UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PROGRAMA DE POSGRADUACAO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DOUTORADO EM ENGENHARIA MECANICA

OSCAR EDWIN PIAMBA TULCAN

ESTUDO DO DESEMPENHO DO GRUPO MOTOR-GERADOR ALIMENTADO COM DIFERENTES MISTURAS DIESEL-BIOCOMBUSTIVEIS E AVALIAÇÃO DE EMISSÕES

NITEROI
2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

OSCAR EDWIN PIAMBA TULCAN

ESTUDO DO DESEMPENHO DO GRUPO MOTOR-GERADOR ALIMENTADO COM DIFERENTES MISTURAS DIESEL-BIOCOMBUSTIVEIS E AVALIAÇÃO DE EMISSÕES

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor. Área de concentração: Termociências.

Orientação
Prof. Dr. ROBERTO GUIMARÃES PEREIRA
Prof. Dr. CARLOS EDUARDO FELLOWS

Niteroi
2009

PIAMBA TULCAN, Oscar Edwin

Estudo do desempenho do grupo motor.gerador alimentado com diferentes misturas diesel-biocombustíveis e avaliação de emissões. Oscar Edwin Piamba Tulcán – Niteroi [s.n.] 2009.

Tese (Doutotrado em Engenharia Mecânica – Termociencîas) – Universidade Federal Fluminense, 2009.

1. Biocombustíveis. 2. Emissões poluentes. 3. Biodiesel. 4. Óleos vegetais. 5. Aldeídos. 6. Espectroscopia. 7. Engenharia Mecânica – Teses

CDD 621

OSCAR EDWIN PIAMBA TULCAN

ESTUDO DO DESEMPENHO DO GRUPO MOTOR-GERADOR ALIMENTADO COM DIFERENTES MISTURAS DIESEL-BIOCOMBUSTIVEIS E AVALIAÇÃO DE EMISSÕES

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor. Área de concentração: Termociências.

Aprovada em de 2009

BANCA EXAMINADORA

Niterói
2009

XXXXXX

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

1. DIESEL E ÓLEOS VEGETAIS, UMA CORRIDA DE CEM ANOS....16

1.1. ANTECEDENTES DO PROBLEMA: DO PETRÓLEO AOS BIOCOMBUSTÍVEIS....16
1.2. PESQUISA E DESENVOLVIMENTO SOBRE SUBSTITUIÇÃO DO COMBUSTÍVEL DIESEL....21
1.3. BIODIESEL: ASPECTOS NORMATIVOS....24
1.4. MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL....31
1.5. OS MECANISMOS DE DESENVOLVIMENTO LIMPO, SUBSÍDIO AOS BICOMBUSTÍVEIS....34
1.6. DESEMPENHO DE MOTOR E SUAS EMISSÕES....40
1.7. COROLÁRIO....44

2. CURIOSIDADE E PRAGMATISMO....45

2.1. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA....46
2.2. OBJETIVO DA PESQUISA....50

3. CONCEITOS DE COMBUSTÍVEIS E COMBUSTÃO....52

3.1. COMBUSTÍVEIS....52
3.1.1. ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS....54
3.1.2. ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS....59
3.1.3. TRANSESTERIFICAÇÃO: TRANSFORMAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS EM ÉSTERES....62
3.2. REAÇÃO DE COMBUSTÃO....63
3.3. DESEMPENHO DE MOTOR....69
3.4. EMISSÕES....72

4. DESENHO DO EXPERIMENTO....75

4.1. VARIÁVEIS INDEPENDENTES....75
4.2. VARIÁVEIS DEPENDENTES....77
4.3. SELEÇÃO E ESTUDO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS....78
4.3.1. SELEÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS....78
4.3.2. MISTURAS DE COMBUSTÍVEL....82
4.3.3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEL....84
4.4. TÉCNICA EXPERIMENTAL APLICADA ÀS PROVAS DE MOTOR....87
4.5. BANCO DE PROVAS DO MOTOR....90
4.5.1. MOTOR GERADOR....90
4.5.2. ANALISADOR DE GASES GREENLINE 8000....92
4.6. MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MOLÉCULAS PELO MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR....94
4.6.1. SEÇÃO DE CHOQUE DO FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO....97
4.6.2. TESTES PRELIMINARES PARA APLICAÇÃO DA LEI DE BEER....99
4.6.3. ESPECTROSCOPIA DIFERENCIAL DE ABSORÇÃO ÓTICA (EDAO)....101
4.6.4. PREPARAÇÃO DAS SEÇÕES DE CHOQUE PARA USO EM EDAO....105
4.6.5. ANÁLISES DE ESPECTRO PARA DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE ESPÉCIES....107
4.6.6. AVALIAÇÃO DO MÉTODO....110
4.7. DESCRIÇÃO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA NOS TESTES....112

5. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS....120

5.1.1. ÓLEO DIESEL 120
5.1.2. ÓLEOS VEGETAIS E SEBO BOVINO. 120
5.1.3. PROPRIEDADES DOS ÓLEOS E GORDURAS UTILIZADOS 121
5.2. PRODUÇÃO DE BIODIESEL 122
5.2.1. TRANSESTERIFICAÇÃO POR ROTA METÍLICA 122
5.2.2. TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO ÁLCOOL ETÍLICO 127
5.2.3. PROPRIEDADES DO BIODIESEL PRODUZIDO 128
5.3. CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DOS COMBUSTÍVEIS 131
5.3.1. MASSA ESPECÍFICA 131
5.3.2. VISCOSIDADE 133
5.3.3. PONTO DE NÉVOA E PONTO DE FLUIDEZ 136
5.3.4. PONTO DE FULGOR 138
5.4. CONCLUSÕES 142

6. TESTES DE MOTOR 144

6.1. PROVAS DE DESEMPENHO E EMISSÃO DE POLUENTES 144
6.2. CONSIDERAÇÕES PARA AS ANALISES DOS RESULTADOS OBTIDOS 149
6.3. CONSUMO ESPECÍFICO DE COMBUSTÍVEL, CEC 150
6.4. EMISSÃO DE POLUENTES 153
6.4.1. EMISSÃO DE MONÓXIDO DE NITROGÊNIO NO 153
6.4.2. EMISSÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO NO_2 156
6.4.3. EMISSÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO CO 159
6.4.4. EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO CO_2 163
6.4.5. EMISSÃO DE ÓXIDOS DE ENXOFRE SO_2 166
6.4.6. EMISSÃO DE OZÔNIO O_3 169
6.4.7. EMISSÃO DE FORMALDEÍDO 172
6.4.8. EMISSÃO DE ACETALDEÍDO 176
6.5. COMPARAÇÃO PARA CONDIÇÕES DE FUNCIONAMENTO PARA MISTURAS EM PROPORÇÃO DE 15% 180
6.6. ANALISE DO DESEMPENHO DO MOTOR E OS POLUENTES UTILIZANDO BIODIESEIS 100% 185

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 189

8. BIBLIOGRÁFIA 194

9. ANEXO 1: RESUMO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM TESTES DE MOTOR DIESEL E BIODIESEL. 205

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histórico dos preços do petróleo: Valor nominal e valor presente. 19
Figura 2 - Produção de artigos acadêmicos relacionados com biodiesel ou óleos vegetais utilizados como combustíveis. 22
Figura 3 - Produção de artigos sobre "BIODIESEL" reportada na base de dados Science Direct. 23
Figura 4 - Publicação de artigos relacionando "BIODIESEL" e "ALDEÍDOS" no seu conteúdo. 24
Figura 5 - Mercado do Biodiesel 2005 – 2009 31
Figura 6 - Estrutura dos triglicerídeos simples e misturado 54
Figura 7 - Reação de combustão do metano. 66
Figura 8. Composição dos Triglicerídeos 79
Figura 9: Gráfico comparativo: Saturação – Produtividade – Produção atual 81
Figura 10: Fluxograma de processo para amostra da matéria-prima. 85
Figura 11: Fluxograma para o desenvolvimento das provas de motor 89
Figura 12: Motor gerador BRANCO BD 2500 90
Figura 13: Equipamento para as medições elétricas CCK 4300 92
Figura 14: Analisador de gases Greenline 8000 92
Figura 15: Distribuição da montagem para análises dos gases de exaustão 96
Figura 16 Espectro de absorção Uv-Vis do Formaldeído 97
Figura 17: Espectro de absorção UV-VIS do acetaldeído 98
Figura 18: Seções de choque de moléculas analisadas neste trabalho 99
Figura 19: Espectros obtidos para a avaliação de absortividade por aplicação direta da Lei de Beer 100
Figura 20: Diagrama esquemático da metodologia EDAO 101
Figura 21: EDAO: Exemplo prático da determinação de I'_0, D' e σ'. 103
Figura 23: Exemplo de manipulação de sessão de choque. Sessão de choque do NO_2. Determinação do comportamento lento mediante uso de filtragem por media móvel centrada. 106
Figura 22 :Fluxograma de análises de sessão de choque 106
Figura 24: Comportamentos rápidos de sessão de choque utilizados para a construção da matriz para o calculo das concentrações 107
Figura 25: Exemplo de espectro medido utilizando espectrômetro Ocean Optics USB 4000, Amostra de gases de exaustão de motor diesel trabalhando com combustível diesel e carga resistiva de 1000W., tempo de integração no detector de 5s. 108
Figura 26: Fluxograma de análises de espectro medido para quantificar a concentração de espécies 108
Figura 27: Comportamento rápido do espectro medido 109
Figura 28: Gráfico de medição de concentrações para as mesmas condições de prova 111
Figura 29 - Estocagem das misturas de combustível 113
Figura 30 - Tanque de combustível e balança para medição do consumo de combustível 113
Figura 31- Proveta para medir o retorno de combustível 114
Figura 32 - Banco de carga resistiva com multímetro industrial 114
Figura 33 - Motor gerador Branco BD 2500 115
Figura 34 - Tanque chaminé 115
Figura 35 - Distribuição da montagem para os testes de desempenho 116
Figura 36 - Montagem para a analise óptica. 116
Figura 37 - Ingresso de luz na tubulação de estocagem 117
Figura 38 - Saída da luz, passo pela lente convergente e ingresso a fibra óptica 117

Figura 39 - Equipamentos para o analises dos gases. De esquerda a direita: Analisador GreenLine, Medidor de temperatura e umidade, computador portátil com software SpectralSuite e espectrômetro em miniatura Ocean Optics USB 4000. Atras á esquerda lâmpada de arco Xenon Oriel – NewPort e tublacao de estocagem. 118
Figura 40 - Distribuição dos equipamentos utilizados no análises de gases de exaustão. Em seqüência do percurso da luz: Fonte de corrente Oriel e lâmpada de arco Xenon Oriel; Tubulação de estocagem; Atrás tanque chaminé e mangueira de conexão. A direita mesa com equipamentos da figura anterior. 118
Figura 41 - Distribuição geral dos equipamentos para o teste de desempenho e analise de gases 119
Figura 42 - Óleos vegetais (coco, soja, canola e dendê) e gordura animal (sebo) 121
Figura 43 - Fluxograma para a produção de biodiesel de óleos refinados 125
Figura 44 - Fluxograma para a produção de Biodiesel de Dendê (Palma Africana).... 126
Figura 45 - Fluxograma para a produção de biodiesel etílico de sebo bovino 128
Figura 46 - Amostras de biodiesel puro 100% 129
Figura 47 - Massa específica dos óleos e do biodiesel 131
Figura 48 - Massa específica vs Massa molecular dos óleos 132
Figura 49 - Massa específica vs massa molecular do biodiesel 132
Figura 50 - Viscosidade do óleo e do biodiesel 134
Figura 51 - Viscosidade do biodiesel Vs. Viscosidade do óleo 134
Figura 52 - Ponto de Névoa dos óleos e do Biodiesel 136
Figura 53 - Ponto de fluidez dos óleos e do biodiesel 136
Figura 54 - Comparação de constantes de correlação linear para ponto de névoa e ponto de fluidez vs Composição em ácidos graxos 138
Figura 55 - Ponto de fulgor vs Massa molecular do biodiesel e o combustível diesel. 139
Figura 56 - Modelo experimental para comportamento do ponto de fulgor de misturas óleo – diesel 141
Figura 57 - Modelo experimental para o comportamento do ponto de fulgor de misturas biodiesel - diesel 141
Figura 58 – tabela de aquisição e recopilação de dados experimentais 145
Figura 59 – CEC Vs. Potência gerada utilizando a mistura Biocanola 50% 146
Figura 60 – Emissão de óxidos de nitrogênio Vs. Potência 147
Figura 61- Emissões de SO2, CO e CO2 Vs. Potência. 148
Figura 62 – Emissao de O3, SO2, Formaldeído e Acetaldeído Vs. Potência 148
Figura 63- CEC médio Vs. Percentagem de óleo em volume. 150
Figura 64 – Inclinações das curvas do CEC Vs. % de mistura 151
Figura 65 – Valores médios de CEC Vs % de mistura para Biodiesel. 152
Figura 66 – Valores das inclinaçãos das curvas de CEC Vs. Porcentagem de mistura 152
Figura 67 – Valores médios de emissão de NO Vs. porcentagem de mistura com triglicerídeos. 153
Figura 68 – valores das inclinaçãos das curvas de emissão de NO VS. Porcentagem de mistura de triglicerídeos. 154
Figura 69 – Valores de médios de emissão de NO Vs. Porcentagens de mistura com biodiesel. 155
Figura 70 – Valores das inclinações das curvas de emissão de NO Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 155
Figura 71- Valores médios de emissão de NO_2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos 157
Figura 72 – Valores das inclinações das curvas de emissão de NO2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 157

Figura 73- Valores médios de emissão de NO2 Vs. porcentagens de mistura com biodiesel. 158
Figura 74- Valores das inclinações das curvas de emissão de NO2 Vs. Porcentagens de mistura com biodiesel. 159
Figura 75- Valores médios de emissão de CO Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos 160
Figura 76- Valores das inclinações das curvas de emissão de CO Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 161
Figura 77- Valores médios de emissão de CO Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 162
Figura 78- Valores das inclinações das curvas de emissão de CO Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 162
Figura 79- Valores médios de emissão de CO2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 164
Figura 80- Valores das inclinações das curvas de emissão de CO_2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 164
Figura 81- Valores médios de emissão de CO_2 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 165
Figura 82- Valores das inclinações das curvas de emissão de CO2 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 166
Figura 83- Valores médios de emissão de SO_2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 167
Figura 84- Valores das inclinações das curvas e emissão de SO_2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 167
Figura 85- valores médios de emissão de SO_2 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 168
Figura 86- valores das inclinações das curvas de emissão de SO2 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 169
Figura 87- Valor médio de emissão de O_3 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 170
Figura 88- valores das inclinações das curvas de emissão de O_3 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 170
Figura 89- Valor médio de emissão de O_3 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 171
Figura 90- valores das inclinações das curvas de emissão de O_3 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 172
Figura 91- Valor médio de emissão de formaldeído Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 173
Figura 92- valores das inclinações das curvas de emissão de Formaldeído Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 173
Figura 93- valor médio de emissão de formaldeído Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 174
Figura 94- Valores das inclinações das curvas de emissão de formaldeído Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 175
Figura 95- Valor médio de emissão de acetaldeído Vs. Porcentagem de misturas com triglicerídeos. 177
Figura 96- Valores das inclinações das curvas de emissão de Acetaldeído Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos. 177
Figura 97- Valor médio de emissão de Acetaldeído Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 178

Figura 98- Valores das inclinações das curvas de emissão de acetaldeído Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel. 179
Figura 99- comportamento do CEC para misturas em porcentagem de 15% com triglicerídeos e biodieseis. 180
Figura 100- Valores médios de emissão de diferentes gases poluentes Vs. CEC 182
Figura 101- valores do CEC para testes realizados com biodiesel 100%. 186
Figura 102- Valores médios de emissão de poluentes para testes realizados com biodiesel 100% 187

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Regulamentação Européia para o biodiesel, Norma Técnica EN 14214 e EN 14213 26
Tabela 2 - Regulamentação do biodiesel nos Estados Unidos, Norma Técnica ASTM 6751-08 27
Tabela 3 - Regulamentação para o biodiesel no Brasil 28
Tabela 4 - Produção de oleaginosas no Brasil, no ano de 2005 32
Tabela 5 - Produtividade das diferentes oleaginosas disponíveis no Brasil. 34
Tabela 6 - Redução da emissão de CO_2 para diferentes matérias-primas e processos... 38
Tabela 7 - Vantagens e desvantagens do biodiesel de canola e do combustível diesel.. 40
Tabela 8 - Propriedades do óleo de soja e o óleo diesel. 41
Tabela 9: Propriedades do metil éster de soja e o diesel. 43
Tabela 10 - Classificação dos Hidrocarbonetos 52
Tabela 11 - Características gerais e composição global de hidrocarbonetos líquidos comerciais 53
Tabela 12 - Composição dos não-triglicerídeos nos óleos vegetais 54
Tabela 13 - Estrutura química dos ácidos graxos 55
Tabela 14 - Composição de óleos vegetais e gordura animal..... 57
Tabela 15 - Propriedades de óleos vegetais, gorduras animais e combustível diesel..... 58
Tabela 16 - Características de ésteres processados a partir de triglicerídeos 60
Tabela 17 - Reação de Combustão 66
Tabela 18 Variáveis Experimentais..... 76
Tabela 19 Nomenclatura para identificação de combustíveis 83
Tabela 20: Misturas utilizadas na primeira etapa de testes 84
Tabela 21: Misturas utilizadas na segunda etapa de testes..... 84
Tabela 22: Testes de caracterização a realizar no combustível 86
Tabela 23: Normas técnicas associadas aos testes de caracterização 87
Tabela 24: Características do motor gerador branco BD 2500 91
Tabela 25 Características do motor Branco BD 5,0 91
Tabela 26: Características de medição do analisador de gases Greenline 8000..... 93
Tabela 27: Valores de concentração para as 5 espécies medidas, teste de repetibilidade 110
Tabela 28 - Propriedades do combustível diesel, óleos vegetais e gordura animal..... 121
Tabela 29 - Composição em percentagem de ácidos graxos de óleos e gorduras 122
Tabela 30 - Produção de biodiesel de matérias-primas não refinadas..... 127
Tabela 31 - Propriedades de diesel e biodiesel de diferentes matérias primas..... 129
Tabela 32 - Curva de destilação do biodiesel (C°) 130
Tabela 33 - Composição do biodiesel dos radiais dos ácidos graxos nos ésteres 130
Tabela 34 - Constantes para equação de massa específica do óleo em função da sua composição em percentagem de ácidos graxos. Modelo de combinação linear. 133
Tabela 35 - Constantes para equação de massa específica do biodiesel em função da sua composição em percentagem de ácidos graxos. Modelo de combinação linear. 133
Tabela 36 - Constantes para equação de viscosidade cinemática do óleo em função da sua composição em percentagem de ácidos graxos. Modelo de combinação linear 135
Tabela 37 - Constantes para equação de viscosidade cinemática do biodiesel em função da sua composição em percentagem de ácidos graxos. Modelo de combinação linear 135
Tabela 38 - Constantes de correlação linear para ponto de névoa e ponto de fluidez do óleo e do biodiesel vs Composição em ácidos graxos 137
Tabela 39 - Temperatura do ponto de fulgor para misturas diesel - biodiesel 139

Tabela 40 - Temperatura do ponto de fulgor para misturas diesel - óleo vegetal 140
Tabela 41- Constantes de correlação linear Composição Vs. Variáveis dependentes. Testes realizados com mistura diesel triglicerídeo a 15%. 183
Tabela 42- Constantes de correlação linear Composição Vs. Variáveis dependentes. Testes realizados com mistura Diesel-Biodiesel a 15%. 184
Tabela 43- Constantes de correlação linear Composição Vs. Variavies dependentes. Testes realizados com biodiesel 100%. 188

RESUMO

A tese "*Estudo do desempenho do grupo motor-gerador alimentado com diferentes misturas diesel-biocombustiveis e avaliação de emissões*" é um trabalho experimental no qual se realizaram provas de desempenho em motor de combustão interna e medição da emissão de poluentes utilizando misturas de hidrocarbonetos de origem mineral e biológico, com dois objetivos principais:

1. Avaliar o desempenho do sistema motor-gerador utilizando combustível diesel misturado com óleos vegetais (canola, coco, dendê e soja), sebo bovino e biodiesel (canola, coco, dendê, soja e sebo) na proporção de 15%;
2. Avaliar o método da espectroscopia de absorção molecular para a medição das emissões de hidrocarbonetos do grupo carbonilo: formaldeído e acetaldeído.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi elaborado uma montagem experimental com um motor-gerador portátil, um módulo de variação da carga para o controle da potência gerada, um analisador de gases de exaustão e um arranjo óptico para as análises de espectroscopia. Os aditivos e substitutos de origem biológica utilizados são produzidos a partir de matérias-primas com potencial industrial no Brasil.

CAPÍTULO I

1. DIESEL E ÓLEOS VEGETAIS, UMA CORRIDA DE CEM ANOS

As razões que justificam suficientemente o fortalecimento do programa para a utilização do álcool como substituto da gasolina, e recentemente a massificação do uso do biodiesel no mercado de energia nacional são: a variação pouco previsível dos preços do petróleo, que nos últimos anos oscilou entre US$ 40 e 150 por barril; a pressão política e social visando à redução da emissão de gases que causam o efeito estufa; o desenvolvimento do mercado dos créditos de carbono; a necessidade de fortalecer a agroindústria no território brasileiro e a possibilidade de fortalecer a matriz energética no Brasil, diminuindo a dependência de fontes de energia estrangeira e dando um alívio à balança comercial com claros efeitos na macroeconomia do país.

1.1. Antecedentes do problema: do petróleo aos biocombustíveis

O motor diesel foi idealizado no final do século XIX e desenvolvido no início do século XX. Este motor tem um melhor desempenho apresentado por máquinas de vapor e bombas de calor, equipamento de uso geral nas usinas da época. O motor diesel fundamentava seu funcionamento na auto-ignição do combustível. Neste motor o ar é submetido a uma alta compressão, suficiente para alcançar uma temperatura que assegure a auto-ignição do combustível. O combustível é injetado no cilindro do mesmo motor no momento em que a ignição do combustível é requerida. O motor está desenhado para trabalhar com óleos leves; estes podem ser utilizados como combustível enquanto sua temperatura de ignição esteja sob a temperatura atingida no ar comprimido do cilindro.

Fontes bibliográficas secundárias relacionam documentos técnicos que descrevem a possível utilização do óleo vegetal como combustível nestes motores[1].

---

[1] Knothe, G.; Van Geerpen, J.; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press. Champaign Illinois, 2005.

Estas fontes relacionam o livro do mesmo Rudolph Diesel, *Die entstehung dês dieselmotors*[2], no qual apresenta o desenho de seu motor e define no último capítulo os possíveis combustíveis a serem utilizados, mencionando uma experiência na qual o motor foi alimentado com óleo de amendoim e seu desempenho não foi alterado. Esta experiência, além do conhecimento histórico do uso do óleo vegetal como combustível para uso doméstico, deixa aberta a porta a futuros desenvolvimentos na aplicação de óleos vegetais como fontes de energia para motores de combustão interna.

No início do século XX o aumento da exploração do petróleo e seus custos de mercado popularizaram o uso de combustíveis de origem no petróleo nos equipamentos industriais e na nova e crescente indústria dos automóveis. Trinta anos depois, com a ocorrência da segunda guerra mundial, a oferta insuficiente de combustíveis e o embargo que sofreram algumas nações européias impulsionaram as pesquisas em combustíveis alternativos ao combustível de origem mineral. Misturas e emulsões de óleo vegetal e combustível diesel foram testadas. Novos processos de produção de combustíveis líquidos foram desenvolvidos, como os de gasificação e sínteses, e o processo de Fischer-Tropsh[3]. Terminada a guerra, a oferta do petróleo e seus derivados normalizaram-se e as pesquisas sobre combustíveis alternativos diminuíram.

Na década de 70 aconteceram duas crises no mercado do petróleo. A guerra do Yom Kippur, conflito entre as nações de religião Islâmica produtoras de petróleo e os Estados que apóiam a Israel no seu conflito com a Palestina. Durante este período um forte embargo foi desenvolvido e os preços do petróleo aumentaram a níveis nunca antes registrados, US$ 13 por barril. O embargo econômico terminou no ano de 1974, mas o preço do petróleo continua controlado pelos países islâmicos da OPEP, os quais promovem uma política de aumento de preços do barril do petróleo na ordem de 15%. Nesta década as pesquisas sobre biocombustíveis foram retomadas, o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais foi estudado e foram desenvolvidas pesquisas sobre pirólises, transesterificação, emulsificação e diluição[4]. A produção acadêmica nessa área

---

[2] Diesel, Rudolph, *Die entstehung dês dieselmotors,* Berlin, verlag von Julius Spronger, 1913.
[3] Yamashita,.K. Barreto, L. "Integrate Energy Systems for the 21 Century: coal gasification for co-producing hydrogen, electricity and fuels. Interim report 03-039. International Institute for Applied System Analysis.
[4] Schwab, A.; Bagby, M.; Freedman, B.; Preparation and properties of diesel fuel from vegetable oils. Fuel 66, 1987, P. 1372-1378. Elsevier Ltd.

reaparece no início dos anos oitenta, com estudos mais sistemáticos, avaliando os processos de produção para facilitar a implementação em grande escala.

O problema político foi resolvido, mas os preços se mantiveram no mesmo nível, até o ano de 1979, quando a revolução iraniana substitui o governo do Sha do Irã e estabelece a nação islâmica. Esta mudança coincide com outro aumento de preços planejado pela OPEP de 15% e a paralisação nas relações Irã-USA, modificando o estado do mercado, diminuindo a oferta e os inventários disponíveis e puxando os preços acima dos US$ 35 por barril em um período curto de tempo. Nos anos seguintes o valor do barril de petróleo diminuiu em conseqüência do aumento da produção nos países da Península Arábica, na Nigéria e na Noruega, apesar dos eventos políticos da guerra Irã-Iraque e do embargo da Líbia para a comercialização do petróleo. O preço do petróleo permanece abaixo dos US$ 20 por barril até o ano de 1990, quando o Iraque invade o Kuwait; este fato aumenta os preços acima dos US$ 30 por barril durante o conflito, que dura pouco tempo. Depois de um período de controle dos preços pelo mercado, um forte inverno no ano de 1996 e novas divergências entre Iraque e USA elevam o preço acima dos US$ 20, mas volta pouco depois a seu nível normal. A partir de 1999 a demanda de petróleo aumentou notoriamente; a situação do Oriente Médio, a intervenção da OPEP na definição de limites máximos de produção para controlar o preço do petróleo, eventos naturais que destroem a infra-estrutura de exploração no Golfo do México em repetidas ocasiões, os atentados sofridos pelos Estados Unidos que derivaram em invasões no Oriente Médio ocasionaram um aumento rápido nos preços do petróleo. No ano de 2008 o preço do barril do petróleo alcança os US$ 140, mas com a aparição da crise econômica dos mercados, o anuncio da recessão na Europa e nos Estados Unidos os preços caíram a um patamar de US$ 40 por barril.

É claro que o preço do petróleo está ligado às condições de mercado, problemas políticos diminuem a oferta e aceleração do crescimento aumenta a demanda. Uma análise mais clara pode ser realizada ao avaliar o preço do petróleo em tempo presente. Na Figura 1 pode-se observar que na década de 70 o preço do petróleo atingiu valores superiores aos alcançados nos últimos anos, com um preço em valor presente superior a US$ 90 por barril no ano de 1980. Este patamar só foi superado no ano de 2008, quando o barril de petróleo ultrapassa o dito valor rompendo a barreira dos US$ 100. Pode-se observar que os fatos de instabilidade política historicamente são os fatores que puxam

os preços do petróleo, mas nos últimos anos a crescente demanda de hidrocarbonetos está acelerando a taxa de crescimento nos preços, como conseqüência dos limites de produção e da infra-estrutura disponível para o desenvolvimento das tarefas relacionadas com o mercado do petróleo.

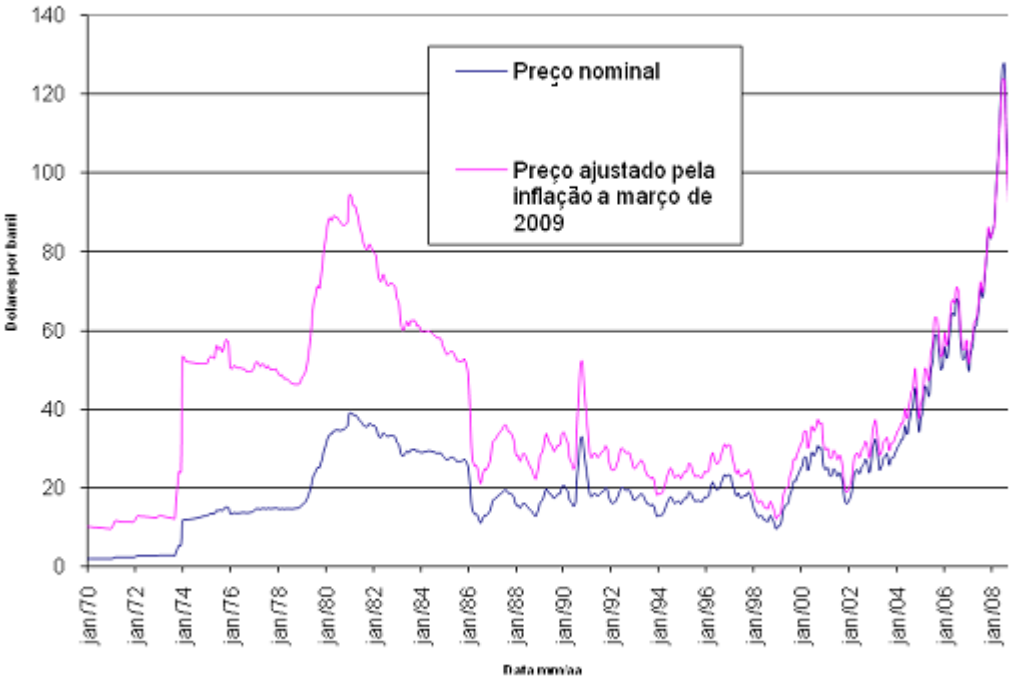

Figura 1 - Histórico dos preços do petróleo: Valor nominal e valor presente[5].

A história dos substitutos dos derivados do petróleo no Brasil não difere muito do acontecido no resto do mundo, as razões econômicas são causa fundamental do desenvolvimento das pesquisas. No Brasil o programa Proálcool deu início à substituição dos combustíveis líquidos para uso em automóveis no ano de 1975. Este programa nasceu como uma resposta à crise do petróleo na década de 70, os altos custos por barril e o déficit que este fato causava na balança macroeconômica. Este programa inclui o uso de misturas de gasolina e álcool anidro, e o desenvolvimento de motores que trabalham com álcool hidratado. Para o ano de 1984 a frota de automóveis movidos a álcool alcançou seu nível máximo de 94,4%, e depois como conseqüência da incerteza

[5] EIA, Energy Information Administration, Official energy statistic from the U.S. Government. Annual Oil Market Chronology. http://tonto.eia.doe.gov/country/timeline/oil_chronology.cfm. Acessado em julho de 2009

econômica e política, os baixos custos do álcool comparados aos do açúcar, influenciaram a diminuição rápida da produção de álcool e a queda da participação da frota movida a álcool a um nível de 51% no ano de 1989[6]. Na atualidade, a implementação de tecnologias para a produção de carros com motores Flex, ou seja, flexíveis para o uso de diferentes combustíveis, álcool, gasolina e suas misturas, vêm ocasionando o retorno forte do álcool na oferta dos combustíveis. O consumo do álcool é comum nas regiões onde à produção deste é grande, e o custo da energia final no veículo é competitiva com os custos da gasolina.

Na década de 70 foram iniciadas pesquisas que visavam utilizar diretamente nos motores diesel vários óleos vegetais, como babaçu, mamona, coco e algodão. De maneira similar foram desenvolvidos e avaliados processos de craqueamento, e os ácidos graxos foram testados. No ano de 1980 o programa de substituição parcial do combustível diesel por petróleo, ProÓleo, foi iniciado, propondo a mistura de 30% de óleo vegetal no combustível diesel, porém a queda nos preços internacionais do barril do petróleo desestimulou este programa, o qual não evoluiu após o ano 1986[7].

Já para o final do século XX as pesquisas sobre combustíveis substitutos, menos poluentes e renováveis são convertidas em tema central de discussão da comunidade internacional. Novas idéias são desenvolvidas, como a utilização de hidrogênio, materiais radiativos e principalmente conversão de biomassa em combustível fluido, líquido ou gasoso.

Ao final da década dos anos 80 foi acunhado o termo biodiesel. O biodiesel é definido com um monoalkil éster de óleo vegetal ou gordura animal[8]. O biodiesel é o produto obtido de muitas pesquisas nascidas do interesse de converter o óleo vegetal em um fluido combustível com propriedades similares às do combustível diesel.

---

[6] Rosillo-Calle, F.; Cortez, L. Towards Proalcool II: review of the Brazilian bioethanol programme. Biomass and Bioenergy Vol. 14, No. 2, pp. 115±124, 1998.
[7] Pousada, G.; Santos, A.; Suarez, P.; History and policy of biodiesel in Brazil. Energy Policy 35, 2007, P. 5393–5398. Elsevier Ltd.
[8] Mittelbach, M Remschmidt C. Biodiesel – The comprehensive Handbook. .Published by Universitat Graz, Graz Austria, 2004.

O panorama econômico explica as circunstâncias que motivaram o surgimento e auge do biodiesel. No Brasil, o crescimento da frota de carros e a grande demanda de gasolina na cadeia produtiva de hidrocarbonetos para o uso veicular foi desenhada de modo a suprir principalmente a produção de gasolina. Este fato ocasiona uma deficiência na oferta do combustível diesel, o qual teve que ser importado pra suprir o mercado nacional. Como conseqüência desta necessidade e da experiência obtida com o programa Proálcool, no ano de 2003 a Presidência do Brasil instituiu o Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia, a partir do qual foi formulado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)[9], estabelecido por meio do Decreto de 23 de dezembro de 2003[10], e lançado oficialmente em dezembro de 2004.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do Governo Federal que atende à produção e uso do biodiesel de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda[11]. Em janeiro de 2005 foi publicada a Lei Nº. 11.097[12], que dispõe a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira de maneira gradativa que visa a sua utilização inicial como aditivo e finalmente como substituto.

1.2. Pesquisa e desenvolvimento sobre substituição do combustível diesel.

No século 20 foram realizadas pesquisas sobre possíveis combustíveis utilizáveis no motor diesel. Na Figura 2 pode-se observar um histograma da produção acadêmica relacionada com os artigos sobre substitutos do combustível diesel. Esta figura foi

---

[9] http://www.biodiesel.gov.br/

[10] DECRETO DE 23 DE DEZEMBRO DE 2003. Institui a Comissão Executiva Interministerial encarregada da implantação das ações direcionadas à produção e ao uso de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia. Publicado no D.O.U. 10.1.2002

[11] HTTP://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_directrizes.html; acessado o 22 de julho de 2009 2.

[12] LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Publicado no D.O.U. de 14.1.2005

desenvolvida a partir das referências utilizadas por Knothe no segundo capítulo do livro Biodiesel Handbook. Na Figura se observa que a maior produção de conhecimento sobre o bicombustível coincide com o final da primeira guerra mundial, período anterior ao início da segunda guerra mundial e durante esta, ao igual que a reativação da pesquisa após a crise do petróleo[13].

Entre estas pesquisas pode se destacar aquelas relacionadas ao uso de ésteres como combustíveis, das quais se têm referência no ano de 1942, em uma publicação de Van der Abeele sobre a utilização do óleo transesterificado de palma como combustível, e no ano de 1943, na publicação de Chavanne patenteada na Bélgica sob N°. 422.877 sobre o uso de etil éster de óleo de palma como substituto do combustível diesel[14]. Os ésteres utilizados foram obtidos por catálise ácida. Estes estudos coincidem com o período da segunda guerra mundial e a necessidade das colônias européias de ter um fornecimento de combustíveis auto-sustentável. Estes combustíveis são os que conhecemos hoje em dia como Biodiesel.

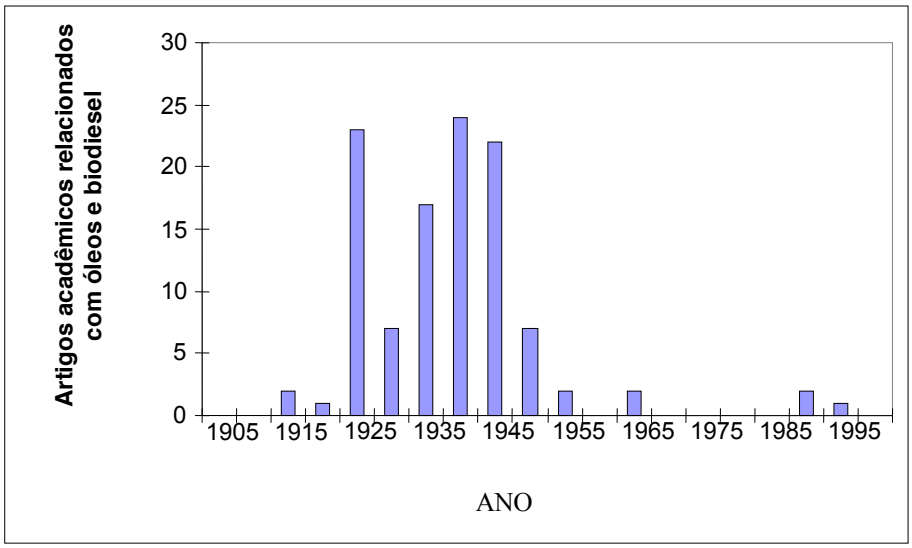

Figura 2 - Produção de artigos acadêmicos relacionados com biodiesel ou óleos vegetais utilizados como combustíveis.

Depois desta data o uso de óleos vegetais ou seus derivados em motores diesel foi esquecido, como na maior parte do mundo, até depois de 1990, quando foi possível

[13] Knothe, G.; Van Geerpen, J.; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press. Champaign Illinois, 2005. Chapter 2, The history of Vegetable Oil-based diesel fuels. References.
[14] Pioch, D.; Vaitilingom, G. Palm oil and derivatives: fuels or potential fuels? Oléagineux, Corps Gras, Lipides, *OCL* VOL. 12 N° 2 MARS-AVRIL 2005, P. 161-169.

prever a elevação futura dos preços do petróleo, e o mundo abriu os olhos ao problema do aquecimento global. As Figuras 3 e 4 apresentam o crescimento das pesquisas na área do biodiesel. Tomando como referência a base de dados Science Direct[15], pode-se observar o rápido crescimento da publicação de artigos que mencionam a palavra *Biodiesel*.

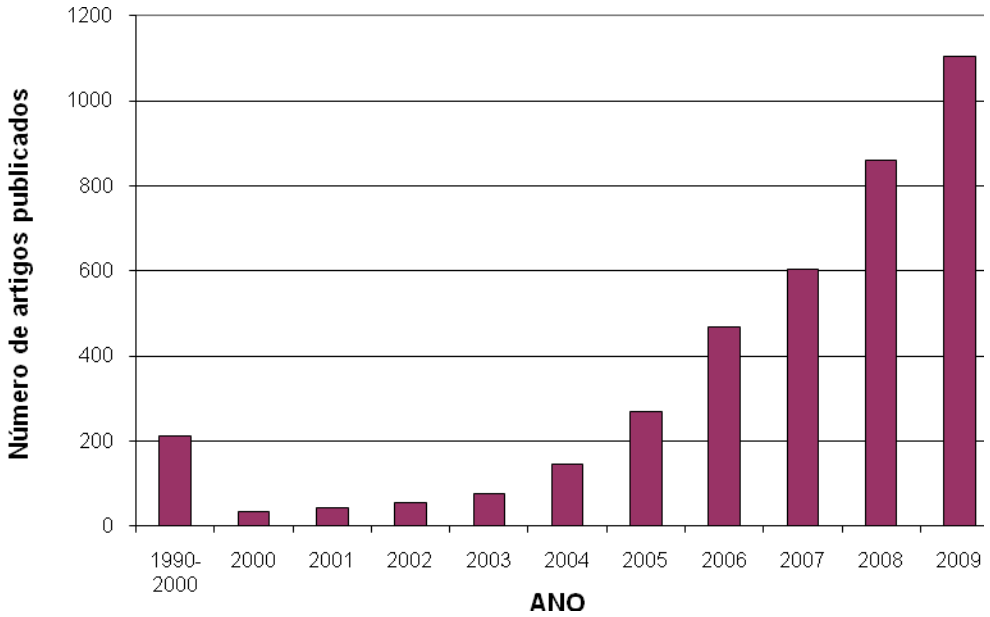

Figura 3 - Produção de artigos sobre "BIODIESEL" reportada na base de dados Science Direct.

A pesquisa sobre diminuição das emissões não controladas, aldeídos, cetonas, partículas e aerossóis vem se desenvolvendo de forma paralela, avaliando principalmente as possíveis vantagens do uso dos biocombustíveis sobre o combustível diesel, em especial os agentes redutores da camada de ozônio, contribuinte ao efeito estufa e as espécies cancerígenas ou que possam causar problemas na saúde pública. Pode-se se observar na Figura 4 que nos últimos 10 anos a publicação de artigos de pesquisa relacionados com a emissão de aldeídos ao usar biodiesel têm aumentado, puxada fundamentalmente pelos altos índices de contaminação nas grandes cidades e as descobertas sobre a produção de aldeídos na queima de biomassa.

