



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO EFEITO
COMBINADO DE ADITIVOS NO DESEMPENHO DE
MISTURAS BIODIESEL-ÓLEO DIESEL**

GLÉCIA VIRGOLINO DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS ALBERTO GURGEL

CO-ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. PILAR HIDALGO

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

BRASÍLIA/DF: ABRIL – 2013

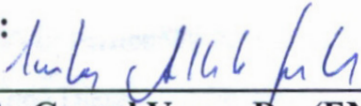
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO EFEITO
COMBINADO DE ADITIVOS NO DESEMPENHO DE
MISTURAS BIODIESEL-ÓLEO DIESEL

GLÉCIA VIRGOLINO DA SILVA

TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE
DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
MECÂNICAS

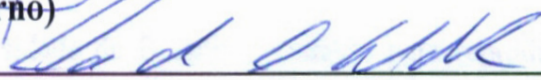
APROVADA POR:



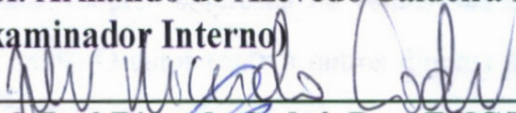
Prof. Carlos Alberto Gurgel Veras, Dr. (ENM/UnB)
(Orientador)



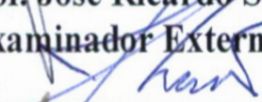
Prof. Mário Benjamin Baptista Siqueira, Dr. (ENM/UnB)
(Examinador Interno)



Prof. Armando de Azevedo Caldeira Pires, Dr. (ENM/UnB)
(Examinador Interno)



Prof. José Ricardo Sodré, Dr. (PUC/MG)
(Examinador Externo)



Prof^a Thais Maia Araújo, Dr^a. (FGA/UnB)
(Examinadora Externa)

BRASÍLIA/DF, 2 DE ABRIL DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, GLÉCIA VIRGOLINO DA

Caracterização Experimental do Efeito Combinado de Aditivos no Desempenho de Misturas Biodiesel-Óleo Diesel. [Distrito Federal] 2013.

xx, 193 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutora, Ciências Mecânicas, 2013).

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Biodiesel

2. Aditivos

3. Motores Diesel

4. Testes em Motores

I. ENM/FT/UnB

II. ENM.TD-15A/2013

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, G. V. (2013). Caracterização Experimental do Efeito Combinado de Aditivos no Desempenho de Misturas Biodiesel-Óleo Diesel. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.TD-15A/2013, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 193 p.

CESSÃO DE DIREITOS

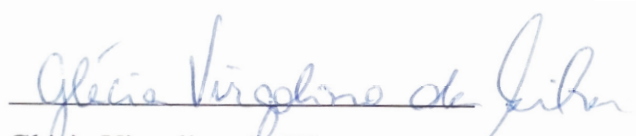
AUTOR: Glécia Virgolino da Silva.

TÍTULO: Caracterização Experimental do Efeito Combinado de Aditivos no Desempenho de Misturas Biodiesel-Óleo Diesel.

GRAU: Doutora

ANO: 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.



Glécia Virgolino da Silva

QNM 1 Conjunto F casa 42, Ceilândia Sul.

72215-016 Brasília – DF – Brasil.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família que sempre apoiam os meus projeto, em especial, aos meus pais que tanto se sacrificaram para que eu chegasse onde estou neste momento e de todos os frutos que irei colher. Ao meu noivo e amigos que estando ao meu lado, fisicamente ou não, me ajudaram a concluir o meu objetivo. E dedico principalmente a Deus, por iluminar meus caminhos e minha mente para continuar e concluir esta etapa tão importante em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todas as graças que sempre me tem dado. À Virgem Maria, por estar ao meu lado, intercedendo por mim, junto ao Pai. Aos meus irmãos Gleide, Gleidson e Glauber, que tanto amo. Aos meu pais, Ernani e Dalvina, por todo o amor e apoio. Ao meu noivo Thiago, por toda compreensão e carinho que me deu durante esta etapa.

Agradeço a CAPES-REUNI e CAPES-PDSE, pelo fomento tão fundamental ao pesquisador e ao desenvolvimento científico e tecnológico da nossa sociedade.

Agradeço também ao apoio do Departamento de Engenharia Mecânica/UnB e da Faculdade Gama-FGA/UnB, de seus professores e funcionários, em especial, aos meus orientadores Prof^o Dr. Gurgel Veras e Prof^a Dr. Pilar Hidalgo. Aos técnicos Filipe, Eurípedes e Marcos.

E não poderia deixar de ser grata aos pesquisadores do Instituto Motori-IM/CNR, em Nápoles-Itália, particularmente ao Dr. Allocca, Dr. Valentino, Dr. Montanaro, Dr^a. Simona, Eng. Marquitto, e todos àqueles, incluindo técnicos e alunos, por me fornecerem o suporte para que eu pudesse enriquecer a minha pesquisa de doutorado em seus laboratórios.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Wang Shu Hui (Escola Politécnica-USP), Prof^a. Dr^a Inês Sabioni Resck (Lab. de Orgânica-IQ/UnB), Prof^a. Dr^a Yovanka P.(UnB), Prof. Dr. Marcelo Bento (FGA/UnB), Dr^a María del Carmen Mendoza Espana, Empresas Miracema-Nuodex/SP e Innospec/Nápoles-Itália, pelo apoio que recebi para a realização de importantes experimentos.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos por me acompanharem nesta longa jornada. Dentre muitos, cito: Mitsuko, Waldene, Wagner, Kimiko, Júnior, Bruno, Nuno, Fernanda, Ana Paula, Manuela, Pedro, Carlos Velasco. Aos alunos: Felipe Melo, Vitor Magno Wagnei, Ricardo, Maico, André Paiva, Marcos Antônio, Albert, Vicente, Natasha, Giuseppe, Alessio, entre muitos outros que em algum momento fizeram parte desta caminhada.

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO EFEITO COMBINADO DE ADITIVOS NO DESEMPENHO DE MISTURAS BIODIESEL-ÓLEO DIESEL

Os aditivos antioxidante, depressor do ponto de fluidez (PPD) e biocida foram estudados individualmente, e em conjunto, na forma de um pacote de aditivos, a fim de se avaliar o efeito da interação entre eles quando adicionados ao biodiesel. Os biocombustíveis utilizados tiveram três origens diferentes: dois deles foram produzidos no Brasil a partir de óleo de soja refinado e de fritura, e o terceiro foi de origem comercial adquirido em distribuidoras da Itália. Foram realizados ensaios de Estabilidade Oxidativa de biodiesel (Método Rancimat) utilizando antioxidante comercial Pirogalol(Py) e um antioxidante natural, Ácido Gálico(AG), como uma alternativa sustentável para o mercado, o qual pode ser extraído de taninos hidrolisáveis da planta Tara. Observou-se que o tempo de indução (>6 h) é atingido quando adicionado baixos teores destes antioxidantes. Paralelamente, o aditivo *Liovac 415* foi utilizado como PPD, e as medidas de Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez foram observados nas misturas de óleo diesel-biodiesel, mostrando-se eficiente a baixas temperaturas, mas sendo necessário aumento na quantidade inserida dependendo do valor esperado. Os biocidas testados foram selecionados em função da compatibilidade com o biodiesel, sendo escolhidos o *Corina EF* (Companhia Miracema-Nuodex/SP) e o *Predator 8000* (Innospec/Itália), tendo este último fornecido excelentes resultados em misturas com 20% de biodiesel de soja em óleo diesel, aumentando a estabilidade das amostras analisadas em 289,19%(com AG) e 710,81%(com Py). Foram realizados testes óticos de injeção utilizando um sistema de injeção *common-rail*, em que a densidade do gás no interior do recipiente foi ajustada, a fim de simular a mesma condição operativa empregada no motor oticamente acessível. Os resultados apontaram que a adição de aditivos não alterou a penetração média do spray durante as injeções. Em seguida foram realizados testes no motor oticamente acessível utilizando-se as mesmas amostras de óleo diesel-biodiesel dos testes óticos no ambiente controlado. Observou-se que os parâmetros avaliados: pressão do cilindro, a penetração do spray e as emissões de gases, antes e durante as reações de combustão, foram similares nas amostras com e sem aditivos. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que é possível usar o pacote de aditivos contendo tanto o antioxidante Pirogalol, quanto o Ácido Gálico, confirmando-se um aumento significativo na estabilidade oxidativa das misturas sem afetar o desempenho do motor.

ABSTRACT

EXPERIMENTAL CHARACTERIZATION OF THE COMBINED EFFECT OF ADDITIVES ON THE DIESEL-BIODIESEL BLENDS PERFORMANCE

The additives antioxidant, pour point depressant (PPD) and biocide were studied individually and in combination in the form of an additive package in order to evaluate the effect of the interaction between them when added to the biodiesel. Biofuels used had three different sources: two of them were produced in Brazil from refined soybean oil and frying oil, and the third was purchased from commercial sources distributors in Italy. Tests of Oxidative Stability of Biodiesel (Rancimat method) using commercial antioxidant Pyrogallol (Py) and a natural antioxidant, Gallic Acid (GA), as a sustainable alternative to the market, which can be extracted from the plant hydrolysable tannins Tara. It was observed that the induction time (> 6 h) is achieved when low levels of these antioxidants added. In parallel, the additive Liovac 415 was used as PPD, and measures of Cloud Point and Pour Point were observed in mixtures of diesel-biodiesel, being efficient at low temperatures, but it is necessary increase in the amount depending on the value entered expected. Biocides tested were selected based on their compatibility with biodiesel being the chosen Corine EF (Miracema-Nuodex/SP Company) and Predator 8000 (Innospec / Italy), the latter having provided excellent results in mixtures with 20% soy biodiesel in diesel, increasing the stability of the samples at 289.19% (to AG) and 710.81% (with Py). Tests were performed using an optical injection fuel injection system common rail, wherein the density of gas inside the vessel was adjusted to simulate the same engine operating condition used in optically accessible. The results showed that the addition of additives did not change the average penetration of the spray during the injections. Then tests were carried out on the engine optically accessible using the same samples of diesel-biodiesel optical tests in a controlled environment. It was observed that the parameters evaluated cylinder pressure, the spray penetration and the emission of gas before and during combustion reactions were similar in samples with and without additives. According to the results, it was found that it is possible to use additive package containing both the Pyrogallol antioxidant, as Gallic Acid, confirming a significant increase in oxidative stability of the mixtures without affecting the engine performance.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1- PRODUTOS BIOENERGÉTICOS E SUAS PERCENTAGENS DE UTILIZAÇÃO NO BRASIL EM 2009. FONTE: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA.	7
FIGURA 2.2 - CONSUMO FINAL DE ENERGIA POR SETOR. (BEN, 2010).....	8
FIGURA 2.3 - RELAÇÃO ENTRE CONSUMO FINAL ENERGÉTICO DO SETOR DE TRANSPORTE AO CONSUMO TOTAL DO BRASIL. (BEN, 2010).....	8
FIGURA 2.4 – PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA UNIÃO EUROPEIA DE 1998 A 2011. FONTE ADAPTADA DE EBB, 2011.	11
FIGURA 2.5 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL NOS EUA ENTRE OS ANOS 1999 E 2012. FONTE: ADAPTADO DE NBB, 2013.	11
FIGURA 2.6 – OS MAIORES PRODUTORES DE BIODIESEL NO MUNDO. FONTE: ADAPTADO DE ENI-O&G (2012).	12
FIGURA 2.7 – PRODUÇÃO DE BIODIESEL ACUMULADA. FONTE: ANP, 2012.....	15
FIGURA 3.1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO OU ALCOÓLISE DE TRIACILGLICERÍDEOS. (I) DIVERSAS ETAPAS FORAM OMITIDAS ONDE DI- E MONOACILGLICERÍDEOS SÃO FORMADOS, A FIM DE SIMPLIFICAR A FIGURA; (II) A ORIGEM DO ÓLEO OU DA GORDURA PODE VARIAR NO NÚMERO DE CARBONOS, SENDO NORMALMENTE UM NUMERO PAR, E DE INSATURAÇÕES DAS CADEIAS ALQUÍDICAS.	16
FIGURA 3.2 – PERCENTAGENS MENSAIS DAS PARTICIPAÇÕES DE MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL. FONTE: MME, 2011, PAG. 15.	17
FIGURA 3.3 -ESTRUTURA QUÍMICA DE MELHORADORES DE PONTO DE FLUIDEZ: POLIMETACRILATOS E COPOLÍMEROS. FONTE: CARRETEIRO E BELMIRO (2006)	20
FIGURA 3.4 – MECANISMO DE REAÇÃO DE AUTOXIDAÇÃO LIPÍDICA DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS. ONDE, RH= ÁCIDO GRAXO INSATURADO; R [•] = RADICAL LIVRE; ROO [•] = RADICAL PERÓXIDO E ROOH = HIDROPERÓXIDO. FONTE ADAPTADA DE RAMALHO E JORGE (2006).....	23
FIGURA 3.5 – MECANISMO DE AÇÃO PARA ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS. FONTE: ADAPTADO DE RAMALHO E JORGE (2006).	23
FIGURA 3.6 - ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS MAIS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.	25
FIGURA 3.7 – FLORES, FOLHAGEM E VAGENS DA ÁRVORE DE TARA (<i>CAESALPINEA SPINOSA</i>).	26

FIGURA 3.8 - EXTRATOS HIDROLISÁVEIS DE TARA COM APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.	27
FIGURA 3.9 - TANINOS HIDROLISÁVEIS OBTIDOS A PARTIR DA TARA.	27
FIGURA 3.10 - BOMBA DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL MASSEY PERKINS S.A.	30
FIGURA 3.11- ESQUEMA DO SISTEMA DE COMBUSTÍVEL DE UM MOTOR DIESEL E BOMBA DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL DA MARCA BOSCH. (1)BICO DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL; (2)LINHAS DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL; (3)LINHA DE RETORNO DE COMBUSTÍVEL; (4) ORIFÍCIO DE SANGRIA CONSTANTE (PARTE DO COTOVELO), (5) LOCALIZAÇÃO DA BOMBA DE INJEÇÃO; (6) BOMBA DE DESCOMPRESSÃO DE COMBUSTÍVEL; (7) VÁLVULAS DE RETENÇÃO; (8) BOMBA DE TRANSFERÊNCIA DE COMBUSTÍVEL; (9) TANQUE DE COMBUSTÍVEL; (10) FILTRO DE COMBUSTÍVEL PRIMÁRIO; (11) FILTRO DE COMBUSTÍVEL SECUNDÁRIO. SOURCE: MARYGAR, 2013 & SANTOS, 2013.	31
FIGURA 3.12- ESQUEMA DO SISTEMA DE INJEÇÃO DE <i>COMMON-RAIL</i> PARA MOTORES DIESEL. FONTE: ADAPTADO DE SUNGDOTECH Co., 2013.	32
FIGURA 3.13 - GRÁFICO CONTENDO A PRESSÃO DE COMPRESSÃO EXERCIDA PELO PISTÃO E DA PRESSÃO CAUSADA PELO PROCESSO DE COMBUSTÃO NO INTERIOR DO CILINDRO. EM QUE: BTDC= ANTES DO PONTO MORTO SUPERIOR, TDC= PONTO MORTO SUPERIOR E ATDC= DEPOIS DO PONTO MORTO SUPERIOR. FONTE: MODIFICADO DE NISSAN DIESEL, 2013.	41
FIGURA 3.14 - ESTÁGIOS DA FORMAÇÃO DA MISTURA E COMBUSTÃO EM UM MOTOR DIESEL. FONTE: MODIFICADO DE BASSHUYSEN E SCHAEFER (2004).	43
FIGURA 4.1 - METODOLOGIA ADOTADA PARA REALIZAÇÃO DA PESQUISA.	44
FIGURA 4.2 – MECANISMO GERAL DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (TRIACILGLICERIDEOS).	45
FIGURA 4.3 - CONTROLADOR DE TEMPERATURA THOMPSON & MERCER E VISCOSÍMETRO CANNON-FENSKE D906 UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA.	52
FIGURA 4.4 – ESQUEMA BÁSICO DE MONTAGEM DE UM EQUIPAMENTO PARA ANÁLISE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL.	54
FIGURA 4.5 – ESQUEMA DA BANCADA EXPERIMENTAL DO ESTUDO DE TAXA DE INJEÇÃO E SPRAY EM CONDIÇÃO NÃO-EVAPORATIVA.	56
FIGURA 4.6 – FOTOGRAFIA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE TAXA DE INJEÇÃO. LOCALIZADO NO LABORATÓRIO DE ESTUDOS DE SPRAY, IM/CNR-ITÁLIA.	59
FIGURA 4.7 - INJETORES <i>COMMON-RAIL</i> . (A) INJETOR GM, 2ª GERAÇÃO CR, 7 FUROS, 136 µM DE DIÂMETRO UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS; (B) MODELO DE INJETOR COM	

DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA INTERNA, DE ACORDO COM BASSHUYSEN E SCHAEFER (2004).	60
FIGURA 4.8 –FOTOGRAFIA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA TESTES DE PENETRAÇÃO MÉDIA DE SPRAY. LOCALIZADO NO LABORATÓRIO DE ESTUDOS DE SPRAY, IM/CNR-ITÁLIA. ONDE (A) TESTES DE BANCADA PARA TESTES COM SPRAY NUM SISTEMA CONTROLADO, (B) PARTE TRASEIRA DA CÂMARA DE TESTES PARA INSTALAÇÃO DO INJETOR; (C) FRONTAL DA CÂMARA PARA OS ESTUDOS DE PENETRAÇÃO DE SPRAY.	61
FIGURA 4.9 – CÂMERA CCD UTILIZADA PARA OS TESTES DE PENETRAÇÃO MÉDIA DO SPRAY DAS AMOSTRAS DAS MISTURAS DIESEL-BIODIESEL (COM E SEM ADITIVOS).	62
FIGURA 4.10 - BANCADA DE TESTES PARA MOTOR OTICAMENTE ACESSÍVEL CONTENDO UMA CÂMARA EXTERNA COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> , COM FECHAMENTO COM UMA PEÇA DE QUARTZO, COMO MOSTRA A FIGURA, OU DE AÇO.	64
FIGURA 4.11 - CÂMARA DE COMBUSTÃO OTICAMENTE ACESSÍVEL COM CÂMARA TURBULENTA E PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DAS IMAGENS DE SPRAY.	65
FIGURA 4.12 - EXEMPLO DE IMAGENS DA EVOLUÇÃO DO SPRAY NA CÂMARA DE COMBUSTÃO OTICAMENTE ACESSÍVEL DO MOTOR DIESEL. TESTE COM A AMOSTRA B20RMEASDC.	65
FIGURA 5.1-ESPECTRO FTIR DO ÓLEO DE FRITURA COLETADO EM RESTAURANTES.....	71
FIGURA 5.2-ESPECTROS FTIR DO ÉSTER METÍLICO (BIODIESEL) (ANTES DAS LAVAGENS). ..	71
FIGURA 5.3 –ESPETRO IFTR DO BIODIESEL PRODUZIDO PURIFICADO PELAS LAVAGENS.	72
FIGURA 5.4 –ESPETRO IFTR DO BIODIESEL PADRÃO PRODUZIDO PELA MIRACEMA-NUODEX.	73
FIGURA 5.5 - DENSIDADES DAS AMOSTRAS, COM E SEM ADITIVOS, DE B5, B20 E B100. ONDE AS=ANTIOXIDANTE SINTÉTICO (PIROGALOL), AN=ANTIOXIDANTE NATURAL (ÁCIDO GÁLICO), D=DEPRESSOR DE PONTO DE FLUIDEZ (<i>LIOVAC 415</i>) E C=BIOCIDA (<i>CORYNE EF</i>).	75
FIGURA 5.6- VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C DE AMOSTRAS DE DIESEL (B5RME), B20 E B100.	77
FIGURA 5.7- VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C E 100 °C DE AMOSTRAS DE DIESEL (B5RME) E B20.	78
FIGURA 5.8 - CURVAS DO RANCIMAT MOSTRANDO O PERÍODO DE INDUÇÃO DE AMOSTRAS DE DUAS BATELADAS DE BIODIESEL PRODUZIDOS A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA COM ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTES PY E BHT, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.	84

FIGURA 5.9- TEMPO DE INDUÇÃO DAS MISTURAS DIESEL-BIODIESEL (COM E SEM ADITIVOS), TENDO O <i>CORYNA EF</i> (C) COMO O BIOCIDA TESTADO. EM QUE: AS=ANTIOXIDANTE PY, AN=ANTIOXIDANTE AG E D=DEPRESSOR DE PONTO DE FLUIDEZ <i>LIOVAC 415</i>	85
FIGURA 5.10- TEMPO DE INDUÇÃO DAS MISTURAS DIESEL-BIODIESEL SME (COM E SEM ADITIVOS), TENDO O <i>PREDATOR 8000</i> (P) COMO O BIOCIDA TESTADO. EM QUE: AS=ANTIOXIDANTE PY, AN=ANTIOXIDANTE AG E D=DEPRESSOR DE PONTO DE FLUIDEZ <i>LIOVAC 415</i>	86
FIGURA 5.11 - GRÁFICO MOSTRANDO O TEMPO DE INDUÇÃO (H) PARA AMOSTRAS COM AS DUAS PROPOSTAS DE PACOTE DE ADITIVOS PARA MELHORAR A DURABILIDADE DA MISTURA DIESEL-BIODIESEL. SENDO: AS=ANTIOXIDANTE PY, AN=ANTIOXIDANTE AG, E D=DEPRESSOR DE PONTO DE FLUIDEZ <i>LIOVAC 415</i>	87
FIGURA 5.12 - CONTRAPRESSÃO DE INJEÇÃO E SINAL DA CORRENTE COM DISPARO ÚNICO DE OPERAÇÃO.	88
FIGURA 5.13 - VALORES DE TAXA DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL, PARA AMOSTRAS COM E SEM ADITIVOS. ONDE: AS=ANTIOXIDANTE PY, AN=ANTIOXIDANTE AG, D=PPD, BI=BIOCIDA <i>PREDATOR 8000</i>	90
FIGURA 5.14 - VALORES DE TAXA DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL E VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40° C, PARA AMOSTRAS SEM ADITIVOS.	90
FIGURA 5.15 - GRÁFICO DA EVOLUÇÃO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS DE B5RME COM E SEM ADITIVOS.	92
FIGURA 5.16 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS DE B20RME COM E SEM ADITIVOS.	92
FIGURA 5.17 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS DE B20SME COM E SEM ADITIVOS.	93
FIGURA 5.18 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS CONTENDO O PACOTE DE ADITIVOS ANDBI.....	94
FIGURA 5.19 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS CONTENDO O PACOTE DE ADITIVOS ASDBI.	94
FIGURA 5.20 - GRÁFICOS DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS SEM A PRESENÇA DE ADITIVOS EM DUAS CONDIÇÕES: EM UMA CÂMARA COM CONDIÇÃO CONTROLADA E EM UMA CÂMARA DE COMBUSTÃO DE UM MOTOR DE CICLO DIESEL. ...	96
FIGURA 5.21 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS DE B5RME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS, DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL.....	97

FIGURA 5.22 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS DE B20RME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS, DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL.	97
FIGURA 5.23 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS DE B20SME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS, DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL.	98
FIGURA 5.24 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS CONTENDO O PACOTE DE ADITIVOS ANDBI, DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL.	98
FIGURA 5.25 - GRÁFICO DA PENETRAÇÃO MÉDIA DA PONTA DO SPRAY DAS AMOSTRAS CONTENDO O PACOTE DE ADITIVOS ASDBI, DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL.	99
FIGURA 5.26 - GRÁFICO DO DESENVOLVIMENTO DA PRESSÃO DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL PARA AMOSTRAS SEM A PRESENÇA DE ADITIVOS. COM $T_{INJ} = 1\text{ms}$, $P_{INJ} = 800\text{BAR}$ E $SOI = 1\text{CAD ATDC}$	100
FIGURA 5.27 - GRÁFICO DO DESENVOLVIMENTO DA PRESSÃO DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL E DA SEGUNDA DERIVADA, PARA AMOSTRAS CONTENDO OS PACOTES DE ADITIVOS ANDBI.	101
FIGURA 5.28 - GRÁFICO DO DESENVOLVIMENTO DA PRESSÃO DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL E DA SEGUNDA DERIVADA, PARA AMOSTRAS CONTENDO OS PACOTES DE ADITIVOS ASDBI.	101
FIGURA 5.29 - DESENVOLVIMENTO DA PRESSÃO DENTRO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO DO MOTOR DE CICLO DIESEL COM DESTAQUE AO SOI, ATRASO DE INJEÇÃO, ID E SOC, PARA AMOSTRAS DE B20SME CONTENDO OS PACOTES DE ADITIVOS ASDBI.	102
FIGURA 5.30 - ATRASO DE INJEÇÃO E DE IGNIÇÃO (ID) PARA AMOSTRAS DE B5RME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS. ERRO ASSOCIADO FOI DE $\pm 0,1\text{ CAD}$	105
FIGURA 5.31 - ATRASO DE INJEÇÃO E DE IGNIÇÃO (ID) PARA AMOSTRAS DE B20RME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS. ERRO ASSOCIADO $\pm 0,1\text{ CAD}$	106
FIGURA 5.32 - ATRASO DE INJEÇÃO E DE IGNIÇÃO (ID) PARA AMOSTRAS DE B20SME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS. ERRO ASSOCIADO $\pm 0,1\text{ CAD}$	107
FIGURA 5.33 - INÍCIO DA INJEÇÃO (SOI) E DE IGNIÇÃO (SOC) PARA AMOSTRAS DE B5RME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS. ERRO ASSOCIADO $\pm 0,1\text{ CAD}$	108
FIGURA 5.34 - INÍCIO DA INJEÇÃO (SOI) E DE IGNIÇÃO (SOC) PARA AMOSTRAS DE B20RME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS. ERRO ASSOCIADO $\pm 0,1\text{ CAD}$	109

FIGURA 5.35 - INÍCIO DA INJEÇÃO (SOI) E DE IGNIÇÃO (SOC) PARA AMOSTRAS DE B20SME COM E SEM OS PACOTES DE ADITIVOS. ERRO ASSOCIADO $\pm 0,1$ CAD.....	109
FIGURA 5.36 - EMISSÕES DE NO _x DE TODAS AS AMOSTRAS COM E SEM A PRESENÇA DE PACOTE DE ADITIVOS.	110
FIGURA 5.37 - GRÁFICO CONTENDO O ATRASO DE IGNIÇÃO E EMISSÕES DE NO _x DAS AMOSTRAS B5RME, B20RME E B20SME SEM A PRESENÇA DE PACOTE DE ADITIVOS E INJEÇÕES EM 11, 7, 3 E -1 CAD BTDC.	111
FIGURA 5.38 - GRÁFICOS CONTENDO O ATRASO DE IGNIÇÃO E EMISSÕES DE NO _x DAS AMOSTRAS B5RME, B20RME E B20SME COM E SEM A PRESENÇA DE PACOTE DE ADITIVOS COM INJEÇÕES EM 11, 7, 3 E -1 CAD BTDC.	112
FIGURA 5.39 - EMISSÕES DE FULIGEM (<i>Soot</i>) DE TODAS AS AMOSTRAS COM E SEM A PRESENÇA DE PACOTE DE ADITIVOS.	113
FIGURA 5.40 - EMISSÕES DE FULIGEM (<i>Soot</i>) PARA AMOSTRAS DE B5RME, B20RME E B20SME COM E SEM A PRESENÇA DE PACOTE DE ADITIVOS.	114
FIGURA 5.41 - EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS (HC) PARA AMOSTRAS DE B5RME, B20RME E B20SME SEM A PRESENÇA DE PACOTE DE ADITIVOS.	115
FIGURA 5.42 - EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS (HC) PARA AMOSTRAS DE B5RME, B20RME E B20SME COM E SEM A PRESENÇA DE PACOTE DE ADITIVOS.	116
FIGURA 5.43 - GRÁFICOS CONTENDO EMISSÕES DE CO, CO ₂ E λ PARA AMOSTRAS DE B5RME, B20RME E B20SME SEM A PRESENÇA DE PACOTE DE ADITIVOS.....	117
FIGURA 5.44 - GRÁFICOS CONTENDO EMISSÕES DE CO, CO ₂ E λ PARA AMOSTRAS DE B5RME, COM E SEM O PACOTE DE ADITIVOS.....	118
FIGURA 5.45 - GRÁFICOS CONTENDO EMISSÕES DE CO, CO ₂ E λ PARA AMOSTRAS DE B20RME, COM E SEM O PACOTE DE ADITIVOS.....	118
FIGURA 5.46 - GRÁFICOS CONTENDO EMISSÕES DE CO, CO ₂ E λ PARA AMOSTRAS DE B20SME, COM E SEM O PACOTE DE ADITIVOS.	118

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 -CARACTERÍSTICAS CALORÍFICAS DE ALGUNS COMBUSTÍVEIS	7
TABELA 3.1 - PRINCIPAIS EMISSÕES DE GASES DE ESCAPE PARA MOTORES COM IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO.	37
TABELA 3.2 - LIMITES UTILIZADOS PARA AS PRINCIPAIS EMISSÕES DE MOTORES CI.....	38
TABELA 4.1 – DADOS SOBRE OS ANTIOXIDANTES UTILIZADOS NA PESQUISA	46
TABELA 4.2 - CONCENTRAÇÕES DOS ADITIVOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.	48
TABELA 4.3 - REGULAMENTOS APLICADOS À DENSIDADE DE B100 E MISTURAS ÓLEO DIESEL-BIODIESEL.	49
TABELA 4.4 - AMOSTRAS SELECIONADAS PARA ANÁLISE DE DENSIDADE.....	50
TABELA 4.5 - REGULAMENTOS APLICADOS À VISCOSIDADE DE B100 E MISTURAS ÓLEO DIESEL-BIODIESEL A 40 °C [MM ² /s].	51
TABELA 4.6 – CONFIGURAÇÕES UTILIZADAS DURANTE TESTES DE "TAXA DE INJEÇÃO"	60
TABELA 4.7 – CONFIGURAÇÃO USADA DURANTE OS TESTES DE PENETRAÇÃO MÉDIA DE SPRAY	63
TABELA 4.8 – ESPECIFICAÇÕES DA BANCADA DO MOTOR DE TESTES	64
TABELA 4.9 – CONFIGURAÇÃO USADA DURANTE OS TESTES COM O MOTOR DIESEL 2 TEMPOS.	66
TABELA 4.10 – ESPECIFICAÇÕES DO EQUIPAMENTO ANALISADOR DE GASES	67
TABELA 5.1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA.....	70
TABELA 5.2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL (B5) E BIODIESEL UTILIZADO NOS TESTES REALIZADOS EM LABORATÓRIOS DO IM/CNR-ITALY	74
TABELA 5.3 - VISCOSIDADE CINEMÁTICA DE AMOSTRAS DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA B100 COM E SEM ADITIVOS PPD E ANTIOXIDANTE PIROGALOL.	76
TABELA 5.4 - VALORES DE VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL (B5RME), BIODIESEL E SUAS MISTURAS.	77
TABELA 5.5- RESULTADOS DOS TESTES DO BIODIESEL COM ADIÇÃO DE LIOVAC 415.	79
TABELA 5.6 - RESULTADOS DOS TESTES DO BIODIESEL COM ADIÇÃO DE <i>LIOVAC 415</i> AO BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA COMERCIAL (B100).	79

TABELA 5.7 - AMOSTRAS SELECIONADAS PARA ANÁLISE DE PONTO DE NÉVOA E PONTO DE FLUIDEZ.....	81
TABELA 5.8 - RESULTADOS DE PONTO DE NÉVOA E PONTO DE FLUIDEZ DE AMOSTRAS SEM ADITIVOS E COM ACRÉSCIMO DE BIOCIDA <i>CORYNA EF</i>	81
TABELA 5.9 - RESULTADOS DE PONTO DE FLUIDEZ DE AMOSTRAS SEM ADITIVOS E COM ACRÉSCIMO DE BIOCIDA <i>PREDATOR 8000</i>	82
TABELA 5.10- RESULTADOS DE TESTES DE ESTABILIDADE OXIDATIVA.	83
TABELA 5.11 - RESULTADOS DA TAXA DE INJEÇÃO DAS MISTURAS DIESEL-BIODIESEL (COM E SEM ADITIVOS).....	89
TABELA 5.12 - COMPARAÇÃO DAS TAXAS DE INJEÇÃO ENTRE AS DUAS BANCADAS DE TESTES (MÉTODO BOSCH E INJEÇÃO DIRETA).	95
TABELA 5.13 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B5RME.....	102
TABELA 5.14 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B5RME+ANDBI.	103
TABELA 5.15 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B5RME+ASDBI.....	103
TABELA 5.16 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B20RME.....	103
TABELA 5.17 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B20RME +ANDBI.	104
TABELA 5.18 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B20RME+ASDBI.....	104
TABELA 5.19 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B20SME.	104
TABELA 5.20 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B20SME +ANDBI.....	105
TABELA 5.21 - RESULTADOS DOS TESTES EM MOTOR DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO <i>COMMON-RAIL</i> E INJEÇÃO DIRETA PARA A AMOSTRA B20SME+ASDBI.	105
TABELA A.1 - REAGENTES UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.	153

LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

<i>a</i>	Velocidade do Som no Combustível
A	Área da secção do tubo
AN	Aditivo Ácido Gálico monoidratado P.A.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AS	Aditivo Pirogalol P.A.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATDC	Depois do Ponto Morto Superior
BEN	Balanço Energético Nacional
BHT	Butil-hidroxitolueno
Bi	Biocida
BOF	Biodiesel de Óleo de Fritura
BOS	Biodiesel de Óleo de Soja
BTDC	Antes do Ponto Morto Superior
CAD	Graus do Virabrequim (<i>Crank Angle Degree</i>)
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CE-C ⁴ D	Detecção Conduométrica sem Contato
CI	Ignição por Compressão
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
COc	Monóxido de Carbono Corrigido
CP	Ponto de Névoa (<i>Cloud Point</i>)
CR	<i>Common-rail</i>
CTBA	Brometo de N-cetil N-N-N trimetilamônio
D	Aditivo Depressor de Ponto de Fluidez
<i>dl</i>	Deslocamento
<i>dQ</i>	Variação da quantidade de combustível no tempo
<i>dQ/dt</i>	Quantidade de combustível por unidade de tempo
<i>Dt</i>	Variação do tempo
EC	Eletroforese Capilar
EN	<i>European Norm</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FGA/UnB	Faculdade Gama/UnB
FOS	Fração Orgânica Solúvel
FTIR	Infravermelho Médio
h	Hora
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HC	Hidrocarbonetos
ICE	Ignição por Centelha
ID	Atraso de Ignição (<i>Ignition Delay</i>)
IFP	Instituto Francês de Petróleo
IM/CNR	<i>Istituto Motori/CNR-Nápoles</i>

ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LABSAM	Laboratório de Segurança Ambiental
LEA	Laboratório de Energia e Ambiente
LTMD	Laboratório de Termociência e Metrologia Dinâmica
MES	Ácido 2-N-morfolinoetanossulfônico.
MME	Ministério de Minas e Energia
MP	Material Particulado
N	Rotação do Motor
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBB	<i>National Biodiesel Board and Biodiesel</i>
NC	Número de Cetano
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
p	Potência por Ciclo
<i>p</i>	Pressão
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PI	Período de Indução
P _{inj}	Pressão da injeção
PM	Peso Molecular
PMI	Ponto Morto Inferior
PMS	Ponto Morto Superior
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
PP	Ponto de Fluidez (<i>Pour Point</i>)
PPD	Depressor de Ponto de Fluidez
ppm	Partes por Milhão
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
PROBIODIESEL	Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel
PRO-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes
Py	Piragalol
R	Comprimento do Braço do Motor
RME	Metil-Éster de Canola
RMN-C	Ressonância Magnética Nuclear do Carbono
RMN-H	Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio
S	Entropia
SAF	Secretaria de Agricultura Familiar
sfc	Consumo Específico de Combustível (<i>specific fuel consumption</i>)
SME	Metil-Éster de Soja
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SOC	Início da Combustão (<i>Start of Combustion</i>)
SOI	Início da Injeção (<i>Start of Injection</i>)
T	Temperatura
Tacq	Tempo de Aquisição das Imagens
Taxa _{InjB}	Taxa de injeção utilizando o Método Bosch
Taxa _{InjB2}	Taxa de Injeção com Injeção Direta

T_{inj}	Tempo de Injeção
TSA	Ágar Triptona de Soja
UE	União Europeia
UEC	Unidade Eletrônica de Comando
UNMSM	<i>Universidade Nacional Mayor de San Marcos</i>
v	Velocidade do escoamento
V	Volume
V	Volume do combustível
V_c	Volume da Cilindrada
V_m	Volume Morto do Cilindro
η	Viscosidade Dinâmica
λ	Relação ar-combustível (Lambda)
ν	Viscosidade Cinemática
ρ	Densidade do Fluido
α	Razão ar/combustível real
α_{st}	Razão ar/combustível estequiométrico
\dot{m}_f	Taxa de Escoamento de Massa por Unidade de Tempo por Ciclo
ϕ	Razão de Equivalência

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS	4
2.1- BIOCOMBUSTÍVEIS E O SETOR DE TRANSPORTES NO BRASIL	4
2.1 - BIODIESEL	5
2.2 - ESTADO DA ARTE	9
2.2.1 - Evolução no mundo	10
2.2.2 - Evolução no Brasil	12
3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL E ADITIVOS	16
3.1.1 - Análises Físico-Químicas	18
3.2 - ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS	19
3.2.1 - Tipos de Aditivos	19
3.2.1.1 - Melhorador de Ponto de Fluidez (PPD)	19
3.2.1.2 - Antioxidante	21
3.2.1.3 - Biocida	28
3.3 - MOTORES DO CICLO DIESEL	29
4- METODOLOGIA	44
4.1 - BIODIESEL UTILIZADO NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
4.2 - ADITIVOS PARA BIODIESEL	46
4.3 - EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE COMBUSTÍVEL-ADITIVOS	48
4.4 - TAXA DE INJEÇÃO E DIAGNÓSTICO ÓTICO DE SISTEMAS COMMON-RAIL	55
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1- CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	69
5.1.1 - Caracterização do Biodiesel usado no Brasil	70
5.1.2 - Caracterização do Biodiesel usado na Itália	73
5.2- TESTES DO EFEITO COMBINADO DA INTERAÇÃO ENTRE COMBUSTÍVEL -ADITIVOS	75
5.2.1- Densidade	75
5.2.2- Viscosidade	76
5.2.3- Ponto de Névoa (CP) e Ponto de Fluidez (PP).....	79
5.2.4- Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas.....	83

5.3- TAXA DE INJEÇÃO DE SPRAY E DIAGNÓSTICO ÓTICO DE SISTEMAS <i>COMMON-RAIL</i>.....	87
5.3.1 - Testes De Spray Com Método Bosch e Em Câmara Óticamente Acessível.....	87
5.3.1.1- Taxa de injeção das misturas diesel-biodiesel (com e sem aditivos)	88
5.3.1.2- Penetração Média do Spray de Combustível	91
5.3.2 - Diagnóstico Ótico do Spray e do Processo de Combustão em um Motor de Ciclo Diesel com sistema <i>Common-rail</i> de injeção	95
6- CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
APÊNDICE A – CLASSIFICAÇÃO DE MOTORES À COMBUSTÃO INTERNA	145
APÊNDICE B – MOTORES COM CICLOS OPERACIONAIS DE DOIS E QUATRO TEMPOS	145
APÊNDICE C – CARACTERÍSTICAS DA IGNIÇÃO DE MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA	148
APÊNDICE D – NORMAS EUROPEIAS DE EMISSÕES PARA MOTORES A DIESEL - DIRETIVAS DA UNIÃO EUROPEIA.	151
APÊNDICE E – PRODUÇÃO DE BIODIESEL PARA OS TESTES	152
APÊNDICE F – ESTUDO DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO (ANTIOXIDANTE NATURAL)	156
APÊNDICE G -TESTES MICROBIOLÓGICOS.....	163
APÊNDICE H-ANÁLISE DA COMPATIBILIDADE ENTRE BIOCIDA E MISTURA BIODIESEL-ÓLEO DIESEL, E DA DEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS POR CONTAMINAÇÃO COM ÁGUA	168
APÊNDICE I – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL – RESOLUÇÃO ANP N° 07/2008	174
APÊNDICE J – Estudos Preliminares Do Desempenho E Emissões De Gases De Motores De Ciclo Diesel Com O Uso De Sistema De Injeção Com Bomba Mecânica ...	176

1- INTRODUÇÃO

Fatores como o aumento da demanda por combustíveis líquidos, as preocupações referentes ao aquecimento global e as crises do petróleo, iniciadas em 1973, motivaram a busca de energias alternativas, inclusive de combustíveis renováveis. Os biocombustíveis, entraram neste cenário como uma opção viável para a redução gradual do uso dos combustíveis fósseis, principalmente no setor de transporte.

Dados publicados no *International Energy Outlook* (IEO, 2011) apontam que o consumo de energia no mundo aumentará 1,6% de 2008 a 2035, isto é, passando de 471,1 para 769,8 quatrilhões de BTU, se mantiverem as legislações e políticas energéticas atuais. No Brasil, a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) descreve que o consumo de energia brasileiro aumentará principalmente no setor de transportes, representando um fator de 4% de 2005 a 2030 apenas neste setor. Esse acréscimo é consequência do desenvolvimento da indústria automobilística brasileira, entre outros fatores correlacionados (MCT, 2009).

Assim, para a substituição do óleo diesel em motores a combustão interna do ciclo diesel, são empregados óleos vegetais modificados quimicamente, isto é, biodiesel. Da mesma forma que o óleo diesel requer um padrão de qualidade, o biodiesel deve atender a parâmetros de desempenho mínimos na sua comercialização. Dentre eles destacam-se a estabilidade química (oxidação), o ponto de névoa (CP) e ponto de fluidez (PP). A oxidação é responsável pela degradação do biodiesel pela ação do ar e/ou da água (Knothe, 2006, Souza *et al.*, 2004 & Dantas *et al.*, 2007). Em linhas gerais, o teste de oxidação estabelece seis horas como o limite mínimo de estabilidade.

O CP e o PP definem a temperatura em que a aglomeração de ceras, isto é, a formação de parafinas estão distribuídas o suficiente para impedir o escoamento livre do fluido. Particularmente, o biodiesel de soja apresenta CP e PP de -0,9 e -3 °C, respectivamente, apresentando desvantagens quando empregados em regiões de baixas temperaturas (Smalherer e Smith 1967, Joshi e Pegg, 2007 & Balen 2012).

Sabe-se também que, sendo um biocombustível orgânico, o biodiesel pode ser degradado facilmente por contaminação microbológica (Klofutar e Golob 2007, Schultz 2010, Silva

et al. 2012 & Colla 2012), como também (sua degradação) pode ser acelerada pela presença da água proveniente do processo de produção, estocagem incorreta ou da adulteração nos postos de venda.

Neste contexto, verifica-se a necessidade do aprofundamento nos estudos dos principais aditivos empregados na produção de biodiesel: antioxidantes, depressor de ponto de fluidez (PPD) e biocidas. Tais aditivos, quando colocados de forma isolada é esperado que cumpram adequadamente o seus objetivos. Contudo, o emprego simultâneo de alguns aditivos podem causar efeitos indesejados, como: a diminuição da atividade antioxidante dos aditivos, redução da capacidade de controle microbiológico do meio ou de redução da temperatura de formação de parafinas, como também na mudança da estrutura do spray, da taxa de injeção e aumento na emissão de poluentes.

Uma extensa revisão bibliográfica indicou a ausência de estudos com foco na avaliação do efeito combinado de um conjunto de aditivos inseridos em misturas biodiesel-óleo diesel, observando tanto as características físico-químicas, quanto as possíveis influências na injeção, dispersão em sistemas evaporativos e não-evaporativos, e combustão em motores de ciclo diesel.

Portanto, torna-se relevante o estudo do desempenho individual e do efeito combinado de aditivos no biodiesel, com destaque para DPP, biocida e dois tipos antioxidantes. Tais aditivos quando combinados formam o que se denomina "pacote de aditivos" que podem ser empregados no biodiesel e misturas óleo diesel-biodiesel.

O objetivo geral desta pesquisa foi caracterizar experimentalmente o efeito conjugado de dois pacote de aditivos no desempenho de misturas biodiesel-óleo diesel. Para tal, têm-se os seguintes objetivos específicos:

-Avaliar o efeito combinado do pacote de aditivos proposto considerando as influências nas características físico-químicas das amostras, respectivamente, em relação à densidade e viscosidade;

- Avaliar o efeito combinado do pacote de aditivos proposto considerando as influências no ponto de névoa e ponto de fluidez observando a cristalização a baixas temperaturas;

- Comparar as influências exercidas pelos aditivos antioxidantes (natural e comercial) em misturas diesel-biodiesel;
- Avaliar a taxa de injeção para dois pacotes de aditivos com o Método Bosch.
- Avaliar a penetração da ponta do spray em sistema de injeção *common-rail*, em câmara não evaporativa;
- Avaliar a penetração da ponta do spray em sistema de injeção *common-rail*, em câmara de combustão num motor diesel dois tempos;
- E por fim, avaliar o tempo o atraso na ignição, pressões internas e a emissão de gases de escape (CO, CO₂, NO_x , HC), MP e fuligem, gerados durante o processo de combustão, para observação da influência do pacote de aditivos nas amostras.

A presente pesquisa foi desenvolvida no Departamento de Engenharia Mecânica/FT/UnB, Faculdade Gama-FGA/UnB, com a colaboração de laboratórios das Universidades de Brasília/UnB e de São Paulo/USP, do *Istituto Motori/CNR-Nápoles* localizado na Itália e, das Companhias Miracema-Nuodex/SP e Innospec/Itália. De elevado grau de ineditismo destaca-se, neste trabalho, o estudo do efeito combinado de aditivos no motor de ciclo diesel (*common-rail*) operando com misturas de biodiesel-óleo diesel.

2- COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS

2.1- BIOCOMBUSTÍVEIS E O SETOR DE TRANSPORTES NO BRASIL

Desde o momento em que a humanidade começou a queimar materiais fósseis, como o carvão mineral e os derivados de petróleo, a quantidade de gases tóxicos liberados para a atmosfera tem-se elevado a cada ano que passa, trazendo alterações consideráveis no equilíbrio do ambiente (Brasil, 2005).

O setor de transportes caracteriza-se por uma elevada demanda de combustíveis fósseis, notadamente no que se refere aos derivados de petróleo (MCT, 2009). Aliado a isso, a produção de veículos pesados (ônibus e caminhões) somando algumas das maiores fabricantes teve um crescimento aproximado de 224% entre os anos de 2000 e 2008 (ANFAVEA, 2009). Tais fatores implicam claramente em uma elevação das emissões de gases poluentes, pela queima de óleo diesel, ao meio ambiente. Dessa maneira, a sociedade tem buscado alternativas para minimizar os impactos sofridos pelo planeta frente ao crescimento socioeconômico dos países, especialmente aos incluídos na classificação “em desenvolvimento”, como o Brasil.

Uma alternativa para se minimizar o uso de derivados de petróleo no setor de transportes foi a inserção de biocombustíveis na matriz energética brasileira; atualmente constituindo 9,7% do total de combustíveis consumido no Brasil. (BEN, 2009)

Mas ainda existem alguns gargalos científicos como, por exemplo, o envelhecimento e/ou rancificação do biodiesel que podem gerar depósitos por precipitação. Testes realizados pela Bosch, em parceria com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) e Sindipeças (Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores), constataram que a degradação de biodiesel gera rancificação que, por aderência, constitui uma das principais causas da formação de depósitos nos equipamentos de injeção. Em decorrência desse fenômeno, foi também observada uma queda no desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e diminuição de vida útil dos motores (Dabague, 2003).

Em função desse cenário, a realização de testes e ensaios com motores e veículos é necessária para assegurar ao consumidor final a manutenção das garantias comerciais de veículos, bem como da avaliação das emissões de gases ao meio ambiente ao se alterar a composição do combustível de interesse. Recentemente um Programa de Testes e Ensaio usando motores veiculares e estacionários foi publicado (MCT, 2009) com o objetivo de promover a convergência de esforços na avaliação da viabilidade técnica para o mercado consumidor da adição gradativa de percentuais de biodiesel ao óleo diesel, considerando a manutenção do caráter sustentável deste combustível.

2.1 - BIODIESEL

Segundo a agência brasileira ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), combustível é definido como o “produto que possui a finalidade de produzir energia diretamente a partir de sua queima ou pela sua transformação em outros produtos também combustíveis.”. Cita-se, como exemplo de combustíveis, gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, óleo diesel, querosene de aviação, óleo combustível, etanol combustível, biodiesel e suas misturas com óleo diesel (ANP, 2012).

Observando-se os diferentes tipos de combustíveis existentes, em geral, estes podem ser divididos em dois tipos: os fósseis e os renováveis (Dionisyo & Meirelles, 2011).

O combustível de origem fóssil obtido em uma das etapas da destilação fracionada do petróleo, chamado “óleo diesel”, tem sido largamente utilizado em motores de caminhões e automóveis desde a década de 50. Os combustíveis fósseis possuem características importantes como a sua capacidade energética, a qual pode ser expressa pelo poder calorífico e índice de cetano (Gazzoni, 2011).

Segundo Peres *et al.* (2007), o poder calorífico indica a quantidade de energia que um dado combustível libera dentro da câmara de combustão, neste caso, do motor. No Poder Calorífico Superior (PCS) acrescenta-se o calor latente de vaporização da água, isto é, a energia que seria retirada para a mudança de estado físico da água de líquido para vapor. Neste caso, a água formada pela reação de combustão, durante a queima do combustível com o ar seco, é retirada ainda na forma líquida (Briane e Doat, 1985 *apud* Quirino *et al.*, 2005).

O Poder Calorífico Inferior (PCI) corresponde ao calor liberado pela reação de combustão estando toda a água resultante no estado gasoso. O PCS e o PCI podem ser medidos a partir de uma bomba calorimétrica a volume constante (Briane e Doat, 1985 *apud* Quirino *et al.*, 2005).

Um dos indicadores mais utilizados para se expressar a qualidade do óleo diesel é o número de cetano (NC), o qual indica a habilidade do combustível de entrar em autocombustão quando injetado no motor. Este número está relacionado diretamente à composição do combustível, podendo influenciar o desempenho de partida do motor, o nível de ruído e as emissões de gases da exaustão (Peres *et al.* 2007).

Em dezembro de 2001, a ANP publicou a Portaria N° 310/01, estabelecendo novas especificações para comercialização de Óleo Diesel no Brasil, incluindo o valor mínimo do NC de 42. (ANP, 2001) As especificações de qualidade do óleo diesel são dispostas na ASTM D975. Já a norma ASTM D613 esclarece as técnicas analíticas para obtenção do valor de NC considerando o tipo de motor, tamanho, velocidade e variações de carga, além das condições de partida e atmosféricas.

O combustível chamado renovável está incluído na área das energias alternativas que provêm de fontes naturais possuindo a capacidade de regeneração, ou seja, não é possível estabelecer um fim temporal para a sua utilização (Dionysio e Meirelles, 2011).

No Brasil, segundo dados do Balanço Energético Nacional (BEN) mostra que a energia renovável em 2009 correspondeu a 47,2% da energia total consumida no país (Figura 2.1), e dentro desta percentagem a bioenergia representa 31,9% demonstrando o satisfatório desenvolvimento do Brasil quanto à utilização de energias alternativas (Brasil, 2009, BEN, 2010).

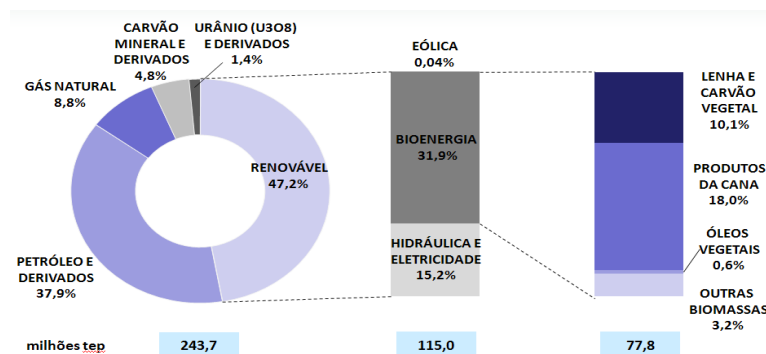


Figura 2.1- Produtos bioenergéticos e suas percentagens de utilização no Brasil em 2009.
Fonte: Ministério de Minas e Energia.

A matéria-prima para a obtenção do combustível renovável ou biocombustível é a biomassa que, segundo Omachi et al. (2004), compreende a todo material orgânico, não fóssil, que contém energia química no seu interior, como as vegetações aquáticas ou terrestres, árvores, biomassa virgem, lixo orgânico, resíduos de agricultura, esterco de animais e outros tipos de restos industriais.

Pode-se medir o PCS ou o PCI dos biocombustíveis para obtenção da quantidade de energia que um dado combustível libera em reações de combustão. Segundo Correio (2009) cita-se, como exemplos de combustíveis renováveis oriundos de biomassa: o bio-óleo, o etanol, o biogás e o biodiesel. Na tabela 2.1, descrevem-se as características intrínsecas, como o PCI, de cada tipo de combustível.

Tabela 2.1 -Características caloríficas de alguns combustíveis
(Peres *et al.*, 2007 , Neto *et al.*, 2000, modificado)

Material	PCI		Massa específica kg/m ³
	kcal/kg	MJ/kg	
Bagaço de cana*	1.725	7,2	130
Etanol anidro	6.750	28,3	791
Etanol hidratado	6.300	26,4	809
Biodiesel de óleo de fritura (Éster Etílico)	8955	37,50	888
Biodiesel de soja (Éster Etílico)	9421	~ 40,0	~ 910
Óleo Diesel	10.100	42,3	840
Gasolina auto	10.400	43,5	740

*Considera bagaço com umidade de 50% na saída da moenda.

Verifica-se na Tabela 2.1 a ordem crescente de calorias que cada combustível pode liberar e em que o bagaço de cana possui o menor poder calorífico inferior e a gasolina o maior. Nota-se também que o biodiesel estudado pelo presente trabalho tem o valor muito

próximo do combustível de origem fóssil (óleo diesel), o que revela a satisfatória aplicação deste biocombustível no parque automotivo.

Levando em consideração os combustíveis utilizados no Brasil, o BEN de 2010, ano-base 2009, mostrou que o consumo de energia total para o setor de transportes rodoviários correspondeu a aproximadamente 92% da energia consumida pelo total do setor de transporte (Figura 2.2).

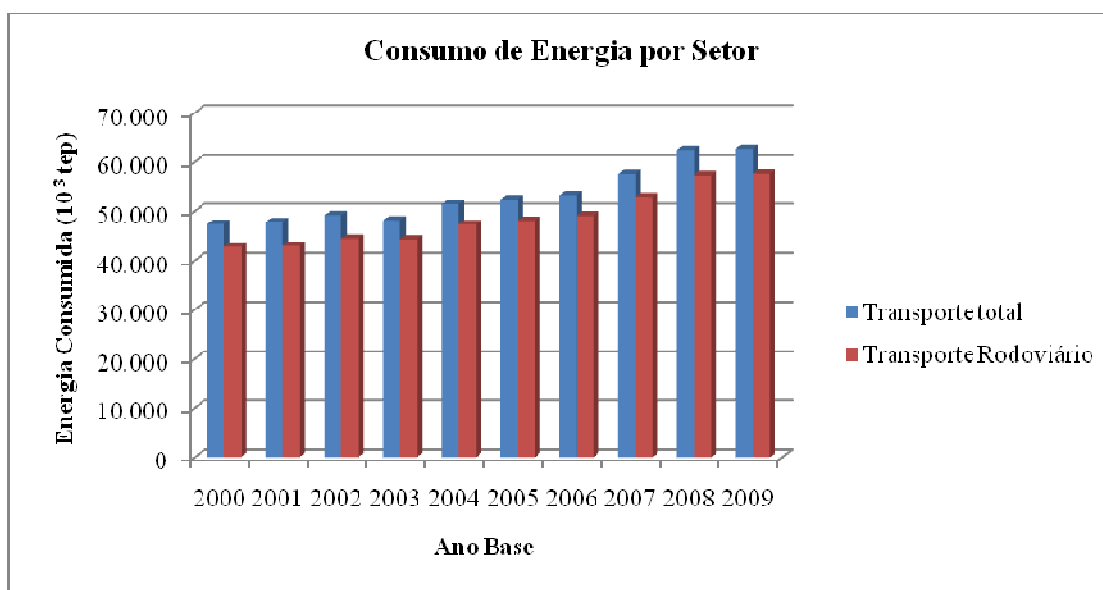


Figura 2.2 - Consumo Final de Energia por Setor. (BEN, 2010)

Ainda segundo dados coletados no documento do BEN (2010), o setor de transporte tem crescido anualmente como mostra a Figura 2.3, e apresenta o consumo final deste setor em relação ao consumo energético total do Brasil durante os últimos anos.

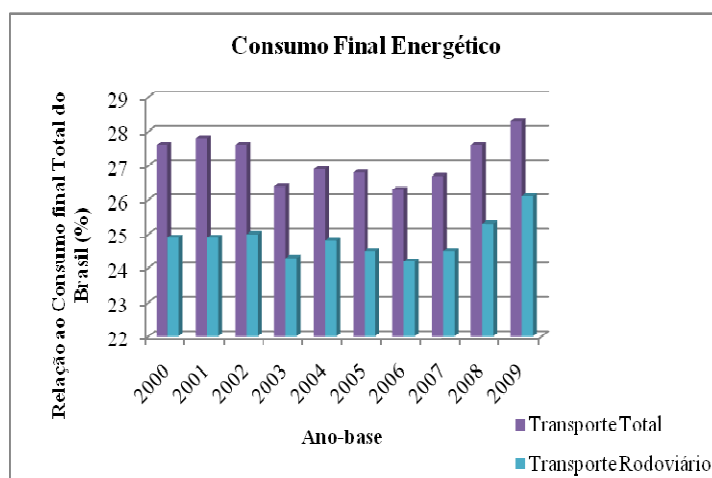


Figura 2.3 - Relação entre consumo final energético do setor de transporte ao consumo total do Brasil. (BEN, 2010)

Visto que a inserção de biocombustíveis poderia minimizar o uso de derivados de petróleo no setor de transportes e verificando a capacidade do Brasil em produzir biodiesel, suprir o mercado interno e dispor de um grande potencial de exportação, a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (Brasil, 2005), inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu como obrigatório a adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado nos postos de combustíveis do território brasileiro.

O percentual mínimo estabelecido para o ano de 2010 foi de 5% (MCT, 2009). Este percentual tende a aumentar nos próximos anos, podendo chegar a 20% em 2018 para o as áreas metropolitanas do país (Rocha, 2009).

Dessa maneira, para que este cenário seja possível, é necessário mais investimentos e pesquisas em novas tecnologias para produção e distribuição destes combustíveis alternativos, o biodiesel, o qual busca a sustentabilidade, reduzindo também as emissões de gases poluentes à atmosfera.

2.2 - ESTADO DA ARTE

Biocombustíveis como óleos, gorduras e seus derivados começaram a serem aproveitados por volta do ano de 1893 quando o inventor do motor a diesel, o engenheiro alemão Rudolf Diesel utilizou uma mistura de petróleo cru e óleo vegetal de amendoim em seus testes. (Shay, 1993)

Após estudos, como de Knothe e Steidley (2005) e Meher *et al.* (2006), observaram-se que a aplicação de óleos vegetais *in natura* podem originar grandes quantidades de depósitos de carbono no motor, obstrução nos filtros e bicos injetores e diluição do óleo lubrificante, reduzindo assim o tempo útil do motor e do sistema de injeção de combustível.

A fim de se reduzir tais problemas, os motores e combustíveis foram evoluindo. O combustível fóssil conhecido atualmente como óleo diesel, que passou a ser utilizado, é obtido a partir do craqueamento do petróleo cru. Entretanto, com as frequentes crises do petróleo no mercado internacional, as quais começaram na década de 1930 (Shay, 1993), conjuntamente com os esforços europeus para se encontrar fontes energéticas alternativas para suas colônias tropicais, levaram á busca de recursos possíveis para substituição parcial ou total deste combustível (Suarez e Meneghetti, 2007).

Dessa maneira, verificaram-se alternativas como, por exemplo: a diluição dos óleos vegetais com o óleo diesel, formação de micro emulsões com alcoóis de cadeia curta, óleos vegetais submetidos à pirólise e realização de reações de transesterificação, esterificação ou craqueamento dos óleos ou gorduras. (Vargas *et al.*, 1998; Zagonel *et al.*, 2000; Suarez *et al.* 2009).

2.2.1 - Evolução no mundo

Historicamente, a primeira patente sobre a reação de transesterificação de óleos e gorduras, os quais são misturas principalmente de ésteres de ácidos graxos e glicerina, também conhecidos como triacilgliceróis ou triglicerídeos, surgiu na Bélgica em 1937, por G. Chavanne (Chavanne, 1937). Em sua pesquisa, Chavanne (1942) realizou testes em caminhões utilizando-se óleo de dendê com álcool etílico, em que o Instituto Francês de Petróleo (IFP) também trabalhou com diversos testes utilizando esta tecnologia belga. Perante tais fatos, pode-se considerar o pesquisador belga como o inventor do biodiesel. (Suarez e Meneghetti, 2007)

O biodiesel foi deixado de lado após a 2ª Guerra Mundial, com a estabilização do mercado petroquímico, e conseqüentemente suas pesquisas abandonadas. Na década de 1970, com as sucessivas crises, os biocombustíveis foram retomados, visando novamente soluções para substituição do petróleo, buscando-se principalmente ao biodiesel. (Suarez e Meneghetti, 2007)

Na Europa, no início dos anos de 1990, a industrialização do biodiesel foi inicializada, tornando-se o principal mercado produtor e consumidor em grande escala. Em 2006 a produção de biodiesel na União Europeia correspondeu a 90% da produção mundial de biodiesel, pois o governo garante incentivos fiscais aos produtores, leis específicas para o produto, visando maior utilização de fontes de energia renováveis e limpas. Além disso, a alta tributação dos combustíveis de petróleo, inclusive do óleo diesel, garante a competitividade do biodiesel no mercado interno. (Silva e Fernandes, 2006)

Observa-se na figura 2.4, o progressivo crescimento da produção de biodiesel na União Europeia (UE), destacando-se a Alemanha, França, Espanha e Itália como os maiores

produtores da região. Nota-se também que em 2010 houve uma significativa queda referente á crise mundial iniciada em 2008, devido principalmente ao endividamento público e privado excessivo, e aos déficits orçamentários crescentes, segundo especialistas em economia como Maria da Conceição Tavares (Leblon, 2011) e Delfim Netto (Netto, 2011).

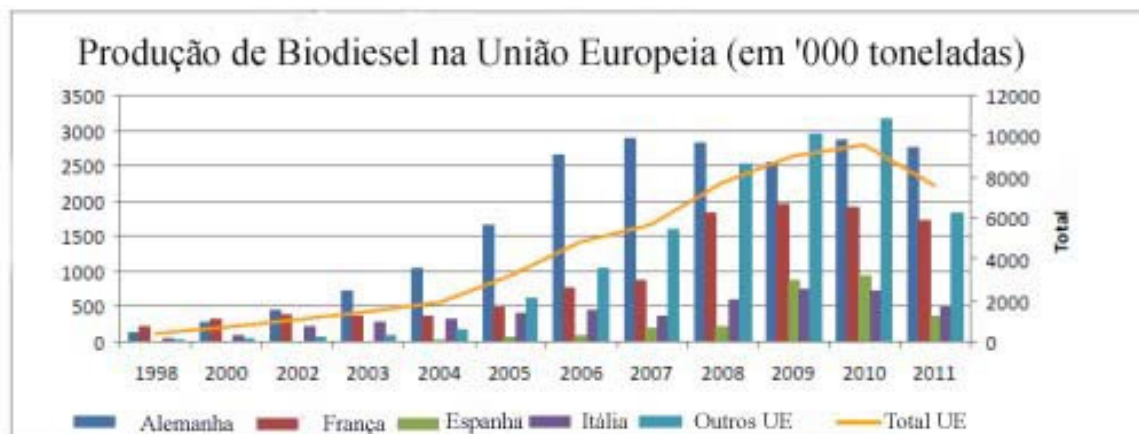


Figura 2.4 – Produção de Biodiesel na União Europeia de 1998 a 2011. Fonte adaptada de EBB, 2011.

A produção de Biodiesel nos Estados Unidos destaca-se por seu crescimento, principalmente nos anos de 2011 e 2012 com 1,1 bilhão de galões, de acordo com o *National Biodiesel Board* (NBB) (2013) (Figura 2.5).

