 3 foi testado usando uma instalação térmica experimental consistindo de uma caldeira de chama reversa Ravasio Model TRM 150 com uma capacidade térmica nominal de 175 kW e um queimador Elco Kiockner Model EK 3.50  
20 S-Z para óleo combustível. Calor gerado é descarregado para um trocador de calor para medição do desempenho e os gases de exaustão são também analisados para emissões. As seguintes condições foram usadas: temperatura do tanque de combustível de cerca de 16°C; temperatura de aquecimento do queimador de cerca de 60°C; pressão de atomização, 2.800 kPa; alimentação  
25 de combustível, 23 kg/h; potência térmica, 160 kW; oxigênio em excesso em exaustão, 6%. Óleo combustível BTZ foi misturado com água a 13% em peso e foi misturado com biodiesel (mistura padrão de metil-ésteres de ácido graxo) a 20% em peso. Os resultados de teste são relatados em seguinte tabela.

### Resultados de teste

| Combustível                           | BTZ   | BTZ+Água | BTZ+Biodiesel | Biocombustível 3 |
|---------------------------------------|-------|----------|---------------|------------------|
| Testes*                               |       |          |               |                  |
| PM, mg/Nm <sup>3</sup>                | 21,1  | 10,0     | 11,1          | 13,4             |
| PM10, mg/Nm <sup>3</sup>              | 20,9  | 10,0     | 11,1          | 10,8             |
| NO <sub>x</sub> , mg/A/m <sup>3</sup> | 560,4 | 469,3    | 543,7         | 122              |
| CO, mg/Nm <sup>3</sup>                | 10,7  | 37,7     | 10,5          | 138              |
| UHC, mg/Nm <sup>3</sup>               | <0,4  | 0,9      | <0,4          | 17,5             |
| Orgânicos                             |       |          | 2             |                  |
| Formaldeído, µg/Nm <sup>3</sup>       | 20    | 10       | 30            | 6,44             |
| Acetaldeído, µg/Nm <sup>3</sup>       | 20    | 60       | -             | 1,93             |
| Propionaldeído, µg/Nm <sup>3</sup>    | -     | -        | -             | 0,41             |
| Rendimento de combustão, %            | 93,4  | 94,4     | 92,8          | 92               |

\* Abreviações e testes: PM=matéria particulada total, UNI 13284-1; PM10=particulados finos, <10µM, EPA 201A; NO<sub>x</sub>, óxidos de nitrogênio, UNI 10878; CO, monóxido de carbono, UNI 9969; UHC=hidrocarbonetos não queimados, UNI EN 12619; Orgânicos, SSC método de teste; rendimento de combustão ou rendimento de energia, UNI 10389.

Em outro laboratório testes de Biocombustível 3 exibiram um ponto de fluidez excelente de -42°C (medido de acordo com ISO 3016-94) bem como valores de viscosidade e de capacidade de aquecimento menores (ASTM D 240-02) típicos da classe de óleos combustíveis. Como mostrado acima, Biocombustível 3 também resultou em emissões de NO<sub>x</sub> baixas e em outras emissões baixas. Também foi observado que Biocombustível 3 exibiu uma chama amarela intensa, estável, regular no queimador. Um aumento na densidade do combustível recirculado foi observado, cuja resposta pode provavelmente ser mitigada por outras melhorias no tamanho de partícula de emulsão bem como por ajustes na composição, de acordo com os métodos descritos acima.