[15] http://www.sciencedirect.com/

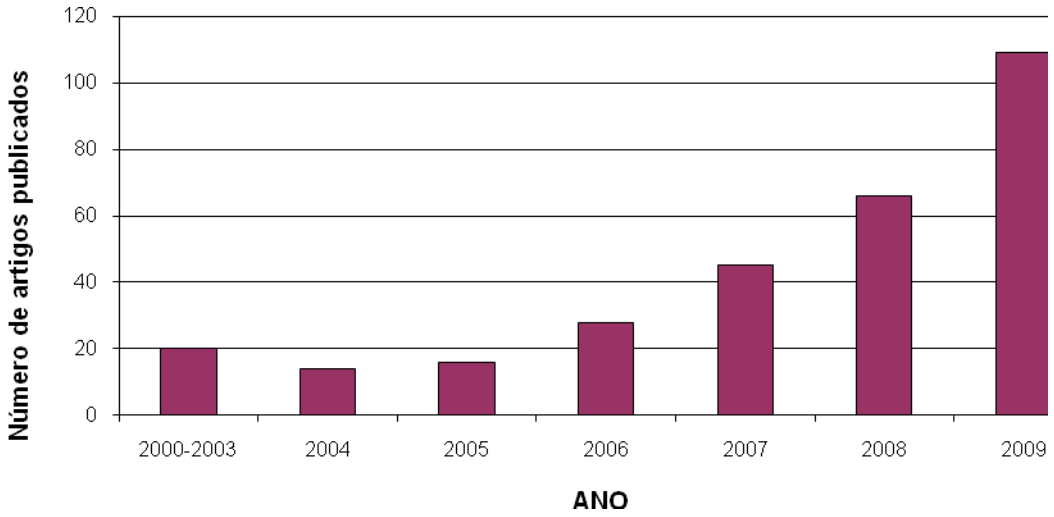

Figura 4 - Publicação de artigos relacionando "BIODIESEL" e "ALDEÍDOS" no seu conteúdo.

1.3. Biodiesel: aspectos normativos

A possibilidade de produzir diferentes hidrocarbonetos com capacidade para substituir o diesel fazem da definição de biodiesel um assunto complexo e de caráter legal. Muitos documentos de caráter acadêmico utilizam a já mencionada definição do biodiesel, monoalkil éster de óleo vegetal ou gordura animal, mas os documentos oficiais e normas internacionais são mais específicos, definindo o processo pelo qual se pode obter o éster e as características que este deve ter para ser chamado de biodiesel.

A regulamentação para o biodiesel foi desenvolvida nos diferentes países onde seu uso foi permitido. Nos Estados Unidos o padrão do biodiesel está definido pela norma técnica ASTM 6751-08, na União Européia a norma relacionada é a EN 14214 e no Brasil está definida na Resolução ANP (Agência Nacional do Petróleo) N° 07 de 29.03.2008 – DOU 20.03.2008.

A Tabela 1 apresenta os detalhes da normatividade Européia. A regulamentação européia, no seu próprio título, limita as matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção do biocombustível, ao qual chamam de FAME (Fatty Acid Methyl Ésters). Este nome define que o processo de conversão de triglicéride deve ser realizado utilizando um álcool metílico ou um metóxido. Além disto, limita o número de iodo num máximo de 120 (Tabela 1), ficando fora do limite as oleaginosas como a soja e o

girassol. Do mesmo jeito a viscosidade cinemática é limitada num mínimo e um máximo, podendo excluir as matérias-primas com cadeias de hidrocarbonetos menores e alguns óleos de fritura com altos conteúdos de gorduras trans[16].

Na tabela 2 é apresentada a regulamentação dos Estados Unidos. Nesta regulamentação a limitação no índice de iodo não foi considerada, em resposta a sua alta produção de soja. O intervalo permissível de viscosidade é maior, podendo ser utilizado como matéria-prima os óleos mais saturados ou graxas e óleos de rejeito. A definição nesta regulamentação corresponde à definição utilizada pela maioria dos autores sobre o tema, não limitando o tipo de álcool a utilizar.

A legislação brasileira tem como objetivo legalizar o uso do biodiesel como opção de substituição do combustível diesel e define-o como "*biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*"[17]. Esta definição permite inicialmente que o biodiesel seja de qualquer tipo de combustível com características e qualidades que lhe permitam substituir ao diesel total ou parcialmente.

A Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis, na função de regulamentar a lei, redefine o biodiesel e delimita o tipo de biocombustível que pode ser comercializado com esse nome no Brasil para uso veicular. A Resolução 42 de 2004 define "*Biodiesel - B100 combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução*"[18]. O regulamento técnico apresenta as especificações mínimas que deve cumprir o biodiesel e os métodos adequados para realizar os ensaios de caracterização do biocombustível. Detalhes deste regulamento técnico são apresentados na Tabela 3.

---

[16] Knothe, G.; Analysing Biodiesel: Standars and Other Methods. Review. JAOCS, Vol 83, No. 10, 2006,

[17] LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005.Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. D.O.U. de 14.1.2005

[18] RESOLUÇÃO Nº 42, DE 24 DE NOVEMBRO DE 2004 Ministério De Minas E Energia, Agência Nacional Do Petróleo, fica estabelecida, através da presente resolução, a especificação de biodiesel. D.O.U. 236 De 09/12/2004

Tabela 1 - Regulamentação Européia para o biodiesel, Norma Técnica EN 14214[19] e EN 14213[20]

Property	Test method	Limits		Unit
		EN 14214	EN 14213	
Éster content	EN 14103	96.5 min	96.5 min	% (mol/mol)
Density; 15°C	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860–900	860–900	kg/m^3
Viscosity; 40°C	EN ISO 3104 ISO 3105	3.5–5.0	3.5–5.0	mm^2/s
Flash point	EN ISO 3679	120 min	120 min	°C
Sulfur content	EN ISO 20846 EN ISO 20884	10.0 máx	10.0 máx	mg/kg
Carbon residue (10% distillation residue)	EN ISO 10370	0.30 máx	0.30 máx	% (mol/mol)
Cetane number	EN ISO 5165	51 min	-	-
Sulfated ash	ISO 3987	0.02 máx	0.02 máx	% (mol/mol)
Water content	EN ISO 12937	500 máx	500 máx	mg/kg
Total contamination	EN 12662	24 máx	24 máx	mg/kg
Copper strip corrosion (3h, 50°C)	EN ISO 2160	1	-	degree of corrosion
Oxidative stability, 110°C	EN 14112	6.0 min	4.0 h	h
Acid value	EN 14104	0.50 máx	0.50 máx	mg KOH/g
Iodine value	EN 14111	120 máx	130 máx	g I2/100 g
Linolenic acid content	EN 14103	12.0 máx	-	% (mol/mol)
Content of FAME with >4 double bonds	-	1 máx	1 máx	% (mol/mol)
Methanol content	EN 14110	0.20 máx	-	% (mol/mol)
MAG content	EN 14105	0.80 máx	0.80 máx	% (mol/mol)
DAG content	EN 14105	0.20 máx	0.20 máx	% (mol/mol)
TAG content	EN 14105	0.20 máx	0.20 máx	% (mol/mol)
Free glycerine	EN 14105, EN 14106	0.020 máx	0.02 máx	% (mol/mol)
Total glycerine	EN 14105	0.25 máx	-	% (mol/mol)
Group I metals (Na + K)	EN 14108 EN 14109	5.0 máx	-	mg/kg
Group II (Ca + Mg)	EN 14538	5.0 máx	-	mg/kg
Phosphorus content	EN 14107	10.0 máx	-	mg/kg
Cold filter plugging point	EN 116	-	-	°C
Pour point	ISO 3016	-	0 máx	°C
Heating value	DIN 51900-1 DIN 51900-2	-	35 min	MJ/kg

[19] EN 14214 (Europe): Automotive Fuels: FAME for Diesel Engines. Requirements and Test Methods. November 2003.

[20] EN 14213 (Europe): Heating Fuels: Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Requirements and Test Methods. November 2003.

Tabela 2 - Regulamentação do biodiesel nos Estados Unidos, Norma Técnica ASTM 6751-08[21]

Property	Test method	Limits	Units
Flash point (closed cup)	D 93	93.0 min	°C
Water and sediment	D 2709	0.050 máx	% volume
Kinematic viscosity, 40°C	D 445	1.9–6.0	mm^2/s
Sulfated ash	D 874	0.020 máx	% mass
Sulfur	D 5453	0.0015 máx (S15) 0.05 máx (S500)	% mass
Copper strip corrosion	D 130	N°. 3 máx	
Cetane number	D 613	47 min	
Cloud point	D 2500	Report	°C
Carbon residue	D 4530	0.050 máx	% mass
Acid number	D 664	0.50 máx	mg KOH/g
Free glycerin	D 6584	0.020	% mass
Total glycerin	D 6584	0.240	% mass
Phosphorus content	D 4951	0.001 máx	% mass
Sodium/potassium	UOP 391	5 máx.	combined ppm
Distillation temperature, atmospheric equivalent temperature, 90% recovered	D 1160	360 máx	°C

[21] Standard Specification *D 6751 for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels* American Society for Testing and Materials 2001.

Tabela 3 - Regulamentação para o biodiesel no Brasil[22]

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20ºC	kg/m^3	850-900 (2)	7148, 14065	1298, 4052	- , -
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm^2/s	3-6 (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	24	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	96,5	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,050	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	50	- -	4294 5453	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	- -	- -	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	5	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	10	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	- - -	6584 (8)(9) - -	- EN 14105 (8)(9) EN 14106 (8)(9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	- -	6584 (8)(9) -	- EN 14105 (8)(9)
Monoglicerídeos (6) .	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8)(9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105

[22] REGULAMENTO TÉCNICO Nº 1/2008. RESOLUÇÃO Nº 7, DE 19 DE MARCO DE 2008. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustiveis. Ministério De Minas E Energia. Fica estabelecida a especificação de biodiesel. D.O.U. 20.03.2008.

					(8)(9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8)(9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)	-	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	H	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:
(1) LII – Límpido e isento de impurezas.
(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.
(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.
(6) 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.
(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.
(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.
(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

O extenso regulamento técnico apresentado na Tabela 3 tem como objetivo potencializar a produção de biodiesel das diferentes oleaginosas existentes no Brasil, considerando que os ésteres podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de triglicérideo ou ácido graxo, utilizando qualquer tipo de álcool e o processo adequado para essas matérias-primas. O regulamento busca principalmente verificar o correto processamento das matérias-primas, avaliando a presença de elementos não desejados no produto final, metais, moléculas pesadas, matérias-primas ou subprodutos.

Sob este regulamento técnico a ANP permite o comércio do biodiesel centralizando as operações em leilões, nos quais só podem ofertar combustíveis as

empresas produtoras registradas segundo resolução ANP N°. 41 de 2004, e cumprindo com os seguintes compromissos: atender aos requisitos de qualidade de produtos especificados nas Resoluções ANP; comercializar o produto acompanhado de Certificado de Qualidade de acordo com a especificação brasileira para biodiesel em laboratório próprio ou terceirizado e enviar mensalmente a ANP informações sobre movimentação de matérias-primas e de produtos[23].

Atualmente o mercado do biodiesel tem como obstáculos os altos custos das sementes, dos grãos e dos óleos no mercado internacional; no último ano, os preços do óleo de soja e dendê, paralelamente aos preços do álcool e ao açúcar no mercado mundial, tiveram grande volatilidade.

No oitavo leilão de biodiesel realizado pela ANP, os preços dos produtores tiveram um comportamento de subida com relação aos dois leilões anteriores, tendo sido atingido como preço máximo no oitavo leilão o valor de R$ 2.804,00 por metro cúbico de biodiesel[24]. O comportamento do mercado do biodiesel nos leilões da ANP pode ser observado na Figura 5. A grande mudança no preço do metro cúbico de biodiesel coincide com o aumento do preço do petróleo e a influência que este exerce sobre o mercado e sobre o preço da matéria-prima, puxando uma alta no preço dos óleos e dos reagentes utilizados no processo, além do incremento do risco de investimento e a baixa oferta da matéria-prima.

---

[23]RESOLUÇÃO Nº 41, DE 24 DE NOVEMBRO DE 2004 Ministério de Minas e Energia Agência Nacional do Petróleo Fica instituída, pela presente Resolução, a regulamentação e obrigatoriedade de autorização da ANP para o exercício da atividade de produção de biodiesel. Edição Número 236 de 09/12/2004.

[24] ANP, Agencia Nacional do Petróleo, http://www.anp.gov.br/petro/leilao_biodiesel.asp .

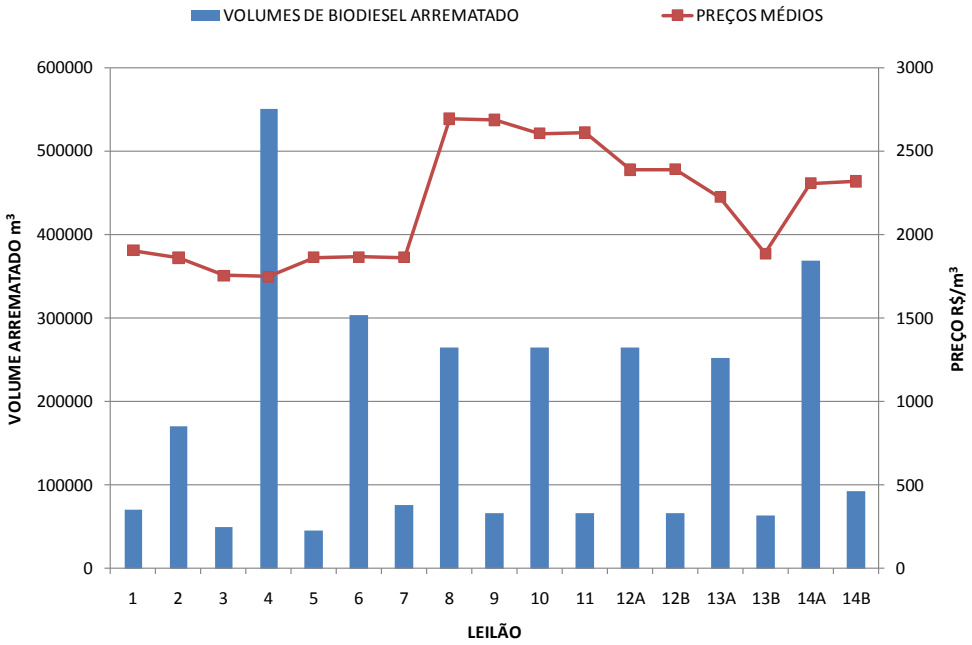

Figura 5 - Mercado do Biodiesel 2005 – 2009
Volumes arrematados e preços médios de leilão por metro cúbico negociado[25].

1.4. Matérias primas para produção de biodiesel no Brasil

O biodiesel comercializado no Brasil pode ser produzido a partir de diferentes oleaginosas, segundo o desenho da planta, as condições do mercado e a disponibilidade de matéria-prima na região. Cada oleaginosa tem uma produção diferente, um método de cultivo diferente e um destino diferente. O óleo de soja é comumente destinado ao uso alimentar, como conseqüência de suas características de composição; já o óleo de palma é mais saturado, e pode ser usado na indústria alimentar, principalmente em produtos semi-sólidos, por não precisar de processos de hidrogenação para conseguir este estado a temperatura ambiente. O óleos da mamona não é útil na indústria alimentar e é usado como lubrificante com um alto valor no mercado. Óleos de canola, girassol, amendoim e algodão são encontrados no mercado alimentar, mas com valores comerciais acima da soja. A destinação dos óleos para a produção de biodiesel precisa levar em conta, além da capacidade de produção do óleo, a competitividade no mercado

[25] ANP, Agencia Nacional de Petróleo; http://www.anp.gov.br/doc/biodiesel/leiloes/resumo_de_todos_os_leiloes_biodiesel.ppt .Acessado em JUlho de 2009.

em relação ao custo de oportunidade do óleo e o preço do barril de combustível. O Brasil tem possibilidade de produzir diferentes oleaginosas, graças a sua extensão, sua variada condição climatológica e a flexibilidade da sua indústria agrícola. Dados sobre a produção de oleaginosas no Brasil no ano de 2005 são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Produção de oleaginosas no Brasil, no ano de 2005[26]

BRASIL - Produção de Oleaginosas e Óleos Vegetais – 2005				
	Produção de oleaginosas (mil toneladas)	Produção em óleo (milhões de litros)		Oferta Regional
Soja	55.000	6.221	*89,6%*	Todas regiões
Algodão	1.793	280	*4,0%*	Centro-oeste/Nordeste
Palma	n/a	179	*2,5%*	Norte
Mamona	162	73	*1,1%*	Nordeste
Amendoim	172	35	*0,5%*	Sudeste
Colza (Canola)	72	29	*0,4%*	Sul
Girassol	94	25	*0,4%*	Centro-oeste/Sul

A distribuição dos cultivos de oleaginosas é a seguinte:

- Região Norte

A região norte tem elevada dependência de óleo diesel, usado na geração de energia e no sistema fluvial de transporte. Esta zona é grande produtora de palma e os primeiros empreendimentos para a produção de biodiesel têm como matéria-prima o óleo da amêndoa deste vegetal. A maior produção de óleo de palma se encontra no estado do Pará, com níveis de 100 mil toneladas anuais. A palma tem uma vida produtiva de 25 anos, iniciando a produção ao quarto ano e alcançando sua maturidade em sete anos, com produção de 5 toneladas de óleo por hectare cultivado.

- Região Nordeste

Na região nordeste o consumo de combustíveis é de 15% do diesel consumido no país. Esta região conta com uma ampla gama de matérias-primas, onde incluí a

[26] Lovatelli, C. Biodiesel no Brasil A Visão da Indústria de Óleos Vegetais. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, ABIOVE . Câmara Setorial de Oleaginosas e Biodiesel – MAPA Brasília-25/mai/2007. Disponível em: Http://www.abiove.com.br/palestras/abiove_pal_biodiesel_01jun06.pdf .

mamona, o babaçu e o coco. Destas oleaginosas se considera de maior interesse a mamona, por sua importância na possibilidade de gerar um programa de inclusão social de pequenos agricultores. Porém, a alta cotação dos preços do óleo de mamona faz do biodiesel de mamona um produto custoso, além do fator tóxico que acompanha a pasta de mamona, subproduto do processo.

O babaçu é uma oleaginosa perene, tem grande possibilidade na região, mas os altos custos da extração do óleo por processos mecânicos podem ser negativos na hora de fazer um balanço. Finalmente, o óleo de coco é o que apresenta maiores possibilidades no litoral, com potenciais de produção de 2 toneladas por hectare e com programa de inclusão social.

- Centro-Sul

O centro sul é uma zona de alta produção de soja, a planta oleaginosa de maior produção no Brasil. Observando a Tabela 5 observa-se que sua percentagem de óleo por quilograma de grão e sua produção por hectare são menores em relação aos níveis de produção de outras oleaginosas. Uma das vantagens da soja é a sua produção ao nível industrial, mas apresenta a desvantagem de sua comercialização como óleo alimentício, pois isto gera um dilema sobre o uso de produtos alimentícios como fonte de energia, e a luta dos preços do óleo na competência entre a demanda de alimento e dos combustíveis. Outra alternativa de oleaginosas é o girassol, o amendoim e a mamona, mas todas elas são para uso alimentar e de alto preço comercial.

Atualmente o cultivo da palma está aumentando, por este ser um cultivo com maior rendimento por hectare na produção de óleo, com vida útil de 25 anos e produção de óleo durante o ano todo. Na Tabela 5 são apresentados os dados de produtividade e de teor de óleo de diferentes oleaginosas.

Tabela 5 - Produtividade das diferentes oleaginosas disponíveis no Brasil[27].
Dados médios de rendimento no Brasil 200-2004

Matéria-prima	Rendimento do cultivo (kg/ha)	Conteúdo de óleo considerado (%)	Potencial de óleo (kg/ha)	Uso de terra (ha/ton. de óleo)
Dendê (coco)	9479	20	1896	0,5
Amendoim (em casca)	2018	41,5	837	1,2
Milho (grão)	3254	6,5	211	4,7
Soja (grão)	2558	18,5	473	2,1
Coco da baía (fruto)	3146	57	1793	0,6
Algodão (caroço)	459	15	69	14,5
Mamona	643	46	296	3,4
Girassol	1342	48	644	1,6
Canola	1200	42	504	2,0

Para a produção de biodiesel, o álcool é um dos produtos utilizados que pode ser metílico ou etílico, sendo o etílico, o mais propício do o ponto de vista ambiental por ser de origem natural, que é diferente do metílico, o qual é produzido a partir de transformações do metano.

1.5. Os mecanismos de desenvolvimento limpo, subsídio aos bicombustíveis

No ano de 1992 foi realizada a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (RIO 92), na qual vários países adotaram a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre mudança do clima. Nesta convenção, os países comprometem-se a adiantar esforços para estabilizar as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera.

Um documento da Global Change Research Information Office, sob o consenso dos cientistas do mundo e pesquisadores em matéria do meio ambiente, afirmou que o aumento nas concentrações de gases de efeito estufa (dióxido de carbono, metano p.e.) podem ser a causa do aquecimento global, na mudança dos padrões de chuva e os níveis

[27] Mourad, A. Principais culturas para obtenção de óleos vegetais combustíveis no Brasil. Agrenner, 2006. Apresentação Agrener, 2006. disponível em: www.nipeunicamp.org.br/agrener2006/palestras/Dia%2006-06-2006/sess1/Anna.ppt .

do mar, e que estas mudanças não podem ser ainda preestabelecidas, em função do tempo, região e intensidade[28]. As conclusões da conferência do Rio foram fonte para a formação em 1994 do Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), na qual se trabalha sobre a elaboração de um protocolo internacional para a diminuição da emissão de gases do efeito estufa. Este protocolo foi conhecido no dia 11 de dezembro de 1997, no marco da Terceira Conferência das Partes do UNFCCC (COP 3) realizada em Kyoto, no Japão. O Protocolo de Kyoto compartilha os objetivos e as instituições que fazem parte da Convenção, mas a diferença desta, que fomenta a redução de gases do efeito estufa, o protocolo compromete as nações com dita redução. Os compromissos do protocolo foram definidos no ano de 2001 em Marrakesh, (COP 7) momento em que se determinaram as cotas de diminuição das emissões para as nações participantes[29].

O Protocolo de Kyoto permite que os países desenvolvidos, comprometidos com a redução de emissões, possam manter as emissões no seu território e adiantar projetos de captura de carbono em outras nações que funcionam como hospedeiras dos projetos. Este fato dá origem a um novo mercado, o mercado dos créditos de carbono, no qual organizações de países desenvolvidos compram títulos de redução real de emissão de gases do efeito estufa de organizações de países não desenvolvidos, os quais ofertam estes títulos no mercado da bolsa de valores. Assim, as organizações dos países desenvolvidos assinantes do protocolo conseguem cumprir com suas cotas de redução de emissão, e os países em desenvolvimento recebem uma remuneração por desenvolvimento de boas práticas ambientais.

Para regular o mercado dos créditos de carbono a UNFCCC construiu uma estrutura, na qual uma organização governamental realiza uma função de vigilância do desenvolvimento deste nos países hospedeiros do projeto, e transfere as informações à secretaria da UNFCCC, a qual avalia a metodologia de quantificação da redução das emissões e o controle e desenvolvimento do projeto. Estes projetos são denominados projetos MDL, Mecanismos de Desenvolvimento Limpo. Uma vez exista a aprovação da UNFCCC do projeto como atividade para reduzir a emissão dos gases do efeito

---

[28] Gibbons, J.; Our Changing Planet. Subcommittee on Global Change Research; Committee on Environmental and Natural Resources Research of the National Science and Technology Council, Coordination Office of the U.S. Global Change and Research Program. Washington D.C. 1995.

[29] UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change; KYOTO PROTOCOL. http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php .

estufa, as quantidades de gases reduzidas podem ser comercializadas no mercado de valores.

Os bicombustíveis, feitos a base de resíduos orgânicos, gorduras, óleos e outros, têm um grande potencial para reduzir as quantidades de carbono liberados na atmosfera.

As plantas absorvem o carbono da atmosfera e o convertem em matéria-prima para a produção de biocombustíveis, sejam óleos ou biodiesel[30]. Se num veículo é substituído um litro de diesel por um litro de biodiesel a quantidade de dióxido de carbono liberados na atmosfera será 10% maior ao dióxido liberado pelo diesel, mas esta emissão será depois utilizada pela planta no processo de fotossíntese para produzir a matéria-prima do biodiesel. Além disso, a redução na utilização de energia no processo de fabricação do combustível é de 15 a 20% [31].

Na atualidade o biodiesel encontra-se em um limbo metodológico e ainda dificilmente é considerado como projeto MDL. O biodiesel é catalogado pela UNFCCC como um substituto total ou parcial dos combustíveis de origem mineral, regulamentado pela metodologia AMS III.B,[32] Esta categoria trata sobre a substituição dos combustíveis fósseis em aplicações existentes industriais, comerciais ou residenciais, incluindo geração de energia elétrica e suas aplicações[33].

Matsumo Ryo fez no ano de 2005 a apresentação de um processo de homologação do biodiesel como projeto MDL. Para um pais produtos de biodiesel com capacidade para produzir 300 ton./dia biodiesel, 100.000 ton./ano, se espera uma redução dos gases de efeito estufa de 217.000 ton./ano. Com estas cifras de redução de emissão de gases de feito estufa o biodiesel como projeto MDL mudaria sua taxa

---

[30] Sagar, A.; Automobiles and Global Warming: Alternative fuels and others options for carbon dioxide emissions reduction. Envieronmental Impact assesmente Review, Vol 15, 1995, P. 241-274.
[31] Peterson, C.; Hustrulid, T.; Carbon cycle for rapessed oil Biodisel fuels. Biomass and Bioenergy, Vol 14, 1998, P. 91-101. Elsevir Ltd.
[32] UNFCCC/CCNUCC CDM – Executive Board *III. B. Switching fossil fuels 28 Julio 2006.*
[33] UNFCCC/CCNUCC CDM – Executive Board Version 07: 28 November 2005 Appendix B1 of the simplified modalities and procedures for small-scale CDM project activities INDICATIVE SIMPLIFIED BASELINE AND MONITORING METHODOLOGIES FOR SELECTED SMALL-SCALE CDM PROJECT ACTIVITY CATEGORIES

interna de retorno de 3% para 14%[34]. As cifras apresentam a importância da inclusão dos projetos de biodiesel como projetos MDL susceptíveis de receber ganhos através do mercado dos créditos de carbono.

O biodiesel de diferentes matérias-primas (soja, colza, dendê, etc) está sendo usado em caldeiras e motores de combustão interna sem que tenham sido realizados neles maiores ajustes. Os resultados foram uma pequena diminuição no desempenho dos equipamentos, de cerca de 3%, zero emissão de componentes com enxofre e uma pequena contribuição líquida das emissões de CO_2, além de uma emissão de outros poluentes, comparável com a do diesel de origem fóssil[35].

A metodologia mais utilizada para a avaliação das emissões nos combustíveis de origem biológica é a metodologia do ciclo de vida. Esta metodologia foi desenvolvida pela International Standard Organization, e é apresentada através das Normas ISO 14040 e ISO 14049. A análise de ciclo de vida é usada para avaliar o impacto ambiental e os fatores potenciais relacionados ao balanço de energia no ciclo da vida de um produto, incluindo o suprimento de matérias-primas, a produção, o consumo e o uso dos rejeitos. Segundo a aplicação desta metodologia, o biodiesel diminui os gases de efeito estufa entre 41% e 51% enquanto o etanol diminui as emissões entre 49% e 55% [36]. Outros dados podem ser observados na Tabela 6.

---

[34] Matsumo Ryo, Study to promote CDM in transport sector to resolve global warning problem. Japan Transport Cooperation Association.Future CDM Workshop 2005.12.3 Montreal Canada.

[35] Carratero, C; Macor, A; Mirandola, A; Sttopato, A; Tonon, S. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluation. Energy 29 (2004) 2195-2211. Elsevier Ltd.

[36] Beer, T.; Grant, T.; Williams, D.; Watson, H. Fuel-cycle greenhouse emissions from alternative fuels in Australian heavy vehicles. Atmospheric Environmental 36 (2002) 753-763. Pergamon.

Tabela 6 - Redução da emissão de CO_2 para diferentes matérias-primas e processos[37]

Pesquisador	Redução relativa do fluxo de CO_2	Biocombustível
Tan	80,8-109,3%	Metil éster de coco, processo de cogeneração.
Sheehan	78%	Metil éster de soja
Wang	55%	Metil éster de soja misturado com diesel reformulado
Beer	57-66%	Etil éster de canola para uso em veículo pesado, uso de bioetanol.
Kaltschmitt	66%	Metil éster de colza.

O ciclo de vida de um combustível inicia com a etapa da lavoura para a produção da matéria-prima e finaliza com a utilização no veículo. A análise do ciclo de vida depende das condições específicas nas que se desenvolve a lavoura agrícola e os processos tecnológicos usados na produção do biocombustível. Avaliações realizadas dos indicadores de aproveitamento energético apresentam o biodiesel como um produto mais eficiente do que o diesel, tendo uma relação entre poder calorífico e energia utilizada para sua produção de 1,9; diferentemente do diesel, com indicador de 0,88[38].

Este cenário favorece o desenvolvimento de um grande mercado de créditos de carbono, segundo o contemplado no Protocolo de Kyoto, onde o Brasil deve se beneficiar, não só como vendedor de créditos de carbono, mas também como receptor de investimentos e projetos relacionados com a produção de biocombustíveis, o reflorestamento e a diminuição das emissões de CO_2 e de metano. O Brasil instituiu no ano de 2005 o Mercado Brasileiro de Redução de Emissões (MBRE), que funciona como uma plataforma de negociação dos títulos emitidos por projetos que promovem a redução das emissões de gases geradores do efeito estufa, como já ocorre na bolsa de Chicago e em países como Canadá, República Checa, Dinamarca, França, Alemanha, Japão, Holanda, Noruega e Suécia, onde são negociados contratos futuros de créditos de carbono.

A vantagem econômica oferecida para os projetos de desenvolvimento limpo converte os projetos de produção de biodiesel em ações importantes nos níveis local,

---

[37] Tan, R; Culaba, A.; Purvis, M.. Carbon balance implication of coconut biodiesel utilization in the Philippines automotive transport sector. Biomass and Bioenergy, 26 (2004) 579-585. Elsevier.
[38] Janulis, P. Reduction of energy consumption in Biodiesel fuel life cycle. Renewable Energy 29 (2004) 861-871. Elsevier.

regional e nacional. Tem efeitos diretos nos indicadores macroeconômicos do país, toda vez que se oferece à possibilidade de suprir a demanda de energia não satisfeita, e diminuir os problemas derivados da falta de auto-suficiência no mercado do combustível diesel. Além disso, se possibilitam as ampliações da rede de distribuição de energia a partir da implementação de sistemas de geração de energia distribuída que utilizam como matéria-prima a biomassa disponível.

O protocolo de Kyoto incentiva a produção de biodiesel, desde que esta tenha como finalidade a substituição do diesel existente. Uma produção de biodiesel que não olha para a substituição do diesel não é vista com bons olhos, uma vez que a produção de biodiesel for maior do que a demanda do diesel existente, haverá um aumento, ao invés de uma diminuição da quantidade de gases de efeito estufa lançados na atmosfera. Isso deve ser mantido no foco dos projetos que visam à produção de créditos de carbono, pois estes são validados para projetos que procuram suprir a demanda já existente de energia originada de combustíveis fósseis. O objetivo é manter um mercado no qual a demanda de diesel e biodiesel sejam iguais à demanda projetada de diesel sem o biodiesel.

Enquanto os balanços de energia e gases de efeito estufa são aparentemente positivos, os efeitos globais sobre o meio ambiente não são tão evidentes[39] e estudos sobre a massificação do uso dos biocombustíveis estão em andamento[40]. Análises de múltiplos critérios podem ser úteis na seleção do melhor combustível para substituir o combustível fóssil. Os indicadores econômico, ambiental, energético e de sustentabilidade são avaliações normais para uma análise deste tipo, um exemplo é o apresentado na tabela 7. Esta análise permite decidir qual matéria-prima utilizar, se a substituição deve ser parcial ou total, e se as opções propostas são viáveis ou não. Sem embargo, esta avaliação não pode ser realizada se o ciclo de vida do combustível não for completamente conhecido.

---

[39] Frondel, M.; Peters, J.; Biodisel: Anew Oil Dorado. Energy Policy. Article in press, Doi. 10.1016 j.enpol.2006.04.022

[40] Marland, G.; Schamadingers, B.; Biomass fuels and forest-management strategies: How do we calculate the greenhouse-gas emissions benefits? Energy, Vol 20 No. 11, 1995, P. 1131-1140. Elsevier Ltd.

Tabela 7 - Vantagens e desvantagens do biodiesel de canola e do combustível diesel[41].

	Vantagens para o biodiesel	Desvantagens para o biodiesel
Demanda de recursos	Diminui o consumo de recursos energéticos esgotáveis	Aumento do consumo de minerais para adubo
Efeito estufa	Diminuição de emissão de gases de efeito estufa	
Dano na camada de ozônio		Maior emissão de NOx
Acidificação da terra		Maior acidificação
Eutrofização das fontes de água		Maior emissão de NOx e risco de eutrofização das fontes de água
Toxicidade para homens e meio ambiente	Menor	

Os óleos vegetais e seus derivados podem ser substitutos competitivos do combustível diesel se os projetos de substituição são inclusos no mercado dos créditos de carbono. Este fato faz com que a massificação do uso dos substitutos do diesel seja além de uma política de estado, uma opção de mercado. Mas está oportunidade só pode ser aproveitada quando se consiga um conhecimento aprofundado dos efeitos do uso destas biomassas em todo seu ciclo de vida.

1.6. Desempenho de motor e suas emissões

A aplicação de biomassas em motores diesel não é recente, como se pode concluir do apresentado anteriormente. Esta aplicação é uma conseqüência do alto conteúdo de carbono e hidrogênio nas biomassas, especialmente das líquidas, nas quais as quantidades de energia térmicas obtidas da sua queima são comparáveis com as obtidas de um combustível de origem fóssil como o diesel.

O combustível diesel, Fuel Oil N°. 2 (N°. 2 DF), é um combustível de origem fóssil, destilado do petróleo a temperatura na faixa entre 160 e 350°C a pressão

[41] Zhou, Z.; Jiang,H.; Qin, L.; Life cycle sustainability assessment of fuel. Fuel 86, 2007, P. 256 – 263. Elsevir Ltd.

atmosférica normal. O diesel está composto principalmente por hidrogênio e carbono, os quais formam cadeias de hidrocarbonetos comumente entre C10 e C19, principalmente hidrocarbonetos parafinicos, 65%, e aromáticos, 34%. A composição do diesel é de caráter mais probabilístico, em conseqüência do processo de destilação.

O óleo vegetal é composto por triglicerídeos, com ácidos graxos de cadeias entre 10 e 22 carbonos. A composição de éster óleos é mais determinística, já que sua síntese é feita pelo vegetal, conforme a sua informação genética.

O biodiesel é composto por uma mistura de ésteres, cadeias de hidrocarbonetos oxigenados, com comprimento na faixa de 12 a 22 carbonos, saturados e não-saturados, com presença de dois átomos de oxigênio na cadeia do seu radical oxigenado.

Estes três tipos de hidrocarbonetos têm um poder calorífico grande, mas suas propriedades físico-químicas diferem de um para o outro. Embora suas massas moleculares sejam muito diferentes, os três tipos de compostos têm um poder calorífico similar, por perto dos 40 MJ/kg. Algumas características são claramente diferentes; a viscosidade, por exemplo, é superior a 30 mm^2/s nos óleos vegetais, de 3 a 6 mm^2/s nos ésteres e de 2 a 5 mm^2/s no diesel fóssil. Do mesmo jeito, o ponto de fulgor é superior a 330°C nos óleos, a 100°C no biodiesel e inferior a 100°C no diesel. Algumas propriedades do óleo de soja e do combustível diesel são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades do óleo de soja e o óleo diesel[42].

Óleo	Número de Cetano	HG (kJ/kg)	Viscosidade (mm^2/s)	Cloud point (ºC)	Pour Point (ºC)	Flash Point (ºC)
Soja	37.9	39623	32.6 (38ºC)	-3.9	-12.2	254
Diesel	47	45343	2.7 (38ºC)	-15.0	-33.0	52

Ao comparar o óleo de soja com o diesel pode-se destacar a similaridade do poder calorífico dos fluidos, mas há uma grande diferença no número de cetano, o qual se recomenda ser superior a 40 para o bom funcionamento do motor diesel. A acentuada diferença na viscosidade cinemática dos fluidos (a do óleo de soja é quinze vezes maior)

[42] Knothe G.,. Dunn R.O, Bagby M.O.. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society.

dificulta o processo de combustão onde precisa de uma pressão de injeção maior no bico para assegurar a adequada aspersão do combustível e uma combustão completa. Também se pode destacar que a fluidez do óleo se restringe a temperaturas mais altas, acima de -3,9°C, assim seu uso em clima frio ou de estação fica restrito. Finalmente o ponto de fulgor é muito maior no óleo vegetal, sendo um fluido mais seguro, mas que pode afetar a combustão do óleo nas condições da câmara do motor. Os óleos vegetais são susceptíveis de oxidação a temperatura ambiente e seu aquecimento a temperaturas superiores a 250°C ocasiona reações de decomposição térmica, que podem ocasionar a formação de compostos poliméricos na câmara de combustão, aumentando o nível de fumaça, modificando os lubrificantes e diminuindo a eficiência da combustão[43]. O ponto de ebulição maior e a viscosidade cinemática são considerados os fatores fundamentais na formação de depósitos na câmara de combustão[44]. Segundo o National Renewable Energy Laboratory (NREL) não se deve misturar nenhum óleo vegetal com o diesel, pois está afeta a vida útil do motor[45]. Testes recentes realizados com óleo vegetal como substituto do diesel chamam a atenção sobre a possibilidade de misturar os fluidos e alimentar o motor sem necessidade de fazer modificações no desenho, obtendo ganhos na diminuição do barulho[46]. Já para aplicações de óleo puro, é recomendado aumentar a temperatura do óleo pelo menos a 80°C[47]. Alguns estudos concluem que todos os óleos ou biodiesel podem ser usados como nas misturas para trabalhar em motores de ciclo diesel.[48,49.]

O processo de conversão do óleo vegetal ao biodiesel tem como objetivo diminuir as diferenças nas características físico-químicas do óleo e do diesel. No

---

[43] Lopes A. Pereira R, Angeli C, Castro P, Fraga A, Naves G, Kazushi A. Potêncialidades do biodiesel no Brasil. DER-FCAV-UNESP. Jaboticabal, S.P. Brasil 2005

[44] Clean cities. Straight vegetable oil as diesel fuel? U.S. Department of Energy. Energy efficiency and renewable energy. www.eereenergy.gov/celancities. Fact Sheet, April 2006.

[45] Mulhollen, J. Don't use soy-diesel fuel in your engines. News release Archive, College of agricultural science, PennState College. November 30 de 2005.

[46] Hebbal, O.D.; Vijayakumar, K.; Rajagopal, K. Performance characteristics of a diesel engine with deccan hemp oil. Fuel 85 (2006) p. 2187-2194. Elsevier Ltd.

[47] Almeida, S.; Belchior, C.R.; Nascimento, M.V.G. Performance of a diesel engine fuelled with palm oil. Fuel 81 (2002) P. 2097-2102. Elsevier Ltd.

[48] Rakopoulos C.D.; Antonopoulos, K.A.; Rakopoulos, D.C.; Hountalas, D.T.; Giakoumis E.G. Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. Energy Conversion and Management 47, 2006, p. 3272-3297. Elsevier Ltd.

[49] Hc, Y.; Bao, Y.D.; Study on rapeseed oil as alternative fuel for a single-cylinder diesel engine. Renewable energy, 28, 2003, P. 1447-1453. Elsevier Ltd.

processo de transesterificação, o processo mais comum, a grande molécula de triglicérideo é destruída e convertida em moléculas menores, oxigenadas, com características similares ao diesel, mas com pequenas diferenças que têm repercussão no processo de combustão, no desempenho do motor e fundamentalmente nas emissões.

Tabela 9: Propriedades do metil éster de soja e o diesel[50].

	CN	HHV (kJ/kg)	Viscosidade (mm²/s)	CP (ºC)	PP (ºC)	FP (°C)	Fórmula resumida	Massa molecular
Metil éster de soja	46	39800	4.08 (40ºC)	2	-1	171	$C_{19}H_{34}O_2$	294,479
Diesel	47	45343	2.7 (40ºC)	-15	-33	52	$C_{15,27}H_{27,33}$	210,7

O número de cetano dos ésteres consegue agora superar o limite inferior, a viscosidade diminui notoriamente, e o tamanho da molécula é mais aproximado, facilitando o processo de difusão dela no ar. A viscosidade cinemática está agora na mesma ordem de grandeza, e a aspersão do biodiesel é muito mais fácil. O biodiesel tem maiores possibilidades de substituir o combustível fóssil sem forçar a modificação do desenho atual do motor diesel.

Os testes realizados alimentando motores a diesel convencionais com misturas de diesel e biodiesel tem como resultado, que a faixa de eficiência do motor é comparável com a do diesel, entre 0,36 e 0,4[51]; pode-se obter uma melhora no desempenho do motor substituindo parcialmente o diesel[52], enquanto que em percentagem maiores o ganho se perde em conseqüência do menor poder calorífico do biodiesel. As medições dos gases de exaustão comprovam as vantagens do biodiesel para a diminuição das emissões de HC, CO[53], redução da emissão de hidrocarbonetos

---

[50] Lapuerta M, Armas O, Ballesteros R, Fernandez J. Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. Fuel 84 (2005) 773–780. Elsevier ltda.

[51] Labeckas, G.; Stasys, S. The effect of rapessed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. Energy Conversion and Management 47, (2006) p. 1954-1967. Elsevier Ltd.

[52] Labeckas, G.; Stasys, S. The effect of rapessed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. Energy Conversion and Management 47, (2006) p. 1954-1967. Elsevier Ltd.