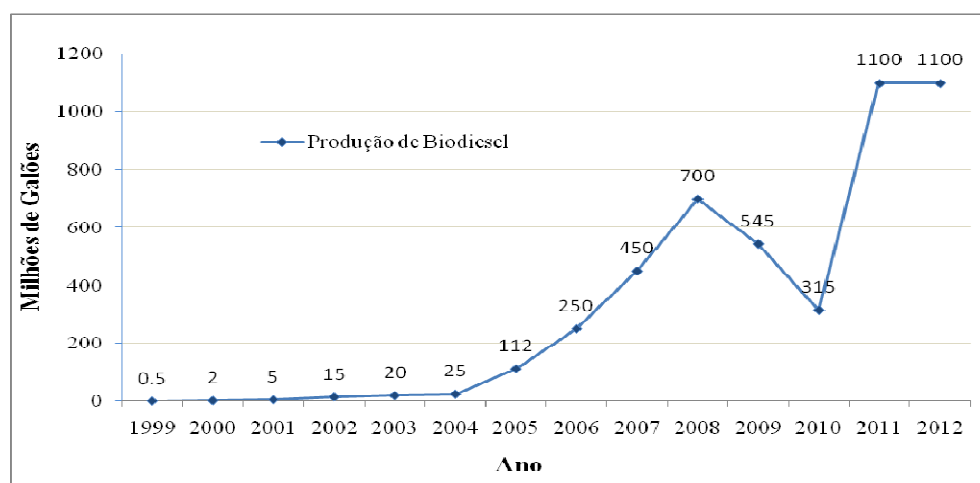


Figura 2.5 - Produção de biodiesel nos EUA entre os anos 1999 e 2012. Fonte: Adaptado de NBB, 2013.

Nos Estados Unidos, isto se deve, em sua maioria, segundo Carvalho *et al.* (2007), pelo *Energy Policy Act* de 1992 (EPAct 1992), o decreto de tributação do biodiesel de 2004 (*Biodiesel Tax Credit*), o Programa de *Commodity Credit Corporation* (CCC) do

Departamento de Agricultura (USDA), e o *Energy Policy Act* de 2005 (EPAct 2005) como incentivos federais à produção e consumo de biodiesel e biocombustíveis renováveis, incluindo-se também, incentivos isolados de 31 estados de federação.

Vislumbrando os fatos acima citados, obteve-se o cenário dos maiores produtores de biodiesel. Em 2010 o Brasil foi o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, atrás apenas da Alemanha, com 2,4 milhões de m³. (MME, 2011)

Biodiesel
(Milhares de Barris/dia)

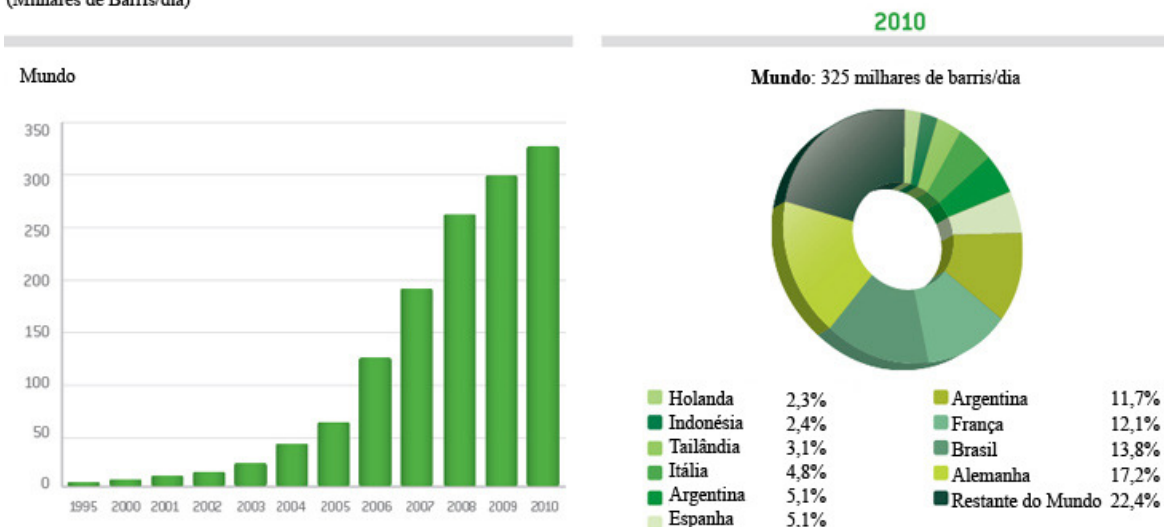


Figura 2.6 – Os maiores produtores de Biodiesel no mundo. Fonte: Adaptado de Eni-O&G (2012).

Em relação aos maiores mercados consumidores do mundo, em apenas seis anos após o lançamento do PNPB, o Brasil tornou-se o principal mercado consumidor em 2011, justificado entre outros fatores, pela retração da atividade econômica na Europa neste ano e aumento da demanda interna no Brasil. (MME, 2011)

2.2.2 - Evolução no Brasil

No Brasil têm-se relatos que estudos com óleos vegetais *in natura* e reações de craqueamento destes óleos foram observados a partir da década de 40 (Otto, 1945). Mas somente com a crise do petróleo em 1973, em que os países em desenvolvimento foram bastante afetados, o governo elaborou o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) e o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO) (Resolução 007, 1980).

O PROÁLCOOL teve seu início em 1975, como um elaborado programa nacional para biocombustíveis, pelo Decreto nº 76.593, tendo como objetivo estimular a produção do álcool para o atendimento das necessidades do mercado interno e externo e da política de combustíveis automotivos para substituição em larga escala dos derivados de petróleo.

Atualmente, as perspectivas de elevação do consumo do álcool, inclusive com os automóveis de ciclo otto flexfuel. O programa não atingiu plenamente seus objetivos, mas deixou um grande rastro de modernidade e tecnologias que permitiram ao setor sucroalcooleiro do Brasil se tornar o mais moderno e eficiente do mundo. (Revista BiodieselBr, 2011)

Para os motores de ciclo diesel, foi iniciado o Programa PRO-ÓLEO, através da Resolução Nº007 de 22 de outubro de 1980, e que deu um grande passo para o biodiesel no Brasil. O programa tinha o objetivo de introduzir na matriz energética nacional óleos vegetais a preços competitivos, visando diminuir as importações de diesel. Em 1986, houve a queda do preço do petróleo e conseqüentemente o PRO-ÓLEO foi extinto, mas pesquisadores brasileiros continuaram a trabalhar com o biodiesel. (Suarez e Meneghetti, 2007 e Alves & Chavier, 2011)

Com o passar dos anos, a demanda por combustíveis tem aumentado e as preocupações ambientais como o aumento dos gases de efeito estufa são crescentes, suscitando reuniões interministeriais em conjunto com centros de pesquisa e universidades a fim de se estudar a viabilidade do biodiesel para tais fins. (Alves e Chavier, 2011)

Em decorrência disso, um novo programa foi lançado, o Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL), pela Portaria nº 702, de 30 de outubro de 2002 do Ministério de Ciência e Tecnologia, sendo tratado hoje como Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB). Este programa foi instituído para promover o desenvolvimento científico e tecnológico de biodiesel, a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais puros e/ou residuais. (MCT, 2002)

De acordo com material de divulgação do próprio governo, deseja-se que com este programa ocorra a implementação de forma sustentável, tanto técnica como economicamente, da produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no

desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda.” As principais diretrizes do programa estão baseadas em: (i) sustentabilidade com inclusão social; (ii) garantia de preços competitivos, qualidade e suprimento; e (iii) diversidade de fontes de matéria prima (oleaginosas) em diversas regiões. (Carvalho *et al.*, 2007)

A partir de documentos como a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 que institui a Comissão Executiva Interministerial e o Grupo Gestor do Programa; pelo Decreto 5.448, de 20 de Maio de 2005; e as Instruções Normativas nº 01, de 05 de julho de 2005, que estabelece os critérios para a concessão de uso do selo combustível social, oficializou-se a inserção de biodiesel na matriz energética brasileira. (Carvalho *et al.*, 2007)

Em vista da capacidade do Brasil em produzir o biodiesel, suprir o mercado interno e dispor de um grande potencial de exportação, a mencionada Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu como obrigatório a adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado nos postos de combustíveis do território brasileiro. O percentual mínimo estabelecido para o ano de 2010 foi de 5%. (MCT, 2009) Este percentual tende a aumentar nos próximos anos, podendo chegar a 20% em 2018 para o as áreas metropolitanas do país. (BiodieselBr, 2009)

Em 2011, o Ministério de Minas e Energia (MME, 2011) relatou que a capacidade instalada, no mês de junho, totalizou 5.831 mil m³/ano (486 mil m³/mês), ver figura 3.7. Desse montante, 82% são referentes às empresas que possuem o Selo Combustível Social, os quais, segundo a Secretaria de Agricultura Familiar (SAF, 2011), promovem a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio de geração de emprego e renda para os agricultores familiares do Programa Nacional para o fortalecimento da Agricultura Familiar (Pronaf), podendo ter acesso a alíquotas de PIS/Pasep e Cofins com coeficientes de redução diferenciados e a melhores condições de financiamentos junto aos agentes financeiros.

Em 2012, segundo dados da produção nacional de biodiesel puro, B100, lançado pela ANP (2013), a produção de biodiesel foi de 2.718.954 m³ e contabilizou uma capacidade instalada de 6.770.862 m³/ano. Isto significa que de 2011 a 2012 a produção brasileira cresceu 1,73%.

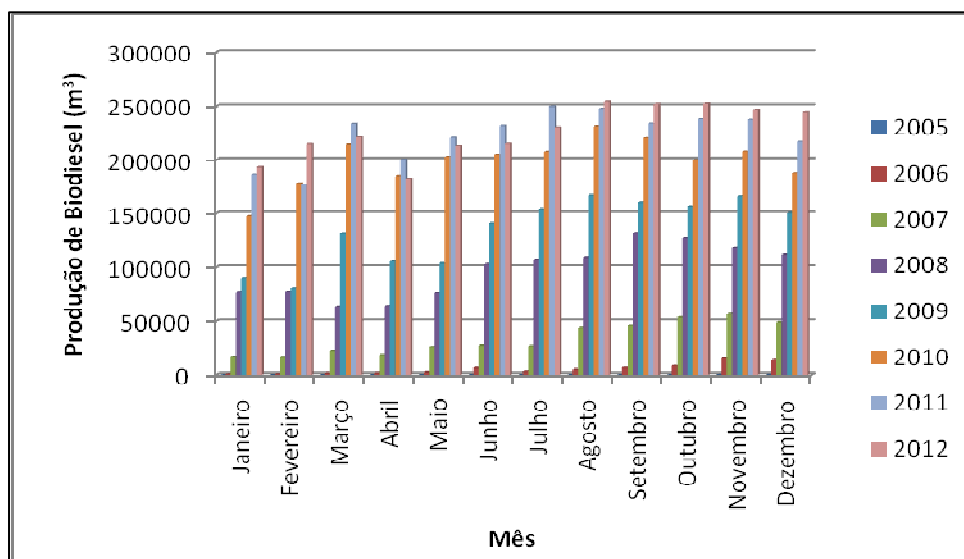


Figura 2.7 – Produção de Biodiesel Acumulada. Fonte: ANP, 2012.

Nota-se o sucessivo progresso na produção de biodiesel no Brasil, permitindo que se tornasse em 2010 o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, e o maior consumidor em 2011. (MME, 2011)

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2011) do MME nos próximos dez anos, a demanda total de energia do país poderá crescer mais de 60%. Até 2020, $\frac{2}{3}$ do consumo total serão ligados aos setores industrial e de transportes. Para tanto, os investimentos totais previstos, pelo governo brasileiro, na área de biocombustíveis somam R\$ 97,2 bilhões até o final desta década, sendo este valor para o desenvolvimento da oferta de biodiesel e etanol.

3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL E ADITIVOS

Para que o biocombustível originário de óleos vegetais ou animais seja compatível com os motores a óleo diesel, este precisa passar por reações químicas como, por exemplo, a transesterificação (ou alcoólise) alcalina homogênea, que atualmente é a técnica mais utilizada no Brasil e realizada nas instalações produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP (ANP, 2011 e Suarez, 2009).

O biodiesel que conhecemos hoje é resultado de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, obtidos pela reação de transesterificação descrita na figura 3.1, em que ocorreu sucessivas etapas onde di- e mono-acilglicerídeos são formados, as quais foram suprimidas para simplificar a figura abaixo, e dependendo da origem do óleo ou da gordura observa-se uma variação no número de carbonos, que geralmente é um número par, e de insaturações das cadeias alquílicas (Suarez, 2009).

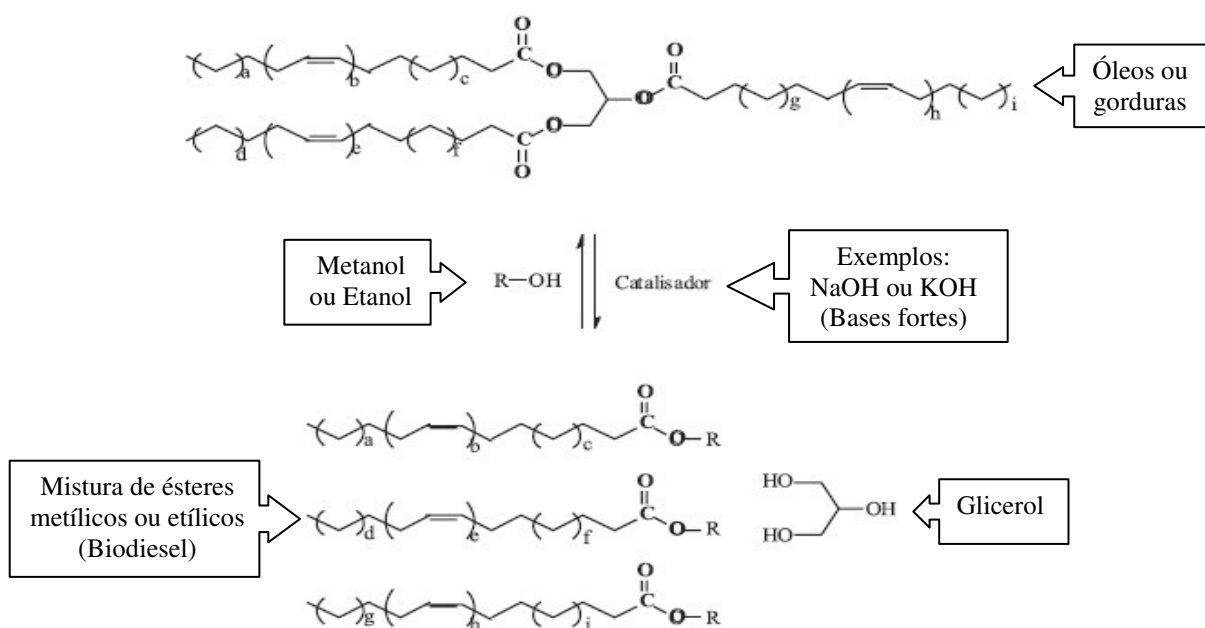


Figura 3.1 - Reação de transesterificação ou alcoólise de triacilglicerídeos. (i) diversas etapas foram omitidas onde di- e monoacilglicerídeos são formados, a fim de simplificar a figura; (ii) a origem do óleo ou da gordura pode variar no número de carbonos, sendo normalmente um número par, e de insaturações das cadeias alquílicas.

Fonte: Adaptado de Suarez *et al.* (2009).

Os óleos e gorduras são principalmente ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono-, di- ou triacilglicerídeos. Pode-se encontrar em suas composições fosfatídeos (ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos), o ácido fosfórico e além destes, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes e vitaminas (Moretto, 1998).

Para que os países produtores de biodiesel alcançassem as escalas de produção relatadas anteriormente, a origem da matéria-prima necessária foi diferenciada, pelo fato de se encontrarem, principalmente, em características de solo, clima e tecnologia distintos. No Brasil, além da gordura animal, dezenas de espécies vegetais presentes no país podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Comercialmente, as matérias-primas utilizadas são: soja, sebo (gordura animal), algodão, palma e girassol (ANP, 2011 e MME, 2011).

Quanto ao óleo de fritura como matéria-prima, este também representa uma alternativa economicamente viável, associado a uma contribuição ecológica a qual evita seu despejo na rede de esgotos da região, bem como em lagos e rios. Neste contexto alguns interessantes projetos estão sendo desenvolvidos em importantes Universidades em parceria com empresas de saneamento do Brasil (Hidalgo, 2009 e 2010).

A figura 3.2 apresenta a evolução da participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel brasileiro entre os anos de 2006 e 2011. Segundo o Boletim do Ministério de Minas e Energia (MME) no mês de maio de 2011 a soja contribuiu com 83,8%, a gordura bovina 13,4% e o algodão com 0,9%. (MME, 2011)

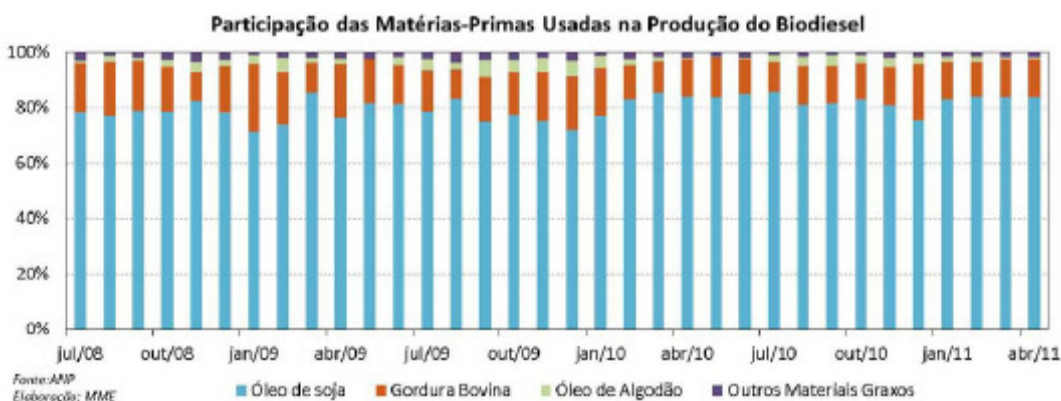


Figura 3.2 – Percentagens mensais das participações de matérias-primas na produção de Biodiesel no Brasil. Fonte: MME, 2011, pag. 15.

É possível, também, usar uma mistura de óleos e gorduras de diferentes origens no mesmo biodiesel. Cita-se como exemplo, a mamona, que se usada em mistura com outros óleos, acrescenta propriedades desejáveis ao produto final, como a redução do ponto de congelamento, sem alterar as especificações exigidas pela ANP. Outro exemplo é o óleo de fritura, recolhido em estabelecimentos comerciais e residências, em que provavelmente trata-se de uma mistura de óleos e gorduras. Lembrando que o biodiesel produzido deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP n° 7/2008, são necessários diversos testes analíticos para a verificação das características do produto.

3.1.1 - Análises Físico-Químicas

Os dois biocombustíveis líquidos usados na Brasil é o etanol, extraído da cana-de-açúcar, e o Biodiesel sintetizado a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais, o qual é adicionado ao óleo diesel em certas proporções (ANP, 2011).

Para que a ANP permita a distribuição e uso do produto ofertado de origem nacional e importado, este biodiesel, entre outros fatores, deve atender à Resolução ANP n° 7/2008 que visa melhorar o desempenho do combustível e as emissões no uso final, não só na forma de mistura com o óleo diesel, como também em seu uso puro, nos casos especiais autorizados pela ANP, ver Apêndice I.

A Resolução contém as especificações do biodiesel a ser comercializado, bem como o regulamento técnico, detalhando as normas aplicáveis, para a determinação das características do biodiesel mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "*American Society for Testing and Materials*" (ASTM), da "*International Organization for Standardization*" (ISO) e do "*Comité Européen de Normalisation*" (CEN).

Segundo Mittelbach (1996), os parâmetros de qualidade do biodiesel podem ser definidos em dois grupos: i) características físico-químicas gerais: índice de cetano, ponto de fulgor, viscosidade, destilação, estabilidade oxidativa, entre outros, em que cada um possui um procedimento experimental específico, e ii) composição química e pureza dos ésteres alquílicos dos ácidos graxos: glicerina livre e total, índice de iodo, quantidade de mono-, di-, e triacilglicerídeos, os quais, em sua maioria, são analisados por cromatografia gasosa.

Durante a análise de qualidade do biodiesel é possível encontrar inconformidades com as normas vigentes, e dependendo do parâmetro em questão pode-se corrigi-lo acrescentando-se um aditivo específico, como por exemplo, antioxidante e depressor de ponto de fluidez.

3.2 - ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS

Desde o ano de 2008 iniciou-se diversas pesquisas em empresas e instituições, em particular na Universidade de Brasília (UnB), para se avaliar o efeito de aditivos no biodiesel, a fim de reduzir a oxidação e a cristalização das parafinas, avaliando-se principalmente a desempenho do motor e as emissões originadas (Gurgel *et al.*, 2009).

Os aditivos avaliados no presente trabalho tratam-se de: antioxidantes, depressor de ponto de fluidez e biocidas, pois para cada parâmetro de interesse, no melhoramento do biocombustível estudado, utiliza-se um respectivo aditivo.

3.2.1 - Tipos de Aditivos

3.2.1.1 - Melhorador de Ponto de Fluidez (PPD)

Em trabalhos de Smalherer e Smith (1967) & Joshi e Pegg (2007), descrevem o Ponto de Névoa (*Cloud Point*, CP) como a temperatura em que uma nuvem de cristais de cera começam a aparecer no fluido, controladas durante um teste padrão. Em seguida, quando se observa a menor temperatura que o líquido ainda se movimenta (escoa), este é o Ponto de Fluidez (*Pour-Point*, PP).

Em regiões frias, os compostos de maior peso molecular (ceras constituídas de parafinas de cadeia reta) tendem a se solidificar, impedindo a movimentação do fluido e, em consequência, ocasionando o travamento ou a impossibilidade de iniciar a operação de máquinas.

Segundo os autores Smalherer e Smith (1967), quando as ceras cristalizam, e começam a formar verdadeiras redes, carregam em seus interstícios uma grande quantidade de óleo, formando um gel que solidifica e prejudica o sistema de lubrificação. Os aditivos que

abaixam a temperatura em que o óleo inicia a sua solidificação atuam separando os pequenos cristais já formados, evitando assim que se aglomerem e se solidifiquem.

Conforme THE LUBRIZOL CORPORATION, um aditivo depressor do ponto de fluidez (*Pour-Point Depressor*, PPD) não tem efeito sobre a temperatura em que a cera inicia a formação dos cristais (o Ponto de Névoa), que precipitam, mas atuam modificando o tipo do cristal da cera e o seu tamanho.

Estes aditivos, PPD, são absorvidos na superfície ou co-cristalizados juntamente com os novos cristais formados e precipitados, inibindo o crescimento lateral do cristal e mantendo o óleo fluido. Os aditivos abaixadores do ponto de fluidez são utilizados em cárter, óleos de motor, fluidos de transmissão, óleos de engrenagens automotivas, fluidos de trator, fluidos hidráulicos e óleos de circulação (Carreteiro e Belmiro, 2006).

Smalherer e Smith (1967) e Carreteiro e Belmiro (2006) salientam que um bom aditivo abaixador do ponto de fluidez diminui o ponto de fluidez em até 40°C. Citam-se alguns exemplos de aditivos PPD (Figura 3.3):

- a) polimetacrilatos, isto é, copolímeros de alquil-metacrilatos de vários comprimentos de cadeia;
- b) poliacrilamidas;
- c) produtos de condensação Friedel-Crafts de parafina clorada com naftaleno;
- d) produtos de condensação Friedel-Crafts de parafina clorada com fenol;
- e) copolímeros de vinil carboxilato-dialcoil-fumaratos.

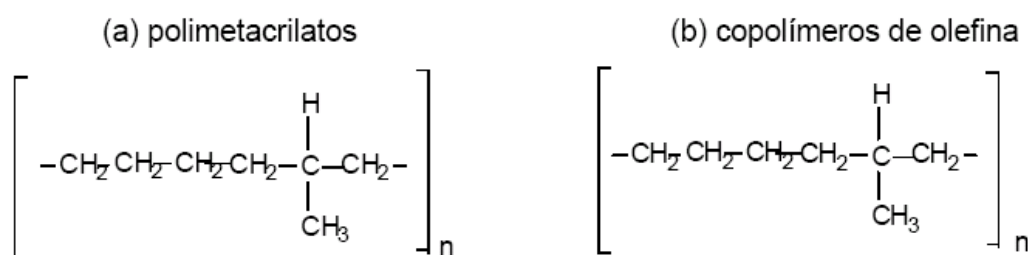


Figura 3.3 -Estrutura química de melhoradores de ponto de fluidez: polimetacrilatos e copolímeros. Fonte: Carreteiro e Belmiro (2006)

O óleo diesel não possui o problema do ponto de fluidez que o biodiesel possui, por esta causa faz-se necessário incrementos de aditivos, no biodiesel e misturas diesel-biodiesel, para permitir que este seja utilizado em regiões de baixas temperaturas. O CP e o PP

decrecem quanto menor for a quantidade de biodiesel na mistura óleo diesel-biodiesel e quando adicionado depressores de ponto de fluidez (Joshi e Pegg, 2007).

3.2.1.2 - Antioxidante

Sabe-se que a estabilidade à oxidação é um problema sério que apresenta o biodiesel, em contraste muito pouco evidenciado no diesel. Os aspectos relacionados a estes estudos de degradação oxidativa e a influência de antioxidantes na estabilidade do biodiesel ainda são muito escassos (Kurunczi, 2005).

A estabilidade à oxidação do biodiesel derivado de óleo de soja, assim como os obtidos de óleo de fritura tem sido uma preocupação no parque automotivo, uma vez que processos oxidativos e processos de polimerização promovem a formação de gomas e sedimentos que entopem os filtros de combustível e sistemas de injeção do motor. Adicionalmente, a elevada acidez e a presença de hidroperóxidos, compostos formados pela degradação oxidativa do biodiesel, podem ocasionar a corrosão de componentes do sistema combustível, bem como o ataque a elastômeros.

Segundo Knothe (2006), o biodiesel é suscetível à oxidação pela presença de ar ou de água. Em trabalho de Souza *et al.* (2004) *apud* Dantas *et al.* (2007), acrescenta-se que estes ésteres também são sensíveis ao calor, radiação ultravioleta (UV) e metais que, mesmo por um tempo reduzido, provocam a oxidação deste combustível e conseqüentemente formam radicais livres, ligações com oxigênio, produção e quebra de peróxidos nas insaturações, formação de aldeídos, ácidos carboxílicos e polímeros.

Para isso foram incorporados parâmetros para a avaliação do biodiesel comercializado, como por exemplo: a avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e o valor da umidade que podem influenciar fortemente a qualidade de biocombustível em questão.

Como a figura 3.1 mostra, os ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) possuem insaturações (ligações duplas) em sua estrutura molecular que influenciam diretamente a auto-oxidação do biodiesel. A própria formação das substâncias pelo processo de oxidação causam a deterioração eventual deste biocombustível (Knothe *et al.*, 2006, Suarez *et al.*, 2009).

A norma europeia recomendada pela ANP para avaliar a estabilidade oxidativa de um dado biodiesel é a EN 14112 e seu valor exigido para aprovação encontra-se na Resolução ANP N° 7 de 19/3/2008. Se o combustível avaliado não atingir às 6 horas exigidas pela Resolução, neste deve ser adicionado um antioxidante, seja ele sintético ou natural (Knothe, 2006 , Resolução ANP N° 7, 2008).

Também foi constatado que o resultado da eficiência de um dado antioxidante depende da matéria-prima de origem e da tecnologia empregada na produção do biodiesel, o que ressalta a importância da realização de investigações específicas para ésteres produzidos por diferentes vias reacionais (Mittelbatch e Shober, 2003).

Atualmente, os trabalhos desenvolvidos no Brasil estão mais direcionados às técnicas de análises, e à influência de aditivos sintéticos (Dantas *et al.*, 2007 e Vasconcelos *et al.* 2007), para se resolver este sério problema que acarreta grandes prejuízos econômicos para o parque automotivo, inclusive aos donos de postos de distribuição deste combustível. Portanto, é necessário mais estudos quanto ao emprego de aditivos antioxidantes no biodiesel por se tratar de substâncias diferentes umas das outras, por exemplo, pela sua estrutura molecular e pela sua origem.

Tipos de Antioxidantes

Em geral, os antioxidantes inibem ou retardam a deterioração e rancidez lipídica de produtos como óleos, gorduras e alimentos gordurosos (*Food ingredients* Brasil n° 6, 2009). A classificação dos antioxidantes pode ser expressa como: antioxidantes primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos (Bailey, 1996).

Simic e Javanovic, (1994) definem os antioxidantes primários como compostos fenólicos que causam a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante as etapas de iniciação ou propagação da reação de oxidação (Figura 3.4), através da cessão de átomos de hidrogênio, interrompendo, assim, a reação em cadeia da autooxidação dos ácidos graxos insaturados, mostrada na figura 3.5.

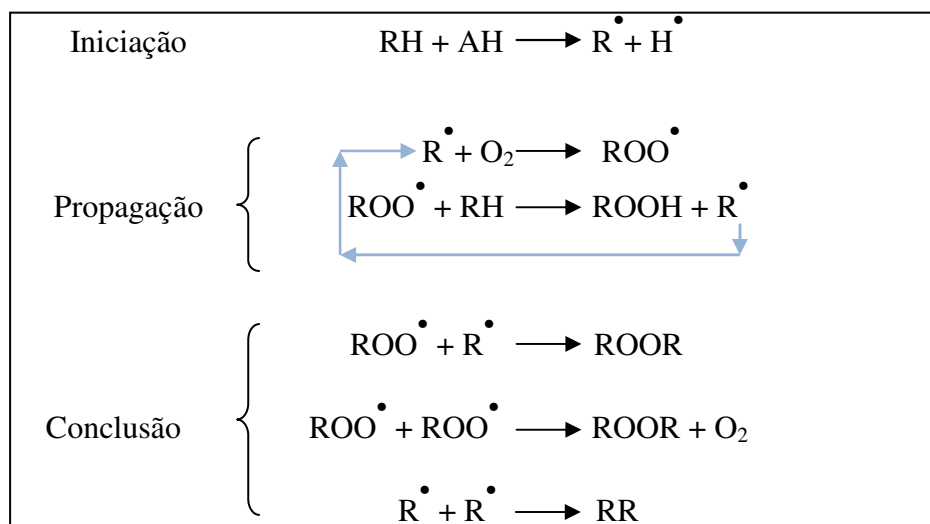


Figura 3.4 – Mecanismo de Reação de Autoxidação lipídica de ácidos graxos insaturados. Onde, RH= ácido graxo insaturado; R^\bullet = Radical Livre; ROO^\bullet = Radical Peróxido e $ROOH$ = Hidroperóxido. Fonte adaptada de Ramalho e Jorge (2006).

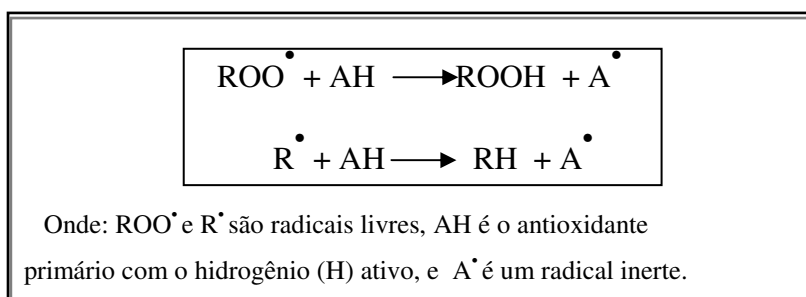


Figura 3.5 – Mecanismo de ação para antioxidantes primários. Fonte: Adaptado de Ramalho e Jorge (2006).

Galvão (2007) avalia termoanaliticamente a eficiência de aditivos ao biodiesel de óleo de mamona na estabilidade oxidativa do produto. Nesta pesquisa, os antioxidante avaliados foram o α -tocoferol e o BHT, sendo que este último obteve melhores resultados.

Em pesquisa de Ferrari e Souza (2009) os antioxidantes avaliados em biodiesel de óleo de girassol foram: butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), e Tert-butil hidroquinona (TBHQ). Os dados obtidos demonstraram que o aditivo TBHQ possuiu uma atividade antioxidante melhor que os demais. A proposta do mecanismo de ação do antioxidante é explicitado em tese Freire (2012), em que a estabilidade do combustível é resultante do deslocamento de elétrons não-pareados do anel fenólico do aditivo formando, assim, um híbrido estabilizado pela ressonância interna do anel.

Em 2013, estudos de Varatharajan e Cheralathan com aminas aromáticas demonstraram resultados satisfatórios na ação antioxidante, além de reduzir a emissão de NO_x em testes com um motor de ciclo diesel com injeção direta.

Dessa forma, a ação antioxidante de anéis fenólicos substituídos tem sido alvo de vários estudos, comprovando-se que a eficiência de um fenol como inibidor de oxidação está relacionada à presença de grupos alquil volumosos.

Exemplos dos principais e mais conhecidos antioxidantes primários são: polifenóis, como BHA, BHT, TBHQ e propil galato (PG), os quais são sintéticos, e tocoferóis, que são naturais (grupo de substâncias antioxidantes lipossolúveis denominadas de Vitamina E) (Namiki, 1990 , Sousa *et al.*, 2007).

Quanto aos antioxidantes mistos, estes incluem substâncias de plantas e animais que são bastante estudados como antioxidantes em alimentos. Entre eles estão várias proteínas hidrolisadas, flavonóides e derivados de ácido cinâmico (ácido caféico) (Bailey, 1996).

No mercado existem vários antioxidantes das diversas classificações. Os mais usados, por exemplo, na indústria petroquímica e alimentícia podem ser divididos em sintéticos e naturais.

a) Antioxidantes Sintéticos

Knothe *et al.* (2006) cita que muitos dos antioxidantes sintéticos avaliados como aditivos para biodiesel são fenóis substituídos (antioxidantes primários), como os apresentados na figura 3.6.

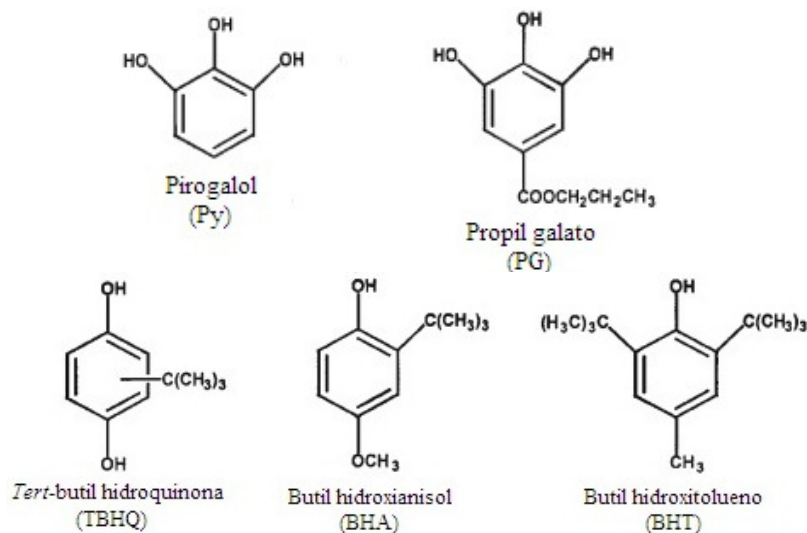


Figura 3.6 - Antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria petroquímica.

b) Antioxidantes Naturais

Uma alternativa ao uso de antioxidantes sintéticos são os de ocorrência natural. Dentre as mais variadas classes, entre os já citados, as substâncias fenólicas merecem destaque pela grande atenção que os pesquisadores têm dado nos últimos anos. Em sua maioria, são de grande polaridade e reatividade (King e Young, 1999, Sousa *et al.*, 2007).

As substâncias fenólicas possuem uma atividade antioxidante devido, principalmente às suas propriedades redutoras na estrutura química, em que podem neutralizar ou sequestrar radicais livres e agir como quelante para metais de transição. Estas propriedades são observadas tanto nas etapas de iniciação da reação de oxidação quanto na de propagação. Os intermediários durante estas reações são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático da estrutura molecular destas substâncias (Nawar, 1985 *apud* Ramalho e Jorge 2006, Sousa *et al.*, 2007).

Segundo Sousa (2007), estas substâncias obtidas de plantas possuem várias categorias, como por exemplo: Fenóis simples, Ácidos fenólicos, Cumarinas, Flavonóides, Estilbenos, Taninos condensados e hidrolisáveis, Lignanas e Ligninas.

Os ácidos fenólicos possuem, em sua molécula, um anel benzênico, um grupo carboxílico e um ou mais grupos metoxila e/ou hidroxila, o que atribui a propriedade antioxidante da substância (Ferguson, 1999 *apud* Ramalho e Jorge, 2006).

Este conjunto de substâncias fenólicas são divididas em dois grupos, segundo Soares (2002) e Angelo & Jorge (2007):

1° grupo - Derivados do ácido hidroxibenzóico - Substâncias contendo sete átomos de carbono. Exemplos: ácidos gálico, p-hidroxibenzóico, protocatecuico, vanílico e siríngico;

2° grupo – Derivados do ácido hidroxicinâmico – Substâncias contendo nove átomos de carbono (mais comuns no reino vegetal). Exemplos: ácidos caféico, ferúlico, p-cumárico e sináptico.

Vários autores continuam realizando pesquisas a fim de avaliar o potencial antioxidante de ácidos fenólicos encontrados em plantas, com o intuito de substituir os antioxidantes sintéticos, os quais são largamente utilizados no aumento da durabilidade de produtos lipídicos.

b.1) Aditivo Antioxidante Extraído da “Caesalpinia spinosa”

A “Tara” (*Caesalpinia spinosa* ou *Caesalpinia Tinctoria*) é uma planta leguminosa densamente distribuída no Peru, e também cultivada em zonas de fronteiras de Venezuela, Colômbia, Equador, Bolívia até o norte de Chile, encontrado também no Brasil. Esta planta possui a maior concentração de taninos hidrolizáveis, isto é, de ácido gálico, em suas vagens (Figura 3.7) (Galvez *et al.* 1997 e Lapa, 2004).



Figura 3.7 – Flores, Folhagem e vagens da árvore de Tara (*Caesalpineia Spinosa*).
Fonte: Blokhman, 2010.

No ano de 1985, estudos iniciais destes antioxidantes naturais advindos da planta Tara foram realizados na Universidade Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). Na época, os extratos de taninos hidrolisáveis e extratos metanólicos mostraram resultados bastante promissores de particular interesse para a indústria Petroquímica. Um dos resultados foi a obtenção satisfatória de um derivado do ácido benzóico, o ácido gálico (Figura 3.8) (Hidalgo e Gibaja, 1980).



Figura 3.8 - Extratos hidrolisáveis de tara com aplicação na indústria petroquímica.

O interesse pelo ácido gálico deve-se, ente outros fatores, pela sua propriedade antioxidante e antifúngica, já utilizado em indústrias de azeite, de curtimento de couro, fábricas de papel, entre outros (Okezie et al., 1993).

Atualmente, têm-se desenvolvido estudos sobre metodologias de extração mais eficientes para a obtenção do ácido gálico a partir da vagem e sementes da Tara (Figura 3.9), seus efeitos como antioxidante natural, e como parte de um pacote de aditivos específicos para bicomcombustíveis (Virgolino *et al.*, 2009).

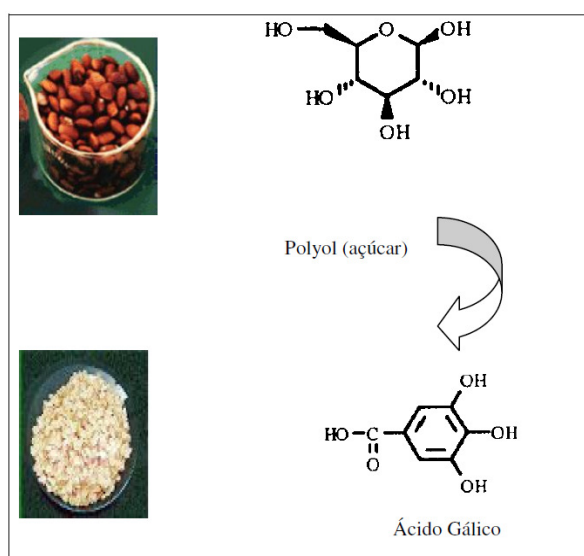
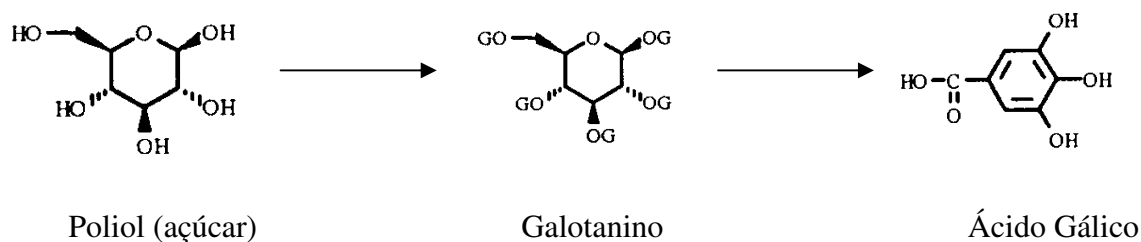


Figura 3.9 - Taninos hidrolisáveis obtidos a partir da Tara.

Em geral, a obtenção do ácido gálico a partir de taninos hidrolisáveis da Tara segue o esquema abaixo (Galvez, 1997):



Com a obtenção de um antioxidante natural a partir de uma planta disponível na América do Sul, pode-se substituir o uso de antioxidantes de origem sintética e proporcionar geração de mercado e emprego para este tipo de aditivo tão necessário na manutenção da qualidade do biodiesel comercializado no Brasil, e que cada ano está mais presente no setor de transportes brasileiro.

3.2.1.3 - Biocida

De acordo com estudos recentes verificou-se que o biodiesel é mais facilmente degradado por microrganismos comparando-se com o óleo diesel (Makareviciene e Janulis, 2003). Isto ocorre porque se trata de uma mistura homogênea composta de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerina, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (Suarez *et al.*, 2009), os quais servem como alimentos para estes micro-organismos.

Além dos teores de água (Max. 500 ppm) aceitáveis, pela ANP, tanto para o diesel, quanto para o biodiesel, um maior teor de água pode ser proveniente por contaminações ou até adulterações nos tanques de armazenamento do óleo diesel ou durante o transporte facilitando a degradação do biocombustível nas misturas com o óleo diesel. Desta forma, o crescimento microbiano nas misturas do biodiesel-óleo diesel pode gerar problemas operacionais, modificando a qualidade do biocombustível, bloqueando filtros e canalizações, e até mesmo a corrosão dos tanques de metal (Beech e Gaylarde, 1999) devido à formação de ácidos orgânicos e outros subprodutos.

Atentos a esta problemática e aos tipos de organismos que podem contaminar o biodiesel e misturas diesel-biodiesel, facilitando assim a degradação deste, faz-se necessário o aprofundamento do conhecimento neste tema e no desenvolvimento de aditivos que retirem ou diminuam a degradação deste biocombustível por motivo de contaminação microbiana e na presença de água. Tais estudos poderão auxiliar na diminuição de

problemas relacionados ao uso de biodiesel em motores de ciclo diesel, como a formação de ácidos e borras e entupimento dos filtros.

3.3 - MOTORES DO CICLO DIESEL

Os motores a combustão são classificados como: **motores a combustão externa**, em que o fluido de trabalho está completamente separado da mistura ar/combustível, sendo o calor dos produtos da combustão transferido através das paredes de um reservatório ou caldeira; ou **motores a combustão interna** nos quais o fluido de trabalho consiste nos produtos da combustão da mistura ar/combustível, confinados em uma câmara de combustão (Heywood, 1988). O Apêndice A descreve a classificação dos motores a combustão interna de acordo com suas características.

Nos motores a combustão interna, as transformações ocorrem em sistema fechado, já que os gases resultantes da reação de combustão agem no interior da câmara de combustão do cilindro. O gás atua na cabeça do pistão empurrando-o para baixo, expandindo a fronteira do sistema, e assim, realizando trabalho. Dessa forma, motores a combustão interna são máquinas térmicas nas quais a energia química dos combustíveis se transforma em trabalho mecânico (Souza, 1980).

Os sistemas que constituem os motores a combustão interna alternativo com ciclo Diesel, de acordo com Cláudio (2013) e Lintec (2013) são:

- Sistema de Admissão de ar e turboalimentação;
- Sistema de Alimentação de Combustível e Injeção;
- Sistema de Lubrificação;
- Sistema de Arrefecimento;
- Sistema de Exaustão ou escapamento dos gases;
- Sistema de Partida;

O motor possui um mecanismo que transforma os movimentos alternativos dos pistões em movimento rotativo da árvore de manivelas, do qual se "gera" energia mecânica transmitindo-os aos demais equipamentos, como por exemplo, a um gerador de corrente alternada denominado "alternador".

3.3.1- Características do Sistema de Alimentação de Combustível e Injeção

Segundo Basshuysen e Schaefer (2004), os motores a diesel podem ter sistemas de injeção de combustível indireta ou direta. O sistema de injeção indireta (pré-câmara/câmara de turbilhão) tem as emissões de gases de escape (sem tratamento) satisfatórias e reduzidas emissões de ruído. No entanto, este sistema é muitas vezes substituído por sistema de injeção direta de combustível, porque as emissões de CO₂, de injeção indireta, são até 20% maior.

Ainda de acordo com os autores, os motores de grandes dimensões e os quais têm uma maior eficácia de todos os motores térmicos também utilizam esta técnica, no entanto, é tipicamente utilizado em motores com o método de operação de dois tempos. Para a formação da mistura de ar-combustível dentro da câmara de combustão, podem ser utilizados diferentes métodos e geradores de pressão. Citando como exemplo: bombas de injeção combustível em linha, bombas de injeção de distribuição de combustível, bicos de bomba, bicos de bomba em linha, e sistemas *common-rail*. Atualmente, o método mais aplicado de injeção de combustível utiliza injeção de combustível com distribuição de ar a alta pressão, através de múltiplos orifícios injetores.

Neste trabalho, dois tipos de sistemas de injeção foram utilizados:

1) Bomba de Injeção Mecânica: O motor utilizado foi da marca Massey Perkins S.A. - Q20B4.236 Diesel. Quatro tempos. A bomba é mostrada na figura 3.10, e o esquema do sistema de injeção na figura 3.11.



Figura 3.10 - Bomba de Injeção de Combustível Massey Perkins S.A.

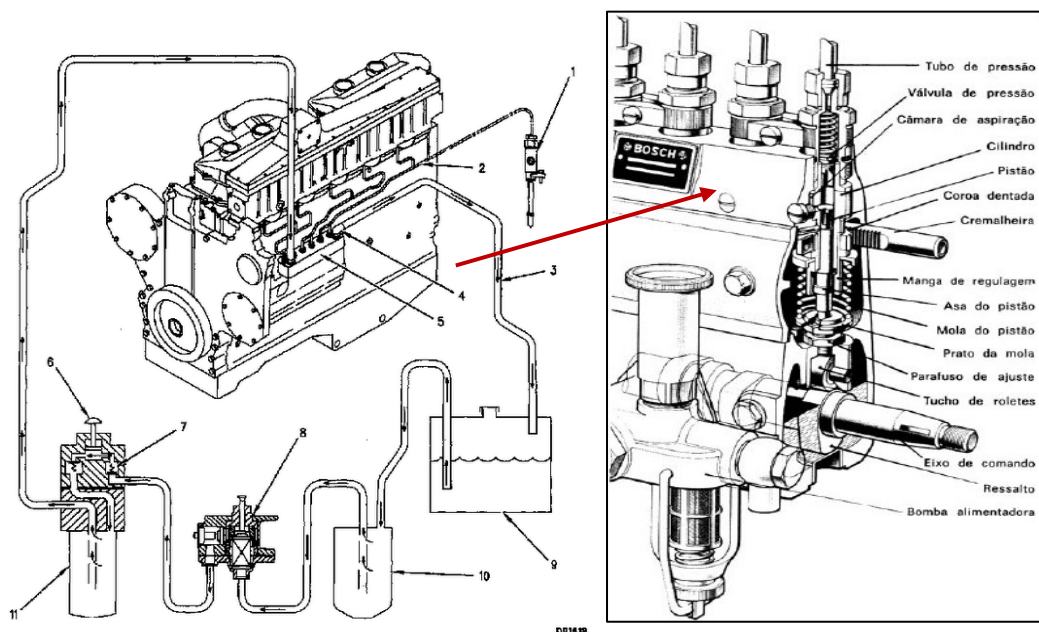


Figura 3.11- Esquema do sistema de combustível de um motor diesel e bomba de injeção de combustível da marca Bosch. (1)Bico de injeção de combustível; (2)Linhas de injeção de combustível; (3)Linha de retorno de combustível; (4) Orifício de sangria constante (parte do cotovelo), (5) Localização da bomba de injeção; (6) bomba de descompressão de combustível; (7) Válvulas de retenção; (8) Bomba de transferência de combustível; (9) Tanque de combustível; (10) Filtro de combustível primário; (11) Filtro de combustível secundário. Source: Marygar, 2013 & Santos, 2013.

2) Sistema *Common-rail*

O sistema de injeção *common-rail* (CR) teve seu início desde a criação do motor diesel com Rudolf Diesel. As primeiras patentes para um sistema de injeção de combustível *common-rail* com injetores de comando mecânico datam de 1913. A ideia de usar um injetor com válvula de comando elétrico foi desenvolvida por Brooks Walker e Harry Kennedy na década de 20 e sua primeira aplicação foi na empresa Atlas-Imperial Diesel Engine Company, Califórnia, na década de 30 (Walker and Kennedy, 1933 & Jääskeläinen and Khair, 2010).

Segundo Afzal (1999) apud Torres (2005), estudos de modelagem com sistemas de injeção *common-rail* ocorreram principalmente após 1994 e fabricantes de motores à ignição por compressão têm buscado aperfeiçoar seus produtos em relação ao aumento da potência, redução do consumo específico e do ruído, além da redução da emissão de gases poluentes.

Torres (2005) alega que em diversas publicações é evidenciado que o processo de injeção-atomização do combustível na câmara de combustão dos motores está intimamente ligado às emissões de gases de escape, e principalmente aos seguintes parâmetros: Início, Tempo, Número e Pressão das injeções (P_{inj}).

Quanto à pressão de injeção, observou-se que o seu aumento melhora significativamente o desempenho dos motores, levando às mudanças na estrutura dos sistemas de injeção de combustível, entre os quais o *common-rail* (CR) foi criado (Arcaumanis, 1992 *apud* Torres, 2005).

O sistema pode ser CR unijet ou multijet. O esquema básico de um sistema CR multijet é apresentado na Figura 3.12, especificando os principais componentes:

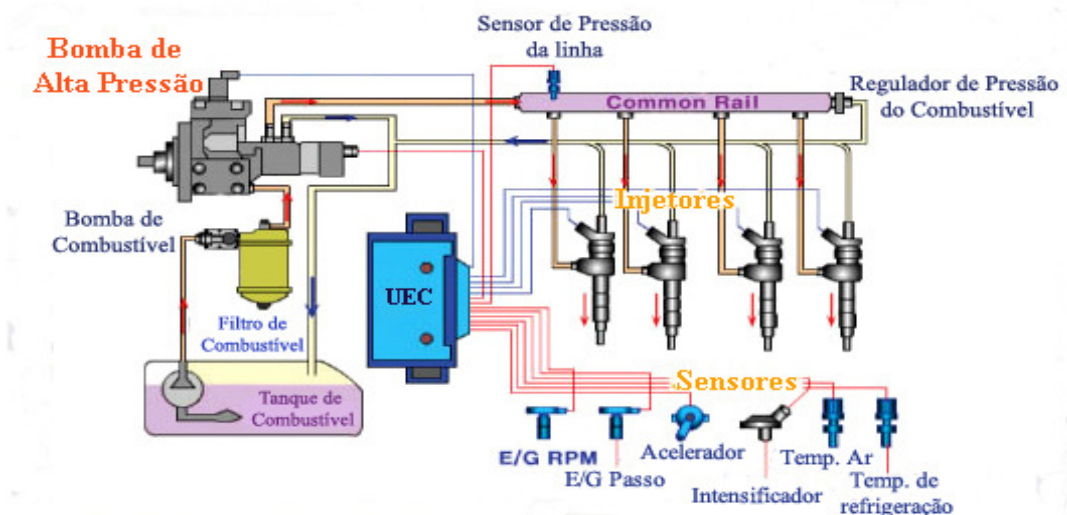


Figura 3.12- Esquema do sistema de injeção de *common-rail* para motores diesel. Fonte: Adaptado de Sungdotech Co., 2013.

A unidade eletrônica de controle (UEC) tem a função mais importante de controlar a dosificação do combustível e a regulagem do início da injeção. A UEC seleciona, dependendo do regime do motor e da posição do acelerador, a pressão e o tempo das injeções adequados para o ponto de funcionamento deste.

O sistema multijet (CR-M) utiliza a unidade eletrônica de injeção para realizar um número maior de injeções em um único ciclo do motor para que o processo de combustão seja mais eficiente, diminuindo o ruído e também a quantidade de NO_x gerado (Torres, 2005).

Assim, o sistema CR permite um controle mais preciso das pressões e das temperaturas da câmara de combustão, assegurando, entre outros fatores, o aproveitamento das misturas ar-combustível introduzidas nos cilindros (Torres, 2005).

Muitos pesquisadores têm avaliado a influência do uso de biodiesel em sistemas CR como, por exemplo, em trabalho de Ramos (2009) em que analisa a quantidade injetada de combustível em função do tempo e da pressão de injeção para vários tipos de combustíveis, no qual observou que a quantidade volúmica foi na ordem Diesel > Biodiesel > Óleo Vegetal e que a quantidade mássica injetada não é proporcional à quantidade volúmica.

Trabalhos de Varatharajan (2012) e Varatharajan *et al.* (2013) avaliaram diversos antioxidantes e verificaram que o tratamento de biodiesel de pinhão-manso com antioxidantes é uma abordagem promissora, pois reduz a formação de radicais livres de hidrocarbonetos, que são responsáveis pela produção de NO_x rápida no processo de combustão. A eficiência do antioxidante em reduzir as emissões de NO_x foi na ordem: N, N'-difênil-1,4-fenilenodiamina > N-fenil-1,4-fenilenodiamina > P-fenilenodiamina > etilenodiamina > α-tocoferol > BHT > Ácido L-ascórbico; e seus percentuais de redução de NO_x em relação ao biodiesel puro foram 37,55, 31,49, 34,56, 25,36, 22,46, 16,32 e 7,26, respectivamente, em concentrações ideais e em plena carga. No entanto, observou-se que as emissões de fuligem, HC e CO aumentaram pela adição de antioxidantes.

Já em pesquisa de Kuti *et al.* (2012), investigou-se, dentre vários parâmetros, a influência da pressão de injeção, os bicos injetores com furos de 0,16 e 0,08 mm de diâmetro, e as propriedades do combustível nas características do spray, ignição e combustão do biodiesel em motores de ciclo diesel. Os combustíveis avaliados foram o diesel e o biodiesel a partir de óleo de palma (BDF). Os resultados obtidos durante os testes demonstraram que o BDF produziu jatos de maiores comprimentos, comparados ao diesel, devido ao ponto de ebulição ser mais elevado.

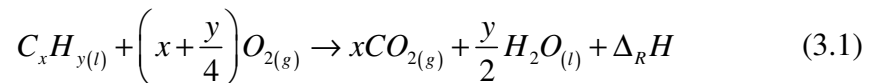
Os autores verificaram que o aumento do número de cetano e do conteúdo de oxigênio do BDF ocasionou um menor atraso de ignição em relação ao diesel. E por fim, o teor de oxigênio do combustível biodiesel desempenhou um papel importante na redução da produção de fuligem comparado ao diesel.

Assim, constata-se a necessidade de um estudo mais aprofundado dos processos de injeção e reação de combustão em sistemas CR, principalmente quando adicionados aditivos às amostras de misturas biodiesel-óleo diesel.

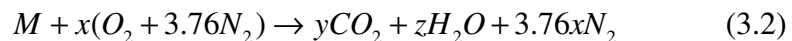
3.3.2- Combustão em motores a compressão interna

O combustível para a Ignição por Centelha (ICE) e para Ignição por Compressão (IC) (Apêndice C) são, sobretudo, com base em óleo mineral que é um material contendo variadas substâncias. Esta composição afeta diretamente o comportamento das propriedades físico-químicas do processo de combustão (Basshuysen e Schaefer, 2004).

Substâncias de hidrocarboneto (C_xH_y), quando ocorre uma reação de combustão completa, produzem o gás dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água (H_2O), como descrito na equação 3.1 por Basshuysen e Schaefer (2004).



Onde $\Delta_R H$ é a entalpia de reação, isto é, o calor liberado por esta reação exotérmica. Mas, como os próprios autores dizem, a reação de combustão não é completa e torna-se uma reação muito complexa. Para simplificar, de acordo Pinheiro Jr. (2010), considerando-se o ar atmosférico de uma mistura de gás de oxigênio (O_2) e gás nitrogênio (N_2), com uma proporção de 21:79 e, tomando-se o N_2 como um gás inerte para o processo de combustão. Assim, o modelo completo da reação de combustão para um combustível específico (M) terá a seguinte forma:



Em que, os valores x , y e z devem ser determinados em função da composição do combustível, respeitando o princípio de conservação da massa. Cada combustível tem razões molares características. Sobre a estequiometria de α_{st} , descrita pela Equação 3.3, a qual remete à relação entre a massa de ar (m_{air}) e a massa de combustível (m_{fuel}) requerida para uma completa oxidação:

$$\alpha_{st} = \left(\frac{m_{air}}{m_{fuel}} \right)_{st} \quad (3.3)$$

Para gasolina: $\alpha_{st} \cong 14.75$

Para Etanol: $\alpha_{st} \cong 9.0$

Para Diesel: $\alpha_{st} \cong 14.5$

Há ainda a Razão de Equivalência (ϕ), que é a divisão entre a razão ar/combustível estequiométrico (α_{st}) e a razão ar/combustível real (α):

$$\phi = \frac{\alpha_{st}}{\alpha} \quad (3.4)$$

Assim, é possível determinar a característica da mistura de ar-combustível na câmara em que:

$\phi = 1$, a mistura ar/combustível está em condição estequiométrica;

$\phi < 1$, existe um excesso de ar na mistura ar-combustível, normalmente chamada de "mistura pobre";

$\phi > 1$, existe um excesso de combustível na mistura ar-combustível, normalmente chamada de "mistura rica";

E o inverso da Razão de Equivalência é Lambda (λ), descrita pela equação 3.5:

$$\lambda = \frac{1}{\phi} \quad (3.5)$$

Em que:

$\lambda = 1$, a mistura ar/combustível está em condição estequiométrica;

$\lambda < 1$, há excesso de combustível (mistura rica);

$\lambda > 1$, há excesso de ar (mistura pobre).

A partir das matérias primas envolvidas no processo de combustão do motor, e as relações de ar-combustível, durante a queima, pode ser estabelecida configurações de prognóstico da qualidade dos gases de escape a serem emitidos, uma vez que elas estão intimamente relacionadas com estes fatores.

3.3.3- Emissões de Gases de Escape

Ainda existem poucos dados na literatura acerca do impacto do uso do biodiesel, dentro das normas da ANP, oxidado ou rancificado, sobre o desempenho e emissões dos motores. Turrio-Baldassarri (2004) relata que as emissões de material particulado do diesel contém, sobretudo, materiais carbonáceos, fração orgânica solúvel (FOS), sulfatos e traços de metais. Vários constituintes do FOS (como Poli-hidrocarbonetos aromáticos e nitro-poli-hidrocarbonetos aromáticos), os quais são potencialmente mutagênicos e/ou carcinogênicos. Em seu trabalho é evidenciado que a estrutura molecular do biodiesel, como, por exemplo, em ser constituído com 11% em massa de oxigênio, não contendo enxofre, compostos aromáticos, metais e óleos residuais, aumentam a sua eficiência nas reações de combustão e reduz as emissões de substâncias poluentes ao ambiente (Turrio-Baldassarri, 2004 *apud* Miranda, 2007, pag. 20).

Demais estudos para se avaliar o desempenho do motor por efeito da oxidação de ésteres metílicos de óleo de soja, e os produtos de combustão dos motores, constatou-se que o uso de biodiesel quer oxidado ou não, apresentou um impacto muito semelhante ao diesel n°2, sobre o desempenho dos motores. Já com relação ao perfil de emissões, dados na literatura mostram que em comparação ao biodiesel não oxidado, o material oxidado ocasionou reduções significativas dos níveis de CO (15%) e HC (16%) (Kurunczi, 2005).

Os gases de escapamento normalmente observados em testes com motores a combustão interna são, de acordo com Pinheiro Jr. (2010):

- Monóxido de Carbono (CO);
- Hidrocarbonetos não queimados (HC);
- Óxidos de Nitrogênio (NO_x);
- Material Particulado (MP);
- Dióxido de Carbono (CO₂);
- Espécies Parcialmente oxidadas (em geral, aldeídos e cetonas);
- Dióxido de Enxofre (SO₂).

Observa-se nas Tabelas 3.1 e 3.2, as principais emissões de motores a combustão interna de ciclo Diesel, suas características, valores e normas referentes às mesmas:

Tabela 3.1 - Principais emissões de gases de escape para motores com ignição por compressão.

(Mercosul 1996, Basshuysen and Schaefer 2004, Reis 2004, Ramos 2009, Pinheiro Jr. 2010, Maiboom e Tauzia 2011)

	Descrição	Fatores que influenciam sua produção
CO	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente tóxico podendo causar asfixia respiratória levando à morte. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mistura ar-combustível rica na câmara e combustão com carência de oxigênio para a oxidação a dióxido de carbono. ➤ Baixo tempo de Residência. ➤ Menores valores que em motores de ciclo Otto.
CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Não é considerado um poluente, mas trata-se de um gás causador de efeito estufa, sendo também alvo de regulamentações por parte dos órgãos competentes. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Produto da reação de combustão. ➤ As emissões de CO₂ de um motor de ciclo diesel podem ser reduzidas ao reduzir o conteúdo de carbono por unidade de energia ou melhorando a eficiência de combustível do motor. ➤ Menores valores que em motores de ciclo Otto.
NO _x	<ul style="list-style-type: none"> • Gás associado à destruição da camada de ozônio, formação de névoas de poluição (<i>smog</i>), chuvas ácidas e problemas respiratórios. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elevada temperatura; ➤ Presença de nitrogênio no combustível e cilindro; ➤ Influência pela difusão, distribuição da temperatura da chama e taxa de transferência de calor. Entre outros.
HC	<ul style="list-style-type: none"> • Geralmente tóxicos, provenientes da evaporação do combustível e combustão incompleta. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Emissão por espaços livres, folgas, adsorção no óleo, extinção da chama nas proximidades das paredes. ➤ Longo período do Atraso de Ignição; ➤ Zona muito pobre; ➤ Menores valores que em motores de ciclo Otto.
Fuligem (Soot)	<ul style="list-style-type: none"> • Material com significativa toxicidade. • Composto por Fuligem e Hidrocarbonetos não queimados; 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Emissões típicas de motores diesel; ➤ A fuligem é formada em regiões ricas, principalmente no centro do spray e a sua oxidação ocorre na periferia do jato.

Tabela 3.2 - Limites utilizados para as principais emissões de motores CI.
(Mercosul 1996, União Europeia 2009, São Paulo 2009 modificados)

	Limites de emissão de poluentes para veículos leves de passageiros	Limites de emissão de poluentes para veículos pesados (> 1700 kg)
CO	2,0 g/km	4,0 g/kWh
CO ₂	130 g/km*	-
NO _x	0,6 g/km	7,0 g/kWh
HC	0,3 g/km	1,1 g/kWh
Material particulado	0,124 g/km	0,25 g/kWh**

* Meta até 2020 será de 95g de CO₂/km para os Estados Unidos da América e União Europeia nas emissões dos veículos comerciais novos de passageiros. No Brasil, a Lei 13.798/09 de São Paulo dispôs que o Estado terá a meta de redução global de 20% das emissões de CO₂, relativas a 2005, para até 2020. Fonte: União Europeia 2009, São Paulo 2009.

**Para motores de até 0,7 dm³ por cilindro e rotação superior a 3000 rpm. Fonte: Mercosul, 1996.

Os demais valores estabelecidos pela *European emission standards for passenger cars*, estão dispostos no Apêndice D deste trabalho, os quais incluem dados para veículos de passageiros e para veículos.

Quando estudadas misturas de biodiesel e diesel, confirma-se o relatado por pesquisadores em que se observa uma redução nas emissões de material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de enxofre (SO_x). O autor também verificou que as emissões de NO_x são ligeiramente aumentadas dependendo da concentração do biodiesel no combustível (Altiparmak, 2007).