Características de capacidade calorífica e temperatura baixa de Biocombustível 2 e Biocombustível 3 foram medidas usando análise termogravimétrica padrão (TGA) e a técnica nova de calorimetria de varredura diferencial modulada (MTDSC). Para TGA uma velocidade de aquecimento de 10°C/min é usada até 100°C, após a qual a amostra é

aquecida isotermicamente por uma hora e então a mesma velocidade de aquecimento é continuada até 1.000°C, após a qual a amostra é totalmente degradada. MTDSC sobrepõe uma onda de aquecimento sinusoidal ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , período de 60 s) sobre a rampa normalmente linear ( $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ ); intervalo de temperatura  $-20^\circ\text{C}$  a  $+250^\circ\text{C}$  em uma atmosfera inerte de nitrogênio. Os testes de aquecimento refletiram a estabilidade do(s) emulsificador(es) porque os solventes e a água são evaporados a  $100^\circ\text{C}$ . O teste de laboratório mostrou que Biocombustível 1 foi estável até  $200^\circ\text{C}$  enquanto que Biocombustível 2 foi estável até cerca de  $165^\circ\text{C}$ . Capacidade calorífica ( $\text{J/g}^\circ\text{C}$ ) foi cerca de 1,6 para Biocombustível 1 e cerca de 1,8 para Biocombustível 2, similar àquela de gás-óleo. Ademais, ambos Biocombustível 1 e Biocombustível 2 não exibiram efeitos térmicos ou congelamento a  $-20^\circ\text{C}$ .

Outro teste foi conduzido no "Centro Universitario di Ricerca per lo Sviluppo sostenibile" próximo de Roma, Itália (Centro Universitário para Pesquisa e Desenvolvimento Sustentável, CIRPS). Biocombustível 1 e Biocombustível 2 foram testados e comparados com combustível diesel tradicional para desempenho de potência e emissões usando dois motores de automóvel diferentes, Fiat Multipla 1.9 jtd (*common rail engine*) e Fiat Punto 1.7 td (motor aspirado, também chamado Fiat Punto TD 70 ELX). Testes de potência foram realizados usando um dinamômetro, Cartec LPS 2510, com os seguintes resultados:

| Teste | Tipo de combustível | Veículo  | Potência (kW) | Torque (Nm) |
|-------|---------------------|----------|---------------|-------------|
| 1     | Diesel              | Multipla | 84,3          | 215         |
| 2     | Biocombustível 1    | "        | 71,7          | 160         |
| 3     | Biocombustível 2    | "        | 81,5          | 209         |
| 4     | Diesel              | Punto    | 47,7          | 123         |
| 5     | Biocombustível 1    | "        | 42,5          | 117         |
| 6     | Biocombustível 2    | "        | 11            | 127         |

Comparado com diesel tradicional, no Fiat Multipla a potência diminuiu cerca de 3% com Biocombustível 1 e cerca de 15% com Biocombustível 2. No Fiat Punto, a potência diminuiu cerca de 4% com Biocombustível 2 e cerca de 11% com Biocombustível 1 comparado com

diesel tradicional. Contudo, também tem sido relatado que quando biodiesel tradicional é comparado com diesel tradicional a potência diminui cerca de 11%. (Energy Information Administration, [www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/biodiesel](http://www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/biodiesel)).

5 Testes de emissões foram conduzidos com Biocombustível 2 usando os mesmos veículos de acordo com os vários padrões e critérios de métodos UNICHIM 422, 467 e 494; regulação UNI 10169; e DM 25/08/00 para medições de óxido de nitrogênio e enxofre. Os resultados de teste são resumidos em seguinte tabela:

| Auto/Combustível | Temp.<br>°C | O <sub>2</sub><br>% | CO<br>ppm | SO <sub>x</sub><br>ppm | NO <sub>x</sub><br>ppm | Carbono Disperso<br>Total mg/Nm <sup>3</sup> | Escala de<br>Bacharach de<br>Índice de Fumaça * |
|------------------|-------------|---------------------|-----------|------------------------|------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Fiat Multipla    |             |                     |           |                        |                        |                                              |                                                 |
| Diesel           | 62          | 20,6                | 147       | 51,1                   | 35                     | 160,3                                        | 6                                               |
| Biocombustível 2 | 62,5        | 20,6                | 123       | <1                     | 1                      | 105,7                                        | 4                                               |
| Fiat Punto       |             |                     |           |                        |                        |                                              |                                                 |
| Diesel           | 57          | 18,4                | 330       | 57                     | 36                     | 157                                          | 6                                               |
| Biocombustível 2 | 54,3        | 18,4                | 313       | <1                     | 33                     | 117                                          | 4                                               |

10 \* Valores menores indicam desempenho melhor

Os resultados destes testes indicam desempenho muito bom para Biocombustível 2 comparado com combustível diesel tradicional.