[53] FAIR, Programe for Agriculture and Fisheries, including Agro-industry, Food technologies, Forestry, Aquaculture and Rural Development. Europe Union. Contract FAIR1-CT95-0191. July 2001. Final Report. " Advanced Combustion for Energy from Vegetable oils (ACREVO). CPL press. http://www.biomatnet.org/secure/Fair/F484.htm, 08/05/2007.

aromáticos PAH e MAH (hidrocarbonetos poli-aromáticos e mono-aromático) e diminuição da fumaça ao aumentar a mistura de biodiesel[54], e em geral a redução nos poluentes controlados aumenta com o conteúdo de biodiesel.[55]

O biodiesel tem uma história relacionada com problemas econômicos e ambientais, fato que promove sua pesquisa e desenvolvimento em temas de caráter técnico e científico nas diferentes etapas de seu ciclo de vida. Estudos no final do ciclo de vida deste biocombustível estão focados na sua aplicação nos motores, sua influência no desempenho, a eficiência de sua combustão, seus efeitos sobre o motor e, finalmente, as características dos gases emitidos à atmosfera como resíduo final do ciclo de vida. O Anexo 1 apresenta um resumo dos estudos acadêmicos e de pesquisa publicados, os quais utilizam diferentes matérias-primas, tecnologias de motor, métodos de medição e estratégias de prova.

1.7. Corolário

O uso de biomassa como substituto do combustível diesel esta se generalizando. Hoje em dia são utilizadas misturas de óleo diesel e óleo vegetal que são erroneamente chamadas de biodiesel, com desempenhos que muitos acham satisfatórios. O biodiesel é uma opção para substituir o diesel, é um combustível de alto custo no mercado que só pode concorrer com o diesel quando este tem um alto preço. Com a massificação do uso do biodiesel as pesquisas sobre o tema estão em crescimento, aprofundando sobre os efeitos que o uso dele pode trazer para o ambiente durante seu ciclo de vida. É necessário conhecer os efeitos no desempenho do motor e nos níveis de poluição emitidos pela queima do uso de misturas de combustível convencional com óleos vegetais e com ésteres. Assim pode-se viabilizar o uso generalizado destes biocombustíveis, promover seu ingresso no mercado dos créditos de carbono e o desenvolvimento de tecnologias para queima destes novos combustíveis.

---

[54] Rakopoulos C.D.; Antonopoulos, K.A.; Rakopoulos, D.C.; Hountalas, D.T.; Giakoumis E.G. Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. Energy Conversion and Management 47, 2006, p. 3272-3297. Elsevier Ltd.

[55] Machado, S.; Arbilla, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atmospheric Environmental 40, (2006), P. 6821-6826 . Elsevie Ltd.

CAPÍTULO II

2. CURIOSIDADE E PRAGMATISMO

No capítulo anterior uma abordagem economicista delimitou a apresentação do problema, levemente acompanhada do desenvolvimento sustentável e tecnológico. Existem inúmeras razões cientificas e técnicas para o desenvolvimento deste trabalho, muitas delas alimentadas só pela curiosidade e o interesse em inovar. O campo de estudo são os possíveis substitutos do combustível diesel, o que pode ser qualquer coisa que se consiga queimar no motor diesel.

Com a inclusão do biodiesel na matriz energética brasileira apareceram as dúvidas e as perguntas sem resposta sobre muitos temas. Perguntas que podem ser generalizadas como "O biodiesel é bom ou é ruim?". Já no ambiente acadêmico essa pergunta era respondida por uma outra: "bom para quê?". Não se trata de uma atitude negligente, mas sim de um claro conhecimento sobre o grande número de fatores que estão relacionados com o biodiesel e as diversas conseqüências que este pode trazer.

Assim, com o tempo, as perguntas vão se aprofundando, A matéria-prima tem influencia? Tem uma vida útil? Se forem diferentes, porque são diferentes? Se o biodiesel é de óleo vegetal, porque não usar óleo? As dúvidas se diversificam e os grupos de apoio as respostas contraditórias se conformam. Entre eles o grupo que promove o uso direto do óleo nos motores. Os gestores do biodiesel respondem com bibliografia que poucos conhecem sobre a produção de aldeídos ao usar óleos vegetais. Nasce então a curiosidade.

Como avaliar a produção de aldeídos num motor de forma simples, rápida e flexível. Atualmente se utiliza um processo de estocagem e reação dos gases de exaustão para a transformação dos aldeídos em moléculas que possam ser quantificadas por cromatografia de gases. Processo custoso e dispendioso.

Depois desta primeira dúvida, e já falando de moléculas, pensamos nos efeitos das diferentes moléculas que compõem os óleos, e os ésteres, no desempenho e os poluentes. Consideramos então que todos os biocombustíveis não são iguais.

O problema nasceu e foi se desenvolvendo, avaliando em princípio os fundamentos reais para realizar a pesquisa e depois as diferentes opções para solucionar o problema com os recursos existentes.

2.1. Justificativa da pesquisa

Para a implementação do programa Biodiesel, o Brasil precisa produzir grandes quantidades de biocombustíveis a partir de diversas matérias-primas disponíveis. No Brasil as condições geográficas, altitude, latitude, facilitam o desenvolvimento de diferentes culturas para a produção de matérias-primas ricas em triglicerídeos, as mais comuns são a soja, o dendê e o sebo bovino. Além destas, novas culturas estão sendo implementados, pinhão manso (Jatropha), mamona e algodão principalmente. Cada matéria-prima tem uma composição diferente, características físico-químicas diferentes e em conseqüência, sofrem um processo de combustão diferente, o que ocasiona variações no desempenho do motor e na emissão de gases poluentes.

Com o ingresso do biodiesel na matriz energética brasileira também se popularizou a utilização de óleos vegetais misturados ao diesel, seja por interesses do usuário ou por simples desinformação. Misturar óleos vegetais, triglicerídeos, ao diesel não é a mesma coisa que misturar biodiesel, ésteres, ao diesel. Problemas de separação da mistura acontecem e os efeitos do tamanho de molécula e propriedades físico-químicas são refletidos no desempenho do motor e nas emissões poluentes.

A discussão sobre a vantagem do biodiesel sobre os triglicerídeos para misturas em baixas proporções está sendo desenvolvida, pois leves mudanças no motor podem permitir obter um desempenho similar com níveis de poluição similares e ganhos na lubricidade.

Com inúmeras opções para alimentar o motor, é necessário avaliar indicadores de desempenho de maneira detalhada e profunda. Dados bibliográficos falam de pequenas quedas na potência dos motores ou aumento em seus consumos específicos de combustível. Mas é importante correlacionar as quedas no desempenho com os níveis

de mistura. Fato importante na hora de decidir pela mistura é a poupança, seja em dinheiro ou em ambiente. Se na hora de misturar um combustível em proporção de 5% o aumento no consumo específico de combustível é de 5% a poupança no consumo de combustível fóssil é nulo. Por outro lado, as emissões aumentaram, pois o combustível queimado será maior. *Na hora de misturar óleo vegetal ao diesel existe uma poupança real?*

No campo ambiental podemos dizer que em geral os poluentes controlados emitidos por qualquer hidrocarboneto são os mesmos, dióxido de carbono, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio. A utilização de ésteres e triglicerídeos têm vantagens sobre a utilização do combustível fóssil na emissão de monóxido de carbono e óxidos de enxofre. Já a emissão de óxidos de nitrogênio aparecem como uma desvantagem, mas com níveis controláveis ou susceptíveis de ser melhorados.

A queima de biomassa é reconhecida pela emissão de produtos orgânicos, aldeídos e cetonas, que são catalogadas como poluentes de altíssimo risco para a saúde, e é nesse ponto onde a composição das moléculas do combustível e suas características têm um papel importante.

Leves variações na composição do combustível podem afetar a produção dos poluentes. Testes realizados num motor de seis cilindros, injeção direita turbo carregado, concluíram que duplas ligações entre carbonos e menores cadeias de carbono incrementam a produção de óxidos de nitrogênio, enquanto a produção de material particulado não foi modificada para combustíveis com massa específica menor que 0,89 g/cm³ ou um número de cetano igual ou superior a 45[56].

Os fatores principais que afetam as emissões dos motores alimentados com biodiesel e seus componentes, comparados com o diesel e os alcanos, são a presença do metil éster e sua saturação. O grupo oxigenado, o metil éster, causa uma significante redução de material particulado em comparação com os alcanos do diesel, em quanto a

---

[56] MCCORMICK, Robert; GRABOSKI, Michaels; ALLEMAN, Teresa; HERRING, Andrew. Impacto of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from heavy duty engine. Environmental ScienceTechnology, 2001; vol. 35, 1742 – 1747.

não saturação causa um leve incremento nos óxidos de nitrogênio[57]. A maior produção de fração urbana solúvel no material particulado para o motor alimentado com biodiesel ou metil éster puro pode ser conseqüência da menor volatilidade (maior ponto de ebulição) do biodiesel[58].

A presença de compostos carbonilos nas áreas urbanas está comumente relacionada com os poluentes veiculareis. Alguns carbonilos como formaldeído, acetaldeído e acroleina são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos para os humanos. Os carbonilos têm um efeito crítico na química da troposfera, são precursores de radicais livres e ozônio. O estudo dos poluentes de tipo carbolino são de grande importância, especialmente agora com a implementação de novos combustíveis e misturas.

Os dados de medição de formaldeído em túneis com tráfego de veículos alimentados com diesel e gasolina indicam que a sua presença é notoriamente maior para os veículos alimentados com combustível diesel quando a medição se faz em base aos quilômetros trafegados. Quando a medição se faz em função do volume de combustível consumido as diferenças não são tão grandes, igualmente quando a relação é feita em massa[59].

Formaldeído e acetaldeído são espécies carbonilas classificadas como tóxicas, são encontradas nos gases de exaustão de um motor diesel na ordem de 74% do total das espécies carbonilas medidas e o formaldeído alcança 54% do total. As medições feitas em veículos a diesel têm percentagens de formaldeído (6,6 mg/km vs. 1,0 mg/km) e acetaldeído (2,4 mg/km vs. 0,8 mg/km) superiores às reportadas para motores a gasolina[60].

---

[57] KNOTHE, Gerhard; SHARP, Christopher; RYAN, Thomas. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkenes in a new technology engine. Energy and Fuels 2006. vol, 20, 403 – 408. American Chemical Society ACS.

[58] KNOTHE, Gerhard; SHARP, Christopher; RYAN, Thomas. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkenes in a new technology engine. Energy and Fuels 2006. vol, 20, 403 – 408. American Chemical Society ACS.

[59] SAGEBIEL, John; ZIELINSKA, Bárbara; PIERSON, William; GERTLER, Alan. Real-World emissions and calculated reactivities of orgânica species from motor vehicles. Atmosferic Environment, 1996, Vol 30, No. 12: 2287 – 2296.

[60] SIEGL, Walter; HAMMERLE, Robert; HERRMANN, Heiko; WENCLAWIAK, Bern, LUERS-JONGEN, B. Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle. Atmospheric Environment 1999, Vol. 33: 797 – 805.

Altos níveis na concentração de aldeídos foram encontrados em cidades como o Rio de Janeiro e estudos de emissão destes poluentes são realizados em São Paulo. Dos testes desenvolvidos na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (SETESB), em São Paulo conclui-se que a emissão de aldeídos provenientes de veículos movidos a diesel foi significativa quando comparada com as emissões reais dos veículos de ignição por centelha. É considerado necessário estabelecer um limite para a emissão dessas substâncias para a crescente frota de veículos movidos por combustível diesel, e considerando a toxicidade dos compostos e sua participação na formação de ozônio na baixa troposfera[61].

A medição de poluentes não controlados, especialmente em regiões com maiores índices de poluição está sendo requerida e regulamentada, como na Califórnia, onde o "Hot Spot" act (Assembly Bill 2588) promove um inventário de emissões de mais de 500 tipos de poluentes tóxicos do ar. Testando as emissões de um motor diesel estacionário, em estado estável após 30 minutos do arranque, utilizando o método EPA 0011 obtém-se os seguintes valores: formaldeído (4,58 E-6 Kg/KWh); acetaldeído (8,60E-8 Kg/KWh) e acroleina (3,86E-7 Kg/KWh)[62].

Os aldeídos possuem a capacidade de irritar os olhos e as vias aéreas superiores dos seres humanos, podem causar dores de cabeça, sensação de desconforto e de irritabilidade. Eles podem participar de reações gerando outros compostos, principalmente a poluição fotoquímica e gases oxidantes e predominantemente o gás de ozônio. Estes gases além de causar danos respiratórios aos humanos também originam danos nos materiais, como a destruição das borrachas[63].

Pesquisas desenvolvidas para avaliar a emissão de compostos carbonilos usando misturas de Biodiesel – Etanol - Diesel apresentam menores emissões de formaldeído,

---

[61] ABRANTES, Rui de; ASSUNCAO, João; HIRAI, Yoshiro. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos de ciclo diesel. Revista de Saúde Publica, 2005. Vol 39 (3): 479 – 485. Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo.

[62] GULLET, Brian; TOUATI, Abderrahmane; OUDEJANS, Lukas; RYAN, Shawn. Real-Time emission characterization of orgânica air toxic pollutants during steady state and transient operation of a médium duty diesel engine. Atmosferic Environment, 2006, Vol. 40, 4037 – 4047.

[63] ABRANTES, Rui de; ASSUNCAO, João; HIRAI, Yoshiro. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos de ciclo diesel. Revista de Saúde Publica, 2005. Vol 39 (3): 479 – 485. Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo.

conseqüência da menor quantidade de hidrocarbonetos alifáticos saturados. O acetaldeído foi o composto com maior percentagem dos compostos avaliados, sendo muito maior para as concentrações nos gases de exaustão das misturas[64].

A partir destes resultados é considerado importante avaliar a emissão de poluentes controlados e alguns não controlados para a aplicação de misturas diesel-triglicerídeo ou diesel–biodiesel, avaliando a influência da matéria-prima nas concentrações dos poluentes.

2.2. Objetivo da pesquisa

O objetivo geral desta pesquisa foi medir experimentalmente o desempenho e as emissões dos poluentes de um sistema de motor gerador diesel alimentado com misturas de combustível fóssil e vários produtos de biomassas, triglicerídeos e ésteres. Este trabalho foi dividido em duas linhas principais de pesquisa:

1. Analisar o desempenho do sistema motor gerador utilizando combustível diesel misturado com triglicerídeos ou ésteres em percentagem de volume de 15% para cinco matérias-primas diferentes e de grande potencial comercial no Brasil.
2. Avaliar a método de espectroscopia por absorção molecular para a medição das emissões de aldeidos, formaldeído e acetaldeido, quando o motor for alimentado com misturas de diesel-triglicerídeos ou diesel-biodiesel provenientes de diferentes matérias-primas.

Os resultados obtidos das provas e medições permitiram desenvolver as seguintes análises:

- Efeito dos diferentes aditivos ou substitutos no desempenho do sistema motor-gerador.

---

[64] PANG, Xiaobing; SHI, Xiaoyan; MU, Yujing; HE, Hong; SHUAI, Shijin; CHEN, Hu; LI, Rulong. Characteristics of carbonyl compounds emissions from a diesel engine using biodiesel – ethanol – diesel as fuel. Atmosferic Environment. Article in press. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.010.

- Avaliação do método da espectroscopia de absorção molecular para a medição dos hidrocarbonetos não queimados presentes nos gases de exaustão do motor.
- Análise comparativa do efeito dos diferentes aditivos ou substitutos no desempenho do sistema motor-gerador.
- Análises do efeito da matéria-prima da biomassa na emissão de poluentes, em especial a presença de aldeídos nos gases de emissão do sistema motor-gerador.

Além dos resultados principais enunciados, também podem ser destacados outros resultados, como:

- Desenvolvimento de metodologias para a produção de diferentes tipos de biodiesel, com o uso de álcool metílico e etílico, em processos de catalises ácida e básica.
- Caracterização físico-química do diesel, dos óleos e dos ésteres utilizados. Análises de correlação das propriedades e a composição das matérias-primas utilizadas.

Algumas restrições desta pesquisa são:

- Os valores de emissões obtidos são comparados entre eles, mas dificilmente podem ser utilizados como valores de referência para emissão de motores veiculares.
- Os valores de desempenho também são comparáveis entre eles, mas a tecnologia do motor não permite utilizar os dados para predizer o comportamento de outros motores.
- Os testes realizados são de desempenho e não de durabilidade, assim que não foi objetivo deste estudo a análise dos efeitos do combustível sobre o motor e suas partes.

CAPÍTULO III

3. CONCEITOS DE COMBUSTÍVEIS E COMBUSTÃO

Neste capítulo serão apresentados os conceitos e definições fundamentais para a compreensão deste trabalho. Inicialmente faremos uma curta apresentação dos combustíveis, uma descrição do processo químico da combustão e terminamos com um resumo sobre a composição das emissões de um motor a diesel.

3.1. Combustíveis

A combustão é definida como uma reação exotérmica rápida, na qual se libera grande quantidade de calor e propaga-se no médio em forma de flama[65]. Para o desenvolvimento do processo de combustão são requeridos um elemento combustível e um meio comburente. Os hidrocarbonetos são, em geral, utilizados como exemplo quando se fala de combustíveis. A maioria dos combustíveis industriais utilizados podem ser classificados em uma das seguintes categorias: sólidos (carvão ou biomassas celulósicas), hidrocarbonetos líquidos e hidrocarbonetos gasosos[66].

Quando se fala de hidrocarbonetos combustíveis em geral se fala de derivados do petróleo, dentro dos quais existem três grandes famílias que são apresentadas na Tabela 10:

Tabela 10 - Classificação dos Hidrocarbonetos

Tipo de Família	Designação Comum	Designação Oficial	Fórmula
Saturados	Parafinas	Alcanos	C_nH_{2n+2}
	Naftenos	Ciclanos	C_nH_{2n} (1)
Não saturados	Óleofinas (2)	Alquenos	C_nH_{2n} (3)
	Acetilênicos	Alquinos	C_nH_{2n-2}
Aromáticos	Aromáticos	-	C_nH_{2n-6} (4)

(1) Fórmula variável segundo o composto e seu ciclo.
(2) As ciclo-óleofinas, dióleofinas e poli-óleofinas são inclusas nesta categoria.
(3) Fórmula variável, aplicável a mono-óleofinas não cíclicas.
(4) Fórmula variável, aplicável a compostos com benzeno e cadeia lateral saturada.

---

[65] El-Mahallawy, F.; Habik, S.; Fundamentals and technology of Combustion. Elsevier 2002. ISBN: 0-08-044106-8. P. 1.
[66] Sonntag, R.; Van Wylen, G.; Introducción a la termodinámica clásica y estadística. Editorial Limusa, Mexico 1993, septima edición. P. 437.

A maioria dos hidrocarbonetos líquidos são misturas de hidrocarbonetos extraídos do petróleo cru por meio de processos de destilação e desintegração (craqueamento). A partir do petróleo cru podem ser produzidos diferentes tipos de combustíveis sendo os mais comuns a gasolina, o querosene (DF N°.1) e o diesel (DF N°.2). A diferença entre estes combustíveis é sua composição, e esta é evidenciada através da curva de destilação. Os valores de temperaturas de destilação e as propriedades de alguns combustíveis de origem fóssil são apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Características gerais e composição global de hidrocarbonetos líquidos comerciais [67]

Combustível	Massa Especifica	Intervalo de Destilação		Número de átomos de carbono	Composição em volume			
		Temp. Inicial	Temp. Final		Parafin.	Naften.	Óleofin	Aromat
Gasolina	0,72–0,77	30-35	180-200	4-10	40-65	0-5	0-20	15-45
Querosene	0,77-0,83	140-150	250-280	9-13	50-65	20-30	0	10-20
Diesel	0,82-0,86	160-180	340-370	10-20	50-65	20-30	0	10-30
Óleo pesado	0,95-1,05	180-200	450	>13	-	-	0	55-100

Outros hidrocarbonetos combustíveis podem ser os hidrocarbonetos oxigenados, os quais podem ou não ser de origem biológico. Estes são em geral:

- Éteres: com fórmula geral R-O-R', onde R e R' são dois radicais hidrocarbonetos. O MTBE, metil-tetra-butil-eter (C_4H_9-O-CH_3) e o ETBE, Etil-tetra-butil-eter são dos mais conhecidos (C_4H_9-O-C_2H_5).
- Alcooles (R-OH) e fenoles (RA-OH) (RA: radical aromático). Os mais conhecidos são o metanol, o etanol e o propanol.
- Ésteres: (R-CO-O-R'), compostos com dois oxigênios, um em enlace duplo com o carbono, e dois radicais.
- Aldeídos (R-CO-H) e cetonas (R–CO-R').

[67] Guibet, JC.; technique de lénginieur, traite Genie mecanique. Lês carburants et la combustion. http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/les_carburants_et_la_combustion/ 2007.

Outros hidrocarbonetos de origem biológica também podem ser utilizados como combustíveis: celulosas, cadeias protéicas e triglicerídeos (óleos vegetais). Estes últimos serão estudados na continuação, por ser objeto desta pesquisa.

3.1.1. Óleos vegetais e gorduras animais

Os óleos vegetais e gorduras animais são compostos de triglicerídeos. Os triglicerídeos são moléculas que contêm carbono, hidrogênio e oxigênio, e sua estrutura inclui um glicerol e três ácidos graxos. Os ácidos graxos presentes nos triglicerídeos podem ser do mesmo tipo ou de diferentes tipos (Figura 6).

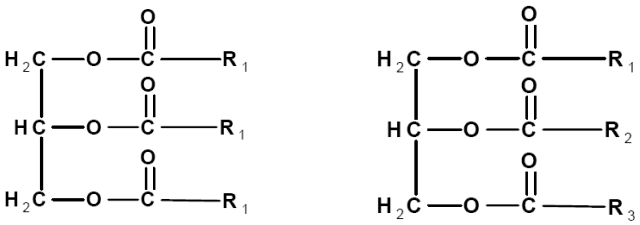

Figura 6 - Estrutura dos triglicerídeos simples e misturado

Pequenas quantidades de monoglicerídios, diglicerídeos, ácidos graxos livres, phosphatides, ésteroles, tocopheroles e tocotrienoles estão presentes nos óleos vegetais e graxas. Estes elementos estão presentes em quantidades pequenas como se pode observar na seguinte Tabela 12[68].

Tabela 12 - Composição dos não-triglicerídeos nos óleos vegetais

Óleo ou gordura	Fosfatidos %	Esteróis ppm	Colesterol ppm	Tocoferol ppm	Tocotrienol PPM
Soja	2,2	2965	26	1293	86
Canola	2,0	8050	53	692	-
Milho	1,25	15050	57	1477	355
Algodão	0,8	4560	68	865	30
Girassol	0,7	3495	26	738	270
Amendoim	0,35	1878	54	482	256
Oliva	0,1	100	0,5	110	89
Palma Dendê	0,075	2250	16	240	560
Sebo bovino	0,07	1100	1100	-	-
Coco	0,07	805	15	6	49
Oleina de palma	0,07	1100	25	3	30

[68] ISEO. Food Fats and Oils. *Technical Committee of the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc.* 2006 by the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc. Washington, DC 20006, http://www.iseo.org/foodfats.htm. pagina 3.

As características e propriedades dos triglicerídeos são funções dos ácidos graxos que o conformam e suas proporções. Os ácidos graxos podem ter todos os seus carbonos saturados ou podem apresentar enlaces duplos. Os ácidos graxos são identificados por seu número de átomos de carbonos e pela presença de enlaces duplos, e nomeados por um acrônimo com dita informação, por exemplo, C18:1 refere-se a um ácido graxo de 18 carbonos e um enlace não saturado. Os óleos vegetais e gorduras animais são compostos especialmente por ácidos graxos com cadeias entre 12 e 20 carbonos, os quais são identificados na Tabela 13.

Tabela 13 - Estrutura química dos ácidos graxos [69]

Ácido Graxo (Nome comum/Nome racional)	Estrutura	Acrônimo
Ácido Palmítico Ácido Hexadecanoico	$R - (CH_2)_{14} - CH_3$	C16:0
Ácido Esteárico Ácido Octadecenoico	$R - (CH_2)_{16} - CH_3$	C18:0
Ácido Óleico 9(Z)- ácido octadecanoico	$R\text{-}(CH_2)_7\text{–}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_3$	C18:1
Ácido Linoleico 9(Z),12(Z)-ácido octadecatrienoico	$R\text{-}(CH_2)_7\text{–}(CH{=}CH\text{-}(CH_2))_3\text{-}CH_3$	C18:2
Ácido Linolenico 9(Z),12(Z),15(Z)-ácido octadecadienoico	$R\text{-}(CH_2)_7\text{–}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_3$	C18:3

As proporções de composição de ácidos graxos são medidas pelo método de cromatografia gás – líquido. Algumas proporções na composição dos diferentes óleos vegetais e gorduras que são de uso comum na indústria dos alimentos e processos químicos são apresentadas na Tabela 14.

Os triglicerídeos são hidrocarbonetos com características físicas e químicas que podem ser classificados como combustíveis líquidos em grande maioria, sendo que

[69] J. Van Gerpen, B. Shanks, and R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe. Biodiesel Analytical Methods. National Renewable Energy Laboratory. July 2004 • NREL/SR-510-36240

alguns deles são sólidos a temperatura ambiente. Algumas características relacionadas com o desempenho destes triglicerídeos como combustíveis são apresentadas na Tabela 15.

Os óleos vegetais e gorduras animais têm um alto poder calorífico, próximo do poder calorífico do combustível diesel convencional, o que os torna um importante recurso energético. Na Tabela 15 pode-se observar que o valor da viscosidade destes energéticos de origem biológica é maior do que a do combustível diesel. O número de cetano da maioria dos óleos é inferior a quarenta, valor recomendado para um bom desempenho dos motores, e o ponto de fulgor muito acima também dos valores do diesel. As diferenças nas propriedades dos óleos vegetais e o combustível diesel fazem que sua aplicação direta não seja recomendável, a alta viscosidade, seu alto ponto de fulgor e sua temperatura de ebulição são fatores fundamentais para que a combustão destes óleos requeira condições de pressão de injeção, temperaturas na câmara e tempos de combustão maiores do que os utilizados em motores diesel convencionais.

Tabela 14 - Composição de óleos vegetais e gordura animal[70]

Óleos e gorduras	Composição em ácidos graxos (Wt.-%)							
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Babaçu	44-45	15-17	5,8-9	2,5-5,5	12-16	1,4-3		
Canola			4-5	1-2	55-63	20-31	9-10	1-2
Coco	44-51	13-18,5	7,5-10,5	1-3	5-8,2	1,0-2,6		
Milho			7-13	2,5-3	30,5-43	39-52	1	
Algodão		0,8-1,5	22-24	2,6-5	19	50-52,5		
Linhaça			6	3,2-4	13-37	5-23	26-60	
Oliva		1,3	7-18,3	1,4-3,3	55,5-84,5	4-19		
Palma		0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	37-53	6-12		
Amendoim		0,5	6-12,5	2,5-6	37-61	13-41		1
Colza		1,5	1-4,7	1-3,5	13-38	9,5-22	1-10	40-64
Safflower			6,4-7,0	2,4-29	9,7-13,8	75,3-80,5		
Safflower, high-oleic			4-8	2,3-8	73,6-79	11-19		
Gergelim			7,2-9,2	5,8-7,7	35-46	35-48		
Soja			2,3-11	2,4-6	22-30,8	49-53	2-10,5	
Girassol			3,5-6,5	1,3-5,6	14-43	44-68,7		
Gordura Animal		3-6	25-37	14-29	26-50	1-2,5		

[70] G. Knothe, R.O. Dunn, and M.O. Bagby. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society. Ver também: Knothe, G; Van Gerpen, J; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign Illinois. 2005. Anexo A, Tabela A-2. Major fatty acids in some oils and fats used or tested as alternative diesel Fuels. Outros dados complementareis podem ser encontrados em: ISEO. Food Fats and Oils. Technical Committee of the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc. 2006 by the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc. Washington, DC 2006, http://www.iseo.org/foodfats.htm. TABLE VII. TYPICAL FATTY ACID COMPOSITION OF THE PRINCIPAL VEGETABLE AND ANIMAL FATS AND OILS IN THE U.S. pagina 26

Tabela 15 - Propriedades de óleos vegetais, gorduras animais e combustível diesel[71]

Óleos	Número de Iodo	N°. de Cetano	Poder Calorífico HG (kJ/kg)	Viscosidade cinemática (mm²/s) 38 ºC	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de Fluidez (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
Babaçu	10-18	38					
Castor (Mamona)	82-88		39500	297	-	-31,7	260
Coco	6-12						
Milho	103-140	37,6	39500	34,9	-1,1	-40,0	277
Algodão	90-119	41,8	39468	33,5	1,7	-15,0	234
Crambe Mostarda	93	44,6	40482	53,6	10,0	-12,2	274
Linhaça	168-204	34,6	39307	27,2	1,7	-15,0	241
Oliva	75-94						
Palma	35-61	42					
Amendoim	80-106	41,8	39782	39,6	12,8	-6,7	271
Colza	94-120	37,6	39709	37,0	-3,9	-31,7	246
Safflower Açafroa	126-152	41,3	39519	31,3	18,3	-6,7	260
High-oleic safflower	90-100	49,1	39516	41,2	-12,2	-20,6	293
Sesame Gergelim	104-120	40,2	39349	35,5	-3,9	-9,4	260
Soja	117-143	37,9	39623	32,6	-3,9	-12,2	254
Girassol	110-143	37,1	39575	37,1	7,2	-15,0	274
Gordura Animal	35-48	-	40054	51,15	-	-	201
Diesel		47	45343	2,7	-15,0	-33,0	52

[71] G. Knothe, R.O. Dunn, and M.O. Bagby. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society. Ver Tambén: Knothe, G; Van Gerpen, J; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign Illinois. 2005. Anexo A, Tabela A-3.fuel-related propeties of varius fats and oils. .

3.1.2. Ésteres de ácidos graxos

Para melhorar as propriedades dos óleos vegetais e com a finalidade de ser utilizados como substitutos do combustível diesel, os triglicerídeos são convertidos em ésteres pelo processo de transesterificação, reduzindo as moléculas e mudando as características dos fluidos. A composição dos ésteres resultantes corresponde à mesma proporção de ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras antes do processo de transformação. Algumas propriedades destes ésteres são apresentadas na Tabela 16. Knothe apresenta resultados sobre as propriedades de ésteres de ácidos graxos puros[72], mas para o desenvolvimento deste trabalho é mais interessante analisar as propriedades dos ésteres produzidos a partir de matérias-primas disponíveis na natureza.

Na Tabela 16 pode ser observado que o poder calorífico dos ésteres é similar a do combustível diesel, o número de cetano aumenta com relação aos óleos e gorduras, ultrapassando os limites mínimos regulamentados e encontra-se acima do valor do diesel.

As propriedades do biodiesel, como mistura de ésteres de ácidos graxos, esta relacionada com a fração de ésteres misturados. Uma das razões principais para a transformação dos óleos em ésteres é sua viscosidade. Éster com cadeias de ácidos graxos compridas e álcoois curtos tem maior viscosidade do que ésteres com cadeias de ácidos graxos curtos e álcoois compridos. A presença de ésteres saturados em proporções inferiores a 15%, similar às proporções apresentadas pelos ácidos graxos saturados nos óleos vegetais, não tem maior influência na viscosidade do óleo, apesar do alto ponto de fluidez do éster saturado[73]. A viscosidade aumenta com a longitude da cadeia e com o grau de saturação do éster, por outro lado o comprimento do álcool utilizado afeta levemente a viscosidade. Fatores como a configuração do enlace duplo tem maior efeito sobre a viscosidade do que a posição do enlace na cadeia, sendo maior

---

[72] Knothe, G; Van Gerpen, J; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign Illinois. 2005. Anexo A, Tabela A-1: Fuel-related physical properties of Ester of Oils and Fats.
[73] Knothe, G.; Steidley, K.; Kinematic viscosity of Biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. Fuel, 2007, no prelo. Doi:10.1016/j.fuel.2007.02.006. Elsevier Ltd.

a viscosidade para configurações trans, do que para as cis[74][75]. A viscosidade do biodiesel pode ser predita topologicamente a partir das frações de composição dos ésteres com erros aceitáveis[76].

Tabela 16 - Características de ésteres processados a partir de triglicerídeos[77]

Éster	CN	HG (kJ/kg)	Viscosidade Cinemática 40 °C (mm²/s)	Ponto de Névoa ºC	Ponto de Fulgor ºC	Ponto de Fluidez ºC
Methyl						
Algodão	51,2	-	6,8 (21ºC)	-	-4	110
Colza	54,4	40449	6,7	-2	-9	84
Soja	46,2	39800	4,08	2	-1	171
Girassol	46,6	39800	4,22	0	-4	-
Milho	65	38480	4,52	-3,4	-3	111
Oliva	61	37287	4,7	-2	-3	>110
Gordura animal	-	39949	4,11	12	9	96
Ethyl						
Palma	56,2	39070	4,5	8	6	19
Coco	67,4	38158	3,08	5	-3	190
Soja	48,2	40000	4,41	1	-4	174
Gordura animal				15	12	
Propyl						
Gordura animal				17	12	
Isopropyl						
Soja	52,6			-9	-12	
Gordura animal				8	0	
n-Butyl						
Soja	51,7	40700	5,24	-3	-7	185
Gordura animal				13	9	
2-Butyl						
Soja				-12	-15	
Gordura animal				9	0	
Diesel	47	45343	2,7	-15,0	-33,0	52

[74] Knothe, G.; Dependence of biodisel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology 86, 2005, P. 1059-1070. Elevier Ltd.
[75] Chama-se de configuração Cis aquela na qual os hidrogênios que saturam os carbonos que apresentam o enlace duplo estão localizados do mesmo lado da estrutura. Na configuração trans os hidrogênios se encontram em lados diferentes da cadeia.
[76] Shu, Q.; Yang, B.; Yang, J.; Ping, S.; Predicting the viscosity of Biodiesel fuels based on the mixture topological index method. Fuel 2007. No prelo. Doi: 10.1016/j.fuel2006.12.021. Elsevier Ltd.
[77] Knothe, G; Van Gerpen, J; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign Illinois. 2005. Anexo A, Tabela A-4: Fuel-related physical properties of Ester of Oils and Fats.

A lubricidade do éster é maior do que para o diesel, a presença do grupo funcional (COOH) é a causa desta melhoria, sendo que a lubricidade é dependente da natureza em que os átomos de oxigênio se encontram enlaçados à molécula. Sem embargo, o aumento na lubricidade de misturas de diesel de baixo enxofre e biodiesel em proporções de 1 ou 2% é principalmente causada pela presença de poluentes como triglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos livres[78].

O número de cetano é o indicador da qualidade da ignição. O número de cetano de um combustível diesel está relacionado com o tempo de retardo da ignição. Para um maior tempo de retardo, menor é o número de cetano, e vice-versa. Em quanto à normalização exige um número de cetano de 40 para o diesel convencional (ASTM, D975), para o biodiesel o número de cetano exigido é de 47 (ASTM D6751 e EM 14214). Para motores diesel convencionais o maior número de cetano está relacionado com a menor emissão de NOx. O número de cetano diminui quando é incrementada a não saturação dos ésteres, e aumenta quando incrementa o comprimento das cadeias. A temperatura de ebulição é a propriedade física que melhor é relacionada com o número de cetano. A diminuição do número de cetano pela não saturação é explicado pela formação de compostos intermediários, aromáticos de baixo número de cetano e nos processos intermediários da combustão[79].

O biodiesel pode absorver água durante sua armazenagem, além de sua susceptibilidade a processos de oxidação, especialmente em combustíveis com ésteres de ácidos linoleico e linolénico na sua composição[80]. A razão da auto-oxidação é a presença dos duplos enlaces nas cadeias de muitos ésteres provenientes de ácidos graxos, esta auto-oxidação acontece a diferentes velocidades, segundo a quantidade e posição das duplas ligações. Em conseqüência o número de iodo foi incluso na regulamentação européia, limitando as matérias-primas que podem ser utilizadas, mas

---

[78] Knothe, G.; Steidley, K.; Lubricity of componenets of Biodiesel and Petrodiesel. The origin of Biodiesel Lubricity. Energy and Fuels., 2005,19 P. 1192-1200. American Chemical society.
[79] Knothe, G. Bagby, B.; ryan, T. Cetane numbers of branched and Straight-chain fatty asters determined in an ignition quality tester. Fuel, 82, 2003, P. 971-975. Elsevier Ltd.
[80] Knothe, G. Analyzing Biodiesel: Standards and other methods. JAOCS, Vol. 83, No. 10 (2006), pag. 823-833.

um mesmo número de iodo pode corresponder a várias matérias-primas com capacidade de auto oxidação diferentes, não sendo o melhor indicador[81].

3.1.3. Transesterificação: Transformação de triglicerídeos em ésteres

O processo de transesterificação é utilizado para transformar triglicerídeos em ésteres, ou seja biodiesel. No processo de transesterificação, os triglicerídeos presentes em diferentes tipos de óleos e gorduras animais reagem com álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir ésteres e glicerina. Para que a reação aconteça é preciso utilizar um catalisador. Processos realizados a condições supercríticas no metanol, SCM, permitem realizar a transesterificação sem precisar do catalisador[82,83].

O processo de transesterificação com catálise básica é considerado o mais competitivo. Este permite transformar a grande e ramificada molécula de triglicérideo em moléculas menores e lineares.

No processo uma grande molécula de triglicérideo reage com uma molécula de álcool gerando a separação de um dos ácidos graxos do triglicerídeo, produzindo um di glicerídeo e um éster. Este diglicerídeo reage com uma segunda molécula de álcool que tira outro ácido graxo, gerando um segundo éster e um monoglicerídeo. Finalmente uma terceira molécula de álcool reage com o monoglicerídeo, tirando o ácido graxo, formando o terceiro éster e uma molécula de glicerina. As reações ocorridas são reversíveis, e a relação estequiométrica é de três moles de álcool para cada mol de óleo a ser processado. A reação pode ser realizar com concentrações de álcool em excesso, pois isto diminui o tempo e aumenta a eficiência de conversão no processo[84].

---

[81] Knothe, G; Van Gerpen, J; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign Illinois. 2005. Chapter 6.4. Oxidative Stability of Biodisel.
[82] Saka, S.; Kusdiana,D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel, 2001. P. 225-231. Elsevier Ltd.
[83] Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods and survey. Energy Conversion and Management 2003, vol 44, issue 13, P. 2093-2109. Elsevier Ltd.
[84] Lang. X.; Dalai, A.; Bakhshi, N.; Reaney, M.; Hertz, P.; Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. Bioresource technology 80, 2001, p. 53-62. Elsevier Ltd.

O processo de transesterificação utilizando álcool metílico e catalisador básico é o mais utilizado para produzir biodiesel. Os catalisadores comumente utilizados são o hidróxido de sódio (NAOH) ou o hidróxido de potássio (KOH). O catalisador é diluído no álcool e logo adicionado no óleo. As condições no reator são pressão atmosférica normal e temperatura de 325K. O tempo de reação é de duas horas quando o reator é submetido à agitação forte. O produto obtido é o éster e a glicerina crua. A glicerina é separada dos ésteres por decantação.

Repetidos processos de lavagem são realizados adicionando água acidificada (0,1% ácido sulfúrico) nos produtos da reação, 28 mL de água por cada 100 mL de ésteres. Esta mistura é agitada suavemente e serve para remover resíduos de glicerina, sabão, catalisador e como agente neutralizante do combustível. O processo de lavagem é repetido até que o biodiesel fique transparente. Os principais inconvenientes do processo são a presença de água em algum dos reagentes e o alto nível de ácidos graxos livres na matéria-prima. Nos dois casos a reação de transesterificação é substituída por uma reação de saponificação.

O processo de transesterificação também pode ser desenvolvido utilizando catalisadores ácidos e catalisadores não homogêneos. No caso dos catalisadores ácidos, os tempos de processo são maiores, mas não se têm inconvenientes com o teor de água e de ácidos graxos livres. No caso dos catalisadores não homogêneos estes trazem vantagens na redução do processo de lavagem, separação do produto e na reutilização dos catalisadores.

No capítulo 7 serão apresentados dados mais detalhados do processo de transesterificação utilizado nesta pesquisa.

3.2. Reação de Combustão

O processo de combustão é um processo de reação em cadeia, na maioria dos casos de alta velocidade, na qual são desenvolvidas um grande número de etapas

intermediárias. Um modelo simples, a partir da teoria dos gases, para análise microscópica do processo de combustão assume[85]:

- A matéria existe como pequenas partículas (moléculas).
- As moléculas podem ser tratadas como pequenas esferas.
- A distância média entre as moléculas é muito maior que o seu diâmetro.
- As moléculas estão em um contínuo movimento espacial.
- Cada molécula se move em direção aleatória e a uma velocidade própria.
- Não existem forças inter-atômicas entre as moléculas, exceto na sua colisão.
- As características de velocidade e direção das moléculas permanecem constantes durante suas interações com outras moléculas ou limite sólido.

A reação química só acontece no momento em que as moléculas colidem, o que faz da ocorrência da combustão um fato probabilístico. Uma combustão completa é desenvolvida a partir de reações elementares, que podem ser de iniciação, propagação, ramificação ou ruptura[86]. A maioria destes processos é reversível e a possibilidade de que ele aconteça é expressa por meio de um coeficiente, a constante de reação, que pode ser diferente para cada sentido da reação. A diferença entre os coeficientes da reação nos dois sentidos é conhecida como coeficiente de reação neto.

No mecanismo de reação a primeira etapa importante é o rompimento da molécula de combustível, a qual é realizada predominantemente pelo radical OH, oxigênio e nitrogênio e em parafinas de grande tamanho por decomposição térmica. A combustão de grandes hidrocarbonetos é desconhecida e complexa. Para facilitar a modelagem destes hidrocarbonetos é considerado que o hidrocarboneto é atacado pelo oxigênio para produzir formaldeído, hidrogênio e monóxido de carbono. Modelos de cinética de combustão de n-heptano podem ter invólucros mais de mil reações intermediárias, fazendo estes modelos difíceis de avaliar, com um grande número de

---

[85] El-Mahallawy, F.; Habik, S.; Fundamentals and technology of Combustion. Elsevier 2002. ISBN: 0-08-044106-8. P. 1.