No entanto, como já citado anteriormente, as pesquisas realizadas por Varatharajan (2012) e Varatharajan *et al.* (2013) na avaliação de diversos antioxidantes verificaram que o tratamento de biodiesel de pinhão-mansão com antioxidantes reduz a formação de NO_x no processo de combustão. Mas, as emissões de fuligem, HC e CO aumentaram com a inserção deste aditivo.

O trabalho de Kuti *et al.* (2012), demonstrou que o biodiesel produzido a partir de óleo de palma produziu jatos de maiores comprimentos, comparados ao diesel, devido ao ponto de ebulição ser mais elevado. E que o teor de átomos de oxigênio no biodiesel influenciou o processo de combustão, reduzindo a produção de fuligem quando comparado ao diesel.

Constata-se assim que o biodiesel é uma ótima alternativa para substituição parcial ou até mesmo total (B100) de combustíveis fósseis, como o diesel. Trata-se de um combustível alternativo tecnicamente viável, ambientalmente sustentável e amplamente disponível em nosso país (Correa e Arbilla, 2006 *apud* Miranda, 2007, pág. 20).

Verifica-se que no Decreto N° 5.297 de 6 de dezembro de 2004 e a Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005, caracterizam o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão. Para tanto, faz-se necessário testes específicos para normatização deste biocombustível a ser utilizado neste tipo de motor.

A norma brasileira NBR ISO 1585 aborda sobre ensaios com veículos rodoviários e potência líquida efetiva. Já a ABNT MB 1615 trata sobre os gases de escapamento emitidos por motor Diesel para medição do teor de fuligem. E a norma NBR 14489 expõe sobre a análise e determinação dos gases e do material particulados emitidos por motores do ciclo diesel.

Normalmente os objetivos para os testes de motores são para comparar momento de força, consumo de combustível e fumaça em função da rotação, a partir dos resultados do teste de desempenho. Quanto às emissões de gases da combustão do biodiesel pode-se comparar as emissões específicas de hidrocarbonetos (HC), Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Carbono (CO₂), Nitratos (NO_x) e Material Particulado (MP).

3.3.4- Injeção e Processo de Combustão

Segundo Heiwood (1988), o combustível líquido, geralmente injetado a alta velocidade e, principalmente, em sistemas de injeção *common-rail*, penetra na câmara de combustão atomizada em pequenas gotas por um bico injetor com um ou menores orifícios. Com o ar à alta temperatura e pressão o combustível vaporiza-se formando uma mistura de ar-combustível. Estando a temperatura do ar e a pressão acima do ponto de ignição do combustível, a ignição espontânea de parte da mistura de ar-combustível já formada acontece depois de um período de atraso (Atraso de Ignição) de alguns graus de ângulo da árvore de manivelas.

À medida que a combustão da mistura ar-combustível ocorre, o aumento da pressão do cilindro e a compressão da parte não queimada da carga inserida no cilindro diminui o

atraso antes da ignição do combustível e do ar que se misturou dentro dos limites do combustível, que então se queima rapidamente. Em consequência, reduz o tempo de evaporação do combustível restante ainda líquido. O final da injeção acontece quando a quantidade desejada de combustível tenha sido inserida no cilindro. O processo de atomização, vaporização, mistura do ar-combustível, e a reação de combustão continuam até que todo o combustível passe através destas etapas. Além disso, a mistura do ar remanescente no interior do cilindro com a queima e gases já queimados continua durante os processos de combustão e de expansão.

Os fabricantes de motores têm se preocupado com a quantidade e qualidade do biodiesel das misturas diesel-biodiesel pela característica do biodiesel ter maior viscosidade em relação ao diesel. A alta viscosidade pode causar pressões de injeção excessivas durante o aquecimento do motor afetando o processo de atomização do combustível no cilindro de motores diesel com injeção direta. Como consequência, o processo de combustão e os gases de escape podem ser afetados (Tat e Van Gerper, 1999 & Yuan *et al.*, 2005).

A forma em que ocorre a combustão no motor é um fator importante na otimização do consumo de combustível e redução das emissões de escape. Um aspecto que afeta significativamente o processo de combustão em um motor diesel é a dispersão do combustível em gotas e vapor para se ter a melhor mistura ar-combustível na câmara de combustão. A otimização adequada desta dispersão resulta em baixos níveis de emissão e consumo de combustível (Marcic, 2006).

É importante saber que, para além do combustível utilizado, o bico de injeção possui uma grande influência, se não a maior, na taxa de injeção, que é fundamental para a distribuição do combustível na câmara de combustão. Portanto, é essencial se conhecer a taxa de injeção do combustível para se compreender mais profundamente o processo de combustão no motor.

Outra característica que precisa ser observada no processo de combustão é o "Atraso de Ignição" (*Ignition Delay*, ID) ou também conhecido como "*Lag* de Ignição". O ID é o período entre o início da injeção (*Start of Injection*, SOI) e o início da combustão (*Start of Combustion*, SOC). O SOC é o momento da autoignição do combustível, como descrito na

Figura 3.13 abaixo e mostra a relação entre as etapas de aumento e redução da pressão dentro do cilindro.

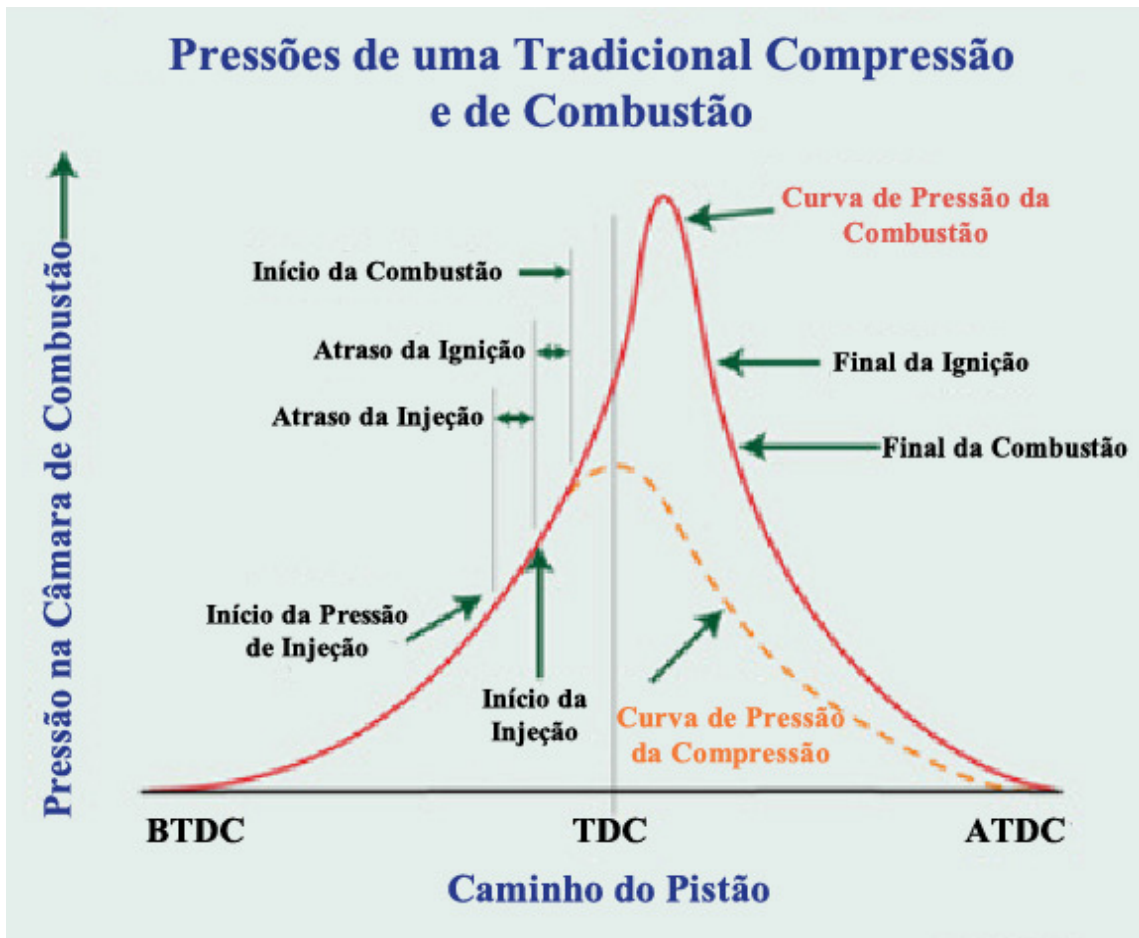


Figura 3.13 - Gráfico contendo a pressão de compressão exercida pelo pistão e da pressão causada pelo processo de combustão no interior do cilindro. Em que: BTDC= Antes do Ponto Morto Superior, TDC= Ponto Morto Superior e ATDC= Depois do Ponto Morto Superior. Fonte: Modificado de NissanDiesel, 2013.

O período do ID possui características físicas e químicas. Durante este tempo, uma grande quantidade de complexos subprocessos físicos e químicos ocorrem. Os eventos físicos são designados à formação de spray, vaporização, mistura com o ar, não havendo nenhuma conversão notável de energia com relação ao atraso químico da ramificação de cadeia (reação de pré-combustão) (Basshuysen and Schaefer, 2004 & Alkhulaifi e Hamdalla, 2011).

Nos motores diesel o ID ou SOC tem um efeito direto sobre as emissões de gases de escape, consumo de combustível, desempenho e ruído. Quanto ao período de ID uma série

de parâmetros são importantes como: pressão e temperatura no interior do cilindro, razão de turbulência, falha de ignição e o tipo e qualidade do combustível (Basshuysen and Schaefer, 2004 & Alkhulaifi e Hamdalla, 2011).

Kuti *et al.* (2012), investigou, a influência da pressão de injeção, os bicos injetores com furos de 0,16 e 0,08 mm de diâmetro, e as propriedades do combustível nas características do spray, ignição e combustão do biodiesel em motores de ciclo diesel. O autor avaliou o óleo diesel e o biodiesel a partir de óleo de palma (BDF), e os testes demonstraram que o BDF produziu jatos de maiores comprimentos, comparados ao diesel, devido ao ponto de ebulição ser mais elevado.

Observou-se, ainda, que a região de ignição foi maior para o bico injetor com 0,16 mm de diâmetro de furo em comparação ao bico injetor com a 0,08 milímetros. Isto ocorreu devido ao melhoramento dos processos de mistura. No entanto, o atraso da ignição diminuiu com o aumento da pressão de injeção de 100 para 300 MPa, respectivamente, e também através da redução do diâmetro do furo do bico injetor a 0,08 mm. Por fim, os autores verificaram que o aumento do número de cetano e do conteúdo de oxigênio do BDF ocasionou um menor atraso de ignição em relação ao diesel.

Em resumo, de acordo Basshuysen e Schaefer (2004), as fases de combustão seguem o esquema da figura 3.14, qualitativamente mostrando a parte dos processos que ocorrem durante a formação das misturas e combustão no motor diesel:

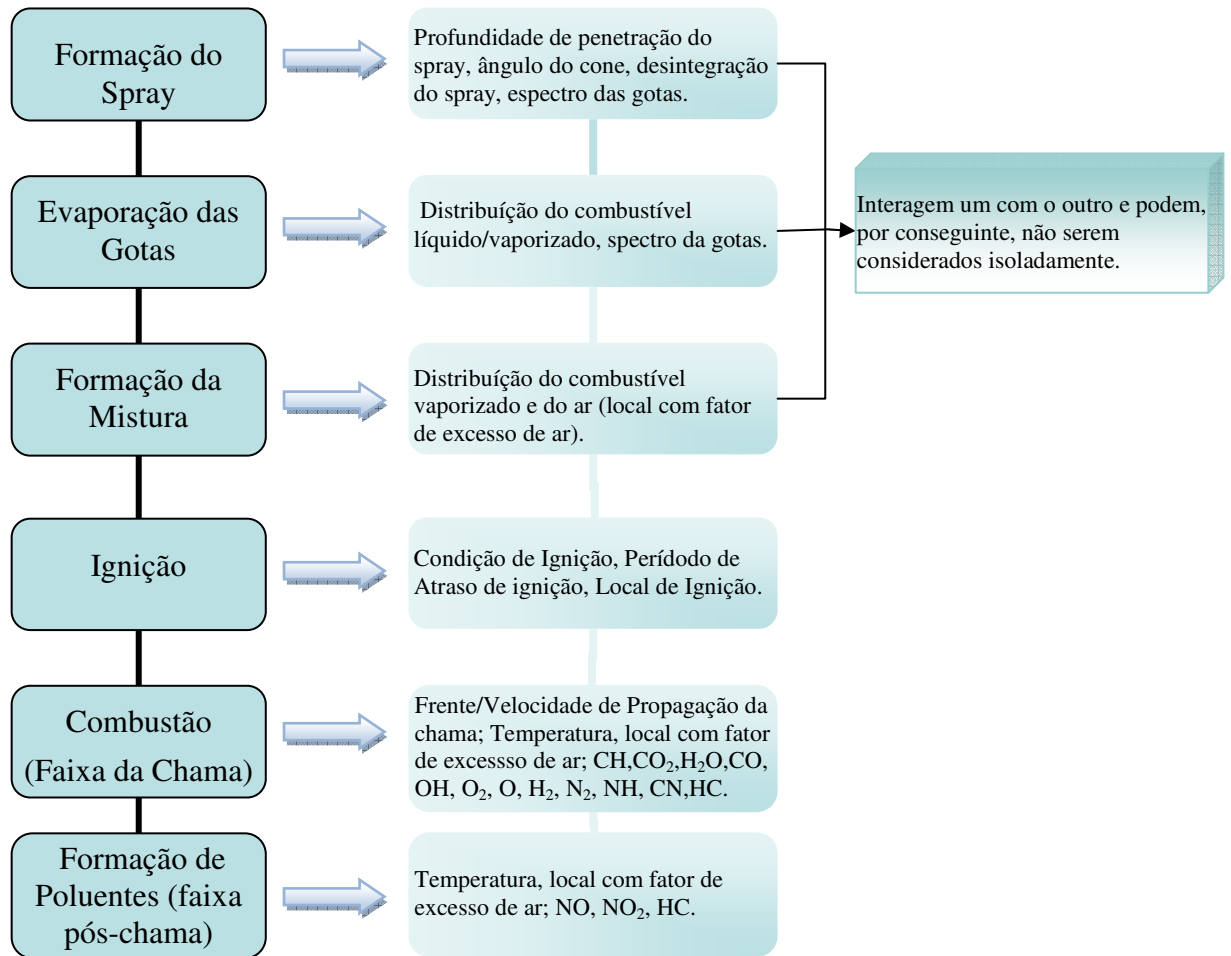


Figura 3.14 - Estágios da formação da mistura e combustão em um motor diesel. Fonte: Modificado de Basshuysen e Schaefer (2004).

Neste contexto, pode-se investigar, entre vários aspectos, a possibilidade de se aumentar o percentual de biodiesel nas misturas diesel-biodiesel e avaliar as influências no spray, desempenho e emissões, adicionando também os aditivos avaliados nas amostras em estudo.

4- METODOLOGIA

As metodologias e técnicas aplicadas para a obtenção de dados e sobre o metil-éster (biodiesel) e óleo diesel utilizados na preparação das amostras e os equipamentos são descritos a seguir.

O esquema (Figura 4.1) abaixo demonstra, de forma simplificada, o caminho adotado para a realização da presente pesquisa:

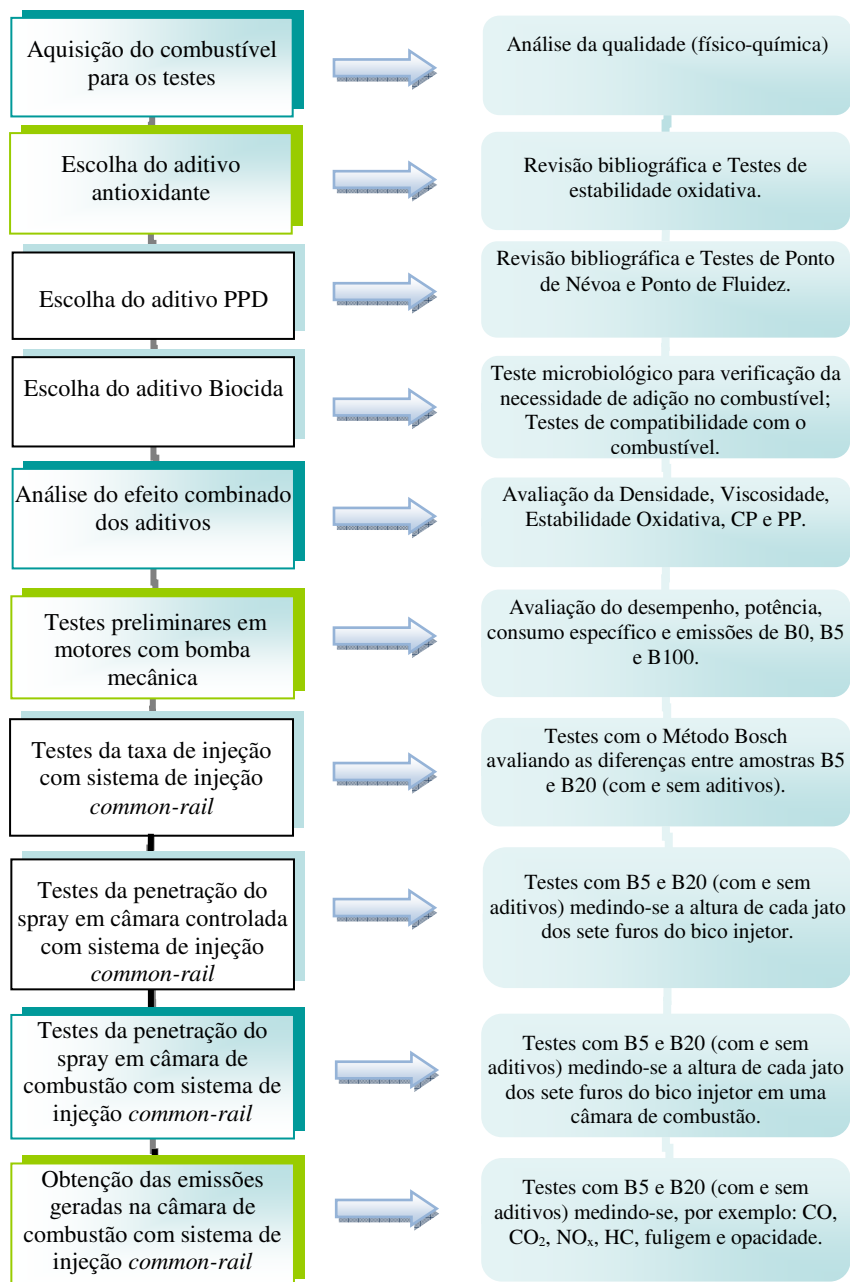


Figura 4.1 - Metodologia adotada para realização da pesquisa.

4.1 - BIODIESEL UTILIZADO NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A primeira parte da pesquisa foi dedicada à síntese de biocombustível para testes em bancada dinanométrica e testes analíticos em escala laboratorial e industrial. Sínteses laboratoriais foram produzidas na Universidade de São Paulo-USP/Brasil com uso de Óleo de Fritura. No caso da produção industrial, se estabeleceu uma microusina de biodiesel produzida pela empresa Precismec/Araxá-Brasil, a qual foi instalada na UnB/FGA Gama-Brasil. Este projeto de instalação e produção foi coordenado pela Prof^a Dra. Maria Del Pilar Hidalgo Falla e utilizou como matéria-prima óleo de soja refinado (Apêndice E).

A metodologia utilizada para o presente estudo foi a rota metílica, sendo esta mais economicamente viável, eficiente e pela praticidade na separação das fases na etapa da decantação. A rota metílica segue o mecanismo descrito na figura 4.2 para a produção de Metil-Éster de Soja (SME), a partir de óleo de soja refinado ou de fritura, e mais detalhes a respeito da microusina são dispostos no Apêndice A deste trabalho.

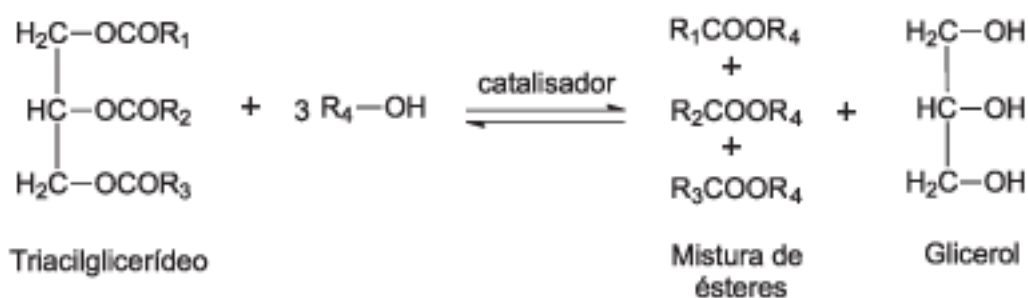


Figura 4.2 – Mecanismo geral da reação de transesterificação de ácidos graxos (triacilglicerídeos).

A segunda parte da pesquisa foi realizada em laboratórios do *Istituto Motori* do Conselho Nacional de Pesquisas (CNR) de Nápoles- Itália. O biodiesel usado foi Metil-Éster de Soja (SME) e Metil-Éster de Canola (RME), ambos produzidos em empresas da região.

No Brasil, o óleo diesel foi adquirido em postos de distribuição da região, e por doação da Transpetro-Brasil, localizado em Brasília. Na Itália, o diesel utilizado foi adquirido pelo próprio *Istituto Motori-CNR* para abastecimento interno e utilização em experimentos.

As características físico-químicas dos combustíveis estão descritas no capítulo de Resultados e Discussões da presente pesquisa.

4.2 - ADITIVOS PARA BIODIESEL

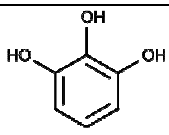
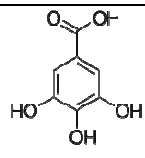
O pacote de aditivos utilizados para melhorar a estabilidade do biodiesel (antioxidantes), reduzir a polimerização a baixas temperaturas (depressor de ponto de fluidez) e eliminar ou diminuir os efeitos da presença de micro-organismos (biocidas) foi obtido de acordo com as metodologias que se seguem.

4.2.1 - Antioxidantes (AS e AN)

De posse do biodiesel a ser utilizado neste trabalho e verificados os parâmetros de qualidade dos mesmos, as atenções foram direcionadas na escolha dos aditivos que iriam compor o pacote de aditivos, inclusive estudos de obtenção do aditivo natural antioxidante.

Os antioxidantes usados nos testes foram o Pirogalol P.A. (AS) e o Ácido Gálico monoidratado P.A. (AN), stamps Vetec and Panreac, respectivamente. O antioxidante natural Ácido Gálico(AN), também foi extraído das vagens da planta Tara (*Caesalpinia Spinosa*) para algumas análises (Apêndice F). As informações referentes às respectivas substâncias estão descritas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados sobre os antioxidantes utilizados na pesquisa

Nome IUPAC	Fórmula Molecular	Densidade	Ponto de Fusão	Ponto de Ebulição	Fórmula estrutural
Pirogalol, ou 1,2,3-Trihidroxibenzeno	$C_6H_6O_3$	1,45 g/cm ³	131-134 °C	309 °C	
Ácido Gálico ou Ácido 3,4,5-triidroxibenzóico	$C_7H_6O_5$	1,7 g/cm ³ (anidro)	250°C	-	

4.2.2 - Depressor de Ponto de Fluidez (PPD)

O aditivo PPD avaliado, para compor o pacote de aditivos, foi o "Liovac 415" produzido pela Miracema-Nuodex Indústrias Química do Brasil, sendo largamente comercializado para as indústrias Petroquímicas e de Lubrificantes, e o qual obteve bons rendimentos em

baixas concentrações de uso. Este aditivo tem como base polimetacrilatos, ou seja, copolímeros de álcool-metacrilatos de diferentes comprimentos de cadeia, e possui um bom rendimento com o uso a baixas concentrações.

4.2.3 - Biocida

Primeiramente, foram realizados testes microbiológicos (Apêndice G) com a finalidade de verificar a necessidade de se adicionar um aditivo biocida na amostra para eliminar ou diminuir os possíveis micro-organismos os quais, dentre várias desvantagens, geram resíduos que entopem filtros e bicos injetores além de produzirem água e substâncias ácidas que prejudicam a qualidade do combustível e contribuem na corrosão de reservatórios e peças do motor.

Confirmada esta necessidade foram realizados testes com diversos biocidas para se verificar a compatibilidade com biodiesel e misturas diesel-biodiesel, com e sem os outros aditivos estudados.

Os biocidas testados foram:

- 1) *Liocide D* (Miracema Nuodex/SP/Brasil);
- 2) *GrotaMar 71* (Companhia *Schulke & Mayr GmbH*);
- 3) *Solticide GD-300* (Nanobiocida - *Company Soltimum LTD*);
- 4) *Liocide OXZ* (Miracema Nuodex/SP/Brasil);
- 5) *Coryna EF* (Miracema Nuodex/SP/Brasil);
- 6) *Predator 8000* (*Innospec Limited/Dow-Itália*).

Após avaliação qualitativa da compatibilidade entre o biocida, óleo diesel e suas misturas, e avaliação da degradação das amostras na presença de água (Apêndice H), três biocidas foram escolhidos para a realização dos estudos. Dois deles foram produzidos e cedidos pela empresa Miracema-Nuodex/SP-Brasil, o *Liocide D* e a *Coryna EF*. O *Liocide D* é baseado em oxazolidinas específicas indicado para óleo diesel e biodiesel. A *Coryna EF* foi desenvolvida para a preservação microbiológica das emulsões de fluidos de corte solúveis, sintéticos e semissintéticos. Segundo a empresa, este biocida possui um atuação de amplo espectro, baixa toxicidade e alta estabilidade alcalina. Trata-se de um derivado de

oxazina, com atividade contra fungos, bactérias e leveduras. e também foi recomendado, pela empresa, para utilização em biodiesel e misturas óleo diesel-biodiesel.

O terceiro biocida foi produzido e cedido pela empresa *Innospec Limited-Dow/Itália*, chamado *Predator 8000*. De acordo com a empresa, este aditivo é uma mistura de nitrato de magnésio e uma reação de: 5-cloro-2-metil-4-isotiazolina-3-one e 2-metil-2H-isotiazol-3-one (3:1). Quanto à toxicidade possui risco de lesões oculares graves, irritação à pele e pode causar sensibilização por contato. Apesar da toxicidade, as concentrações utilizadas na composição do pacote de aditivos foi de 200 ppm (quantidade suficiente para reduzi-la ou eliminar os micro-organismos presentes, ou ainda que a amostra venha ser exposta), sendo necessário maiores cuidados no momento da adição desta mistura biocida na amostra em questão. Após testes da interação entre os aditivos e combustível, foram conduzidos testes físico-químicos para se identificar qual dos aditivos resultaria em melhores efeitos, isto é, demonstrando uma melhor sinergia entre os aditivos avaliados.

4.3 - EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE COMBUSTÍVEL-ADITIVOS

Os testes do efeito combinado consistem em avaliar o comportamento da amostra, ao adicionar o aditivo de forma individual e na presença de outros aditivos (pacote aditivos: antioxidante biocida e PPD), porque a qualidade do biodiesel pode variar dependendo das estruturas moleculares de seus ésteres constituintes ou devido à presença de outros componentes. Para este efeito, os seguintes testes foram realizados como: análise de aparência, viscosidade, densidade, estabilidade oxidativa, ponto de névoa (CP) e ponto de fluidez (PP).

E de acordo com documentos, testes de compatibilidade, testes de estabilidade oxidativa, PP e CP, as respectivas concentrações dos aditivos utilizados foram (Tabela 4.2):

Tabela 4.2 - Concentrações dos aditivos utilizados na preparação das amostras.

Tipo de aditivo	Quantidade (ppm)
AS = Antioxidante Sintético (Pirogalol)	100
AN=Antioxidante Natural (Ácido Gálico)	100
D=Depressor de Ponto de Fluidez (<i>Liovac 415</i>)	100
Bi=Biocida	200

4.3.1 - Densidade

A massa específica (densidade) de uma substância ou material é um parâmetro que está intimamente ligada à estrutura molecular de suas moléculas, isto é, quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica do alquilester maior será a densidade medida. No entanto, o valor irá diminuindo de acordo com o aumento da quantidade de insaturações nas moléculas. Demais substâncias presentes, como por exemplo, os aditivos acrescentados também poderão alterar a densidade da amostra (Desmirbas, 1743 & Lôbo et al., 2009).

Para comparação entre as amostras de diferentes misturas óleo diesel-biodiesel com e sem aditivos, verificou-se os valores das densidades para avaliar as mudanças ocorridas ao adicionar certa quantidade de biodiesel ao óleo diesel, e na inserção de aditivos nas amostras. Observou-se ainda, se os mesmos estavam dentro das normas exigidas, as quais são descritas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Regulamentos aplicados à Densidade de B100 e Misturas Óleo Diesel-Biodiesel.

Propriedades	Método	Brasil	UE	Brasil	UE
		Limite ANP para B100 ¹	Limite EN para B100 ²	Limite ANP para Diesel e misturas ³	Limite EN para Diesel e mistura ⁴
Densidade a 15 °C [kg/m ³]	EN ISO 12185	--	860-900	--	845 (máx)
Densidade a 20 °C [kg/m ³]	EN ISO 12185	850-900	--	820 - 865	--

¹ Resolução N°7/2008 para Biodiesel-Brasil. Agência Nacional do Petróleo (ANP).

² Norma Europeia EN 14214 / Biodiesel.

³ Resolução ANP N° 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011 S-500.

⁴ Diretiva 98/70/CE.

Dessa forma, a densidade foi medida segundo o método descrito pela norma ASTM D1298 e NBR 7148 a 20°C, citada na Resolução N°7/2008 da ANP (Apêndice I). Nesta resolução, além dos métodos de hidrômetros de vidro, o qual foi utilizado nesta pesquisa, são estabelecidos os métodos indicados pela norma europeia, e os métodos ASTM D4052 e NBR 14065, sobre decímetros digitais. As amostras avaliadas durante os testes foram (Tabela 4.4):

Tabela 4.4 - Amostras selecionadas para análise de Densidade.

Número de Amostras	Amostras
1	B5RME (95% diesel + 5% RME)
2	B100 RME (100% biodiesel RME)
3	B100 SME (100% biodiesel RME)
4	B20RME (80% diesel + 20% biodiesel RME)
5	B20SME (80% diesel + 20% biodiesel SME)
6	B5ASDBi (95% diesel + 5% RME + Aditivos)
7	B5ANDBi (95% diesel + 5% RME + Aditivos)
8	B20RMEASDBi (100% biodiesel RME + Aditivos)
9	B20RMEANDBi (100% biodiesel RME + Aditivos)
10	B20SMEASDBi (100% biodiesel SME + Aditivos)
11	B20SMEANDBi (100% biodiesel SME + Aditivos)

4.3.2 - Viscosidade

A viscosidade é um parâmetro que mede a resistência do fluido ao escoamento, sendo uma importante propriedade que vai determinar as condições ótimas de armazenamento, de manuseio e das condições operacionais, por exemplo no bombeamento econômico e na pulverização (atomização) do combustível para os processos de queima em motores. Este último será intimamente analisado nos testes com spray e câmeras CCD, no item 4.4 deste trabalho. Assim, a determinação da viscosidade é essencial para muitas especificações de produtos (ASTM D445-11A, 2000 & Bizzo, 2012).

Este parâmetro também é utilizado para a classificação do tipo de combustível designado, no caso do Brasil, pela Resolução CNP Nº 3, de 18.2.1986, onde são classificados pela ordem crescente do valor. Neste mesmo documento são citados os métodos de ensaios para determinação da viscosidade de óleos combustíveis, especificamente para produtos de Petróleo e asfaltos (Brasil, 1986).

Knothe (2005) relata em seu trabalho que existem dois fatores que aumentam a viscosidade do biodiesel. O primeiro fator é o comprimento da cadeia carbônica e o segundo é o grau de saturação da amostra. Ambos influenciam o processo de queima do combustível na câmara de combustão dos motores. O autor ainda acrescenta que a alta viscosidade propicia uma combustão heterogênea devido a redução da eficiência na

atomização do fluido na câmara de combustão gerando, conseqüentemente, a deposição de resíduos nas partes internas do motor.

Isto significa que um biodiesel contendo sabões residuais, glicerídeos não reagidos e até mesmo a presença de produtos das reações de oxidação na degradação do biodiesel aumentam a sua viscosidade (Lôbo *et al.*, 2009). Assim, para monitorar a viscosidade do biodiesel e de suas misturas utilizam-se os regulamentos citados na tabela 4.5, que também contém os limites permitidos para seu uso.

Tabela 4.5 - Regulamentos aplicados à Viscosidade de B100 e Misturas Óleo Diesel-Biodiesel a 40 °C [mm²/s].

Propriedades	Limite ANP ¹ para B100	Limite EN ² para B100	Limite ANP ³ para Diesel e misturas	Limite EN ⁴ para Diesel e misturas
Viscosidade a 40°C [mm ² /s]	3,0-6,0	3,50-5,00	2,0 - 5,0	2,00-4,50

¹ Resolução N°7/2008 para Biodiesel-Brasil. Agência Nacional do Petróleo (ANP).

² Norma Europeia EN 14214 / Biodiesel.

³ Resolução ANP N° 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011, S-500.

⁴ Diretiva 98/70/CE.

O método recomendado pelas normas é o método EN ISO 3104 para determinação de Viscosidade Cinemática a 40 °C, a qual corresponde ao Método ASTM D445 em que descreve a viscosidade cinemática (ν) como o quociente da viscosidade dinâmica (η) e da densidade do fluido (ρ) de um material à mesma temperatura e pressão (Equação 4.1).

$$\nu = \eta / \rho \quad (4.1)$$

A viscosidade dinâmica (η) é a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de cisalhamento de um material. É uma medida da resistência ao escoamento ou deformação, que constitui a capacidade de um material transferir momento em resposta em resposta às forças externas de cisalhamento estável ou tempo-dependente. (ASTM D445)

A viscosidade cinemática (ν) é definida pela relação entre a momento de transporte e o momento de armazenamento. A partir das propriedades de transporte de calor, massa e transferência de momento, a viscosidade cinemática é tomada como difusividade de momento.

A viscosidade cinemática de amostras de Biodiesel de Óleo de Soja Comercial (BOS) foram obtidas em laboratório da empresa Miracema-Nuodex/SP, utilizando-se um banho térmico e viscosímetro calibrado Cannon-Fenske. Quanto às amostras preparadas no IM-CNR, detalha-se a seguir a metodologia usada para as análises.

O tempo foi medido para um volume fixo de amostra a fluir por gravidade através do capilar de um viscosímetro calibrado, Cannon-Fenske Routine D906, sob uma cabeça de condução reprodutível e com um ambiente controlado, no que diz respeito à temperatura, utilizando um Controlador de Temperatura Thompson & Mercer, como pode ser visto na Figura 4.3. A precisão deste equipamento é $\pm 0,01$ °C, e trabalha em temperaturas de +10 °C até 120 °C. Os dados foram recolhidos para as amostras de Diesel (B5), B20RME B20SME a 40 e 100 °C, em laboratórios do *Istituto Motori-CNR*.

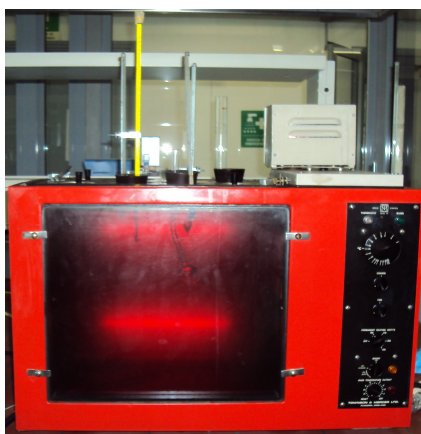


Figura 4.3 - Controlador de Temperatura Thompson & Mercer e viscosímetro Cannon-Fenske D906 utilizados na obtenção de viscosidade cinemática.

A viscosidade cinemática é obtida através da multiplicação do tempo de fluxo medido (s) e a constante de calibração do viscosímetro, que neste caso foi de 0,004. As medidas necessitam ser reproduzíveis e repetíveis. O erro associado foi de 0,19% do produto. A unidade é obtido em mm^2/s , em que $1 \text{ mm}^2/\text{s} = 1 \text{ cSt}$.

Assim, calcula-se cada valor da viscosidade cinemática determinada, ν_1 , ν_2 and ν_3 , a partir dos três tempos de fluxo medidos, t_1 , t_2 and t_3 , e a constante do viscosímetro, $C = 0,004$, por meio da seguinte equação:

$$\nu_{1,2,3} = C \cdot t_{1,2,3} \quad (4.2)$$

onde:

$\nu_{1,2,3}$ = valores de viscosidade cinemática determinados para ν_1 , ν_2 e ν_3 , respectivamente, mm^2/s ou cSt,

C = constante de calibração do viscosímetro, mm^2/s^2 , e

$t_{1,2,3}$ = tempos de medida de escoamento para t_1 , t_2 e t_3 , respectivamente, s.

4.3.3 - Ponto de Névoa (CP) e Ponto de Fluidez (PP)

Foram realizados testes iniciais, em laboratório, para verificação da solubilidade em metil-éster e misturas com óleo diesel, em concentrações de 50, 100, 200 e 300 ppm, mostrando-se completamente solúvel em todos os testes. Com isso, foram preparadas as amostras para os demais experimentos.

Para a obtenção dos valores de CP e PP, as amostras analisadas foram encaminhadas para laboratórios especializados (Miracema-Nuodex/SP-Brasil e SGS-Itália). A metodologia empregada foi estabelecida com base nas normas ASTM para:

- Ponto de Névoa (*Cloud Point*, CP): ASTM D-2500 (2004), em que somente é aplicado para os produtos que sejam transparentes em camadas de 40 mm de espessura, e com CP abaixo de 49 °C.
- Ponto de Fluidez (*Pour-Point*, PP): ASTM D 97-96a (1996), a qual é utilizada a todos os produtos petrolíferos e para óleo combustível não destilado.

4.3.4 - Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas

Com relação às metodologias disponíveis para se determinar a estabilidade de oxidação, o método de acordo com as normas europeias EN 14112, comumente referido como método Rancimat, foi adotado como uma metodologia padrão para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel na Europa e, mais recentemente, no Brasil através da Resolução N° 42 da ANP.

Testes iniciais foram realizados para verificação de dois antioxidantes: o BHT e o Pirogalol (PY) em biodiesel produzido a partir do óleo de fritura coletados em restaurantes, avaliando se estes atingem o período de indução de acordo a norma (> 6 h) e em diferentes concentrações (100 e 500 ppm). Estes testes foram realizados pela empresa Pensalab/SP.

Após, testes de estabilidade oxidativa foram realizados para as amostras preparadas no IM-CNR/Itália para a verificação da influência dos aditivos nas misturas, bem como, da qualidade das amostras utilizadas nos demais testes executados no local. Com o apoio do IM, as análises foram realizadas segundo a Norma EN 14112 pela empresa SGS-Itália.

Com isso, de posse dos resultados sobre a compatibilidade dos aditivos ao biodiesel, selecionou-se dois biocidas para a preparação das amostras, o *Coryna EF* e o *Predator 8000*.

O princípio de funcionamento de um Rancimat é basicamente um fluxo de ar que passa por 3g de biodiesel, que é mantido com a temperatura controlada a 110 ± 2 °C. O ar passa, então, para o tubo que contém água deionizada levando consigo os ácidos voláteis, principalmente o ácido fórmico, que são provenientes da oxidação. Estes voláteis se solubilizam aumentando, conseqüentemente, a condutividade elétrica da água. A figura 4.4 mostra o esquema básico da aparelhagem necessária para sua montagem.

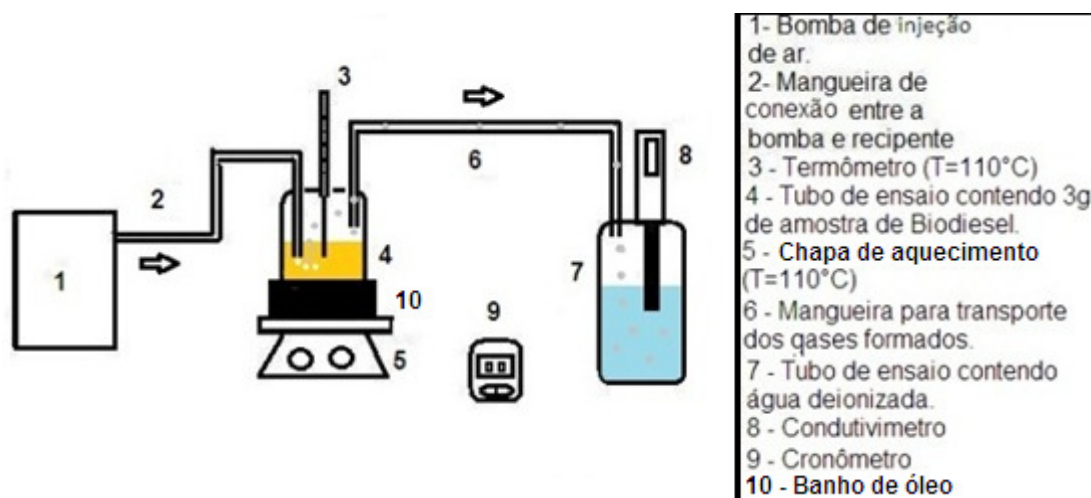


Figura 4.4 – Esquema básico de montagem de um equipamento para análise de estabilidade oxidativa do biodiesel.

Com o equipamento em funcionamento obtêm-se curvas de Condutividade *versus* Tempo de indução, em que se pode avaliar a qualidade do biodiesel e a variação do período de indução que a adição dos aditivos causa nas amostras avaliadas.

Em suma, os primeiros testes foram realizados no equipamento Rancimat do IQ-USP usando biodiesel produzido na Microusinia de Biodiesel a partir de óleo de soja refinado e óleo de fritura. Em seguida, novas amostras foram preparadas com a adição do pacote de

aditivos no IM-CNR e as análises com Rancimat foram realizadas pela empresa especializada SGS, localizado em Nápoles-Itália.

4.4 - TAXA DE INJEÇÃO E DIAGNÓSTICO ÓTICO DE SISTEMAS *COMMON-RAIL*

Durante o processo de combustão em um motor diesel, a dispersão do combustível é afetada pelo bico de injeção e, conseqüentemente, a capacidade do combustível vaporizar. Segundo Marcic (2006), conhecer a taxa de injeção é essencial para se compreender a combustão no motor e, no presente trabalho, é importante verificar as diferenças entre as amostras em várias proporções de biodiesel, e também na presença e ausência de aditivos.

No caso de um biocombustível que vai ser utilizado em motores diesel, de ambos os sistemas de injeção: bomba mecânica e *common-rail*, faz-se necessário mais estudos sobre as influências que a adição de aditivos podem provocar em ambas as tecnologias.

Com relação aos motores que têm o sistema de injeção *common-rail*, foram realizados testes de caracterização e análise do spray durante as injeções, e as emissões de gases de escape durante o processo de combustão.

4.4.1 - Testes de Spray com o Método Bosch e com uma Câmara Óticamente Acessível

Para se analisar a taxa de injeção de sprays em sistemas de injeção há vários dispositivos e os dois métodos mais aplicados são o Método Bosch e o Método Zeuch, em que o primeiro método citado foi publicado em 1966 e é o mais usado em testes de bancada. A bancada utilizada neste trabalho foi o Método Bosch, que adquire a taxa de injeção a partir de ondas de pressão geradas dentro de um tubo cheio de combustível (Zeuch, 1961, Bosch, 1966, Payri *et al.*, 2008).

Na sequência, para concluir as investigações sobre a evolução do spray, foi empregada uma câmara de pressão controlada usando uma técnica ótica de diagnóstico. Este procedimento permite a obtenção de imagens a alta velocidade, permitindo a avaliação da pulverização na câmara. A penetração média dos jatos foram medidas utilizando-se uma condição transiente não-evaporativa.

Assim, os seguintes passos foram realizados para o estudo do perfil de injeções a fim de comparar as diferentes amostras óleo diesel-biodiesel, com e sem aditivos:

1º) Estudo da taxa de injeção, ou seja, volume de combustível injetado em diferentes condições de pressão e tempo com o Método Bosch;

2º) Obtenção da penetração média dos jatos para cada amostra, em diferentes tempos de injeção com um sistema ótico e em câmara com condição transiente não-evaporativa.

Portanto, a bancada de ensaios, localizada no Laboratório de Estudos do Spray no *Istituto Motori-CNR* (IM-CNR), teve a configuração mostrada na Figura 4.5 abaixo.

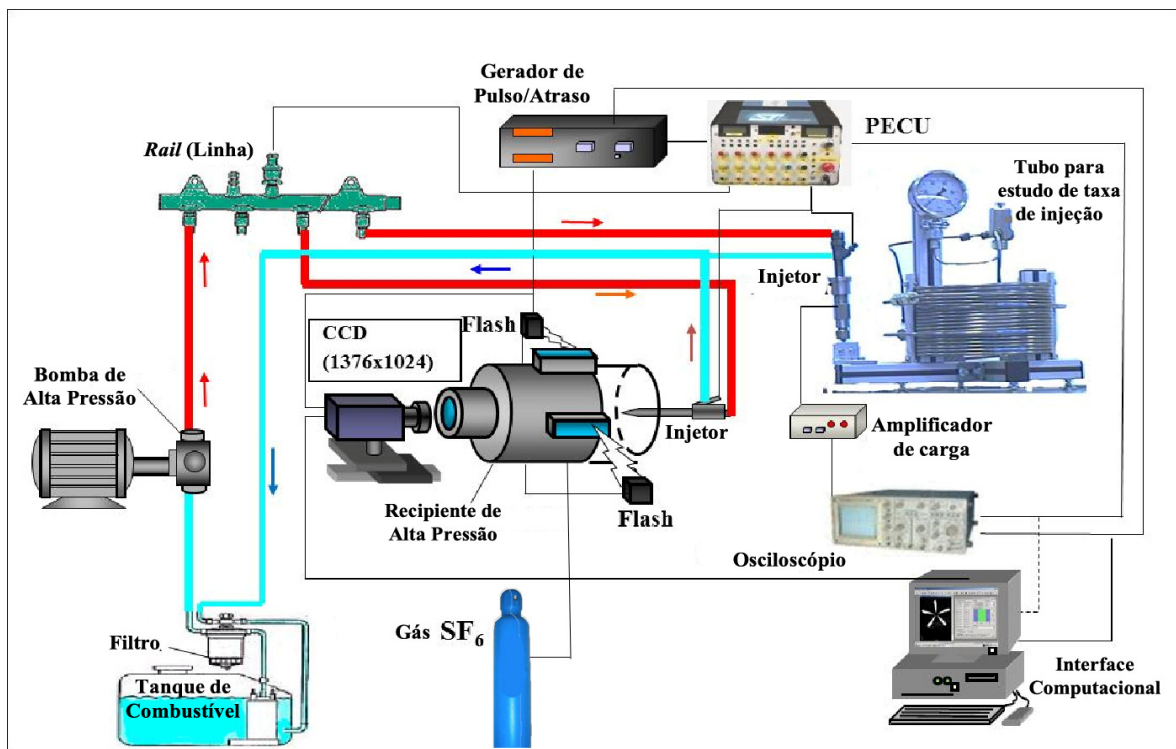


Figura 4.5 – Esquema da bancada experimental do estudo de taxa de injeção e spray em condição não-evaporativa.

Cada passo citado anteriormente será detalhado nos subcapítulos que se seguem.

4.4.1.1 - Estudo da Taxa de Injeção

Em geral, a "Taxa de Injeção" pode ser obtida segundo a Figura 4.8, pelo Método Bosch com o qual se mede a onda de pressão que se produz quando um injetor injeta fluido

compressível, que neste caso são as misturas de diesel-biodiesel, para correlacionar um perfil de injeção usando a equação pressão-velocidade válida para uma onda de pressão única (Bower e Foster, 199, Phan, 2009).

As descargas de injeção de combustível no interior do tubo e, com o uso da equação de continuidade (equação 4.5), seguindo as leis de conservação, revelam que a quantidade de combustível, por unidade de tempo dQ/dt , injetada a partir dos bicos injetores para dentro do tubo produz uma velocidade equivalente do combustível v , a qual depende das dimensões do tubo e da densidade do fluido, isto é:

$$p = a\rho v \quad (4.3)$$

onde, p = pressão [kPa]

a = velocidade do som no combustível [m/s]

ρ = densidade do combustível [kg/l]

v = velocidade de escoamento [m/s]

Este escoamento do fluido gera uma onda de pressão que é proporcional à dQ/dt e é obtida por um sensor piezoelétrico. Os sinais de pressão medidos a partir de extensômetros são aumentados utilizando um amplificador, e esta equação é válida para uma única onda de fluxo instável. A mudança de pressão é descrita pela equação 4.6, a qual é derivada da teoria de impulso hidráulico:

$$dp = a\rho dv = \frac{dQ}{dt} \quad (4.4)$$

em que, dp = variação de pressão [kPa]

a = velocidade do som no combustível [m/s]

ρ = densidade do combustível [kg/l]

dv = variação da velocidade do escoamento [m/s]

dQ/dt = quantidade de combustível por unidade de tempo [m³/s]

Conhecendo a equação de escoamento (Equação 4.7),

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dV}{dt} = \frac{Adl}{dt} = Av \quad (4.5)$$

sendo, dQ = variação da quantidade de combustível no tempo [m^3]
 A = Área da secção do tubo [m^2]
 V = volume do combustível [m^3]
 dt = variação do tempo [s]
 dl = deslocamento [m]
 v = velocidade do escoamento [m/s]

Combinando com as Equações 4.5 à 4.7, têm-se:

$$\frac{dQ}{dt} = Av = \frac{Ap}{a\rho} \quad (4.6)$$

Assim, a quantidade de combustível injetado por unidade de tempo é uma função linear da pressão, que permite a caracterização quantitativa das injeções. Para calcular a quantidade de combustível por curso do êmbolo (ciclo) a Equação 4.8 está integrado dentro no período de injeção, gerando a equação 4.9:

$$Q = \int_{\text{início da injeção}}^{\text{fim da injeção}} dQ(t) = \frac{A}{a\rho} \int_{\text{início da injeção}}^{\text{fim da injeção}} p dt \quad (4.7)$$

Onde p , foi obtida com a curva gerada pela bancada, principalmente, o sensor de pressão, amplificador e osciloscópio. Em resumo, o combustível fornecido ao injetor é acionado por um sistema de injeção de combustível *common-rail*, o qual possui injeção de alta pressão e está adaptado para a bancada de testes de modo, em que a ponta está no início do tubo de medição, como pode ser visto na Figura 4.5 . À medida que a amostra é injetada, uma onda de pressão é produzida e medida pelo sensor de pressão que está localizado próximo ao injetor. No meio do tubo encontra-se uma placa com orifício controlando a onda de pressão que se reflete e entra na parte de tubo seguinte. Deve-se observar que quando uma quantidade de combustível elevada entra no tubo seguinte, uma onda de pressão negativa é refletida para o tubo de medição (tubo anterior) e se a quantidade de amostra é elevada no primeiro tubo a onda gerada entra no tubo seguinte, originando taxas indesejáveis e irreais de injeção (Bower e Foster, 1991).

Com um sistema *common-rail* acoplado a um computador, a uma Unidade Eletrônica de Controle (UEC) e a um tubo do Método Bosch, é possível controlar o início da injeção e sua duração. Um sinal é enviado a partir do amplificador de carga e osciloscópio para o injetor, ajustando a pressão desejada de injeção. As pressões de injeção utilizadas foram 1200 e 700 bar a fim de se testar o desempenho de injetor. A contrapressão foi de 72 bar. Após estes testes com o injetor, a pressão de injeção foi configurada a 800 bar para todos os outros experimentos. A frequência de injeção aplicada foi de 4 Hz e a resolução do tempo da taxa do combustível é de 1 μ s. Assim, a figura 4.6 mostra a bancada de testes para os estudos com o spray:

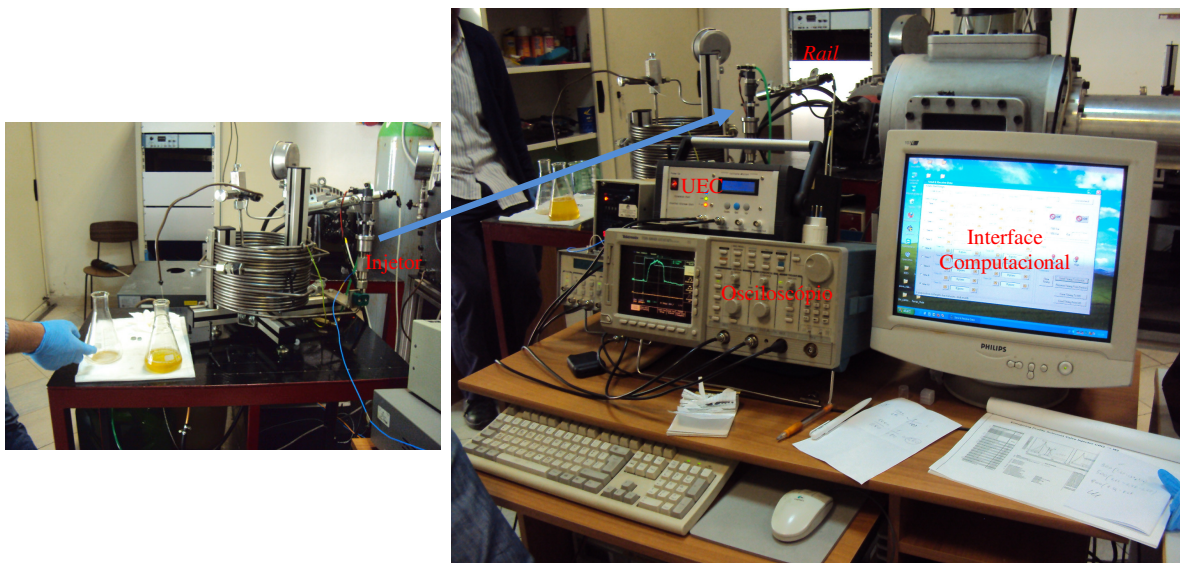


Figura 4.6 – Fotografia do aparato experimental para testes de taxa de injeção. Localizado no Laboratório de Estudos de Spray, IM/CNR-Itália.

De acordo com trabalhos de Allocca *et al.* (2010) e Allocca e Montanaro (2011), os dados coletados para as taxas de injeção são uma média de 100 *strokes*(tiros) para reduzir os ruídos das medidas individuais de cada perfil, mas segundo testes iniciais, 50 *strokes* geraram dados satisfatórios para esta pesquisa.

O injetor utilizado nos testes foi comprado especificamente para este trabalho, contendo 7 furos e 136 μ m de diâmetro (Figura 4.7). Trata-se de um injetor de segunda geração CR.

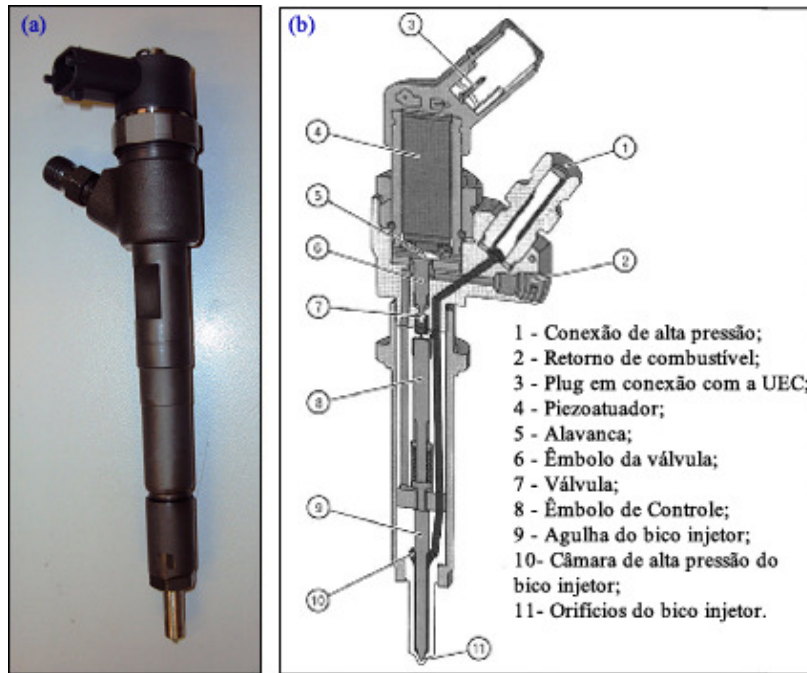


Figura 4.7 - Injetores *Common-rail*. (a) Injetor GM, 2ª geração CR, 7 furos, 136 µm de diâmetro utilizados nos experimentos; (b) Modelo de injetor com descrição da estrutura interna, de acordo com Basshuysen e Schaefer (2004).

Assim, as configurações que foram estabelecidas para os testes de "Taxa de Injeção" foram:

Tabela 4.6 – Configurações utilizadas durante testes de "Taxa de Injeção".

Pressão da Injeção (P_{inj})=	800	bar
Tempo de injeção (T_{inj})=	1	milissegundo
Média de sinais (ciclos de manivela) =	50	<i>Strokes</i> (str)
Frequência=	Disparo único	
Tempo para amostragem (balança) =	2	Minutes
Tubo para testes=	8 x 4 x 3000	mm
Secção da área do tubo (A)=	12,56	mm ²
Temperatura ambiente =	23	°C
Velocidade do som no combustível (a)=	1330	m/s

De posse da massa medida na balança semi-analítica e a massa calculada pela equação (4.9), verifica-se a variação da taxa de injeção (mm³/str), avaliando-se o combustível estudado e a injeção deste em questão.

4.4.1.2 - Penetração Média do Spray

No sistema *common-rail*, a alta pressão causa uma melhor pulverização do spray e consequentemente uma melhor mistura no interior da câmara de combustão. Para se comparar variações na pulverização do combustível foi utilizado um ambiente controlado que simula a câmara de combustão de um motor, sendo possível a obtenção de imagens da pulverização do spray, para cada amostra, utilizando-se uma bancada de testes e uma câmera CCD como mostra a Figura 4.8.

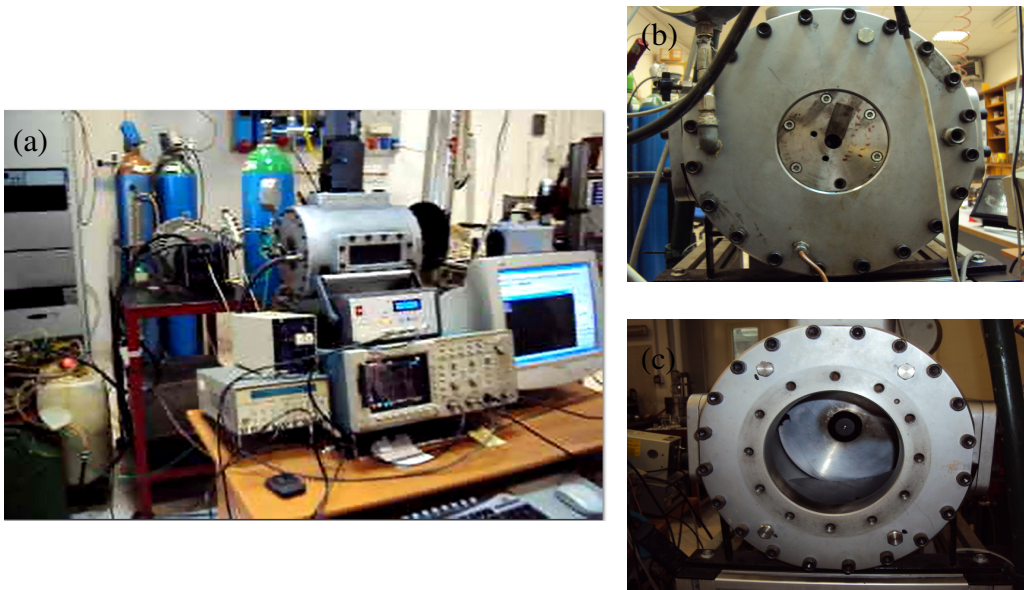


Figura 4.8 –Fotografia do aparato experimental para testes de Penetração Média de Spray. Localizado no Laboratório de Estudos de Spray, IM/CNR-Itália. Onde (a) testes de bancada para testes com spray num sistema controlado, (b) parte traseira da câmara de testes para instalação do injetor; (c) frontal da câmara para os estudos de penetração de spray.

Em geral, a bancada de estudos sobre a Penetração de Spray compõe-se dos equipamentos descritos abaixo:

- Interface computacional;
- Osciloscópio;
- Gerador de sinal;
- Unidade de Controle Eletrônico (UCE);
- Bomba de baixa pressão;
- Bomba de alta pressão;
- *Rail* (linha) de injeção;
- Cilindro com SF₆;

- Bico Injetor;
- Câmara para estudos em ambiente controlado;
- Flash;
- Câmera CCD de alta velocidade (Photron SA4).

Instrumentos que utilizam a tecnologia de CCD (*charge-coupled device*) para obtenção de imagens de movimento a alta velocidade são muitas vezes utilizados para este tipo de estudo. Esta câmera possui um sensor para a captação de imagens formadas por um circuito integrado que contém uma matriz de capacitores acoplados que move a carga entre eles. De acordo com Janesick (2001) o CCD foi inventado em 1969 por Willard S. Boyle e George E. Smith. Esta tecnologia revolucionou o campo da imagem, afetando, por exemplo, a instrumentação dos estudos astronômicos e depois sendo utilizado para estudos sobre sistemas de injeção. Durante os testes de Penetração de Spray, a câmera CCD utilizada foi a Photron SA4 (Câmera de Alta Velocidade de Ciclo Resolvido) (Figura 4.9).

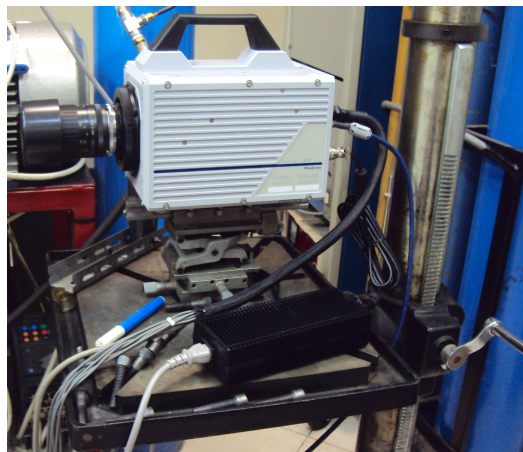


Figura 4.9 – Câmera CCD utilizada para os testes de Penetração Média do Spray das amostras das misturas diesel-biodiesel (com e sem aditivos).

O injetor utilizado para os testes foi o mesmo em todas as análises, sendo um injetor de GM de 2ª geração CR com 7 furos e 136 μm de diâmetro. Para obter a densidade desejada no interior da câmara na quantidade de 20,22 kg/m^3 , o manômetro, da bancada de testes, foi posicionado com uma pressão relativa de 3,3 bar. Em resumo, os equipamentos e suas configurações são descritos na tabela 4.7:

Tabela 4.7 – Configuração usada durante os testes de Penetração Média de Spray

Pressão da Injeção (P_{inj})=	800	bar
Tempo de injeção (T_{inj})=	1	ms
Temperatura ambiente =	23	°C
Frequência=	Disparo único	
Câmara CCD Photron SA4=	25	mm
Densidade da câmara (gás SF ₆)	20,22	Kg/m ³

Todos os testes foram realizados em triplicata. E como em trabalhos de Allocca *et al.* (2009 e 2010), a penetração do spray é apresentado como a média dos 7 jatos, sendo neste caso, em vez de 5 imagens de repetições foram adquiridas 3 imagens das repetições, nas mesmas condições, a fim de reduzir a irregularidade intrínseca da evolução do spray em função do campo de fluxo não uniforme no interior da câmara.

Dessa forma, para cada amostra, foram obtidas três sequências de quinze imagens por injeção. O tempo de aquisição das imagens (T_{acq}), numa sequência, foram respectivamente: 30, 50, 100, 150, 300, 500, 700, 1000, 1300 e 1600 μ s. Sendo que o ponto zero da medição foi de 780 μ s, isto significa que a primeira medição de 30 μ s, foi obtida no tempo de 810 μ s, e assim por diante. Cada imagem foi analisada por meio de um algoritmo criado no *software* MATLAB para obtenção dos valores de penetração do spray e comparados com os resultados das demais amostras.