### Exemplo 7

15 Uma composição da presente invenção, referida como uma composição de biocombustível, possuindo componentes que proporcionaram uma composição particularmente útil em fornos ou queimadores estacionários; por exemplo, queimadores usados para gerar calor e energia. Os componentes são mostrados na seguinte tabela:

| Componentes de<br>Biocombustível 7A | Quantidade,<br>gramas | Quantidade,<br>% peso | Faixa Útil, % peso |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| Óleo vegetal                        | 900                   | 63.649                | 55-70              |
| Água                                | 300                   | 21.216                | 15-30              |
| Etil-álcool, 95%                    | 200                   | 14.144                | 5-20               |
| Emulsificador*                      | 14                    | 0.990                 | 0,1-5              |
| Total                               | 1414                  | 100,000               | 100,000            |

\* Monooleato de polioxietileno(20) sorbitano (Tween 80)

20 A composição representada por Biocombustível 7A foi avaliada em vários testes de combustível padrão. Os testes e resultados são

resumidos na seguinte tabela:

| Teste                                 | Método         | Resultado               |
|---------------------------------------|----------------|-------------------------|
| Gravidade API @ 15,6°C                | ASTM D4052     | 21,04 Graus API         |
| Enxofre                               | ASTM D4294     | 0,0206% em peso         |
| Ponto de vaporização instantânea      | ASTM D93A      | 22,2°C                  |
| Sedimento & Água                      | ASTM D1796     | 0,05% vol               |
| Viscosidade, Cinemática @37,8°C       | ASTM D445      | 22,93mm <sup>2</sup> /s |
| Resíduo de carbono 10% fundo          | ASTM D4530     | <0,05% em peso          |
| Cinza Sulfatada                       | ASTM D874      | <0,001% em peso         |
| Hidrogênio                            | ASTM D5291     | 12,27% em peso          |
| Corrosão de Cobre                     | ASTM D130      | Classificação 1a        |
| Acidez Total                          | ASTM D664      | 0,040 mg KOH/g          |
| Estabilidade (BS&W)                   | ASTM D96       | <0,1%                   |
| Gravidade específica @ 15,6°C /15,6°C | AOCS Cc 10a-25 | 0,9341                  |
| Calorimetria de bomba                 | ASTM D240      | 27.679,4 kJ/kg          |
| Fósforo                               | ASTM D1091     | 3,4 ppm                 |
| Enxofre                               | ASTM D129      | 18 ppm                  |
| Ponto de Névoa (ponto de gel)         | EN ISO 6245    | -33,3°C                 |
| Potássio                              | EPA 258.1      | <0,1 ppm                |
| Sódio                                 | EPA 273.1      | <0,1 ppm                |
| Cálcio                                | EPA 215.1      | 3.6 ppm                 |
| MJ/m <sup>3</sup> *                   |                | 25.806                  |

\* Calculado dos dados de densidade e de calorimetria de bomba

Outra composição de biocombustível particularmente útil em veículos, por exemplo, carros, caminhões, equipamento de fazenda, etc., preferivelmente possuindo motores diesel ou motores adequados para queima de combustíveis diesel ou seus equivalentes, também foi preparada de acordo com a seguinte fórmula:

| Componentes de Biocombustível 7B | Quantidade, gramas | Quantidade, % peso | Faixa Útil |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|------------|
| Óleo vegetal                     | 1200               | 80,53              | 75-85%     |
| Água                             | 225                | 15.11              | 5-20%      |
| Etil-álcool, 95%                 | 53                 | 3.56               | 1-5%       |
| Emulsificador*                   | 5                  | 0.33               | 0,1-5      |
| Melhorador de cetano**           | 7                  | 0.47               | 0,1-1%     |
| Total                            | 1490               | 100,00             | 100,00     |