[86] Guibet, JC.; technique de lénginieur, traite Genie mecanique. Lês carburants et la combustion. http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/les_carburants_et_la_combustion/ 2007.

coeficientes de reação para medir experimentalmente ou calcular[87]. O modelo cinético de combustão revela a importância das óleofinas (C_2-C_6) produzidas no processo intermediários na evolução global da combustão. Melhorias na modelagem da combustão do biodiesel só podem ser obtidas ao estudar a importância do radical do éster e a presença de enlaces duplos na molécula do combustível[88]. Modelos de cinética química para condições de combustão a baixa temperatura mostram que depois da primeira etapa de ignição a evolução do formaldeído é muito similar à evolução dos hidrocarbonetos não queimados[89].

Modelos mais simples, focados nos produtos principais da combustão podem ser desenvolvidos, obtendo resultados satisfatórios[90]. Uma outra metodologia utilizada para reduzir o tamanho do modelo da cinética química é a otimização com o uso de algoritmos genéticos.

Os modelos de cinética de combustão comumente finalizam com o modelo proposto chamado de Semenov, no qual se propõe um processo geral para aplicar nas análises de reações de combustão de pequenos hidrocarbonetos. Este modelo funciona nos processos que envolvem moléculas de até 5 carbonos, acima deste número o modelo é insuficiente e outros passos intermediários devem ser incluídos[91]. Na tabela 17 é apresentado o processo proposto por Semenov.

---

[87] Cathonnet, M. Advances and challenges in the chemical kinetics of combustion. Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs-CNRS

[88] Dagaut, P.; Gail, S.; Sahasrabudhe, M.; Rapessed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature and equivalene ratio: Experimental and modeling kinetic study.Proceedings of the combustion institute, 2006. Doi: 10.1016/j.proci.2006.07.142. Elsevier Ltd.

[89] LACHAUX, Thierry; MUSCULUS, Mark; In-Cylinder unburned hydrocarbon visualization during low-temperature compression-ignition engine combustion using formaldehyde PLIF. Proceedings of the combustion Institute, 2007, dói: 10.1016/j.proci.2006.07.044. Article in press, Elsevier. Sciencdirect.

[90] Glaborg, P.; Hidden interactions-Trace species governing combustion and emissions. Proceedings of the combustion institute 31, 2007, P. 77-98. Elsevier Ltd.

[91] Glassman, Irvin. Combustion. Academic Press Inc. Orlando Florida. 1987. ISBN 0-12-285851-4. Capitulo 3, Pag. 75

Tabela 17 - Reação de Combustão

$RH + 0_2 \rightarrow \underline{R} + HO_2$	Início
$\underline{R} + 0_2 \rightarrow$ olefina $+ H\underline{O_2}$ $\underline{R} + 0_2 \rightarrow \underline{RO_2}$ $R\underline{O_2} + RH \rightarrow ROOH + \underline{R}$ $R\underline{O_2} \rightarrow R'CHO + R''\underline{O}$ $H\underline{O_2} + RH \rightarrow H_2\underline{O_2} + \underline{R}$	Reação em cadeia
$ROOH \rightarrow R\underline{O} + \underline{O}H$ $R'CHO + 0_2 \rightarrow R'CO + H\underline{O_2}$	Ramificação
$R\underline{O_2} \rightarrow$ destruição	Terminação da cadeia

Este modelo aparentemente é simples. Aplicado ao metano se obtêm uma trajetória do processo como a apresentada na Figura 7.

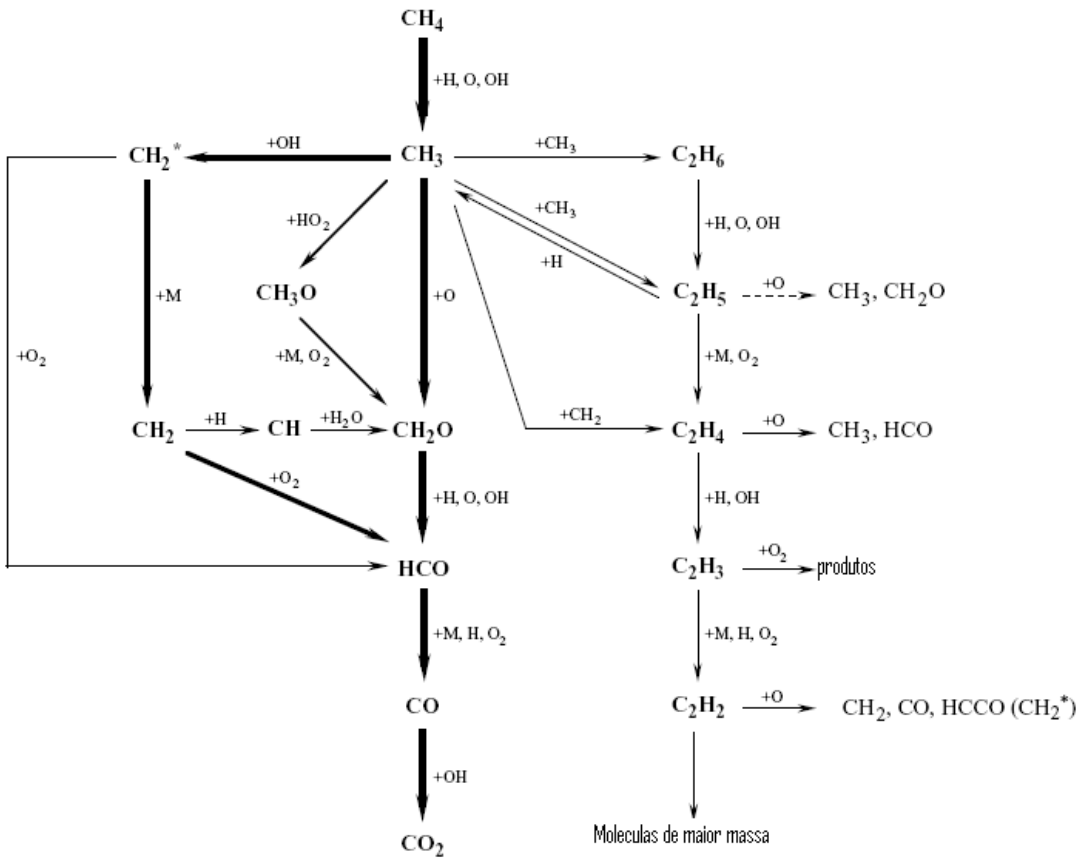

Figura 7 - Reação de combustão do metano[92].

[92] Law, Ch. Combustio Physics. Cambridge University Press. Cambridge, UK. 2006. ISBN 978-0-511-24584-8. Capitulo 3 Pag. 96.

Para a queima de parafinas de tamanho maior a reação inicial predominante é o rompimento de uma ligação carbono-carbono. Os resultados deste rompimento são duas oleofinas. Este processo vai se repetindo até converter as grandes moléculas saturadas em eteno e propeno[93]. A partir destes, o modelo de Semenov pode ser aplicado.

Pode-se notar que na reação de combustão a formação de aldeídos é fundamental na propagação do processo, está pode ser identificada pelo radical CHO no modelo de Semenov ou HCO no processo do metano, onde podem ser observados na Tabela 17 e Figura 7, respectivamente.

A queima de combustíveis gera 90% dos poluentes no ar, sendo destes os principais para serem estudados: os óxidos de nitrogênio; óxidos de enxofre; fumaça e hidrocarbonetos não queimados. Os óxidos de nitrogênio são relacionados com a contaminação fotoquímica, os óxidos de enxofre são responsáveis pela chuva ácida e a fumaça é responsável pela formação de aerossóis em áreas urbanas. A produção de óxidos de enxofre esta relacionada com o teor de enxofre no combustível, assim que seu controle se concentra na limpeza do combustível.

Os óxidos de nitrogênio são formados através de 3 mecanismos[94]:

- Mecamismo térmico ou de Zel'dovich: que explica a reação entre o nitrogênio e o oxigênio do ar á temperaturas superiores a 1800 K.
- Mecanismo de Fenimore: que explica a formação de NO a temperaturas inferiores quando o nitrogênio do ar reage com CH e CH_2.
- O mecanismo do N_2O no que acontece sob incremento da concentração do ar e da pressão na câmara de combustão. Oxigênio e nitrogênio reagem para formar N_2O que é mais uma vez oxidado para formar NO.

Os motores diesel trabalham a pressões de até 100 atmosferas, sob estas pressões as temperaturas são elevadas exigindo um excesso na relação ar combustível de até 25%. Estas condições favorecem a formação de óxidos de enxofre, especialmente em

---

[93] Glassman, Irvin. Combustion. Academic Press Inc. Orlando Florida. 1987. ISBN 0-12-285851-4. Capítulo 3, Pag. 92.
[94] Law, Chung K. Combustio Physics. Cambridge University Press. Cambridge, UK. 2006. ISBN 978-0-511-24584-8. Capitulo 3 Pag. 117.

regiões perto da chama estequiométrica. A produção destes óxidos pode ser mitigada substituindo o ar de admissão, que realiza uma função de arrefecimento, por gases frios re-circulados da exaustão, ou utilizando outra estratégia que permita diminuir a temperatura da câmara sem influenciar a eficiência do ciclo.

Os hidrocarbonetos não queimados são formados em regiões nas quais as condições da mistura ar - combustível são diferentes da estequiométrica. Quando se tem uma mistura pobre, a flama não se propaga rapidamente, favorecendo os processos de pirólise e oxidação parcial. O resultado deste fenômeno é a produção principalmente de aldeídos e monóxido de carbono. No caso da presença numa região de uma mistura ar - combustível rica, com excesso de combustível, a combustão é incompleta, gerando poluição por hidrocarbonetos não queimados[95].

A composição do combustível pode influenciar de maneira preponderante a produção de emissões orgânicas. Combustíveis com altos níveis de compostos aromáticos e oleofinas produzem relativamente maior concentração de hidrocarbonetos reativos. Sem embargo, muitos gases orgânicos presentes na exaustão não estão presentes nos combustíveis, indicando que processos de pirólise e sínteses acontecem durante o processo de combustão[96]. Os oxigenados produzidos na combustão podem ser classificados como carbonilos, fenóis e não carbonilos. Os compostos carbonilos produzidos incluem aldeídos e ketonas de baixa massa molecular. O formaldeído é o aldeído volátil em maior concentração nos gases de exaustão de motores, com maior presença em motores diesel do que em motores de ignição por centelha. Quando se utiliza combustíveis oxigenados em motores de ignição por centelha a produção de aldeídos aumenta o que abre a dúvida do que pode acontecer com os combustíveis oxigenados aplicados ao motor diesel.

Modelos de transporte com análises multi-zona podem ser utilizados para avaliar a combustão num motor de injeção direta. O efeito do biodiesel e os óleos vegetais nestes modelos conseguem predizer a separação do oxigênio da molécula de

---

[95] Turns, Stephen R. An introduction to combustion: Concepts and applications. McGraw-Hill Higher Education. Singapore, 2000. ISBN 0-07-116910-5. Capítulo 15, pag. 585.
[96] Heywood, John B. Internal combustion engine fundamentals. McGraw-Hill Inc, series in mechanical engineering. United State of America, 1988. ISBN 0-07-028637-X. Pag. 597.

combustível em zonas ricas, que logo é utilizado como oxigênio livre para a combustão. Este fato explica a diminuição do material particulado e o aumento dos óxidos de nitrogênio[97].

3.3. Desempenho de motor

Os testes de motor consistem na medição dos efeitos da variação das variáveis controláveis num motor de combustão interna. As variáveis comumente modificadas são o combustível, a condição de admissão de ar, a demanda de energia, as características mecânicas de alimentação do combustível, retardo da injeção, pressão da injeção, abertura do bico, volume de injeção. As metodologias mais utilizadas são as curvas de velocidade e curvas de potência. A curva característica de velocidade é realizada medindo a potência produzida pelo motor versus a velocidade variável com condições de injeção de combustível máxima. Os testes de curva de potência de um grupo gerador se realizam a velocidade constante, modificando a alimentação de combustível para diferentes regimes de carga. No processo podem ser medidos características de desempenho como potência, torque, consumo de combustível, consumo de ar, temperaturas de motor e gases de exaustão, e podem ser calculados os seguintes indicadores[98]:

- Consumo específico de combustível: CEC = massa de combustível (kg) consumida/potência produzida (W)*tempo de operação(s).
- Eficiência do sistema: E = potência produzida (W)*tempo de operação(s)/massa de combustível (kg)*poder calorífico superior (kJ/kg).
- Relação ar combustível: AC= vazão de ar (kg/s)/vazão de combustível (kg/s).

O indicador de consumo específico de combustível é o mais usado para a caracterização dos motores. Ele permite conhecer a quantidade de combustível que esta sendo consumida para produzir uma unidade de energia. Este indicador pode ser

---

[97] Rakopoulos C.D. *, Antonopoulos K.A., Rakopoulos D.C. Development and application of multi-zone model for combustion and pollutants formation in direct injection diesel engine running with vegetable oil or its bio-diesel. Energy, conversion and management, doi:10.1016/j.enconman.2007.01.026. Elsevier Ltd.

[98] Garret, T. Newton, K.; Steads, W.; The motor vehicle. Thirteen edition. Butterwort Heinemann ed. 2001, ISBN 07506 4449 4. P. 27.

multiplicado pela massa específica para quantificar o volume de combustível consumido, nos casos em que seja conveniente ter esta informação para facilitar a avaliação do custo de produção de energia.

A eficiência indireta do sistema pode ser avaliada de maneira indireta utilizando a temperatura dos gases no escapamento. A relação entre os dados de eficiência direta e indireta permite estimar a eficiência do ciclo e as perdas no equipamento. Além das medições do desempenho mecânico e termodinâmico pode ser realizada a medição da composição dos gases de exaustão. Esta medição permite avaliar a qualidade da combustão e a vazão de gases poluentes na atmosfera, especialmente dos gases com efeitos nocivos ou altamente perigosos para a saúde pública e o ecossistema.

As medições de gases de exaustão são realizadas com diferentes tipos de analisadores de gases, que realizam as medições por métodos eletroquímicos e ópticos principalmente. Os analisadores além do conteúdo de gases medem a temperatura deles e por meio de algoritmos baseados na reação estequiométrica da combustão e na equação de energia do sistema para um gás ideal, calcula a eficiência do equipamento, a relação ar-combustível, a percentagem de excesso de ar e a percentagem de gases não medidos por resíduo.

Os resultados do conteúdo em fração dos gases de exaustão são apresentados em percentagem de gases secos, a partir dos quais podem ser calculadas as massas dos gases emitidos utilizando o Teorema de Avogadro[99].

Testes de motor utilizando óleos vegetais e biodiesel são reportados na bibliografia com resultados que coincidem em fatos como a perda de potência em misturas maiores a 15%, mas diferem nas medições dos gases de escapamento, não apresentando uma clara posição com respeito à produção de óxidos de nitrogênio.

Ao utilizar óleos vegetais não saturados para a combustão torna-se possível à formação de polímeros, goma e carbonizados no interior da cama de combustão, sendo não recomendável à utilização de óleos de soja, algodão, girassol diretamente nos

---

[99] Nag, P.K. Power Plant Engineering. McGrawHill, Singapur. 2000.

motores. Óleos com índices de iodo inferior a 40 têm uma possibilidade maior de ser utilizados diretamente em motores diesel, sem necessidade de realizar qualquer tipo de adaptação no motor nem de efetuar processos de transformação no óleo[100].

No caso do biodiesel, testes de motor foram desenvolvidos para testar os efeitos da composição do éster em um motor de nova tecnologia. O consumo de combustível foi menor para petrodiesel e para os alcanos puros utilizados, enquanto que este foi maior para o biodiesel e para os metil ésteres utilizados. Os ésteres saturados testados apresentaram um desempenho um pouco melhor do que os ésteres não saturados[101]. Estudos concluem que a conversão da energia do combustível depende da percentagem de mistura do metil éster no diesel convencional e das condições de desempenho do motor. Os valores obtidos para a máxima eficiência térmica ao freio foi na faixa de 0,356-0,398 para o metil éster de canola e 0,373-0,383 para o diesel. O melhor desempenho foi obtido com uma mistura a 10%, e o menor desempenho para o éster puro[102]. O uso geral de misturas de biodiesel e diesel fazem necessário desenvolver metodologias para a verificação destas misturas[103]. Testes realizados reportam redução da percentagem do CO_2 no volume de gases secos emitidos, aumento na percentagem de O_2 e redução dos óxidos de enxofre[104], dados correspondentes a testes realizados com biodiesel e misturas em motores de máquinas de uso agrícola[105] e transporte pesado[106].

---

[100] KALTNER, Franz; AZEVEDO, Gil; CAMPOS, Ivonice; MUMDIN, Agenor. Liquid Biofuels for transportation in Brazil. Potential and Implications for sustainable Agriculture and Energy in the 21 Century. Submitted report. Documento preparado pela Fundação Brasileira para o desenvolvimento sustentável FBDS em cooperação com a GERMAN TECHNICAL COOPERATION (GTZ). Outubro 24 de 2005.

[101] KNOTHE, Gerhard; SHARP, Christopher; RYAN, Thomas. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkenes in a new technology engine. Energy and Fuels 2006. vol, 20, 403 – 408. American Chemical Society ACS.

[102] LABECKAS, Gvidonas; SLAVINSKAS, Stasys. The effect of rapessed oil Methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. Energy conversion and Management, 47 (2006) 1954 – 1967. Elsevier Ltd.

[103] Knothe, G. Analyzing Biodiesel: Standards and other methods. JAOCS, Vol. 83, No. 10 (2006), pag. 823-833.

[104] Win Lee S, Herage T, Young B. Emission reduction potential from the combustion of soy methyl ester fuel blended with petroleum distillate fuel. Fuel 83 (2004) 1607- 1613. Elsevier ltd.

[105] Moreira da Silva, Lopes A, Castro P, Dabdoud M, Salvado N, Pereira da Silva R. Desempenho compararivo do otor de combustao alimentado com diesel, B50 e B100. DER-FCAV-UNESP Jaboticabal, S.P. 2005.

[106] Lapuerta M. Armas O, Ballesteros R, Fernandez J. Diesel Emission from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. FUEL 84, 2005, pag. 773-780. Elsevier ltd

3.4. Emissões

Mudanças nos combustíveis ocasionam mudanças nas emissões. No Brasil a implementação do álcool como combustível teve repercussão na emissão de NOx e aldeídos, logo com a implementação do gás natural os níveis de metano cresceram em 1,5 vezes e os de formaldeído em 10 vezes[107]. A combustão de hidrocarbonetos remove oxigênio da atmosfera e retorna ao ambiente água e dióxido de carbono, além de uma série de poluentes em baixas quantidades como hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, nitrogênio reduzido, gases de enxofre, halo-carbonados e partículas[108].

Os poluentes do ar, segundo o perigo que apresentam, podem ser classificados assim:

- Extremamente perigosos: monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados.
- Altamente perigosos: dióxido de nitrogênio e trióxido de enxofre.
- Moderadamente perigosos: óxido nítrico e dióxido de enxofre.

Os óxidos de nitrogênio contribuem para a contaminação fotoquímica, à formação de chuva ácida, à destruição da camada de ozônio e ao aquecimento global. Comumente é originada nos casos em que as misturas ar-combustível são ricas e as temperaturas alcançadas na combustão muito altas. Os óxidos de enxofre são produzidos a partir das reações de oxidação do enxofre presentes no combustível fóssil, são precursores da chuva ácida e originam doenças respiratórias. O monóxido de carbono é produzido por combustões ricas, nas quais os carbonos não são completamente saturados durante o processo.

Testes realizados com óleos vegetais e biodiesel mostram variações na emissão de hidrocarbonetos não queimados, entre eles os de maior concentração são o

---

[107] Martins, E.; Ardila, G.; Bauerfeldt, G.; Paula, M.; Atmospheric levels of aldehydes and Btex and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. Chemosphere 67, 2007,P. 2096-2103.Elsevier Ltd.

[108] El-Mahallawy, F.; Habik, S.; Fundamentals and technology of Combustion. Elsevier 2002. ISBN: 0-08-044106-8. P. 54.

formaldeído, o acetaldeído e a acreolina[109,110,111]. Os combustíveis oxigenados têm menor produção de material particulado, mas são propensos a formar bioprodutos tóxicos como aldeídos[112]. Testes utilizando análises de fluorescência para a medição de formaldeído, além das medições dos hidrocarbonetos não queimados, demonstram que estes geralmente incrementam com o retardo na ignição[113]. A fração orgânica solúvel da matéria particulada nos gases de exaustão dos motores alimentados com combustível éster foi maior que a do combustível diesel[114].

Testes realizados com biodiesel demonstram que as emissões máximas de óxidos de nitrogênio incrementam proporcionalmente com o conteúdo de oxigênio no combustível e a velocidade do motor, coincidindo com as condicionantes de menor desempenho, menor eficiência térmica ao freio. Os testes indicam que quando a percentagem em massa de oxigênio no combustível supera 1,45%, o oxigênio perde sua influencia positiva no desempenho desse motor [115].

O formaldeído, acetaldeído e acroleina são estudados atualmente por serem considerados poluentes perigosos para a saúde pública. Emissões de aldeídos e cetonas medidas em um motor diesel mostram que 74% destes compostos são formaldeído e acetaldeído, com 54% de fração de formaldeído[116]. Em São Paulo foram realizados testes similares concluindo que a emissão de acetaldeído e formaldeído é significativa quando comparada com as emissões reais dos veículos de ciclo Otto, com valores na

---

[109] Krahl, J.; Munack, A. Grope N.,. Ruschel Y, Schröder O. Bünger. J. Emissions of Biodiesel and Vegetable Oil University of Applied Sciences Coburg, D-96450 Coburg, Germany

[110] Sawant, A.; Shah, S.; Zhu, X.; Miller, J.; Cocker, D.; Real-world emissions of carbonyl compounds from in-use heavy-duty diesel trucks and diesel Back-Up Generators (BUGs). Atmospheric environment, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.028

[111] Knothe, G; Van Gerpen, J; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign Illinois. 2005, chapter 7,2. Influencer of Biodiesel and different petrodiesel fuels on exhaust emissions and health effects.

[112] McEnally, C.; Pfefferle, L.; fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons: Butyl alcohols. Proceedings of the combustion institute 30, 2005, 1363-1370. Elsevier Ltd.

[113] LACHAUX, Thierry; MUSCULUS, Mark; In-Cylinder unburned hydrocarbon visualization during low-temperature compression-ignition engine combustion using formaldehyde PLIF. Proceedings of the combustion Institute, 2007, dói: 10.1016/j.proci.2006.07.044. Article in press, Elsevier. Sciencdirect

[114] KNOTHE, Gerhard; SHARP, Christopher; RYAN, Thomas. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkenes in a new technology engine. Energy and Fuels 2006. vol, 20, 403 – 408. American Chemical Society ACS.

[115] LABECKAS, Gvidonas; SLAVINSKAS, Stasys. The effect of rapessed oil Methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. Energy conversion and Management, 47 (2006) 1954 – 1967. Elsevier Ltd.

[116] Siegl, W.; Hammerle, R.; Herrrmann, H.; Wenclawiak, B.; Luers-Jongen, B.; Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle. Amospheric environment 33, 1999, P.797-805. Elsevier ltd.

faixa entre 22,5 mg/km e 160 mg/km[117]. A acroleina apresenta frações menores[118], mas seu aumento sob presença de glicerina ou triglicerídeos faz deste poluente objeto de estudo.

Aldeídos e cetonas contêm o grupo funcional –C=O e podem ser saturados e insaturados. Alguns aldeídos alifáticos saturados são formaldeído, acetaldeído, propionaldeído, etc. Aldeídos alifáticos não saturados contêm ligações duplas carbono-carbono, nos quais estão a acroleina, crotonaldeído e metacroleina. Aldeídos causam irritação sensorial em olhos e membranas das mucosas, que podem causar sensação de queima, desejo de mudar de ambiente e decremento da capacidade respiratória.

O formaldeído é produzido comumente no processo de combustão ou oxidação térmica de produtos orgânicos. A exposição ao formaldeído pode ocasionar irritação de pele, asma pulmonar e câncer respiratório. O acetaldeído está presente abundantemente no processo de oxidação de hidrocarbonetos provenientes de matéria orgânica e na queima incompleta de combustíveis. O acetaldeído é um depressor do sistema nervoso central, potencialmente carcinogênico. A acroleina é não saturada e contêm três carbonos. A acroleina produz irritação nos olhos, congestão, asma e decremento da capacidade pulmonar. É potencialmente carcinogênico[119].

---

[117] Abrantes, R.; Assunção, J.; Yoshio, E. Caracterização dasemissoes de aldeiods de veículos do ciclo disel. Revista de saúde publica 39, 2005, P. 479-485.
[118] Caplain, I.; Cazier, F.; Nouali, H.; Mercier, A.; Emissions of unregulated pollutants from European gasolne and dieel passenger cars. Atmospheric enviromenta 40, 2006, P. 5954-5966. Elsevier Ltd.
[119] Godish, T.; Indoor air quality handbook. Chapter 32: Aldehydes. McGraw-Hill, 2004.

CAPÍTULO IV

4. DESENHO DO EXPERIMENTO

Para alcançar os objetivos propostos, o experimento planejado permitiu a coleta de informações relacionadas com:

- Características físicas e químicas dos combustíveis;
- Medições do consumo específico dos combustíveis sob diferentes condições de prova; e
- Medições da composição dos gases de escapamento para as diferentes condições de prova.

A metodologia experimental desenvolvida é apresentada em função do combustível. O combustível é considerado o principal fator experimental, suas características são consideradas como variáveis independentes. As variáveis dependentes são aquelas medições obtidas dos processos de prova do motor gerador e da medição da composição dos gases de escapamento.

O processo experimental pode ser dividido em dois: a caracterização do combustível (avaliação dos fatores do experimento) e a prova do motor gerador (avaliação das variáveis dependentes).

Na Tabela 18 são apresentadas as variáveis independentes e dependentes definidas para estes testes.

4.1. Variáveis Independentes

As normas internacionais e brasileiras incluem múltiplas características necessárias para a comercialização do biodiesel, mas para o desenvolvimento deste trabalho as características foram escolhidas por sua influência no processo de

combustão e visando evitar a redundância nos dados a serem analisados. Algumas avaliações como a quantidade de glicerina, se consideram redundantes com o conteúdo de cinzas e a temperatura de recuperação do destilado. Dados sobre comportamento a baixa temperatura também foram inclusas nesta pesquisa. Dados sobre corrosão e estabilidade são mais relevantes para testes de durabilidade, mas os primeiros foram realizados como indicador da qualidade dos combustíveis. Uma variável importante que não foi considerada é o número de cetano no qual não poderá ser medido por requerer equipamento especial.

Tabela 18 Variáveis Experimentais

VARIÁVEIS INDEPENDENTES	TIPO DE COMBUSTÍVEL	• Viscosidade Cinemática • Massa específica • Composição • Ponto de fulgor • Curva de destilação • Poder calorífico do combustível • Ponto de névoa • Ponto de fluidez
	DEMANDA DE ENERGIA	• Carga resistiva utilizada • Tempo de prova
VARIÁVEIS DEPENDENTES	DESEMPENHO	• Massa de combustível utilizada • Potência produzida pelo gerador
	POLUENTES	• Dióxido de carbono (CO_2) • Monóxido de carbono • Óxidos de nitrogênio NO, NO_2, NOx • Óxidos de enxofre • Formaldeído • Acetaldeído

As características reológicas são muito importantes, viscosidade cinemática e tensão superficial relacionadas com a difusividade do combustível no ar, influindo direitamente na completa combustão e na minimização dos poluentes. A massa específica e o poder calorífico do combustível são fatores fundamentais na avaliação do desempenho do motor. Sendo o sistema de injeção do motor uma bomba de deslocamento positivo, a massa específica influi na quantidade de combustível alimentado, e em conjunto com o poder calorífico indicam a energia química fornecida ao motor em forma de combustível.

O ponto de fulgor, além de indicar a temperatura de manipulação e estocagem do combustível com segurança, é um indicador da difusividade do combustível e do tamanho de suas moléculas.

A medição da temperatura de recuperação do destilado a 95% está relacionada ao processo de combustão, avaliando a presença de compostos de difícil queima.

A característica principal a ser medida como fator do experimento é a composição do combustível. Os combustíveis a serem utilizados serão: diesel; óleos vegetais; gordura animal e ésteres. Estes têm uma composição relacionada com a sua origem. Considerando o diesel como combustível base para todas as misturas, e provindo de uma mesma fonte, espera-se que as variações que se obtenham sejam função da composição dos óleos e dos ésteres.

Foi considerado um processo de conversão perfeita de triglicerídeos a ésteres, deste modo às composições em função da percentagem em ácidos graxos presentes será igual para os dois combustíveis. A medição da composição foi realizada analisando amostras de ésteres mediante a técnica de cromatografia gasosa, assim foi possível avaliar na amostra a largura da cadeia do hidrocarboneto e sua saturação[120].

Outra variável independente fundamental nos testes é a demanda de energia na qual funciona o motor gerador. Esta variável permite avaliar o desempenho do sistema motor gerador com os diferentes combustíveis a diferentes regimes de carga.

4.2. Variáveis dependentes

No experimento as variáveis dependentes estão relacionadas com os efeitos da utilização dos diferentes combustíveis no funcionamento do motor. Estas variáveis

---

[120] ISEO. Food Fats and Oils. *Technical Committee of the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc.* 2006 by the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc. Washington, DC 2006, http://www.iseo.org/foodfats.htm. pagina 1-2.

dependentes podem ser divididas em dois grandes grupos: as relacionadas com o desempenho do motor e as relacionadas com a emissão de poluentes.

Para avaliar o desempenho do motor são medidas a potência produzida para cada demanda de energia e a massa de combustível consumida num período de tempo de prova. Estes valores são utilizados para calcular o consumo especifico do combustível, indicador utilizado para comparar o desempenho do sistema motor gerador.

As variáveis dependentes relacionadas com os poluentes emitidos pelo sistema motor gerador são de dois tipos:

- Emissões regulamentadas: monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre;
- Emissões não regulamentadas: formaldeído e acetaldeído.

4.3. Seleção e estudo das matérias-primas utilizadas

4.3.1. Seleção das matérias primas

Para a realização dos experimentos que permitissem comparar a influência da composição dos óleos e a gordura animal das matérias-primas no funcionamento do motor foi necessário fazer uma escolha destes em função da sua composição química. A seleção da matéria-prima se realizou considerando dois fatores: a composição dos triglicerídeos e a potencialidade destes como matérias-primas para a produção comercial do biodiesel.

Na Figura 8 são apresentadas as composições dos óleos em função dos seus ácidos graxos, além do índice de iodo e o índice de saponificação. Os ácidos graxos saturados têm cores laranjas, os ácidos monoinsaturados na cor azul, os ácidos bi-insaturados na cor verde e tri-insaturados na cor lilás. Pode-se observar que o índice de iodo acompanha o crescimento da percentagem de ácidos insaturados na composição dos triglicerídeos. Este gráfico ajuda a realizar a seleção dos triglicerídeos segundo sua composição. Sendo o objetivo de medir a influência da composição no desempenho e nos poluentes produzidos, se selecionaram triglicerídeos de uma ampla faixa de

composição, saturados, medianamente saturados e insaturados, ou seja, do extremo esquerdo do gráfico ao direito segundo seu nível de insaturação.

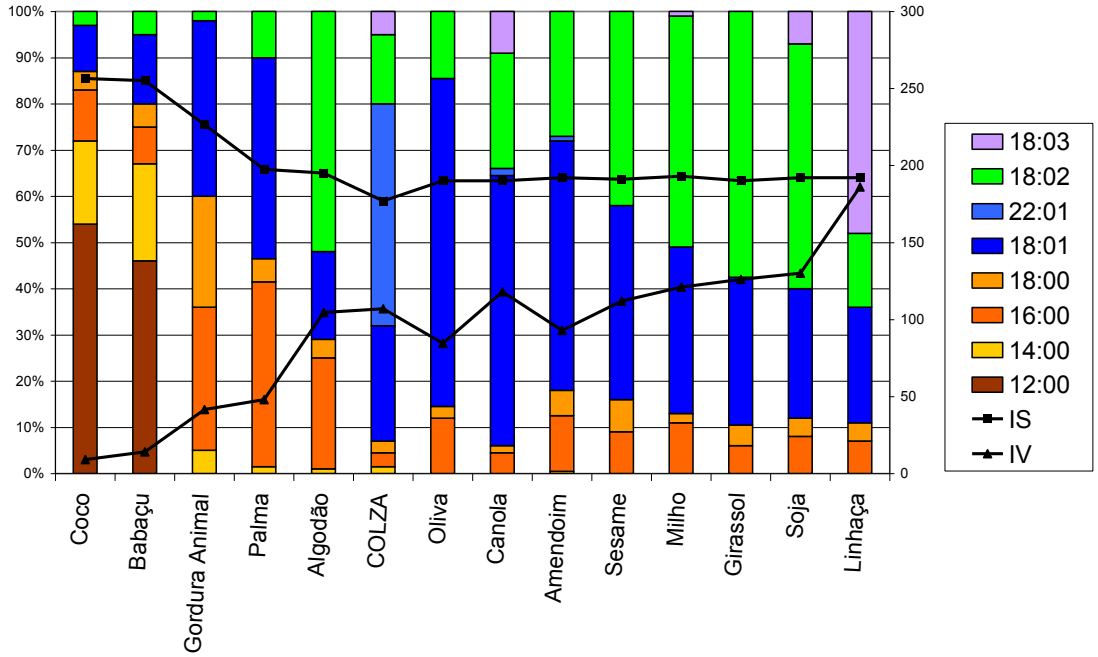

Figura 8. Composição dos Triglicerídeos
IS: Índice de Saponificação; IV: Índice de Iodo[121].

A produção de plantas oleaginosas no Brasil é diversificada, contando com uma ampla oferta de óleos segundo a região geográfica estudada. No mundo é comum a produção de biodiesel a partir da canola e da soja, por serem estas oleaginosas de alta produção industrial na Europa e nos Estados Unidos. Atualmente os desenvolvimentos na Ásia, especialmente em Tailândia e na Índia apontam á produção de biodiesel de óleo de palma. A produção de oleaginosas no Brasil reúne óleos com destino a indústria alimentar e óleos de uso industrial, sendo a soja a oleaginosa de maior produção, 95% do produto comercial, equivalente a 90% do óleo produzido[122]. No documento *Liquid Biofuels for transportation in Brazil. Potential and Implications for sustainable*

---

[121] Dados obtidos de: G. Knothe, R.O. Dunn, and M.O. Bagby. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society. Ver também: Knothe, G; Van Gerpen, J; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign Illinois. 2005. Anexo A, Tabela A-2. Major fatty acids in some oils and fats used or tested as alternative diesel Fuels. Outros dados complementareis podem ser encontrados em: ISEO. Food Fats and Oils. Technical Committee of the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc. 2006 by the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc. Washington, DC 2006, http://www.iseo.org/foodfats.htm. TABLE VII. TYPICAL FATTY ACID COMPOSITION OF THE PRINCIPAL VEGETABLE AND ANIMAL FATS AND OILS IN THE U.S. pagina 26

[122] Plano Nacional de Agroenergia 2005 – 2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em http://www.biodiesel.gov.br/docs/PLANONACIONALDOAGROENERGIA1.pdf

Agriculture and Energy in the 21 Century[123] os autores propõem quatro espécies como as mais promissoras para a produção do biodiesel no Brasil, estas são:

- Soja (*Soybean*);
- Mamona (*Castor Plant*);
- Dendê (*Palm Tree*); e
- Girassol (*Sunflower*).

Além destas espécies, a canola é a oleaginosa que irá substituir parcialmente o cultivo da soja, considerando que a normatividade européia limita o mercado do biodiesel de soja por seu elevado índice de iodo[124]. Outras fontes de óleo de alta produtividade podem ser adicionadas a esta lista, como o coco e o babaçu, oleaginosas de moléculas menores que podem ser avaliadas por sua possibilidade de substituir combustíveis mais leves como o querosene[125].

Na Figura 9 são apresentados dados de saturação, índice de iodo e rendimento da oleaginosa por hectare. Este gráfico ajuda a decidir e selecionar as oleaginosas mais representativas para o estudo. São critérios de seleção: oleaginosas de maior produtividade, oleaginosas de maior presença no mercado e finalmente sua composição.

No grupo de oleaginosas mais saturadas estão: o coco, o babaçu, a gordura animal, nas medianamente saturadas a palma e nas altamente insaturadas as oleaginosas com índice de iodo acima de 100. As oleaginosas de maior representação no mercado são: a soja, o algodão e a palma, mas a gordura animal é considerada, têm um mercado amplamente desenvolvido com uma oferta atraente, considerando esta gordura como um

---

[123] KALTNER, Franz; AZEVEDO, Gil; CAMPOS, Ivonice; MUMDIN, Agenor. Liquid Biofuels for transportation in Brazil. Potential and Implications for sustainable Agriculture and Energy in the 21 Century. Submitted report. Documento preparado pela Fundação Brasileira para o desenvolvimento sustentável FBDS em cooperação com a GERMAN TECHNICAL COOPERATION (GTZ). Outubro 24 de 2005.

[124] Mittletbach, M. Diesel Fuel Derived From Vegetable Oils, Vi:Specifications And Quality Control Of Biodiesel. Woresource Technology 56 (1996) 7-11. Elsevier Science Limited 1996 Cod. 0960-8524(95)00172-7 Printed in Great Britain.

[125] Parente, E. The Potentialities of the Integral Exploitation of the Coconut of Babaçu - 18 million hectares. Encontro Brasil Alemanha de Biodisel, Camara de Comercio Brasil Alemanha AHK, Sao Paluo, Outubro 20 e 2005. Disponivel em: www.ahk.org.br/inwent/palestras/expedito_parente.ppt .

subproduto da indústria das carnes. As oleaginosas de maior produtividade são: a palma, o coco e o girassol.

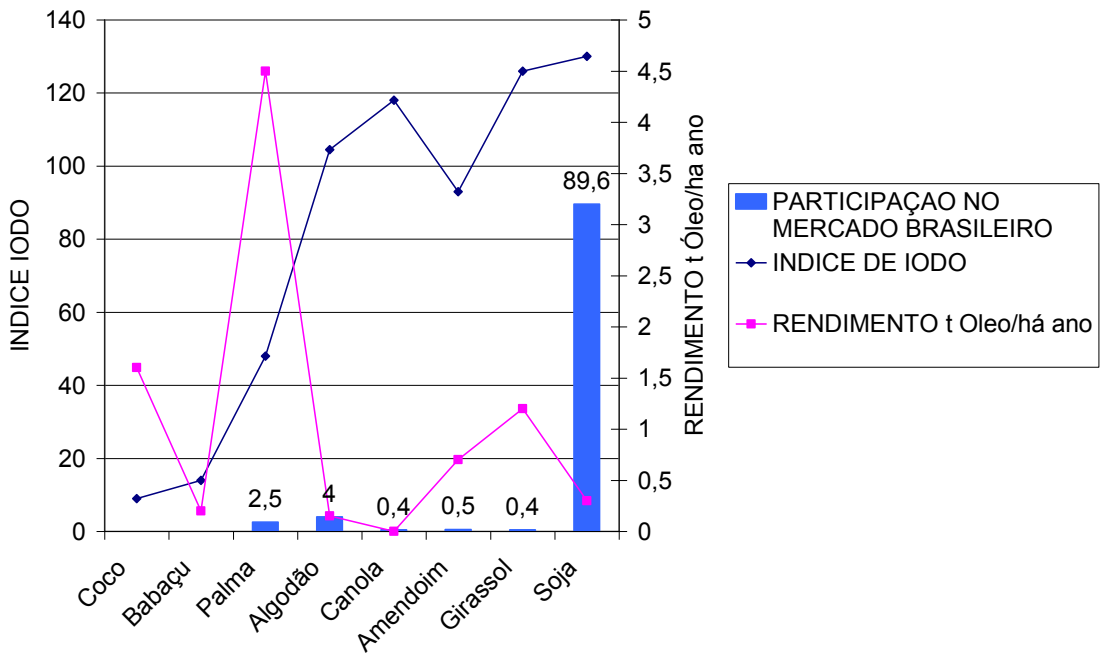

Figura 9: Gráfico comparativo: Saturação – Produtividade – Produção atual[126]

Considerando estas características, são selecionadas cinco tipos de oleaginosas para o desenvolvimento deste trabalho:

- Palma: Oleaginosa altamente produtiva, com mercado desenvolvido a nível mundial. Altamente testado na produção de biodiesel metílico e etílico com resultados satisfatórios. Sua produção no Brasil está se iniciando e as áreas produtivas desta oleaginosa são extensas, na região norte e nordeste.
- Coco: palmiacea de alta produtividade, mas sem participação no mercado. É uma oleaginosa altamente saturada com uma característica especial, moléculas pequenas. A região disponível para a produção de coco no Brasil é extensa, região nordeste, e existem amplas plantações desta oleaginosa em funcionamento, mas com fins alimentícios.
- Gordura Animal: A gordura animal, triglicérideo não considerado como oleaginosa é utilizado na atualidade como matéria-prima importante para a

[126] Dados tomados de informações já apresentadas. Ver capítulo 1 e 2.

produção de biodiesel no Brasil. O preço da tonelada de gordura animal é inferior à cotação da soja e é opção para a produção do biodiesel na região sul.

- Soja: É a oleaginosa de maior produção no Brasil. É uma oleaginosa insaturada. Na atualidade a produção do biodiesel de soja é generalizada e grandes usinas de produção do biodiesel de soja estão localizadas na região sudeste, centro e sul do Brasil. Seu preço está em alta e pode não ser competitiva no mercado dos triglicerídeos para a produção de biodiesel, mas é a cultura oleaginosa mais desenvolvida.
- Canola: Óleos insaturados com índices de iodo superiores a 100, produzidos no Brasil com fins alimentícios. A canola é chamada de substituta dos cultivos extensivos de soja, especialmente na região sul e centro, e é utilizada na Europa para a produção do biodiesel, sendo uma opção para a abertura de mercados externos para o produto brasileiro.