4.4.2 - Diagnóstico Ótico do Processo de Combustão

As características do combustível como, por exemplo, o número de cetano ou a adição de outros materiais (aditivos), é importante para a compreensão dos resultados obtidos das amostras analisadas. Assim, misturas de óleo diesel-biodiesel com e sem aditivos foram testados para análise dos seguintes aspectos: i) Taxa de Injeção; ii) Penetração do Spray; iii) Pressão Interna do Cilindro; iv) Emissões de gases de escape e v) Atraso de Ignição.

Os dados de Taxa de Injeção e das respectivas imagens foram obtidas utilizando uma câmara de combustão externa de alta turbulência oticamente acessível, conectado a um motor de ignição por compressão de 2 tempos, com um único cilindro e sistema de injeção de alta pressão *common-rail*, tal como é mostrado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Especificações da Bancada do Motor de Testes

Descrição	Especificações
Tempos do Eixo de manivela (<i>Stroke</i>)	Cilindro único de 2 tempos
Câmara de Combustão Turbulenta	50 mm (Diâmetro) x 30 mm (Espessura)
Curso	150 mm
Acesso	170 mm
Biela	360 mm
Razão de compressão	10,1:1
Suprimento de ar	<i>Roots blower</i> (Bomba com lóbulo de deslocamento positivo)
Pressão do ar de admissão	0,101 MPa

As medidas da câmara de combustão externa são apropriadas para estabilizar o meio, no final do curso de compressão e as das condições de turbulência, para reproduzir o ambiente fluido dinâmico análogo àquela dentro de um motor diesel de injeção direta real. (Tornatore *et al.*, 2011)

A Figura 4.13 mostra o motor com a câmara de combustão externa ligada por um sistema *common-rail*, um laser e, a câmera CCD de alta velocidade. Conectou-se um espelho para adquirir imagens da câmara opticamente acessíveis, diretamente do interior da câmara de combustão. Esta câmara de combustão possui um acesso a que se pode encaixar um disco de quartzo para estudos do spray, e também se pode fechar com uma peça de aço para os estudos de emissão de gases de escape (4.10).

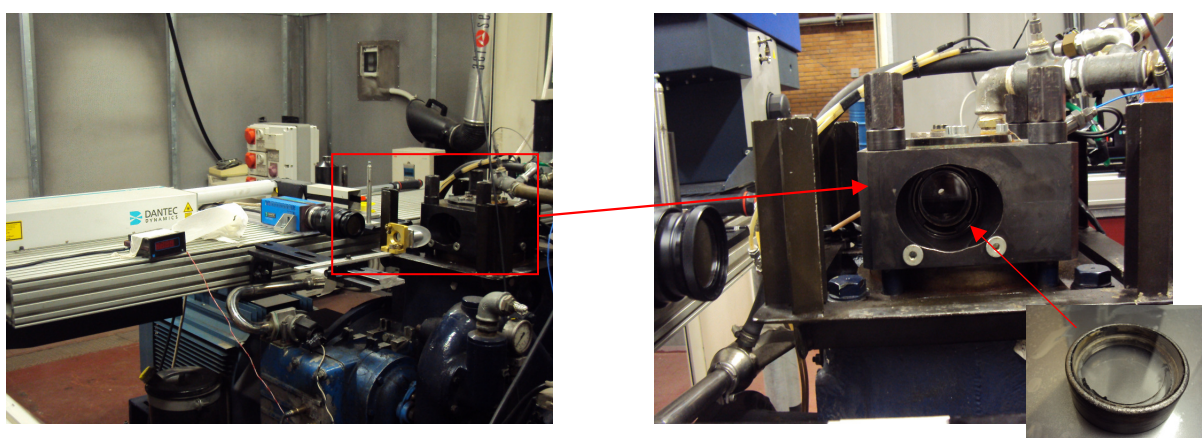


Figura 4.10 - Bancada de testes para motor opticamente acessível contendo uma câmara externa com sistema de injeção *common-rail*, com fechamento com uma peça de quartzo, como mostra a figura, ou de aço.

A bancada de testes está detalhada na Figura 4.11, onde se pode observar a posição das injeções de combustível, setores acesso do laser e da câmera CCD. Tais características tornam possível a obtenção de imagens durante as experiências (Figura 4.12). Nota-se também, o local de entrada e saída de ar e de gases de escape, respectivamente. Com isso, foram realizados ensaios para a caracterização do spray, dentro do motor, durante as injeções e imediatamente antes da reação de combustão.

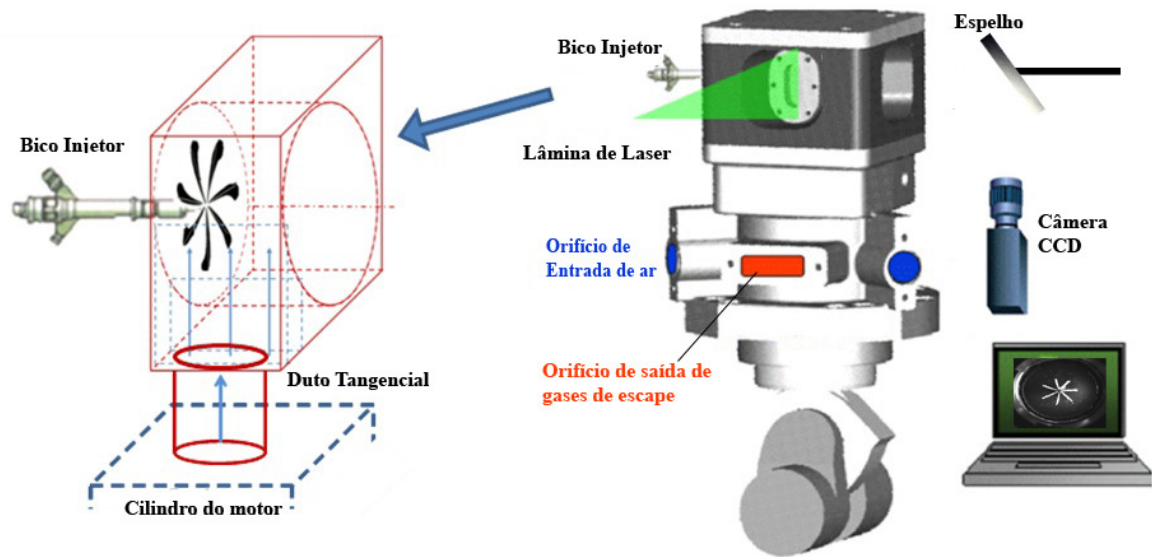


Figura 4.11 - Câmara de combustão opticamente acessível com câmara turbulenta e principais equipamentos utilizados na obtenção das imagens de spray.

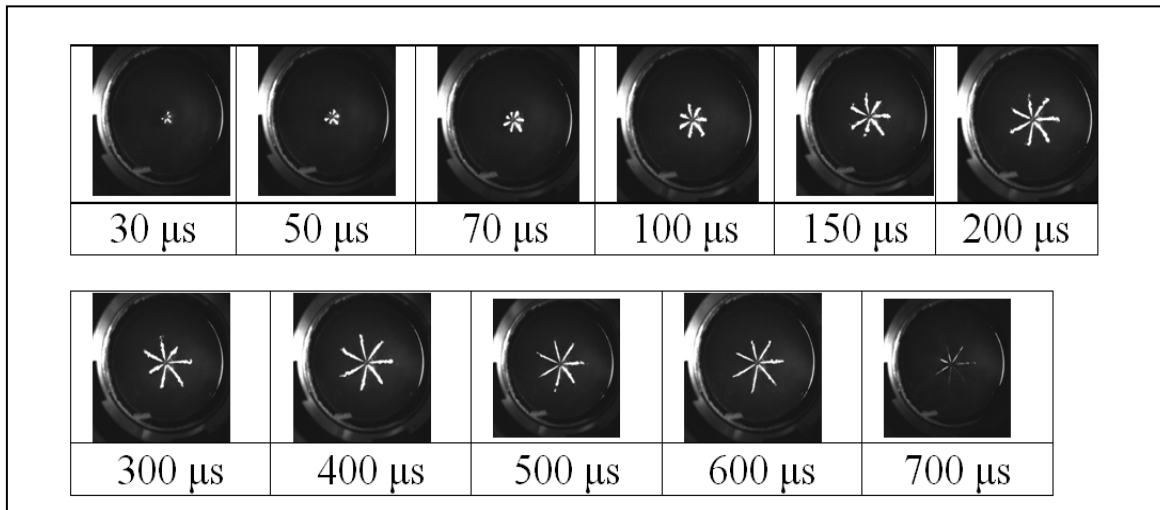


Figura 4.12 - Exemplo de imagens da evolução do spray na câmara de combustão opticamente acessível do motor diesel. Teste com a amostra B20RMEASDC.

Para os ensaios, o injetor utilizado foi o mesmo injetor de 2ª geração CR com 7 furos e 136 μ m de diâmetro. A taxa de injeção de combustível foi calculada para verificação da

performance do bico injetor após os primeiros testes realizados no Laboratório de Testes com Spray/IM-CNR.

Todos os testes de combustão foram iniciados quando alcançada a temperatura do óleo do motor em 50° C. Durante os testes, o controle da temperatura foi realizada através de um sistema de arrefecimento ligado ao banco de ensaio com água gelada. Fixou-se a velocidade de rotação em 500 rpm e Pressão da Injeção (P_{inj}) em 800 bar. Configurou-se o Tempo de Injeção (T_{inj}) para 1000 μ s, e o Início da Injeção (SOI) foi definido para 3°BTDC, ou seja, antes do ponto morto superior. Os dados foram obtidos utilizando um equipamento da marca *AVL Indicom* conduzido por um codificador ótico com 0,2 CAD de resolução.

Mostra-se na Tabela 4.9, as condições estabelecidas para os ensaios de "Pressão do Interior do Cilindro", "Penetração do Spray", e "Emissão de gases de Escape" do motor diesel de dois tempos.

Tabela 4.9 – Configuração usada durante os testes com o motor diesel 2 tempos.

Pressão de Injeção (P_{inj})	800	bar
Tempo de Injeção (T_{inj})	1000	μ s
Temperatura do Óleo do Motor	50	°C
Início da Injeção (SOI) para testes	3	CAD BTDC
Início da Injeção (SOI) para testes de Emissão de gases de Escape e Pressão interna do Cilindro.	11, 7, 3 e -1	CAD BTDC
Lente da Câmera CCD (PCO 2000)	25	mm

Usando o sistema de controle "*Dynamic Studio*" para o sistema de câmera CCD, PCO 2000, 25 mm, o tempo configurado entre os pulsos foi de 3,3 μ s, a taxa do disparo foi de 2,08 Hz, e com a aquisição de 20 imagens para cada ângulo de interesse do virabrequim.

Para a obtenção das imagens do spray (Figura 4.12) é importante conhecer o tempo de início da injeção e da ignição, e o atraso da ignição (ID). Basshuysen e Schäfer (2004) descreve que o Início da Injeção (SOI) é determinado pelo sinal de elevação da agulha, da válvula de solenoide, e do fluxo do injetor, ou, no caso desta bancada experimental, pela saída de combustível pelo orifício do bico injetor, registrado pela câmera CCD.

A pressão na câmara de turbulência também foi recolhida por um transdutor de pressão de quartzo AVL QC34C. Os resultados desta pressão foram calculados com uma média de 300 ciclos consecutivos do motor. Alkhulaifi and Hamdalla (2011) relatam que existe certo número de métodos que podem ser usados para se determinar o Início da Combustão (SOC). Entre estes, existe o método da segunda derivada da pressão do cilindro, o qual é referido como o mais confiável do que quaisquer outros métodos, de acordo com Syrimis *et al.* (1996) and Assanis *et al.* (2003).

Para se determinar o tempo aproximado do SOC durante os experimentos, pode-se utilizar as imagens obtidas pela câmara CCD, nas quais se observa o início da combustão. Com este dado pode-se, também, delimitar o tempo de coleta de imagens para todo experimento sobre a penetração do spray de combustível. Dessa forma, com os momentos de SOI e SOC, os testes foram programados para coleta de dados (imagens) nos respectivos tempos: 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 μ s. Um exemplo destas imagens pode ser visto na Figura 4.12.

Em relação aos testes de Emissões de Gases de Escape, durante o processo de combustão, fez-se uso da bancada disposta nas Figuras 4.16 e 4.17, conectando-se um analisador de gases da marca *Digas*, modelo *AVL 4000*. O analisador possui sensores para medições de concentrações de NO_x, CO, CO₂, HC, O₂, e acoplada a este, um opacímetro *Digas AVL 439* para obtenção de informações quanto à opacidade (N%). O tempo de injeção eletrônica foi configurado para 11 CAD BTDC, 7 CAD BTDC, 3 CAD BTDC e 1 CAD ATDC para cada amostra estudada. Em que, CAD significa *Crank Angle Degree*, isto é, grau correspondente ao ângulo em que se encontra o virabrequim. A razão de EGR foi mudada de 0% a 50% correspondendo a aproximadamente 19% de O₂ de admissão. A precisão do aparelho para as medições está descrito na tabela 4.10 abaixo.

Tabela 4.10 – Especificações do Equipamento Analisador de Gases

	Alcance de Medida	Resolução
CO	0-10% Vol.	0.01% Vol.
CO ₂	0-20% Vol.	0.1% Vol.
HC	0-20000 ppm Vol.	1 ppm
NO _x	0-5000 ppm Vol.	1 ppm
O ₂	0-25% Vol.	0,01% Vol.
Opacidade (N)	N = 0 ... 100 %	0,01 % opacidade

Fonte: *AVL Emission Tester Series 4000* (2012) & *AVL Opacimeter 439* (2010).

Sobre as emissões de gases de escape, como descrito no capítulo 3 deste trabalho, ainda existem poucos dados na literatura acerca do impacto do uso de maiores concentrações de biodiesel em misturas diesel-biodiesel e adição de aditivos nos processos de combustão em motores de ciclo diesel, principalmente no que se refere ao desempenho e emissões.

A fim de se investigar a influência nas pressões internas do cilindro e emissões de gases de escape das misturas com a inserção do pacote de aditivos, logo após os testes do spray com o uso da câmera CCD, instalou-se uma peça de aço na abertura da câmara de combustão e procedeu-se as análises das amostras descritas na Tabela 4.11. As amostras selecionadas para análise em bancada de testes com um motor de ciclo diesel de 2 tempos foram descritas na Tabela 4.4. Lembrando que os aditivos utilizados e as respectivas concentrações foram as mesmas descritas pela Tabela 4.2, tendo como biocida o *Predator 8000*.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste capítulo os resultados e discussões obtidos da produção de biodiesel utilizado neste trabalho (com e sem aditivos), do estudo da sua qualidade, avaliações físico-químicas, microbiológicas, incluindo os testes em motores de ciclo diesel com os dois tipos de sistemas de injeção (*common-rail* e bomba mecânica).

Os resultados dos testes com bomba mecânica estão no Apêndice J. Tais testes preliminares serviram para atestar que as alterações no combustível com o uso de alguns aditivos, os quais não seriam percebidos numa bancada dinamométrica.

Nos testes em motores, com o sistema de injeção *common-rail* serão mostrados os resultados do estudo da taxa de injeção, da penetração da média do spray, e das emissões de gases de escape. Em relação ao sistema de injeção com bomba mecânica serão apresentados os dados de consumo, o desempenho e também as emissões de gases de escape.

5.1- CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Como já descrito em trabalhos científicos, a reação de transesterificação pode ser influenciada por propriedades dos reagentes, como do óleo e/ou gordura e da umidade presente no catalisador. Tais características podem prejudicar o processo de obtenção do biodiesel, além de originar um produto de má qualidade.

Quanto à presença de umidade, esta pode induzir à desativação do catalisador e consequente formação de ácidos graxos livres. Já se os óleos e gorduras possuem ácidos graxos livres estes podem favorecer a formação de sabão e água (Candeia, 2008).

Dessa forma, deve-se realizar a caracterização da matéria-prima utilizada e do produto final para que os estudos realizados estejam dentro das normas estabelecidas.

5.1.1 - Caracterização do Biodiesel usado no Brasil

Foram utilizados biodiesel de duas origens, um comercial, o qual se encontrava dentro das normas exigidas pela ANP, e outro produzido na microusina de biodiesel. Com a colaboração do Instituto de Química da USP, foram realizadas as análises para avaliação da qualidade do mesmo. As informações do biodiesel produzido na microusina de biodiesel estão dispostas na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Características físico-químicas do biodiesel obtido a partir do óleo de fritura.

Propriedade	Método	Éster Metílico Produzido	Especificação ANP
Aspecto	Visual	L. trans. Amarelo.	L II Anotar
Densidade a 20°C	*ASTM D 1298/85	0,876 g/cc	Anotar
Água e sedimentos	ASTM D 2709	-	0,050 % v máx.
Viscosidade Cinemática a 40°C	ASTM D 445	5,01 cSt	Anotar
Viscosidade Cinemática a 100°C	ASTM D 445	1,86 cSt	-
Ponto de Entupimento de filtro a frio	ASTM D 6371	- 2,0 °C	- 4,4 °C
Corrosão ao cobre, 3h a 50°C	ASTM D 130	< 1	1
Índice de acidez	ASTM 664	0,3	0,8 mg KOH/g máx.
Destilação	ASTM D 86	-	-
Pressão de vapor 37,8 °C	-	- 12,4 kPa	-
Lubricidade	**HFRR	Film 98 Friction 0,111	-
Sódio	*** A.A.	0,6 ppm	Na ⁺ e K ⁺
Potássio	-	1,1 ppm	10 ppm
Cálcio	-	1,0 ppm	Anotar
Magnésio	-	< 0,1 ppm	Anotar
Espectro de Infravermelho Médio	-	Ver espectros	

*ASTM (American Society for Testing and Materials); **HFRR High-Frequency Reciprocating Ring;

***A.A. Técnica de Absorção Atômica.

De acordo com a tabela 5.1 o biodiesel encontrava-se dentro das normas estabelecidas pela ANP. Os espectros de infravermelho médio (FTIR) foram obtidos pela técnica ATR (Refletância Total Atenuada) usando Selenieto de Zinco (ZnSe) e o equipamento Magna 560 – Nicolet. Veja figuras 5.1 a 5.4

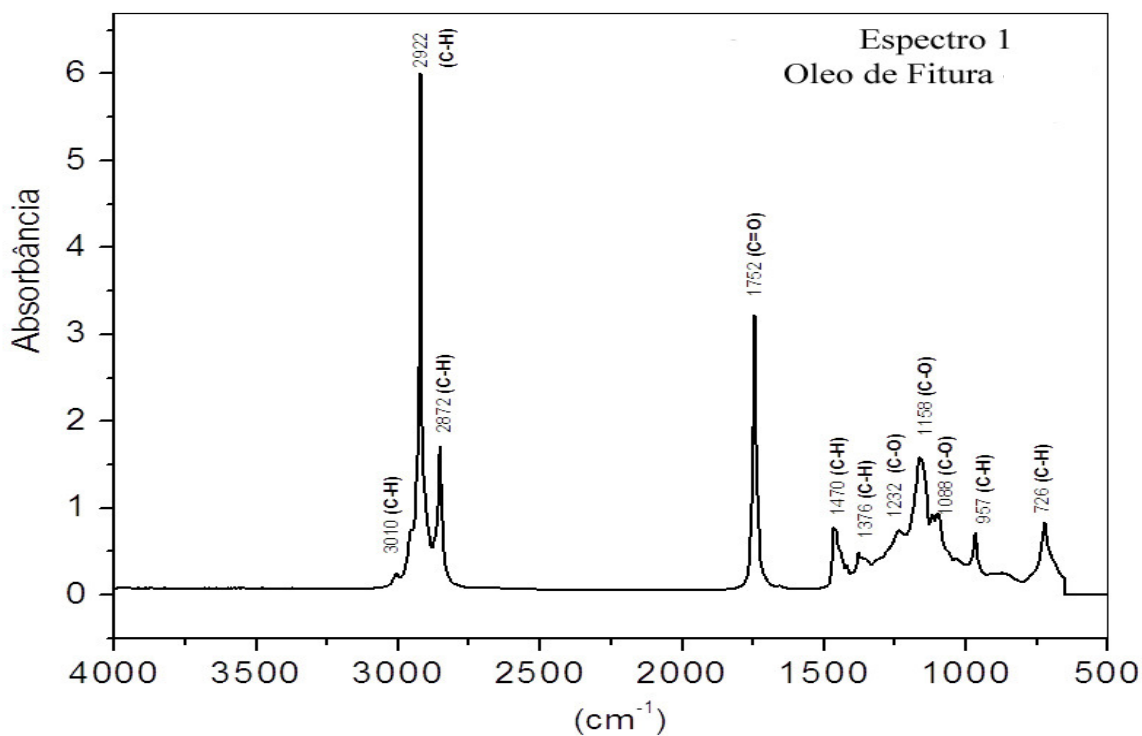


Figura 5.1-Espectro FTIR do óleo de Fritura coletado em restaurantes.

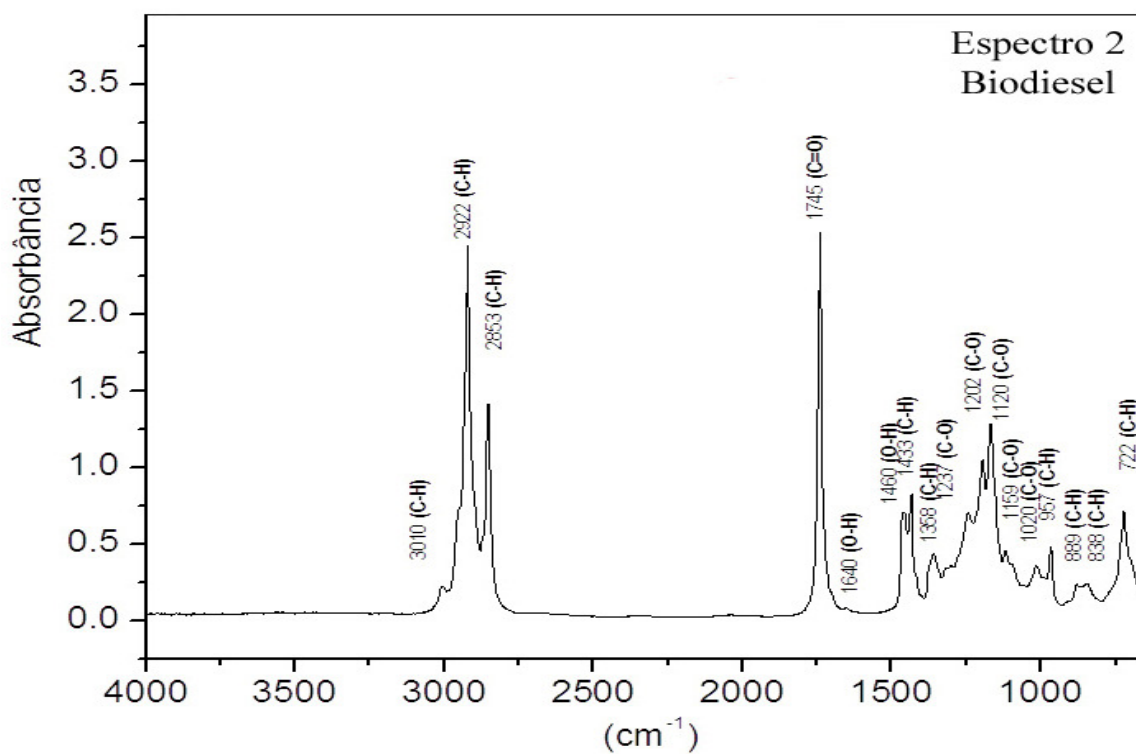


Figura 5.2-Espectros FTIR do éster metílico (Biodiesel) (antes das lavagens).

O espectro da Figura 5.1 pertence ao óleo de fritura coletado em restaurantes, e o espectro da figura 5.2 corresponde ao Biodiesel produzido a partir do óleo da Figura 5.1. Observaram-se, em ambos os espectros, bandas características das ligações C-H, nas regiões de $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, $1470-1370\text{ cm}^{-1}$ e $970-720\text{ cm}^{-1}$. Verificou-se que as bandas devido ao éster (figura 5.2) de C=O e C-O-C também foram evidenciadas nas regiões de $1750-1700\text{ cm}^{-1}$ e $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ do óleo de fritura, pelo óleo utilizado (triacilglicerídeo) e o biodiesel produzido (mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos). No entanto, pode-se observar que estes picos são melhor evidenciados no espectro do biodiesel. Observou-se também a presença de traços de água no espectro do biodiesel (umidade), antes da lavagem na região de 3400 e 1640 cm^{-1} , que não foram observadas no óleo de fritura utilizado, o qual foi previamente filtrado para se retirar a parte sólida e umidade.

As figuras 5.3 e 5.4 mostram respectivamente os espectros do biodiesel da figura 5.2 após as lavagens (purificação) e de uma amostra de biodiesel padrão de óleo de soja (dentro das normas da ANP).

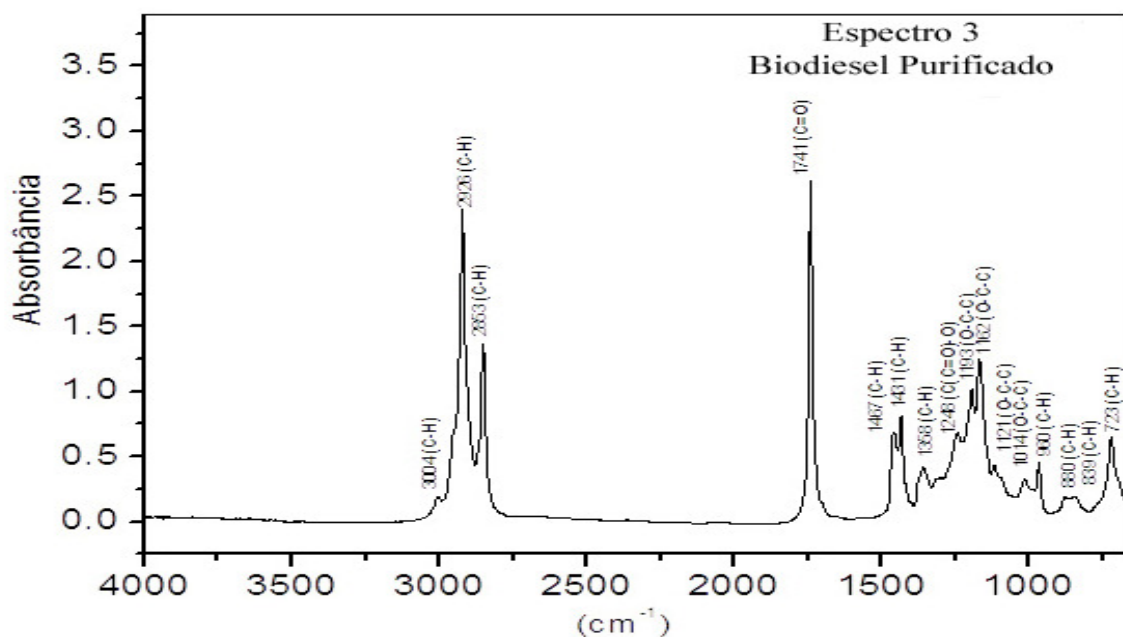


Figura 5.3 –Espectro IFTR do Biodiesel produzido purificado pelas lavagens.

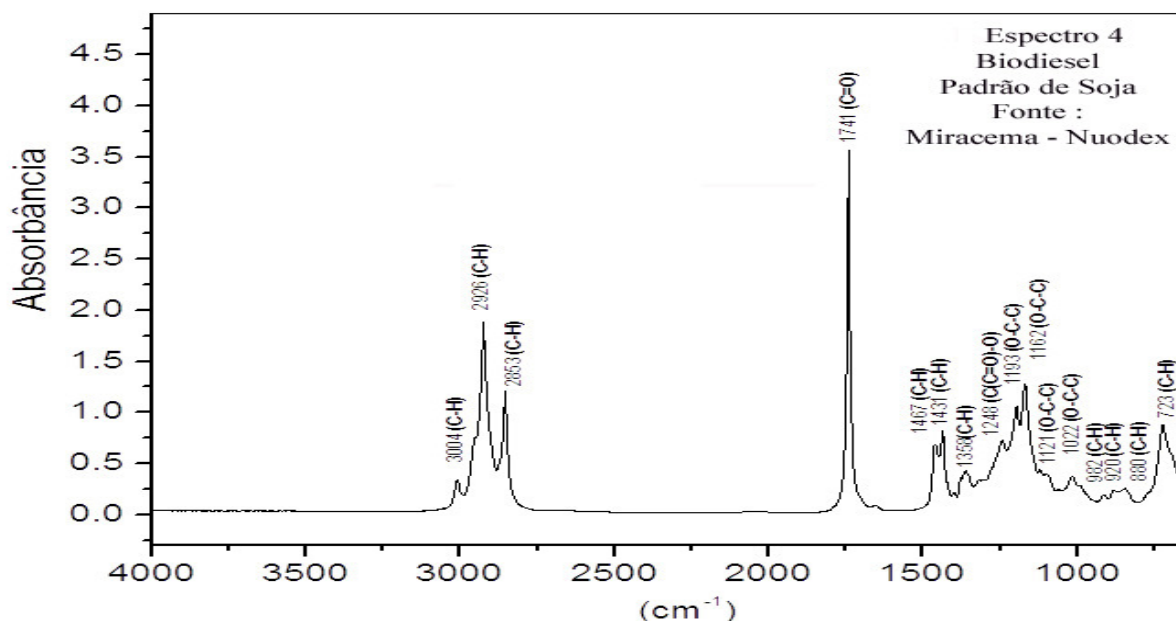


Figura 5.4 –Espectro IFTR do Biodiesel Padrão Produzido pela Miracema-Nuodex.

Os espectros 5.3 e 5.4 mostram que as bandas aparecem na mesma frequência (cm^{-1}), e ainda se pode observar que o biodiesel purificado não apresenta mais as bandas de O-H que indicava a contaminação por água (Figura 5.2). Esta técnica FTIR evidenciou que o biodiesel produzido pela metodologia descrita neste trabalho resulta em um produto, isto é, biodiesel de boa qualidade e ainda apresenta-se como uma técnica propícia para o controle de processos de produção. Estas informações também são correlacionadas ao biodiesel produzido a partir de outras matérias-primas, como óleo refinado, o qual possui menos ácido graxos livres em sua composição, resultando em um biodiesel de melhor qualidade do que o analisado no espectro 5.3.

5.1.2 - Caracterização do Biodiesel usado na Itália

Quanto ao biodiesel utilizado nos testes em laboratórios do *Istituto Motori-IM/CNR*, a caracterização físico-química das amostras estão descritas na tabela 5.2, os quais foram de duas origens diferentes. Foram amostras de biodiesel produzido a partir de óleo de canola (RME) e de biodiesel produzido a partir de óleo de soja (SME).

Tabela 5.2 - Características físico-químicas do diesel (B5) e biodiesel utilizado nos testes realizados em laboratórios do IM/CNR-Italy

Propriedades	Método	B5RME (Diesel)	B100 RME	B100 SME
Densidade a 15 °C [kg/m ³]	EN ISO 12185	840,1	883	884,4
Viscosidade a 40 °C [mm ² /s]	EN ISO 3104	3,141	4,254 [6,5 (20°C)]	3,958
C.F.P.P. [°C]	EN 116	-19	-11	
Estabilidade a oxidação Térmica a 110°C [h]	EN 14112	-	8,6 (B100: 8,2 depois de 1 mês)	7,9
Estabilidade oxidativa [g/m ³]	EN ISO 12205	0,1	0,8	1,2
Lubricidade a 60 °C [µm]	EN ISO 12156-1	-	188	174
Número de Cetano	EN ISO 5165	51,8	52,3	48
Valor líquida de calor [MJ/kg]	ASTM D3338	43,1	37,35	37,25
Destilação [°C]	Método EN ISO 3405			
°C	IBP		322	320
°C	10% vol.		333,2	332,1
°C	50% vol.	280,1	337	335
°C	90% vol.	338,1	343,3	341,2
°C	95% vol.		347	345,6
°C	FBP	362	360 (100kPa)	-

*Obs.: RME = Metil Éster de Canola; SME = Metil Éster de Soja.

Segundo os parâmetros da tabela 5.2, verificou-se que o diesel (B5) e o biodiesel RME e SME, adquiridos de empresas italianas, encontravam-se dentro das normas exigidas pelas legislações competentes. A partir destes resultados foi possível preparar as amostras com e sem aditivos para os estudos mencionados no capítulo da Metodologia.

5.2- TESTES DO EFEITO COMBINADO DA INTERAÇÃO ENTRE COMBUSTÍVEL -ADITIVOS

Os testes do efeito combinado consistem na avaliação do comportamento do aditivo quando adicionando individualmente e na presença dos outros aditivos (biocida, antioxidantes e PPD). Estudos relativos à: densidade, viscosidade, ponto de fluidez, ponto de névoa, análises microbiológicas e estabilidade oxidativa, foram realizados segundo descrições no capítulo da Metodologia, sendo os resultados dispostos a seguir.

5.2.1- Densidade

Os valores das densidades avaliadas foram inseridas no gráfico abaixo (Figura 5.5), no qual, pode-se observar a diferença entre as densidades do derivado de petróleo (diesel B5) em relação ao biodiesel puro (B100 de soja e de canola) e ao B20, com e sem aditivos.

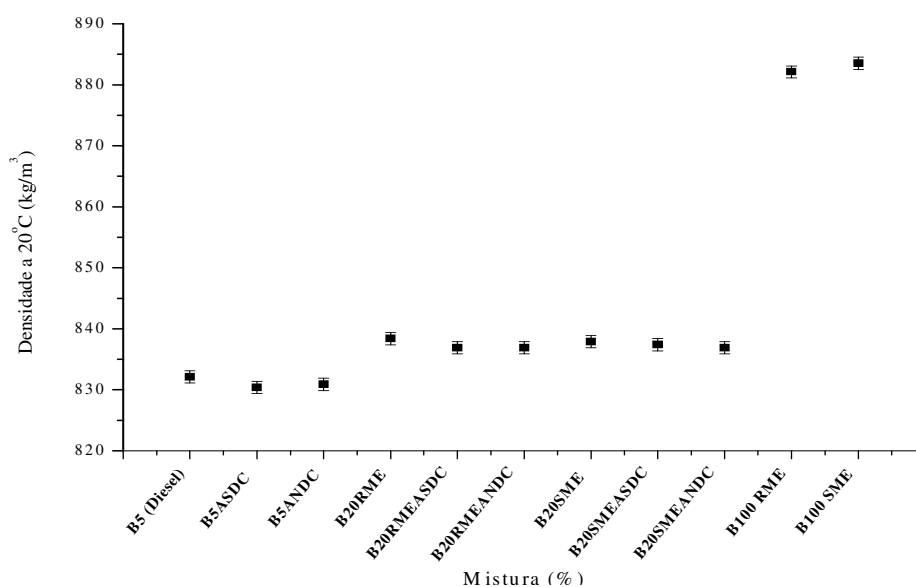


Figura 5.5 - Densidades das amostras, com e sem aditivos, de B5, B20 e B100. Onde AS=Antioxidante Sintético (Pirogalol), AN=Antioxidante Natural (Ácido Gálico), D=Depressor de Ponto de Fluidez (*Liovac 415*) e C=Biocida (*Coryne EF*).

A adição de biodiesel ao diesel (B5RME) aumentou a densidade em aproximadamente 0,13% das misturas de B20RME e B20SME, pois aumentou a quantidade de moléculas de alquilesteres com cadeias carbônicas longas. Ao incluir os pacotes de aditivos nas amostras de B20 observou-se uma ligeira redução da densidade em relação ao B20 inicial,

possivelmente pelo aumento da quantidade de insaturações nas moléculas. O mesmo efeito foi observado na adição de aditivos ao óleo diesel B5RME. Assim, pode-se dizer que o pacote de aditivos não alterou as amostras a ponto de mudar suas características gerais quanto às estruturas moleculares. A estabilidade observada é desejável afim de que se mantenham as características iniciais do combustível, as quais são controladas pelas normas já citadas anteriormente.

5.2.2- Viscosidade

As amostras preparadas com Biodiesel de Óleo de Soja Comercial (BOS) foram avaliadas segundo metodologia disposta no item 4.3.2, e os valores da viscosidade cinemática estão descritas na Tabela 5.3 a seguir.

Tabela 5.3 - Viscosidade Cinemática de Amostras de Biodiesel de Óleo de Soja B100 com e sem aditivos PPD e Antioxidante Pirogalol.

Descrição	Viscosidade Cinemática a 40°C [mm ² /s]
BOS	4,59
BOS com 50 ppm de Liovac 415	4,55
BOS com 50 ppm de Liovac 415+50 ppm de Pirogalol	4,54
BOS com 100 ppm de Liovac 415.	4,54
BOS com 100 ppm de Liovac 415 + 100 ppm de Pirogalol	4,55
BOS com 200 ppm de Liovac 415.	4,55
BOS com 200 ppm de Liovac 415 + 200 ppm de Pirogalol	4,55

Observa-se somente uma ligeira redução da viscosidade, isto é, da resistência ao escoamento ao se acrescentar os aditivos ao biodiesel, mantendo-se, aproximadamente, o mesmo valor do biodiesel B100 sem aditivos e, independente da concentração do aditivo adicionado entre 50 e 200 ppm cada.

Em relação às amostras preparadas no IM-CNR, e ainda seguindo a norma ASTM D445, para cada amostra analisada aguardou-se 10 minutos para se iniciar as medições, a fim de se estabilizar a temperatura do sistema, o qual é perturbado a cada troca de amostra. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Após cada medida, multiplicou-se o valor obtido, em segundos, pela constante (C) contida no manual do instrumento, obtendo-se assim a viscosidade cinemática de acordo com a equação 4.2, localizado na Metodologia. Os respectivos valores das amostras preparadas no IM/CNR-Italy, as quais foram utilizadas nos demais experimentos realizados em laboratórios deste instituto, são mostrados na tabela 5.4 e Figuras 5.6 e 5.7, para 40 e 100°C, em mm²/s.

Tabela 5.4 - Valores de viscosidade das amostras de óleo diesel (B5RME), biodiesel e suas misturas.

Amostras	Viscosidade Cinemática a 40°C [mm ² /s]	Viscosidade Cinemática a 100°C [mm ² /s]
B5RME (Diesel)	3,141±0,002	NR
B5RME (após 1 mês)	2,933±0,002	1,024±0,001
B20RME	3,601±0,002	1,247±0,001
B20SME	3,336±0,002	1,163±0,001
B100 RME	4,254±0,002	NR
B100 SME	3,958±0,002	NR

*NR=não realizado

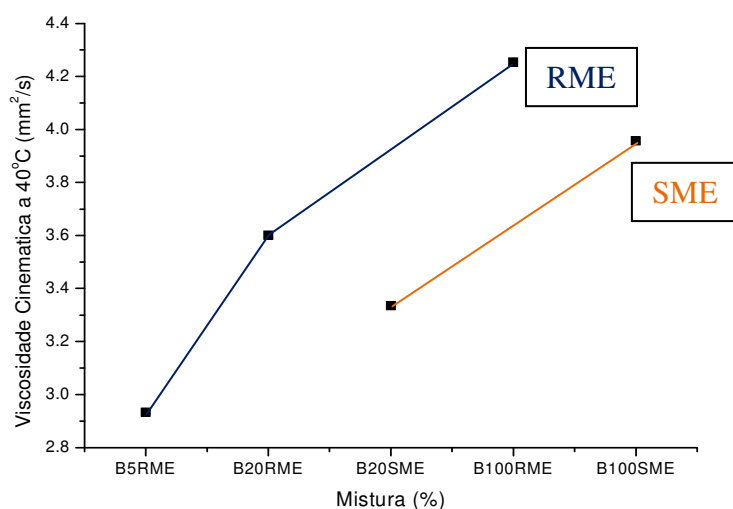


Figura 5.6- Viscosidade Cinemática a 40°C de amostras de Diesel (B5RME), B20 e B100. Avaliando os valores dispostos nas Tabelas 5.4 e 5.5 e na Figura 5.6, pode-se verificar o aumento crescente do valor da viscosidade, como esperado, ao se acrescentar a quantidade de biodiesel na mistura. Isto acontece porque o biodiesel possui maior quantidade de moléculas contendo insaturações, comparando-se ao óleo diesel que é, em geral, uma mistura complexa de diferentes tipos de hidrocarbonetos.

As amostras de B20 e B100 mostram que a origem do biodiesel interfere no valor da viscosidade cinemática, sendo para as amostras entre B20RME e B20SME e entre B100RME e B100SME uma diferença proporcional de aproximadamente 7%. Nos dois casos, o biodiesel SME possui viscosidade cinemática menor que o biodiesel RME, devido às diferenças entre as estruturas moleculares dos respectivos óleos, e estão de acordo com resultados de Marajan *et al.*(2011). E o mesmo acontece para as amostras BSME e BOS, em que a diferença foi em torno de 16%, reflexo da estrutura molecular da amostra, mesmo possuindo o óleo de soja como matéria-prima.

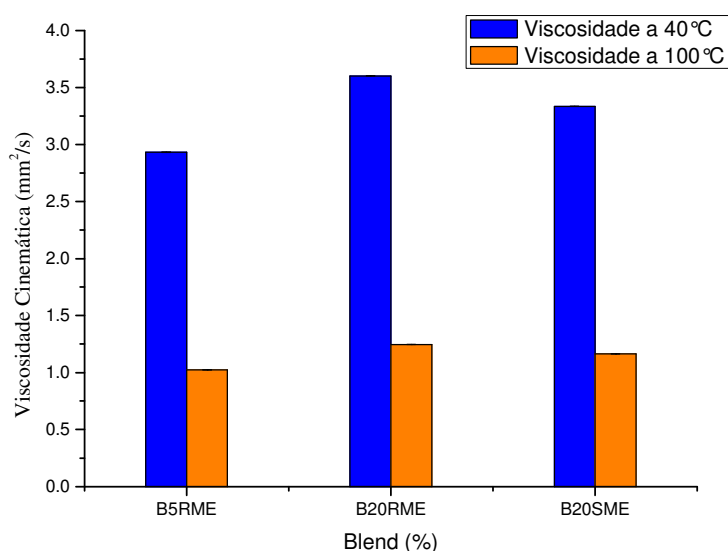


Figura 5.7- Viscosidade Cinemática a 40°C e 100 °C de amostras de Diesel (B5RME) e B20.

Quanto à figura 5.7 vê-se a tendência na diminuição dos valores da viscosidade em relação ao aumento da temperatura. Isto se deve ao diesel e biodiesel apresentarem um comportamento similar à maioria dos fluidos, sendo a viscosidade diretamente proporcional à força de atração entre as moléculas, a qual diminui ao aumentar-se a temperatura (Reid *et al.*, 1987 e Knothe *et al.*, 2006).

De posse dos dados de viscosidade cinemática e de acordo com a legislação vigente sobre os valores exigidos para biodiesel e misturas, as amostras encontravam-se dentro dos limites estabelecidos. Dessa forma, estando as amostras dentro das normas estas foram aptas a serem utilizadas nos demais experimentos.

5.2.3- Ponto de Névoa (CP) e Ponto de Fluidez (PP)

Segundo metodologia descrita no item 4.3.3, e para se verificar a ação do aditivo PPD (*Liovac 415*) em biodiesel produzido a partir do óleo de fritura (BOF), descrito no item 5.1.1 desta pesquisa, foram obtidos dados de ponto de névoa (CP), ponto de fluidez (PP) e índice de acidez tal como se apresentam na Tabela 5.5, já relacionando à presença de antioxidante, que neste caso foi o Pirogalol (Py).

Tabela 5.5- Resultados dos testes do biodiesel com adição de *Liovac 415*.

Descrição	Ponto de névoa (°C)	Ponto de Fluidez (°C)	Índice de Acidez
BOF	-0,9	-3	0,32
BOF com 300ppm de <i>Liovac 415</i> .	-2,1	-3	0,31
BOF com 100ppm de <i>Liovac 415</i> e 50ppm de Py	-1,8	-6	0,57

Pôde-se observar que o índice de acidez foi ligeiramente modificado apenas na inserção de antioxidante, por se tratar de uma molécula ácida (ácido pirogálico). Quanto ao CP o biodiesel sofreu um abaixamento de 1,2°C na adição do PPD, e 0,9°C na adição de PPD+Py. Já o PP não sofreu alteração com a inserção somente de PPD, contrariamente quando adicionado o conjunto PPD+Py em que reduziu significativamente em 3°C demonstrando um satisfatório resultado na interação entre os dois aditivos, inclusive usando baixas concentrações de ambos aditivos.

Após as análises citadas na Tabela 5.5 e o potencial de bons resultados sinérgicos entre PPD e o antioxidante Pirogalol, foram preparadas e avaliadas amostras de Biodiesel de Óleo de Soja (BOS Lote 3218- Empresa Miracema Nuodex) com PPD e Antioxidante, acrescentando ainda, o Biocida "*Liocide D*" (Miracema-Nuodex/SP). Os resultados das análises foram dispostas na Tabela 5.6:

Tabela 5.6 - Resultados dos testes do biodiesel com adição de *Liovac 415* ao Biodiesel de Óleo de Soja Comercial (B100).

Descrição	Aparência da Mistura	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de Fluidez (°C)
BOS	Cristalina	-2,0	-3,0
BOS com 50 ppm de <i>Liovac 415</i>	Cristalina	-2,7	-3,0
BOS com 50 ppm de <i>Liovac 415</i> +50 ppm de Pirogalol	Cristalina	-1,8	-3,0

BOS com 50 ppm de <i>Liovac 415</i> + 50 ppm de Pirogalol + 50 ppm de Biocida	Turva e Separa	N.R.	N.R.
BOS com 100 ppm de <i>Liovac 415</i> .	Cristalina	-2,2	-3,0
BOS com 100 ppm de <i>Liovac 415</i> + 100 ppm de Pirogalol	Cristalina	-2,2	-3,0
BOS com 100 ppm de <i>Liovac 415</i> + 100 ppm de Pirogalol + 100 ppm de Biocida	Turva e Separa	N.R.	N.R.
BOS com 200 ppm de <i>Liovac 415</i> .	Cristalina	-2,5	-6,0
BOS com 200 ppm de <i>Liovac 415</i> + 200 ppm de Pirogalol	Cristalina	-0,9	-3,0
BOS com 200 ppm de <i>Liovac 415</i> + 200 ppm de Pirogalol + 200 ppm de Biocida	Turva e Separa	N.R.	N.R.

*N.R. = Não Realizado

Confirmou-se, como já evidenciado na tabela 5.5, a influência na interação entre os aditivos PPD e Antioxidante Pirogalol em Biodiesel (tanto de origem de óleo de fritura como de óleo de soja). Observa-se que a amostra "BOS com 200 ppm de *Liovac 415*" obteve melhores resultados com um decréscimo de 3°C para o Ponto de Fluidez. Mas, este valor retorna ao estado inicial quando acrescido o antioxidante. Possivelmente o antioxidante limita a ação do PPD em B100, necessitando assim concentrações maiores de PPD no pacote de aditivos. Verifica-se também que o biocida "*Liocide D*", testado como primeira proposta para testes sinérgicos, apresentou incompatibilidade com éster metílico de soja (Biodiesel Lote 3218) nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm, turvando a solução.

Dessa forma, realizaram-se novos testes com a utilização dos outros biocidas propostos *Coryna EF* e *Predator 8000*. As amostras foram preparadas em laboratório do IM-CNR/Itália e os testes realizados pela empresa SGS-Itália, de acordo com as normas citadas no capítulo da Metodologia. Quantidades de óleo diesel e biodiesel para a preparação das amostras foram cedidas pelo instituto, e as especificações de qualidade estão descritas no item 5.1.2.

A proporção de biodiesel ao óleo diesel, foi determinada em 20%, por três razões: 1º) visto que os planos governamentais de acréscimo para até 2020 será de 20% de biodiesel ao diesel; 2º) pela necessidade de redução do impacto aos equipamentos dos laboratórios, que

utilizam, normalmente, esta percentagem máxima para testes experimentais; e 3º) à quantidade de amostras a serem avaliadas em testes de longa duração e custo.

As amostras avaliadas durante os testes (Tabela 5.7):

Tabela 5.7 - Amostras selecionadas para análise de Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez.

Amostra	Amostras
1	B5RME (95% diesel + 5% RME)
2	B20RME (80% diesel + 100% biodiesel RME)
3	B20SME (80% diesel + 100% biodiesel SME)
4	B5ASDBi (95% diesel + 5% RME + Aditivos)
5	B5ANDBi (95% diesel + 5% RME + Aditivos)
6	B20RMEASDBi (100% biodiesel RME + Aditivos)
7	B20RMEANDBi (100% biodiesel RME + Aditivos)
8	B20SMEASDBi (100% biodiesel SME + Aditivos)
9	B20SMEANDBi (100% biodiesel SME + Aditivos)

Em que:

RME = Biodiesel de Óleo de Canola (*Rapessed Methyl Esther*);

SME = Biodiesel de Óleo de Soja (*Soybean Methyl Esther*);

AS = Antioxidante Sintético Pirogalol;

AN = Antioxidante Ácido Gálico (substância que pode ser obtida por extração orgânica da planta Tara);

D = Depressor de Ponto de Fluidez (*Liovac 415*);

Bi = Biocida.

E, quando acrescidos os aditivos nas amostras as concentrações dos respectivos aditivos foram segundo a Tabela 4.2. Os valores das análises são descritos na Tabela 5.8 e 5.9 que se seguem:

Tabela 5.8 - Resultados de Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez de Amostras sem Aditivos e com Acréscimo de Biocida *Coryna EF*

Amostra	Descrição	CP (°C)	PP (°C)
1	B5RME	-4	-21
2	B5ASDBi	-5	-24
3	B5ANDBi	-4	-24

4	B20RME	-4	-21
5	B20RMEASDBi	-3	-18
6	B20RMEANDBi	-3	-18
7	B20SME	-5	-18
8	B20SMEASDBi	-2	-18
9	B20SMEANDBi	-3	-18

Tabela 5.9 - Resultados de Ponto de Fluidez de Amostras sem Aditivos e com Acréscimo de Biocida *Predator 8000*

Amostra	Descrição	PP (°C)
1	B5RME	-24
2	B5ASDBi	-21
3	B5ANDBi	-21
4	B20RME	-15
5	B20RMEASDBi	-15
6	B20RMEANDBi	-15
7	B20SME	-18
8	B20SMEASDBi	-18
9	B20SMEANDBi	-18

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a tendência à formação inicial de nuvens de polímeros (ceras), quando comparado o óleo diesel (B5RME), o B20RME e o B20SME, possuem os valores de Ponto de Névoa (CP) praticamente os mesmos, mostrando que o acréscimo de 20% de biodiesel no diesel não afetou significativamente o CP da amostra. Mas, quando adicionado o biocida *Coryna EF*, os valores de CP sofrem um ligeiro aumento, em torno de 2°C.

Ao se observar o Ponto de Fluidez das tabelas 5.8 e 5.9, verifica-se que os valores de B20RME e B20SME são, em geral, maiores que B5RME, indicando que ao acrescentar-se biodiesel na mistura óleo diesel-biodiesel, maior será a temperatura de PP, devido à tendência do éster metílico formar compostos de maior peso molecular e de longas cadeias. E também, se ainda existirem moléculas de monoglicerídeos ou diglicerídeos saturados, os quais aumentaram o ponto de névoa, segundo estudos de Yu *et al.* (1998) *apud* Balen (2012), sobre o efeito de contaminantes residuais originados dos processos de refino e de transesterificação.

Em geral, para ambos os aditivos biocida, *Coryna EF* e *Predator 8000* o pacote de aditivos com apenas 100 ppm de PPD não reduziu significativamente os valores de CP e PP, mantendo as temperaturas aproximadamente as mesmas quando acrescido 20% de

biodiesel à mistura diesel-biodiesel. Possivelmente, a quantidade de PPD no pacote de aditivos, não foi suficiente para ser absorvido na superfície ou co-cristalizados juntamente com os cristais que se formavam e precipitavam, não sendo eficaz na inibição do crescimento lateral dos cristais para continuar mantendo o óleo fluido, para menores temperaturas.

No entanto, os resultados continuam satisfatórios pelo fato de que os limites exigidos pelas normas, por exemplo, a Norma Brasileira ANP, possuem um valor máximo de Ponto de Entupimento à Frio (*Cold Filter Plug Point*, CFPP) de 19°C para a região do sudeste, centro-oeste, entre outros. O Ponto de Entupimento a Frio seria a temperatura próxima à PP, na qual os cristais se aglomeraram em quantidade suficiente para causar entupimento no filtro de teste, pela norma ASTM D6371. E no caso dos experimentos realizados, o CFPP estaria próximo ao valor do Ponto de Fluidez.

Quanto ao comportamento dos diferentes valores entre as misturas óleo diesel-biodiesel, é devido, possivelmente às origens do biodiesel e do óleo diesel utilizados na preparação das amostras, como por exemplo, ao se comparar o diesel B5RME utilizado nas amostras para estudos do biocida *Coryna EF* e do *Predator 8000*, variando em aproximadamente 14%.

5.2.4- Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas

Utilizando-se a metodologia de acordo com a norma Europeia EN 14112, comumente referenciada como método Rancimat, testes iniciais foram realizados para verificação da ação antioxidante de duas substâncias (BHT e Pirogalol (Py)) em biodiesel produzido a partir do óleo de fritura coletados em restaurantes. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.10 e figura 5.8. O equipamento utilizado foi o especificado no método Rancimat, os testes foram realizados na empresa Pensalab/SP.

Tabela 5.10- Resultados de Testes de Estabilidade Oxidativa.

Amostra	Antioxidante	Concentração	Período de Indução(h)
Biodiesel de soja (Padrão)	-	-	2,28 ± 0,01
Biodiesel Batelada I	-	-	4,25 ± 0,09
Biodiesel Batelada I	Py	100 ppm	4,40 ± 0,10
Biodiesel Batelada I	Py	500 ppm	9,60 ± 0,10
Biodiesel Batelada II	-	-	2,80 ± 0,10

Biodiesel Batelada II	Py	100 ppm	$6,90 \pm 0,10$
Biodiesel Batelada II	Py	500 ppm	$24,30 \pm 0,10$
Biodiesel Batelada II	BHT	500 ppm	$10,70 \pm 0,10$

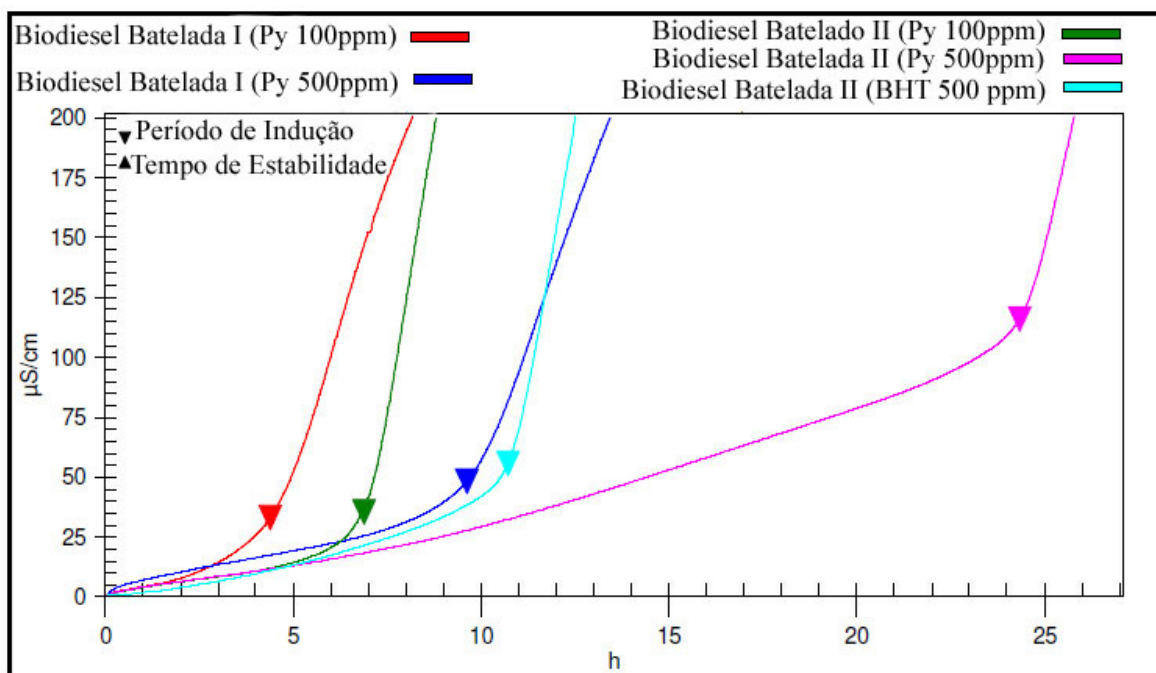


Figura 5.8 - Curvas do Rancimat mostrando o período de indução de amostras de duas bateladas de biodiesel produzidos a partir do óleo de fritura com adição de antioxidantes Py e BHT, em diferentes concentrações.

Observa-se na Figura 5.8 e tabela 5.10, que o Biodiesel de soja (padrão), o Biodiesel da Batelada I e o Biodiesel da Batelada II, não obtiveram o período de indução exigido pelas normas ANP (>6h). Isto se explica pelas características do biodiesel em se autooxidar e no caso deste equipamento acelera-se a oxidação empregando-se um fluxo de ar e aquecimento. Para resolver tal característica adicionaram-se os dois tipos de aditivos antioxidantes e verificaram-se que não foi suficiente a adição de 100 ppm de Py na amostra da Batelada I, pois não alcançou as 6 horas de estabilidade desejada. Mas quando adicionado 500 ppm este alcançou um Período de Indução (PI) de $9,60 \pm 0,10$ h. O resultado permite supor que uma concentração de aproximadamente 250 ppm de Py na amostra poder-se-ia alcançar as 6h. Objetiva-se sempre utilizar uma menor concentração de aditivo, pois assim o produto se torna mais viável economicamente.

Ao se avaliar a Batelada II, a adição de apenas 100 ppm de Py já foi suficiente para alcançar o PI desejado. A variação de resultados evidencia a importância do controle da

reação de transesterificação, inclusive em se tratando da matéria-prima (triglicerídeo) utilizada e a presença de umidade no catalisador.

Comparando-se os resultados atingidos na amostra da Batelada II quando utilizado BHT e Py na concentração de 500 ppm cada, observou-se melhores resultados ao se aplicar o aditivo antioxidante Py. Conclui-se que o Py foi mais eficiente no controle da estabilidade oxidativa do Biodiesel da Batelada II em 227,10%. Tal fato indica que o antioxidante natural proposto, o qual possui uma estrutura molecular muito próxima do Pirogalol poderá chegar a satisfatórios resultados no pacote de aditivos proposto neste trabalho.

Posteriormente, foram realizados os testes de estabilidade oxidativa das amostras preparadas no IM-CNR com o objetivo de se verificar a influência dos aditivos nas misturas, e a qualidade das amostras utilizadas nos demais testes executados no local. As concentrações dos aditivos foram as mesmas da Tabela 4.2.

Assim, de acordo com os resultados sobre a compatibilidade dos aditivos ao biodiesel descritos nos itens anteriores, foram escolhidos dois biocidas para a preparação das amostras, o *Coryna EF* e o *Predator 8000*, e os valores do Tempo de Indução são mostrados nas Figuras 5.9 e 5.10.

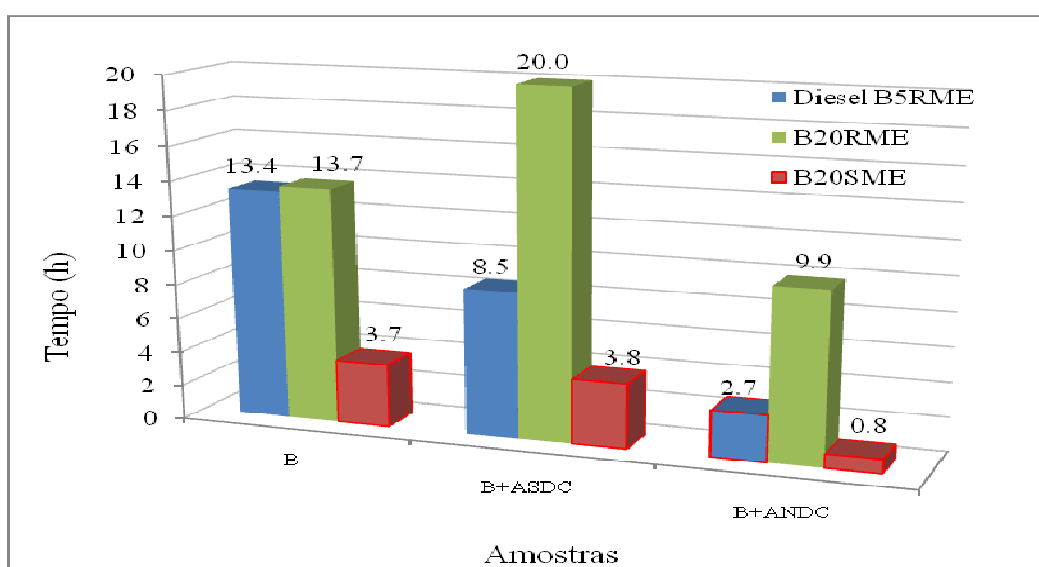


Figura 5.9- Tempo de Indução das Misturas Diesel-Biodiesel (com e sem aditivos), tendo o *Coryna EF* (C) como o biocida testado. Em que: AS=Antioxidante Py, AN=Antioxidante AG e D=Depressor de Ponto de Fluidez *Liovac 415*.

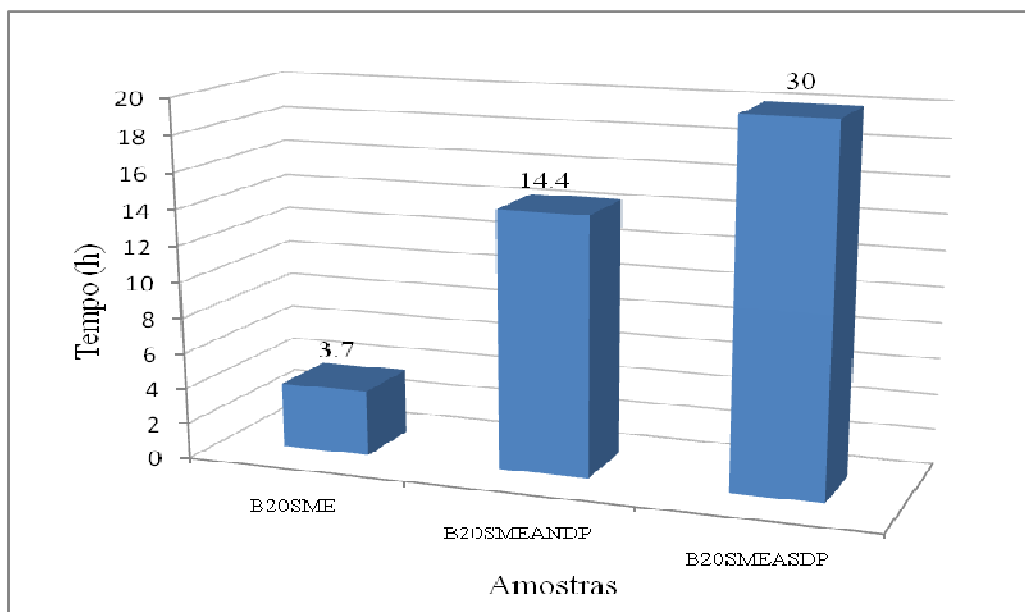


Figura 5.10- Tempo de Indução das Misturas Diesel-Biodiesel SME (com e sem aditivos), tendo o *Predator 8000* (P) como o biocida testado. Em que: AS=Antioxidante Py, AN=Antioxidante AG e D=Depressor de Ponto de Fluidez *Liovac 415*.

Os resultados das Figuras 5.9 e 5.10 demonstraram que o efeito sinérgico entre os aditivos, no pacote contendo o biocida *Predator 8000*, foram bem melhores que nas misturas contendo o pacote de aditivos com o biocida *Coryna EF*.

Os dados confirmaram que aditivos estudados têm uma grande influência sobre a estabilidade das misturas de 20% de éster metílico de soja (SME) em óleo diesel. Verificou-se que as amostras contendo biocida *Predator 8000* aumentaram a sua estabilidade em 289,19% em relação ao B20SME (sem aditivos), quando se utiliza a PPD e antioxidantes naturais (AN), e 710,81% em relação ao B20SME, quando se utiliza a PPD e o antioxidante sintético.

Assim, os melhores resultados foram observados em amostras contendo antioxidante sintético (Pirogalol), na medida em que possuem uma maior capacidade antioxidante do que AN (ácido gálico). Ainda assim, os resultados mostram que as expectativas para a utilização de AN são promissoras, como se pode ver na Figura 5.11, onde são comparadas as amostras com aditivos AS e AN para os dois biocidas analisados.