\* mistura: 50% em peso monooleato de polioxietileno(20) sorbitano (Tween 80) + 50% em peso de monolaurato de sorbitano (Span 20)\*\* nitrato de 2-etil-hexila

### Exemplo 8

Uma outra composição de biocombustível da presente invenção foi preparada como segue: a água e o propileno-glicol foram

primeiro misturados um com o outro. Quantidades pequenas do óleo vegetal foram então adicionadas na mistura de álcool-água com agitação após cada adição e finalmente o emulsificador ou tensoativo foi adicionado na mistura contendo o óleo. A mistura foi preparada na temperatura ambiente, 22°C.

- 5 Alternativamente a mistura foi preparada usando equipamento de mistura ultra-sônica também como descrito acima. Contudo, usando tal equipamento foi possível adicionar todos os ingredientes simultaneamente e ainda obter uma emulsão estável, uma microemulsão, possuindo um tamanho de partícula, por exemplo menor do que cerca de 5 micrômetros em média.
- 10 Como acima, a microemulsão também pôde ser preparada a 22°C e em pressões de cerca de 3.447 kPa a cerca de 10.342 kPa, bem como em pressões tão altas quanto 34.474 kPa. A composição de combustível deste exemplo utilizou componentes resultando em uma composição particularmente útil em
- 15 comparada com composições identificadas acima, incluindo mas não limitado aos usos tais como motores diesel para veículos e queimadores. Os componentes do combustível são mostrados na seguinte tabela:

| <b>Componentes<br/>Biocombustível 8</b> | <b>Quantidade, % peso</b> | <b>Faixa Útil, % peso</b> |
|-----------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Óleo vegetal                            | 66                        | 55-75                     |
| Água                                    | 23.5                      | 15-30                     |
| Propileno-glicol                        | 9.5                       | 5-20                      |
| Emulsificador*                          | 1                         | 0,1-5                     |
| Total                                   | ,100.000                  | 100.000                   |

\* Monooleato de polioxietileno(20) sorbitano (Tween 80)

- 20 A composição representada pelo Biocombustível 8 foi avaliada em vários testes padrão de combustível. Os testes e resultados são resumidos na seguinte tabela:

| <b>Teste</b>                     | <b>Método</b> | <b>Resultado</b> | <b>Unidades</b>    |
|----------------------------------|---------------|------------------|--------------------|
| Gravidade API @ 15,6°C           | ASTM D4052    | 15,7             | Grau API           |
| Enxofre                          | ASTM D4294    | 0,0202           | % peso             |
| Ponto de vaporização instantânea | ASTM D93 A    | 75,0-96,1        | °C                 |
| Sedimento & Água                 | ASTM D 1796   | 1-4              | % vol.             |
| Viscosidade, Cinemática @ 37,8°C | ASTM D445     | 11-52,4          | mm <sup>2</sup> /s |
| Resíduo de Carbono 10% fundo     | ASTM D4530    | <0,05            | % peso             |
| Cinza Sulfatada                  | ASTM D 874    | <0,001           | % peso             |

|                   |             |       |               |
|-------------------|-------------|-------|---------------|
| Hidrogênio        | ASTM D 5291 | 12,23 | % peso        |
| Corrosão de Cobre | ASTM D130   | 1a    | Classificação |
| Acidez Total      | ASTM D664   | 0,039 | mg KOH/g      |

Claramente, o ponto de vaporização instantânea de Biocombustível 8 é significativamente mais alto do que aquele do Biocombustível 7A. Ademais, misturas de até 25% em peso de Biocombustível 8 com combustível diesel tradicional, combustível biodiesel e etanol podem ser preparadas e as duas misturas de combustível podem ser prontamente dispersas uma na outra e são estáveis, em outras palavras não se separam em fases diferentes.