4.3.2. Misturas de combustível

Foram escolhidos cinco tipos diferentes de triglicérideo, de composições diversas e com opções de ingressar no mercado brasileiro de matéria-prima para a produção de biodiesel. Estas oleaginosas serão usadas para a realização dos testes no sistema motor gerador em duas formas:

1. Triglicerídeo: Óleos comerciais, degomados e refinados, branqueados e desodorizados.
2. Éster: Transformação de triglicerídeos das mesmas matérias-primas em ésteres metílicos ou etílicos utilizando processos de transesterificação a pressão ambiente.

Fontes bibliográficas não recomendam fazer testes com misturas diesel-óleo acima de 30%[127], em quanto consideram que o combustível diesel pode ser substituído completamente por ésteres[128].

---

[127]Knothe, G; Van Gerpen, J; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign Illinois. 2005. Anexo A, Tabela A-4: Fuel-related physical properties of Ester of Oils and Fats. Capítulo 10.

Na parte inicial deste trabalho que busca comparar os efeitos do processo de transesterificação do substituto do diesel no desempenho do motor e os poluentes. Para esta análise foram realizadas misturas em proporções iguais de triglicerídeo-diesel e metiléster-diesel. Testes prévios com o equipamento disponível, motor gerador branco, permitiram avaliar seu funcionamento com algumas misturas de combustível. Estas provas preliminares foram desenvolvidas com misturas de até 20% de mistura de óleo vegetal com óleo diesel, em volume. Com esta mistura a 20% conseguiu-se um funcionamento do motor apenas aceitável. Em conseqüência os testes a realizar nesta parte serão feitos com combustíveis misturados, em proporções de até 20% em volume.

As misturas a realizar serão denominadas segundo o seguinte acrônimo:

Tabela 19 Nomenclatura para identificação de combustíveis

Misturas com Triglicerídeo		
OSoja10		
O	Óleo	
10	Percentagem de mistura em volume	
S	Matéria-prima	Soja
		Canola
		Palma (Dendê)
		Gordura Animal
		Coco

Misturas com Metiléster		
BioCanola15		
Bio	Éster (Biodiesel)	
15	Percentagem de mistura em volume	
	Matéria-prima	Soja
		Canola
		Palma (Dendê)
		Gordura Animal
		Coco

Os combustíveis utilizados para a primeira etapa de testes são apresentados na Tabela 20.

---

[128] G. Knothe, R.O. Dunn, and M.O. Bagby. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society.

Na segunda parte do trabalho o objetivo é avaliar a influência da saturação dos ésteres no desempenho do motor e nos poluentes. Para isso são propostas misturas com biodiesel em proporções entre 50 e 100%. As misturas utilizadas são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 20: Misturas utilizadas na primeira etapa de testes

	Palma (Dendê)		Coco		Gordura Animal		Soja		Canola	
% de mistura										
0 %	Combustível diesel convencional DF Nº 2									
5 %	ODende 5	Biodende 5	Ococo 5	Biococo 5	Osebo 5	Biosebo 5	Osoja 5	Biosoja 5	Ocanola 5	Biocanola 5
10 %	ODende 10	Biodende 10	Ococo 10	Biococo 10	Osebo 10	Biosebo 10	Osoja 10	Biosoja 10	Ocanola 10	Biocanola 10
15 %	ODende 15	Biodende 15	Ococo 15	Biococo 15	Osebo 15	Biosebo 15	Osoja 15	Biosoja 15	Ocanola 15	Biocanola 15
20 %	ODende 20	Biodende 20	Ococo 20	Biococo 20	Osebo 20	Biosebo 20	Osoja 20	Biosoja 20	Ocanola 20	Biocanola 20

Tabela 21: Misturas utilizadas na segunda etapa de testes

	Palma (Dendê)	Coco	Gordura Animal	Soja	Canola
Percentagem de mistura					
50 %	Biodende50	Biococo50	Biosebo50	Biosoja50	Biocanola50
75 %	Biodende75	Biococo75	Biosebo75	Biosoja75	Biocanola75
100 %	Biodende100	Biococo100	Biosebo100	Biosoja100	Biocanola100

Foram utilizados um total de 56 combustíveis diferentes: o combustível diesel, 5 ésteres puros, 20 misturas com triglicerídeos e 30 misturas com biodiesel.

4.3.3. Preparação de amostras de combustível

Os combustíveis utilizados foram preparados no Laboratório de Termociências do PGMEC, utilizando instrumentos e medição, vidraria, que permite controlar as relações de mistura propostas para o desenvolvimento do trabalho. Na Figura 10 é apresentado um fluxograma com o processo realizado com os triglicerídeos, desde seu ingresso no laboratório até sua saída para ser usado nas provas do motor gerador.

Na primeira etapa os triglicérideos que ingressa no processo são homogeneizados, os triglicerídeos de uma mesma matéria-prima são misturados em sua totalidade, e depois agitados para ter certeza que não existem diferenças de composição na matéria-prima. Esta matéria-prima é caracterizada e os resultados desta caracterização são identificados como Propriedades A. Depois a matéria-prima é dividida, uma foi utilizada como triglicérideo nos testes de motor e outra parte vai ser transformada em metiléster.

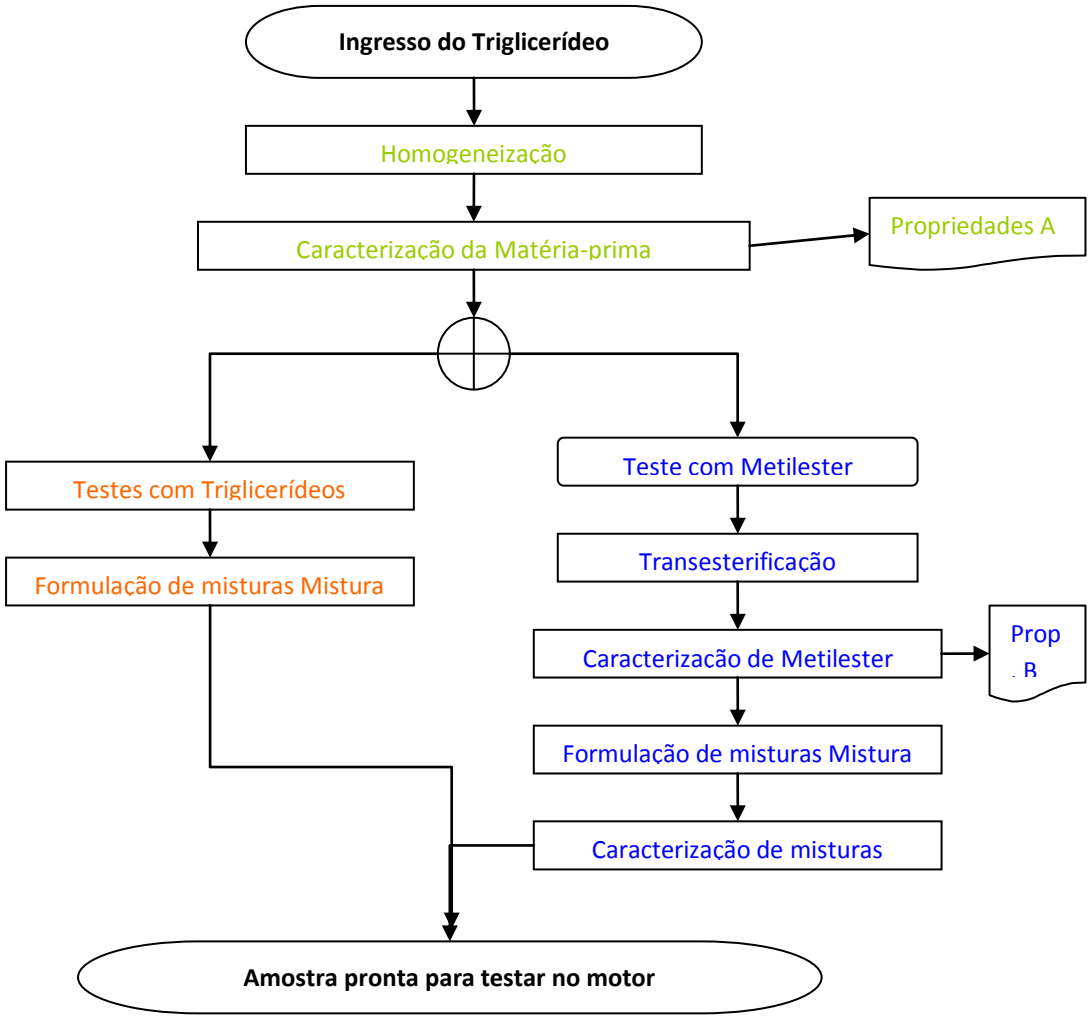

Figura 10: Fluxograma de processo para amostra da matéria-prima

No caminho que não tem transformação a éster, caminho dos triglicerídeos, o seguinte processo é a mistura com o combustível diesel. Frações volumétricas do combustível foram misturadas à temperatura ambiente, na proporção desejada. A seguir a mistura foi homogeneizada realizando um processo de agitação durante 6 horas numa

temperatura de 40°C em um recipiente fechado, e uma agitação de duas horas a temperatura ambiente.

No caminho do metiléster, o triglicérideo é sujeito a um processo de transesterificação utilizando álcool metílico ou etílico. O éster resultante é logo caracterizado e os resultados são identificados como Propriedades B. O éster é misturado com o combustível diesel nas proporções propostas e agitado numa temperatura de 40°C em um recipiente fechado durante 6 horas. As propriedades avaliadas em cada etapa são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22: Testes de caracterização a realizar no combustível

ETAPA	TESTES
Propriedades A	• Viscosidade Cinemática • Corrosão • Massa específica • Ponto de nevoa • Ponto de fluidez
Propriedades B	• Viscosidade Cinemática • Massa específica • Composição • Ponto de fulgor • Curva de destilação. • Poder calorífico do combustível • Ponto de nevoa • Ponto de fluidez

A caracterização foi feita segundo requerimentos da Agência Nacional do Petróleo, ANP, Resolução N° 7 de 19-03-2008[129]. Na Tabela 23 são apresentados os testes e métodos utilizados.

[129] REGULAMENTO TÉCNICO Nº 1/2008. RESOLUÇÃO Nº 7, DE 19 DE MARCO DE 2008. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustiveis. Ministério De Minas E Energia. Fica estabelecida a especificação de biodiesel. D.O.U. 20.03.2008.

Tabela 23: Normas técnicas associadas aos testes de caracterização

Propriedade	Normatividade
Viscosidade Cinemática	NBR 10441 Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
Massa Específica	ASTM D 4052 Density and Relative Density of liquids by Digital Density meter
Ponto de Fulgor	NBR 14598 Produtos do Petróleo. Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky Martens.
Destilação, Temperatura de recuperação no destilado a 95%.	NBR 9619 Produtos de petróleo – Determinação das propriedades de destilação
Ponto de Névoa	ASTM D2500 Test Method for Cloud Point of Petroleum Products
Ponto de Fluidez	ASTM D97. D 97 Test Method for Pour Point of Petroleum Products
Corrosão na lâmina de cobre	ASTM D130. Test Method for Copper strip corrosion of Petroleum Products
Poder Calorífico do Combustível	ASTM 240. Test Method for heat of combustion of Petroleum Products.

4.4. Técnica experimental aplicada às provas de motor

Os testes foram realizados com base na Norma Técnica ABNT NBR6396 Motores alternativos de combustão interna, não veiculares[130]. Esta norma apresenta a Metodologia ABNT P-MB-749 que constitui um procedimento padrão para os ensaios de determinação do desempenho dos motores alternativos de combustão interna não veicular[131]. Esta metodologia é aplicada para o ensaio de motores alternativos de combustão de dois ou quatro tempos, com carburação ou injeção, ciclo Diesel ou Otto, para diferentes combustíveis e com sistemas de alimentação de ar por aspiração natural ou sobre alimentados. Os motores podem ser para uso em propulsão de máquinas estacionárias ou transportáveis, como geradores, ou para propulsão de veículos ferroviários ou embarcações.

---

[130] ABNT NBR6396 Motores alternativos de combustão interna, não veiculares. Prescreve método para a verificação do desempenho dos motores alternativos de combustão interna (aci), não veiculares. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Data de publicação: 01/01/1976.

[131] ABNT, P-MB-749, Motores Alternativos de Combustão Interna, não Veiculares. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Data de publicação 01/01/1976.

Os testes serão realizados a velocidade constante de 3.600 rpm, potência variável, segundo o fluxograma da Figura 11.

Para cada combustível testado, é realizado um teste e uma réplica. Dados de potência e emissões foram medidas de maneira contínua durante a realização da prova e as séries de dados obtidos foram analisadas para obter os valores representativos do desempenho do motor. Finalmente os dados representativos são comparados com os valores das variáveis controladas e a avaliação de possíveis correlações.

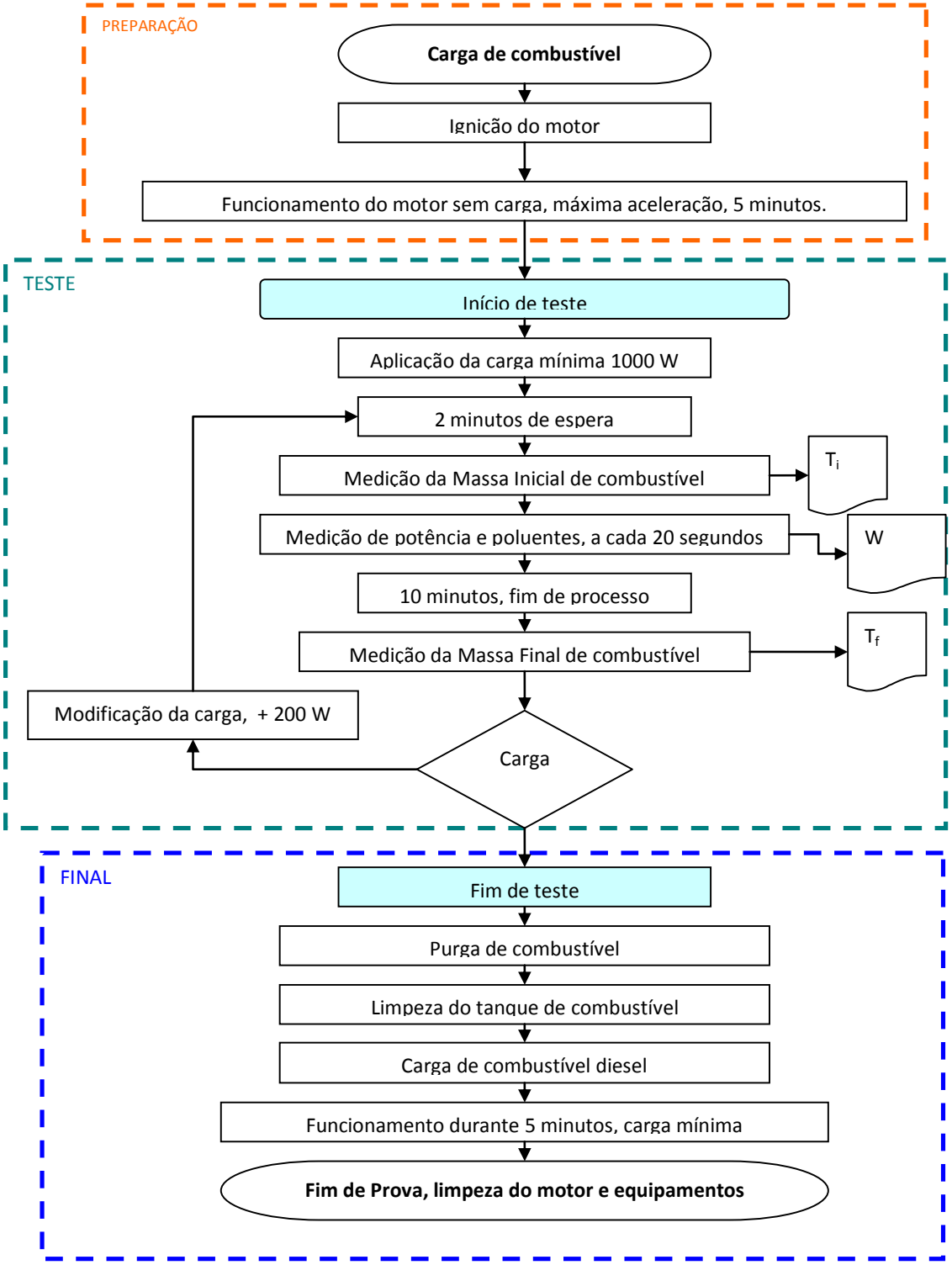

Figura 11: Fluxograma para o desenvolvimento das provas de motor

4.5. Banco de provas do motor

O banco de provas do motor permite realizar os testes de desempenho e caracterização das emissões do motor gerador e está composto pelo motor-gerador, sistema de variação da carga resistiva, equipamento de medição da potência, equipamento para a medição de emissões reguladas e um espectroscópio para a avaliação do conteúdo de poluentes não controlados. Os equipamentos são independentes e podem ser acoplados de maneira modular. A seguir são apresentadas as características deles.

4.5.1. Motor gerador

O Motor gerador é da marca Branco, tipo BD 2500, diesel. Este sistema motor gerador é conformado por um motor Branco modelo BD 5,0, um gerador e um painel de controle com possibilidade de produzir energia elétrica a 115V e 230V. O gerador conta com um sistema de controle que independentemente da carga aplicada regula a rotação do motor e uma proteção térmica. Na condição de aceleração total a voltagem produzida deve ser correta. Em caso de variações na voltagem, está pode ser manipulada utilizando a alavanca do governador da bomba de injeção. As características do motor diesel são apresentadas a seguir:

Figura 12: Motor gerador BRANCO BD 2500

Tabela 24: Características do motor gerador branco BD 2500

Motor	5,0 CV
Partida	Manual
Potência Máxima	2,5 KVA
Potência Nominal	2,2 KVA
Tensão de saída	110/220 V
Controle de Tensão	Capacitor/sem escova
Peso	53 kg
Fases	Monofásico

Tabela 25 Características do motor Branco BD 5,0

	Especificação técnica
Modelo	BD 5.0
Tipo	Monocilíndrico, 4 tempos, injeção direta de combustível
Refrigeração	Refrigerado a ar
Diâmetro x Curso	68 x 55 (mm)
Cilindrada	210 cc
Rotação nominal	3.000 rpm
Potência Nominal	2,6 kW (3,5 HP)
Velocidade media do pistão	5,5 m/s
Pressão efetiva media	443,2 kPa
Relação de consumo de combustível	< 4,08 g/kW.h
Capacidade do tanque do combustível	2,5 L
Quantidade de óleo lubrificante	0,75 L
Sentido de rotação	Negativo, visto desde o volante.
Tipo de lubrificação	Bomba de Óleo
Tipo de partida	Manual, retrátil
Peso líquido	27 kg

O motor foi modificado para fazer um controle do consumo do combustível gravimétrico, mudando o tanque do combustível por um tanque remoto com possibilidade de ser colocado sobre uma balança.

A carga elétrica será simulada num banco de carga, onde resistências de 150W de potência são acionadas para modificar a carga. A medição da potência instantânea, freqüência da corrente, voltagem e corrente elétrica são medidos utilizando um dispositivo medidor CCK 4300. As características deste medidor são:

- Faixa de medição de tensão no borne do equipamento: de 30V AC até 500V AC;

- Faixa de medição de corrente no borne do equipamento: de 20 mA até 5A;
- Classe de exatidão: 0,5%;
- Comunicação via porta paralela RS-485;
- Temperatura de operação: 0 - 50ºC.

Figura 13: Equipamento para as medições elétricas CCK 4300

4.5.2. Analisador de gases Greenline 8000

O analisador de gases Greenline 8000 é um analisador de emissões e combustão industrial construído pela empresa Eurotron Instrument S.A., o equipamento tem sistema de medição de concentração de gases por método electro-químico e de infravermelho, além de medidor de temperatura, pressão de chaminé e temperatura dos gases. O equipamento tem sistema de comunicação via RS232 para aquisição de dados desde o computador e algoritmos para o cálculo de indicadores de eficiência para diferentes combustíveis.

Figura 14: Analisador de gases Greenline 8000

Tabela 26: Características de medição do analisador de gases Greenline 8000

Parâmetro	Tipo sensor	Faixa	Resolução	Tempo de resposta	Limite de erro
O_2	Eletroquímico	de 0 a 25.0%	0.1%	20 sec.	±0.1% vol.
CO	Eletroquímico	de 0 a 8000 ppm	1 ppm	50 sec.	±10 ppm <300 ppm ±4% mis. fino a 2000 ppm ±10% rdg >2000 ppm
CO	Eletroquímico	de 0 a 20000 ppm	1 ppm	40 sec.	±10 ppm <300 ppm ±4% mis. fino a 2000 ppm ±10% rdg >2000 ppm
CO%	Eletroquímico	de 0 a 10.00 %	0.01 %	50 sec.	±0.01% <0.2% ±5% rdg >0.2%
CO	NDIR	de 0 a 2500 ppm	10 ppm		±2% F.S. (±50ppm abs)
CO	NDIR	de 0 a 15.00%	0.01%		±0.02% abs <0.66% ±3% rdg >0.66%
CO_2	Calculado	de 0 a 100%	0.1%		
CO_2	NDIR	de 0 a 20.00%	0.0%		±0.3% abs <10% ±3% rdg >10%
NO	Eletroquímico	de 0 a 4000 ppm	1 ppm	40 sec.	±5 ppm <100 ppm ±4% mis. fino a 3000ppm
NO_2	Eletroquímico	de 0 a 1000 ppm	1 ppm	50 sec.	±5 ppm <100 ppm ±4% mis. fino a 800 ppm
NO_x	Calculado	de 0 a 4000 ppm	1 ppm		
SO_2	Eletroquímico	de 0 a 4000 ppm	1 ppm	40 sec.	±5 ppm <100 ppm ±4% mis. fino a 2000ppm
H_2S	Eletroquímico	De 0 a 1000 ppm	1 ppm		±5 ppm <100 ppm ±4% rdg fino a 500 ppm
C_xH_y	Pelistore	de 0 a 5% vol.	0.01 %	20 sec.	±5% F.S.
C_xH_y	NDIR	de 0 a 50000ppm	10ppm		±100ppm <2500 (metano) ±4% rdg >2500 (metano)
T ar	Pt100	de -10 a 100 °C	0.1 °C		±(0.2% rdg+0.15°C)
T gás	Tc K	de 0 a 1000 °C	0.1 °C		±(0.3% rdg+0.3°C)
ΔT	Calculado	de 0 a 1000 °C	0.1 °C		
Excesso de ar	Calculado	de 1.00 a infinito	0.01		
Eficiência	Calculado	de 0 a 100%	0.1 %		
Velocidade do gás	Tubo di Pitot	de 0 a 100.0 m/s	0.1 m/s		
Índice de fumaça	Pompa externa/interna	de 0 a 9			
Entradas auxiliares	2 canales	4-20mA			

Os limites de erro relativos são declarados na forma absoluta ou em % da leitura na faixa de temperatura ambiente de -5ºC a 40ºC. Deve-se considerar um erro adicional de ±1 dígito. O limite de erro relativo da pressão informado é válido somente depois do procedimento de autozero.

4.6. Medição da concentração de moléculas pelo método de espectroscopia de absorção molecular

A medição da concentração de hidrocarbonetos não saturados nos gases poluentes, formaldeído e acetaldeido, foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia por absorção molecular na faixa da luz visível e ultravioleta, na faixa de 250 até 450 nm. Além destes compostos foi medida a concentração de NO, NO_2, SO_2 e O_3. Estas concentrações foram medidas para realizar a calibração de medição e diminuir o erro experimental causado pela presença de moléculas diferentes às moléculas do grupo carbonilo.

O dispositivo utilizado para realizar a análise de absorção de espetro está composto por:

- Fonte de luz contínua de potência estável: lâmpada de xenônio em arco, de 100 W, com espectro UV-visível na faixa de 200 nm até 500 nm;
- Recipiente para a coleta da amostra: Tubo de alumínio com janelas de quartzo para trabalhar na região ultravioleta (comprimentos de onda inferiores a 250-450 nm);
- Lente de quartzo com distância focal de 38 mm;
- Espectrômetro em miniatura Ocean Optics USB 4000, cobrindo a região espectral entre 200nm e 1100nm;
- Fibra ótica de quartzo, comprimento de 1,5 m;
- Software de aquisição do espectro Ocean Optics SpectraSuite.

A espectroscopia de absorção se fundamenta na interação entre a luz (espectro eletromagnético) e a matéria. Quando um fóton de luz bate conta uma molécula pode acontecer uma colisão inelástica. Como conseqüência desta colisão a energia do fóton, a qual é função do seu número de onda, é absorvida pela molécula e convertido em energia interna. Cada molécula absorve diferentes níveis de energia, os quais estão associados à estrutura química dela. Quando um feixe de luz passa a traves de uma

amostra de moléculas, a variação do seu espectro permite derivar informação química da substancia. Ao comparar a intensidade da luz inicial com aquela que cruza a mostra, a quantidade de luz absorvida é igual ao número de fótons que sofrem colisões inelásticas com as moléculas. Considerando o anterior pode-se afirmar que, para um comprimento de onda específico, a quantidade de luz absorvida por uma amostra de moléculas num elemento diferencial de espaço é proporcional à concentração das moléculas nesse espaço.

$$-dP \propto PcdL \qquad (1)$$

Onde:

P: intensidade luminosa

c: concentração das moléculas por unidade de comprimento

L: percurso óptico

Esta expressão pode ser convertida numa equação utilizando uma contante de proporcionalidade, a absorbância (a).

$$-dP = aPcdL \qquad (2)$$

Integrando a equação (2) obtêm-se:

$$Ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = acL \qquad (3)$$

Um diagrama esquemático da montagem realizada é apresentado na Figura 15. No dispositivo utilizado o feixe de luz atravessa a amostra modificando seu espectro e é concentrado na lente de ingresso da fibra ótica. A fibra ótica esta ligada ao espectrômetro que quantifica a intensidade da luz para cada comprimento de onda, neste caso para cada pixel, corresponde a um comprimento de onda. Os dados da intensidade são comunicados ao software pela porta USB e apresentados como um arquivo de texto.

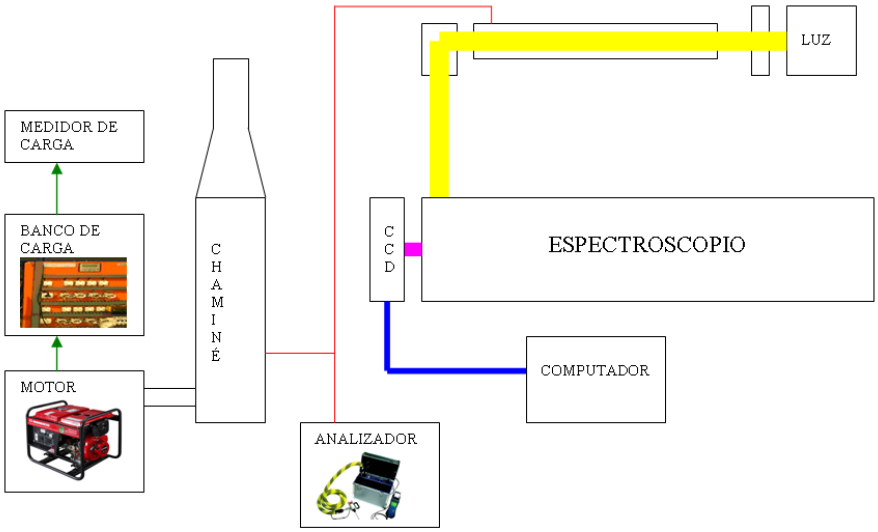

Figura 15: Distribuição da montagem para análises dos gases de exaustão

Para o desenvolvimento do teste pelo método convencional de espectroscopia de absorção é realizada uma calibração do feixe, passando a luz pelo tubo vazio, adquirindo um primeiro nível de intensidade do espectro chamado de P_0. Logo depois os gases de exaustão do motor ingressam no tubo, com fluxo constante e se dá início à captura dos espectros de absorção, os quais são chamados de P.

Para cada comprimento de onda a intensidade luminosa medida é comparada com a intensidade luminosa de calibração. A diferença na intensidade dos espectros permite avaliar o número de moles da substância por unidade de volume. A concentração de cada tipo de molécula pode ser calculada conhecendo o valor da absortividade dessa molécula para um comprimento de onda específico e solucionando a equação de Beer.

$$A = -LogT = Log\left(\frac{P_0}{P}\right) = abc \qquad (4)$$

Sendo:

P_0 = intensidade da fonte de luz monocromática, valor de calibração.

P = intensidade da fonte de luz monocromática na saída da amostra.

a = absorbância da amostra

b = comprimento do caminho óptico

c = número de moles da molécula por unidade de volume.

No caso de se conhecer a seção de choque das moléculas presentes no gás (cross section), o espectro de calibração do feixe de luz e o espectro da luz após passar pela amostra, um arranjo matricial pode ser desenvolvido para quantificar as concentrações como o resultado da combinação linear de todas as moléculas que absorvem luz nessa faixa de medição.

4.6.1. Seção de choque do formaldeído e acetaldeído

A absorção de sistemas de elétrons π conjugados presentes em aldeídos e cetonas e compostos aromáticos atuam como cromóforos e absorvem luz na região de 200 até 800 nm. Espectros na faixa ultravioleta visível do formaldeído e acetaldeído são apresentados na Figura 16 e 17.

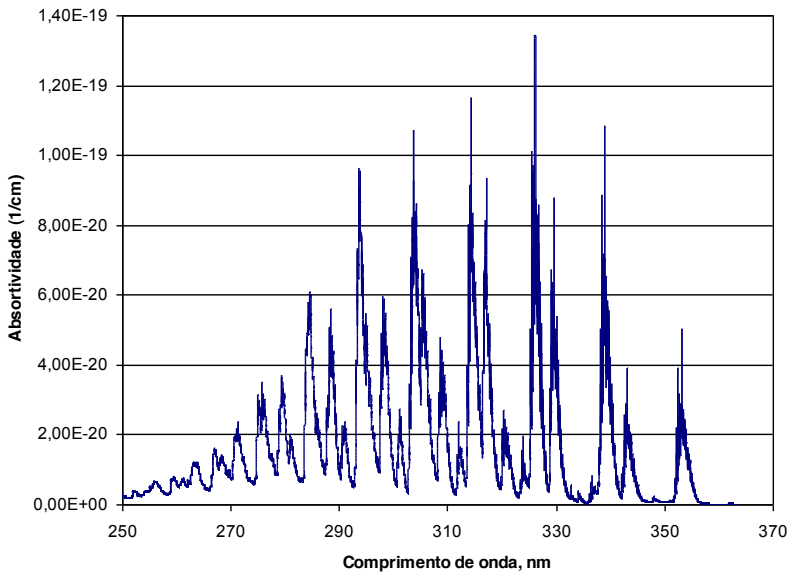

Figura 16 Espectro de absorção Uv-Vis do Formaldeído

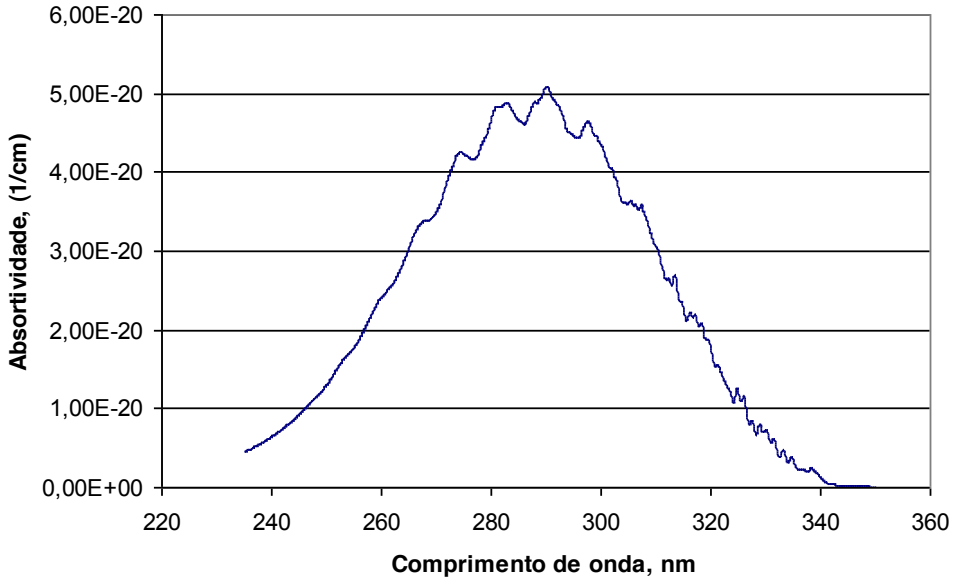

Figura 17: Espectro de absorção UV-VIS do acetaldeído

As seções de choque são obtidas dos bancos de dados com informação espectral Hitran[132], coordenada pelo pesquisador Dr. Laurence Rothman.

Da mesma maneira foram adquiridas seções de choque de outros compostos presentes nos gases de exaustão de um motor diesel e com absorção na mesma faixa de comprimento de onda da luz. Estas são: ozônio (O_3), dióxido de Nitrogênio (NO_2) e óxido de enxofre (SO_2). As seções de choque do óxido de nitrogênio (NO) e acroleína não foram utilizadas ao considerar que:

- A faixa de absorção do óxido de nitrogênio NO se encontra no intervalo 180-230 nm, região na qual a fonte de luz de xenônio não produz uma intensidade de medição pela instrumentação disponível.
- A capacidade de absorção da acroleína é baixa quando comparada com os outros compostos, o que não permitiria obter resultados aceitáveis.

---

[132] Rothman, L. S.; Barbe, A.; Benner, D. C.; Brown, N. R.; Camy-Peyret, C.; Carleer, M. R.; Chance, K.; Clerbaux, C.; Dana, V.; Devi, V.M.; Fayt, A.; Flaud, J. M.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Jacquemart, D.; Jucks, K. W.; Lafferty, J. W.; Mandin, J. Y.; Massie, S. T.; Nemtchinov, V.; Newnham, D. A.; Perrin, A.; Rinsland, C. P.; Schroeder, J.; Smith, K. M.; Smith, M. A. H.; Tang, K.; Toth, R. A.; Vander Auwera, J.; Varanasi, P.; Yoshino, K. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database: Edition of 2000 Including Updates. www.hitran.com.

- O comportamento estruturado do espectro de absorção da acroleína tem um valor muito baixo quando comparado com os outros compostos.

Na Figura 18 são apresentadas as seções de choque utilizadas neste trabalho.

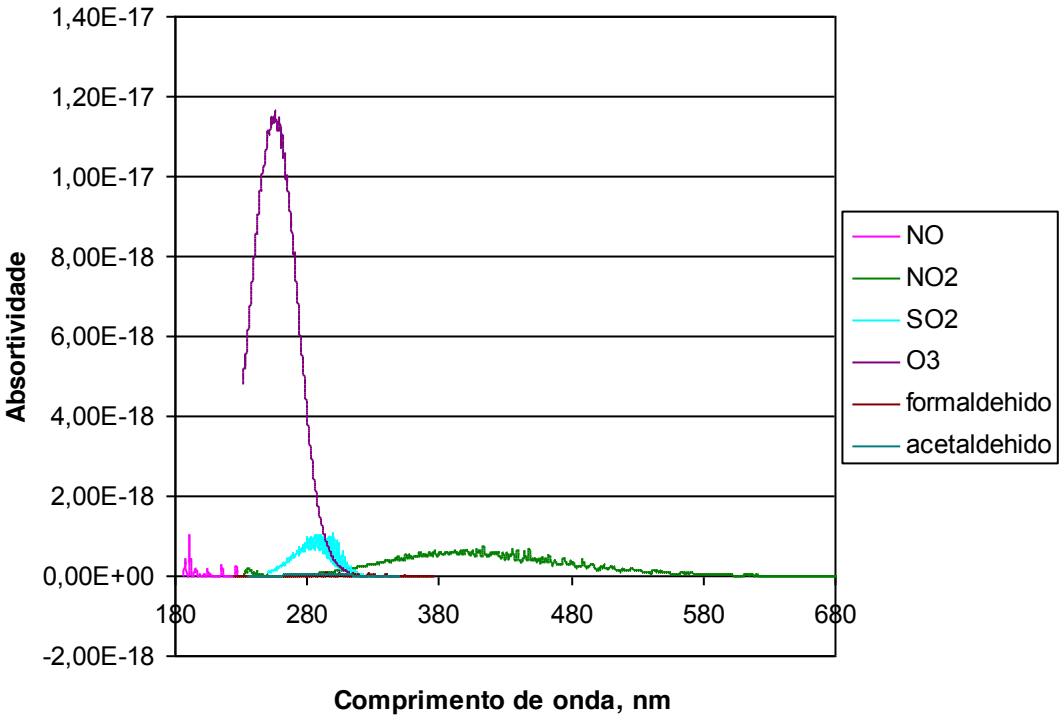

Figura 18: Seções de choque de moléculas analisadas neste trabalho

4.6.2. Testes preliminares para aplicação da Lei de Beer

Testes iniciais foram realizados utilizando a metodologia descrita anteriormente. O motor foi ligado trabalhando com combustível diesel, sem carga resistiva. Os gases de exaustão foram colocados numa tubulação de estocagem de amostra de um metro de comprimento. Os espectros obtidos na faixa de 200 até 500 nm são apresentados na Figura 19.

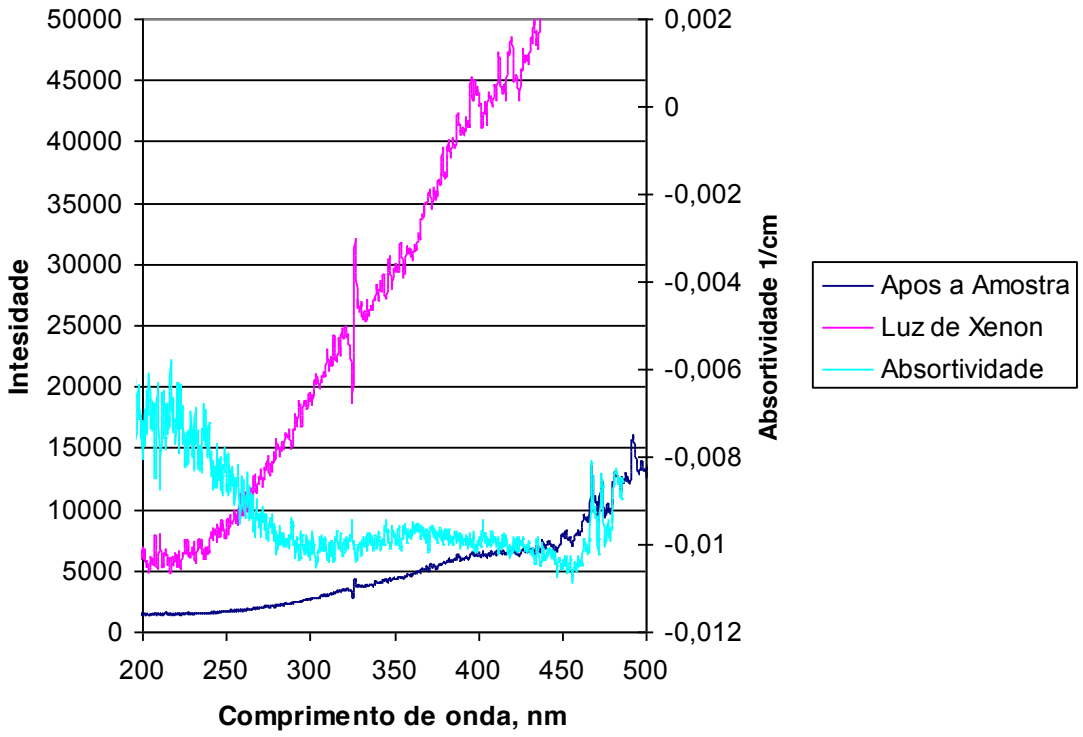

Figura 19: Espectros obtidos para a avaliação de absortividade por aplicação direta da Lei de Beer

Na Figura 19 pode-se observar a linha superior que corresponde à intensidade da luz de Xenônio, a linha inferior que apresenta à intensidade após atravessar a amostra e uma terceira linha que apresenta a absortividade, com valores na escala secundária.

Deste teste inicial concluiu-se que a presença de micro e nano partículas que conformam a fumaça, além do vapor de água, causam uma dispersão da luz que reduz sua intensidade não permitindo calcular a concentração de cada uma das moléculas.

Múltiplos testes foram realizados, aumentando e diminuindo o comprimento da tubulação não conseguindo resultados satisfatórios. Em comprimentos maiores do percurso óptico os gases da amostra barravam completamente o fluxo de luz na faixa do ultravioleta. Comprimentos menores tinham quantidades baixas de amostra que não podiam ser avaliadas com esta técnica. Para solucionar este inconveniente foi necessário utilizar uma metodologia chamada Espectroscopia Diferencial de Absorção Ótica (do inglês Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS).

4.6.3. Espectroscopia Diferencial de Absorção Ótica (EDAO)

O método EDAO é um método para determinar as concentrações de traços de gases, através da medida de suas estreitas bandas de absorção específicas, na região do UV e visível[133]. Nesta metodologia a montagem experimental não muda, mas sim a forma de analisar os dados resultantes. Esta metodologia foi desenvolvida para realizar análises de composição na atmosfera, na qual existem muitos agentes dispersantes que não permitem aplicar de maneira direta a equação de Beer. Este método pode ser ativo ou passivo. Chama-se de EDAO ativo aquele no qual se tem controle sobre a fonte de luz utilizada. No EDAO passivo a fonte de luz esta fora do controle do pesquisador, por exemplo o sol.