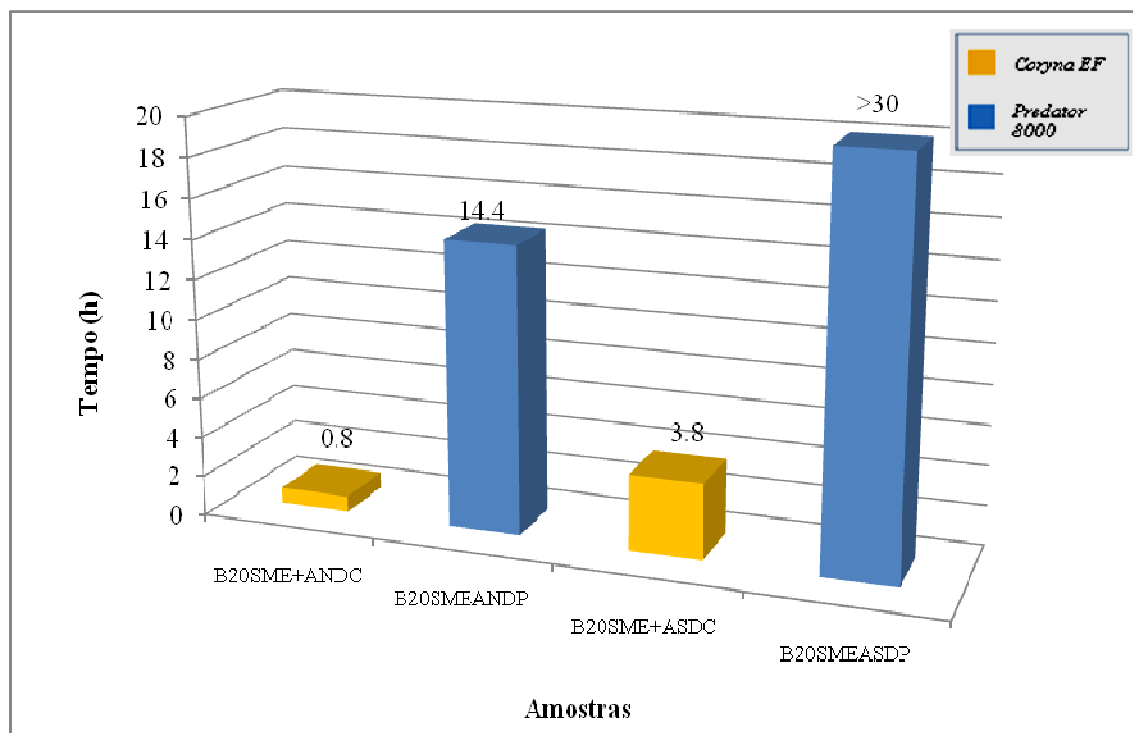


Figura 5.11 - Gráfico mostrando o Tempo de Indução (h) para amostras com as duas propostas de pacote de aditivos para melhorar a durabilidade da mistura diesel-biodiesel. Sendo: AS=Antioxidante Py, AN=Antioxidante AG, e D=Depressor de Ponto de Fluidez *Liovac 415*.

5.3- TAXA DE INJEÇÃO DE SPRAY E DIAGNÓSTICO ÓTICO DE SISTEMAS COMMON-RAIL

Utilizando-se a metodologia descrita no subcapítulo 4.4, foram obtidas informações necessárias para a avaliação da influência do acréscimo de 20% de biodiesel ao óleo diesel, e da implementação do pacote de aditivos selecionado às misturas em questão.

5.3.1 - Testes De Spray Com Método Bosch e Em Câmara Óticamente Acessível

A bancada experimental utilizada para coleta de dados das taxas de injeção (Método Bosch) foi descrita no item 4.4.1.1 da metodologia, e para a determinação dos valores, foram utilizadas as equações 4.5 à 4.9.

Em seguida, para conclusão da investigação sobre a evolução do spray, empregou-se a técnica ótica de diagnóstico, com o uso de uma câmara de pressão controlada (condição transiente não-evaporativa) para obtenção das imagens em alta velocidade, em diferentes tempos de injeção e pressão. Os equipamentos e metodologia aplicados foram detalhados no item 4.4.1.2 desta pesquisa.

5.3.1.1- Taxa de injeção das misturas diesel-biodiesel (com e sem aditivos)

As curvas de contrapressão e da corrente foram geradas a partir dos sinais recebidos pela bancada de teste, as quais foram realizadas em triplicata de 500 ciclos cada. Um exemplo do resultado obtido foram as curvas geradas para a amostra B5RME, apresentadas na Figura 5.12, sendo a Pressão de Injeção (P_{inj}), 80 MPa, e 1 ms o Tempo de Injeção (T_{inj}).

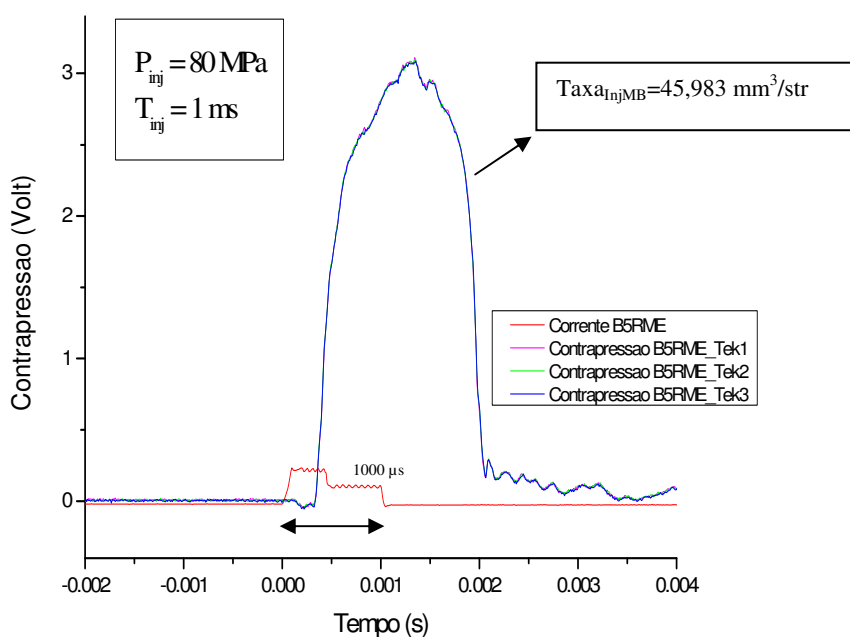


Figura 5.12 - Contrapressão de injeção e sinal da corrente com disparo único de operação. Os resultados dispostos na Tabela 5.11, foram obtidos segundo dados coletados das curvas de contrapressão de cada amostra. As configurações de operação estão descritas na Tabela 4.6 da seção 4.4.1.1.

Tabela 5.11 - Resultados da taxa de injeção das misturas diesel-biodiesel (com e sem aditivos)

Amostra	Densidade (kg/m ³)	Taxa _{InjB} (mm ³ /str)	Taxa _{InjMB} (mm ³ /str)	Δ (mm ³ /str)	Δ (%)
B5RME	0,8315	42,163±0,003	45,980±0,025	3,817	8,30
B5RME + ANDBi	0,8295	38,260±0,003	42,915±0,136	4,655	10,85
B5RME + ASDBi	0,8290	35,920±0,003	39,934±1,158	4,014	10,05
B20RME	0,8375	40,184±0,002	44,281±0,241	4,097	9,25
B20RME + ANDBi	0,8355	37,880±0,002	40,772±0,359	2,892	7,09
B20RME + ASDBi	0,8355	37,350±0,002	40,594±0,097	3,244	7,99
B20SME	0,8380	41,068±0,002	44,815±0,148	3,748	8,36
B20SME + ANDBi	0,8355	36,550±0,002	38,559±2,665	2,009	5,21
B20SME + ASDBi	0,8360	36,340±0,002	39,561±0,221	3,221	8,14

* Sendo que: Taxa_{InjB}=Taxa de Injeção medida na balança analítica; Taxa_{InjMB}=Taxa de Injeção calculada pelo Método Bosch; AN=Antioxidante AG; AS=Antioxidante Py; D=Depressor de Ponto de Fluidez *Liovac 415* e Bi=Biocida *Predator 8000*.

Como observado no item 5.2.1, a adição do pacote de aditivos às misturas de B5 e B20, ocasionou apenas uma ligeira redução da densidade, em que a possível explicação seja o acréscimo de insaturações na mistura, não alterando significativamente o parâmetro medido.

As diferenças entre os dados coletados na balança semi-analítica e do valor calculado são, no máximo, de 4,655 mm³/str. Estas divergências podem estar ligadas à perdas de amostras no percurso do tubo, principalmente entre as junções do equipamento e segundo Allocca *et al.* (2009).

Avaliando-se as taxas de injeção calculadas a partir das curvas de contrapressão geradas, verifica-se que ocorre uma redução da quantidade de amostra injetada no tubo, quando adicionado o pacote de aditivos (Figura 5.13).

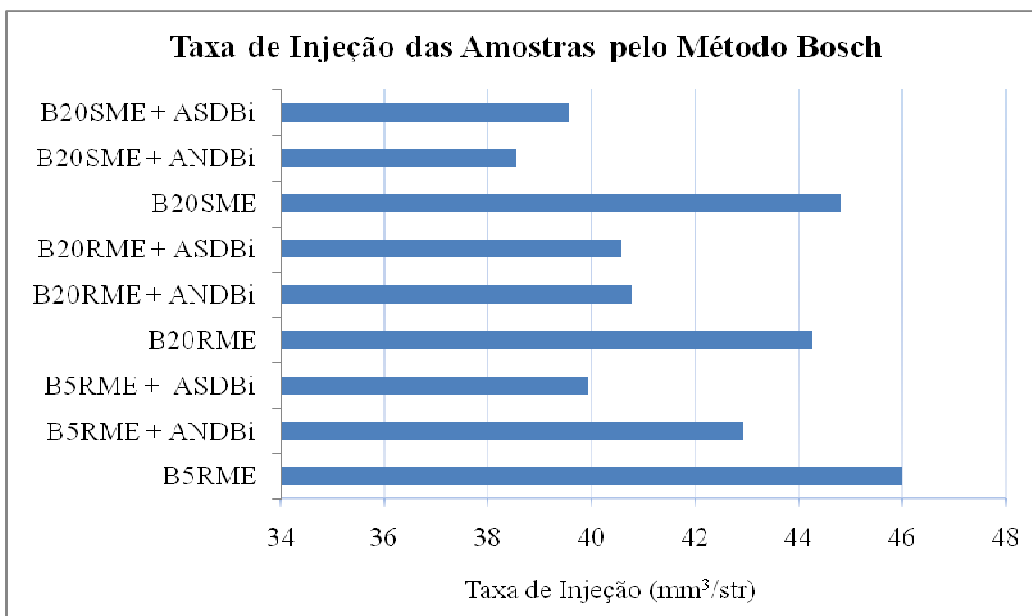


Figura 5.13 - Valores de Taxa de Injeção de Combustível, para amostras com e sem aditivos. Onde: AS=Antioxidante Py, AN=Antioxidante AG, D=PPD, Bi=Biocida *Predator 8000*.

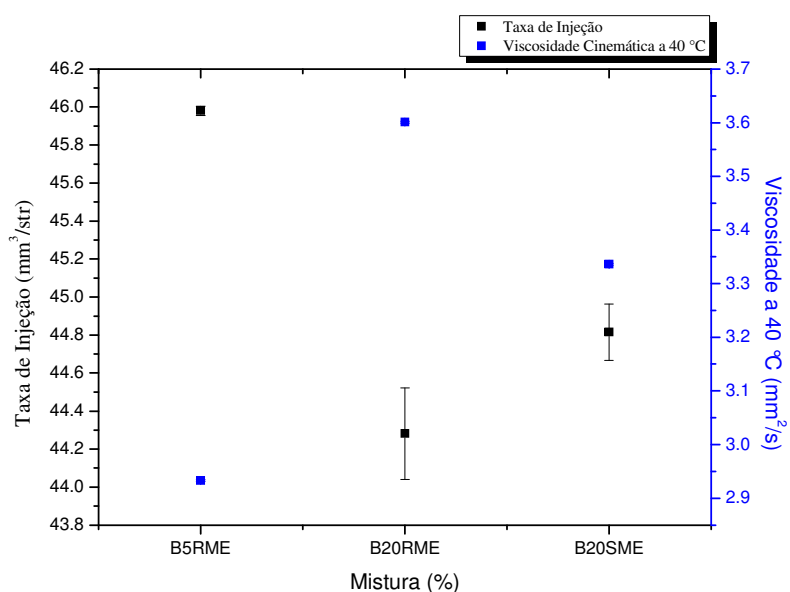


Figura 5.14 - Valores de Taxa de Injeção de Combustível e Viscosidade Cinemática a 40° C, para amostras sem aditivos.

A variação da taxa de injeção entre B5RME, B20RME e B20SME, seguiram a mesma tendência observada no gráfico 5.6 sobre viscosidade cinemática, em que à 40°C, quanto menor a viscosidade cinemática, maior foi a taxa de injeção do combustível, e o mesmo para o inverso, quanto maior a viscosidade, menor foi a taxa de injeção. Assim, a amostra

de B5RME, possuindo uma menor viscosidade, obteve uma maior taxa de injeção, comparando-se às demais amostras. E, a amostra B20RME, com a sua viscosidade maior que B5RME e B20SME, obteve uma taxa de injeção menor entre estas amostras sem aditivos. Em suma, possivelmente, as variações da $Taxa_{injMB}$ entre as amostras avaliadas estejam ligadas ao parâmetro "viscosidade cinemática" e, de acordo com (Allocca *et al.* 2009) a viscosidade do combustível afeta a dinâmica da agulha de abertura do injetor, retardando sua abertura, reduzindo a quantidade de combustível inserido na câmara.

A partir deste dados foi possível conhecer a taxa de injeção das diferentes amostras de misturas diesel-biodiesel (com e sem aditivos), a qual é essencial para se compreender a possível influência na reação de combustão no motor.

5.3.1.2- Penetração Média do Spray de Combustível

Sequencialmente, com o objetivo de se concluir as investigações sobre a evolução do spray, foi empregada uma câmara de pressão controlada usando uma técnica ótica de diagnóstico, com a metodologia no item 4.4.1.2. A densidade interna da câmara foi preenchida com gás SF₆ para que chegasse a 20,22 kg/m³, e simulando o ambiente de dentro de uma câmara de combustão. Este procedimento permitiu a obtenção de imagens a alta velocidade da pulverização das amostras, nos tempos de aquisição (Tacq) 30, 50, 100, 150, 300, 500, 700, 1000, 1300 e 1600 µs mostrados nos gráficos a seguir.

Os dados da penetração média dos jatos das amostras B5RME, B20RME e B20SME (com e sem aditivos) foram medidos com condição transiente não-evaporativa e estão dispostos nos gráficos das figuras 5.15 a 5.17.

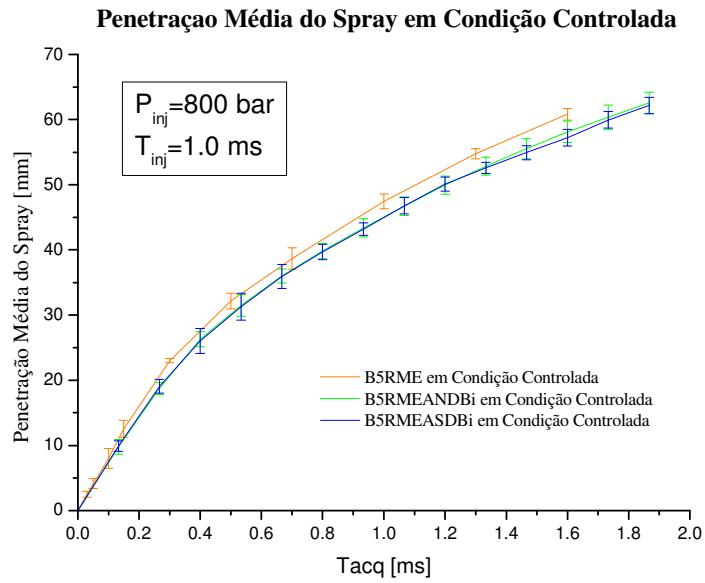


Figura 5.15 - Gráfico da evolução da penetração média da ponta do spray das amostras de B5RME com e sem aditivos.

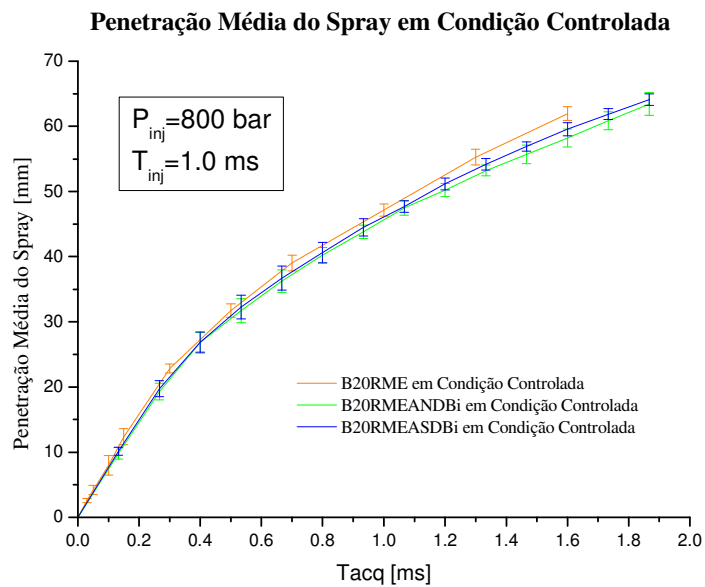


Figura 5.16 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras de B20RME com e sem aditivos.

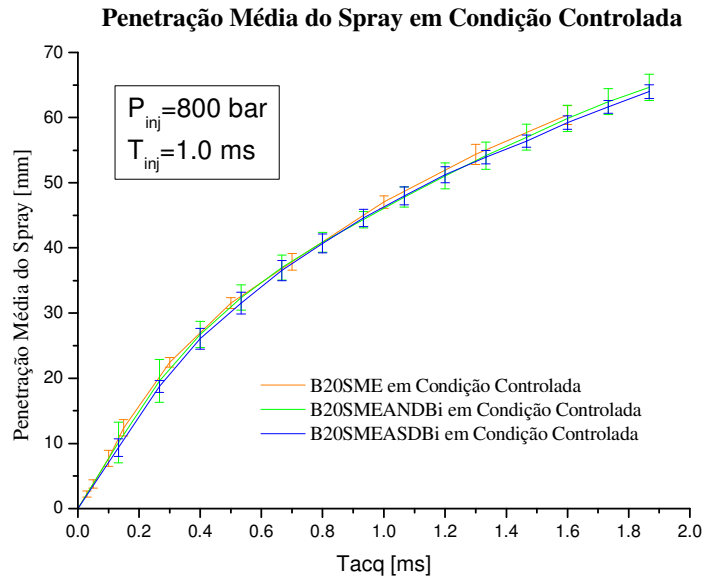


Figura 5.17 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras de B20SME com e sem aditivos.

De acordo com as Figuras 5.15, 5.16 e 5.17, as penetrações médias do spray foram praticamente as mesmas. Os valores de penetração para um dado combustível sem aditivos, comparando-se com o combustível com os aditivos, sofreram uma variação de no máximo 6,33%, isto é, 3,62 mm entre B5RME e B5RMEASDBi. Assim, a dispersão da amostra sem aditivo demonstrou uma tendência à dispersão das gotículas, ou seja, com o aumento do tempo de aquisição da imagem, verificou-se uma maior penetração da ponta do spray. No entanto, esta variação não é significativa quando são considerados os erros associados às medidas.

Observando os diferentes combustíveis (Figura 5.18 e 5.19) com o pacote de aditivos ANDBi e ASDBi, os valores da penetração média do spray não tiveram variações significativas, mesmo que para diferentes tipos de misturas óleo diesel-biodiesel. Como a dispersão do spray é maior, em tempos de aquisição maiores, as variações entre B5 e B20 aumentam ligeiramente, principalmente na Figura 5.19, com o pacote de aditivos ASDBi, em que as amostras de B20 possuem uma maior penetração na câmara, mesmo que tênue, comparando-se com a amostra de B5. Isto se deve, de acordo com Ozsezen *et al.* (2008), ao fato do biodiesel possuir maior densidade e viscosidade cinemática que o óleo diesel, fazendo com que a penetração do spray seja mais longa, em baixas velocidades, provocando uma taxa de atomização pobre.

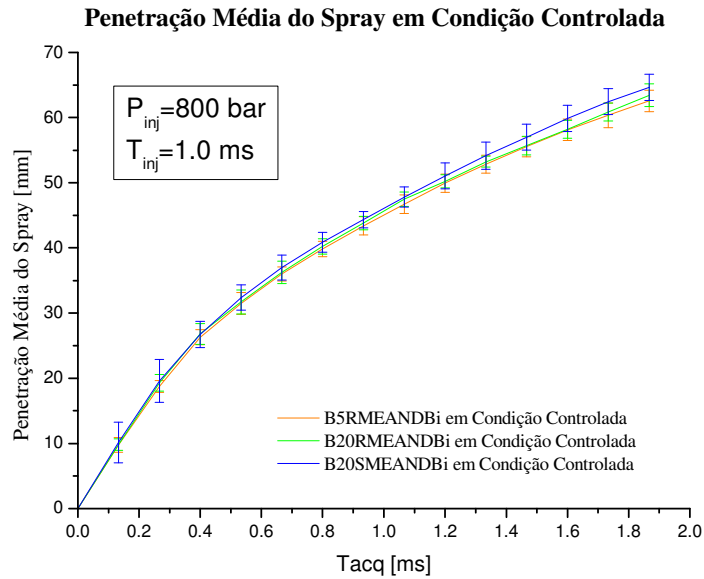


Figura 5.18 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras contendo o pacote de aditivos ANDBi.

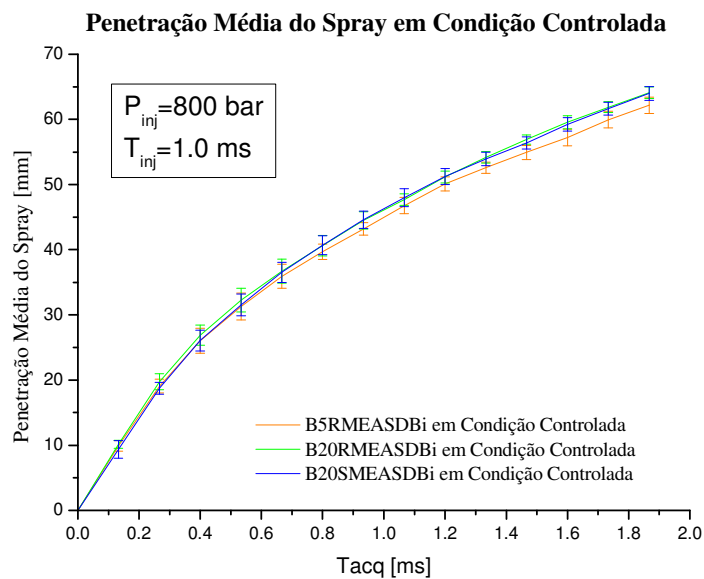


Figura 5.19 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras contendo o pacote de aditivos ASDBi.

Levando em consideração os resultados obtidos nas tabelas 5.3 e 5.4 do item 5.4.2 sobre testes de viscosidade e observando-se os resultados obtidos de taxa de injeção e de penetração da ponta do spray, assume-se que a quantidade de biodiesel e de aditivo nas amostras não foram afetados significativamente, evitando pressões de injeção excessivas, e

consequentemente não será motivo para prejuízos à atomização do combustível na câmara de combustão e para o processo de combustão.

5.3.2 - Diagnóstico Ótico do Spray e do Processo de Combustão em um Motor de Ciclo Diesel com sistema *Common-rail* de injeção

Segundo metodologia descrita no subcapítulo 4.4.2 deste trabalho, misturas de diesel-biodiesel com e sem aditivos foram testados para análise dos seguintes aspectos: i) Taxa de Injeção; ii) Penetração do Spray; iii) Pressão Interna do Cilindro; iv) Emissões de gases de escape e v) Atraso de Ignição. Seus resultados foram inseridos nos itens que se seguem:

5.3.2.1 - Taxa de Injeção e Penetração do Spray

Para obtenção dos resultados, o injetor utilizado foi o mesmo injetor de 2ª geração CR com 7 furos e 136 μm de diâmetro. A taxa de injeção de combustível foi calculada com o intuito de se verificar a performance do bico injetor após os primeiros testes realizados no Laboratório de Testes com Spray/IM-CNR. As primeiras injeções não foram satisfatórias, sendo necessária a lavagem do bico injetor com diclorometano em banho ultrassônico por uma hora, para cada novo combustível estudado. Após a lavagem, a taxa de injeção alcançou aproximadamente o valor obtido pelo Lab. de Estudos de Spray, os quais foram descritos na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Comparação das taxas de injeção entre as duas bancadas de testes (Método Bosch e Injeção Direta).

Amostra	Taxa _{InjB} (mm ³ /str)	Taxa _{InjB2} (mm ³ /str)	Δ (mm ³ /str)	Δ (%)
B5RME	42,163±0,003	41,848±0,135	0,314	0,74
B20RME	40,184±0,002	39,428±0,249	0,756	1,88
B20SME	41,068±0,002	39,567±0,116	1,501	3,65

Onde:

Taxa_{InjB}= Taxa de injeção utilizando o Método Bosch e medida em balança analítica, no laboratório de Estudos de Spray-IM/CNR;

Taxa_{InjB2}= Taxa de injeção, com injeção direta à um recipiente conectado ao bico injetor, medida em balança analítica, no Laboratório de Estudos em Motores-IM/CNR.

Estas variações na taxa de injeção, evidenciam que o bico injetor acumulou resíduos em sua estrutura interna, potencialmente ligados à instabilidade das amostras sem aditivos pois, ao oxidar-se formam epóxidos e outros produtos como: ácidos, cetonas e aldeídos de cadeias mais curtas, de acordo com o item 5.4.4. Mas, como os resultados tiveram no máximo 1,501 mm³/str de diferença, foi possível prosseguir com os testes de obtenção das imagens de penetração do spray na câmara oticamente acessível.

De posse das imagens do spray nos diferentes tempos, as distâncias percorridas por cada jet foram medidas como descrito no item 4.4.2, como se mostram nas figuras 5.20 à 5.26 que se seguem:

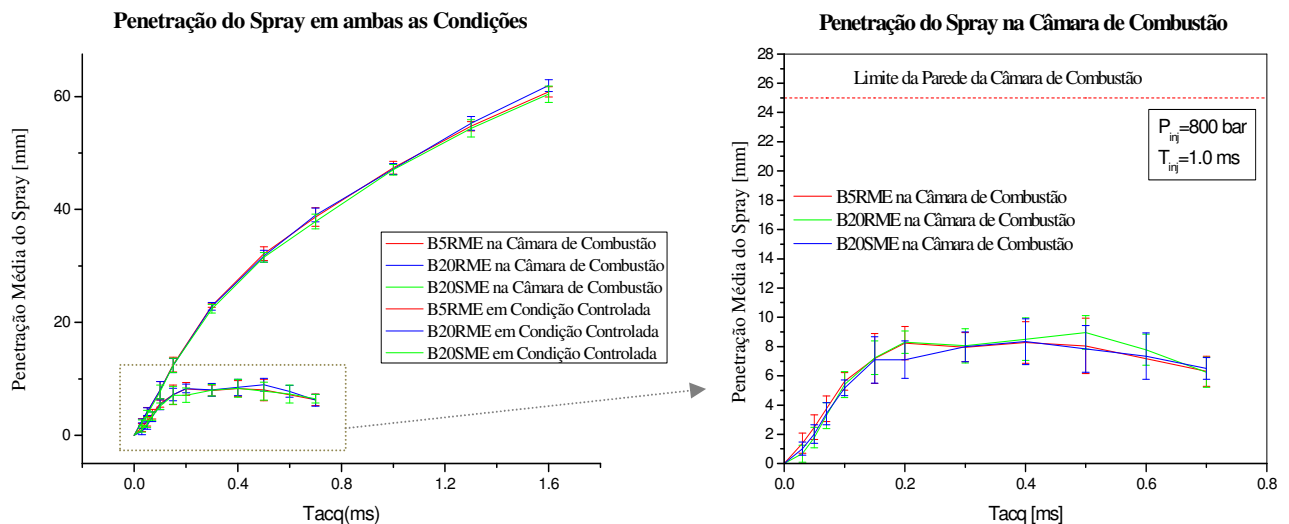


Figura 5.20 - Gráficos da penetração média da ponta do spray das amostras sem a presença de aditivos em duas condições: em uma câmara com condição controlada e em uma câmara de combustão de um motor de ciclo diesel.

Os jatos de combustível, ainda líquido, que saem dos sete furos do bico injetor, penetram rapidamente na câmara de combustão, atomizam e interagem com o forte redemoinho de ar. O combustível atomizado absorve o calor de aquecimento que envolve o ar comprimido, vaporiza, e mistura-se com o ar a temperatura e pressão elevadas.

Pode-se observar, na Figura 5.20, a tendência do spray em diminuir ou manter a taxa de penetração na câmara de combustão do motor, diferentemente do spray avaliado na câmara controlada, pois o movimento do redemoinho de ar causa a movimentação das partículas

de combustível e, conseqüentemente, ocorre uma melhor atomização e vaporização do combustível, como mostram as figuras 4.14 e 4.15.

O mesmo efeito acontece nas demais amostras avaliadas, tanto com aditivos como sem aditivos (Figuras 5.21 a 5.25).

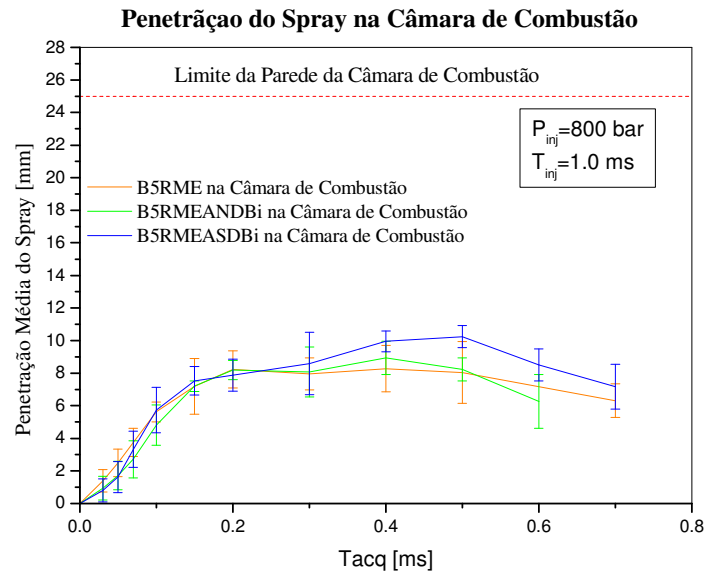


Figura 5.21 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras de B5RME com e sem os pacotes de aditivos, dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel.

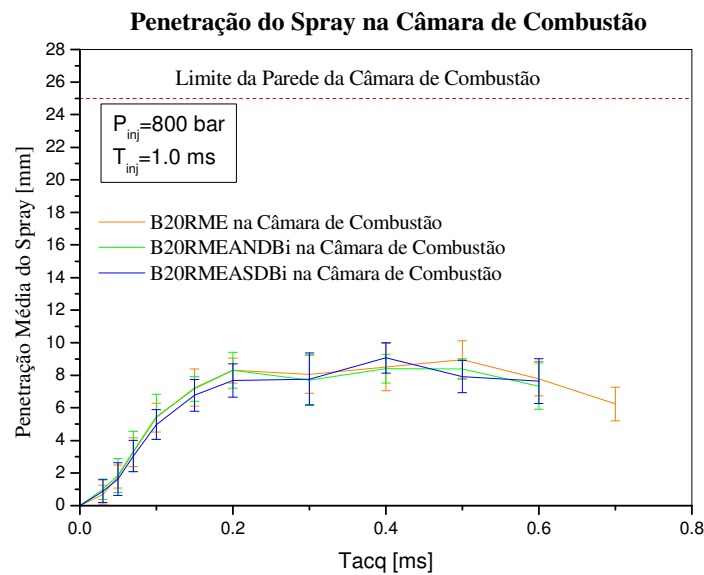


Figura 5.22 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras de B20RME com e sem os pacotes de aditivos, dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel.

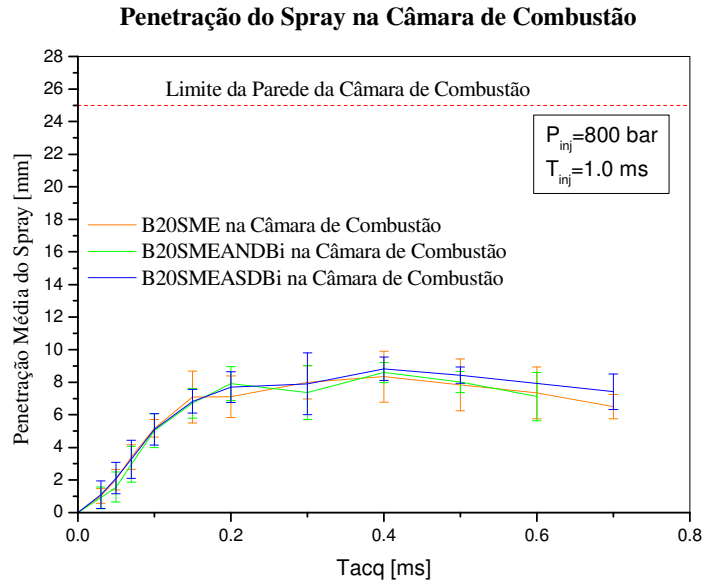


Figura 5.23 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras de B20SME com e sem os pacotes de aditivos, dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel.

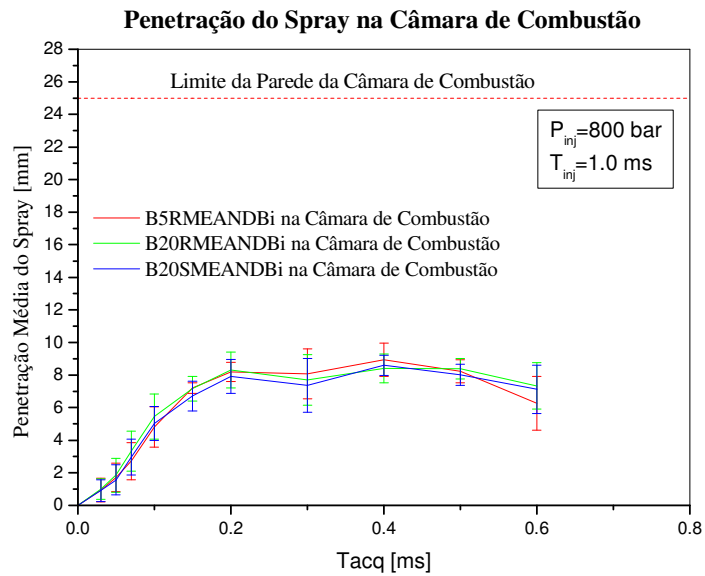


Figura 5.24 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras contendo o pacote de aditivos ANDBi, dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel.

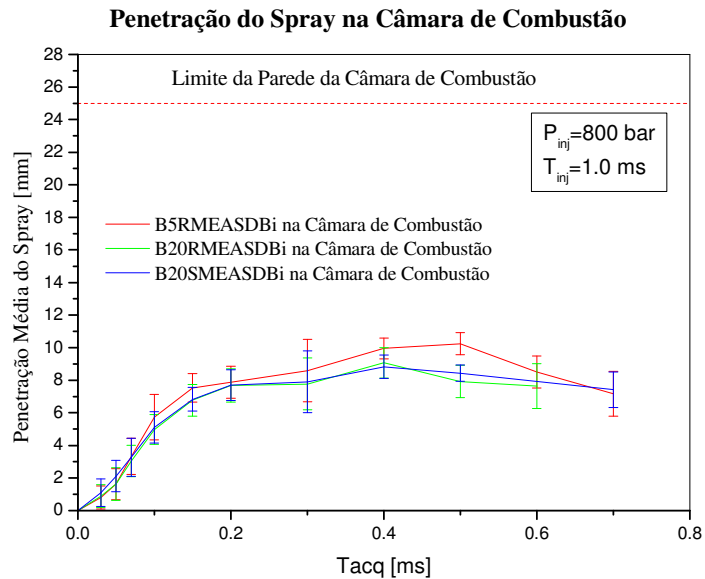


Figura 5.25 - Gráfico da penetração média da ponta do spray das amostras contendo o pacote de aditivos ASDBi, dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel.

Nota-se que o comportamento das amostras nas Figuras 5.21 à 5.25 são, em geral, o mesmo. Houve uma redução da penetração da ponta do spray na câmara de combustão, chegando, no máximo, à 11 mm de comprimento. Verifica-se que a adição de aditivos não alterou este comportamento, considerando o desvio padrão das medidas dos jatos.

Dessa maneira, como a dispersão do combustível em gotas e vapor é um aspecto que afeta significativamente o processo de combustão em um motor diesel, vê-se que ocorre uma satisfatória mistura ar-combustível na câmara de combustão. E além disso, segundo Marcic (2006), a otimização adequada desta dispersão resulta em baixos níveis de emissão e consumo de combustível, os quais serão avaliados a seguir.

5.3.2.2 - Pressão na Câmara de Combustão do Cilindro (P_c)

No sistema *common-rail* a alta pressão causa uma melhor pulverização do spray e conseqüentemente uma melhor mistura no interior da câmara de combustão, mas outros parâmetros também precisam ser observados para um estudo aprofundado do processo de combustão da amostra avaliada. Estes parâmetros são: o Atraso de Ignição (*Ignition Delay*, ID), Início da Injeção (SOI) e o Início da Combustão (SOC).

Como já dito na Metodologia, 4.4.2, o tempo de injeção eletrônica foi configurado para 11 CAD BTDC, 7 CAD BTDC, 3 CAD BTDC e 1 CAD ATDC. Lembrando que, CAD significa *Crank Angle Degree* (grau correspondente ao ângulo em que se encontra o virabrequim).

Os resultados foram obtidos pelas curvas das pressões dentro da câmara de combustão, como, por exemplo, mostram as figuras 5.26 a 5.28. As curvas foram calculadas com uma média de 300 ciclos consecutivos do motor. E para se determinar o Início da Combustão (SOC), utilizou-se o método da segunda derivada da pressão do cilindro.

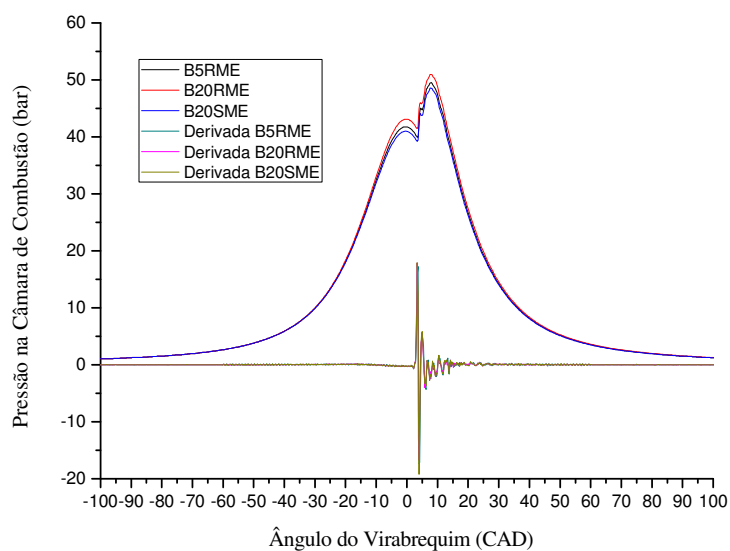


Figura 5.26 - Gráfico do desenvolvimento da pressão dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel para amostras sem a presença de aditivos. Com $T_{inj}= 1ms$, $P_{inj}=800bar$ e $SOI=1CAD$ ATDC.

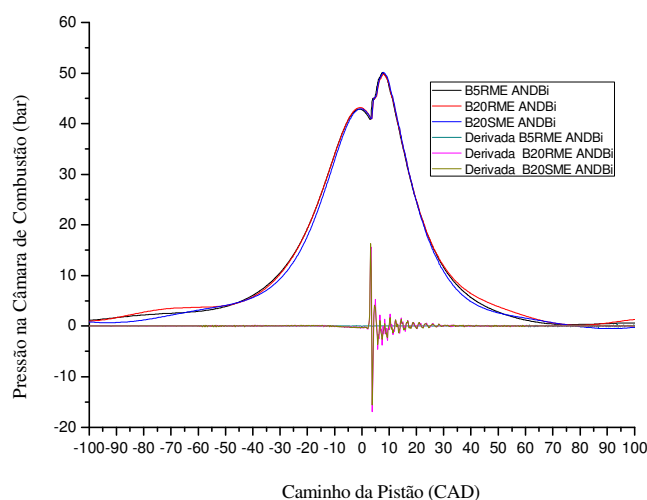


Figura 5.27 - Gráfico do desenvolvimento da pressão dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel e da segunda derivada, para amostras contendo os pacotes de aditivos ANDBi.

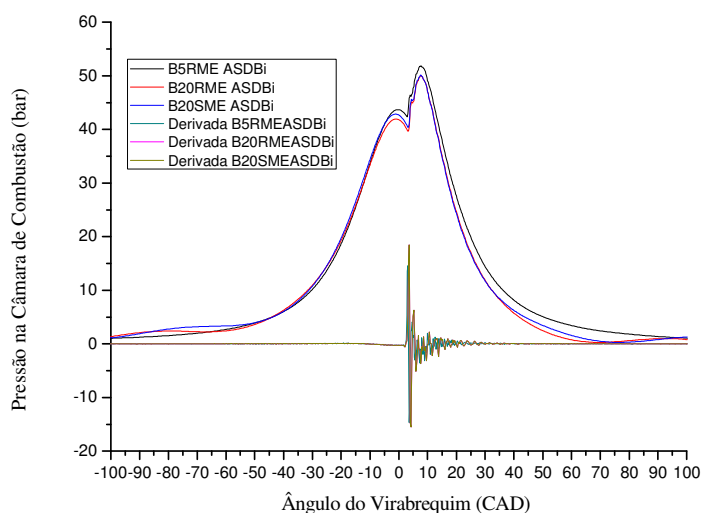


Figura 5.28 - Gráfico do desenvolvimento da pressão dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel e da segunda derivada, para amostras contendo os pacotes de aditivos ASDBi.

Verifica-se na figuras 5.26 a 5.28 que o comportamento do processo de combustão para as amostras estudadas não se alteram expressivamente em 1 CAD ATDC. Para um estudo mais minucioso, dos parâmetros referentes ao processo de combustão destas amostras, a figura 5.29 é um exemplo das informações que se podem aferir da curva 5.27.

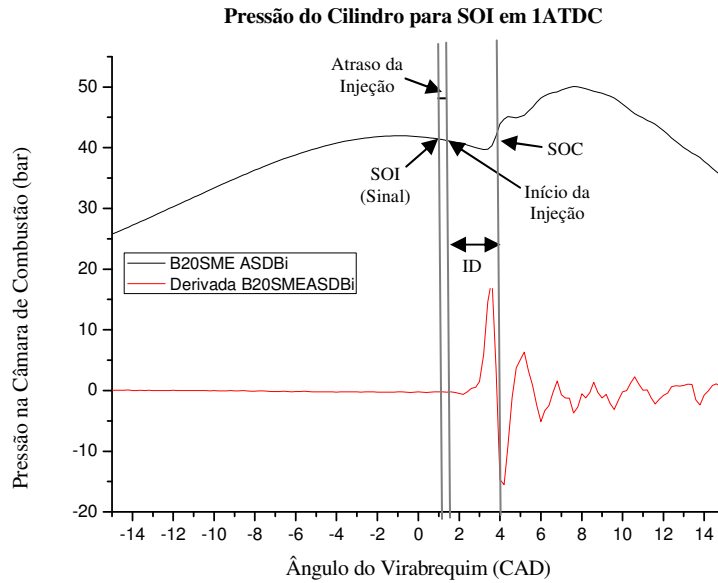


Figura 5.29 - Desenvolvimento da pressão dentro da câmara de combustão do motor de ciclo diesel com destaque ao SOI, Atraso de Injeção, ID e SOC, para amostras de B20SME contendo os pacotes de aditivos ASDBi.

Os dados agregados à estas curvas e para os demais testes foram expostos detalhadamente nas Tabelas 5.13 a 5.21 que se seguem. O erro associado à cada resultado do ângulo do pistão foi de $\pm 0,1$ CAD. Recordando que a P_{inj} para todos os testes foi de 800 bar, e T_{inj} de 1 ms.

Tabela 5.13 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B5RME.

	B5RME 11BTDC	B5RME 7BTDC	B5RME 3BTDC	B5RME -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-3	1
Atraso de Injeção [μ s]	180	180	180	180
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,54	0,54	0,54	0,54
SOC [CAD ATDC]	-7,9	-4,2	-0,3	3,8
ID [CAD]	2,56	2,26	2,16	2,26

Tabela 5.14 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B5RME+ANDBi.

	B5RME +ANDBi 11BTDC	B5RME +ANDBi 7BTDC	B5RME +ANDBi 3BTDC	B5RME +ANDBi -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-3	1
Atraso de Injeção [µs]	150	150	150	150
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,45	0,45	0,45	0,45
SOC [CAD ATDC]	-7,9	-4,5	-0,6	3,5
ID [CAD]	2,65	2,05	1,95	2,05

Tabela 5.15 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B5RME+ASDBi.

	B5RME +ASDBi 11BTDC	B5RME +ASDBi 7BTDC	B5RME +ASDBi 3BTDC	B5RME +ASDBi -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-3	1
Atraso de Injeção [µs]	150	150	150	150
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,45	0,45	0,45	0,45
SOC [CAD ATDC]	-7,8	-4,6	-0,7	3,4
ID [CAD]	2,75	1,95	1,85	1,95

Tabela 5.16 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B20RME.

	B20RME 11BTDC	B20RME 7BTDC	B20RME 3BTDC	B20RME -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-3	1
Atraso de Injeção [µs]	170	170	170	170
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,51	0,51	0,51	0,51
SOC [CAD ATDC]	-7,6	-4,5	-0,7	3,7
ID [CAD]	2,89	1,99	1,79	2,19

Tabela 5.17 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B20RME +ANDBi.

	B20RME +ANDBi 11BTDC	B20RME +ANDBi 7BTDC	B20RME +ANDBi 3BTDC	B20RME +ANDBi -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-3	1
Atraso de Injeção [μs]	150	150	150	150
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,45	0,45	0,45	0,45
SOC [CAD ATDC]	-7,956	-4,55	-0,65	3,6
ID [CAD]	2,59	2,00	1,90	2,15

Tabela 5.18 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B20RME+ASDBi.

	B20RME +ASDBi 11BTDC	B20RME +ASDBi 7BTDC	B20RME +ASDBi 3BTDC	B20RME +ASDBi -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-3	1
Atraso de Injeção [μs]	150	150	150	150
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,45	0,45	0,45	0,45
SOC [CAD ATDC]	-7,9	-4,5	-0,6	3,8
ID [CAD]	2,65	2,05	1,95	2,35

Tabela 5.19 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B20SME.

	B20SME 11BTDC	B20SME 7BTDC	B20SME 3BTDC	B20SME -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-2	1
Atraso de Injeção [μs]	170	170	170	170
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,51	0,51	0,51	0,51
SOC [CAD ATDC]	-7,9	-4,3	0,6	3,7
ID [CAD]	2,59	2,19	2,09	2,19

Tabela 5.20 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B20SME +ANDBi.

	B20SME +ANDBi 11BTDC	B20SME +ANDBi 7BTDC	B20SME +ANDBi 3BTDC	B20SME +ANDBi -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-3	1
Atraso de Injeção [μs]	150	150	150	150
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,45	0,45	0,45	0,45
SOC [CAD ATDC]	-8,026	-4,58	-0,723	3,534
ID [CAD]	2,52	1,97	1,83	2,08

Tabela 5.21 - Resultados dos Testes em Motor Diesel com Sistema de Injeção *Common-rail* e Injeção Direta para a amostra B20SME+ASDBi.

	B20SME +ASDBi 11BTDC	B20SME +ASDBi 7BTDC	B20SME +ASDBi 3BTDC	B20SME +ASDBi -1BTDC
SOI [CAD ATDC]	-11	-7	-3	1
Atraso de Injeção [μs]	160	160	160	160
Atraso de Injeção [CAD] EXP	0,48	0,48	0,48	0,48
SOC [CAD ATDC]	-7,9	-4,4	-0,5	3,8
ID [CAD]	2,62	2,12	2,02	2,32

De acordo com as tabelas 5.13 a 5.21 e a Figura 5.30, observa-se as variações do valor do **Atraso de Injeção** e **Atraso de Ignição (ID)**, para as amostras com e sem aditivos.

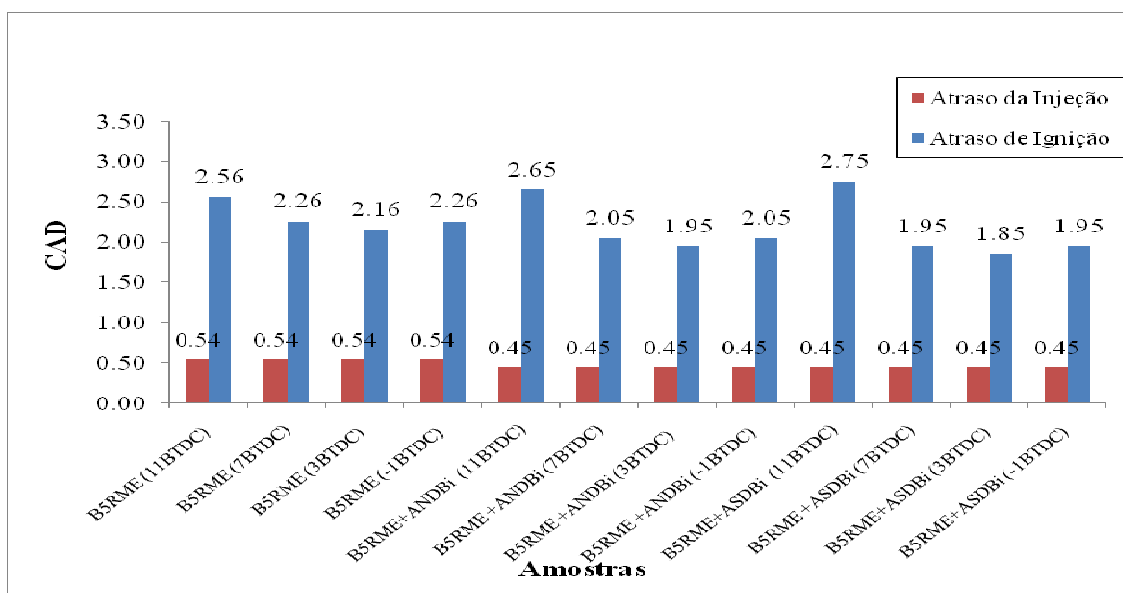


Figura 5.30 - Atraso de Injeção e de Ignição (ID) para Amostras de B5RME com e sem os pacotes de aditivos. Erro associado foi de $\pm 0,1$ CAD.

Observa-se na Figura 5.30 uma tendência à redução do valor do Atraso de Ignição (ID) quando se modifica a posição do virabrequim, para o envio do sinal de injeção de combustível, de 11 a 3 CAD BTDC, e posteriormente sofrendo uma pequena elevação ao se configurar o sinal de injeção para -1 CAD BTDC. Isto indica que os menores valores de ID serão àqueles em que a injeção do combustível será próximo do Ponto Morto Superior (TDC) da câmara de combustão, auxiliando a ignição pelo aumento das pressões e temperaturas. Este comportamento ocorre tanto para amostras de B5RME sem aditivos, quanto para amostras com pacote de aditivos.

Assim, avaliando estas tendências de comportamento, e sabendo que o número de cetano (NC) também está ligado ao ID, supõe-se que o número de cetano pode ter sido alterado com a inserção de aditivos nas amostras, comparando-se, por exemplo, as amostras B5RME, B5RMEANDBi e B5RMEASDBi, para 11 BTDC.

Já em relação ao Atraso de Injeção, houve um menor atraso para amostras contendo ambos os pacotes de aditivos, comparando-se com as amostras sem aditivos. Entre as amostras com e sem aditivos, a variação foi de 20%, possivelmente relacionado a uma leve redução da viscosidade, como evidenciado na tabela 5.4, ao se adicionar os aditivos antioxidante e PPD.

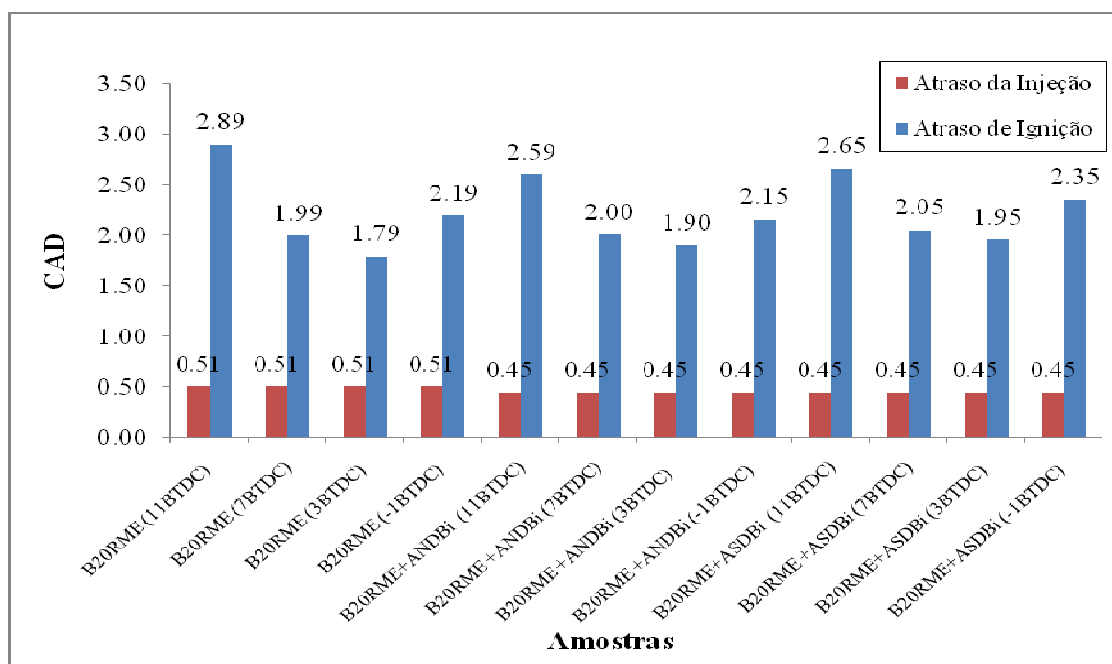


Figura 5.31 - Atraso de Injeção e de Ignição (ID) para Amostras de B20RME com e sem os pacotes de aditivos. Erro associado $\pm 0,1$ CAD.

Como para B5RME, as amostras de B20RME, Figura 5.31 seguem o mesmo comportamento, com a redução do valor do Atraso de Ignição (ID) ao se mover ao tempo de injeção em direção ao PMS, de 11 a 3 CAD BTDC, e após há uma pequena elevação na injeção em -1 CAD BTDC. Possivelmente, segundo Tornatore *et al.* (2011), este efeito está vinculado à ação conjunta do NC, em que os menores valores de ID serão característicos de amostras com maior NC, e da volatilidade da amostra em condições de pressão e temperatura maiores.

Quanto ao Atraso de Injeção, também houve um menor atraso para amostras contendo ambos os pacotes de aditivos, comparando-se com as amostras sem aditivos. A variação entre as amostras com e sem aditivos foi de 13,33%, possivelmente relacionado à uma leve mudança do escoamento do combustível na presença de aditivos.

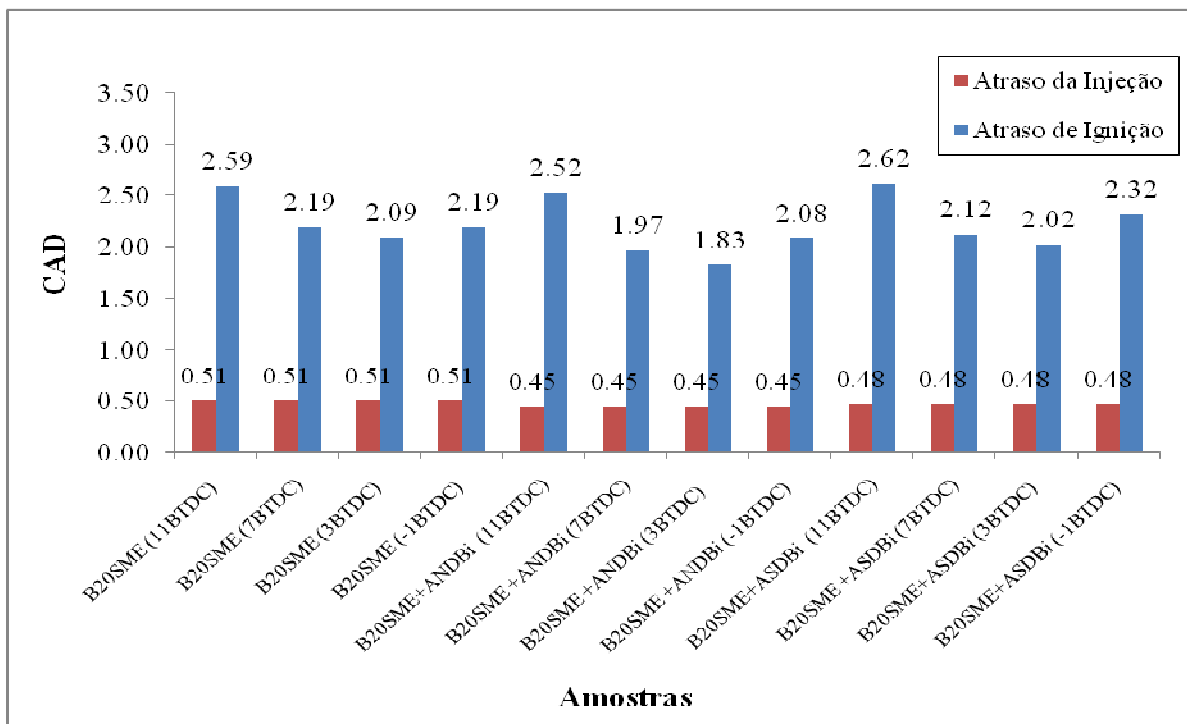


Figura 5.32 - Atraso de Injeção e de Ignição (ID) para Amostras de B20SME com e sem os pacotes de aditivos. Erro associado $\pm 0,1$ CAD.

As amostras de B20SME, Figura 5.32, seguem comportamentos semelhantes, com a redução do valor do Atraso de Ignição (ID) ao se movimentar o tempo de injeção em direção ao PMS, de 11 a 3 CAD BTDC, e uma ligeira elevação na injeção em -1 CAD

BTDC. Conforme Tornatore *et al.* (2011), ocorreu um menor atraso de injeção para amostras contendo os pacotes de aditivos, devido a mudanças do escoamento do fluido pela adição dos aditivos.

Levando em consideração as análises do Número de Cetano, pela norma EN ISO 5165, em que o Diesel (B5RME), o B100RME e B100SME, que foram utilizados para a preparação das amostras, possuem respectivamente os valores de 51,8 , 52,3 e 48, os resultados do atraso de ignição seguem aproximadamente com o esperado, em que quanto maior for o número de cetano, menor será o ID, como descrito no trabalho de Tornatore *et al.* (2011). As variações do comportamento das amostras, também podem estar ligadas à estabilidade oxidativa do biodiesel com a provável formação de material pouco volátil, prejudicando a ignição do combustível, aumentando assim o atraso de ignição.

Avaliando mais algumas características do processo de combustão das amostras, retratam-se nas figuras 5.33 a 5.35 os valores do Início da Injeção (SOI-Experimental) e o Início da Combustão (SOC) obtidos nos testes.

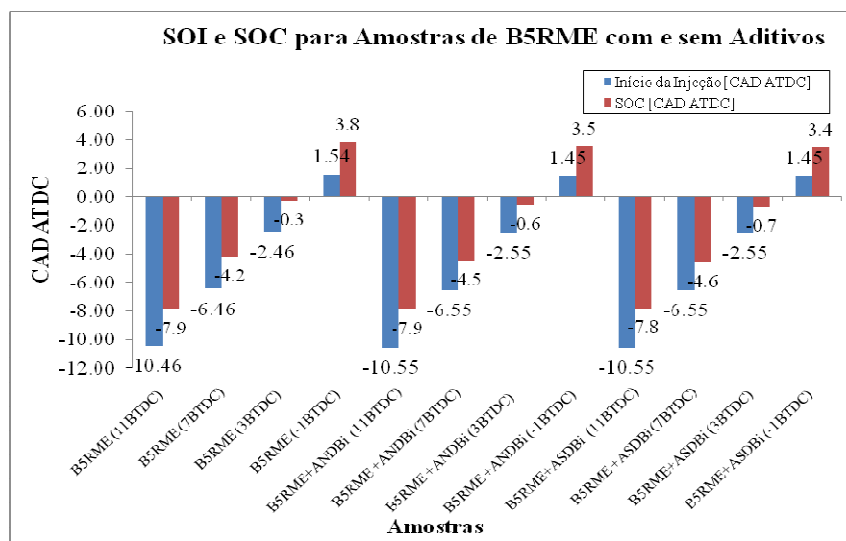


Figura 5.33 - Início da Injeção (SOI) e de Ignição (SOC) para Amostras de B5RME com e sem os pacotes de aditivos. Erro associado $\pm 0,1$ CAD.

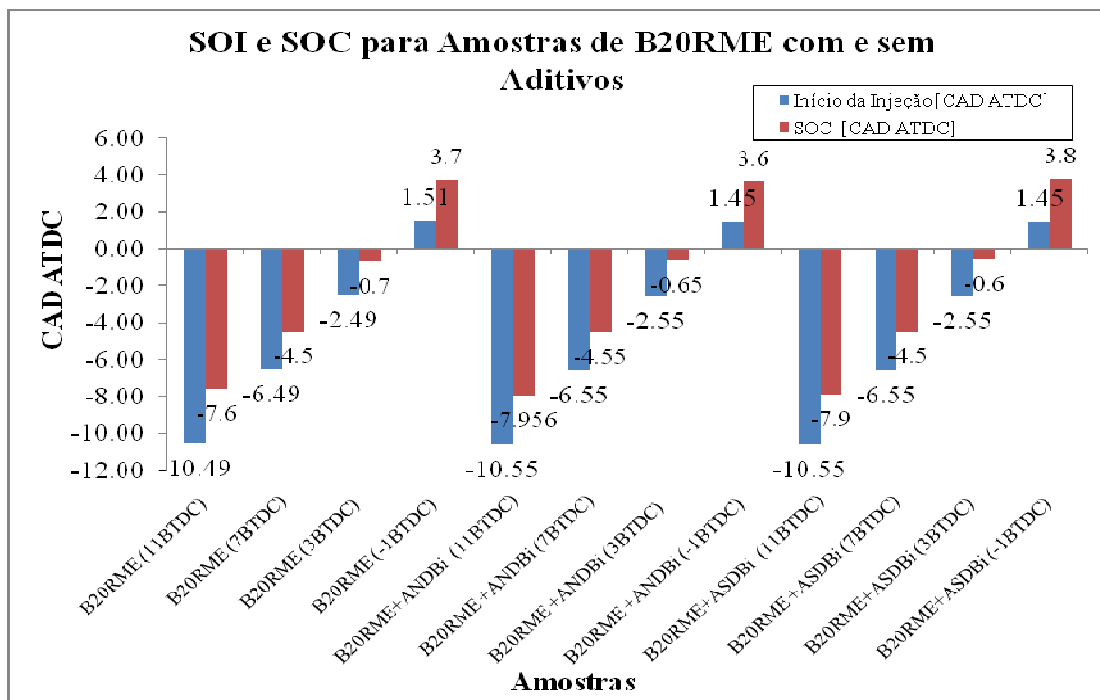


Figura 5.34 - Início da Injeção (SOI) e de Ignição (SOC) para Amostras de B20RME com e sem os pacotes de aditivos. Erro associado $\pm 0,1$ CAD.