#### Exemplo 9

Em outro experimento, adição de 0,5% em peso de um melhorador de cetano, nitrato de 2-etil-hexila, na composição de Biocombustível 8 produziu uma composição de biocombustível estável dentro do escopo da invenção e exibindo um número de cetano aumentado.

#### Exemplo 10

Formulações adicionais foram preparadas e testadas para avaliar a estabilidade de composições de emulsão baseada em óleo vegetal.

As formulações são mostradas em tabela abaixo:

| <b>Exemplo 10-Componente,% em peso</b>        | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> |
|-----------------------------------------------|----------|----------|----------|
| Óleo vegetal                                  | 75,9     | 80       | 80       |
| Água                                          | 18,5     | 4        | 4        |
| Etil-álcool (95%)                             | 4,5      | 14       | 14       |
| Emulsificador(es)*                            | 0,6      | 1        | 0,5+0,5  |
| Melhorador de cetano**                        | 0,5      | 1        | 1        |
| Total                                         | 100,0    | 100,0    | 100,0    |
| Estabilidade da Emulsão % em peso, (ASTM D96) | <0,1     | 5        | zero     |

\* 10-1 e 10-2: Monooleato de polioxietileno(20) sorbitano (Tween 80); 10-3: mistura de Tween 80 e monooleato de sorbitano (Span 80)\*\* nitrato de 2-etil-hexila

Baseado na quantidade de sedimento que pôde ser separada, Exemplo 10-1 na tabela acima é caracterizado como um combustível de emulsão de estável enquanto que o Exemplo 10-2 é considerado instável. Contudo, pela utilização de uma mistura de emulsificadores com um HLB

eficaz de 9,6  $((0,5 \times 14,9) + (0,5 \times 4,3))$  foi possível modificar as propriedades da composição suficientemente de modo que pôde ser obtido um combustível emulsificado estável.

Embora a invenção aqui tenha sido descrita com referência às modalidades particulares, é para ser entendido que estas modalidades são meramente ilustrativas dos princípios e das aplicações da presente invenção. Portanto é para ser entendido que numerosas modificações podem ser feitas nas modalidades ilustrativas e outros arranjos podem ser previstos sem se desviarem do espírito e do escopo da presente invenção como definidos pelas reivindicações anexadas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de biocombustível, caracterizada pelo fato de compreender uma emulsão aquosa possuindo:

(A) uma fase contínua compreendendo cerca de 50% em peso a cerca de 95% em peso de pelo menos um óleo líquido de origem vegetal ou animal ou misturas dos mesmos;

(B) uma fase dispersa contendo água compreendendo cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso de água;

(C) cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso de a composto orgânico contendo hidroxila selecionado do grupo consistindo de alcoóis monoídricos, diídricos, triídricos e poliídricos, desde que quando um álcool monoídrico está presente também está presente pelo menos um de terc-butil-álcool, pelo menos um C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenoglicol ou uma mistura de ambos;

(D) cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso de pelo menos um emulsificador;

em que a fase dispersa compreende gotículas contendo água possuindo um tamanho de partícula médio de menor do que cerca de 20 micrômetros e na qual todas as quantidades são expressadas baseadas no peso total da composição.

2. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um emulsificador exibe um balanço hidrofílico-lipofílico, HLB, de cerca de 8,5 a cerca de 18.

3. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um emulsificador é selecionado do grupo consistindo de copolímeros em bloco de poli(etileno-glicol)-poli(propileno-glicol), monooleato de sorbitano, monoestearato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monolaurato de sorbitano, trioleato de polioxietileno (20) sorbitano, monooleato de polietileno

(20) sorbitano, monolaurato de polietileno (20) sorbitano, e misturas dos mesmos.

4. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente uma  
5 quantidade eficaz de um aditivo para aumentar o número de cetano da composição de biocombustível.

5. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o aditivo de cetano é selecionado do grupo consistindo de peróxidos, nitratos, nitritos, nitro-  
10 carbamatos, e misturas dos mesmos.

6. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o aditivo de cetano é selecionado do grupo consistindo de nitratos de alquila ou de ciclo-alquila lineares, ramificados ou lineares, ramificados ou mistos, substituídos ou não-  
15 substituídos possuindo até cerca de 10 átomos de carbono, e misturas dos mesmos.

7. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o aditivo de cetano é selecionado do grupo consistindo de peróxidos de dialquila de fórmula  
20  $R_1OOR_2$  na qual  $R_1$  e  $R_2$  são grupos alquila iguais ou diferentes possuindo 1 a cerca de 10 átomos de carbono, e misturas dos mesmos.

8. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o aditivo de cetano é selecionado do grupo consistindo de nitrato de 2-etil-hexila, peróxido de di-  
25 butila terciária e misturas dos mesmos.

9. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto orgânico contendo hidroxila inclui pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo de monoalcoóis  $C_1$  a  $C_4$  de cadeia linear ou ramificada,  $C_2$  a  $C_4$  mono(alquilen-

glicóis) e poli(alquilenoglicóis), derivados de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> mono(alquilenoglicóis) e poli(alquilenoglicóis) desde que os pesos moleculares de tais poli(alquilenoglicóis) sejam adequados para uso nas composições de combustível, e misturas dos mesmos.

5                    10. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que o álcool é selecionado do grupo consistindo de etileno-glicol, dietileno-glicol, trietileno-glicol, propileno-glicol, dipropileno-glicol, tripropileno-glicol, e misturas dos mesmos.

10                    11. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente um líquido combustível de densidade baixa, viscosidade baixa suplementar selecionado do grupo consistindo de solventes hidrocarbonetos, tiner de tinta, terebintina, alcoóis minerais e misturas dos mesmos.

15                    12. Método para preparar uma composição de combustível emulsificado, caracterizado pelo fato de compreender:

(A) proporcionar os componentes nas quantidades baseadas no peso total da composição:

20                    (1) cerca de 50% em peso a cerca de 95% em peso de pelo menos um óleo líquido de origem vegetal ou animal ou misturas dos mesmos;

(2) água em uma quantidade suficiente para produzir uma fase dispersa contendo água compreendendo cerca de 1% em peso a cerca de 50% em peso de água;

25                    (3) cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso de um composto orgânico contendo hidroxila selecionado do grupo consistindo de alcoóis monoídricos, diídricos, triídricos e poliídricos, desde que quando um álcool monoídrico está presente também está presente pelo menos um de terc-butil-álcool, pelo menos um C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquilenoglicol ou uma mistura de ambos;  
e

(4) cerca de 0,05% em peso a cerca de 10% em peso de pelo menos um emulsificador;

(B) misturar os componentes (A) (1)-(A) (4) uns com os outros sob condições de alto cisalhamento, produzindo assim uma fase dispersa compreendendo gotículas contendo água possuindo um tamanho de partícula médio de menor do que cerca de 20 micrômetros.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a citada fase dispersa compreende gotículas contendo água possuindo um tamanho de partícula médio de cerca de 0,1 a cerca de 10 micrômetros.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um emulsificador exibe um balanço hidrofílico-lipofílico, HLB, de cerca de 8,5 a cerca de 18.

15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um emulsificador é selecionado do grupo consistindo de copolímeros em bloco de poli(etileno-glicol)-poli(propileno-glicol), monooleato de sorbitano, monoestearato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monolaurato de sorbitano, trioleato de polioxietileno (20) sorbitano, monooleato de polietileno (20) sorbitano, monolaurato de polietileno (20) sorbitano, e misturas dos mesmos.

16. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de adicionalmente incluir proporcionar uma quantidade eficaz de um aditivo para aumentar o número de cetano da composição de biocombustível.

17. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o aditivo de cetano é selecionado do grupo consistindo de peróxidos, nitratos, nitritos, nitro-carbamatos, e misturas dos mesmos.

18. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o composto orgânico contendo hidroxila inclui pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo de monoalcoóis  $C_1$  a  $C_4$  de

cadeia linear ou ramificada, C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> mono(alquilenoglicóis) e poli(alquilenoglicóis), derivados de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> mono(alquilenoglicóis) e poli(alquilenoglicóis) desde que os pesos moleculares de tais poli(alquilenoglicóis) sejam adequados para uso nas composições de combustível, e misturas dos mesmos.

5                    19. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que os componentes são proporcionados e misturados substancialmente simultaneamente.

10                    20. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a água é pré-misturada com os componentes diferentes de óleo vegetal para produzir uma mistura aquosa e a mistura aquosa é depois misturada com o óleo vegetal.

21. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de usar equipamento de mistura gerador de alto cisalhamento.

15                    22. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o alto cisalhamento é gerado usando equipamento de mistura capaz de gerar e de introduzir energia ultra-sônica na mistura.

20                    23. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a quantidade de emulsificador é de cerca de 20% a cerca de 90% da quantidade de emulsificador requerida para obter o tamanho de partícula dispersa na ausência do uso de energia ultra-sônica.

25                    24. Combustível emulsificado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tamanho de partícula de gotícula médio é selecionado do grupo consistindo de cerca de 0,01 a cerca de 15 micrômetros; 0,1 a cerca de 10 micrômetros; 0,5 a cerca de 5 micrômetros, e misturas dos mesmos.

25                    25. Combustível emulsificado de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente uma quantidade eficaz de um aditivo para aumentar o número de cetano da composição de biocombustível.

26. Combustível emulsificado de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o aditivo de cetano é selecionado do grupo consistindo de peróxidos, nitratos, nitritos, nitro-carbamatos, e misturas dos mesmos.

27. Combustível emulsificado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo de estabilizadores térmicos, estabilizadores de envelhecimento, antioxidantes, agentes colorantes, corantes, marcadores, agentes modificadores de odor, inibidores de ferrugem, inibidores de formação de goma, desativadores de metal, lubrificantes de cilindro superior, modificadores de fricção, detergentes, agentes bacteriostáticos, fungicidas, microbiocidas e misturas dos mesmos.

28. Combustível emulsificado de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o emulsificador é selecionado do grupo consistindo de copolímeros em bloco de poli(etileno-glicol)-poli(propileno-glicol), monooleato de sorbitano, monoestearato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monolaurato de sorbitano, trioleato de polioxietileno (20) sorbitano, monooleato de polietileno (20) sorbitano, monolaurato de polietileno (20) sorbitano, e misturas dos mesmos, e no qual o álcool é selecionado do grupo consistindo de etileno-glicol, dietileno-glicol, trietileno-glicol, propileno-glicol, dipropileno-glicol, tripropileno-glicol, e misturas dos mesmos.

29. Combustível emulsificado de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente um líquido combustível de densidade baixa, viscosidade baixa suplementar selecionado do grupo consistindo de solventes hidrocarbonetos, tiner de tinta, terebintina, alcoóis minerais e misturas dos mesmos.

30. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender óleo obtido das

sementes ou das frutas de plantas ou misturas dos mesmos.

31. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de compreender óleo obtido das sementes ou das frutas de plantas ou misturas dos mesmos.

5                   32. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um emulsificador compreende uma mistura de pelo menos dois emulsificadores na qual pelo menos um dos dois emulsificadores exibe um valor de HLB baixo de cerca de 1 a cerca de 6 e pelo menos um dos dois emulsificadores  
10                   exibe um valor de HLB alto de cerca de 6 a cerca de 20, desde que o valor de HLB baixo e o valor de HLB alto não sejam ambos iguais a 6.