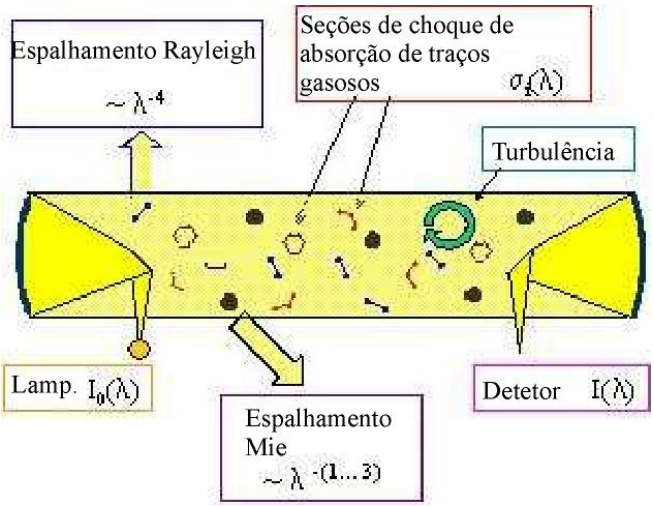

Figura 20: Diagrama esquemático da metodologia EDAO

A grande vantagem da EDAO vem do fato que, diferentemente da espectroscopia clássica de absorção, não se faz necessário o espectro de referência da

---

[133] U. Platt e D. Perner, "Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/visible absorption spectroscopy", in Optical and Laser Remote Sensing, edited by D.A. Killinger, and A. Mooradien, pp. 95-105, Springer Verlag, New York, 1983.

fonte de luz. Neste método não se requer o conhecimento prévio do espectro da fonte iluminadora.

Após a passagem através da amostra, a luz é analisada espectralmente e as concentrações dos gases são obtidas realizando as seguintes análises.

Na amostra de gases, a luz da lâmpada ($I_0(\lambda)$) é atenuada pelas moléculas em suspensão no ar através de processos como espalhamentos Rayleigh ($\sigma_{Ray}(\lambda)$), Mie ($\sigma_{Mie}(\lambda)$) e absorção de gases traço com concentrações n_i e seções de choque de absorção $\sigma_i(\lambda)$ (onde i denota os tipos de gases traço presentes na amostra). A Equação (5) representa a desagregação da Lei de Beer para aplicação em Doas, a Equação (6) mostra o desenvolvimento da equação de absorção.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp\left\{-L\left[\sum_i \sigma_i(\lambda)n_i + \sigma_{Ray}(\lambda)\eta + \sigma_{Mie}(\lambda)\eta\right]\right\} \tag{5}$$

Onde η é o índice de refração da atmosfera e L é o caminho óptico percorrido.

Chamando,

$$L\left[\sum_i \sigma_i(\lambda)n_i + \sigma_{Ray}(\lambda)\eta + \sigma_{Mie}(\lambda)\eta\right] = \tau(\lambda),$$

onde $\tau(\lambda)$ é a profundidade optica, temos:

$$\tau(\lambda) = \ln\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L(\sum_i \sigma_i(\lambda)n_i + \varepsilon^{Ray}(\lambda) + \varepsilon^{Mie}(\lambda)),$$

onde $\varepsilon^{Ray}(\lambda) = \sigma_{Ray}(\lambda)\eta$ e $\varepsilon^{Mie}(\lambda) = \sigma_{Mie}(\lambda)\eta$. (6)

Até mesmo a atenuação luminosa do aparelho $A(\lambda)$ deve ser levada em conta. A profundidade óptica pode ser então escrita como na Equação (7):

$$\tau(\lambda) = L(\sum_i \sigma_i(\lambda)n_i + \varepsilon^{Ray}(\lambda) + \varepsilon^{Mie}(\lambda)) \cdot A(\lambda) \tag{7}$$

Podemos a princípio dizer que a forma da profundidade óptica é extremamente complexa. Porém, deve-se ter duas coisas em mente:

1. A seção de choque de absorção das moléculas pode ser separada em duas componentes: uma componente que varia de forma rápida com o comprimento de onda, $\sigma_i^{'}(\lambda)$, e uma componente lenta com o comprimento de onda, $\sigma_i^{B}(\lambda)$, ou seja:

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_i'(\lambda) + \sigma_i^{B}(\lambda). \qquad (8)$$

2. Os espalhamentos Rayleigh e Mie são ambos processos que variam lentamente em função do comprimento de onda.

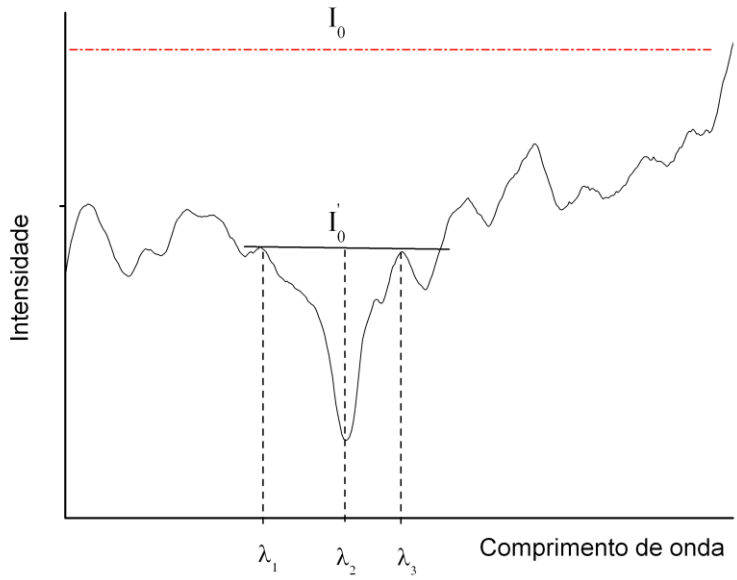

Figura 21: EDAO: Exemplo prático da determinação de I'_0, D' e σ'.

Com estas modificações, a Equação (4) assume a forma:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left[-L\sum_i \left(\sigma_i^{'}(\lambda) \cdot n_i\right)\right] \cdot \exp\left[-L\left(\sum_i \sigma_i^{B}(\lambda) n_i + \varepsilon^{R}(\lambda) + \varepsilon^{M}(\lambda)\right)\right] \cdot A(\lambda), \qquad (9)$$

A primeira exponencial descreve o efeito de estrutura de absorção "diferencial" para gases traço e a segunda exponencial constitui a variação lenta da absorção da amostra assim como a influência dos espalhamentos Mie e Rayleigh. O fator de

atenuação, $A(\lambda)$, descreve a lenta dependência em comprimento de onda do aparelho usado (função de aparelho). Logo, uma separação entre as duas partes é possível.

Podemos definir então $I'_0(\lambda)$ como a intensidade sem o termo de absorção diferencial, de tal forma que:

$$I_0^{'}(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left[- L\left(\sum_i \sigma_i^B(\lambda) n_i + \varepsilon^R(\lambda) + \varepsilon^M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda). \qquad (10)$$

Como mostrado na Figura 21, a quantidade $I'_0(\lambda)$ pode ser interpolada a partir da intensidade luminosa de uma linha de absorção estreita das espécies:

$$I_0^{'}(\lambda) = I(\lambda_1) + \left[I(\lambda_3) - I(\lambda_1) \right] \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) / (\lambda_3 - \lambda_1) \qquad (11)$$

Para se estudar σ'(λ), todos os outros termos $\sigma^B(\lambda), \varepsilon^{Ray}(\lambda), \varepsilon^{Mie}(\lambda)$ e $A(\lambda)$ podem ser desprezados. Aplicando-se este processo de filtragem à $I(\lambda)$, uma nova intensidade $I'_0(\lambda)$ é definida, contendo apenas a parte de baixa freqüência do espectro (espalhamentos, turbulência assim como todas as intensidades luminosas que variam lentamente com o comprimento de onda). Ficamos com a intensidade luminosa de nosso espectro dado por:

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \exp\left(- \sum_i \sigma'_i(\lambda) n_i L \right) \qquad (12)$$

O termo exponencial na Equação 12 contém agora somente estruturas estreitas de absorção, que são usadas pelo EDAO para determinar as concentrações de gases traço. Calculando-se a concentração diferencial de absorção, podemos determinar a concentração n_i:

$$\tau' = \ln\left(-\frac{I(\lambda)}{I'_0(\lambda)}\right); \qquad n_i = \frac{\tau'}{\sigma'_i(\lambda)L} \qquad (13)$$

O termo I'_0 pode ser estimado de várias maneiras:

- Através de um ajuste polinomial: $\sum a_n \lambda^n$, com n=5, geralmente;
- Através de filtragem digital;
- Através de Transformada de Fourier.

Se o gás apresenta apenas uma espécie absorvedora:

$$n_i = \frac{\tau'_i}{L\sigma'_i} \qquad (14)$$

No caso de múltiplas espécies absorvedoras num mesmo comprimento de onda a concentração de cada molécula pode ser calculada pela combinação linear da absorção de cada uma delas.

$$\tau'(\lambda) = L\left(\sigma'_1 n_1 + \sigma'_2 n_2 + \sigma'_3 n_3 + \sigma'_4 n_4 + ...\right) \qquad (15)$$

4.6.4. Preparação das seções de choque para uso em EDAO

Para a realização das análises pela metodologia EDAO é necessário realizar uma manipulação das sessões de choque. As escalas de comprimento de onda das sessões de choque devem ser sincronizadas com a do espectrômetro utilizado nos testes. A sincronização de escala é necessária para realizar a comparação ponto a ponto do espectro medido com a sessão de choque. As sessões de choque têm uma escala de alta resolução que é degradada para que ela possa ser expressa na mesma escala do espectrômetro Ocean Optics.

Na manipulação também se faz a separação do comportamento lento e do rápido nas sessões de choque, já que para a avaliação da concentração utiliza unicamente o

comportamento rápido da sessão de choque. No seguinte fluxograma é apresentado o processo realizado com cada uma das sessões de choque utilizadas no projeto.

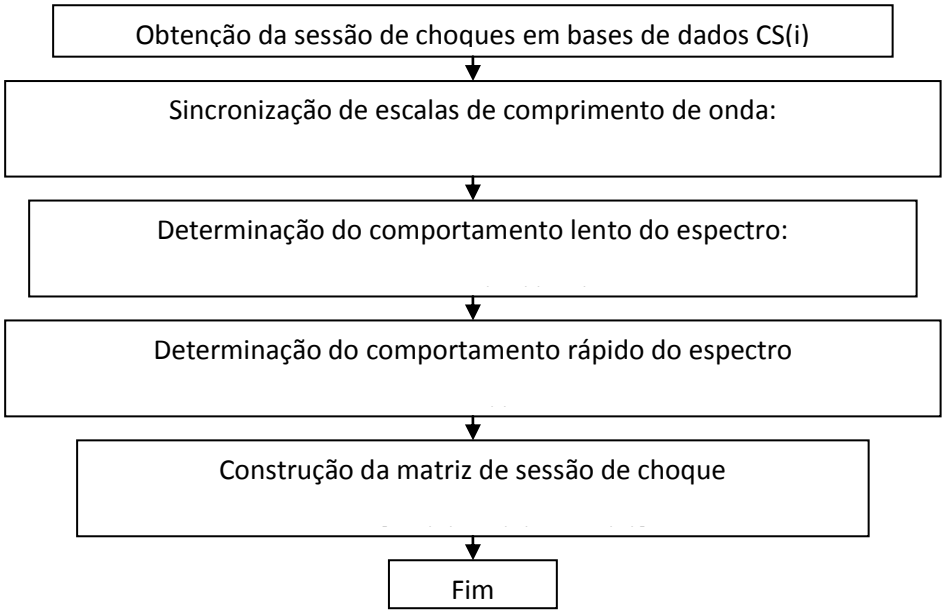

Figura 22 :Fluxograma de análises de sessão de choque

Para separar o comportamento rápido do lento a sessão de choque foi suavizada utilizando o método de média móvel centrada com intervalos de 19 pontos, identificado no fluxograma como função FMM(CS(i),19).

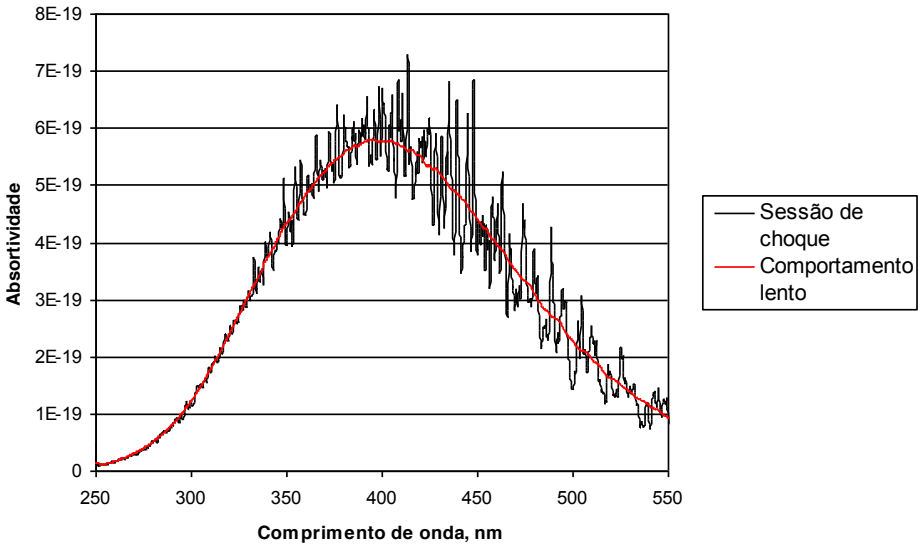

Figura 23: Exemplo de manipulação de sessão de choque. Sessão de choque do NO_2. Determinação do comportamento lento mediante uso de filtragem por media móvel centrada.

Com as sessões de choque manipuladas das cinco espécies a serem medidas constrói-se uma matriz chamada fluxograma MCS.

Considerando que a absorção componente rápida da sessão de choque do NO_2, SO_2 e O_3 estão na ordem de 10^{-18} e para a o formaldeído e acetaldeído esta componente tem uma amplitude de 10^{-22} foi necessário mudar a estrutura da matriz de sessão de choque. A matriz foi construída utilizando a componente rápida das três moléculas com maior absorção e a sessão de choque completa para as moléculas de menor absorção, formaldeído e acetaldeído, assim, todos os vetores que conformam a matriz tem a mesma ordem de magnitude.

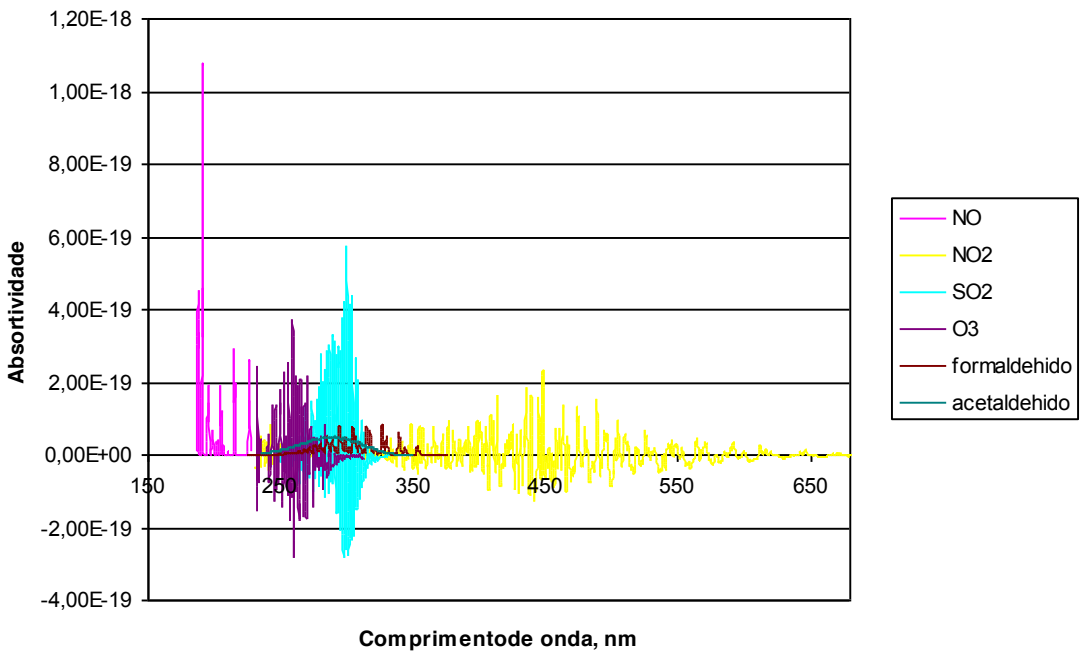

Figura 24: Comportamentos rápidos de sessão de choque utilizados para a construção da matriz para o calculo das concentrações

4.6.5. Análises de espectro para determinação de concentração de espécies

A avaliação da concentração das diferentes moléculas nos gases de exaustão se faz mediante análises dos espectros medidos (Figura 25) utilizando diferentes

ferramentas computacionais. No fluxograma a seguir, Figura 26, pode-se observar o tratamento que foi dado aos espectros.

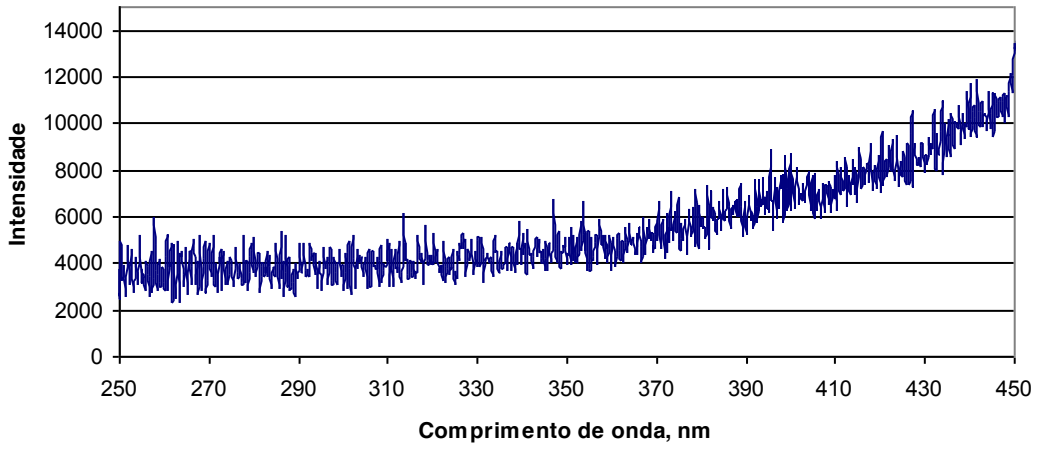

Figura 25: Exemplo de espectro medido utilizando espectrômetro Ocean Optics USB 4000, Amostra de gases de exaustão de motor diesel trabalhando com combustível diesel e carga resistiva de 1000W., tempo de integração no detector de 5s.

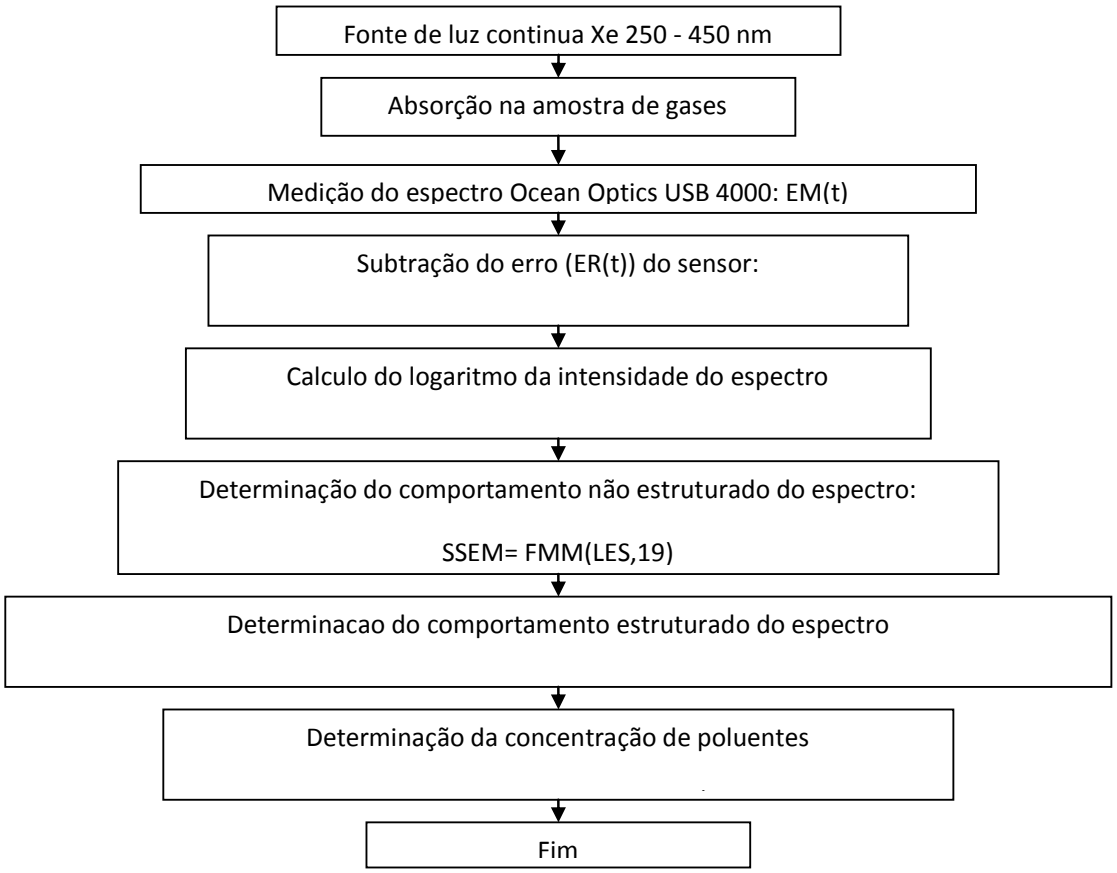

Figura 26: Fluxograma de análises de espectro medido para quantificar a concentração de espécies

Para obter o comportamento rápido do espectro este é manipulado em Excel. Esta ferramenta computacional foi utilizada porque permitia realizar de maneira simples e rápida a manipulação do espectro e por permitir observar nos gráficos os avanços no processo. Obtido o comportamento rápido do espectro este é exportado como um vetor ao software Mathematica, no qual é multiplicado pela matriz inversa da matriz dos comportamentos rápidos das sessões de choque.

A escolha da utilização do software Mathematica foi devido a realização do cálculo de matriz inversa das sessões de choque utilizando a função PseudoInversa de uma matriz. Deste software é obtido os valores de concentrações prontos para serem multiplicados por uma constante de proporcionalidade própria para a montagem.

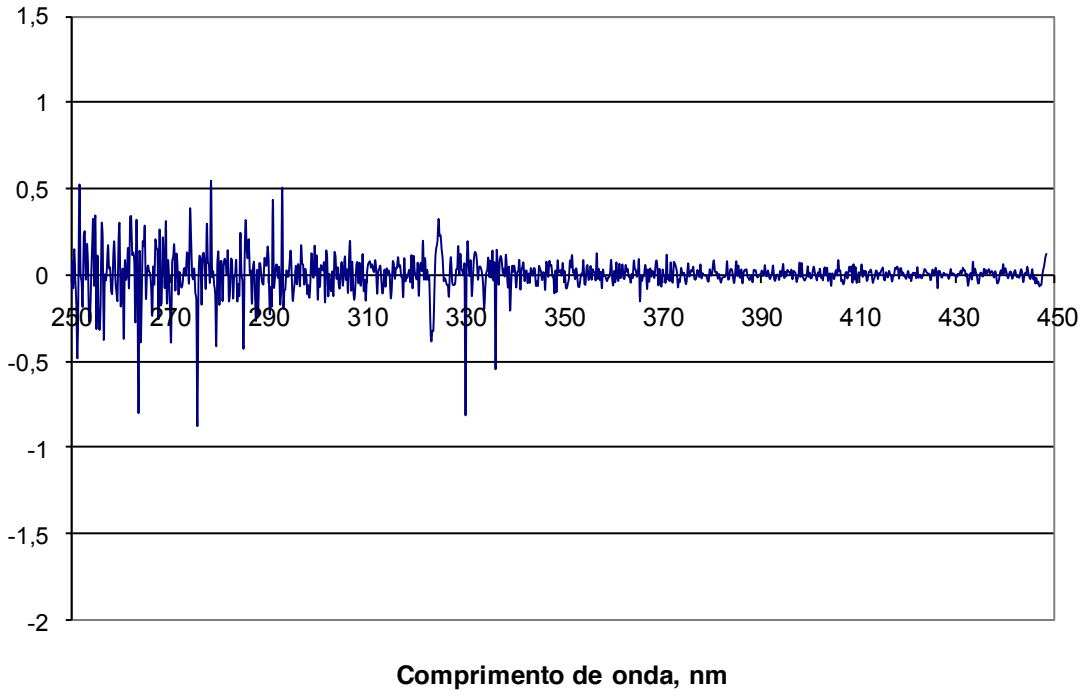

Figura 27: Comportamento rápido do espectro medido

4.6.6. Avaliação do método

Para a avaliação do método encheu-se a tubulação de estocagem de amostra com gases de exaustão do motor, trabalhando com mistura de óleo diesel e biodiesel de sebo em proporção de 5% em volume, com uma carga resistiva de 1034 W. Foi realizado a medição de 12 espectros sob condições iguais de funcionamento do motor com um tempo de integração no detector de um segundo. Cada um dos espectros foi analisado e a concentração das 5 moléculas de que interessam para esta pesquisa foi avaliada. O valor mais alto e o mais baixo foram retirados e os 10 valores restantes foram utilizados para calcular a constante de proporcionalidade da montagem. Esta constate é um fator multiplicativo que tem relação com a óptica e a natureza da montagem realizada. A constante foi calculada relacionando o valor médio da medição do NO_2 com o valor obtido com o analisador de gases GreenLine 8000 e foi aplicada a todos os valores de concentração médios calculados. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 27 e na Figura 28 a seguir:

Tabela 27: Valores de concentração para as 5 espécies medidas, teste de repetibilidade

Medição	NO_2	SO_2	O_3	Formaldeído	Acetaldeído
1	5,715085	0,615029	1,306604	14,87149	8,367264
2	4,654698	0,167882	2,609104	14,52029	8,376359
3	4,976626	1,777732	1,893478	16,11871	8,303235
4	5,124473	0,310475	0,435654	15,36613	9,247333
5	5,396585	1,743624	5,753772	13,32595	6,831823
6	4,389441	1,327943	0,036252	13,9242	7,250092
7	5,041569	0,453896	4,70296	13,04861	7,514069
8	5,958633	0,653556	1,328765	11,69806	7,475428
9	5,542422	1,582612	4,045485	11,45679	5,699752
10	4,961613	0,979768	1,098834	10,90912	5,615591
Média	**5,1761146**	**0,9612516**	**2,3210908**	**13,5239348**	**7,46809462**
Desvio Padrão	**0,4563900**	**0,5765886**	**1,8160151**	**1,66747467**	**1,11847821**
%	**8,8172331**	**59,9831079**	**78,2397277**	**12,3298042**	**14,9767547**

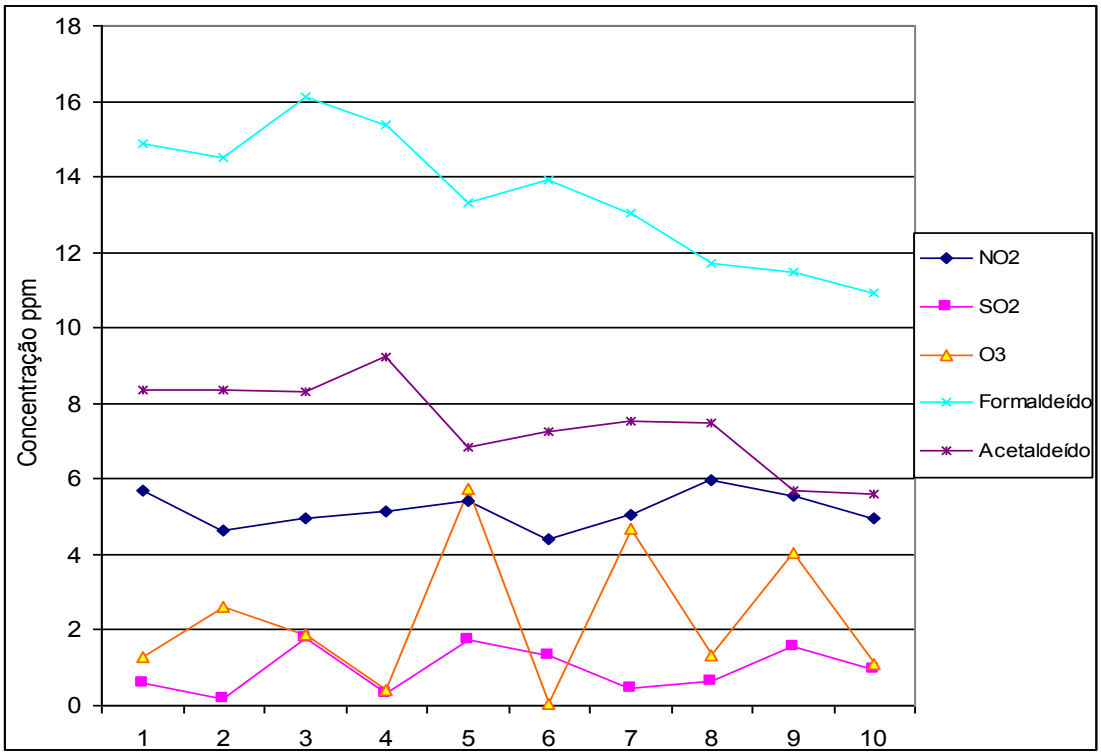

Figura 28: Gráfico de medição de concentrações para as mesmas condições de prova

Ao realizar uma análise do desempenho por tipo de molécula pode se concluir:

- NO_2: A medição desta molécula é satisfatória, apresenta um desvio padrão em percentagem inferior a 9%.
- SO_2: O desvio padrão para está molécula é de 60%. Ainda que este valor seja alto deve-se ressaltar que a concentração desta espécie é baixa e não consegue ser avaliada pelo analisador GreenLine, que nos testes apresentados não supera o valor de 2ppm.
- O_3: O desvio padrão para esta espécie é de 79%. Esta espécie se caracteriza por ser muito reativa em presençaa de luz, degradando e reagindo com os óxidos de nitrogênio.
- Formaldeído: As concentrações de formaldeído apresentam um valor de desvio padrão de 12%. Os valores medidos têm uma média de 13,52 ppm que correspondem a valores encontrados na bibliografia[134].

[134] Chao He, Yunshan Ge, Jianwei Tan, Kewei You, Xunkun Han, Junfang Wang, Qiuwen You, Asad Naemm. Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel. Atmospheric Environment 43, 2009, paginas 3657 – 3661. Elsevier ltd.

- Acetaldeído: O desvio padrão para esta espécie é inferior a 15%. Os resultados obtidos também correspondem aos encontrados na bibliografia.

Estes resultados nos permitem concluir que a montagem desenvolvida pode ser usada para a realização dos testes e a medição da concentração das espécies desejadas e que a medição de NO_2, formaldeído e acetaldeído têm precisão e exatidão úteis para o desenvolvimento dos testes. Pode-se concluir também que ainda não conseguindo uma boa precisão na medição do ozônio e do óxido de enxofre, os valores médios obtidos podem representar uma boa aproximação do comportamento da emissão destes compostos.

4.7. Descrição da montagem experimental utilizada nos testes

A montagem utilizada nos testes tem uma arquitetura correspondente à apresentada na Figura 15. Ela foi otimizada após a realização de muitas experiências, permitindo conseguir uma boa estabilidade na intensidade da lâmpada e um processo de fluxo contínuo de gases na tubulação de estocagem durante a realização do teste. A montagem foi realizada no subsolo do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, Campus da Praia Vermelha. A seguir, a distribuição dos elementos e detalhes sobre a dinâmica dos testes será explicada.

As misturas foram elaboradas e engarrafadas em recipientes identificados com o tipo de mistura a testar. Das 56 misturas de combustíveis propostas, 55 foram elaboradas. A mistura diesel – sebo bovino na proporção de 20% não foi realizada, pois não ser possível conseguir uma diluição do sebo no diesel, sem separação de fases, de modo a não entupir o sistema de alimentação de combustível. Na Figura 29 é apresentada as misturas testadas.

Figura 29 - Estocagem das misturas de combustível

O tanque de combustível e o sistema de mangueiras de alimentação é limpo a cada mudança de combustível. O combustível é colocado no tanque e a massa deste é medida numa balança (Figura 30). O consumo de combustível é determinado medindo-se a massa de combustível que escoa do tanque em um período de tempo a potência constante.

Figura 30 - Tanque de combustível e balança para medição do consumo de combustível

O motor diesel tem um circuito de combustível aberto, parte do combustível que passa pela bomba de injeção não é injetada no cilindro, assim que ela é retornada para o tanque. Nesta montagem esse retorno foi substituído por uma conexão a uma proveta

graduada na qual se mede o volume de combustível, como se verifica na Figura 31. O consumo de combustível real corresponde à massa que sai do tanque menos aquela que fica na proveta.

Figura 31- Proveta para medir o retorno de combustível

A potência gerada é controlada e medida no banco de carga resistiva da Figura 32. Além desta função o multímetro industrial é utilizado para controlar a freqüência da corrente produzida no gerador, na faixa entre 60 e 61 Hz. Na Figura 33 pode ser observado a instalação do motor gerador Branco BD 2500.

Figura 32 - Banco de carga resistiva com multímetro industrial

Figura 33 - Motor gerador Branco BD 2500

Os gases de exaustão são levados para um tanque no qual as flutuações na pressão de descaga são amortecidas. Neste tanque encontram-se os gases que serão analizados pelo método óptico e no analisador de gases. Ver figura 34.

Figura 34 - Tanque chaminé

Figura 35 - Distribuição da montagem para os testes de desempenho

Para a análise óptica dos gases de exaustão, múltiplos testes foram realizados até encontrar um comprimento da tubulação de estocagem de amostra adequado para o desenvolvimento do teste. Comprimentos entre um e sete metros foram avaliados. O comprimento definido como adequado foi de 194 centímetros entre as janelas de quartzo. Os gases de exaustão fluem através da tubulação de maneira contínua. Eles são conduzidos ao tanque chaminé utilizando uma mangueira. Esta montagem é apresentada na Figuras 36, 37 e 38.

Figura 36 - Montagem para a analise óptica.

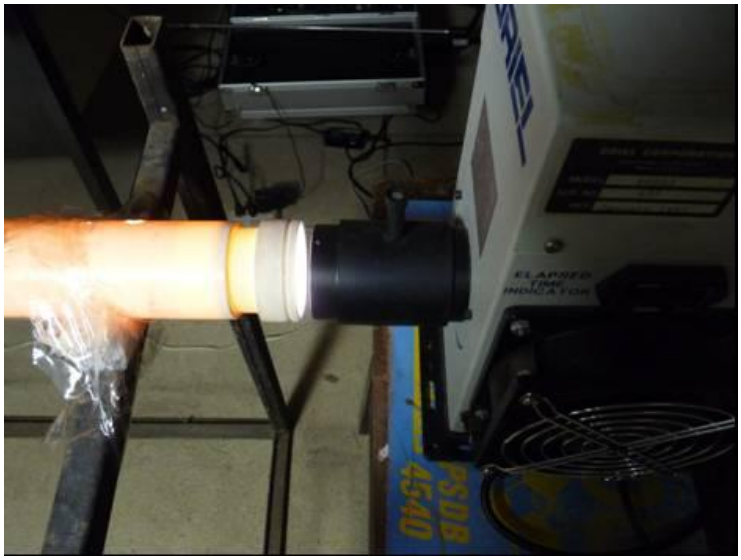

Figura 37 - Ingresso de luz na tubulação de estocagem

Figura 38 - Saída da luz, passo pela lente convergente e ingresso a fibra óptica

A luz coletada na fibra óptica vai para o espectrômetro e depois é adquirida num computador portátil. De maneira simultânea são adquiridas as medidas de concentração de poluentes no analisador Green Line, as condições de umidade e temperatura do ambiente. A distribuição dos equipamentos pode ser observada nas Figuras 39, 40 e 41.

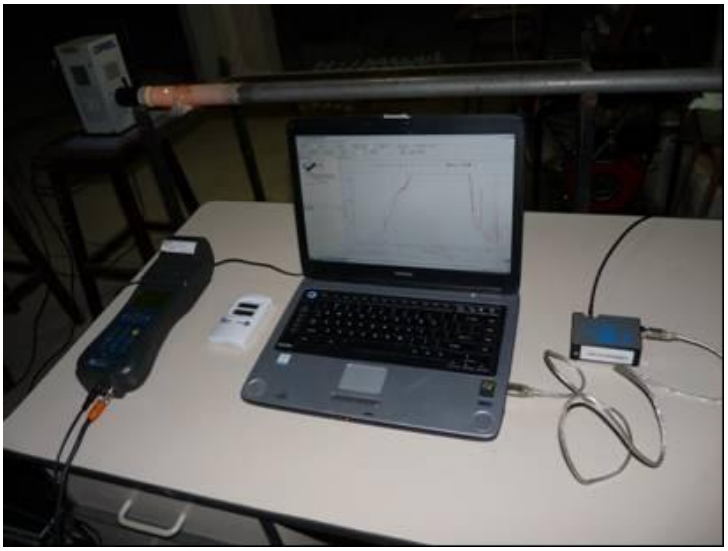

Figura 39 - Equipamentos para o analises dos gases. De esquerda a direita: Analisador GreenLine, Medidor de temperatura e umidade, computador portátil com software SpectralSuite e espectrômetro em miniatura Ocean Optics USB 4000. Atras á esquerda lâmpada de arco Xenon Oriel – NewPort e tublacao de estocagem.

Figura 40 - Distribuição dos equipamentos utilizados no análises de gases de exaustão. Em seqüência do percurso da luz: Fonte de corrente Oriel e lâmpada de arco Xenon Oriel; Tubulação de estocagem; Atrás tanque chaminé e mangueira de conexão. A direita mesa com equipamentos da figura anterior.

Figura 41 - Distribuição geral dos equipamentos para o teste de desempenho e analise de gases

Uma planilha foi utilizada para a recopilação dos dados. Os espectros foram guardados indicando o tipo de mistura utilizada, o nível de carga e o tempo de integração utilizado no receptor de intensidade. Por exemplo, Biosoja15-3-2s. Isto indica que é o arquivo correspondente ao teste realizado com biodiesel de soja em proporção de 15%, com a carga resistiva 3 e com um tempo de integração no detector de 2 segundos. Os temos de integração flutuaram na faixa entre 500 ms e 20 s. Tempos menores de integração são utilizados quando os gases têm pouco conteúdo de agentes dispersantes. No momento de realizar a medição optou-se por utilizar o maior tempo de integração possível para obter o espectro de maior intensidade.

CAPÍTULO V

5. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

A seguir serão apresentados as propriedades dos combustíveis utilizados e os métodos para a preparação destes.

5.1.1. Óleo diesel

O óleo diesel utilizado é proveniente da Universidade Federal Fluminense, Laboratório de Geração Elétrica Distribuída, LABGED, Campus do Gragoatá, Niterói. Este combustível é utilizado como referência para a realização dos testes. Suas propriedades são apresentadas na Tabela 28.

5.1.2. Óleos vegetais e sebo bovino.

Os óleos vegetais utilizados nos ensaios foram obtidos no mercado de alimentos. Os óleos de canola e soja são refinados, processados industrialmente, neutralizados, deodorizados e microfiltrados. O óleo de dendê (palma africana) apresenta altos níveis de material celulósico, betacarotenos e ácidos graxos livres, quando comparado com os outros dois óleos. O óleo de coco tem pouca oferta no comércio e ele foi adquirido no mercado municipal de Fortaleza (CE), cuja origem do óleo é artesanal, de extração a frio com um alto nível de ácidos graxos livres.

O sebo bovino foi adquirido no açougue, está gordura animal em estado sólido foi separada do tecido muscular e levada a uma temperatura de 150ºC por um tempo de 6 horas. Os triglicerídeos em estado líquido foram filtrados nesta mesma temperatura para separar partículas do tecido muscular ainda presentes. Finalmente o sebo foi mantido nessa temperatura por outras 6 horas para eliminar o conteúdo de umidade, em seguida foi resfriado e engarrafado.

5.1.3. Propriedades dos óleos e gorduras utilizados

As propriedades dos óleos utilizados foram medidas no Laboratório de Termociências e no Laboratório de Reologia da Universidade Federal Fluminense. Os testes de composição e poder calorífico foram realizados no Laboratório de Combustíveis da Universidade Nacional da Colômbia. A massa molecular foi calculada a partir dos resultados da composição em percentagem de ácidos graxos (Tabela 29). Na Tabela 28 são apresentados os dados das propriedades dos seguintes óleos: diesel; canola; coco; dendê; sebo e soja.

Figura 42 - Óleos vegetais (coco, soja, canola e dendê) e gordura animal (sebo)

Tabela 28 - Propriedades do combustível diesel, óleos vegetais e gordura animal

ÓLEO	DIESEL	CANOLA	COCO	DENDÊ	SEBO	SOJA
Massa Específica g/mL (20 °C)	0,857	0,9172	0,9139	0,9151	0,9098	0,9237
Viscosidade mm^2/s (40 °C)	4,689	34,930	31,846	66,260	--	31,410
Ponto de Fulgor °C	82					332
Ponto de Névoa °C	2	-1	25	24	43	-2
Ponto de Fluidez °C	-12	-18	15	1	22	-20
Corrosão na lâmina de cobre	1a	1a	1a	1a	1b	1b
Poder Calorífico superior kJ/kg	42800					
Massa Molecular g/mol	170	880,8	714,5	850,5	861,6	875,1

Tabela 29 - Composição em percentagem de ácidos graxos de óleos e gorduras

Ácido Graxo	Canola	Coco	Dendê	Sebo	Soja
12:00	0,000	0,453	0,000	0,000	0,000
14:00	0,000	0,325	0,019	0,040	0,000
16:00	0,063	0,119	0,442	0,274	0,116
16:01	0,006	0,000	0,000	0,000	0,001
18:00	0,027	0,017	0,045	0,256	0,032
18:01	0,604	0,033	0,396	0,391	0,204
18:02	0,213	0,053	0,098	0,016	0,597
18:03	0,087	0,000	0,000	0,022	0,050

5.2. Produção de biodiesel

O biodiesel utilizado neste trabalho foi produzido na Universidade Federal Fluminense, no Laboratório de Termociências. O biodiesel etílico de sebo bovino foi fornecido pela empresa Fertibom, sob as condições nas quais foi testado. Ainda assim o processo de produção do biodiesel de sebo bovino utilizando álcool etílico também foi desenvolvido no Laboratório de Termociências. As características próprias de cada óleo vegetal obrigaram a realizar processos diferentes para a produção dos diferentes tipos de biodiesel. Estes processos são apresentados a seguir.