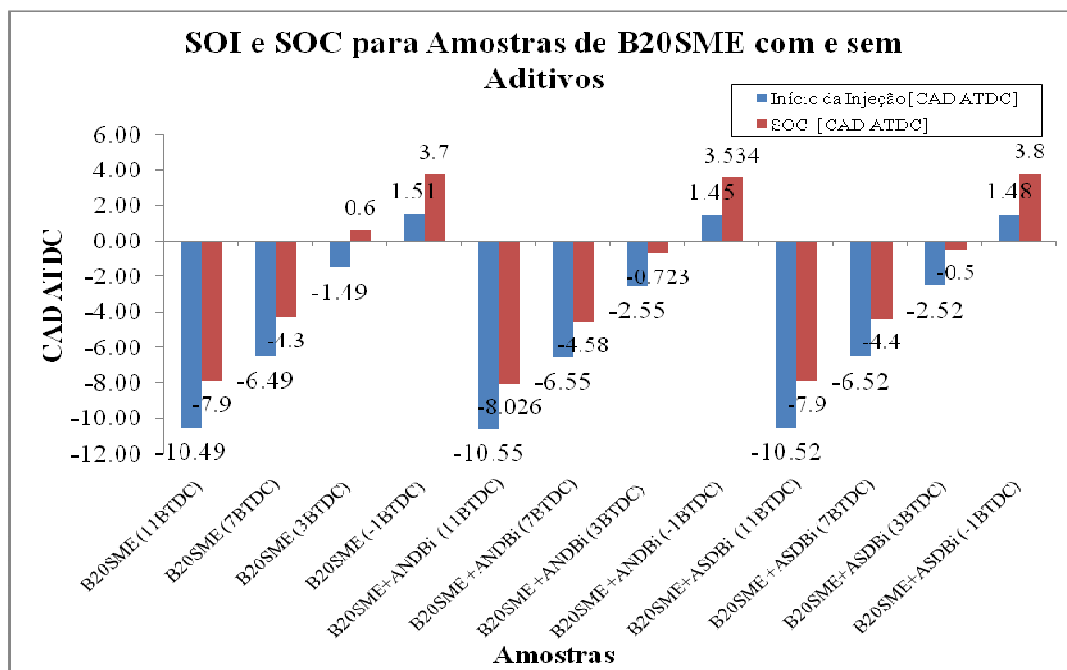


Figura 5.35 - Início da Injeção (SOI) e de Ignição (SOC) para Amostras de B20SME com e sem os pacotes de aditivos. Erro associado $\pm 0,1$ CAD.

Como citado por Basshuysen and Schaefer (2004) & Alkhulaifi e Hamdalla (2011), nos motores diesel o ID ou SOC tem um efeito direto sobre as emissões de gases de escape,

consumo de combustível, desempenho e ruído. As Figuras a seguir mostram as características das emissões de gases de escape que foram medidas durante os testes com o motor por compressão interna e sistema de injeção *common-rail*, como relatado no subcapítulo 4.4.2 da Metodologia. Os erros associados ao ângulo do virabrequim foi de $\pm 0,1$ CAD.

➤ Emissões de NO_x

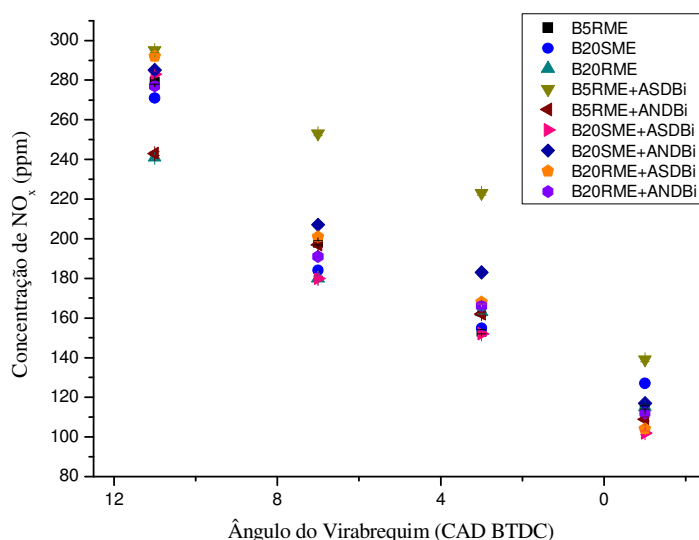


Figura 5.36 - Emissões de NO_x de todas as amostras com e sem a presença de pacote de aditivos.

Como declarado por Altiparmak (2007) e diversos autores, as emissões de NO_x são ligeiramente aumentadas dependendo da concentração do biodiesel no combustível, pois o biodiesel possui átomos de oxigênio em sua composição química. Além disso, o NO_x é produzido em locais como o núcleo de ignição e frente da chama (altas temperaturas) e em zonas com mistura ar-combustível muito pobres, segundo Pinheiro Jr. (2010).

Observa-se na Figura 5.36 que as misturas B20 possuem, em geral, um ligeiro aumento nas emissões de NO_x, exceto para B5RMEASDBi mas, verificam-se variações em todas as amostras quando se muda a posição de injeção e, normalmente isto ocorre devido ao aumento da distância do PMS. De acordo com Muralidharan e Govindarajan (2011), a variação do tempo de injeção tem um grande efeito nas emissões de NO_x em motores de injeção direta, como é o caso deste trabalho. Menores picos de pressão, menores serão os

picos de temperatura e assim, a concentração de NO_x emitida será menor. Quando a injeção ocorre em 11 CAD BTDC, comparando-se, por exemplo, com -1 CAD BTDC, o pistão terá mais tempo para percorrer o caminho da compressão e assim as temperaturas e pressões serão bem maiores. Assim, quando se diminui a temperatura dentro do cilindro as concentrações de NO_x decrescem.

Com menores ID, isto é, quanto menor for o tempo entre o SOI e o SOC, a temperatura e pressão iniciais do ar começam mais baixas, mas quando o ID aumenta, a pressão e temperatura também irão aumentar, e conseqüentemente as concentrações de NO_x tenderão a crescer, como pode ser visto na figura 5.36. Por exemplo, em 7 CAD BTDC, o ID para B20RME+ASDBi foi maior que da amostra B20RME+ANDBi, e os valores de NO_x foram respectivamente, 201 ppm e 191 ppm, quer dizer, o maior ID obteve maior emissão de gás NO_x , que foi entorno de 5% a mais. Lembrando que combustíveis com alto NC possuem ID menores, isto significa que haverá a tendência de emissões de NO_x menores.

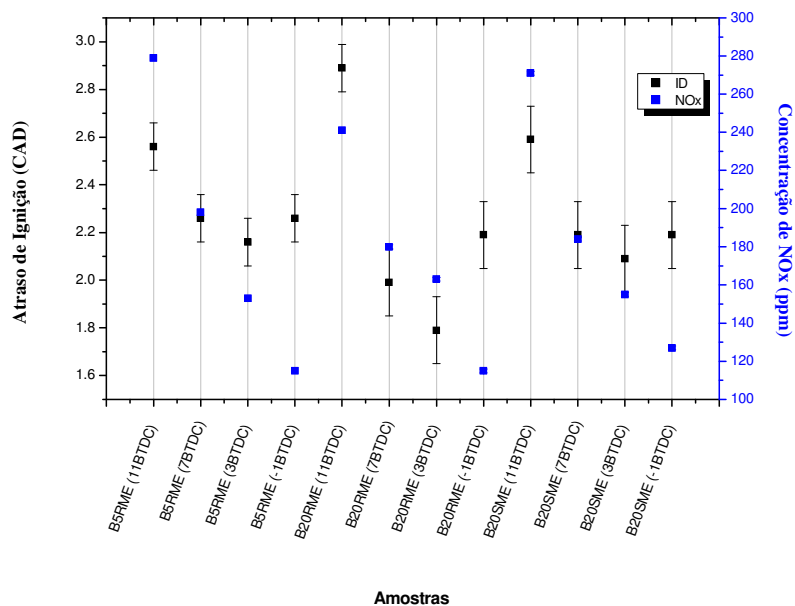


Figura 5.37 - Gráfico contendo o Atraso de Ignição e Emissões de NO_x das amostras B5RME, B20RME e B20SME sem a presença de pacote de aditivos e injeções em 11, 7, 3 e -1 CAD BTDC.

Nota-se, na Figura 5.37, que as maiores concentração de NO_x emitidas pelas amostras B5RME, B20RME e B20SME (sem aditivos) ocorreram quando as injeções das amostras foram em 11 BTDC, supõe-se que, quanto maior for a distância entre o ponto do SOI e o PMS, maiores serão os valores de NO_x , pois, como já foi dito, as pressões e temperaturas

serão maiores, contribuindo para a produção deste gás poluente. E verifica-se que ao se aproximar do PMS, quando as injeções caminham de 7, 3 e -1 CAD BTDC, a ignição acontece em temperaturas e pressões menores, e assim, as emissões de NO_x foram respectivamente menores.

Comparando-se B5RME, B20RME e B20SME no SOI em 7 CAD BTDC, verificam-se que possivelmente ocorra o efeito das variações do ID. Neste caso, a ordem ID da amostras foi B5RME>B20SME>B20RME e, como consequência, as concentrações de NO_x foram na ordem B5RME>B20SME>B20RME, indicando que ID mais elevado, ocasiona pressões e temperaturas mais elevadas e assim, concentração de NO_x maiores.

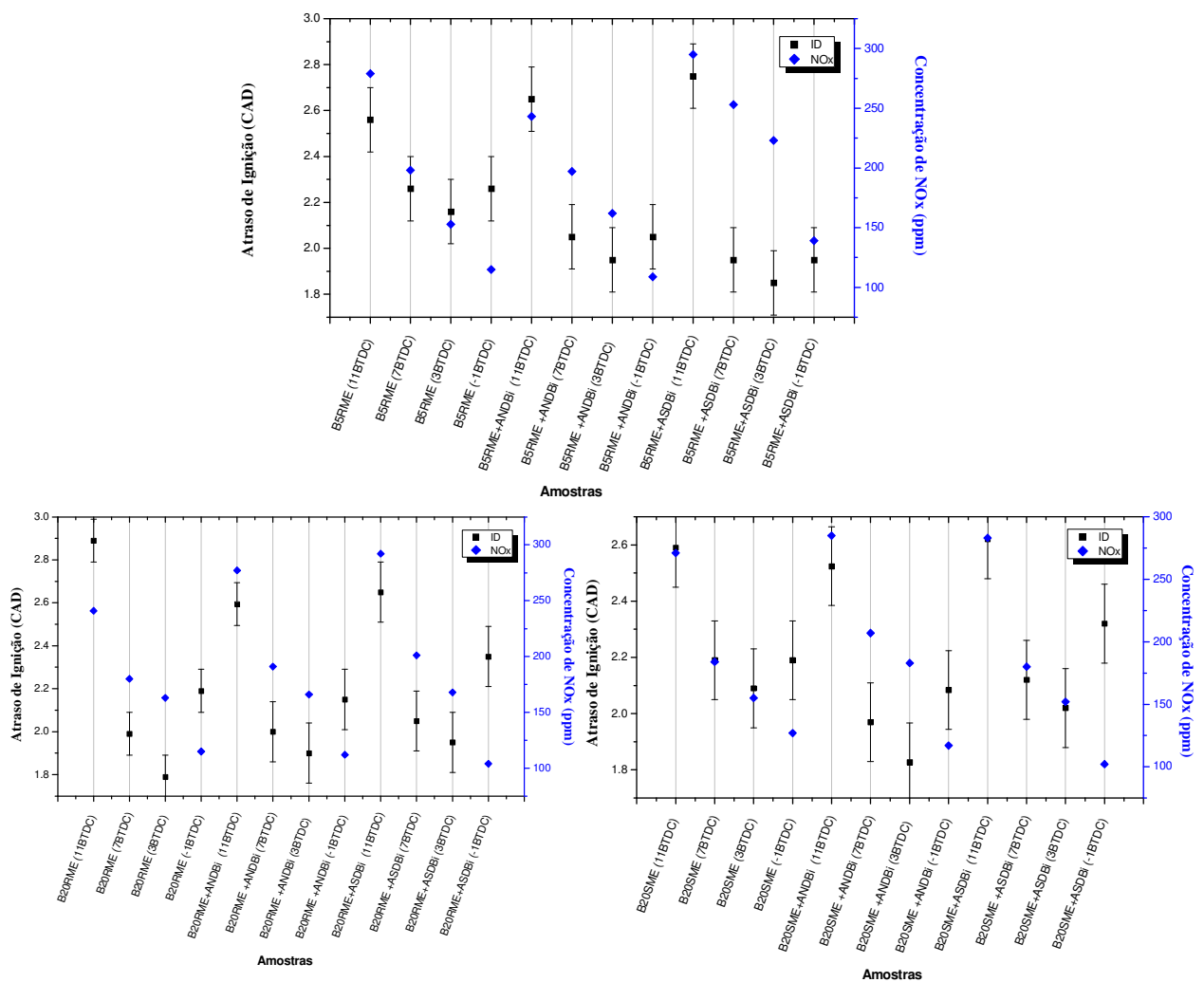


Figura 5.38 - Gráficos contendo o Atraso de Ignição e Emissões de NO_x das amostras B5RME, B20RME e B20SME com e sem a presença de pacote de aditivos com injeções em 11, 7, 3 e -1 CAD BTDC.

Os gráficos da Figura 5.38 mostram que a tendência da emissão de maiores concentrações de NO_x seguirem da posição de injeção de 11 a -1 CAD BTDC ainda é evidenciada. No primeiro gráfico, com amostras de B5RME observa-se que, em geral, as maiores emissões foram para B5RMEASDBi, e as menores foram para B5RMEANDBi, indicando a possível influência que os pacotes de aditivos têm nas reações do processo de combustão e produção de NO_x .

Quanto aos gráficos de B20RME e B20SME, observa-se uma possível influência do NC com os valores do ID, pois para NC maiores, menores serão o atraso de ignição (ID). Sabendo que B20RME possui um NC maior que B20SME, verifica-se que na maioria dos resultados, os ID são ligeiramente menores, bem como as concentrações de NO_x emitidas.

➤ Emissões de Fuligem (*Soot*)

A formação de fuligem é típica de motores de ciclo diesel. Ela é formada em regiões ricas, principalmente no centro do spray e a sua oxidação ocorre na periferia do jato de combustível. As Figuras 5.39 e 5.40 mostram os resultados obtidos para os testes de opacidade e fuligem.

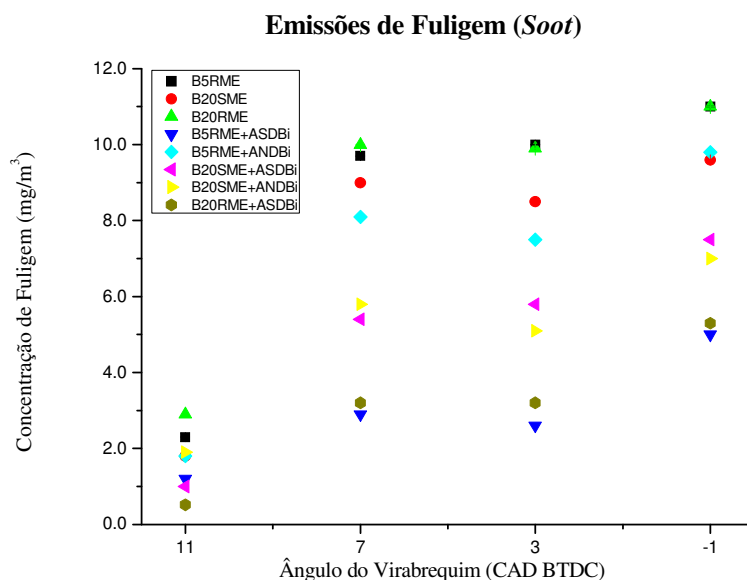


Figura 5.39 - Emissões de Fuligem (*Soot*) de todas as amostras com e sem a presença de pacote de aditivos.

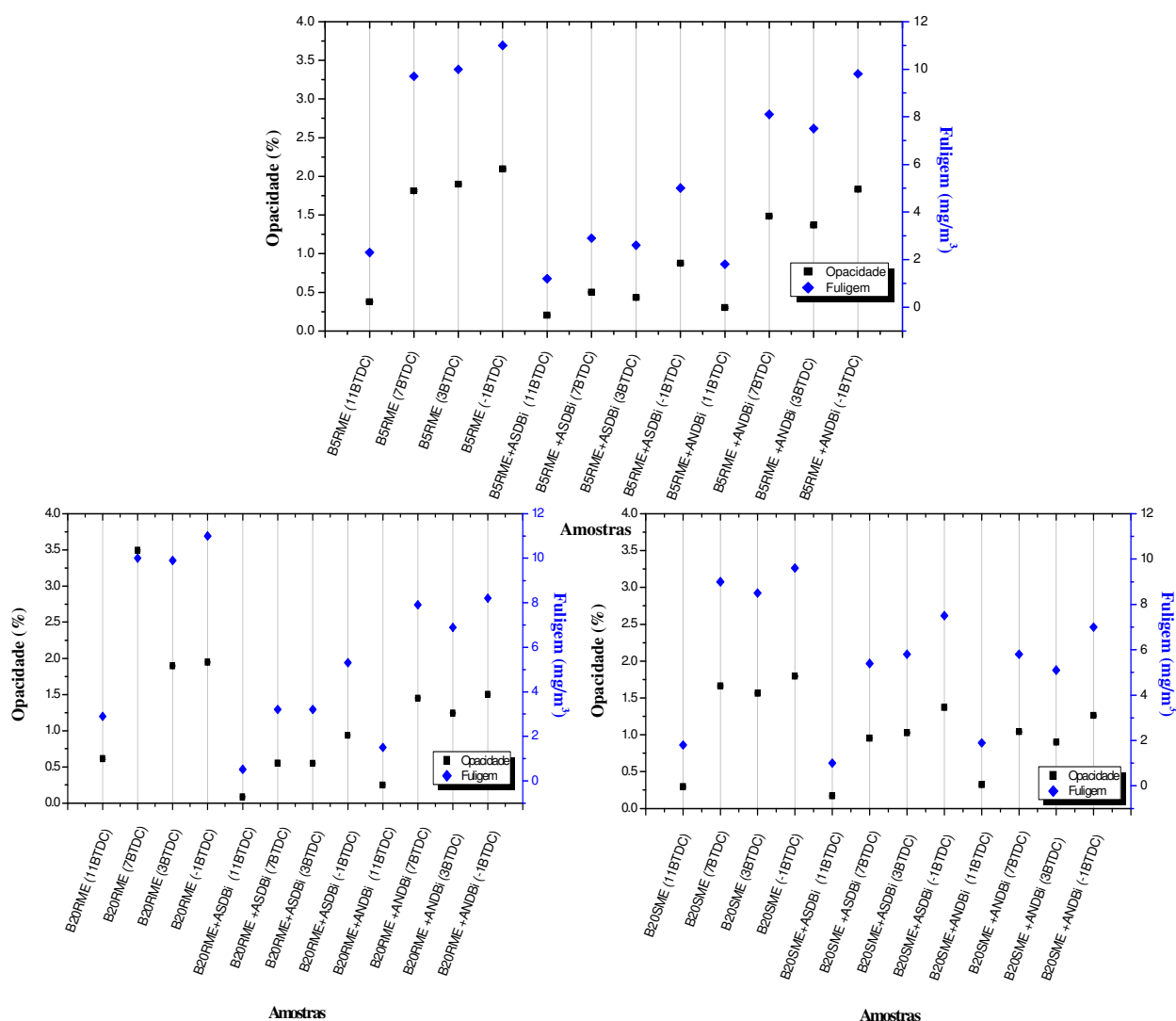


Figura 5.40 - Emissões de Fuligem (*Soot*) para amostras de B5RME, B20RME e B20SME com e sem a presença de pacote de aditivos.

Como em trabalho de Corcione *et al.* (2011) os melhores resultados foram obtidos em SOI=11 CAD BTDC, para todas os tipos de mistura diesel-biodiesel. Nesta posição do pistão, a ignição leva mais tempo para se iniciar e produz rápidas taxas de queima, assim que a combustão começa, tendo como consequência a elevação das pressões e temperaturas internas. Como o combustível foi totalmente injetado, após esta fase de queima da pré-mistura, a mistura ainda se encontra rica gerando uma combustão incompleta, por conseguinte há uma tendência à produção de fuligem. No entanto, a injeção ocorrendo em 11 CAD BTDC possibilita encontrar uma mistura mais pobre no cilindro ou de ar adicional para auxiliar na mistura. Perante este comportamento produz-se

uma combustão completa e como resultado as emissões de gases de escape terão concentrações menores de opacidade e fuligem. Sendo assim, quando o SOI se aproxima do PMS, no caso, em 7, 3 e -1 CAD BTDC os valores de opacidade e fuligem aumentam, como visto nas figuras 5.39 e 5.40.

Observa-se ainda, que de modo geral, a opacidade e, conseqüentemente, as emissões de fuligem diminuíram com a adição dos pacotes de aditivos, em especial, na adição de ASDBi às misturas B5RME, B20SME a B0RME. Dessa maneira, pode-se dizer que há uma redução na opacidade e fuligem dos gases emitidos pelo escape quando se adiciona os pacotes de aditivos, e com melhores resultados com a adição de ASDBi às misturas diesel-biodiesel, possivelmente ligado à estabilização das características físico-químicas dos combustíveis pela adição do pacote de aditivos.

➤ Hidrocarbonetos (HC)

Como descrito na Tabela 3.2, as emissões de hidrocarbonetos (HC), os quais possuem certa toxidez, são provenientes de: emissão por espaços livres, folgas; adsorção no óleo; extinção da chama nas proximidades das paredes; combustível retido no espaço entre o assentamento do bico e os furos de spray; ao redor do perímetro da zona de reação aonde a mistura é muito pobre para a queima e longo período do Atraso de Ignição. As figuras 5.41 e 5.42 mostram os resultados das emissões de HC coletados dos gases de escape do motor durante os testes a diferentes posições do pistão:

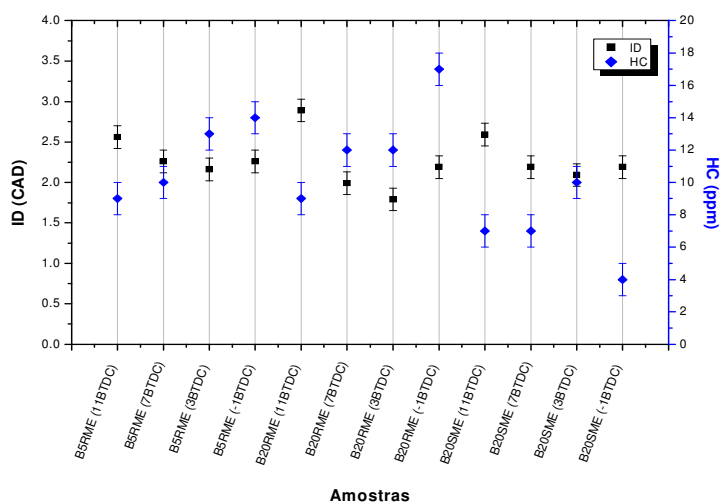


Figura 5.41 - Emissões de Hidrocarbonetos (HC) para amostras de B5RME, B20RME e B20SME sem a presença de pacote de aditivos.

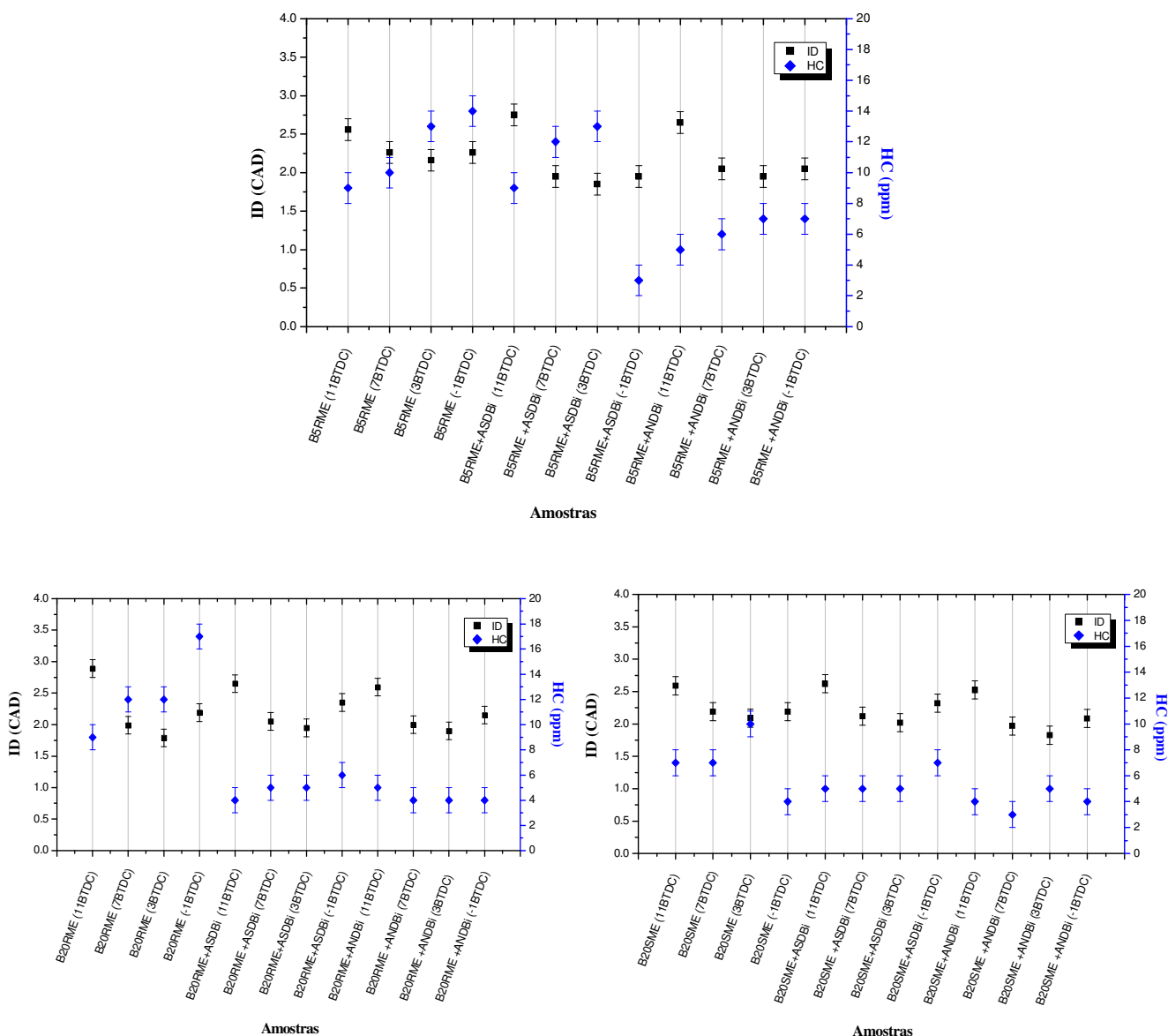


Figura 5.42 - Emissões de Hidrocarbonetos (HC) para amostras de B5RME, B20RME e B20SME com e sem a presença de pacote de aditivos.

Observa-se na Figura 5.41 que o acréscimo de mais 15% de biodiesel não aumentou, de forma geral, as emissões de HC. Pelo contrário, comparando-se a amostra de B5RME, com B20RME, os valores permaneceram próximos, enquanto que ao se comparar com B20SME, as emissões de B5RME foram maiores. Quanto ao comportamento do B20SME, o mesmo fenômeno é relatado por Muralidharan e Govindarajan (2011), ao se estudar metil éster de *Pongamia pinnata* em que para as misturas de B5 e B20 as emissões de HC foram menores que o diesel, justificando tal fato dizendo que a quantidade inerente de oxigênio contido no éster metílico foi responsável pela redução da emissão de HC.

Em relação aos gráficos dispostos na figura 5.42, os valores de HC foram menores para as amostras com o acréscimo do pacote de aditivos, em especial, às amostras contendo 20% de biodiesel na mistura (B20RME e B20SME). Provavelmente a influência do pacote de aditivos conduza a uma melhor atomização do spray na câmara de combustão tornando mais eficiente a queima do combustível, reduzindo assim, as emissões de HC.

Nota-se que os maiores valores de HC detectados, ocorrem na maioria das amostras, em 3 e -1 CAD BTDC, sendo provável que a combustão incompleta aconteça por não encontrar condições estequiométricas ideais de mistura.

Dessa forma, pode-se dizer que a adição do pacote de aditivos contribuiu para minimizar as emissões de HC ao meio ambiente, principalmente em misturas B20RME e B20SME.

➤ Emissões de CO e CO₂

Como dito na Tabela 3.2, a produção de CO acontece quando a mistura na câmara de combustão encontra-se rica com carência de oxigênio para oxidação a dióxido de carbono, isto é, para que a reação seja completa, e o baixo tempo de residência também contribui para as emissões de CO do escape. Assim, os resultados obtidos para os testes com as amostras analisadas foram descritas na Figura 5.43 a 5.46 que se seguem.

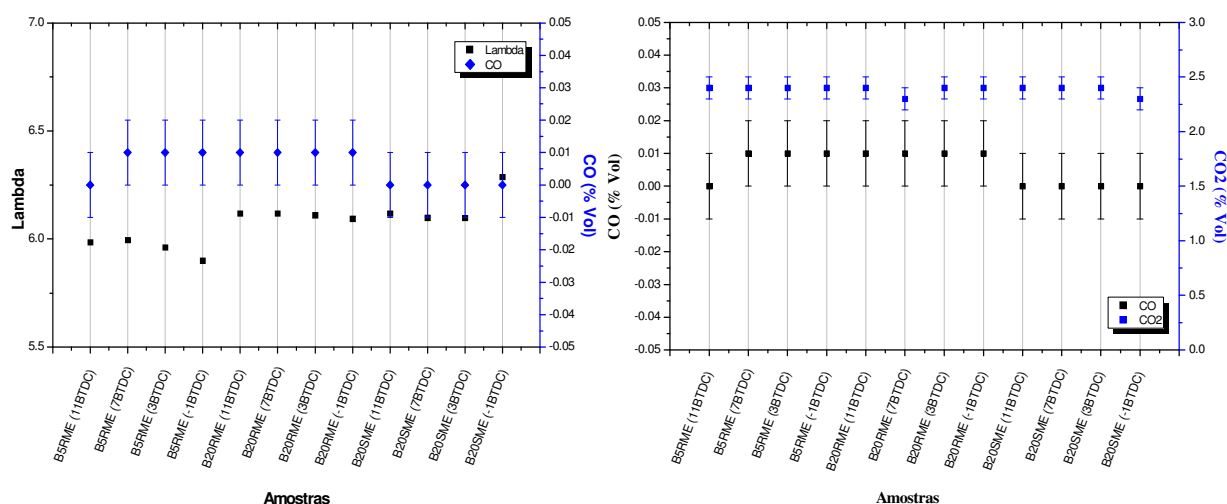


Figura 5.43 - Gráficos contendo emissões de CO, CO₂ e λ para amostras de B5RME, B20RME e B20SME sem a presença de pacote de aditivos.

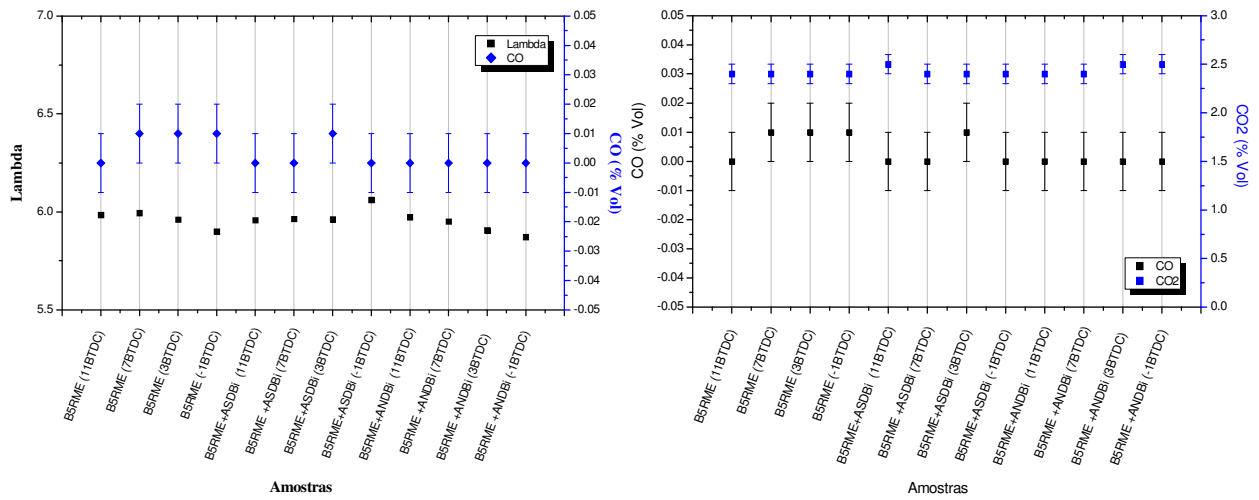


Figura 5.44 - Gráficos contendo emissões de CO, CO₂ e λ para amostras de B5RME, com e sem o pacote de aditivos.

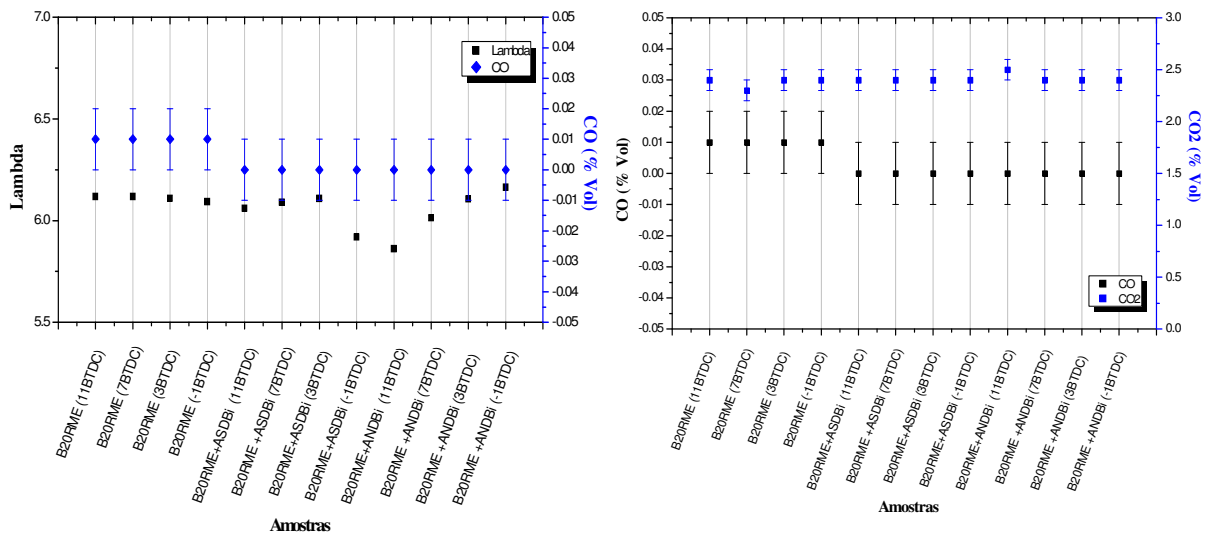


Figura 5.45 - Gráficos contendo emissões de CO, CO₂ e λ para amostras de B20RME, com e sem o pacote de aditivos.

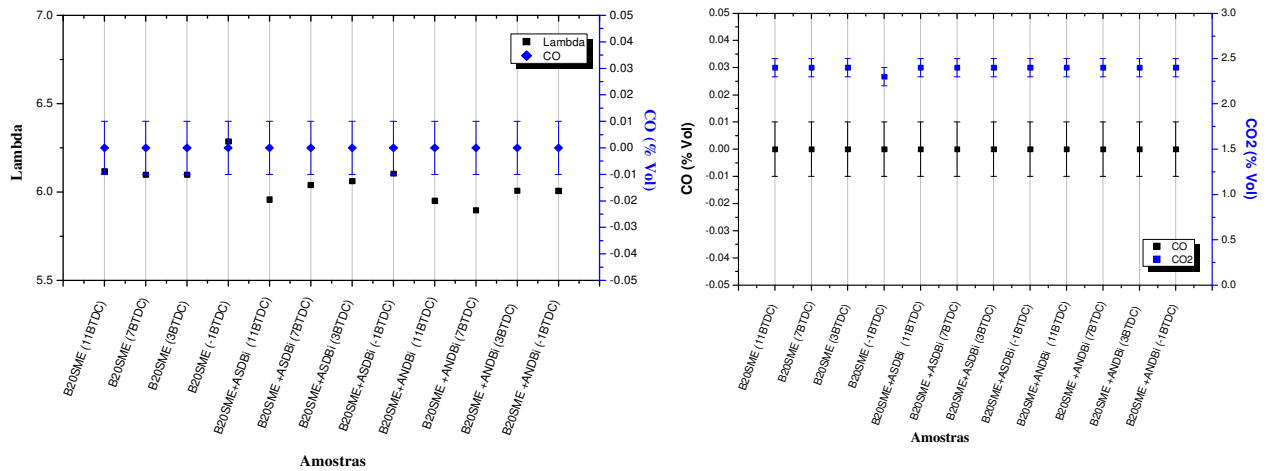


Figura 5.46 - Gráficos contendo emissões de CO, CO₂ e λ para amostras de B20SME, com e sem o pacote de aditivos.

As emissões de CO têm pouca influência da ignição do combustível. O fator mais importante é a relação ar-combustível dentro do cilindro. Como relatado em trabalho de Bosch (1988), em situações com mistura rica, a produção de CO é favorecida, pois depende da oxidação em CO₂ para ser consumida, dependendo fortemente de λ . Mas ainda, se há uma mistura pobre, a produção de CO estará ligada à não homogeneidade na difusão da mistura e das flutuações da composição, na reação de combustão, entre cada ciclo.

Como visto nas Figuras 5.43 a 5.46, as concentrações de CO foram praticamente nulas, indicando que o fator λ da mistura ar-combustível formada no cilindro estava próximo da estequiometria, facilitando a formação de CO₂ na reação de combustão completa.

Com relação à Figura 5.43, os valores de CO foram menores para a amostra B20SME, comparando-se com as amostras B5RME e B20SME, todas sem aditivos. Isto se deve, possivelmente às características químicas das amostras, em que a presença de oxigênio nas misturas contribuem para que as reações de combustão sejam completas reduzindo, conseqüentemente, as emissões de CO.

As concentrações de CO₂, para todas as amostras, foram de aproximadamente 2,4±0,1 %Volume. Verifica-se que as misturas B5RME, B20RME e B20SME (com e sem aditivos) tiveram um comportamento semelhante nas emissões de CO₂.

Em suma, a adição dos pacotes de aditivos às misturas não prejudicaram as reações de combustão, por conseguinte, não causaram aumento nas emissões de poluentes (NO_x, CO e fuligem) e de efeito estufa (CO₂), em particular, contribuiu para minimizar as emissões de HC ao meio ambiente, principalmente em misturas com 20% de biodiesel em sua composição.

6- CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Verificou-se o comportamento das amostras de combustíveis com a inserção do pacote de aditivos, e os parâmetros avaliados foram, principalmente: a densidade, a viscosidade, o ponto de névoa (CP), o ponto de fluidez (PP), a formação de ácidos orgânicos, a estabilidade oxidativa pelo aquecimento a 110°C, a taxa de injeção em sistemas *common-rail* (com avaliação do processo de combustão pela análise das emissões de gases de escape e com diagnóstico ótico do spray de combustível) e, para concluir, a observação do desempenho e emissões de um motor de ciclo diesel com injeção por bomba mecânica (sistema de injeção ainda muito presente no Brasil).

Quanto ao biodiesel utilizado para realização dos experimentos, foi constatado que:

- É possível aplicar biodiesel comercial ou biodiesel produzido em microusina de biodiesel, já que ambos possuem qualidade dentro das normas ANP e Europeias;
- O Biodiesel produzido a partir de óleo de fritura, sua maioria advindo de óleo de soja, possui características muito semelhantes ao biodiesel produzido a partir de óleo de soja refinado, inclusive a qualidade. Este fato viabiliza projetos de coleta de óleo de fritura em residências e restaurantes, evitando o derramamento em esgotos domésticos, diminuindo a poluição e danos à fauna e flora de lagos e rios;
- O Biodiesel com matérias-primas diferentes provocam variações nos resultados dos testes realizados, principalmente nos testes físico-químicos. Isto é explicado pela variabilidade de suas estruturas químicas.

Quanto à avaliação do comportamento físico-químico do aditivo quando adicionado individualmente e na presença dos outros aditivos (biocida, antioxidantes e PPD):

- Os estudos relativos ao parâmetro **densidade** mostraram que a adição de biodiesel ao diesel aumenta o seu valor. Por exemplo, para as amostras B20RME e B20SME o aumento foi de aproximadamente 0,13%. Isto pode ser explicado pelo fato de que a quantidade de moléculas de alquil-ésteres, com cadeias carbônicas longas, são maiores no biodiesel, comparando-se ao diesel. No entanto, ao incluir os pacotes de aditivos nas amostras de B20, observou-se uma ligeira redução da densidade em relação ao B20 inicial. Este comportamento é devido, possivelmente, pelo aumento da quantidade de moléculas com insaturações em suas estruturas moleculares.

Apesar disto, pode-se dizer que o pacote de aditivos não alterou significativamente as características gerais da densidade a ponto de modificar sua qualidade, segundo as normas ANP;

- Os testes de **viscosidade cinemática** evidenciaram, para as amostras contendo o antioxidante Py e depressor PPD, aproximadamente, o mesmo valor adicionando-se entre 50 e 200 ppm (cada) às amostras. Ao se acrescentar a quantidade de biodiesel na mistura verificou-se um aumento do valor da viscosidade cinemática para as amostras B5, B20 e B100, respectivamente. E, comparando-se as amostras B5RME, B20RME e B20SME, a 40°C e a 100°C, observou-se uma diminuição do valor da viscosidade cinemática com o aumento da temperatura, pois para o diesel e biodiesel, a viscosidade é diretamente proporcional à força de atração entre as moléculas, a qual diminui ao aumentar-se a temperatura. Além disso, as misturas de B20 e B100 mostraram que a origem do biodiesel interfere no valor da viscosidade cinemática, sendo que para as amostras entre B20RME e B20SME e entre B100RME e B100SME houve uma variação para ambos os casos de aproximadamente 7%.
- As análises do **Ponto de Névoa (CP)** e do **Ponto de Fluidez (PP)** demonstraram que o CP do biodiesel testado sofreu um abaixamento de 233,33% na adição do PPD, e 200% na adição de PPD +Py. Já o PP não sofreu alteração com a inserção somente de PPD, contrariamente quando adicionado o conjunto PPD +Py em que reduziu significativamente em 200% demonstrando um excelente resultado na interação entre os dois aditivos, inclusive usando baixas concentrações de ambos aditivos. Testes realizados com os biocidas *Coryna EF* e *Predator 8000* no pacote de aditivos contendo 100 ppm de PPD não reduziu os valores de CP e PP, mantendo as temperaturas, aproximadamente, as mesmas quando acrescido 20% de biodiesel à mistura diesel-biodiesel. No entanto, os resultados continuaram satisfatórios, pelo fato de que os limites exigidos pelas normas, por exemplo, a Norma Brasileira ANP, possuem um valor máximo de Ponto de Entupimento à Frio (*Cold Filter Plug Point, CFPP*) de 19°C para a região do sudeste, centro-oeste, entre outros.
- Testes iniciais para a verificação da ação antioxidante das duas substâncias BHT e Pirogalol (Py), em BOF, indicaram que o antioxidante natural proposto, Ácido Gálico, o qual possui uma estrutura molecular muito próxima ao antioxidante testado (Py), poderia alcançar satisfatórios resultados no pacote de aditivos

proposto neste trabalho. Os testes posteriores, de **estabilidade oxidativa**, das amostras preparadas no IM-CNR, confirmaram que os pacotes de aditivos propostos, ASDP e ANDP, têm uma grande influência sobre a estabilidade das misturas de B20SME. Verificou-se que as amostras contendo ANDP aumentou a sua estabilidade oxidativa, a 110°C, em 289,19% com relação ao B20SME (sem aditivos). Quando ao pacote de aditivos ASDP, a estabilidade chegou a uma notável diferença de 710,81%, em relação ao B20SME (sem aditivos). Assim, de acordo com os resultados, confirmou-se que os melhores resultados são observados em amostras contendo o antioxidante Pirogalol, uma vez que o ácido pirogálico possui uma maior capacidade antioxidante do que o ácido gálico. Mas ainda assim, os dados mostram interessantes resultados que incentivam a utilização de AN como componente do pacote de aditivos desenvolvido por esta pesquisa.

Quanto aos estudos da **taxa de injeção** de combustível pelo Método Bosch e em câmara oticamente acessível de pressão controlada (não-evaporativa), observou-se que:

- A variação da taxa de injeção entre B5RME, B20RME e B20SME, seguiram a mesma tendência observada nos resultados de viscosidade cinemática, em que à 40°C, quanto menor a viscosidade cinemática, maior foi a taxa de injeção do combustível. Assim, a amostra B5RME, possuindo uma menor viscosidade, obteve uma maior taxa de injeção, comparando-se às demais amostras B20. Em suma, as variações da $Taxa_{injMB}$, entre as amostras avaliadas, estão ligadas ao parâmetro "viscosidade cinemática" que, de acordo com Allocca *et al.* (2009) a viscosidade do combustível afeta a dinâmica da agulha de abertura do injetor, retardando sua abertura, reduzindo a quantidade de combustível inserido na câmara;
- Com uma câmara de pressão controlada (não-evaporativa), a 20,22 kg/m³ de densidade interna, e técnica ótica de diagnóstico, simulou-se uma câmara de combustão para obtenção de imagens a alta velocidade do spray das amostras. Os resultados demonstraram que as variações na penetração média do spray não foram significativas quando considerados os erros associados às medidas.

Quanto ao **diagnóstico ótico do spray** e do **processo de combustão** do motor CI, dois tempos, e sistema de injeção *common-rail*, destacou-se que:

- Ocorreu uma melhor atomização e vaporização do combustível quando injetado ar na câmara de combustão provocando um movimento de redemoinho das partículas ar-combustível. Com a otimização adequada desta dispersão obtêm-se baixos níveis de emissão e de consumo de combustível.
- Em relação ao Atraso de Ignição (ID) verificou-se que, como descrito por Tornatore *et al.* (2011), quanto maior for o número de cetano, menor será o ID, e neste caso, pode-se observar nas amostras B5RME, B20RME e B20SME. Constatou-se também que a injeção do combustível próximo do Ponto Morto Superior (PMS) da câmara de combustão, auxilia a ignição pelo aumento das pressões e temperaturas. Este comportamento ocorre tanto para amostras sem os aditivos, quanto para amostras com os aditivos.
- Quanto ao Atraso de Injeção decorreu uma leve diferença entre os dois pacotes de aditivos. O menor atraso de injeção foi observado para amostras contendo ANDBi. Esta pequena variação pode estar relacionada a mudanças do escoamento do fluido pela adição dos pacotes de aditivos ANDBi ou ASDBi.
- A variação do tempo de injeção tem um grande efeito nas emissões de NO_x em motores de injeção direta. Menores picos de pressão, menores serão os picos de temperatura e assim, a concentração de NO_x emitida será menor. Quando a injeção ocorreu em 11 CAD BTDC, comparando-se, por exemplo, com -1 CAD BTDC, o pistão possuiu mais tempo para percorrer o caminho da compressão e assim as temperaturas e pressões foram bem maiores. Assim, quando se diminuiu a temperatura dentro do cilindro as concentrações de NO_x decresceram.
- Com menores ID, isto é, quanto menor for o tempo entre o SOI e o SOC, a temperatura e pressão iniciais do ar começam mais baixas, mas quando o ID aumenta, a pressão e temperatura também irão aumentar, e conseqüentemente as concentrações de NO_x tenderam a crescer. Por exemplo, em 7 CAD BTDC, o ID para B20RME+ASDBi foi maior que da amostra B20RME+ANDBi, e os valores de NO_x foram respectivamente, 201 ppm e 191 ppm, quer dizer, o maior ID obteve maior emissão de gás NO_x, que foi entorno de 5% a mais. Lembrando que combustíveis com alto NC possuíram ID menores, isto significa que houve uma tendência a menores emissões de NO_x pelo motor.
- A formação de fuligem já é típica de motores de ciclo diesel, mas observou-se que os menores valores foram obtidos em SOI=11 CAD BTDC, para todas os tipos de

mistura diesel-biodiesel. Nesta posição do pistão, a ignição leva mais tempo para se iniciar e produz rápidas taxas de queima, assim que a combustão começa, tendo como consequência a elevação das pressões e temperaturas internas, além de possibilitar o alcance de regiões com mistura mais pobre no cilindro ou de ar adicional para auxiliar na mistura e a consequente produção de uma reação de combustão completa. Sendo assim, quando o SOI se aproximou do PMS, no caso, em 7, 3 e -1 CAD BTDC os valores de opacidade e fuligem aumentaram;

- Constatou-se ainda, que de modo geral, a opacidade e, conseqüentemente, as emissões de fuligem diminuíram com a adição dos pacotes de aditivos, em especial, na adição de ASDBi às misturas B5RME, B20SME a B0RME;
- Quanto às emissões de HC, o acréscimo de biodiesel às misturas não aumentaram a concentração emitida pelo escape, e a adição do pacote de aditivos contribuiu para minimizar as emissões de HC ao meio ambiente, principalmente em misturas B20RME e B20SME;
- As concentrações de CO foram praticamente nulas, indicando que o fator λ da mistura ar-combustível formada no cilindro estava próximo da estequiometria, facilitando a reação de combustão completa.
- Assim, de acordo com as informações obtidas, verificou-se que a adição dos pacotes de aditivos às misturas não prejudicaram as reações de combustão, por conseguinte, não causaram aumento nas emissões de gases poluentes ou de efeito estufa (CO₂), em particular, contribuiu para minimizar as emissões de HC ao meio ambiente, principalmente em misturas com 20% de biodiesel em sua composição.

Apesar das dificuldades encontradas durante o processo de obtenção e/ou produção do biodiesel, da aquisição dos aditivos e reagentes necessários para a realização dos experimentos, bem como a preparação das bancadas de testes, julga-se que os dados coletados durante a pesquisa foram satisfatórios para se propor um pacote de aditivos capaz de aumentar a estabilidade do biodiesel e misturas diesel-biodiesel, sem causar prejuízos à emissão de gases de escape e ao desempenho de motores CI com sistemas de injeção *common-rail* ou por bomba mecânica.

Em suma, os pacotes de aditivos que mostraram melhores resultados durante os testes foram:

- ✓ Antioxidante Pirogalol + Depressor de Ponto de Fluidez (*Liovac 415*) + Biocida (*Predator 8000*);
- ✓ Antioxidante Ácido Gálico + Depressor de Ponto de Fluidez (*Liovac 415*) + Biocida (*Predator 8000*).

A escolha do pacote irá depender de interesses sociais e econômicos, em que ao se optar pela utilização do Ácido Gálico, como o antioxidante que irá compor o pacote de aditivos, pode-se investir em sua produção interna com beneficiamento à agricultores da região, gerando renda e empregos para a sociedade.

Recomendações:

Recomenda-se, para trabalhos futuros sobre os pacotes de aditivos com o objetivo de aumentar a qualidade do biodiesel e de suas misturas com diesel, estudos microbiológicos para se verificar a ação dos biocidas em diesel e misturas diesel-biodiesel, bem como em associação aos outros aditivos propostos: PPD, antioxidante Pirogalol e antioxidante Ácido Gálico. Seria interessante realizar novos testes, sinérgicos e em motores CI, com a adição do pacote de aditivos selecionado com concentrações de PPD e antioxidante diferentes, inclusive para outros biodieseis com matérias-primas diferentes. Tais informações poderiam enriquecer ainda mais o conhecimento sobre os aditivos propostos, contribuindo para uma possível comercialização do produto às empresa produtoras e distribuidoras de biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afzal, H., Arcoumanis, C., Gavaises, M. and Kampanis, N. (1999). "Internal flow in Diesel injector nozzles: modelling and experiments." In: *Proc. 3rd IMeCHE International Seminar on Fuel Injection Systems*. December, London.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (1999). Portaria N. 80, de 30 de abril de 1999, p.1-2.
- ____ (2004). Disponível em: http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel. Acesso em 24 de julho de 2010.
- ____ (2012). *Glossário do site com a definição de combustível*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=582#c>. Acesso em 4 de janeiro de 2012.
- Allocca, L., Montanaro, A., Cipolla, G., Vassallo A. (2009). "Spatial-Temporal Characterization of Alternative Fuel Sprays from a Second-Generation Common-Rail Fuel Injection System for Euro4 Passenger Car Application." In: *SAE series*, 2009-01-1856.
- Allocca, L., Mancaruso, E., Montanaro, A., Sequino, L., Vaglieco B. M. (2010). "Bio- and Mineral-Fuel Spray Evolution in Non-Evaporating and Evaporating Conditions by Image Processing Techniques." In: *ILASS – Europe 2010, 23rd Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, Brno, Czech Republic, September 2010.
- Allocca, L., Montanaro, A. (2011). "Characterization of RME, RME Aged and Mineral Diesel Fuel Injected by a Common Rail Apparatus for EURO5 Diesel Engines." In: *JSAE 20119168, SAE series SAE 2011-01-1938*.
- Alves, V. R. F. A., Xavier, Y. M. A. (2011) "Marco Regulatório Do Biodiesel No Brasil." In: *6º Congresso Brasileiro De Pesquisa E Desenvolvimento Em Petróleo E Gás*. Florianópolis, Santa Catarina, 2011.

Alkhulaifi, K. and Hamdalla, M. (2011). "Ignition Delay Correlation for a Direct Injection Diesel Engine Fuelled with Automotive Diesel and Water Diesel Emulsion." In: *World Academy of Science, Engineering and Technology*. Vol. 58, p. 905 - 917.

Angelo, P. M., Jorge, N. (2007). "Compostos fenólicos em alimentos-Uma breve revisão." In: *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 66(1), p. 232-240.

ANP – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (2001). Especificações de Óleo Diesel, Portaria n° 310/01, Brasil.

_____(2004). Resoluções. Brasil. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel. Acesso em 24 de julho de 2010.

_____(2011). Definições sobre biocombustíveis, “Biocombustíveis”. Brasil. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=470> . Acesso em 3 de dezembro de 2012.

_____(2012). *Anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis*, Brasil. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=62402&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1362077702089>. Acesso em 28 de fevereiro de 2012.

Antoniassi, R. (2001). "Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras." In: *Boletim do centro de pesquisa e processamento de alimentos*. Curitiba, Brasil.

APHA (American Public Health Association) (1998). "Standart Methods" 20. Ed. Washington, EUA.

Arcoumanis, C. e Bae, C. (1992). " Correlation between Spark Ignition Characteristics and Flame Development in a Constant-Volume Combustion Chamber ". In: *SAE technical paper series*, 920413.

Assanis, D.N., Z.S. Filipi, S.B. Fiveland e Syrimis, M. (2003). "A predictive ignition delay correlation under steady-state and transient operation of a direct injection diesel engine". In: *J. Eng. Gas Turbines Power*. Vol. 125, Issue 2, p. 450, April.

ASTM - American National Standard Methods (2004). "American National Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products (D-2500)." In: *Annual Book of ASTM Standards*.

_____ (2001). "Standard Test Method for Cetane Number for Diesel Fuel (D 613)". In: *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 05.01.

_____ (2000). Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) - ASTM D 445-11A. In: *Annual Book of ASTM Standards*, British Standard 2000: Part 71:1990.

_____ (1996). "Standard Test Method of Pour Point of Petroleum Products (ASTM D97-96a)". In: *Annual Book of ASTM Standards*.

AVL (2012). "Emission Tester Series 4000 - Brochure product.". Disponível em <http://www.avlditest.com/AVL-DiCom-4000.147.0.html?&L=1>. Acesso dia 12 de dezembro de 2012.

_____ (2010). "Opacimeter 439, Manual - Brochure product." Disponível em https://www.avl.com/c/document_library/get_file?uuid=dca32a7e-0bdc-40a1-b0ee-71279fa3afb2&groupId=10138. Acesso dia 12 de dezembro de 2012.

Bailey, A. E. (1996). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 5th ed., Ed. John Wiley, vol. 3, New York.

Balen, Manuela (2012). *Aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio em biodiesel*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Curitiba.

- Basshuysen, R. V. and Schaefer, F. (2004). "Internal Combustion Engine Handbook Basics, Components, Systems, and Perspectives." In: *SAE International*. December.
- Beech, I.B. E Gaylarde, C.C. (1999). "Recent advances in the study of biocorrosion – an overview." In: *Revista de Microbiologia*, vol. 30, p. 177-190.
- Bizzo, Waldir A. (2012) "EM 722 - Geração, Distribuição e Utilização de Vapor." In: Notas de Aula: Capítulo 2 - Combustíveis. Unicamp, Brasil. Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP2.pdf>. Acesso dia 28 de dezembro de 2012.
- Blokhman, O. (2010). Site com fotografias sobre botânica. Disponível em: www.toptropicals.com. Acesso em 29 de março de 2010.
- Bosch, GmbH. (1988). *Automotive Electric/Electronic Systems*. 1ª Edição. Warrendale P.A.
- Bosch, W. (1966). "The Fuel Rate Indicator: A New Measuring Instrument for Display of the Characteristics of Individual Injection." In: *SAE Technical Paper 660749*.
- Bower, G. R., and Foster, D. E. (1989). "Investigation of the Characteristics of a High Pressure Injector." In: *SAE Technical Paper 892101*.
- Brain, M. (2000). "Como funcionam os motores de carros - HowStuffWorks Brasil/UOL". 2000. In: Site sobre motores. Disponível em: <http://carros.hsw.uol.com.br/motores-de-carros.htm>. Acesso dia 30 jan. 2013.
- _____ (2002). "Como funcionam os motores a diesel 2 tempos - HowStuffWorks Brasil/UOL", 2002. In: Site sobre motores. Disponível em: <http://carros.hsw.uol.com.br/diesel-2-tempos1.htm>. Acesso dia 29 jan. 2013.
- Brasil (1986). Conselho Nacional de Petróleo, *Resolução CNP Nº 3 de 18.2.1986 - Regulamento Técnico CNP nº 09/82-Rev. 1 para as especificações dos óleos combustíveis*, 28 de fevereiro de 1986.

- _____(2002). *Portaria MCT nº 702, de 30.12.2002*. Ministério De Ciência E Tecnologia/MCT. Disponível em: <http://ftp.mct.gov.br/legis/portarias/702_2002.htm>. Acesso em: 12 de janeiro de 2012.
- _____(2005). *Decreto n. 5.448, de 20 de maio de 2005*. Regulamenta o §1o do art. 2o da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Presidência da República, Casa Civil, Sub Chefia para Assuntos Jurídicos.
- _____(2009). *Testes e ensaios para validação do uso de misturas Biodiesel B5 em motores e veículos*. Ministério de Minas e Energia-MME, p. 9-12.
- _____(2010). *Balanço Energético Nacional - Ano base 2009*. Ministério de Minas e Energia/MME. Empresas de Pesquisas Energéticas - EPE.
- _____(2011). *Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis*. Edição No 42, Junho/2011, MME – Ministério de Minas e Energia. Disponível em http://www.mme.gov.br/portalmme/opencms/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_042_-_junho_de_2011.pdf. Acesso dia 13 de janeiro de 2012.
- _____(2011). *Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis*. MME – Ministério de Minas e Energia, Nº 42, JUNHO/2011, p. 15.
- _____(2011). *Plano Decenal de Expansão de Energia 2020*. Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em: http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20110606_1.pdf. Acesso em 20 de abril de 2012.
- _____(2011). *Plano Decenal de Expansão de Energia*. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética- MME/EPE, Brasília. Disponível em: http://www.epe.gov.br/PDEE/20111229_1.pdf. Acesso 17 de janeiro de 2011.

- _____(2011). "O Selo Combustível Social." In: Site da Secretaria do Desenvolvimento Familiar - Desenvolvimento Agrário. Disponível em <http://www.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel/2286313>. Acesso em 17 de janeiro de 2011.
- Briane, D., Doat, J. (1985). *Guide technique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois*. Aix-en-Provence, ÉDISUD, 180p.
- Carreiro, R. P., Belmiro, P. N.A. (2006). *Lubrificantes & Lubrificação Industrial*, 1ª Edição, Editora Interciência, 532p.
- Carvalho, M., Vilela, P. S., Oliveira, R. O. (2007). *Biodiesel em Minas Gerais: riscos e oportunidades*. Belo Horizonte: FAEMG. (Own translation of the original title in Portuguese: Biodiesel in Minas Gerais: risks and opportunities), p. 17.
- Chavanne, G. (1942). *Bulletin Agricole du Congo Belge*, vol. 23, 3.
- Chavanne, G. (1937). Patente Belga BE 422,877, (CA 1938, 32, 4313).
- Chollet, H. M. (1981). *Curso Prático e Profissional Para Mecânicos de Automóveis-O Motor e seus Acessórios*. Editora Hemus. Tradução de Márcio Pugliesi, Brasil.
- Cláudio, José (2013). "Princípios de Funcionamento, Instalação, Operação e Manutenção De Grupos Geradores - Parte I - Motores Diesel". In: *Grupos Geradores*. Site com informações sobre motores e geradores. Disponível em: http://www.joseclaudio.eng.br/grupos_geradores_1.html. Acesso jan. 2013.
- Colla, T. S. (2012). *Avaliação da biorremediação de solo contaminado pela mistura B10 por consórcio bacteriano*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Ciências Básicas da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente. Porto Alegre, RS, 138f.

- Coutinho, Rafael (2010). "Ciclo Diesel". In: Site CulturaMix.com. Disponível em <http://www.culturamix.com/transporte/carros/ciclo-diesel>. Acesso em janeiro de 2013.
- Correia, I. M. S. (2009). *Estração e pirólise do óleo de girassol (helianthus annus L.) visando a produção de biocombustíveis*. Dissertação de mestrado, UFRN, Natal – RN, 105 f.
- Dabague, R. (2003). *Programa de testes para o uso da mistura diesel/biodiesel*. In: Seminário Paranaense de Biodiesel. Londrina. Disponível em: <http://www.tecpar.br/cerbio/seminario-palestras.htm>. Acesso em 10 de janeiro de 2010.
- Dantas, M., Conceição, M., Fernandes Jr, V., Santos, N., Rosenhaim, R., Marques, A., Santos, I., Souza, A. (2007). "Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes." In: *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, vol. 87, nº 3, march, p.835.
- Delfim Netto (2011). "Explica, mas..." In: *Carta Capital*, 31 de julho de 2011, Disponível em: <http://www.cartacapital.com.br/politica/explica-mas/>. Acesso em 6 de janeiro de 2012.
- Demirbas, A (2008). "Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels". In: *Fuel*, 87 (8-9), p. 1743-1748.
- EBB (European Biodiesel Board) (2012). "Statistics - The EU biodiesel industry." In: Site do European Biodiesel Board contendo as estatísticas de produção de biodiesel na União Européia. Disponível em <http://www.ebb-eu.org/stats.php>. Acesso em 5 de janeiro de 2012.
- EPAct (Energy Policy Act) (2005). *Public Law 109-58 aug. 8*. Disponível em <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/PLAW-109publ58/pdf/PLAW-109publ58.pdf>. Acesso 10 de janeiro de 2012.

- _____ (1992). *Public Law 102-486 oct. 24.* Disponível em <http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/2527.pdf>. Acesso 10 de janeiro de 2012.
- EPE (Empresa de Pesquisa Energética/MME) (2011). "Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2020". In: *INFORME À IMPRENSA*, Brasil. Disponível em: http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20110606_1.pdf. Acesso dia 17 de janeiro de 2011.
- Ferguson, L. R., Harris, P. J. (1999). "Protection against cancer by wheat bran: role of dietary fibre and phytochemicals." In: *European Journal of Cancer Prevention*. 8(1), p. 17-26, February.
- Ferrari, R. A., Souza, W. L. (2009). "Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes." In: *Quim. Nova*, 32 (1), p. 106-111.
- Fracassi da Silva, J.A., do Lago, C.L. (1998). "An oscillometric detector for capillary electrophoresis." In: *Anal. Chem.*, 70 (20), p. 4339-4343.
- Freire, L. M. S., (2012). *Propriedades térmica, oxidativa e fluidodinâmica de biodiesels obtidos a partir de misturas quartenárias de óleos vegetais*. Tese de doutorado em Química Orgânica na Universidade Federal da Paraíba/UFPB, João Pessoa, 150 f.
- Galvão, L. P. F. C. (2007). *Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona*. Dissertação de mestrado em Química na Universidade Federal do Rio Grande do Norte/UFRN, Natal/RN, 159 f.
- Galvez, J. M. G., B. Riedl, Conner, A. H., (1997). "Analytical Studies on Tara Tannins" In: *Holzforchung*. vol. 51, p. 235-243.
- Gazzoni, D. L., (2011). "História e Biodiesel." In: *Revista BiodieselBr*. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>. Acesso em 31 de agosto de 2011.