                  33. Composição de biocombustível de acordo com a reivindicação 32, caracterizada pelo fato de que: (I) a soma de (a) o peso de água e (b) o peso de composto orgânico contendo hidroxila; dividido pelo (II)  
15                   o peso de óleo ou gordura vegetal é menor do que cerca de 0,25.

                  34. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um emulsificador compreende uma mistura de pelo menos dois emulsificadores na qual pelo menos um dos dois emulsificadores exibe um valor de HLB baixo de cerca de 1 a cerca de 6 e  
20                   pelo menos um dos dois emulsificadores exibe um valor de HLB alto de cerca de 6 a cerca de 20, desde que o valor de HLB baixo e o valor de HLB alto não sejam ambos iguais a 6.

                  35. Método de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que: (I) a soma de (a) o peso de água e (b) o peso de composto orgânico contendo hidroxila; dividida pelo (II) o peso de óleo ou gordura  
25                   vegetal é menor do que cerca de 0,25.

                  36. Mistura de combustível emulsificado, caracterizada pelo fato de ser preparada a partir dos seguintes componentes: (A) 1.500 partes óleo ou gordura animal ou vegetal; e (B) 900 partes de água; e (C) 400 partes

de etanol 90% em peso desnaturado (teor alcoólico 180); (D) 30 partes de pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo de (1) óleo de rícino hidrogenado; (2) cetil-álcool; e (3) uma mistura de (1) e (2); e opcionalmente adicionalmente compreendendo 500 partes de um líquido combustível suplementar.

37. Método para preparação de uma mistura de combustível emulsificado, caracterizado pelo fato de compreender: (I) misturar (A) 400 partes de etanol 90% em peso contendo água, desnaturado (teor alcoólico 180); e, (B) 30 partes de pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo de (1) óleo de rícino hidrogenado; (2) cetil-álcool; e (3) uma mistura de (1) e (2) para formar um aditivo; (II) misturar o aditivo com o componente (B) 900 partes de água, para formar uma mistura (II); (III) adicionar mistura (II) com misturação concorrente em (D) 1.500 partes óleo ou gordura animal ou vegetal para produzir uma mistura substancialmente emulsificada.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL, MÉTODO PARA PREPARAR  
UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO,  
COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO, MISTURA DE COMBUSTÍVEL  
5 EMULSIFICADO, E, MÉTODO PARA PREPARAÇÃO DE UMA  
MISTURA DE COMBUSTÍVEL EMULSIFICADO”

Uma composição de biocombustível emulsificado  
compreendendo: (A) uma fase contínua compreendendo cerca de 50-95% em  
peso de pelo menos um óleo líquido de origem vegetal ou animal ou misturas  
10 dos mesmos; (B) uma fase dispersa contendo água compreendendo cerca de  
1-50% em peso de água; (C) cerca de 1-25% em peso de composto orgânico  
contendo hidroxila selecionado do grupo consistindo de alcoóis mono-, di-,  
tri-e poliídricos, desde que quando um álcool monoídrico é usado também  
está presente pelo menos um de terc-butil-álcool, pelo menos um C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>  
15 alquilenoglicol ou uma mistura de ambos; (D) cerca de 0,05-10% em peso de  
pelo menos um emulsificador; na qual as gotículas contendo água dispersas  
possuem um tamanho de partícula médio menor do que cerca de 20  
micrômetros. O biocombustível é preparado a partir destes componentes por  
misturação sob condições de alto cisalhamento, preferivelmente com energia  
20 ultra-sônica. O(s) emulsificador(es) preferivelmente exibem um balanço  
hidrofilico-lipofílico de cerca de 8,5 a cerca de 18 e o biocombustível inclui  
um intensificador de cetano e mistura de um álcool e mono- ou  
poli(alquilenoglicol).