5.2.1. Transesterificação por rota metílica

O biodiesel produzido a partir de óleo vegetal foi processado utilizando álcool metílico anidro. Os óleos foram separados em dois grupos, os refinados, de fácil transesterificação e os não refinados que precisaram de uma metodologia mais complexa de processamento.

5.2.1.1. Óleos refinados

Os óleos refinados estão livres de substâncias inibidoras do processo de transesterificação. Eles têm baixa quantidade de ácidos graxos livres, inferior a 0,5%. Os betacarotenos e fosfatídeos da matéria-prima são eliminados no processo de branqueamento e degomagem do óleo. Assim o processamento destes óleos para sua conversão em biodiesel é um processo que não apresenta dificuldades técnicas importantes.

O processo é realizado a pressão atmosférica normal. A seguir é apresentado um guia de procedimentos para produção de biodiesel de óleos refinados. Este guia foi desenvolvido para a produção de biodiesel no Laboratório de Termociências.

Procedimento para a produção de Biodiesel

Matéria-prima:

- 100 mL de óleo vegetal refinado (óleo comercial, cuja acidez seja inferior a 0,5%, degomados, microfiltrados, deodorizados e branqueados);
- 25 mL de álcool metílico anidro;
- 1 grama de hidróxido de potássio;
- Papel alumínio ou outra película para fechar os recipientes.

Equipamentos:

- Estufa com agitador;
- Balança;
- Recipiente de vidro com capacidade para 200 mL (matrax, copo ou outro para ser utilizado no processo de aquecimento e mistura);
- Recipiente de vidro com volume de 50 mL para a diluição da base no álcool, preferivelmente fechado;
- Termômetro;
- Peixinho ou agitador;
- Espátula;
- Proveta de 50 mL;
- Funil de separação.

Procedimento:

1. Colocar os 100 mL de óleo vegetal no recipiente de vidro e levar para aquecimento até uma temperatura de 60ºC.
2. Colocar o recipiente na balança, tarar, e depositar 1 grama de hidróxido

de potássio nele e fechar o copo para evitar a hidratação do reagente.

3. Medir na proveta um volume de 25 mL de álcool metílico anidro.
4. Misturar o álcool com o hidróxido até conseguir uma solução uniforme, metóxido.
5. Adicionar a solução de metóxido ao óleo vegetal e agitar por um período de duas horas.
6. Desligar o agitador e verificar se é produzida uma separação de fases, nela pode-se observar que um fluido escuro se deposita no fundo do recipiente, a glicerina.
7. Após a verificação da reação, colocar o fluido no funil de decantação, permitir decantar a glicerina por um período de 15 minutos. Separar a glicerina e o éster produzidos nos recipientes limpos.
8. Lavar o funil de decantação para retirar a glicerina grudada nas paredes e depois colocar nele os ésteres obtidos.
9. Realizar o processo de lavagem dos ésteres adicionando 30 mL de água, preferivelmente quente (50-60ºC), ao funil, e agitando este para assegurar o contato dos dois fluidos.
10. Decantar a água e retirá-la do funil.
11. Realizar o processo de lavagem mais 5 vezes, para ter segurança sobre a remoção total da glicerina.
12. Processo de secagem. Levar os ésteres à estufa e aquecer até 110ºC por uns 10 minutos.
13. Resfriar e engarrafar o produto.

O álcool metílico é altamente tóxico, reativo e volátil. Para realizar o processo deve-se utilizar luvas, óculos e manipular os reagentes num espaço fechado com exaustor de gases, em uma capela, ou utilizar máscara fechada com filtro de moléculas orgânicas.

A exposição ao álcool e aos seus vapores podem causar cegueira, urticária, vermelhidão na pele, coceira, inflamação e irritação.

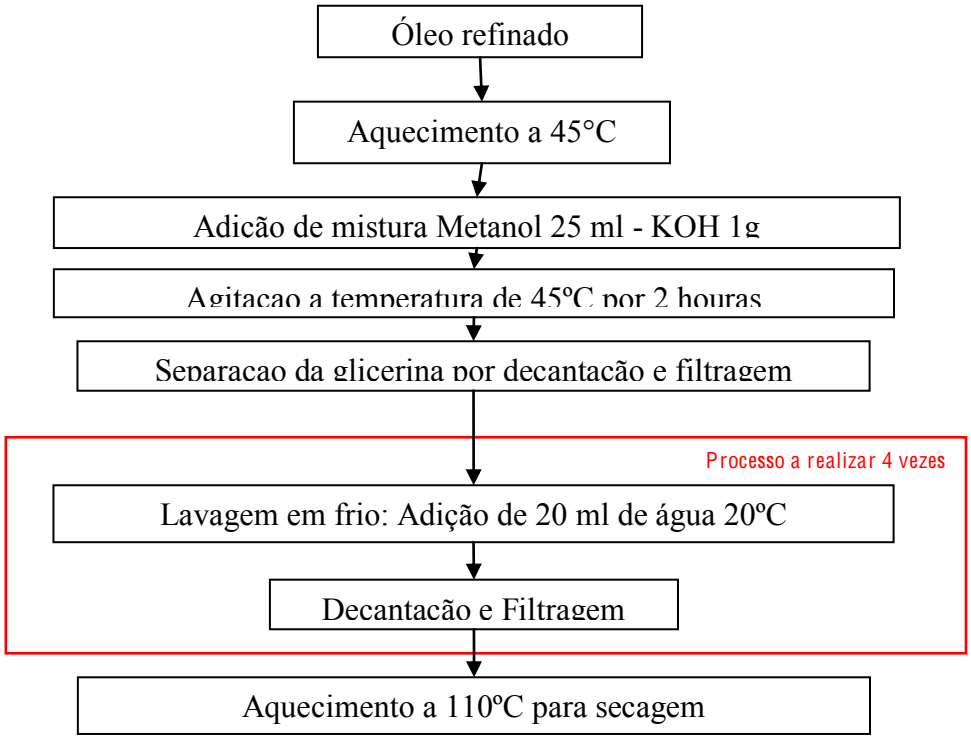

Figura 43 - Fluxograma para a produção de biodiesel de óleos refinados

O rendimento do processo de produção do biodiesel de canola e soja em volume foi de 0,91 litro de biodiesel por litro de óleo utilizado.

5.2.1.2. Óleos não refinados

Para os óleos não refinados o processo de transesterificação é mais complexo. Ao aplicar o procedimento padrão acontece um processo nocivo, os ácidos graxos livres reagem com a base e saponificam, liberando água e potencializando a saponificação do óleo. Para resolver este problema diferentes autores recomendam neutralizar o óleo antes do início do processo de transesterificação. Este procedimento foi realizado, mas os resultados não foram satisfatórios. Grande quantidade de sabão foi produzido, este ficava diluído nos ésteres. O índice de conversão neste caso não atingia 0,4 litro de biodiesel por litro de óleo utilizado.

Para resolver este problema optou-se por adicionar a solução de álcool e base de maneira gradativa, assim o processo de saponificação dos ácidos graxos é mais

seletivo e não origina uma reação acelerada de saponificação dos triglicerídeos. Na Figura 44 é apresentado um fluxograma para a produção de biodiesel de óleo de dendê. O mesmo procedimento é realizado para se obter o biodiesel de coco, mas com quantidades de reagentes diferentes.

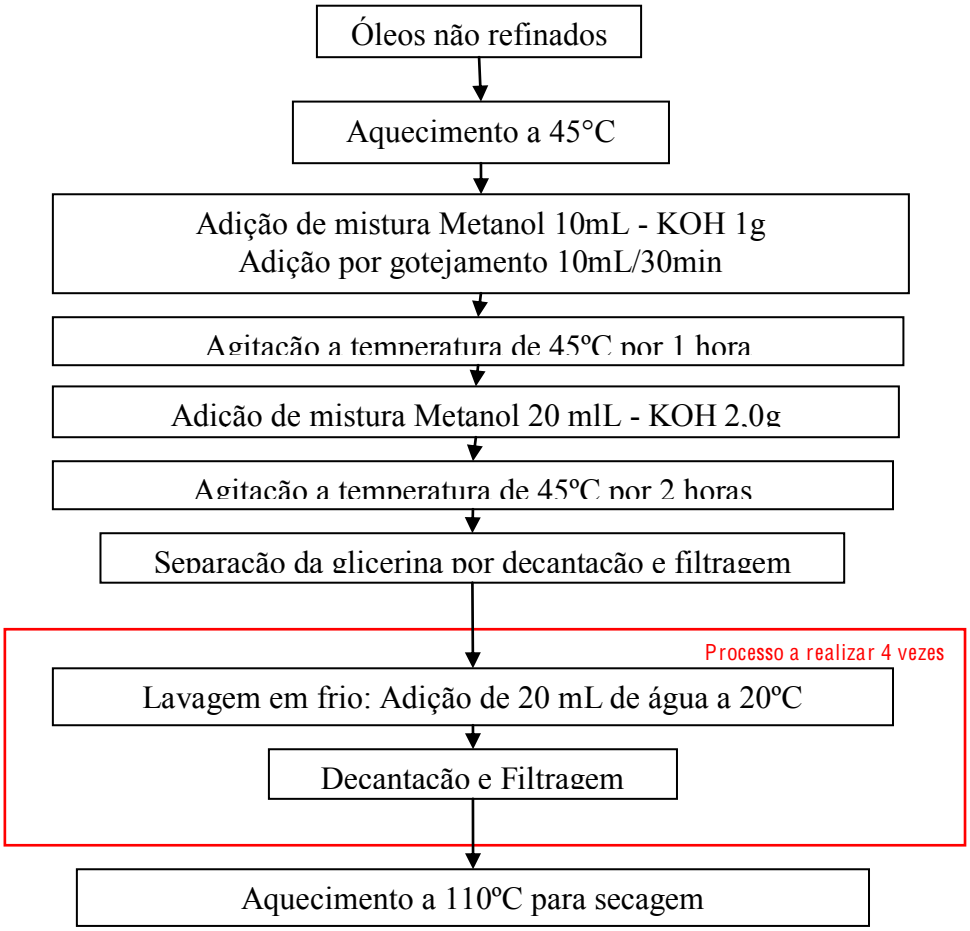

Figura 44 - Fluxograma para a produção de Biodiesel de Dendê (Palma Africana)

Tabela 30 - Produção de biodiesel de matérias-primas não refinadas

Matéria-Prima		Óleo de Dendê	Óleo de Coco
Volume de Óleo		100 mL	100 mL
Processo 1	Volume de álcool metílico	10 mL	10 mL
	Base KOH	1 grama	1grama
	Temperatura	45ºC	45ºC
	Vazão dos reagentes	10mL/30min	10mL/30min
	Tempo total	45 minutos	45 minutos
Processo 2	Volume de álcool metílico	20 mL	20 mL
	Base KOH	2 gramas	2,5 gramas
	Temperatura	45ºC	45ºC
	Vazão dos reagentes	20mL/5min	20mL/5min
	Tempo total	120 minutos	120 minutos
Biodiesel produzido		82 mL	72 mL

5.2.2. Transesterificação utilizando álcool etílico

Para a transesterificação do sebo bovino com álcool etílico foi desenvolvido um procedimento de esterificação de ácidos graxos livres utilizando um catalisador ácido, seguido de um processo de transesterificação dos triglicerídeos por catálise básica. O processo realizado é apresentado na Figura 45.

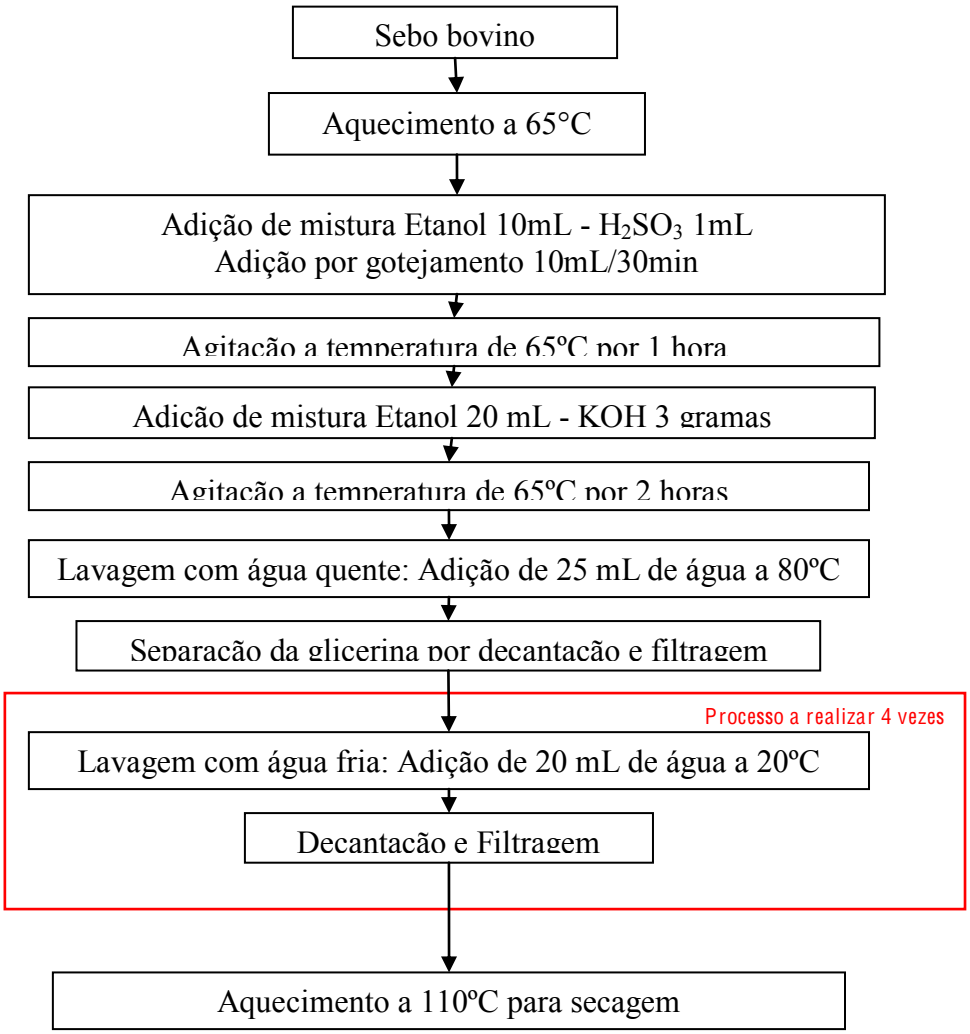

Figura 45 - Fluxograma para a produção de biodiesel etílico de sebo bovino

Para a produção do biodiesel de sebo conseguiu-se atingir uma taxa de transformação de 0,74 litros de biodiesel por cada litro de sebo utilizado.

5.2.3. Propriedades do biodiesel produzido

O biodiesel e os óleos foram caracterizados na Universidade Federal Fluminense e na Universidade Nacional da Colômbia. Na Figura 48 são apresentadas as amostras dos ésteres produzidos, Na Tabela 31 são apresentadas as propriedades físico-químicas avaliadas, das cinco amostras, além das temperaturas da curva de destilação, Tabela

32, e a composição do bieodiesel em percentagem de radicais de ácidos graxos nos ésteres, na Tabela 33.

Figura 46 - Amostras de biodiesel puro 100%

Tabela 31 - Propriedades de diesel e biodiesel de diferentes matérias primas

		BIODIESEL				
	Diesel	Canola	Coco	Dendê	Sebo	Soja
Massa Específica (g/mL) (20 °C)	0,857	0,8839	0,8773	0,8774	0,8647	0,8903
Viscosidade (mm²/s) (40 °C)	4,689	4,538	3,421	4,872	5,027	4,233
Ponto de Fulgor (°C)	82	156	156	163	158	150
Ponto de Névoa (°C)	2	1	3	10	15	0
Ponto de Fluidez (°C)	-12	-11	-6	0	-11	-6
Corrosão na lâmina de cobre	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Poder Calorífico Superior kJ/kg	42800	42110	39840	41700	42365	41685
Massa Molecular (g/mol)	170	295,1	239,5	284,8	302,5	293,1

Tabela 32 - Curva de destilação do biodiesel (C°)

Percentagem de recuperação do destilado	Canola	Coco	Dendê	Sebo	Soja
0	325	222	275	97	210
10	332	248	303	322	327
20	333	262	313	337	329
30	334	274	318	334	329
40	334	278	321	339	329
50	336	286	324	340	334
60	336	292	326	343	334
70	338	303	328	344	334
80	341	322	332	347	336
90	349	323	341	341	338
95	358	330	346	300	343

Tabela 33 - Composição do biodiesel dos radiais dos ácidos graxos nos ésteres

Composição em percentagem de ácidos graxos					
Ácidos graxos	Canola	Coco	Dendê	Sebo	Soja
12:00	0	0,452927	0	0	0
14:00	0	0,324805	0,019	0,040454	0
16:00	0,063129	0,119426	0,442	0,274125	0,115793
16:01	0,00607	0	0	0	0,001314
18:00	0,026915	0,016989	0,045	0,256133	0,03203
18:01	0,603695	0,032764	0,396	0,390688	0,203597
18:02	0,213004	0,053089	0,098	0,016247	0,597454
18:03	0,087188	0	0	0,022353	0,049813

5.3. Correlação entre as propriedades dos combustíveis

5.3.1. Massa Específica

Na Figura 47 pode ser observado que os valores de massa específica dos óleos são maiores do que os valores para o biodiesel. Existe uma uniformidade na relação da diminuição da massa específica entre os óleos e seus ésteres, com uma razão média de 0,96 (Desvio Padrão 0,005).

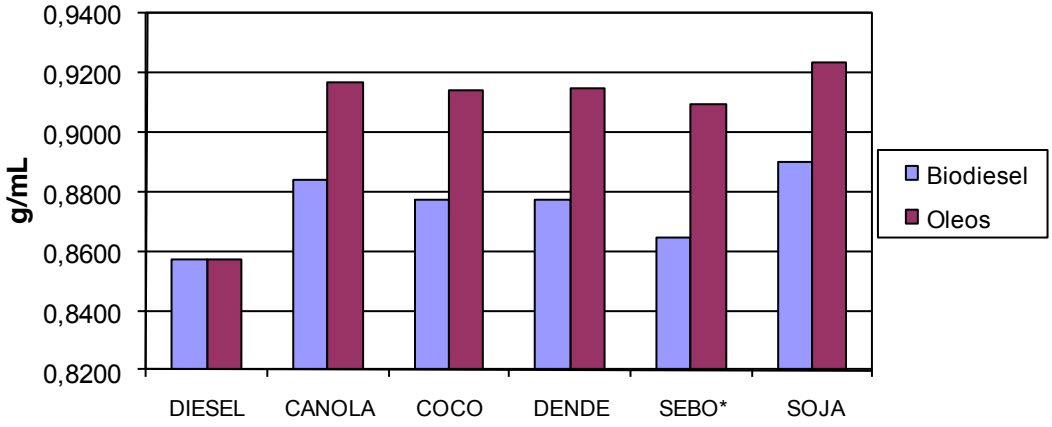

Figura 47 - Massa específica dos óleos e do biodiesel

Nas Figuras 48 e 49 se comparam os valores de massa específica e massa molecular para cada um dos hidrocarbonetos estudados. Pode-se observar que não existe uma correlação direta entre uma e outra, seja para óleos ou para ésteres.

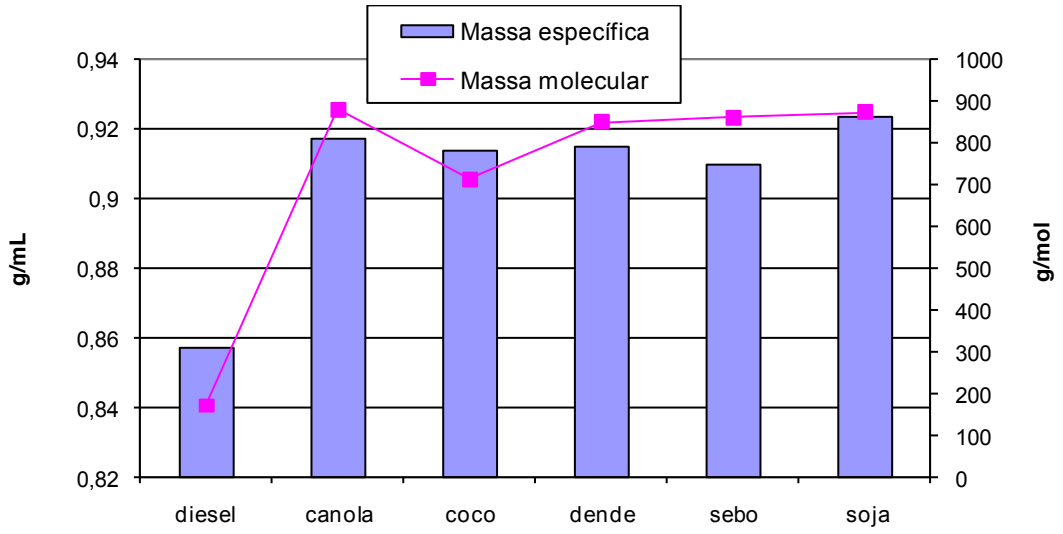

Figura 48 - Massa específica vs Massa molecular dos óleos

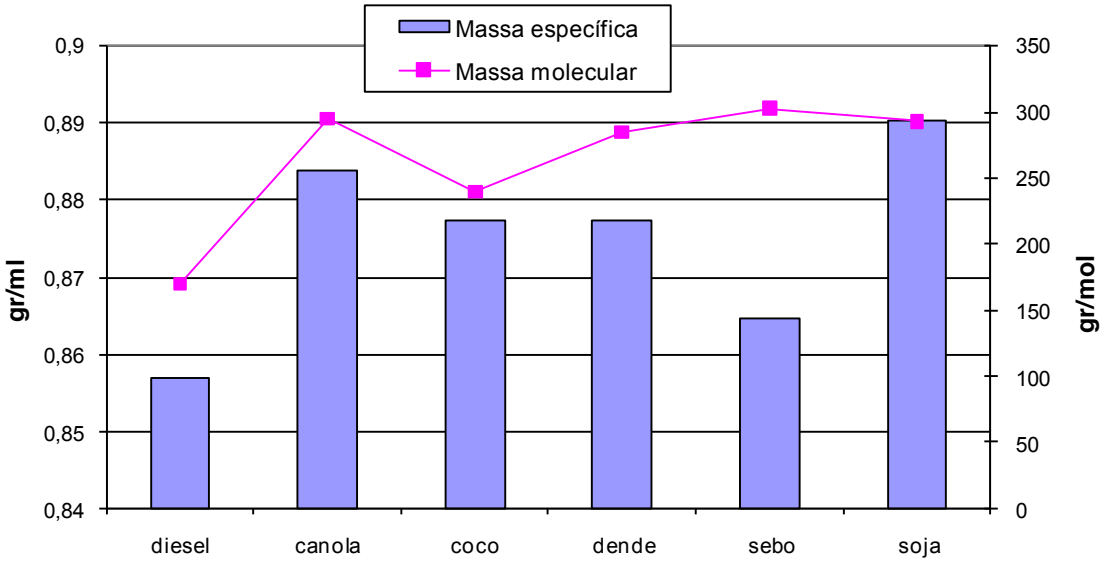

Figura 49 - Massa específica vs massa molecular do biodiesel

Optou-se então por avaliar a ralação entre a composição dos óleos ou ésteres e suas massas especificas. Realizando uma análise de correlação linear entre a composição de cada um dos óleos e sua massa específica obteve-se os seguintes valores de constantes para uma equação de combinação linear.

$$ME(oleo) = \sum A_i(\%AG) \quad (13)$$

Tabela 34 - Constantes para equação de massa específica do óleo em função da sua composição em percentagem de ácidos graxos. Modelo de combinação linear.

A_i	Ácido Graxo
0,990107	12:00
0,82633	14:00
0,80121	16:00
-3,1E-05	16:01
0,91937	18:00
1,030035	18:01
0,979584	18:02
0,130686	18:03

Pode-se observar que as percentagens de ácidos graxos com maior proporção nos óleos têm maior influência no cálculo da massa específica. Já as constantes correspondentes a ácidos graxos que se encontram em baixa proporção são menores.

Para o biodiesel as constantes correspondentes são os valores das constantes que permitem observar uma situação similar, só com grande diferença no valor da constante relacionada ao ácido graxo 18:00.

Tabela 35 - Constantes para equação de massa específica do biodiesel em função da sua composição em percentagem de ácidos graxos. Modelo de combinação linear.

A_i	Ácido Graxo
1,0024	12:00
0,735576	14:00
0,81571	16:00
0,00519601	16:01
0,128022	18:00
1,01523	18:01
0,970267	18:02
0,10742	18:03

5.3.2. Viscosidade

As viscosidades do óleo e do biodiesel foram comparadas. Pode-se observar que não existe um padrão de relação direta entre uma e outra. Da Figura 50 só se pode concluir que o processo de transesterificação diminui notoriamente a viscosidade. Na

Figura 51 pode-se observar que óleos de maior viscosidade produzem biodieseis de maior viscosidade.

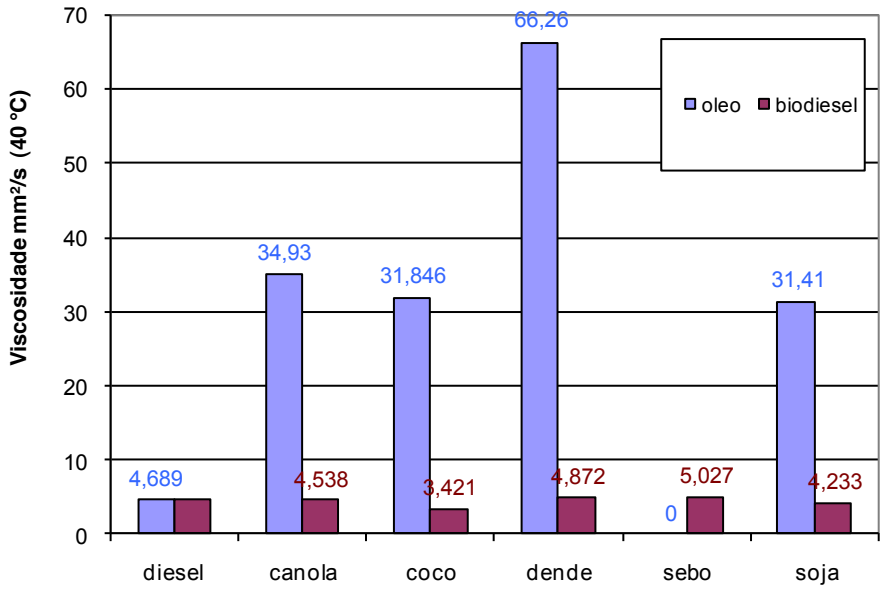

Figura 50 - Viscosidade do óleo e do biodiesel

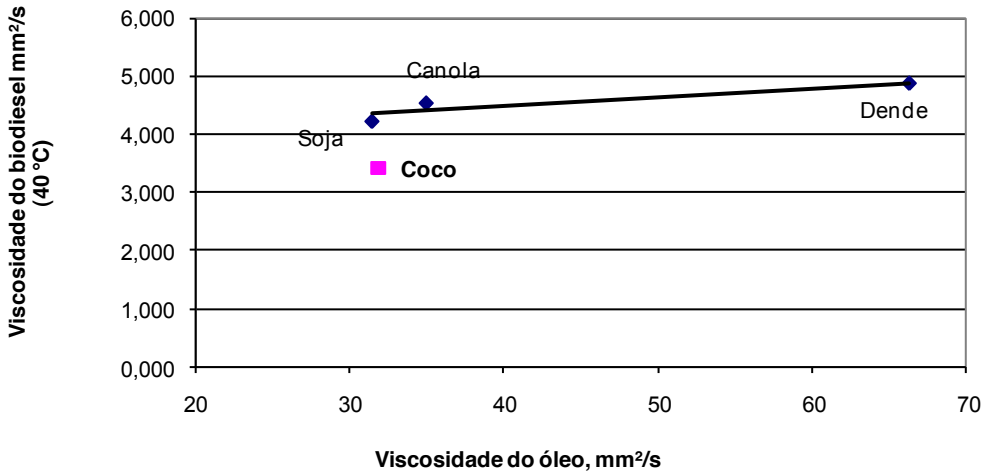

Figura 51 - Viscosidade do biodiesel Vs. Viscosidade do óleo

Para avaliar a influência da composição dos óleos na sua viscosidade foi realizado mais uma análise de combinação linear, obtendo os seguintes valores de constantes.

Tabela 36 - Constantes para equação de viscosidade cinemática do óleo em função da sua composição em percentagem de ácidos graxos. Modelo de combinação linear

A_i	Ácido Graxo
22,00	12:00
20,30	14:00
107,38	16:00
-0,56	16:01
9,59	18:00
40,97	18:01
17,91	18:02
-7,49	18:03

Tabela 37 - Constantes para equação de viscosidade cinemática do biodiesel em função da sua composição em percentagem de ácidos graxos. Modelo de combinação linear

A_i	Ácido Graxo
3,43	12:00
2,61	14:00
5,04	16:00
0,017	16:01
0,677	18:00
5,42	18:01
4,18	18:02
0,38	18:03

Os valores das constantes nas Tabelas 36 indicam que os ácidos graxos saturados têm maior influência no aumento da viscosidade, enquanto a proporção dos ácidos graxos não saturados tem menor influência. No caso dos óleos, o valor da constante é negativo para ácidos graxos insaturados. Para o biodiesel o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos tem uma maior influencia do que sua saturação, cadeias mais compridas aumentam os níveis de viscosidade. Ao comparar ésteres de igual comprimento pode-se observar que a sua influencia na viscosidade diminui com a saturação. Isto demonstra que a presencia de ácidos graxos insaturados na matéria prima melhora as propriedades de fluidez de triglicerídeos e ésteres, como se pode encontrar na bibliografia[135].

[135] Demirbas,A. Biodiesel : a realistic fuel alternative for diesel engines.Ed. Srpinger, UK. 2008. ISBN-13: 9781846289941

5.3.3. Ponto de névoa e Ponto de fluidez

Na figura 52 compara-se o ponto de névoa dos óleos com os do biodiesel. O processo de transesterificação diminui notoriamente o ponto de névoa para as matérias primas com altas percentagens de ácidos graxos saturados. Já para os óleos não saturados as conseqüências do processo são contrárias

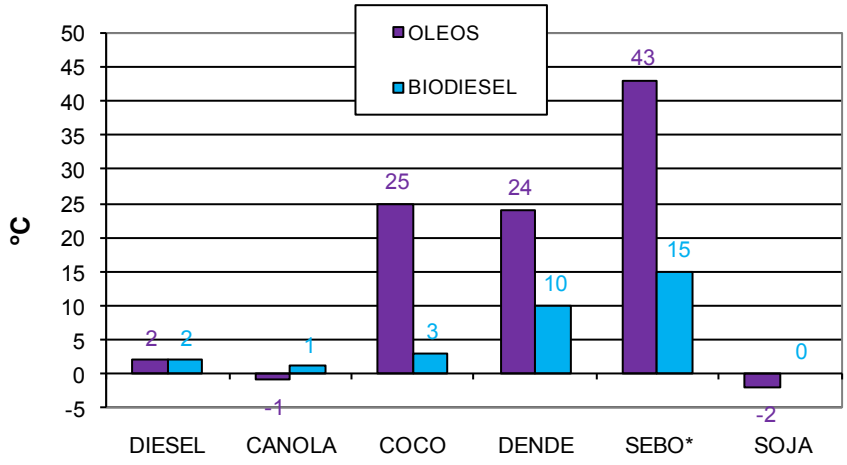

Figura 52 - Ponto de Névoa dos óleos e do Biodiesel

No caso do ponto de fluidez (Figura 53) a situação é similar. O efeito é benéfico em óleos saturados é indesejável nos óleos não saturados.

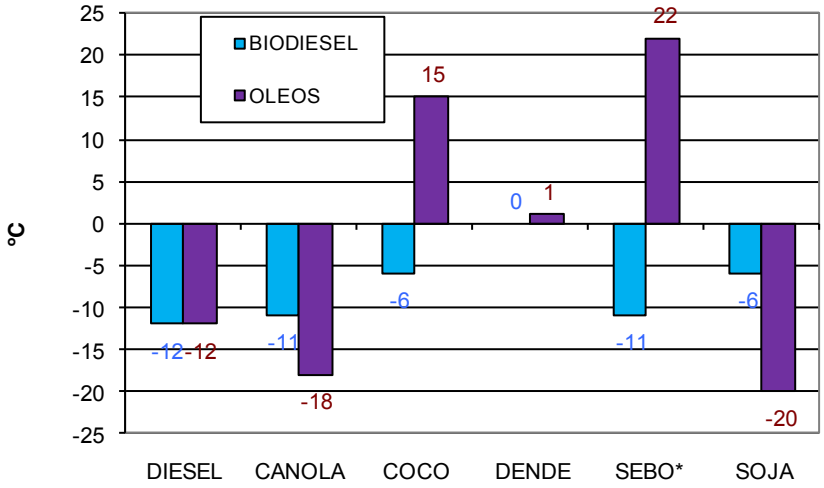

Figura 53 - Ponto de fluidez dos óleos e do biodiesel

Análises da relação entre a composição no ponto de névoa e no ponto de fluidez foram realizadas. As constantes para o modelo de combinação linear para óleos e ésteres foram calculadas e são apresentadas na Tabela 38.

Pode-se observar no valor das constantes calculadas para o ponto de névoa dos óleos que aquelas correspondentes a ácidos graxos saturados tem valor positivo, enquanto que as dos ácidos graxos não saturados têm valor negativo. Isto indica que a presença de ácidos graxos não saturados ajuda a diminuir o ponto de névoa dos óleos. Pela grandeza das constantes pode-se inferir que o ponto de névoa depende fundamentalmente da presença de ácidos graxos saturados. Para uma maior concentração de ácidos graxos saturados, maior será o ponto de névoa. De igual maneira acontece com o ponto de névoa do biodiesel.

Para o ponto de fluidez dos óleos as constantes são positivas para ácidos graxos saturados, e negativas para os não saturados. Para esta propriedade a relação entre as constantes muda. As relacionadas a ácidos graxos saturados não tem uma influência tão grande quando comparada com as relacionadas com os ácidos não saturados. Pode-se concluir que o ponto de fluidez dos óleos depende principalmente da concentração de ácidos graxos não saturados nos triglicerídeos. No caso do biodiesel a situação é similar, com especial influência da constante relacionada com os ácidos graxos 18:01, que estão em grande proporção nas matérias primas. Na Figura 54 a influência de cada um dos ácidos graxos é apresentada.

Tabela 38 - Constantes de correlação linear para ponto de névoa e ponto de fluidez do óleo e do biodiesel vs Composição em ácidos graxos

Ácidos Graxos	PN ÓLEO	PF ÓLEO	PN BIODIESEL	PF BIODIESEL
12:00	18,39	13,24	-2,95	-5,45
14:00	30,23	23,21	2,63	-5,03
16:00	49,36	19,73	28,05	-9,46
16:01	-1,34	-1,14	-0,47	-0,05
18:00	119,99	99,54	28,29	-7,51
18:01	-5,35	-23,46	0,38	-15,91
18:02	-17,07	-34,19	-6,78	-2,28
18:03	-5,40	-5,42	-3,62	-1,28

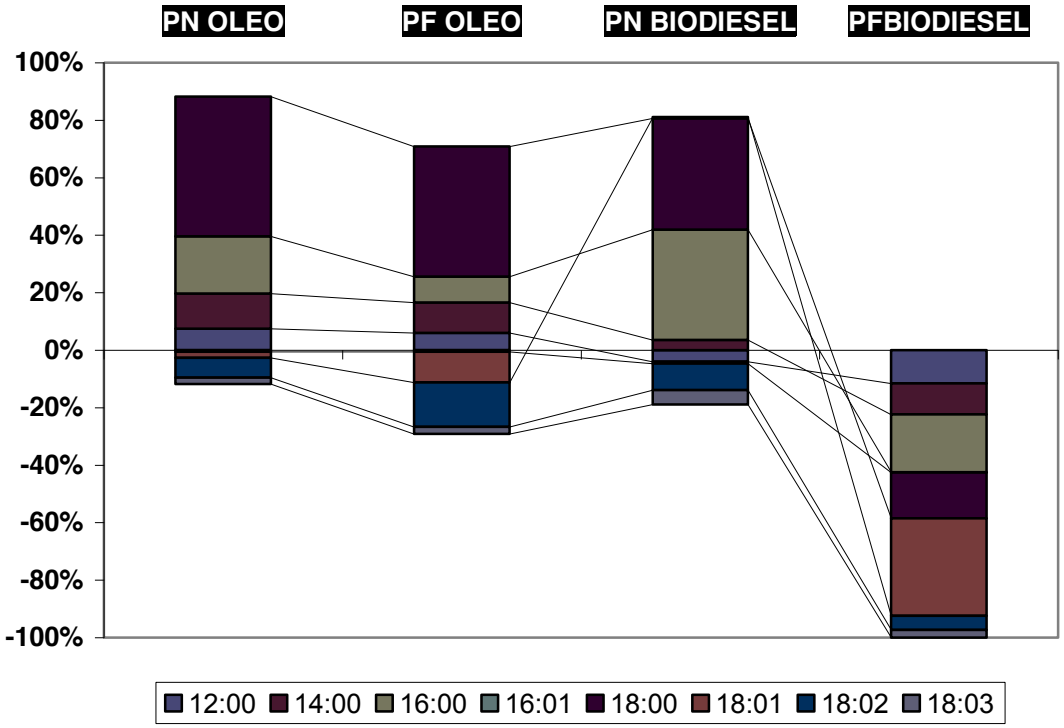

Figura 54 - Comparação de constantes de correlação linear para ponto de névoa e ponto de fluidez vs Composição em ácidos graxos

5.3.4. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor foi avaliado unicamente para o óleo diesel e biodiesel. Óleos vegetais precisam de um equipamento diferente que permite medir esta propriedade a temperaturas elevadas. O ponto de fulgor do biodiesel é maior do que para o diesel e está diretamente relacionada com a volatilidade das moléculas que conformam o combustível. Da Figura 55 pode-se inferir que não existe uma relação direta entre a massa molecular dos ésteres e seu ponto de fulgor. Pode-se considerar que o ponto de fulgor é propriedade do tipo de composto e não da sua massa molecular. Todos os biodieseis se encontram no mesmo patamar de ponto de fulgor, sem relação à massa molecular dos ésteres que os conformam.

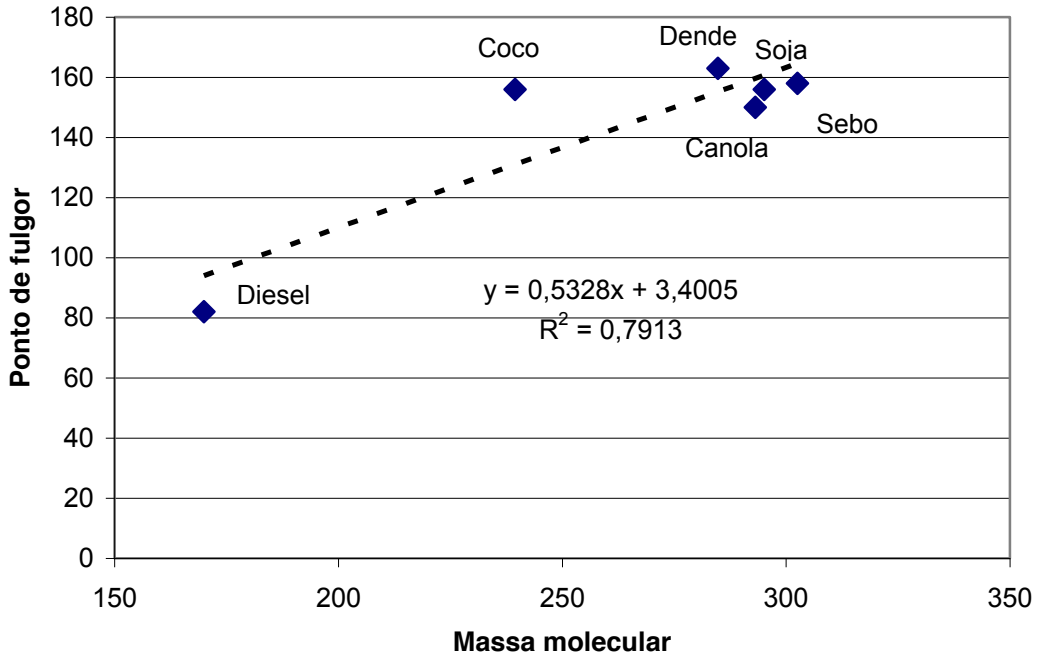

Figura 55 - Ponto de fulgor vs Massa molecular do biodiesel e o combustível diesel

Misturas de diesel e biodiesel foram realizadas na faixa de zero até 100% e seu ponto de fulgor foi medido e os resultados são apresentados na tabela 39. Igualmente foram realizados testes com misturas Diesel-triglicerídeo e os resultados podem ser consultados na tabela 40.