- Gurgel, C., Amaral, P. N., G., Beserra, R., Hidalgo, P. (2009). *Effect of Additives in Biodiesel on Diesel Engines Performance and Emissions*. In: World Oil Congress on Oil and Fats & 28th ISF Congress, Sidney. Disponível em: <http://images1.americanprogress.org/il80web20037/americanenergynow/AmericanEnergy.pdf>. Acesso em 13 de fevereiro de 2010.
- Heywood, John B.L (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*. (Ed.) McGraw-Hill.
- IEO (Energy Information Administration) (2011). "International Energy Outlook 2011." In: *Energy Information Administration-Analysis & Projection*. Disponível em <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/index.cfm>. Acesso em 23 de fevereiro de 2012.
- Jääskeläinen, H. and Khair, K. M. (2010). "Common Rail Fuel Injection." in: Site *DieselNet Technology Guide*. Disponível em http://www.dieselnets.com/tech/diesel_fi_common-rail.php. Acesso em fevereiro de 2013.
- Jain, S., Sharma, M.P. (2010). "Stability of biodiesel and its blends: A review." In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), p. 667-678.
- Janesick, James R. (2001). "Scientific charge-coupled devices." In: *The International Society for Optical engineering - SPIE*, Washington-USA, p. 3-14.
- Joshi, R.M., Pegg, M.J. (2007) "Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures." In: *Fuel*, vol. 86 (1-2), p. 143–151.
- King, A., Young, G. (1999). "Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals." In: *Journal of the American Dietetic Association*, Chicago, vol. 99, nº 2, p.213-218.
- Klofutar, B. e Golob, J. (2007). "Microorganisms in Diesel and in Biodiesel Fuels". In: *Acta Chim. Slov*, vol. 54, p. 744–748.

- Knothe, G., Steidley, K. R. (2005). "Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components." In: *Fuel*, vol. 84, p. 1059-1065.
- Knothe, G. (2005). "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters". In: *Fuel Processing Technology*, Vol. 86 (10), June 2005, p. 1059-1070.
- Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Ramos, L. P., (2006). *Manual do Biodiesel*, (Ed.) Edgard Blucher, São Paulo.
- Kurunczi, D. A. (2005). *Otimização da etanolise de óleo de Raphanus sativus L. e avaliação de sua estabilidade de oxidação*. Dissertação de mestrado em Química Orgânica, Curitiba, 110 f.
- Kuti, O. A., Zhu, J., Nishida, K., Wang, X. e Huang, Z. (2013). "Characterization of spray and combustion processes of biodiesel fuel injected by diesel engine common rail system." In: *Fuel*, vol. 104, p. 838–846.
- Lintec (2013). *Manual de Oficina - Motores Diesel*. In: Lintec Motores e Veículos Ltda - Empresa do Grupo Agrale. Disponível em: http://www.lintecmotores.com.br/www/_resources/_uploadedfiles/downloads/039154400131712647517855648d5461f3187fe3fcf3af62d1dd22467ef8bc1f.pdf. Acesso em janeiro de 2013.
- Lôbo, I. P., Ferreira, S. L. C., da Cruz, R. S. (2009). "Biodiesel: Parâmetros De Qualidade E Métodos Analíticos." *Quim. Nova*, vol. 32, Nº 6, p. 1596-1608.
- Mahajan A., Ahluwalia, A.S., Mahajan, P. (2011). "Properties of Biodiesel Produced From Various Oilseeds". In: *International Journal of Research in Environmental Science and Technology*, vol. 1 (4), p. 26-29.

- Maiboom, A., Tauzia, X. (2011). "NO_x and PM Emissions Reduction on an Automotive HSDI Diesel Engine with Water-in-Diesel Emulsion and EGR: An Experimental Study." In: *Fuel*, vol. 90 (11), November, p. 3179-3192.
- Marygar (2013). "3406C Generator Set Engine". In: Site *Cat Engines World... And More*. Disponível em: <http://catenginespower.blogspot.com.br/2013/01/3406c-generator-set-engine-engine.html>. Acesso em fevereiro de 2013.
- Makareviciene V., Janulis P. (2003). "Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester." In: *Renewable Energy*, vol. 28, p. 2395-2403.
- Marcic, Milan (2006). "Sensor for Injection Rate Measurements." In: *Sensors*, vol. 6, p. 1367-1382.
- Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. (2006). "Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review." In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, p. 248-268.
- MERCOSUL (1996). "Regulamento Técnico De Limites Máximos De Emissão De Gases Poluentes E Ruído Para Veículos Automotores." In: *MERCOSUL/GMC Resolução Nº 128/96*.
- Michaelis (2012). *Dicionário online da Língua Portuguesa*. Disponível em <http://michaelis.uol.com.br/moderno/portugues/index.php?lingua=portugues-portugues&palavra=aditivo>. Acesso em 4 de fevereiro de 2012.
- _____ (2011). *Dicionário online da Língua Portuguesa*. Disponível em <http://michaelis.uol.com.br/moderno/portugues/index.php?lingua=portugues-portugues&palavra=combust%ED>. Acesso em 31 de agosto de 2011.
- Miranda, G. R. (2007). *Avaliação Das Emissões Provenientes Da Combustão De Diesel, Biodiesel De Resíduos De Óleo De Fritura E Suas Misturas*. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 106 páginas.

- Mittelbach, M. (1996). "Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel." In: *Bioresource Technology*, vol. 27(5). p. 435–437.
- Mittelbach, M., Schober, S. (2003). "The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel". In: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 80, p. 817- 823.
- Moretto, E. (1998). *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. (Ed.) Varela, São Paulo.
- NBB - National Biodiesel Board (2013). United States Environmental Protection Agency. Fuels and Fuel Additives Data.
- Namiki, M. (1990). "Antioxidants/antimutagens in foods." In: *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* vol. 29, p. 273-300.
- Nawar, W.W. (1985). Lipids. In: FENNEMA, O.R. (Ed.). *Food Chemistry.*, 2.ed., New York : Marcel Dekker, p.139-244.
- Nissan Diesel (2013). "Noisy combustion (popping, cackle) during warm-up." In: Site contendo informações sobre motores de ciclo diesel. Disponível em: <http://nissandiesel.dyndns.org/viewtopic.php?p=1107&sid=26b7b0824a5071511ebd47c604d441df>. Acesso dia 24 de janeiro de 2013.
- Otto, R. B. (1945). In: Boletim Instituto de óleos, p. 92, Rio de Janeiro, Brasil.
- Payri R., Salvador F.J., Gimeno J., Bracho G. (2008). "A New Methodology For Correcting The Signal Cumulative Phenomenon On Injection Rate Measurements." In: *Experimental Techniques*, vol. 32 (1), January/February, p. 46–49, .
- Peres, S., Schuler, A., Almeida, C. H. T., Soares, M. B., Campos, R., Lucena, A. (2007). "Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de Cetano de Vários Tipos de Biodiesel Através da Cromatografia." In: II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/11.pdf>. Acesso em 5 de setembro de 2011.

- Phan, Anthony. Development of a Rate of Injection Bench and Constant Volume Combustion Chamber for Diesel Spray Diagnostics. Thesis Master of Science. Iowa State University, Ames - Iowa, 2009, p. 5-6.
- Pinheiro Jr., José Lucio (2010). "Motores a combustão Interna: Combustíveis, Combustão e Emissões." In: Notas de Aula. Apresentação em PowerPoint. 42 slides. 2º semestre de 2010.
- Ramalho, V. C., Jorge, N. (2006). "Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos." In: *Química Nova*. vol.29, nº 4, p.755-760.
- Ramos, D. M. (2009). *Influência do Biodiesel na Injeção de um Motor Diesel*. Dissertação de Mestrado. Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 110 p.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Sherwood, T.K. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. (Ed.) McGraw-Hill, 4th edition, New York.
- Reis, A. V. (2004). *Desempenho de Motores do Ciclo Diesel Operando com Etanol Hidratado no modo Duplo Combustível*. Dissertação de Mestrado. Publicação ENM.DM-83 A/2004. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF, 80 p.
- Eni-O&G. "Biofuels Production-Biodiesel-Chart," In: World Oil and Gaz Review, 2012 Disponível em: <http://www.eni.com/world-oil-gas-review-2012/oil/Oil--Biodiesel-Chart+10-2.shtml>. Acesso 13 de fevereiro de 2013.
- Sánchez, R. E. F. (2007). In: EAPIQ/FQIQ, Universidad Nacional Mayor De San Marcos- UNMSM, Perú.
- Santos, A. M. (2013). "Injeção Diesel". In: Notas de Aula: Motores De Ignição Por Compressão - Motores Diesel. Disponível em:

<http://www.scribd.com/doc/9118256/Motores-Diesel>. Acesso em 2 de fevereiro de 2013.

São Paulo (2009). *Lei nº 13.798 de 9 de novembro de 2009*. Governo do Estado de São Paulo, Brasil.

Leblon, Saul (2011). “Colapso do neoliberalismo sob o tacão dos ultra-neoliberais: é a treva!” In: *Carta Maior*, 05 de agosto de 2011. Disponível em http://www.cartamaior.com.br/templates/materiaImprimir.cfm?materia_id=18189. Acesso em 06 de janeiro de 2012.

Schuchardt, U. Sercheli, R. Vargas, R. M. (1998). “Transesterification of Vegetable Oils: a Review”. In: *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 9, p. 199-210.

Schultz, F. M. (2010). *Avaliação de microrganismos com potencial de degradação de diesel e biodiesel*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente. Instituto de Ciências Básicas da Saúde. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 137 p.

Shay, E. G., (1993). “Diesel Fuel from Vegetable Oils: Status and Opportunities.” In: *Biomass and Bioenergy*, vol. 4, Nº 4, p. 227-242.

Silva, G. S., Marques, E.L.S., Dias, J. C.T., Lobo, I. P., *et al.* (2012) "Biodegradability of soy biodiesel in microcosm experiments using soil from the Atlantic Rain Forest". In: *Applied Soil Ecology*, vol. 55, April 2012, p. 27–35.

Silva, G. V., Falla, M. del P. H., Ginoris, Y. P., Oliveira, A. B. S., Alves, M. A. S. (2010a). *A Sustentabilidade Ambiental de Uma Planta Piloto para Fabricação de Biodiesel a Partir de Óleo de Fritura*. In: Anais do VII Congresso Brasileiro de Planejamento Energético - CBPE - Energia 2030: Desafios para uma nova Matriz Energética. vol.1, São Paulo - SP: Sociedade Brasileira de Planejamento Energético - SBPE.

- Silva, G.V, Hidalgo, P, Gurgel, C. (2010b). *Estudo de emissões de B5 com aditivos*. In: Anais VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica CONEM, Campinas Grande, Brasil.
- Silva M., Fernandes, A. (2006) "Relatório sobre Biodiesel". *Avalanche de Idéias*. Disponível em <http://www.pme.online.pt/fotos/noticias/BIODIESEL.pdf>. Acesso 5 de abril de 2011.
- Simic, M. G., Javanovic, S. V. (1994). "Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis" In: *ACS symposium series*. Washington, 1994, p. 20-32.
- Smalherer, C. V., Smith, R. S. (1967). *Lubrificant Additives*. (Ed.) The Lezius-Hiles Co. Cleveland, Ohio, EUA.
- Soares, S. E (2002). In: *Rev. Nutr.*, vol. 15, 01.
- Sousa, C.M.M, Silva, H. R., Vieira-Jr, G. M., *et al.* (2006). *Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais*. In: Anais da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Brasil. Disponível em <http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T0707-1.pdf>. Acesso em 27 de novembro de 2011.
- Souza, A. G., Oliveira Santos, J. C., Conceição, M. M., Dantas Silva, M. C., Prasad, S. (2004). "A thermoanalytic and kinectic study of sunflower oil." In: *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 21, No. 02, p. 265 - 273, April - June.
- Souza, Zulcy de (1980). *Elementos de Máquinas Térmicas*, (Ed.) Campus, Rio de Janeiro.
- Suarez, P.A.Z.; e Meneghetti, S.M.P. (2007). "70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil." In: *Química Nova*, vol. 30, p. 2068-2071.

- Suarez, P. A. Z., Santos, A. L. F., Rodrigues, J. P., Alves, M. B. (2009). "Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los." In: *Quim. Nova*, vol. 32, Nº 3, p. 768-775.
- Sungdotech Co. (2013). "High Pressure Pump for Common Rail Direct Injection Engine". In: Site of Sungdotech Co., Ltd. Disponível em http://sungdotech.kr.ec21.com/GC00472469/CA00473139/High_Pressure_Pump_for_Common_Rail_Direct_Injection_Engine.html. Acesso 2 de fevereiro de 2013.
- Syrimis, M., K. S., Assanis, D.N. (1996). "Correlation between knock intensity and heat transfer under light and heavy knock conditions in a spark ignition engine". In: *SAE 960495*.
- Tat, M.E., Van Gerpen, J.H. (1999). "The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel". In: *J. Am. Oil Chem. Soc*, vol. 76, p. 1511–1513.
- Tornatore, C., Marchitto L., Mazzei, A., Valentino, G., Corcione F. E., Merola, S. S. (2011). "Effect Of Butanol Blend On In-Cylinder Combustion Process Part 2: Compression Ignition Engine". In: *Journal of KONES Powertrain and Transport*, vol. 18, nº 2, p. 473-483.
- Torres, A. H. P. (2005). *Modelado Unidimensional de Inyectores Common-Rail Diesel*. Tese de doutorado, Departamento de Máquinas y Motores Térmicos. Universidad Politécnica de Valencia. Julho.
- Walker, B., Kennedy, H.E. (1933). "Magnetic valve". In: *US Patent 1,892,917*.
- Wikipedia (2013). "European emission standards". In: Free free encyclopedia online. Atualizada em 2 de janeiro de 2013. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards#Emission_standards_for_passenger_cars. Acesso dia 5 de fevereiro de 2013.
- União Europeia (1970). *Ato regulamentar 70/220/CEE*. In: JOL 76 de 6.4.1970, p. 1. União Européia.
- União Europeia (2007). "Motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and

maintenance information." In: *Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June*, União Européia.

União Europeia (2008). *Regulamento (CE) n.º 692/2008*.

União Europeia (2009). *Regulamento (CE) n.º 443/2009*. União Européia.

União Europeia (2012). *Regulamento De Execução (UE) N° 293/2012 de 3 de abril de 2012 relativo aos termos do Regulamento (UE) n° 510/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho*. União Européia, 2012. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:167:0001:0168:EN:PDF>. Acesso dia 5 de fevereiro de 2013.

União Europeia (2012a). *Regulamento (UE) n.º 459/2012*. Comissão de 29 de maio de 2012, que altera o Regulamento (CE) n.º 715/2007 do Parlamento Europeu e do Conselho e o Regulamento (CE) n.º 692/2008.

Van Gerpen, J. H., Hammond, E.G., Momyen, A. (1997). "Determining the influence of contaminants on biodiesel properties." In: *Society of Automotive Engineers (SAE)*, Paper. N. 971685, Warrendale, PA.

Varatharajan, K. (2012). *Effect of Antioxidant Additives on NOx Emissions from a Jatropha Biodiesel Fuelled di Diesel Engine*. Thesis for Degree of Doctor of Philosophy. Department of Mechanical Engineering Faculty of Engineering and Technology Srm University, Kattankulathur, 140 p.

Varatharajan, K. e Cheralathan M. (2013). "Effect of aromatic amine antioxidants on NOx emissions from a soybean biodiesel powered DI diesel engine." In: *Fuel processing technology*, vol. 106, p. 526-532.

Vasconcelos, A. F. F. et al. (2007). *Suscetibilidade oxidativa de misturas de biodieseis*. In: Resumos do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília.

Yu L., Lee I., Hammond E.G., Johnson, L.A., Van Gerpen, J.H. (1998). "The influence of trace components on the melting point of methyl soyate." In: *J. Am. Oil Chemic. Soc.* vol.75, p. 1821-1824.

Yuan, W., Hansena, A. C., Zhanga, Q., Tanb, Z. (2005). "Temperature-Dependent Kinematic Viscosity of Selected Biodiesel Fuels and Blends with Diesel Fuel" In: *JAACS*, vol. 82, n° 35, p. 195-199.

Zeuch, W. (1961). "Neue Verfahren zur Messung des Einspritzgesetzes und Einspritz-Regelmässigkeit von Diesel-Einspritzpumpen." In: *MTZ*, 22 (9), p. 415- 420.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Classificação de motores à combustão interna

Segundo Souza (1980), os motores a combustão interna podem ser classificados de acordo com suas características, destacando-se:

- O movimento do pistão: **alternativo** (ex.: ciclo Otto e ciclo diesel) ou **rotativo** (ex.: Wankel e Quasiturbine);
- A propriedade do gás na admissão: ar (Diesel), ou mistura ar+combustível (Otto);
- Pelo tipo de ignição: por centelha ou por compressão;
- Em relação à quantidade de ciclos de trabalho: 2 tempos ou 4 tempos;
- Pela quantidade de cilindros: monocilíndrico ou policilíndrico;
- Segundo a disposição dos cilindros: em linha, em V, opostos (boxer) e em estrela (radial);
- Quanto à utilização pelos consumidores:
 - Estacionários (ex.: geradores, máq. de solda, bombas);
 - Industriais (ex.: tratores, guindastes, compressores de ar);
 - Veiculares (ex.: caminhões e ônibus);
 - Marítimos (ex.: barcos e máquinas de uso naval).

APÊNDICE B – Motores com ciclos operacionais de dois e quatro tempos

As características estruturais de um cilindro de um motor que funciona a **dois tempos** é descrito pela figura A.1. Quando o pistão realiza o movimento ascendente, do Ponto Morto Inferior (PMI) ao Ponto Morto Superior (PMS), segue a etapa 1-2 do gráfico representando o momento da admissão e compressão no cilindro, relativo ao 1º Tempo do processo. O 2º Tempo do motor corresponde aos momentos de combustão, expansão e escape (etapa 3-4 do gráfico). O 1º e o 2º Tempo ocorrem em apenas um volta da árvore de manivelas, a qual é conectada à biela, e esta por sua vez ao pistão. No caso do motor de ciclo diesel o pistão comprime apenas o ar e então injeta o combustível diretamente no ar comprimido. (Heywood, 1988)

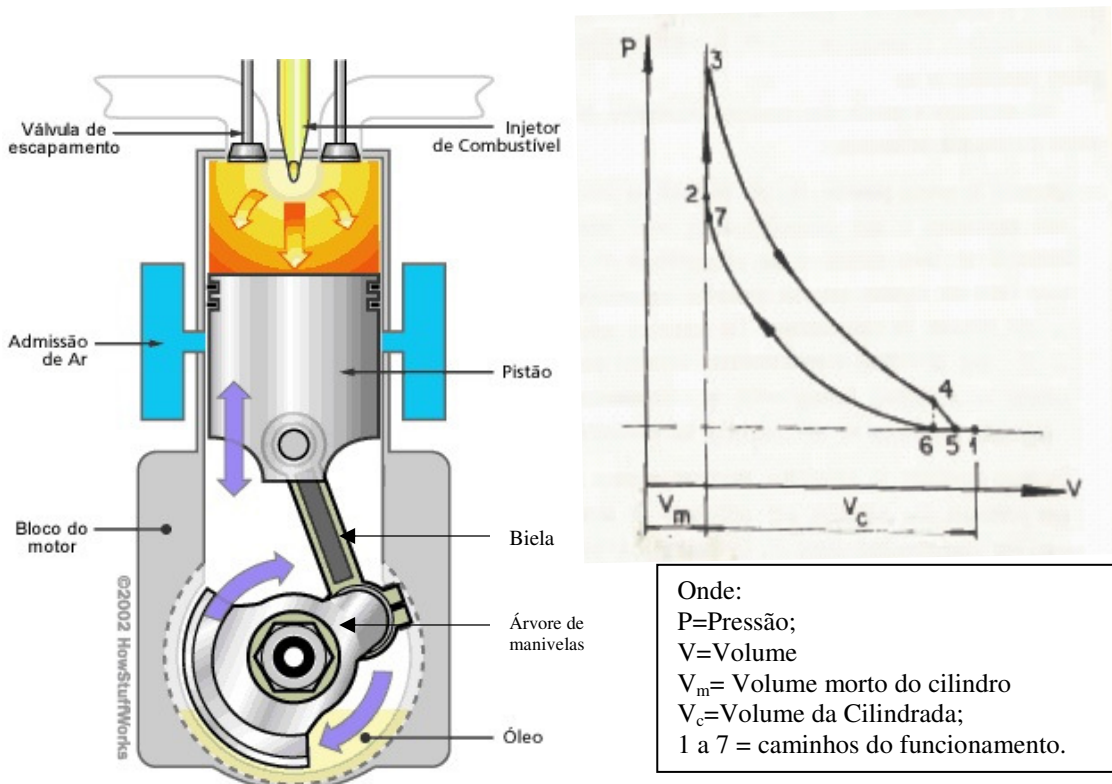


Figura A.1 - Funcionamento e Estrutura geral de um cilindro de motores de ciclo diesel a 2 tempos. Fonte: Adaptado de Brain, 2002 e Souza, 1980.

O motor de quatro tempos foi aplicado, em 1867, por Nikolaus Otto a um motor térmico, que passou a ser conhecido como "Ciclo Otto". (Heywood, 1988) O ciclo de combustão de quatro tempos no motor a gasolina (Ciclo Otto) possui a estrutura geral e o funcionamento descritos na figura A.2.

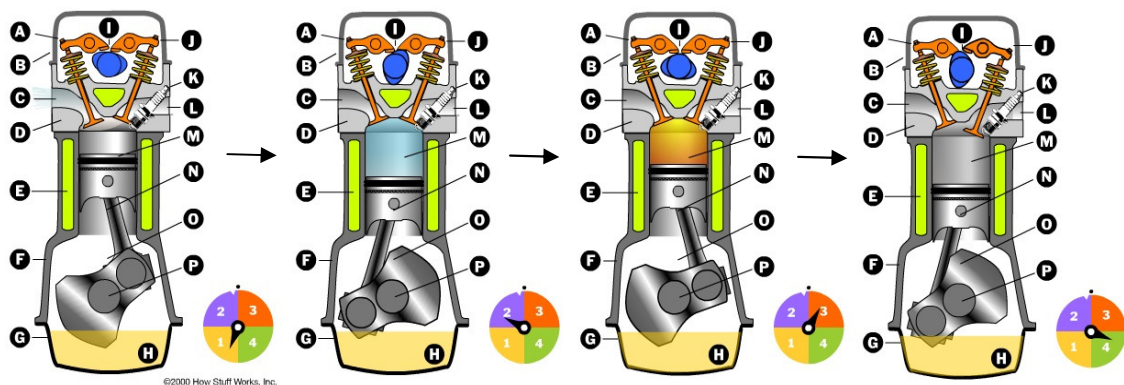


Figura A.2 - Cilindro contendo estrutura básica e mecanismo de funcionamento de um motor de ciclo Otto. Fonte: Adaptado de Heywood, 1988 & Brain, 2000.

A figura A.2 mostra os respectivos tempos de funcionamento do motor, em que: 1=Admissão, 2=Compressão, 3=Combustão e 4=Escape. A ignição ocorre aproximadamente na posição do tempo 2 (compressão) com uma centelha, e o pistão

alcança o Ponto Morto Superior (PMS) ao final do tempo de compressão, representado pelo símbolo "•".

Com relação à estrutura básica de um cilindro de motor de ciclo Otto a 4 tempos têm-se:

A = Válvula de Admissão, Balancim e Mola;	I=Comando de Válvulas;
B=Tampa de Válvulas;	J=Válvula de Escape, balancim e Mola;
C=Duto de Admissão;	K=Vela de Ignição;
D=Cabeçote;	L=Duto de Escape;
E=Água;	M=Pistão;
F=Bloco do Motor;	N=Biela;
G=Cárter;	O=Mancal de Biela;
H=Óleo lubrificante;	P=Virabrequim.

Dessa forma no primeiro tempo a mistura ar-combustível é admitida ao interior do cilindro à pressão atmosférica e, após a compressão pelo pistão, a combustão é iniciada por uma centelha (*spark*), a qual é realizada por uma vela no interior do cilindro.

As proporções da mistura ar-combustível (λ) é realizada pelo carburador ou pela injeção eletrônica, que são aproximadamente: 14,8:1 para gasolina, isto é, 14,8 partes de ar para 1 parte de gasolina; e 9,0:1 para álcool, isto significa que são 9,0 partes de ar para cada parte de álcool.

Quanto à um motor diesel com funcionamento a quatro tempos, este é semelhante ao do ciclo Otto, mas possui basicamente duas grandes diferenças. A primeira diferença é que o motor aspira e comprime apenas ar. E a segunda é que um sistema de injeção quantifica, distribui e pulveriza o combustível em direção aos cilindros. Assim, ocorre a ignição do combustível ao entrar em contato com o ar, fortemente aquecido pela compressão. A taxa de compressão é de aproximadamente 19:1.

Assim, o diagrama de pressão versus volume disposto na Figura A.3, diferentemente do ciclo teórico, mostra o funcionamento real do motor Diesel a quatro tempos.

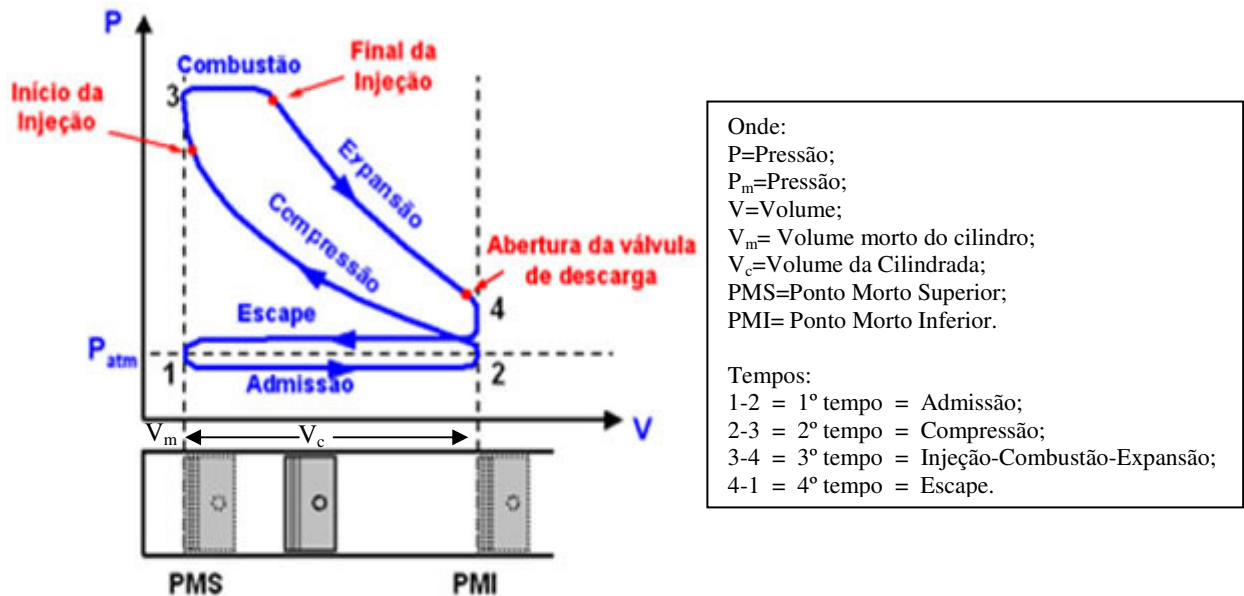


Figura A.3 - Ciclo de trabalho real para motor Diesel a 4 tempos. Fonte: Adaptado de Souza, 1980 & Coutinho, 2010.

APÊNDICE C – Características da ignição de motores a combustão interna

A **ignição** em motores a combustão interna podem ser de dois tipos: a Ignição por Centelha (ICE) em que normalmente possuem seus reagentes pré-misturados, e a Ignição por Compressão (IC) com a mistura dos reagentes na combustão. Com a combustão de reagentes pré-misturados a mistura ar/combustível deve ser preferencialmente estequiométrica para uma ignição e combustão completa e baixa emissão de poluentes. Para o controle da potência de saída a máquina ICE é regulada reduzindo-se a massa de combustível e/ou ar na câmara, reduzindo a eficiência do ciclo. Ao contrário, para máquinas ICO, onde ocorre a injeção do combustível, a mistura somente é estequiométrica na frente de chama. A potência e emissões de gases de escape podem então ser controlados pela variação do controle da quantidade de combustível injetado na câmara de combustão. (Basshuysen and Schaefer, 2004)

Normalmente, nas reações de combustão no motor, o comburente utilizado é o oxigênio do ar atmosférico, por outro lado, os combustíveis se inserem numa faixa de tipos e qualidades, muito embora possa ser dito que a maioria daqueles utilizados industrialmente tem em sua composição, entre outros elementos, o carbono, o hidrogênio e o enxofre. Diz-

se que a **relação ar-combustível** (λ) é uma mistura pobre quando há excesso de oxigênio, e com o excesso de combustível (mistura rica) ou estequiométrica onde a quantidade de ar é suficiente para reagir todo o combustível. Para tanto, utilizam-se da sonda Lambda, a qual funciona como um sensor de oxigênio para um ajuste preciso da quantidade de combustível a ser injetado pelo sistema de injeção de combustível do motor. (Heywood, 1988)

A movimentação do pistão e virabrequim, e o tempo de abertura das válvulas são fatores de grande importância nos processos de combustão. O "comando de válvulas" ou "distribuição de abertura e fechamento de válvulas" (Figura A.4) é definido como um conjunto de mecanismos que funcionam em sincronismo para a abertura e fechamento, nos exatos momentos, das válvulas de admissão e descarga, pelas quais a mistura (ou ar) penetra nos cilindros e por onde são expulsos os produtos da combustão.

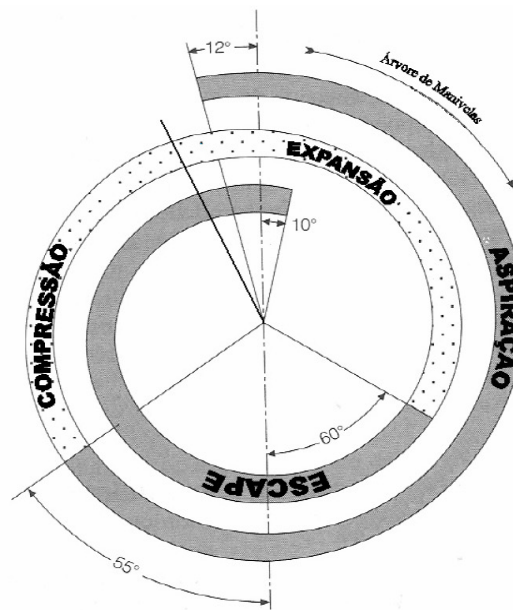


Figura A.4 - Diagrama de distribuição de abertura e fechamento de válvulas. Fonte: Lúcio, 2010.

A “cota de distribuição” de um motor são os ângulos de abertura e de fechamento das válvulas em relação aos pontos mortos do pistão: PMS (Ponto morto superior) e PMI (Ponto morto inferior). As cotas de distribuição são geralmente colocadas sobre um gráfico, como observado na figura C.1. Este gráfico é composto de um espiral e de um eixo vertical, representando o primeiro a rotação do virabrequim (árvore de manivelas) e o segundo o eixo do cilindro.

Os pontos de interseção do eixo e do círculo representam os PMS e PMI do pistão. O sentido de rotação é indicado por uma seta. Têm-se o ângulo (em graus) de abertura e fechamento da válvula de admissão e de escape. E os momentos de atuação destas válvulas são representados na parte de ASPIRAÇÃO da espiral (abertura e fechamento da válvula de admissão) e na parte de ESCAPE na espiral (abertura e fechamento da válvula de escape). (Chollet, 1981 & Lúcio,2010)

Observa-se ainda que na fase de ASPIRAÇÃO (cinza externo) a válvula de admissão começa a abrir quando a árvore de manivelas estiver à 12° antes do PMS e termina de fechar à 55° depois do PMI do pistão. Já para a fase do ESCAPE a válvula de escape começa a abrir quando o comando estiver à 60° antes do PMI e termina de fechar quando estiver à 10° depois do PMS do pistão. Lembrando que o ponto médio de cada período de abertura é o ponto máximo de abertura das válvulas.

Para o controle do ar de admissão em motores a combustão interna tem-se um componente comumente chamado de “válvula de borboleta” que controla o fluxo de ar admitido pelo motor, a qual é acionada pelo pedal do acelerador. Para sua atuação, tem-se, acoplado próximo à válvula, um sensor de posição (TPS).

Com a borboleta totalmente aberta, a unidade de comando reconhece a condição de plena **carga** do motor (maior quantidade de fluido de trabalho passando pela válvula da borboleta), aumentando a quantidade de combustível injetado, enriquecendo a mistura para que o motor atinja a condição de máxima potência. Além dessas informações o sensor tem como função principal, informar à unidade eletrônica de comando (UEC), pela sua posição, a quantidade de ar que está sendo admitida pelo motor.

APÊNDICE D – Normas Europeias De Emissões para Motores a Diesel - Diretivas da União Europeia.

Normas europeias de emissões para veículos de passageiros (Categoria M*), g/km

Padrão	Data	CO	HC+NO _x	NO _x	PM
Euro 1	Julho 1992	2,72 (3,16)	0,97 (1,13)	-	0,14 (0,18)
Euro 2	Janeiro 1996	1,0	0,7	-	0,08
Euro 3	Janeiro 2000	0,64	0,56	0,50	0,05
Euro 4	Janeiro 2005	0,50	0,30	0,25	0,025
Euro 5	Setembro 2009	0,50	0,230	0,180	0,005
Euro 6 (futuro)	Setembro 2014	0,50	0,170	0,080	0,005

* Antes Euro 5, veículos de passageiros > 2500 kg foram homologados como veículos comerciais ligeiros N₁-I.

Padrões de emissão para veículos de grande porte*					
Padrão	Data	CO (g/kWh)	NO _x (g/kWh)	HC (g/kWh)	PM (g/kWh)
Euro 0	1988–1992	12,3	15,8	2,6	nenhum
Euro I	1992–1995	4,9	9,0	1,23	0,40
Euro II	1995–1999	4,0	7,0	1,1	0,15
Euro III	1999–2005	2,1	5,0	0,66	0,1
Euro IV	2005–2008	1,5	3,5	0,46	0,02
Euro V	2008–2012	1,5	2,0	0,46	0,02

* Euro Normas de Emissões para categoria N3, Novo Ciclo de Condução Europeia, (2000 ou superior).

Emissões da norma Euro para (antigos) ciclo ECE R49

Padrão	Data	CO (g/kWh)	NO _x (g/kWh)	HC (g/kWh)	PM (g/kWh)
Euro 0	1988–1992	11,2	14,4	2,4	nenhum
Euro I	1992–1995	4,5	8,0	1,1	0,36
Euro II	1995–1999	4,0	7,0	1,1	0,15

NORMAS DE EMISSÃO PARA CAMINHÕES E ÔNIBUS
Normas da UE de Emissões para Motores Diesel HD , g/kWh (opacidade em m⁻¹)

Padrão	Data	Ciclo de Teste	CO	HC	NO _x	MP	Opacidade
Euro I	1992, < 85 kW	ECE R-49	4,5	1,1	8,0	0,612	
	1992, > 85 kW		4,5	1,1	8,0	0,36	
Euro II	Outubro 1996		4,0	1,1	7,0	0,25	
	Outubro 1998		4,0	1,1	7,0	0,15	
Euro III	Outubro 1999 EEVs somente	ESC & ELR	1,0	0,25	2,0	0,02	0,15
	Outubro 2000	ESC & ELR	2,1	0,66	5,0	0,10 0,13*	0,8
Euro IV	Outubro 2005		1,5	0,46	3,5	0,02	0,5
Euro V	Outubro 2008		1,5	0,46	2,0	0,02	0,5
Euro VI	31 Dezembro 2013**		1,5	0,13	0,4	0,01	

* para os motores de menos de 0,75 dm³ de volume varrido por cilindro e uma velocidade de potência nominal de mais de 3.000 por minuto. EEV = "veículo ecológico". ** União Europeia (2012).

Fonte: União Europeia (2007, 2009 e 2012a).

APÊNDICE E – Produção de Biodiesel para os testes

A figura A.5 mostra algumas das etapas da instalação:



Figura A.5 - Instalação da Microusina de Produção de Biodiesel UnB/FGA.

A microusina possui um aparato, com tanques e tubulações em aço inox (ver figura A.6), em que se pode realizar a produção de biodiesel para operar as rotas metilica ou etilica. Como reagente de partida pode-se utilizar desde óleos vegetais degomados ou refinados até

óleos de fritura, em que o resíduo é separado por decantação no primeiro tanque (Tanque de óleo bruto).



Figura A.6 - Etapas do Processo de Produção de Biodiesel na Microusina UnB/FGA.

Os primeiros testes na microusina foram produzidos biodiesel a partir de 50 litros de óleo de soja refinado. Após mais algumas bateladas, foram realizadas produções de biodiesel a partir de óleo de fritura, coletado na região do Gama/DF.

Os reagentes empregados foram os descrito na tabela A.1, em que a fim de se proceder segundo as normas da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2004) realizou-se o teste de acidez da amostra de óleo de refinado e o de fritura os quais se encontravam dentro das especificações exigidas pelas normas, isto é, abaixo de 1.

Tabela A.1 - Reagentes Utilizados na Produção do Biodiesel.

Reagentes	Fonte	Pureza (%)
Óleo de Soja Refinado	Bunge ProMulti Soja	-
Óleo de Fritura	Coletado em casa e restaurantes	-
Álcool Metílico	Vetec	98,0
Hidróxido de Potássio (KOH)	Vetec	98,0
Sulfato de Sódio anidro	Vetec	99,9
Ácido Clorídrico	Vetec	99,9
Cloreto de Sódio	Vetec	99,8

O biodiesel a partir do óleo refinado e de fritura, originalmente de soja, foram transesterificados separadamente, para posteriores estudos. Quanto ao óleo de fritura, antes do início das reações, este foi filtrado em tecido para eliminar as impurezas mais grosseiras que poderiam conter.

Em seguida procedeu-se a reação de transesterificação via rota metálica, em que para cada 100g de óleo, utilizou-se como catalisador 1,5 g de hidróxido de potássio (KOH) anidro (Schuchardt et al, 1998) em 35 mL de metanol (CH₃OH).

A mistura KOH e CH₃OH foi agitada no tanque “catalisador” por 15 minutos. E antes desta mistura ser inserida na amostra de óleo (reator), este passa por um filtro abastecido com sulfato de sódio (Na₂SO₄) para a retirada da umidade.

Após inserir o catalisador na amostra de óleo, deixou-se sob constante agitação e aquecimento de aproximadamente 60°C, durante 1 hora. Em seguida, a solução foi transferida para o tanque de decantação, e após 1 hora de separação das fases retirou-se a glicerina formada para o tanque específico. O biodiesel foi conduzido para os tanques de lavagem, como demonstra a figura A.7. Foram realizados três processos de lavagem, sendo que o volumem de biodiesel em relação à solução aquosa de lavagem foi de 2:1. Cada lavagem durou cerca de 2 horas, entre a pulverização da solução de lavagem e o repouso para decantação.

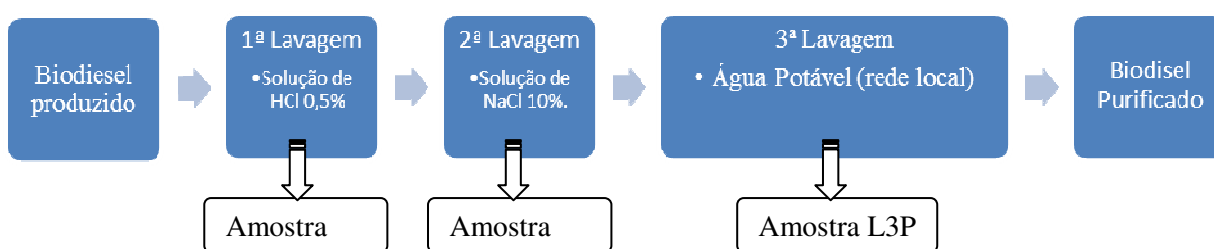


Figura A.7 - Etapas da lavagem para a purificação do biodiesel.

Para que a produção do biodiesel seguisse os ideais de sustentabilidade, realizaram-se testes, analíticos e microbiológicos, para a verificação da possibilidade de utilização da água distribuída na rede do local ao invés de água destilada. Os testes mencionados foram realizados Laboratório de Análise de Água da Universidade de Brasília/Campus Darcy.

As metodologias aplicadas para análises das amostras das águas foram realizadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1998) para análises de qualidade da água e esgoto. Com a obtenção de satisfatórios resultados, todas as soluções de lavagem foram realizadas com água da rede local. (Silva *et al.* 2010).

A etapa final que consiste na purificação do biodiesel foi realizada após da terceira lavagem, a fim de remover a água ainda presente na forma de emulsão. Nesta etapa o biodiesel foi conduzido ao tanque de secagem. O aquecimento do tanque é levado a aproximadamente 100°C, com refluxo. Para otimização da retirada da umidade, a microusina ainda possui uma bomba hidráulica que promove o vácuo no tanque de secagem. Após o tempo necessário de clareamento do biodiesel (~1h a 100°C), o biodiesel totalmente purificado é enviado ao tanque específico, isento de iluminação e ar, para o seu armazenamento.

Dessa forma, o procedimento padrão adotado para produção de biodiesel segue o esquema da figura A.8.



Figura A.8 - Processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação metílica – Projeto Faculdade do Gama-UnB. Fonte: adaptado de Silva *et al.*, 2010a.

A figura A.9 mostra o resultado da primeira produção de biodiesel realizado na Microusina de Biodiesel UnB/FGA, com a presença do técnico, Coordenadora e alunos participantes do projeto.



Figura A.9 - Amostras da primeira produção de biodiesel pela Microusinha de Biodiesel UnB/FGA.

APÊNDICE F – Estudo da Produção de Ácido Gálico (Antioxidante Natural)

Técnica para obtenção de tanino da Tara e produção de ácido gálico natural

Sabendo que a Tara é uma leguminosa densamente distribuída no Peru e em seus países vizinhos, e que a maior concentração de taninos hidrolisáveis, isto é, de ácido gálico, está em suas vagens, a matéria-prima trabalhada foi trazida de Lima-Perú para a realização deste trabalho. Os procedimentos experimentais para retirada de tanino e produção de ácido gálico adotado com melhores resultados em trabalhos científicos são descritos no presente subcapítulo. A parte experimental e obtenção dos espectros de RMN tiveram a colaboração do Laboratório de Orgânica/IQ-UnB.

i) Extração do tanino hidrolisável

Segundo Sanchez (2007) e Galvez (1997), os taninos podem ser obtidos por extração aquosa. As vagens da Tara (sem as sementes) devem ser trituradas até a formação de um fino pó. Para 10g do pó para extração do tanino com água deionizada segue-se a proporção 1:10w/v, i.e. 100 mL de água. Faz-se uso de placa de aquecimento, banho-maria, sistema de refluxo e agitação constante com barra magnética, numa temperatura de 60 °C. Este material é mantido sob refluxo por 6 horas em um balão de fundo redondo de 250mL. O equipamento de extração é montado de acordo com a figura A.10.



Figura A.10 - Sistema de refluxo para extração de tanino e obtenção de ácido gálico.

Após as 6 horas de extração, filtram-se a mistura a vácuo através de celite (papel de filtro) a 60 °C. O filtrado é transferido para um novo balão de 250 mL a fim de prosseguir-se com as etapas subsequentes.

ii) Produção de ácido gálico do tanino extraído

Adaptando-se os trabalhos mencionados, a produção de ácido gálico pode ser realizada de acordo com as etapas descritas abaixo:

- a) De posse do filtrado do processo de extração por refluxo, realizou-se a hidrólise da solução de tanino adicionando-se lentamente uma solução de NaOH 48% (1:1,5 v/v → 1 mL de extrato para 1,5 mL de NaOH → x mL de extrato de tara para 1,5x mL de NaOH) durante 1h a 90°C;
- b) Ainda a 90°C, a solução foi neutralizada adicionando-se lentamente 11 mL de H₂SO₄ 60%. O balão foi submetido novamente ao banho e refluxo a 90°C, durante 1 hora;
- c) Após a etapa de neutralização, adicionou-se 3g de carvão ativado, para clareamento e remoção de contaminantes, durante 10 minutos continuando-se a agitação e temperatura a 90°C;
- d) O hidrolisado clarificado foi filtrado rapidamente à vácuo em filtro de porosidade adequada para evitar a passagem de resíduos de carvão ativado ao filtrado;
- e) Transferiu-se a solução filtrada para um béquer, isolando-o do contato com o ar e luz, e deixou-se durante 24h sob um temperatura de 4°C.
- f) Os cristais obtidos foram filtrados e recristalizados em água deionizada;

g) Após mais 24h de refrigeração, os cristais são filtrados e secados em estufa à 60°C até que sua massa não se altere mais.

Espera-se segundo Galvez (1997) um rendimento de 8,9kg de ácido gálico a partir de 11 kg de tara, já Sanchez (2007) obteve 11kg de ácido gálico a partir de 40Kg de pós de tara.

iii) Caracterização do ácido gálico obtido

Após a secagem dos cristais, estes são caracterizados com:

- Aspecto físico, que devem ser cristais brancos, branco-amarelados ou fulvos; (Oliveira *et al.*, 2006; Índice Merck)
- Ponto de fusão de ser entre 251 e 252 °C; usando aparelho marca Logen, modelo LS III plus. (De Almeida *et al.*, 2005).
- Ressonância Magnética Nuclear, disponível no Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília;
- Infravermelho, disponível no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

Estudo da Produção de Antioxidante Natural (Ácido Gálico)

Para a obtenção de ácido gálico realizou-se a extração e reações com o tanino hidrolisável das vagens da Tara (*Caesalpinia Spinosa*), representado no processo abaixo (Figura A.11).

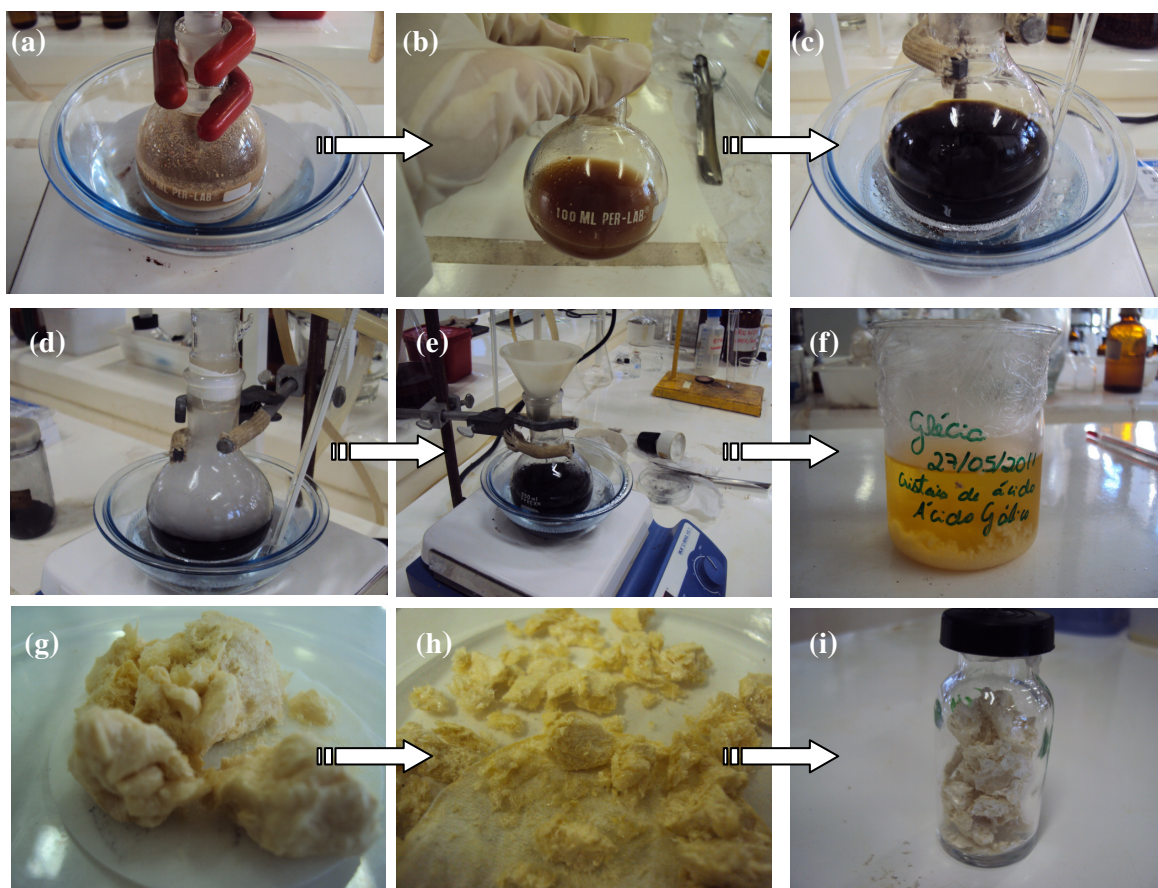


Figura A.11 - Obtenção de ácido gálico a partir de pó das vagens da planta Tara.

Cada imagem representa uma etapa desde a obtenção do tanino até a recristalização e obtenção do ácido gálico purificado. As etapas foram as seguintes:

- (a) A partir de 10 g de pó de Tara foi extraído, em 100 mL de água deionizada, o tanino hidrolisável. O balão ficou, sob agitação constante em um sistema de refluxo, durante 6 horas e temperatura de 60°C;
- (b) O extrato foi filtrado à vácuo através de celite (papel de filtro) a 60 °C. O filtrado foi transferido para um novo balão de 250 mL;
- (c) Após, realizou-se a hidrólise da solução de tanino adicionando-se lentamente uma solução de NaOH 48% (1:1,5 v/v → 1 mL de extrato para 1,5 mL de NaOH → x mL de extrato de tara para 1,5x mL de NaOH) e deixou-se a solução sob constante agitação durante 1h a 90°C.
- (d) Posteriormente, ainda a 90°C, a solução foi neutralizada adicionando-se lentamente de H₂SO₄ 60% (o volume necessário mais 10% em excesso). O balão foi submetido novamente ao banho, agitação e refluxo a 90°C, durante 1 hora;

- (e) Após a etapa de neutralização, adicionou-se 3g de carvão ativado, para clareamento e remoção de contaminantes, durante 10 minutos continuando-se a agitação e temperatura à 90°C;
- (f) O hidrolisado clarificado foi filtrado rapidamente à vácuo em filtro de microfibras de vidro Milipore 0,45µm de porosidade, de 47 mm de diâmetro. Em seguida, transferiu-se a solução filtrada para um béquer, isolando-o do contato com o ar e luz, e deixou-se durante 24h sob uma temperatura de 4°C;
- (g) Após as 24h, ainda a frio, os cristais foram filtrados;
- (h) Em seguida os cristais foram levados à estufa para secagem a 60°C. Quando a massa encontrava-se estável anotou-se o valor. A amostra obtida foi de $2,1858 \pm 0,0001$ g;
- (i) Em um béquer, adicionou-se água deionizada quente até que os cristais se solubilizassem. A solução foi colocada sob refrigeração durante 24h para a recristalização. Após filtrou-se novamente e os cristais foram levados a estufa a 60°C até que a massa se estabilizasse.

O rendimento final foi de $1,6437 \pm 0,0001$ g, isto é, segundo Sanchez (2007) o rendimento desta reação foi de 59,77%. Como a metodologia aplicada foi basicamente a técnica utilizada por Sanchez, os resultados foram satisfatórios.

Supõe-se que as perdas ocorridas estejam ligadas aos procedimentos de extração dos taninos, em que o sistema de extração foi simplificado para esta tese, a filtração não foi eficiente e a recristalização não foi completa.

- Caracterização do ácido gálico obtido:

Após a obtenção da massa dos cristais e armazenamento, estes foram caracterizados com:

- Aparência física: Apresentaram a aparência branco-amarelados como descrito na literatura e formato de agulhas (Figura A.12). (Oliveira *et al.*, 2006; Índice Merck)

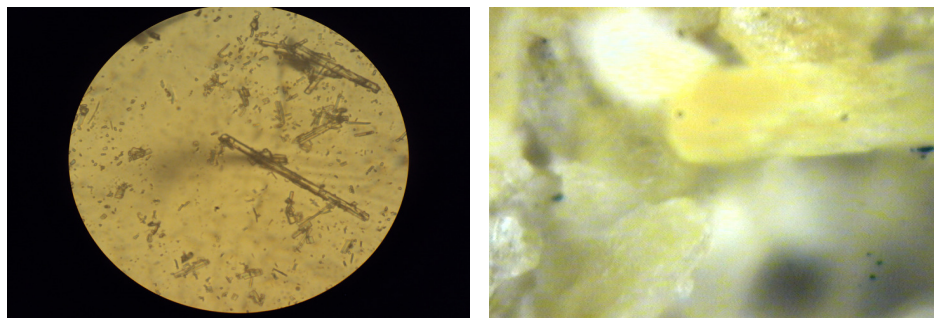


Figura A.12 - Imagens dos cristais obtidos de Ácido Gálico em forma de agulhas. Respectivamente com aumento de 100 e 1000 x utilizando microscópio ótico.

- Ponto de fusão: O ponto de fusão obtido foi de $253,0 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$, indicando um grau de pureza satisfatório. (De Almeida et al., 2005)
- Ressonância Magnética Nuclear (RMN-H e RMN-C):
Os espectros RMN-H e RMN-C foram adquiridos no I.Q. da UnB. Nas Figuras A.13 e A.14 são apresentados respectivamente estes espectros.

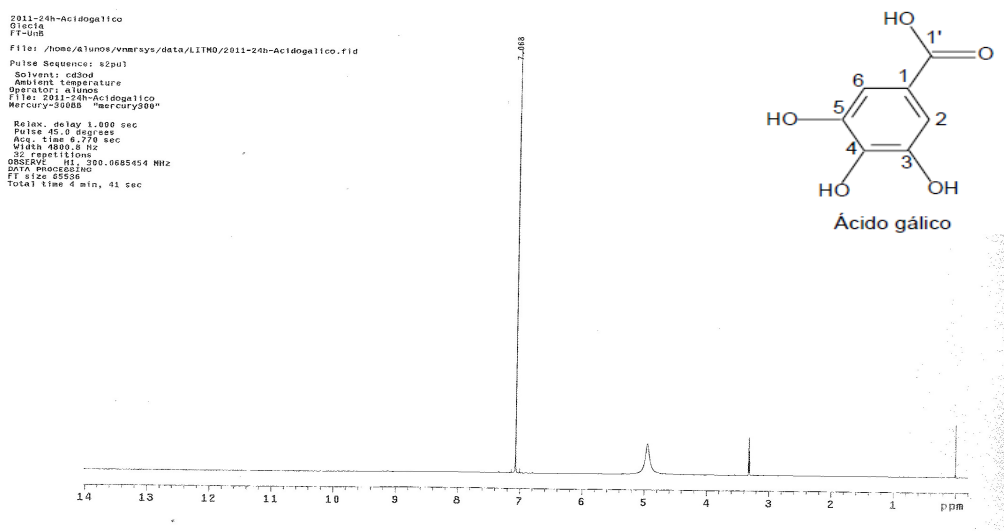


Figura A.13 - Espectro RMN-H da amostra de ácido gálico obtida no laboratório.

```

2011-24c-AcidoGalico
Glacica
FT-008
File: /home/alunos/vnmsys/data/LITNO/2011-24c-AcidoGalico.fid
Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: cd3od
Ambient temperature
Despolar: alunos
File: 2011-24c-AcidoGalico
Mercury-300BB "mercury300"
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.294 sec
Width 18115.9 Hz
2718 repetitions
OBSERVE C13, 75.4522049 MHz
DECUPLE H1, 300.4703099 MHz
Low power 10 dB atten.
CONTINUOUSLY ON
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 3.0 Hz
SI size 83528
Total time 5 hr, 19 min, 47 sec

```

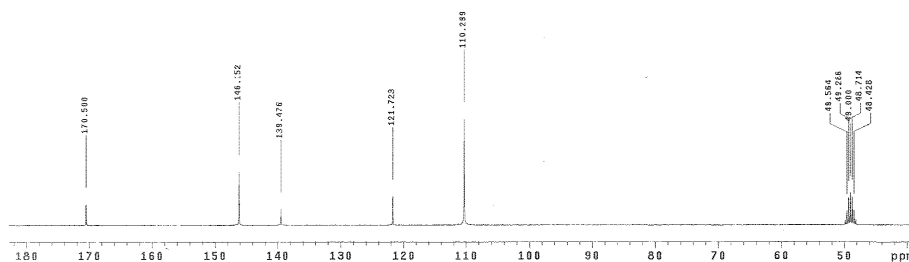
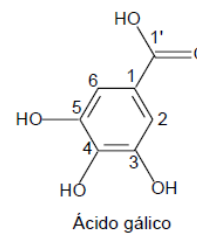


Figura A.14 - Espectro RMN-C da amostra de ácido gálico obtida no laboratório.

O espectro de RMN ^1H do ácido gálico mostrou um intenso singlete em 7,07 ppm, que é atribuído aos dois hidrogênios equivalentes (H-2 e H-6) do anel aromático.

No espectro de RMN ^{13}C foram observados: um sinal em 110,29 relativo aos carbonos equivalentes C-2 e C-6; outro sinal em 146,2 referente aos outros dois carbonos equivalentes: C-3 e C-5; um sinal em 138,5 equivalente ao C-4, um sinal em 121,73 referente ao C-1, e finalmente um sinal em 170,5 característico de carbono carbonílico.

- Espectrofotômetro de Infravermelho Médio (FTIR):

A caracterização foi realizada utilizando-se um Espectrofotômetro de Infravermelho FT-IR Magna 560 – Nicolet com uma célula de refletância difusa DRIFT (acessório para análise de amostras sólidas) na região do infravermelho médio, de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, localizado no laboratório do IQ-USP. Veja Figura A.15.

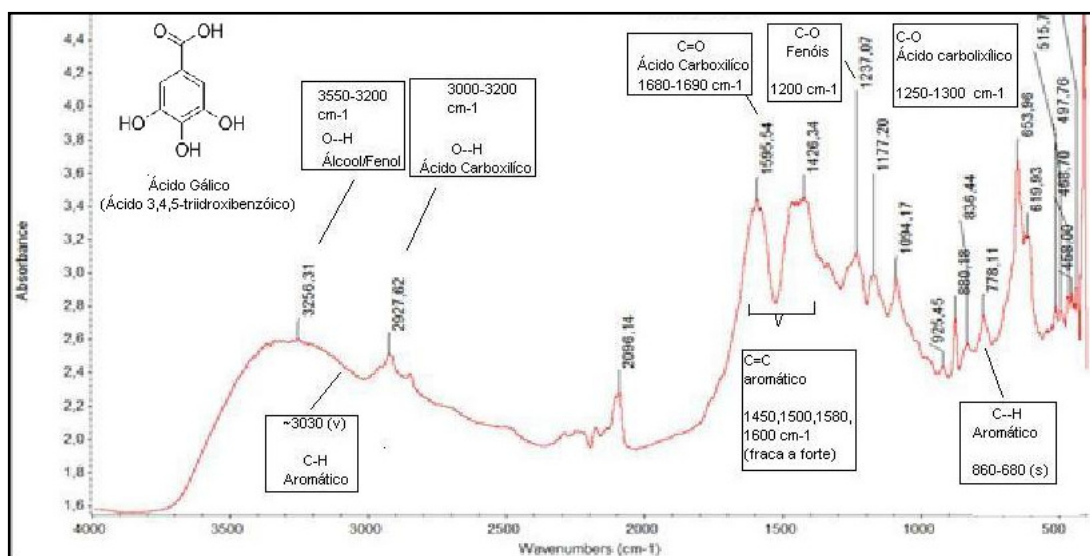


Figura A.15 - Espectro de Infravermelho (FTIR) da amostra sintetizada de ácido gálico.

O espectro de infravermelho da amostra demonstra que o experimento de síntese de ácido gálico atingiu o objetivo proposto, apesar do baixo rendimento de obtenção da substância com maior pureza, por exemplo, na evidência do pico do C=O carboxílico formado em $1595,54 \text{ cm}^{-1}$, dos picos de O-H carboxílico e aromáticos, respectivamente em $2927,62 \text{ cm}^{-1}$ e $3256,31 \text{ cm}^{-1}$, entre outros. Os picos foram identificados para uma melhor compreensão do espectro obtido da amostra sintetizada.

APÊNDICE G -TESTES MICROBIOLÓGICOS

Os procedimentos de análises microbiológicas em biodiesel seguiram de acordo com a norma ASTM para Líquidos Combustíveis, especificamente a norma ASTM D6974-4 (*Standard Practice for Enumeration of Viable Bacteria and Fungi Liquid Fuels - Filtration and culture Procedures*). Os testes microbiológicos foram realizados no Laboratório de Segurança Ambiental (LABSAM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UnB.

O experimento consistiu em avaliar a possível presença de micro-organismos no óleo diesel e biodiesel disponíveis para aos testes. Para isso, foram preparadas misturas padrões com o biodiesel produzido na Microusina de Biodiesel: B0 (Óleo diesel puro), B5, B20, B50 e B100, todas sem a presença de aditivos, para verificação das características microbiológicas do biodiesel e suas misturas.

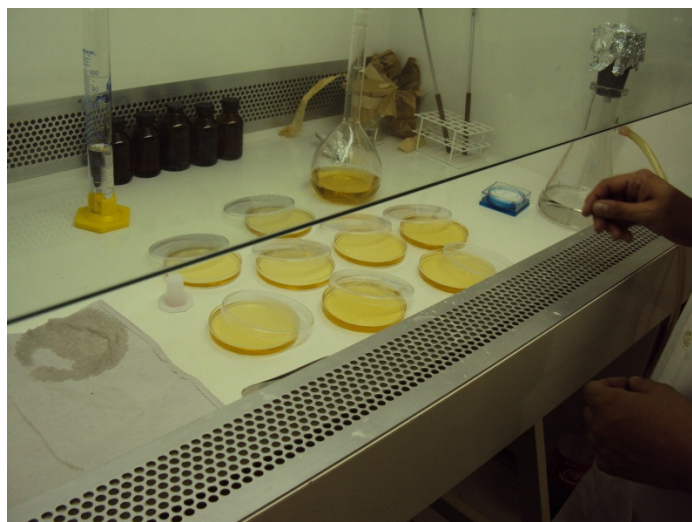


Figura A.16 - Bancada para Testes Microbiológicos localizado no LABSAM/UnB.

Antes da preparação das placas e soluções procedeu-se a esterilização do ambiente em que a capela também foi irradiada por luz ultravioleta durante 20 minutos. A vidraria foi mantida em estufa (forno de Pasteur) durante 2 horas a 160°C. Quando levadas de um ponto a outro se tampou com papel alumínio. A água e soluções foram esterilizadas em autoclave segundo a norma seguida, e ao manual de preparação do meio de cultura (TSA) disponível em seu rótulo.

Durante a etapa de filtração das amostras com o filtro de porosidade 0,47 μm , observou-se que quanto maior a quantidade de biodiesel na amostra maior o tempo de filtração, principalmente na lavagem do filtro com a água deionizada e a solução Ringer (descrita na norma ASTM). Isto aconteceu possivelmente pelo entupimento dos poros com a borra formada na autoxidação do biodiesel, em que quanto maior a concentração de biodiesel, mais partículas presentes.

Após cada filtração o respectivo filtro foi depositado na placa, com a face contendo o filtrado em contato com o meio de cultura Ágar Triptona de Soja (TSA), o qual foi doado pelas Indústrias Miracema. As placas foram levadas à estufa bacteriológica para incubação, numa temperatura controlada de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, como descrito na norma.

Para visualização das placas e contagem das colônias utilizou-se o equipamento contador de colônias CT 600 Plus, marca Phoenix. Para a visualização de amostras de colônias foi

utilizado um microscópio ótico. Com o uso destes equipamentos e de aparelhos fotográficos, obtiveram-se os resultados dispostos abaixo.

- Placas com meio de cultura TSA após 3 dias de incubação:

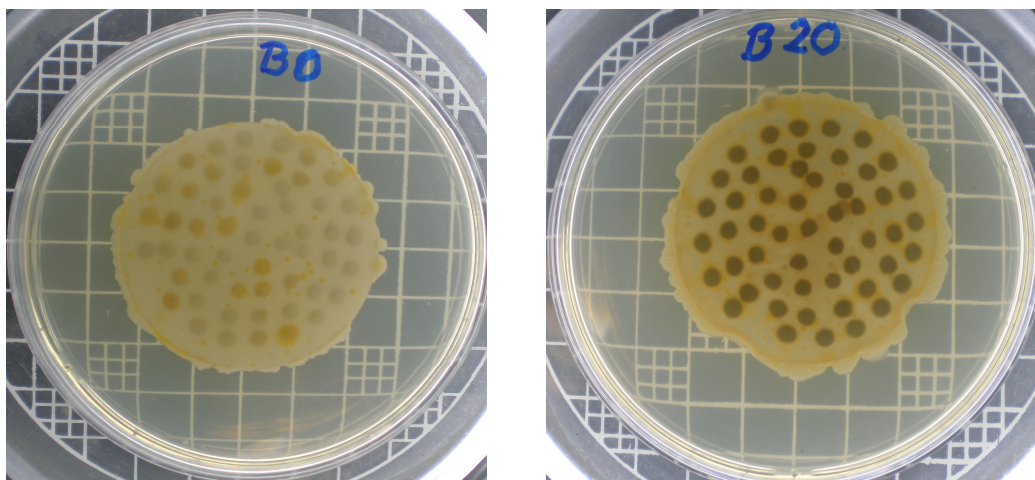


Figura A.17 - Placas Microbiológicas de amostras B0 e B20, após três dias de incubação em TSA.

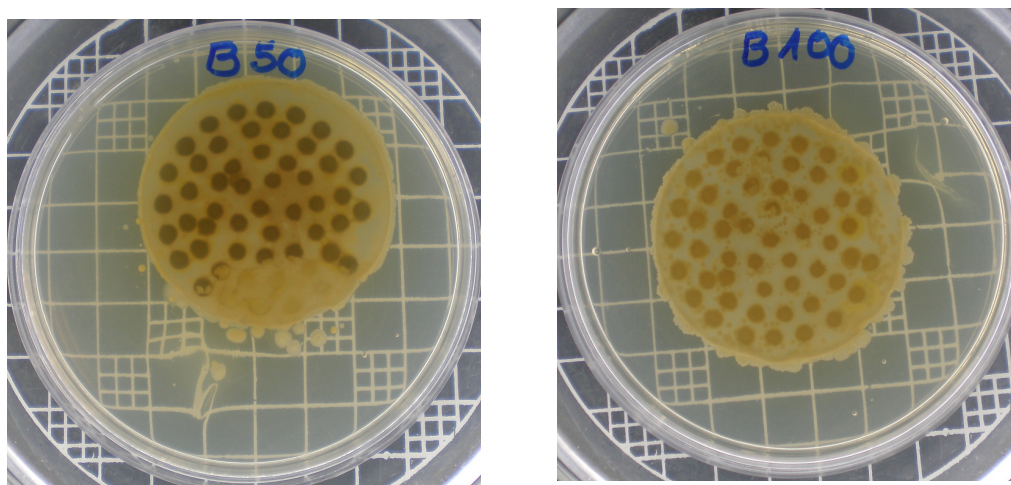


Figura A.18 - Placas Microbiológicas de amostras B50 e B100, após três dias de incubação em TSA.

Observam-se nas figuras A.17 e A.18 que todas as placas tiveram a presença de microrganismos. As possibilidades de contaminação durante os procedimentos foram mínimas, devido às técnicas de esterilização aplicadas. Conclui-se que, provavelmente, o óleo diesel já continha focos de contaminação. Duas foram as possibilidades:

- 1º) O reservatório-tubulação continham estes microrganismos;
- 2º) Houve contaminação no momento da coleta do óleo diesel.

No entanto, a amostra B100, isto é, que continha somente biodiesel, também demonstrou contaminação microbiana e aparentemente são os mesmos microrganismos encontrados no diesel (B0). Isto nos leva a supor que a contaminação ocorrida possivelmente foi do mesmo meio transmissor. Visualmente observou-se a presença de três tipos de microrganismos, de características muito similares aos micro-organismos comumente encontrados em combustíveis contaminados (Klofutar e Golob, 2007):

1. Colônias brancas: possivelmente uma bactéria gram-negativas chamada *Pseudomonas aeruginosa* encontrada frequentemente no solo;
2. Colônias amarelas: possivelmente uma espécie de fungo chamado *Candida tropicalis*. São leveduras ovais com cerca de 5 micrômetros cada; .
3. Colônia Negra com cílios brancos: possivelmente é um gênero de fungo chamado de *Cladosporium*, frequentemente encontrado em plantas e são levados pelo ar.

As características dos microrganismos e sua contagem foram detalhadas na tabela A.2 a seguir:

Tabela A.2 – Características dos microrganismos em amostras de diesel e misturas diesel-biodiesel de óleo de fritura após 3 dias de incubação.

B0						
Cor	Tamanho (mm)	Quantidade	Forma	Elevação	Bordos	Estrutura
Amarela Brilhante (úmida)	1 (pequena)	40	Circular	convexa	Liso	Lisa
Branca; membranosa; opaca; leitosa.	3 (média)	17	Irregular	Convexa	Ondulados; lobados.	Rugosa
B20						
Amarela Brilhante (úmida)	1 (pequena)	65	Circular	convexa	Liso	Lisa
Branca; membranosa; opaca; leitosa.	*		Irregular	Convexa	Ondulados; lobados.	Rugosa
Com centro escuro e pelugem branca na superfície	5,915 mm	1	Circular	convexa		
B50						
Amarela Brilhante (úmida)	1 (pequena)	74	Circular	convexa	Liso	Lisa
Branca; membranosa; opaca; leitosa.	*	*	Irregular	Convexa	Ondulados; lobados.	Rugosa
B100						
Amarela Brilhante (úmida)	1 (pequena)	192	Circular	convexa	Liso	Lisa
Branca; membranosa; opaca; leitosa.	*	*	Irregular	Convexa	Ondulados; lobados.	Rugosa

*Contagem não realizada pela distribuição ter-se apresentado muito densa e irregular.

De acordo com a contagem e figuras A.17 e A.18 apresentadas, observou-se que quanto maior a quantidade de biodiesel presente na amostra, maior foi a quantidade de colônias presentes, de ambos os tipos de microrganismos observados. Em geral, a ordem de quantidade de colônias foi : B0 < B20 < B50 < B100.

Considerando o trabalho de Klofutar e Golob (2007) supõe-se que a contaminação apresentada está intimamente relacionada a micro-organismos presentes em reservatórios

de petróleo, neste caso levado pelo óleo diesel, e à contaminação por solo e/ou pelo ar, possivelmente encontrados nos reservatórios de armazenamento e/ou transporte. Tais resultados demonstram a necessidade de incrementar-se um aditivo biocida a fim de eliminar ou diminuir estes possíveis contaminantes, os quais, dentre várias desvantagens, geram resíduos que entopem filtros e bicos injetores além de produzirem água e substâncias ácidas que prejudicam a qualidade do combustível e contribuem na corrosão de reservatórios e peças do motor. Os aditivos biocida avaliados, em testes sinérgicos, foram descritos no item 4.2.3 desta pesquisa.

APÊNDICE H–Análise da Compatibilidade entre Biocida e Mistura Biodiesel-Óleo Diesel, e da Degradação das Amostras por Contaminação com Água.

Além dos teores de água máximos permitidos pela ANP (Max. 500 ppm), tanto para o óleo diesel, quanto para o biodiesel, um maior teor de água pode ser proveniente pelas adulterações nos tanques de armazenamento do óleo diesel ou durante o transporte facilitando a degradação do biocombustível nas misturas com o óleo diesel.

Em consequência disto, o crescimento microbiano nas misturas do biodiesel-óleo diesel pode gerar problemas operacionais, modificando a qualidade do biocombustível, bloqueando filtros e canalizações, e até mesmo a corrosão dos tanques de metal (Suarez *et al.*, 2009) devido à formação de ácidos orgânicos e outros subprodutos.

Atentos a esta problemática a degradação do biodiesel, por influências da presença de água, desperta um grande interesse aos fabricantes, distribuidores, consumidores e pesquisadores, por ainda existirem poucos estudos a respeito.

As amostras utilizadas para os ensaios correspondem ao biodiesel produzido a partir de óleo de fritura do restaurante da Universidade de São Paulo-USP. Inicialmente, os biocidas Liocide D, Schulke e Nanobiocida foram testados, para verificação da compatibilidade com o biodiesel e misturas óleo diesel-biodiesel e também na presença dos outros aditivos (Antioxidante e PPD), todos com adição de 1% de água da torneira (figura A.19).

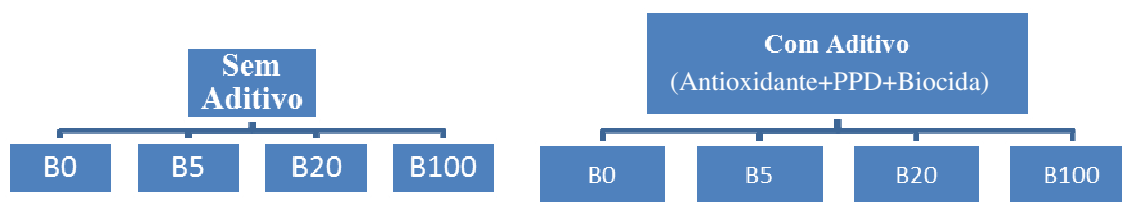


Figura A.19 - Esquema de distribuição de amostras de biodiesel, com e sem aditivo, e suas respectivas misturas, para cada biocida avaliado.

A concentração de cada aditivo adicionado foi de 100 ppm (quantidade estabelecida por testes de estabilidade oxidativa, PP, CP e documentação específica do aditivo) . Estas misturas foram armazenadas na ausência de luz por uma semana; em seguida. Observou-se incompatibilidade do nanobiocida, pela possível formação de cloretos metálicos, e visualmente as demais amostras obtiveram resultados satisfatórios (Figura A.20).

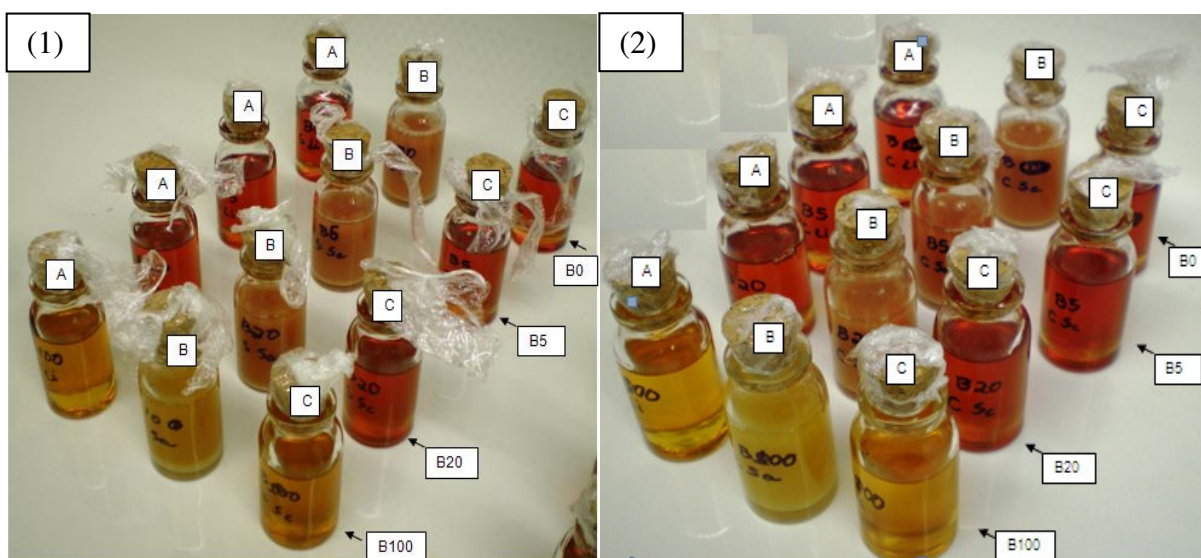


Figura A.20 - Amostras de misturas B0, B5, B20 e B100. (1) sem adição de biocida e (2) com adição de biocida. (a) *Liocide D*; (b) *Solticide* - Nanobiocida e (c) *Schulke*.

Após, borbulhou-se um fluxo lento de ar por 10 minutos a fim de acelerar a biodegradação nas amostras contendo *Liocide D*, pela avaliação visual anterior ter sido satisfatória. Durante este procedimento foi possível observar o efeito sinérgico do biocida com os outros aditivos, principalmente a sua eficiência em evitar a degradação de biodiesel na presença da água.

Neste trabalho foi utilizada uma técnica que permitiu identificar e quantificar os compostos orgânicos de baixo peso molecular (PM) formados a partir da degradação do biodiesel adulterado com água, na presença e ausência dos aditivos: antioxidante, PPD e biocida.

Com a colaboração do I.Q. da USP foi utilizada um equipamento baseada na técnica de Electroforese Capilar (EC) com detecção condutométrica sem contato (CE-C⁴D) construído no laboratório do IQ-USP (Fracassi da Silva e do Lago, 1998) para detectar tais compostos orgânicos gerados (Silva *et al.*, 2009).

Usando esta técnica para a separação dos ânions utilizou-se 30 mmol L⁻¹ MES¹/30 mmol L⁻¹ Histidina, 0,2mmol L⁻¹ CTAB² (, pH 6. Capilar de 70 cm x 75 µm d.i. As amostras foram preparadas a partir da extração líquido-líquido dos ácidos presentes no biodiesel com solução aquosa contendo 150 µmol L⁻¹ lactato (Padrão interno). As massas de amostra utilizadas variaram de 200 – 880mg.

Apresentam-se nas Figuras A.21 e A.22 os eletroferogramas das amostras B100 com e sem aditivos (antioxidante e PPD). A autoxidação e a presença de água aceleraram a formação de produtos de baixo PM derivados dos ácidos orgânicos, tais como formiatos, acetatos, propianatos, entre outros.

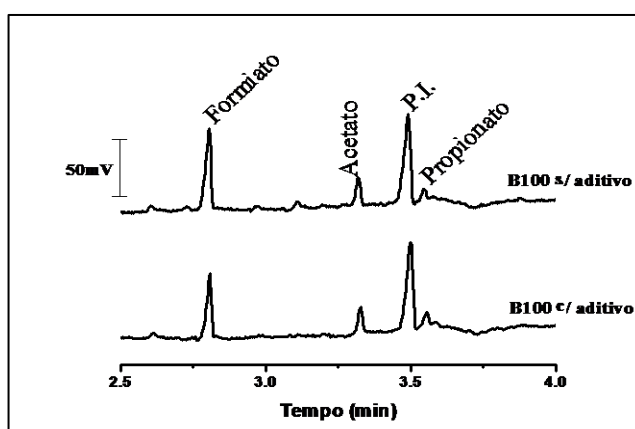


Figura A.21 - Eletroferogramas para separação dos ácidos orgânicos de baixo PM formados na amostra de Biodiesel, com indicação dos ácidos formados. P.I. = Padrão Interno.

¹ MES = ácido 2-N-morfolinoetanossulfônico.

² CTBA = brometo de N-cetil N-N-N trimetilamônio.

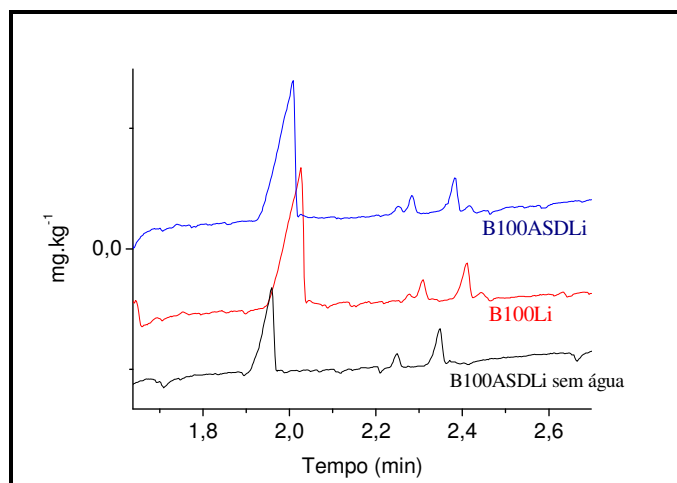


Figura A.22 - Eletroferograma para separação dos ácidos orgânicos de baixo PM formados na amostra de B100. Onde B100ASDLi= B100 com antioxidante (AS), PPD (D), biocida (Li) e 1% de água; B100Li sem água = B100 com biocida e 1% de água; B100ASDLi= B100 com antioxidante, PPD (D) e biocida sem a presença de água.

Observou-se que a partir da concentração de formiato, a formação de ácido fórmico na autoxidação do biodiesel foi 25% maior na amostra B100Li, em relação às duas outras amostras. Resumidamente, a ordem de produção de ácido fórmico foi: B100Li > B100ASDLi > B100ASDLi sem água. Levando a conclusão que a presença de aditivos, principalmente o antioxidante, diminuíram as reações de autoxidação. Admitiu-se também que a presença de água facilitou a degradação do biodiesel pelas reações de oxidação, mesmo com a presença de antioxidante.

A Tabela A.13 mostra os resultados obtidos pela mesma técnica para todas as amostras analisadas nesta pesquisa.

Tabela A.3 - Concentrações dos derivados de ácidos orgânicos obtidos das amostras analisadas de biodiesel e suas misturas.

	Formiato (mg.kg-1)	Acetato (mg.kg-1)	Propionato (mg.kg-1)
B0	<LQ	<LQ	<LQ
B5	0,07	0,09	<LQ
B5Li	0,25	-	-
B5ASD	<LQ	<LQ	<LQ
B20	1,93	0,97	0,34
B20Li	1,32	-	-
B20 ASD	1,63	1,14	0,31
B20 ASD Li	2,31	-	-
B100	7,92	3,62	2,58
B100Li	6,52	-	-
B100 ASD	5,83	3,51	2,58
B100 ASD Li	6,81	-	-
B100 ASD Li (sem água)*	2,67	-	-

*Amostra que não contém 1% de água, todas as demais possuem; AS= Antioxidante Sintético; D =PPD; Li = Biocida *Liocide D*; LQ=Limite Quantificável.

Puderam-se verificar, no gráfico seguinte (Figura A.23), as tendências de formação de ácidos orgânicos pelas reações de oxidação e influência da água presente.

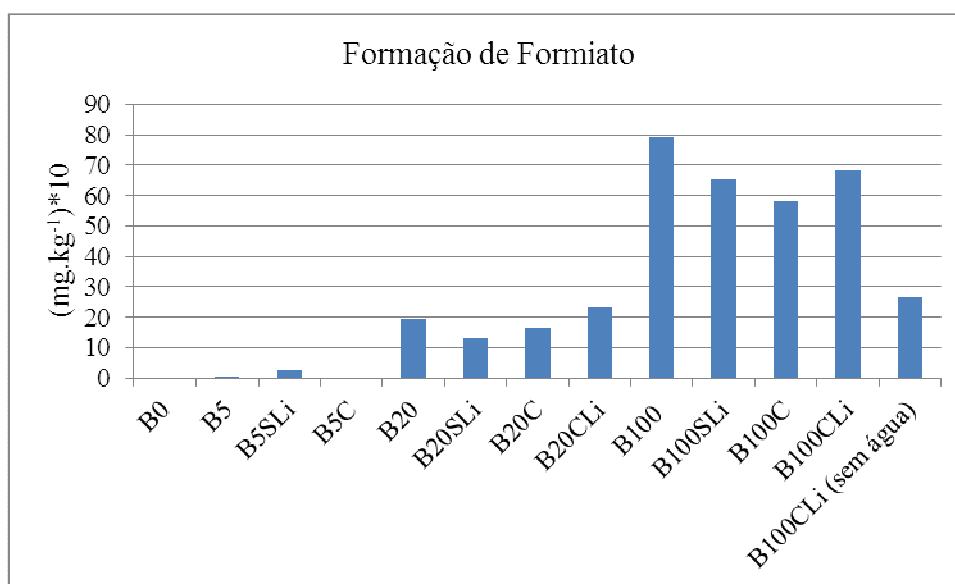


Figura A.23 – Concentrações de Formiato a partir do orgânico derivado (ácido fórmico) em amostras de diesel, biodiesel e misturas, com e sem aditivos, com e sem presença de 1% de água.

Verificou-se que quanto menor for o teor do biodiesel nas misturas, menor foi a quantidade de ácido fórmico produzido. Observa-se também que a presença do biocida *Liocide D* diminuiu a formação deste ácido nas amostras B20, B100Li e com melhores resultados quando não há água presente, no caso da amostra B100ASDLi (sem água). Isto pode ter ocorrido, pois as proliferações de micro-organismos acontecem na interface água-combustível (Klofutar e Golob, 2007).

É interessante notar que os aditivos (antioxidante e PPD) diminuíram eficazmente a degradação da amostra, mesmo com a presença de água. Já a amostra B5 teve uma menor formação de ácido fórmico do que a amostra B5Li. Possivelmente pela falta dos aditivos, em especial o antioxidante, mas a presença do biocida causou um leve aumento, isto indica que a estrutura química do *Liocide D* (baseado em oxazolidinas específicas) está contribuindo em aproximadamente $0,68 \text{ mg.kg}^{-1}$ na formação do formiato, pela presença de água, quando observados as variações de concentrações nas amostras de B20ASDLi e B20ASD.

Dessa forma, recomenda-se o aumento da concentração de antioxidante, se as amostras forem suscetíveis à tamanha contaminação por água, visto que a presença de 1% de água aumentou em 255% a formação do ácido fórmico no caso da amostra de biodiesel puro contendo os aditivos propostos (antioxidante, PPD e biocida).

APÊNDICE I – Especificação do Biodiesel – Resolução ANP N° 07/2008

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, max.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

- b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

APÊNDICE J – Estudos Preliminares Do Desempenho E Emissões De Gases De Motores De Ciclo Diesel Com O Uso De Sistema De Injeção Com Bomba Mecânica

A fim de se investigar resultados preliminares da influência da adição de biodiesel ao óleo diesel, bem como, dos aditivos avaliados, no desempenho e emissões de escape, montou-se uma bancada de testes no Laboratório de Combustão do LEA (Laboratório de Energia e Ambiente), localizado no Laboratório de Termociência E Metrologia Dinâmica – LTMD/UnB. As amostras foram produzidas foram duas: uma na Microusina de biodiesel/FGA/UnB a partir de óleo de soja refinado, e outra na USP a partir de óleo de Fritura.

A bancada foi montada com o objetivo de obterem-se dados sobre potência, emissões de gases e vazão de combustível. A figura A.23 mostra detalhadamente como cada equipamento foi disposto na estrutura de testes.

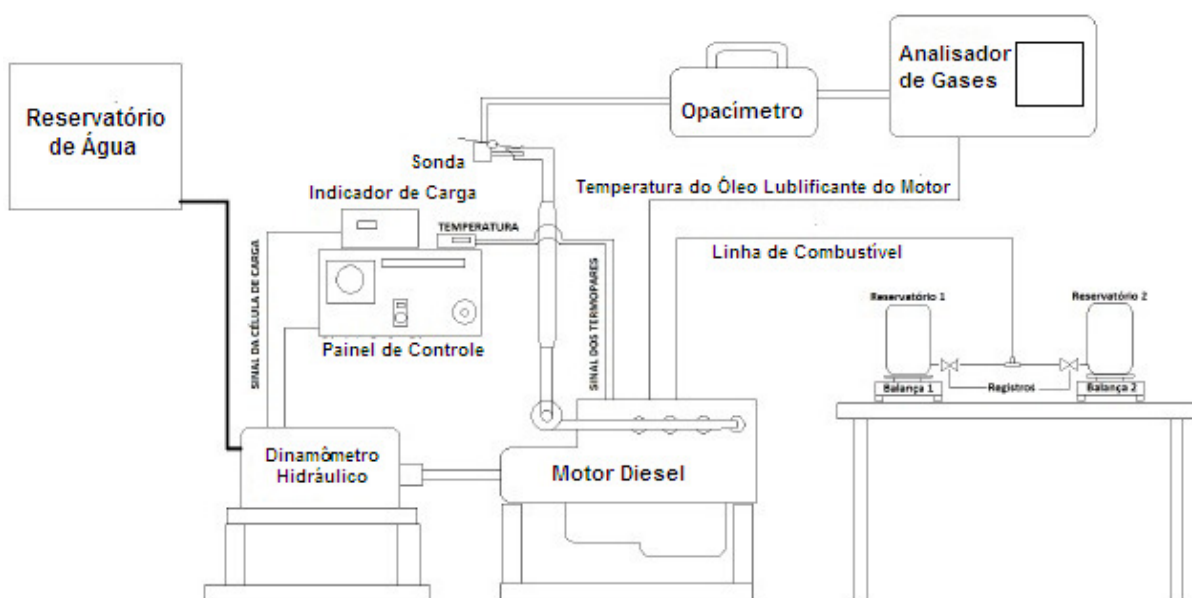


Figura A.23 - Esquema da bancada experimental de testes de motor. (Carvalho e Martins, 2011 modificado)

J.1 - CARACTERÍSTICAS DO MOTOR UTILIZADO

O motor utilizado na preparação da bancada de testes foi um motor da marca Massey Perkins S.A., tipo Q20B4.236 Diesel, o qual possuía as seguintes características (Carvalho e Martins, 2011):

- Ciclo: 4 Tempos;
- Diâmetro: 0,09843 m;
- Curso: 0,127 m;
- Número de cilindros: 4;
- Disposição dos cilindros: 4;
- Sequencia de Ignição: 1-3-4-2;
- Volume deslocado do motor: 3870 cm³;
- Razão de compressão: 16:1;
- Sistema de arrefecimento - Líquido (água sem aditivos);
- Temperatura máxima na saída da água 80 °C;
- Bomba mecânica
- Sobrealimentador, turbo compressor com A/R do caracol frio de 0,42 e A/R do caracol quente de 0,63, Fabricante: Garret.

A alimentação de combustível do motor foi composta por dois reservatórios de 5 litros cada (Figura A.23), um para cada amostra de combustível a ser testado. Ambos localizados sobre balanças de precisão, para verificação do consumo de combustível durante os testes. O sistema possuía registros de esfera para controle da saída do combustível.

Em relação ao sincronismo de válvulas, os ângulos de abertura e fechamento em relação aos pontos mortos, foram os seguintes (Carvalho e Martins, 2011):

- Abertura da válvula de admissão referencia PMS: -13°;
- Fechamento da válvula de admissão referencia PMI: 43°;
- Abertura da válvula de descarga referencia PMI: -46°;
- Fechamento da válvula de descarga referencia PMS: 10°.

O sistema de escapamento foi um sistema original do motor, tipo 4 em 1. A tubulação possuía 1,8 metros de comprimento e 2,5 polegadas de diâmetro sem silenciador, joelhos ou estrangulamentos, com a conexão de saída da turbina obtida por meio de uma *mufla* flexível.

O fluido de lubrificação encontrava-se em um sistema de lubrificação original onde o fluido sobe sob a ação de uma bomba de óleo e desce sob a ação da gravidade. O

reservatório deste lubrificante localizava-se na parte inferior do motor, com circulação por bomba em separado do combustível.

O sistema de arrefecimento do motor consistiu de um radiador montado fora do compartimento do motor. A fim de se facilitar a manutenção da temperatura, instalou-se uma ventoinha com acionamento por temperatura limite através de um sensor tipo cebolão normalmente aberto. Por fim, o radiador foi ligado ao motor por duas mangueiras, uma de envio e outra de retorno (Carvalho e Martins, 2011).

Antes da realização dos experimentos, procederam-se as seguintes tarefas:

- Substituição dos filtros de combustível (Figura 4.6);
- Conferência do aperto de todas as abraçadeiras da mangueira de admissão, do suspiro de óleo e do sistema de combustível;
- Verificação da vedação do coletor de admissão;
- Verificação do aperto dos parafusos do sistema de escape a fim de evitar vazamentos dos gases;
- Verificação do nível de óleo lubrificante do motor, pois o óleo e o filtro de óleo são novos;
- Limpeza dos termopares do sistema de arrefecimento;
- Substituição dos selos de metal do bloco do motor que apresentavam vazamento de água do sistema de arrefecimento.

Inicialmente, foram realizados testes com o motor usando-se óleo diesel comercial (B5) a fim de verificar se a manutenção do equipamento foi suficiente para o seu bom funcionamento. Posteriormente, para os testes com biodiesel e misturas diesel-biodiesel, substituiu-se o combustível dos filtros de combustível (Figura A.24), para evitar contaminação nos ensaios.

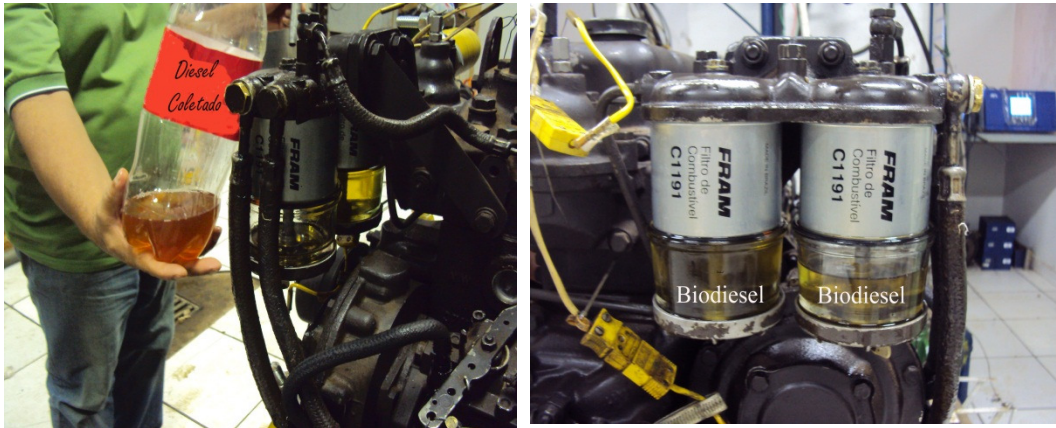


Figura A.24 - Substituição de combustível dos filtros do motor.

J.2 - SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de aquisição de dados utilizado nos testes de motor compunha-se de um analisador de gases, um computador e um dinamômetro estacionário hidráulico ligado a um painel de controle.

a) Dinamômetro Hidráulico

Utilizaram-se um dinamômetro hidráulico como mostrado na Figura A.23, de marca SCHENCK, modelo D210-1e (210 kW, 600 N.m, 10000 rpm), conjuntamente com:

- 1 bureta calibrada para determinação do volume de combustível consumido;
- 1 indicador de carga em kp (quiloponde), em que: 1 N (Newton) = 0,1020 kp;
- Indicadores analógicos de temperatura para controle da temperatura de entrada e saída da água de arrefecimento do motor;
- 1 Balança para indicação do torque disponível no eixo carga.

Antes de sua utilização, o dinamômetro foi passado por um procedimento de manutenção em que, dentre as várias atividades, realizaram-se a limpeza e lubrificação dos mancais da aleta de restrição na saída de água do dinamômetro.

b) Analisador de Gases

Para a medição dos gases originados pela reação de combustão foram utilizados dois analisadores de gases. Inicialmente usou-se um analisador de gases e de opacidade para motores ciclo otto e diesel da marca Napro-PCMultigás e outra da marca AVL, modelo

DiCom 4000 (Figura A.25), ambos baseados no método de medição de infravermelho não dispersivo (NDIR).

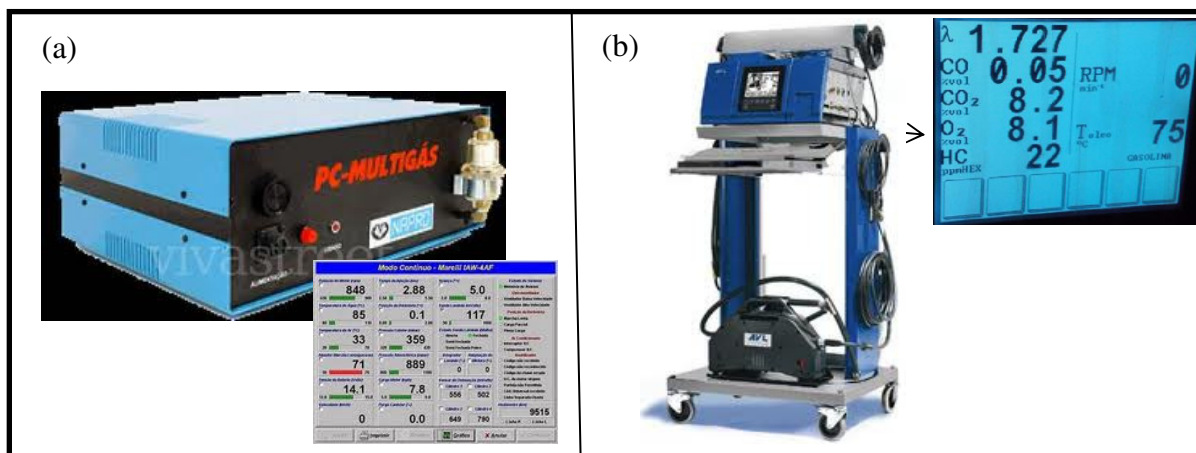


Figura A.25 - Analisadores de Gases: (a) Marca Napro-PCMultigás e (b) AVL Modelo *DiCom 4000* e Opacímetro Panambra.

Com o analisador e o opacímetro é possível obter dados de emissões de gases como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), Hidrocarbonetos (HC), CO corrigido e Oxigênio (O₂), e Óxidos de nitrogênio (NO_x), além da opacidade, da temperatura do óleo do motor e do valor de lambda. O analisador da AVL possui uma entrada para adição de um medidor de NO_x.

O equipamento da AVL possui uma tela de cristal líquido e a opção de imprimir os resultados encontrados com a impressora integrada. Devido a problemas com o opacímetro não foi possível medir a opacidade do motor.

J.3 - METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DOS DADOS

Para a obtenção dos dados de consumo do combustível, emissões de gases e consequentemente do desempenho do motor, procedeu-se de acordo com os itens que se seguem.

a) Ensaio no Dinamômetro Hidráulico

Para de determinar a eficiência do biodiesel pode-se medir a perda de potência do motor com a substituição por este combustível, verificando-se a redução no torque do motor medido através do dinamômetro e comparando esses resultados com os obtidos com o combustível padrão (diesel comercial B5) (Carvalho e Martins, 2011).

Dessa forma, inicialmente levantou-se a curva de torque e potência do Óleo Diesel Comercial (B5) a fim de usá-lo como padrão comparativo aos demais testes. Os procedimentos realizados foram os seguintes:

1. Abastecimento do reservatório destinado ao diesel B5, posicionado sobre a balança de precisão;
2. Abertura do registro de alimentação para o motor, deixando o registro do outro reservatório na posição fechada;
3. Partida no motor para pré-aquecimento até a temperatura da água de arrefecimento alcançar 60 °C (Registro feito por um termopar, instalado no motor, e também por um sensor ligado ao analisador de gases, que obtinha valores de temperatura do óleo do motor);
4. Após a água atingir a temperatura de 60 °C foi completado o nível de combustível do reservatório;
5. Iniciou-se o teste, a plena carga, selecionando-se a rotação de 1200 rpm, tomando nota do valor da carga com o acelerador acionado totalmente, repetindo esse procedimento para as rotações de 1500, 2000, 2500 e 2800 rpm;
6. Para diminuir a incerteza das medições, o procedimento do item 5 foi repetido por quatro vezes, de onde se calculou a média do valor da carga e o desvio padrão para cada rotação de referência.

De posse dos dados de plena carga, fizeram-se os cálculos das cargas parciais, que no caso desse estudo é 75% do valor da plena carga. Utilizando os valores calculados para 75% da carga plena é possível colocar o motor em regime de funcionamento com a carga parcial de 75% realizando as medições de consumo de combustível e emissões de gases de escape para cada rotação (1200, 1500, 2000, 2500 e 2800 rpm) e, mais uma vez, deve-se repetir as medições por pelo menos 4 vezes, a fim de diminuir o desvio padrão da coleta.

Feito isso, têm-se os dados de referência para efeito de comparação com os resultados obtidos com os ensaios de biodiesel, os quais devem ser feitos seguindo os passos de 1 a 6, de preferência na sequência do ensaio com o óleo diesel comercial (B5) na tentativa de manter parâmetros como umidade relativa do ar e temperatura ambiente constantes.

Recomenda-se trocar os filtros de combustível antes do ensaio com biodiesel (Figura 4.6) e também se deve deixar o motor em funcionamento com o biodiesel por pelo menos 5 minutos a 2000 rpm para garantir que não há mais óleo diesel B5 na linha de combustível.

b) Medição da Vazão de Combustível

Para a medição da vazão mássica de combustível, foi feita uma bancada, Figura 4.5, que consiste em dois reservatórios, dispostos sobre balanças de precisão, ligados a uma união tipo “T” por uma linha de combustível até a bomba de transferência do motor (Carvalho e Martins, 2011).

Durante o experimento as massas iniciais e finais são medidas diretamente com um intervalo de tempo de trinta segundos, para cada rotação (1200, 1500, 2000, 2500, 2800 rpm), por pelo menos quatro vezes. Procedese assim, para que sejam as mesmas condições e de forma que o consumo de combustível seja o menor possível durante os experimentos.

Dessa maneira, as medições são coletadas na ordem crescente de rotações, isto é, para 2000, 2500, 2800 rpm. Quando anotada a massa final do combustível na balança o indivíduo controlador do motor começa a diminuir a rotação e os testes são realizados de forma decrescente em cada respectiva rotação: 2800, 2500, 2000, 1500 e 1200. Quando terminada as medidas em 1200 rpm retorna-se novamente a 1500 rpm e assim por diante. Para completar as 4 medidas, quando se chega a 2800 rpm, volta-se novamente às outras rotações de forma decrescente: 2500, 2000, 1500 e 1200. Terminada as anotações em 1200 rpm conclui-se a tomada de dados para o combustível avaliado.

Com os resultados obtidos durante o ensaio calculam-se as médias e os desvios padrões do consumo do combustível estudado, para cada rotação. O consumo específico de combustível por unidade de energia (g/kW.h), é adquirido dividindo-se a vazão mássica de combustível pela potência calculada para cada rotação, segundo as equações:

- Cálculo de Potência em cv (cavalo-vapor):

$$cv = (2 \pi P R N) / 4.500 == cv = (P R N) / 716,2 \quad (0.1)$$

Onde,

P (leitura da balança no braço do motor) = kg

R (comprimento do braço do motor) = metros

N (rotação do motor) = rpm

Obs.: A constante 4.500 é resultante da definição de cv, referente à potência necessária para elevar a altura de um metro, em um segundo, uma carga de 75 quilogramas, o que corresponde a $75 \times 60 = 4500$ para transformação em minuto.

Obs.: Lembrando que $1 \text{ cv} = 0,9863 \text{ HP} = 735,5 \text{ W}$.

- Cálculo do consumo específico do combustível (g/kW.h):

$$sfc = \frac{\dot{m}_f}{P} \quad (0.2)$$

Onde,

sfc = “specific fuel consumption” (g/kW.h)

(consumo específico de combustível);

\dot{m}_f = taxa de escoamento de massa por unidade de tempo por ciclo (g/h);

P = potência por ciclo (kW), neste caso transforma-se de cv.

c) Medição das Emissões de Gases de Escape do Motor

Para a medição dos gases das reações de combustão do motor, conectam-se as sondas do opacímetro e do analisador de gases (Figura 4.7) na extremidade de saída do escapamento, tomando o cuidado de limpar as mangueiras das sondas para retirar água condensada nos filtros e outros resíduos que se acumulam durante testes anteriores.

Ao se ligar o analisador de gases, deve-se aguardar o tempo padrão de inicialização do equipamento, em seguida seleciona-se a opção diesel e após realiza-se o teste de vedação da tubulação. Estando em conformidade, o analisador já começa a mostrar os dados coletados pelos sensores.

Assim como nos demais procedimentos anteriormente citados, a coleta dos dados é feita para cada rotação (1200, 1500, 2000, 2500, 2800 rpm), por pelo menos quatro vezes para assegurar a representatividade estatística dos resultados, determinando-se a média e o desvio padrão. Primeiramente foram realizados testes iniciais para verificação da

metodologia e posteriormente novos testes foram realizados com o uso de um analisador de gases diferente.

c1) Testes iniciais com o analisador da marca Napro-PCmultigás e biodiesel a partir de óleo de fritura:

As amostras utilizadas foram uma mistura B5 atualmente vigente de acordo a norma (ANP, 2010) e B100 contendo aditivos; como também Diesel (B0) e B100 sem aditivo; além de uma amostra comercialmente nomeada como B5 adquirida de um posto de venda de combustíveis. O biodiesel foi obtido a partir de óleo de fritura por rota metálica. Os pacotes de aditivos adicionados nas misturas continham: antioxidante (Py) e PPD (*Liovac 415*). Com estas amostras realizaram-se ensaios usando um motor diesel- Marca Perkin de 4 cilindros, em diferentes rotações de: 1500, 2000 e 2500 rpm; e diferentes cargas. Os gases avaliados foram: CO, CO₂, HC e NO_x. (Silva *et al.*, 2010).

c2) Testes com o analisador de gases da marca AVL Modelo DiCom 4000 Panambra e Biodiesel a partir de óleo de soja refinado:

Foram avaliadas duas amostras, Diesel Comercial (B5) e Biodiesel (B100). Os testes ocorreram na bancada com condições controladas, segundo a metodologia descrita anteriormente. O biodiesel foi produzido na Microusina de Biodiesel/FGA por rota metálica a partir de óleo de soja refinado.

J.4 - RESULTADOS PRELIMINARES DE DESEMPENHO E EMISSÕES DE GASES COM UM MOTOR DE CICLO DIESEL COM INJEÇÃO POR BOMBA MECÂNICA

Os resultados do consumo do combustível, emissões de gases e conseqüentemente do desempenho do motor, realizado segundo técnicas descritas anteriormente nesta pesquisa, e com amostras produzidas no Brasil, são mostrados nos itens que se seguem.

J.4.1 - ENSAIO NO DINAMÔMETRO HIDRÁULICO

Para que se obtivesse a eficiência do biodiesel mediu-se a perda de potência do motor com a substituição por este biocombustível, verificando-se a redução no torque do motor medido através do dinamômetro e comparando esses resultados com os obtidos com o combustível padrão (diesel comercial B5).

J.4.1 - Obtenção de torque à plena carga

A curva de torque máximo do B5 comercial foi obtida inicialmente e suas informações, para utilizá-la como padrões são apresentadas na Tabela A.4. O Torque foi obtido utilizando o valor 0,718 relacionado especificamente a este motor hidráulico.

Tabela A.4– Valores de Torque a Diversas Rotações para Diesel Comercial (B5)

Rotação do motor (rpm)	Carga (kP)				Torque (kgf.m)
	Plena *	75%**	50% **	25%**	Plena ***
1200	25,9	19,4	13,0	6,5	18,6
1500	30,3	22,7	15,2	7,6	21,8
2000	29,2	21,9	14,6	7,3	21,0
2500	24,2	18,2	12,1	6,1	17,4
2800	19,5	14,6	9,8	4,9	14,0

*Leitura do indicador de carga na bancada; **calculadas a partir da carga plena; ***Torque= 0,718xCarga plena.

Em seguida foi obtida a curva de torque máximo do Biodiesel puro (B100) e suas informações são apresentadas na Tabela A.5.

Tabela A.5 – Valores de Torque a Diversas Rotações para B100

Rotação do motor (rpm)	Carga (kP)				Torque (kgf.m)
	Plena *	75%**	50% **	25%**	Plena ***
1200	23,5	17,6	11,8	5,9	16,9
1500	26,5	19,9	13,3	6,6	19,0
2000	25,5	19,1	12,8	6,4	18,3
2500	21,5	16,1	10,8	5,4	15,4
2800	18,0	13,5	9,0	4,5	12,9

*Leitura do indicador de carga na bancada; **calculadas a partir da carga plena; ***Torque= 0,718xCarga plena.

Comparam-se na Figura A.26 os torques para o B5 comercial e o biocombustível produzido na Microusina de Biodiesel FGA/UnB. A diferença média entre eles foi maior quando o motor se encontrava a menores velocidades de rotações.

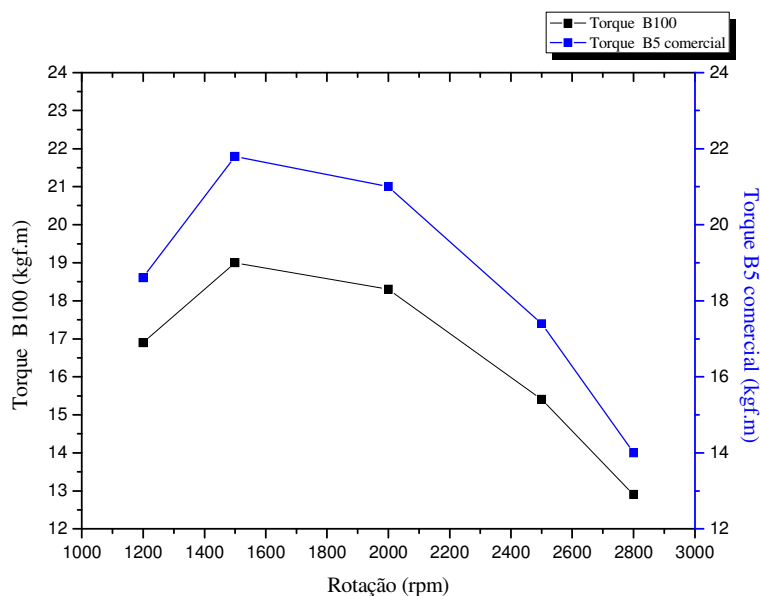


Figura A.26 - Gráfico do Torque de B5 comercial e B100 à plena carga.

J.4.2 - Potência a plena carga e a carga parcial (75%)

A potência foi calculada a plena carga, medindo-se a potência máxima gerada pelo motor. Também foi medida a potência do motor a 75% da carga para representar o funcionamento do motor em seu uso padrão.

A potência deve ser corrigida, segundo a norma NBR, para considerar a menor massa específica de oxidante em função da altitude de Brasília e seu valor foi estimado em 1,17. As Tabelas A.6 e A.7 apresentam as potências em cv (cavalo-vapor) e a potências corrigidas em kW e cv, utilizando amostras de B5 comercial e B100, para as diversas rotações.

Tabela A.6 – Potências Obtidas de B5 comercial a diversas rotações.

Rotação (rpm)	Potência (cv)	Potência Corrigida (cv)	Potência Corrigida (kW)	Potência (cv)	Potência Corrigida (cv)	Potência Corrigida (kW)
	Plena	Plena	Plena	75%	75%	75%
1200	31,1	36,4	26,7	23,3	27,3	20,1
1500	45,5	53,2	39,1	34,1	39,9	29,3
2000	58,4	68,3	50,3	43,8	51,2	37,7
2500	60,5	70,8	52,1	45,4	53,1	39,0
2800	54,6	63,9	47,0	41,0	47,9	35,2

Tabela A.7 – Potências Obtidas de B100 a diversas rotações

Rotação (rpm)	Potência (cv)	Potência Corrigida (cv)	Potência Corrigida (kW)	Potência (cv)	Potência Corrigida (cv)	Potência Corrigida (kW)
	Plena	Plena	Plena	75%	75%	75%
1200	28,2	33,0	24,3	21,2	24,7	18,2
1500	39,8	46,5	34,2	29,8	34,9	25,7
2000	51,0	59,7	43,9	38,3	44,8	32,9
2500	53,8	62,9	46,3	40,3	47,2	34,7
2800	50,4	59,0	43,4	37,8	44,2	32,5

As Potências Corrigidas estão plotadas no gráfico A.27 para comparação entre os dois combustíveis testados. Observa-se que a maior variação foi em 2000 rpm a plena carga tendo o B5 comercial atingido 12,72% a mais de potência que o B100.

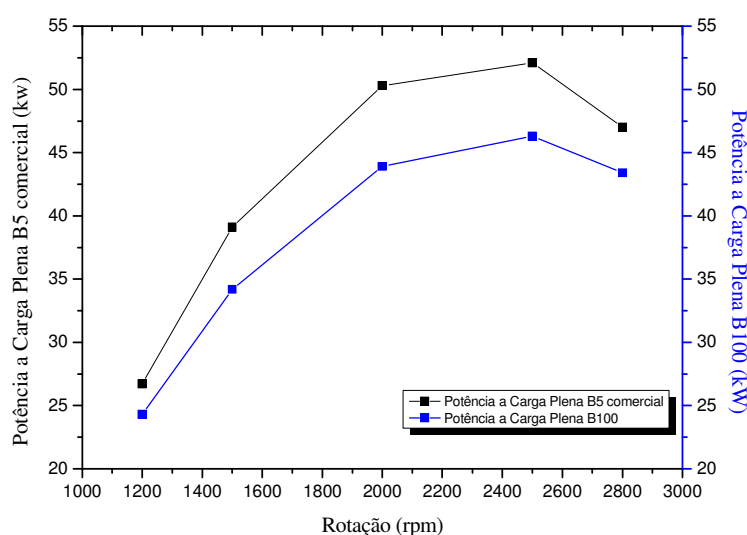


Figura A.27 - Gráfico das Potências Corrigidas de B5 comercial e B100 a plena carga, em diversas rotações.

As Potências Corrigidas a cargas parciais (75%) estão dispostas no gráfico A.28 para comparação entre o B5 comercial e o B100 avaliado. Observa-se que a maior variação

também foi em 2000 rpm tendo o B5 comercial atingido 12,73% a mais de potência que o B100.

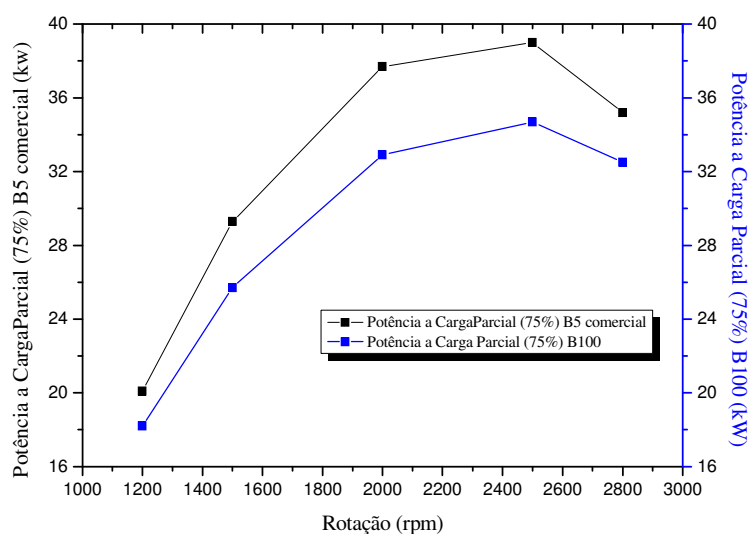


Figura A.28 - Gráfico das Potências Corrigidas de B5 comercial e B100 a cargas parciais, em diversas rotações.

J.4.3 - Consumo Específico de B5 comercial e B100

Foram obtidos quatro resultados de consumo durante cada rotação para o B5 comercial e o B100. Os resultados foram descritos nas Tabelas A.8 e A.9, e a comparação de consumo específico de cada combustível é apresentado na Figura A.27. Os valores são relacionados a carga parcial (75%) que propõe o funcionamento do motor mais próximo da realidade em veículos de ciclo diesel.

Tabela A.8 – Consumo de B5 comercial durante os ensaios a 75% de carga e em várias rotações.

Rotação (rpm)	Consumo		
	Média (kg/h)	Desvio Padrão (kg)	Específico (g/kWh)
1200	4,2	0,40	210,88
1500	6,5	0,37	219,89
2000	9,1	0,45	240,37
2500	10,8	0,64	275,82
2800	11,2	0,50	318,40

Tabela A.9 – Consumo de B100 durante os ensaios a 75% de carga e em várias rotações.

Rotação (rpm)	Consumo		
	Média (kg/h)	Desvio Padrão	Específico (g/kW.h)
1200	4,5	0,18	245,60
1500	6,9	0,63	268,96
2000	9,3	0,33	281,63
2500	11,4	0,36	329,49
2800	11,9	0,38	365,22

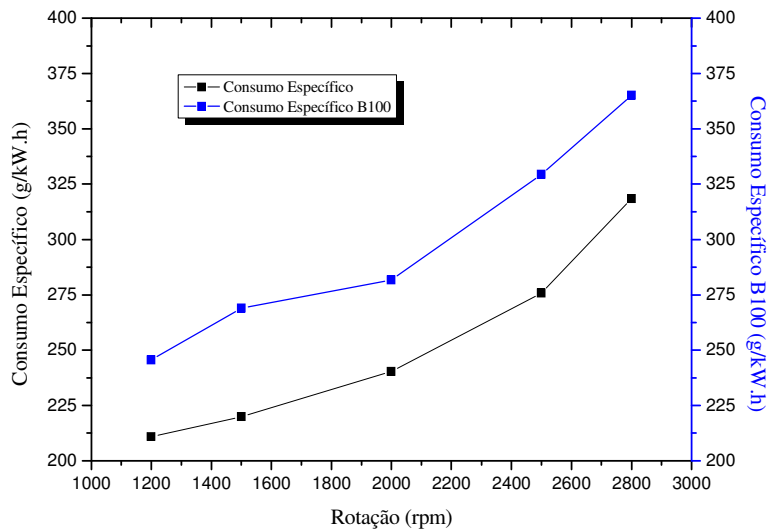


Figura A.29 - Gráfico do Consumo Específico de B5 comercial e B100 a cargas parciais (75%) e em diferentes rotações.

Segundo os dados da tabela A.8, A.9 e Figura A.29 constata-se que o biodiesel (B100) possui um consumo específico maior que o B5 comercial. Isto ocorre devido às características intrínsecas de cada combustível, por exemplo, a diferença entre os valores do Poder Calorífico Inferior que é maior no B5 comercial.

J.4.4 - Emissões de gases do escapamento do motor durante os ensaios

A coleta dos dados foram feitas para cada rotação (1200, 1500, 2000, 2500, 2800 rpm), por quatro vezes, determinando-se a média e o desvio padrão. Primeiramente foram realizados testes iniciais para verificação da metodologia e posteriormente novos testes foram realizados com o uso de um analisador de gases diferente. Os resultados foram descritos nos itens que se seguem:

a) Testes iniciais com o analisador da marca Napro-PC multigás e biodiesel a partir de óleo de fritura:

É importante ressaltar que as amostras de biodiesel e diesel foram de lotes diferentes dos demais testes em bancada dinanométrica deste trabalho. As concentrações de cada aditivo adicionado foi de 100 ppm. As amostras utilizadas foram avaliadas foram os citados abaixo.

- B0 (diesel puro);
- B5c (com aditivos: antioxidante (Py e PPD));
- B5 comercial (adquirido em posto de distribuição);
- B100s (sem aditivos: antioxidante (Py e PPD));
- B100c (com aditivos: antioxidante (Py e PPD));

A variação da carga no decorrer dos ensaios para as diferentes rotações com B0 foi:

- 1500 rpm → 24,6 kg
- 2000 rpm → 26,8 kg
- 2500 rpm → 22,3 kg

As emissões do escapamento durante estes testes preliminares para monóxido de carbono corrigido (COc), CO₂, HC e NO_x foram respectivamente:

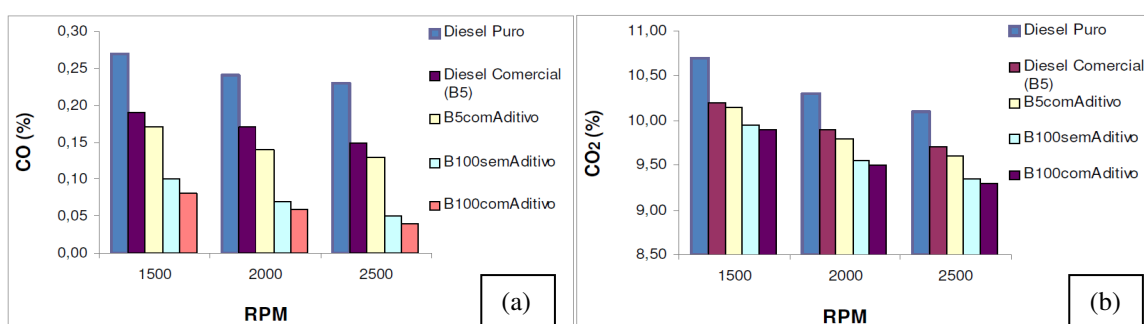


Figura A.30 - Valores de Emissões de Gases durante os ensaios em diferentes rotações. (a) Emissões de COc ; (b) Emissões de CO₂.

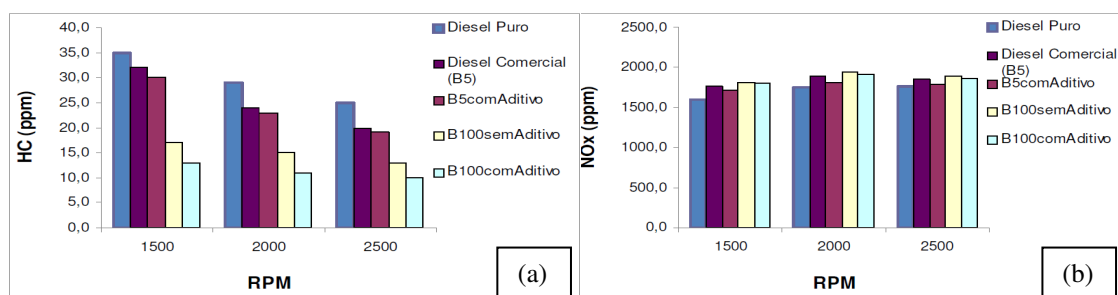


Figura A.31 - Valores de Emissões de Gases durante os ensaios em diferentes rotações. (a)Emissões de HC ; (b) Emissões de NOx.

Como resultado destes testes preliminares observou-se que o diesel comercial (B5 comercial) esteve muito próximo dos resultados das emissões do biodiesel com aditivos (B5c). Observa-se também as emissões de COc, CO₂ e HC foram maiores para o diesel puro (B0), e menores para o B100, principalmente em se tratando do biodiesel com aditivos (B100c). Este resultado mostra um excelente potencial do biodiesel (com aditivos antioxidante e PPD) em reduzir as emissões de gases poluentes. Nota-se um acréscimo de 5% das emissões de NO_x ao se comparar B100 e o diesel (B0).

b) Testes com o analisador de gases da marca AVL Modelo DiCom 4000 Panambra e Biodiesel a partir de óleo de soja refinado:

Para dar sequência aos testes em bancada foram avaliadas duas amostras (Diesel Comercial (B5) e Biodiesel (B100)) com melhorias metodológicas e instrumentais. Para se avaliar a qualidade do combustível e comparar as emissões do diesel comercial com as do biodiesel puro produzido na planta de biodiesel da FGA, testes em uma bancada dinâmométrica hidráulica (com as devidas manutenções) geraram os resultados abaixo:

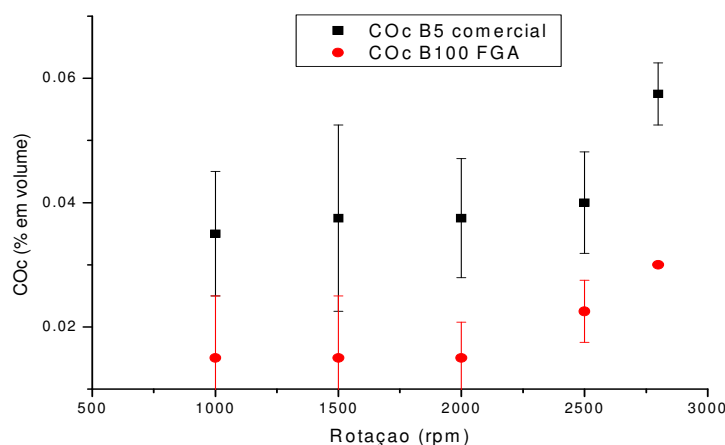


Figura A.32 - Emissões de monóxido de carbono corrigido (COc) em % de volume, no regime de 75% de carga no motor.

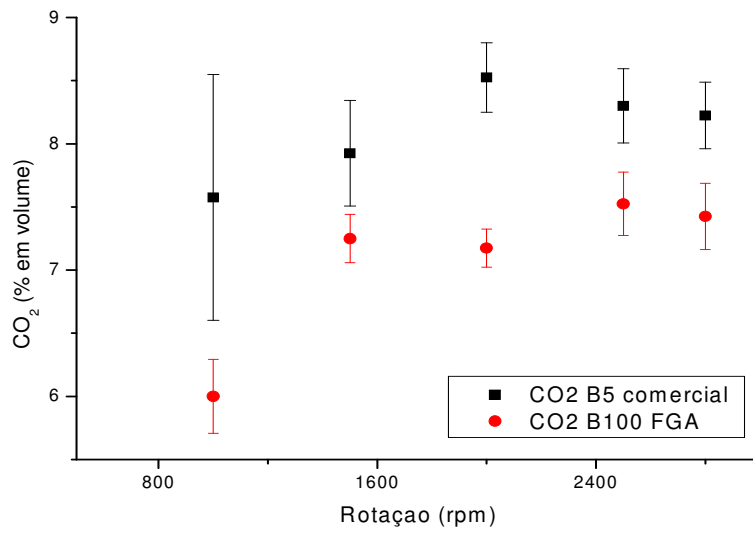


Figura A.33 - Emissões de dióxido de carbono (CO₂) em % de volume, no regime de 75% de carga no motor.

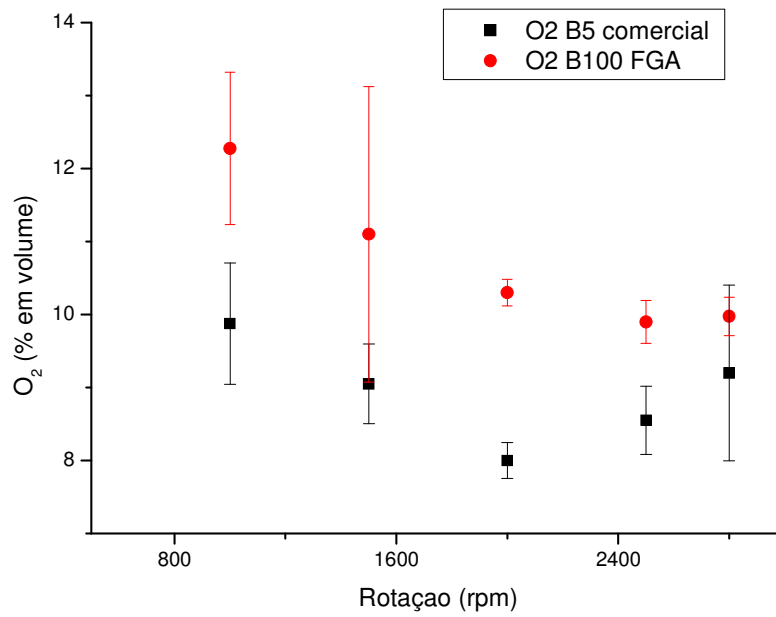


Figura A.34 - Emissões de Oxigênio (O₂) em % de volume, no regime de 75% de carga no motor.

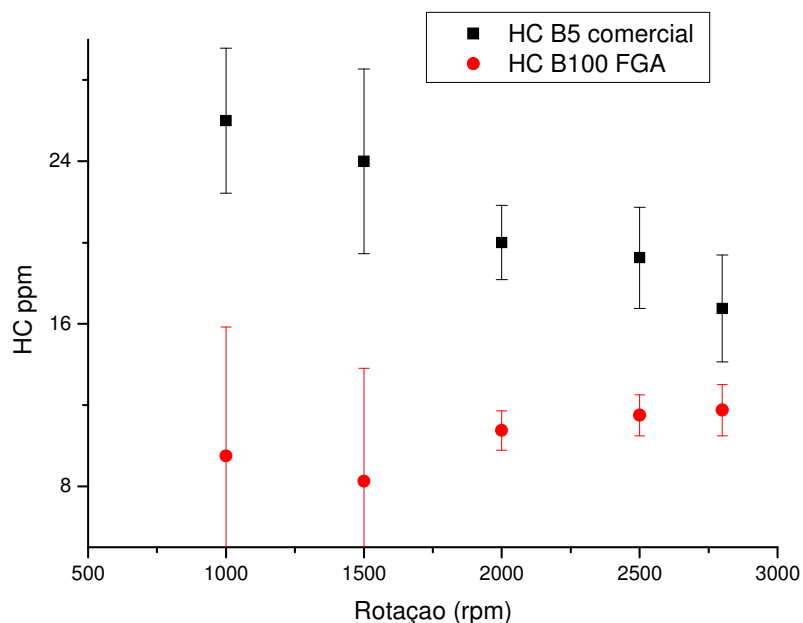


Figura A.35 - Emissões de Hidrocarbonetos (HC) em ppm, no regime de 75% de carga no motor.

Observando os resultados nos gráficos das figuras A.32 a A.35, verifica-se uma expressiva redução de emissão de gases poluentes ao meio ambiente como o CO, CO₂ e HC ao se substituir o diesel comercial (B5) pelo B100. Tal resultado já era esperado, pois o biodiesel apresenta uma melhor qualidade de combustão, apesar de seu PCI ser menor que o diesel fazendo com que consuma mais massa durante a reação. Como as medições foram feitas com o motor em regime de 75% da carga, para simular condições reais de utilização do motor, os resultados foram muito satisfatórios.