Tabela 39 - Temperatura do ponto de fulgor para misturas diesel - biodiesel

Ponto de fulgor		
	°C	Temp. ambiente ºC /umidade relativa %
Diesel 100%	78	26,3°/58%
Diesel Biosoja 10%	78	26,3°/57%
Diesel Biosoja 20%	84	26,4°/56%
Diesel Biosoja 50%	96	26,4°/56%
Diesel Biosoja 75%	112	26,4°/55%
Biosoja 100%	150	26,6°/73%

Tabela 40 - Temperatura do ponto de fulgor para misturas diesel - óleo vegetal

Ponto de fulgor		
	°C	Temp. ambiente ºC /umidade relativa %
Diesel 100%	78,00	26,3°/58%
Diesel óleo soja 5%	80,00	25,4°/62%
Diesel óleo soja 10%	82,00	25,6°/61%
Diesel óleo soja 15%	83,00	25,6°/60%
Diesel óleo soja 20%	84,00	25,8°/79%
Diesel óleo soja 50%	94,00	26,2°/75%
Diesel óleo soja 75%	102,00	26,2°/75%
soja 100%	332,00	

A partir dos dados experimentais foi desenvolvido um modelo que permite predizer o ponto de fulgor da mistura a partir das propriedades dos biocombustíveis e a porcentagem da mistura. Encontrou-se que a fórmula que melhor descreve o comportamento do ponto de fulgor para estas misturas consideradas binárias é:

$$PF(mistura) = \left[\left(PF(a) - PF(d) \right) * (\%mistura)^{\left(\frac{PF(a)}{PF(d)} \right)} \right] + PF(d) \qquad (14)$$

Sendo:

PF(a) = ponto de fulgor do aditivo (óleo ou biodiesel)

PF(d) = ponto de fulgor do diesel

%mistura = porcentagem de mistura

Dados experimentais e resultados do modelo são apresentados nas figuras 56 e 57. Pode-se observar que o modelo descreve com maior afinidade o comportamento do ponto de fulgor das misturas biodiesel-diesel, apresentando maiores margens de erro para misturas de 75%.

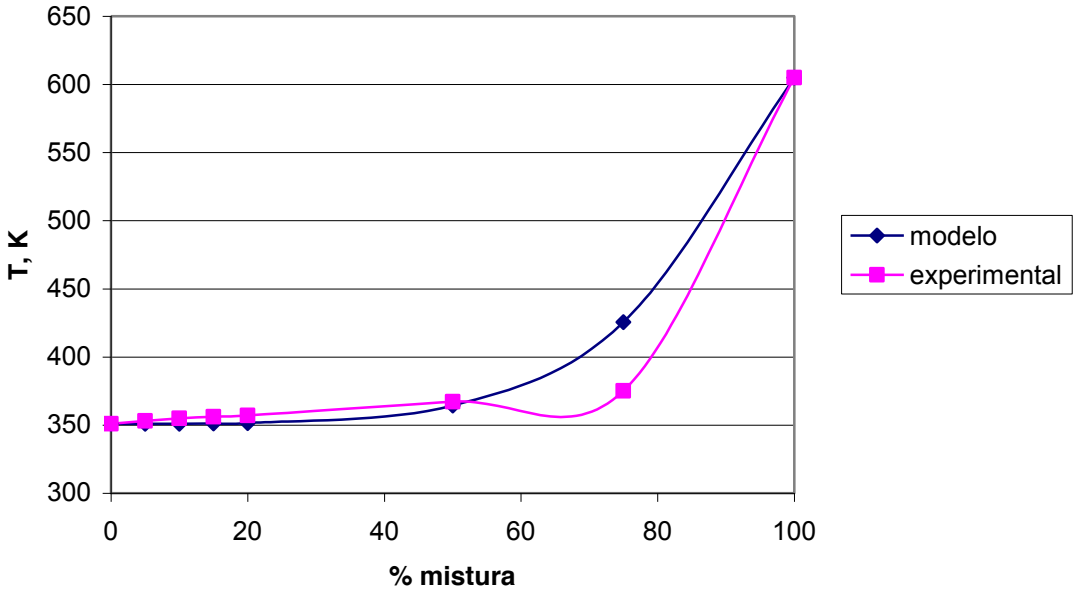

Figura 56 - Modelo experimental para comportamento do ponto de fulgor de misturas óleo – diesel

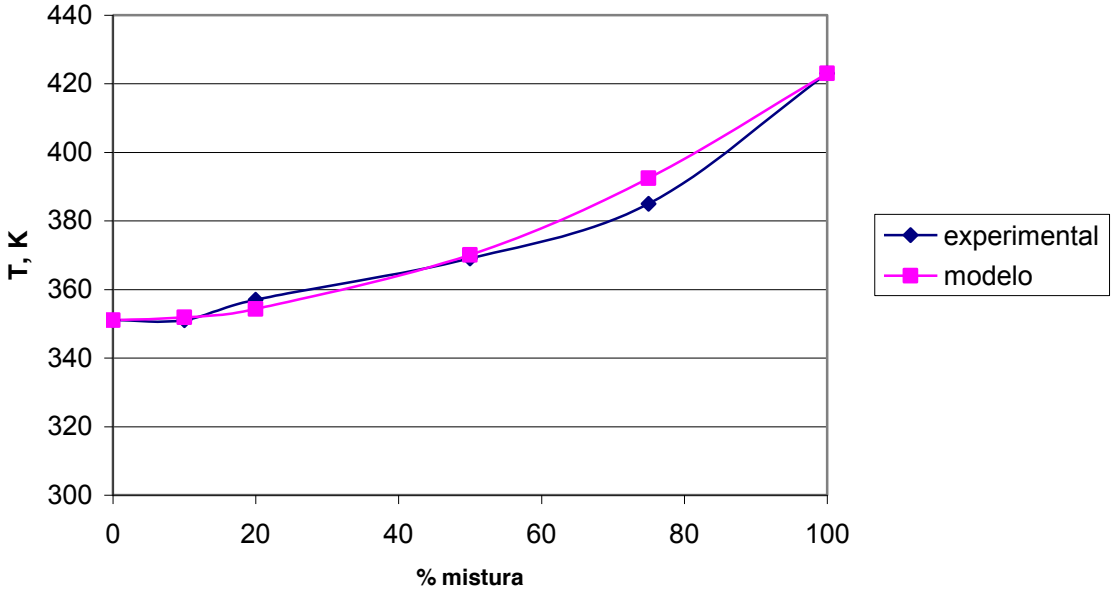

Figura 57 - Modelo experimental para o comportamento do ponto de fulgor de misturas biodiesel - diesel

A equação proposta pode ser aplicada a qualquer mistura co biodiesel ou triglicerídeo, considerando que a matéria prima utilizada tem uma composição representativa e que os

valores de ponto de fulgor para o biodiesel puro e os triglicerídeos são uma função da forma da molécula, mais do que do tamanho dos ácidos graxos presente, como já se menciono.

5.4. Conclusões

Neste capitulo forma apresentados os processos de preparação das matérias primas e suas propriedades físicas e químicas. Uma analise destas propriedades foi realizada e podem-se destacar como conclusões desta parte da pesquisa os seguintes pontos:

- Óleos industrialmente processados para consumo alimentar são fáceis de converter em ésteres. Eles apresentam propriedades que os fazem facilmente processáveis, mas seu custo é maior, quando comparado com o óleo bruto da mesma matéria prima.
- Óleos saturados precisam de uma maior quantidade de catalisador para o desenvolvimento do processo de transesterificação por catalise básica.
- Óleos crus com altos níveis de ácidos graxos livres podem ser convertidos em biodiesel realizando um processo progressivo de adição da solução de álcool e base.
- Óleos crus com altos níveis de ácidos graxos livres podem ser convertidos em biodiesel realizando um processo de esterificação acida seguido de um processo de transesterificação por catalise básica.
- Os níveis de rendimento pra processo de transesterificação por catalise básica de óleos refinados estão acima do 90% em volume.
- O processo de esterificação seguido de um processo de transesterificação de óleos brutos com alto teor de ácidos graxos livre tem uma porcentagem de rendimento de 76% em média.
- A viscosidade dos triglicerídeos está relacionada com a saturação dos ácidos graxos que o compõem. Para os ésteres a viscosidade esta relacionada principalmente com o comprimento da cadeia.
- O ponto de nevoa do biodiesel é inferior ao dos triglicerídeos da mesma matéria prima. Já o ponto de fluidez aumenta para ésteres de matérias primas insaturadas

e diminui para ésteres de matérias primas saturadas, quando comparados com os triglicerídeos.

- A presença de compostos saturados nos óleos e no biodiesel aumenta o nível do ponto de nevoa e fluidez, enquanto os insaturados os diminuem.
- O ponto de fulgor de misturas diesel-biocombustível está relacionado com ponto e fulgor de cada componente e suas proporções de mistura.

CAPITULO VI

6. TESTES DE MOTOR

6.1. Provas de desempenho e emissão de poluentes

No capítulo 4 foi explicado o método para a realização dos testes de motor. Na realização dos testes foram controladas e medidas as variáveis independentes e dependentes do experimento. As 55 misturas foram testadas no motor com 4 níveis de potencia diferente a uma velocidade de rotação constante, controlada a partir da freqüência da onda gerada, entre 60 e 61HZ, assim se pode assegurar que as condições do teste dentro da câmara de combustão e o funcionamento mecânico do sistema podem ser comparáveis. Os dados obtidos foram recopilados numa tabela que reúne medições diretas feitas durante o teste e os resultados obtidos da analises: indicadores de desempenho e concentração de poluentes calculados a partir dos espectros medidos. Um exemplo desta tabela é apresentado na figura 58. Com os dados reunidos nesta tabela podem-se traçar as curvas dos indicadores de desempenho e emissão de poluentes do motor em função da potencia gerada, que neste caso e fator fundamental do experimento.

A seguir são apresentados os dados obtidos nos testes realizados com a mistura de biodiesel de canola em concentração de 50%. Esta mistura foi escolhida em forma aleatória e apresenta um comportamento representativo do desempenho do motor. Não é objetivo deste exemplo fazer uma analise comparativa para a mistura escolhida, mas sim apresentar as curvas representativas do funcionamento do motor.

Na figura 59 são apresentados os resultados para o Consumo Especifico de Combustível, CEC. Nesta figura pode-se observar que este indicador apresenta um comportamento comum a todo motor, alto para menores demandas de energia, e que diminui na medida em que a potencia requerida aumenta. O comportamento do indicador apresenta uma tendência quadrática em procura de atingir um mínimo, que corresponde à potencia de maior eficiência do motor, não entanto este ponto não foi atingido, nem para este combustível nem para nenhum outro.

Mistura: biocanola 50%

Temperatura: 21,8

Humedad relativa 76

Data: 13/6/2009

	Massa inicial	Massa final	Volumen inicial	Volumen final	Tiempo	NO	NOX	CO	CO2	CXHY	SO2	FREQ	Wefe	NO2	SO2	O3	Formal	Acet	gr.s-1 consumo ma	kW Potencia	kg/kW.h cec
Potencia 1	0,00	123,25	0,00	7,00	660,00	272,00	281,00	260,00	3,48	30,00	0,00	60,80	657,00	9	2,76214019	6,47696056	51,7372507	27,8566013	0,17613636	1,314	0,48256538
Potencia 2	0,00	39,17	7,00	10,00	240,00	246,00	254,00	280,00	3,05	37,00	0,00	60,40	499,00	8	5,73257775	1,46223512	37,9797313	17,3112452	0,15070833	0,998	0,54363727
Potencia 3	0,00	36,77	10,00	14,00	260,00	178,00	183,00	360,00	2,58	20,00	0,00	60,60	352,00	5	1,37066587	0,13280642	20,0647656	10,3106439	0,12603846	0,704	0,64451486
Potencia 4	0,00	32,74	14,00	16,00	270,00	137,00	142,00	440,00	2,19	55,00	0,00	60,50	193,00	5	0,54496242	1,17074322	17,4334619	9,47493639	0,11385185	0,386	1,06183074

Figura 58 – tabela de aquisição e recopilação de dados experimentais

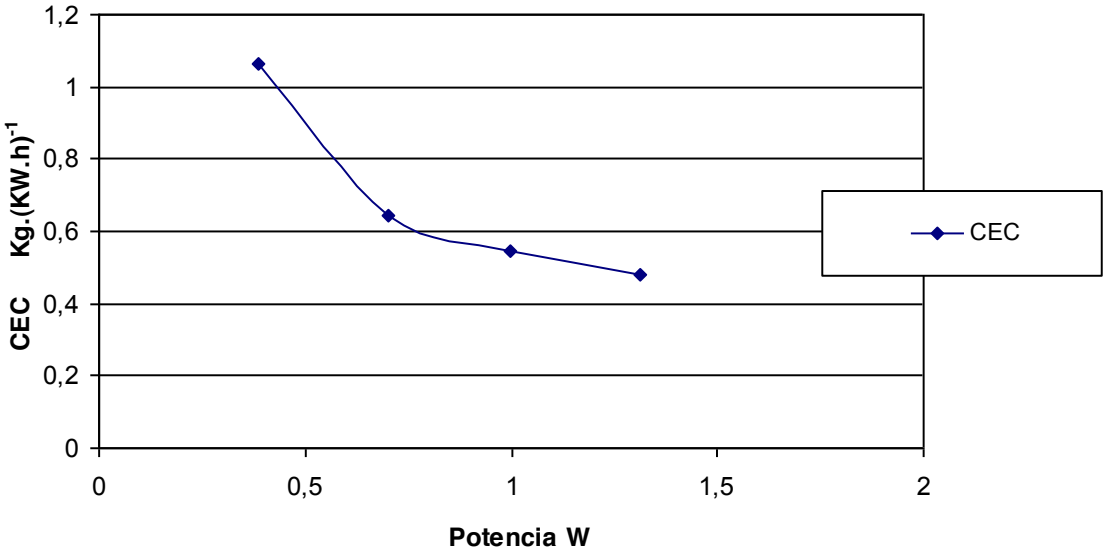

Figura 59 – CEC Vs. Potência gerada utilizando a mistura Biocanola 50%

Como já foi explicada, a produção de óxidos de nitrogênio cresce com a temperatura no interior da câmara de combustão. Na figura 60 este comportamento pode ser observado. A produção dos óxidos de nitrogênio cresce com o aumento da potencia do motor. Ao aumentar a demanda de energia o combustível consumido injetado aumenta, ainda que o CEC diminua. A maior queima de combustível na câmara aumenta a temperatura no seu interior e nas suas partes gerando um aumento da produção dos óxidos de nitrogênio.

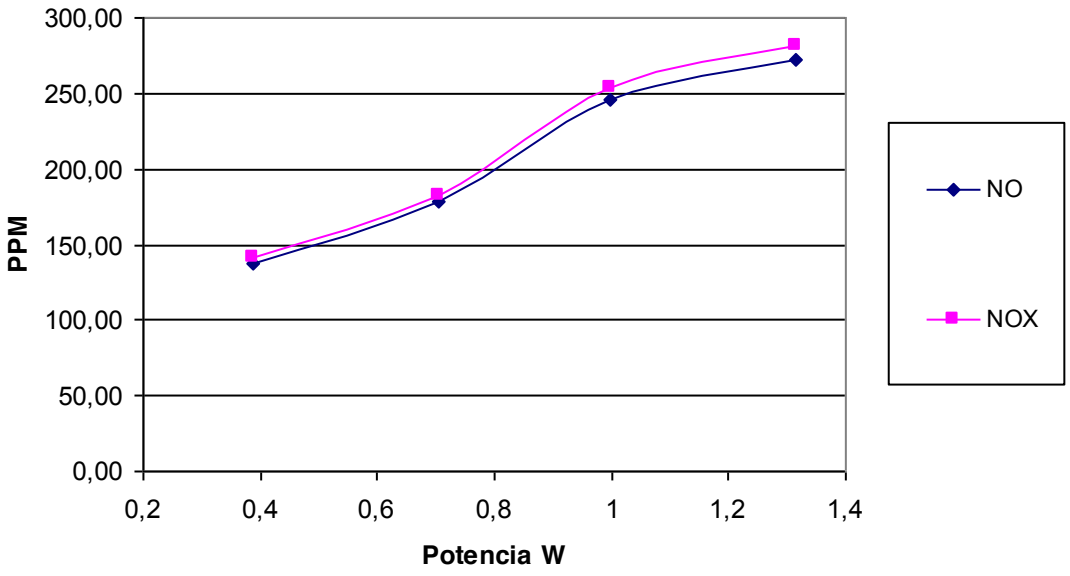

Figura 60 – Emissão de óxidos de nitrogênio Vs. Potência

Na figura 61 são apresentadas as concentrações óxido de enxofre SO_2, monóxido de carbono CO e dióxido de carbono CO_2. Nas medições feitas com o analisador de gases Greenline não se conseguiu medir nenhuma concentração de óxidos de enxofre, nem para misturas nem para o diesel puro. Isto pode ser conseqüência do baixo teor de enxofre no combustível e a sensibilidade do sensor, alem de uma curta vida da molécula que pode estar reagindo com o vapor de água para formar acido sulfúrico, assim o enxofre chega ao analisador em forma de acido que não pode ser detectado.

As medidas de CO e CO_2 foram desenvolvidas sem nenhum impasse. Estar apresentam um comportamento típico do funcionamento em motores. Em quanto a emissão de CO diminui a do CO_2 aumenta com a energia produzida no gerador. Este comportamento é conseqüência das condições de desenho do motor, a baixas demandas de energia o combustível não é completamente queimado, contrario ao acontecido a maiores demandas de energia. Na figura 61 o SO_2, CO se encontram em escala de PPM, enquanto o CO_2 se apresenta em porcentagem de gases secos, escala da direita.

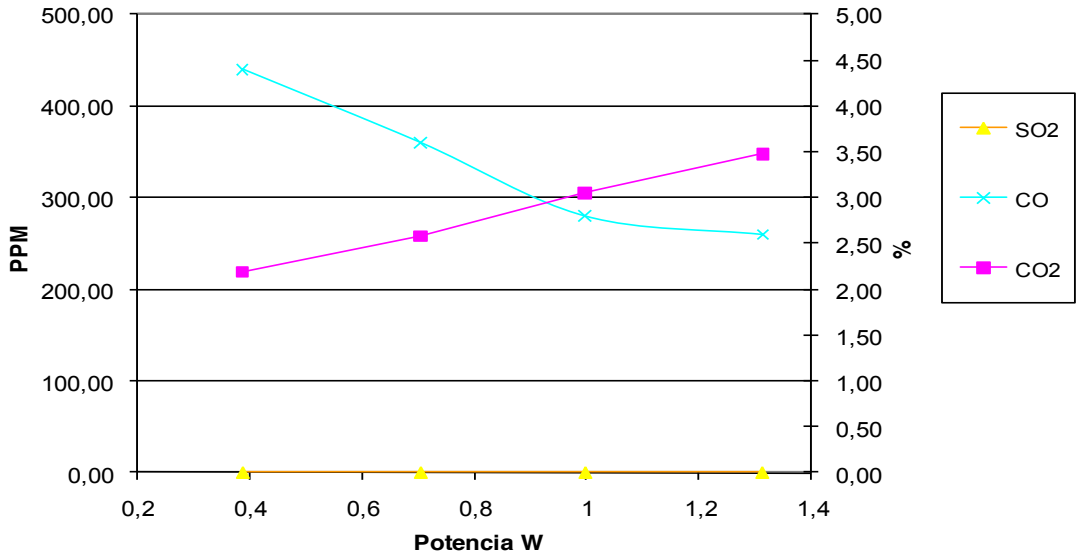

Figura 61- Emissões de SO2, CO e CO2 Vs. Potência.

Os resultados dos analises dos espectros são apresentados na figura 62. Nesta figura pode-se observar o comportamento de emissão do SO_2, com valores baixos inferiores a 8ppm, que aumentam com a potência. A produção de ozônio é também baixa, apresentando níveis inferiores a 8ppm. Já os níveis de produção de formaldeído e acetaldeído aumentam notoriamente com o aumento da potencia. Este comportamento é conseqüência da maior concentração de combustível na câmara de combustão, como foi explicado anteriormente.

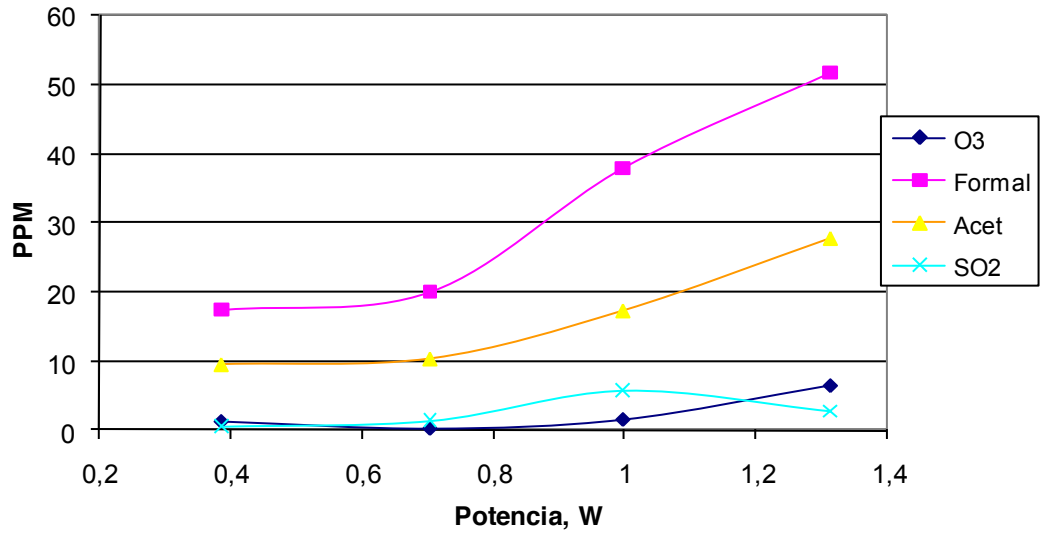

Figura 62 – Emissao de O3, SO2, Formaldeído e Acetaldeído Vs. Potência

6.2. Considerações para as analises dos resultados obtidos

É necessário destacar o grande número de dados obtidos. Para cada uma das 55 combustíveis testados se podem realizar gráficas como as apresentadas anteriormente e se pode realizar um análise comparativo entre todas elas, realizando um trabalho mais especifico do que de caráter geral. Para cada combustível se realizam quatro testes a potencias diferentes, em cada uma das quais se realiza a medição de nove variáveis diferentes. Realizar uma analise comparativa para cada uma das provas realizadas se faz muito extenso, pelo qual se elaboro uma metodologia que visa encontrar valores representativos dos dados obtidos e realizar uma analise sistemática destes valores. Arquivos completos com dados recopilados nos testes, espectros de absorção dos gases emissão, algoritmos de analises e curvas estudadas estão inclusos nos anexos deste documento.

A metodologia desenvolvida foi a seguinte: Tomando como exemplo os resultados obtidos para "biocanola 50%" temos que cada uma das variáveis dependentes avaliada apresenta um valor para cada potencia, em cada mistura. Para diminuir o numero de dados optou-se por expressar os resultados por valores representativos deles.

Para cada variável dependente se avalia o valor médio das medições e se realiza uma regressão linear dos dados. Isto permite representar a futuro o comportamento de cada variável em dois valores: o valor médio da variável para todas as potencias e a inclinação da regressão linear dessa variável. Foram escolhidos estes dois valores por que a media tem um significado real do comportamento da variável e a inclinação representa a tendência no comportamento dessa variável ao crescimento em função da potencia produzida.

Com este método o número de dados a estudar diminui, utilizando valores representativos que permitem manter a profundidade no analise. A seguir são apresentadas figuras comparativas para cada variável dos nossos dois valores representativos.

Os resultados são apresentados por variável dependente assim: para cada uma das variáveis dependentes se apresentam quatro figuras, duas delas para as misturas com óleo e outras duas para as misturas com biodiesel. Destas duas figuras uma apresenta os valores médios enquanto a outra apresenta os valores das inclinações. Em cada curva o valor correspondente da media o da pendente para o combustível diesel são utilizados como valor de referencia e apresentados como uma linha constante.

6.3. Consumo específico de combustível, CEC

- **Mistura com triglicerídeos.** Na figura 63 pode-se observar o comportamento do CEC para as mistura diesel-triglicerideos em proporções de 5 ate 20%. O consumo específico de combustível é menor para as misturas de 5% do que para o diesel. Para esta porcentagem o óleo tem um efeito oxigenante que melhora o desempenho do motor, com um valor médio de 3,1% de diminuição do CEC. Para percentagens maiores de mistura o CEC aumenta, indicando uma queda no desempenho do motor. Isto é conseqüência do menor poder calorífico dos óleos e o aumento nas dificuldades para queimar o combustível na câmara de combustão. Para misturas de 20% o aumento no do CEC é de3,1% em média.
-

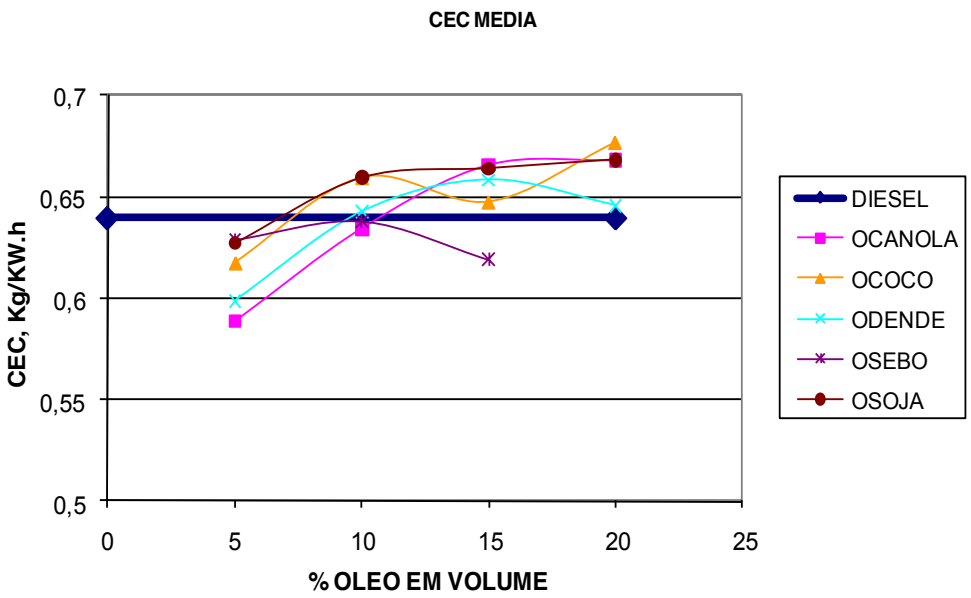

Figura 63- CEC médio Vs. Percentagem de óleo em volume.

Na figura 64 pode-se comparar as inclinações das curvas de CEC. O valor da inclinação oscila em função da potencia ao redor do valor de referencia do diesel, com uma leve tendência ser menor, em valor absoluto, para misturas ate de 15%. Para misturas de 20% a tendência é de aumento do valor da inclinação. Este comportamento do CEC é claro reflexo do efeito oxigenante dos triglicerídeos, eles aportam oxigeno no processo de queima, em especial a maiores potencias nas quais a relação ar combustível cai e os oxigênios do combustível são importantes para o desenvolvimento da queima.

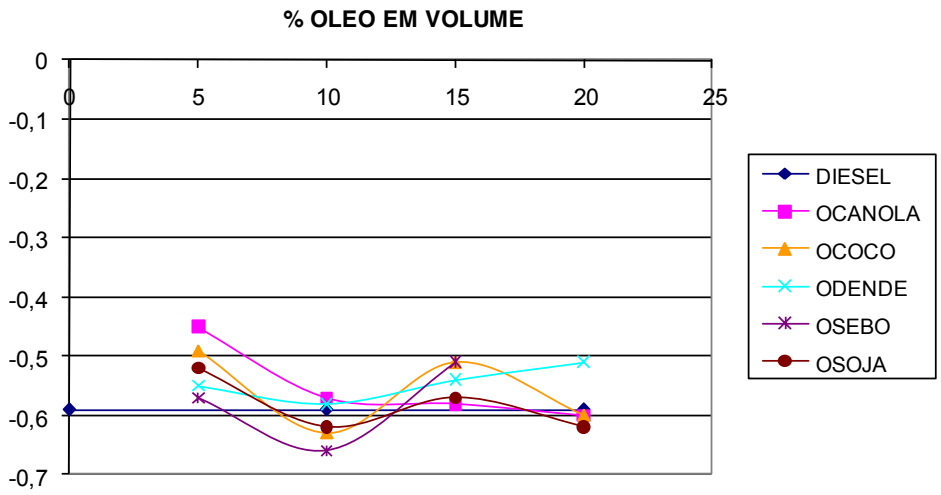

Figura 64 – Inclinações das curvas do CEC Vs. % de mistura

Uma avaliação dos dados apresentados nas figuras 63 e 64 não permite elaborar uma hipótese sobre a relação entre o CEC e composição dos triglicerídeos utilizados.

- Misturas com Biodiesel: na figura 65 os valores médios de CEC para varias misturas Diesel Biodiesel são apresentados. Para proporções menores de mistura, 5 ate 15% , uma leve diminuição do CEC pode ser observada. Esta diminuição de 3% em media é conseqüência da capacidade oxigenante do biodiesel. Para valores maiores de mistura, 20 até 100%, o CEC aumenta. Este aumento do CEC é conseqüência do menor poder calorífico do Biodiesel. A medida que aumenta a proporção de mistura aumenta o CEC. O CEC atinge um aumento médio de 9% para o uso de biodiesel puro em comparação com o

diesel. Na figura se pode observar que biodiesel mais saturado tem menor valor de CEC.

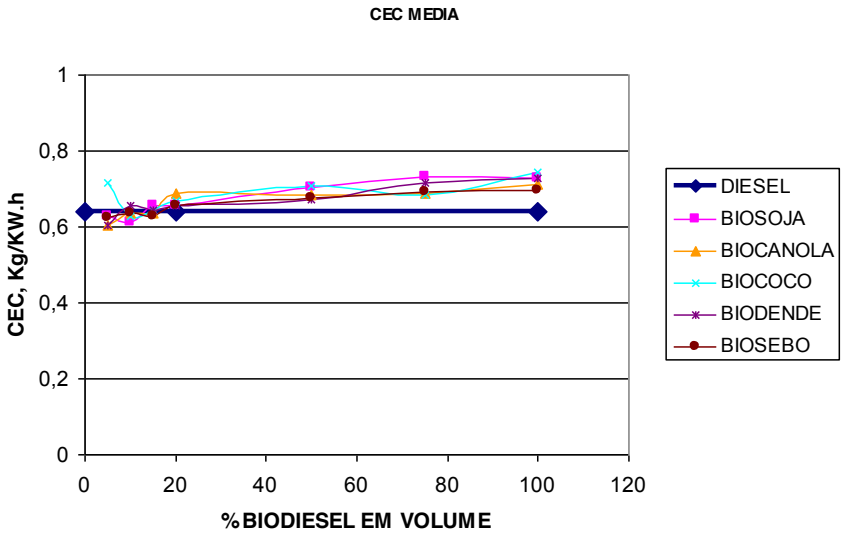

Figura 65 – Valores médios de CEC Vs % de mistura para Biodiesel.

Na figura 66 as inclinações da curva e CEC para cada mistura são apresentadas. O valor da inclinação é menor, em valor absoluto, para misturas ate 20%, prolongando-se a percentagens maiores em compostos mais saturados e com moléculas menores, o caso do coco e do dendê. Estes dados indicam que a capacidade oxigenante do aditivo é restrita a porcentagens ate de 15%. Acima desta proporção o presencia de biodiesel afeta o poder calorífico da mistura e causa uma queda no desempenho do motor.

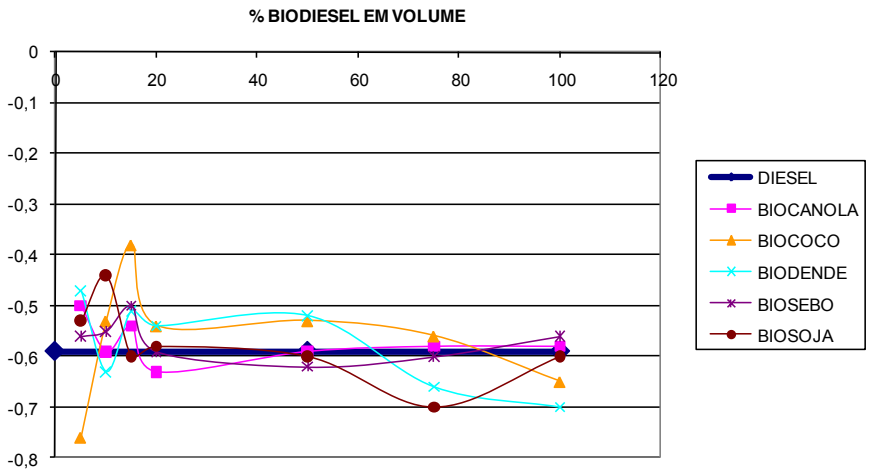

Figura 66 – Valores das inclinaçãos das curvas de CEC Vs. Porcentagem de mistura

Conclusão: Pode-se concluir que os triglicerídeos e ésteres podem ser adicionados a combustível diesel para ser queimados em motores de combustão. Que estes compostos têm uma capacidade oxigenante que é útil para melhorar o desempenho do motor, mas que esta capacidade só traz uma vantagem quando a proporção da mistura é de ate 5% para os triglicerídeos e 15% para o biodiesel. Os ganhos obtidos na diminuição do CEC utilizando os aditivos oxigenantes atingem até 3%. Utilizar proporções maiores de mistura gera aumentos no CEC de ate 9% em media quando biodiesel puro é utilizado, e 3% quando misturas com 20% de triglicerídeos são usadas.

6.4. Emissão de poluentes

6.4.1. Emissão de Monóxido de Nitrogênio NO

- Misturas com triglicerídeos: Na figura 67 são apresentados os valores das medias de emissão de NO para as diferentes proporções de mistura testadas. A emissão de NO é maior para as misturas do que para o diesel. Pode-se observar uma tendência ao crescimento do valor médio da emissão de NO em função da proporção da mistura. Para os triglicerídeos testados em misturas de 20% o valor médio de aumento da emissão de NO é de 30%. Este é um claro indicador do aumento da temperatura na câmara de combustão.

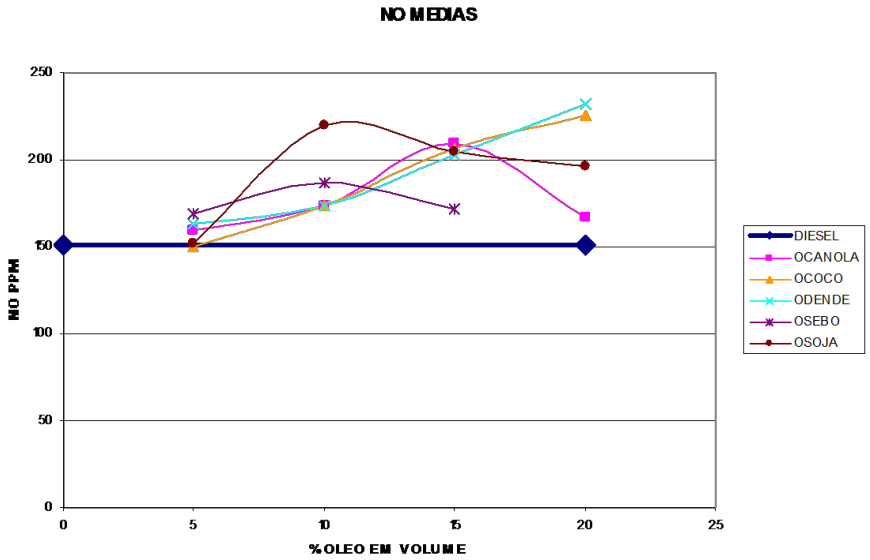

Figura 67 – Valores médios de emissão de NO Vs. porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Na figura 68 os valores das inclinaçãos são apresentados. Para a proporção de 5% as inclinaçãos são inferiores do que para o diesel. Para porcentagens maiores de mistura os valores das inclinaçãos aumentam, evidenciando uma maior emissão de NO para maiores potencias produzidas.

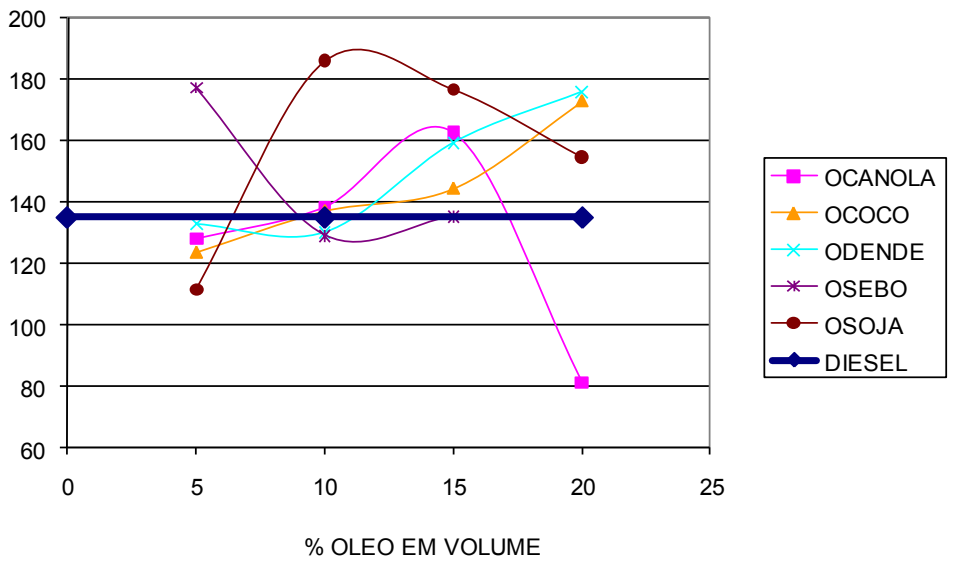

Figura 68 – valores das inclinaçãos das curvas de emissão de NO VS. Porcentagem de mistura de triglicerídeos.

A adição de triglicerídeos no diesel aumenta a produção de NO, e esta cresce com o aumento da energia produzida.

- Misturas com Biodiesel: Na figura 69 os valores médios da emissão de NO para as misturas com biodiesel são apresentados. A produção de NO é maior para as misturas do que para o diesel. A emissão de NO cresce rapidamente com a proporção da mistura ate atingir 200 PPM em misturas de 15%. Para misturas entre 20% e 75% os níveis de emissão de NO se encontram numa media de 180 PPM. Para o biodiesel puro os níveis de emissão caem; isto é conseqüência da diminuição da temperatura na câmara de combustão pelo menor poder calorífico do combustível.

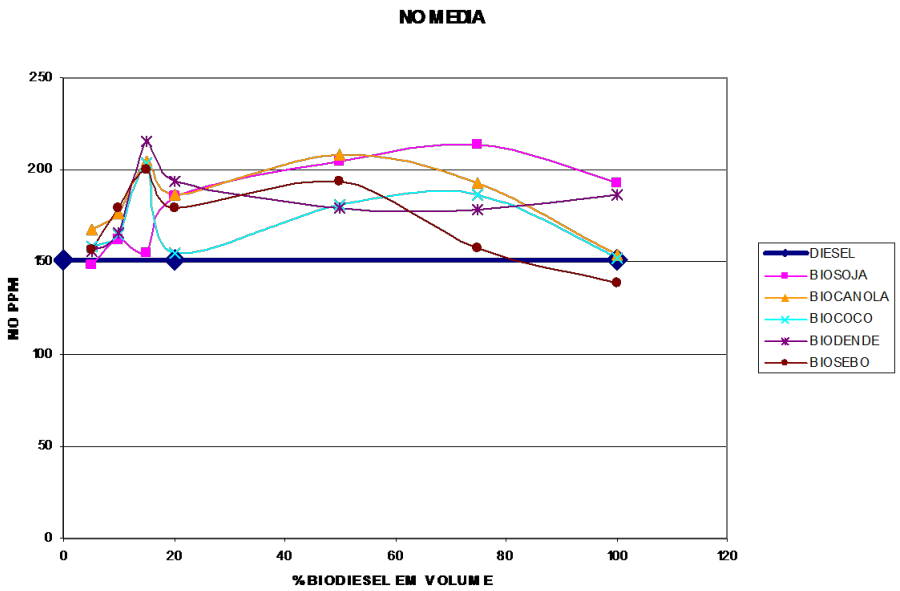

Figura 69 – Valores de médios de emissão de NO Vs. Porcentagens de mistura com biodiesel.

Na figura 70 as inclinações das curvas de emissão de NO são apresentadas. Nesta figura pode-se observar que existe uma tendência recorrente na mudança do comportamento da emissão de NO na porcentagem aproximada de 15%. Misturas com biodiesel de maior saturação têm inclinações menores do que o diesel, enquanto os menos saturados apresentam inclinações maiores.

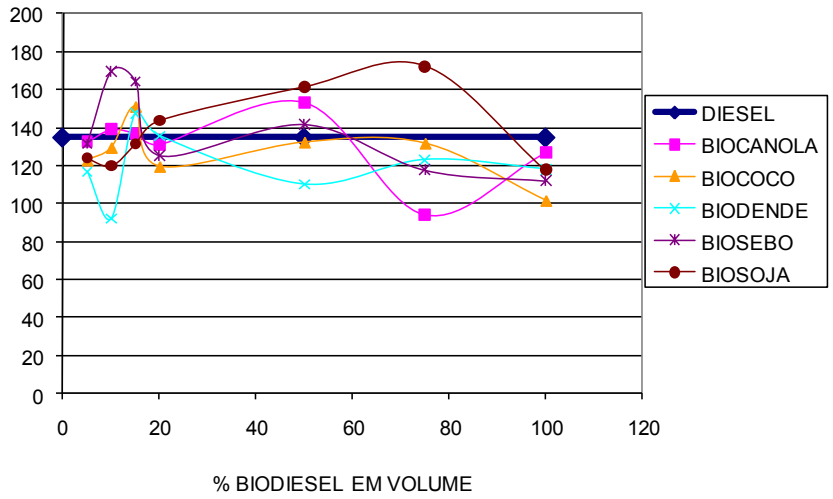

Figura 70 – Valores das inclinações das curvas de emissão de NO Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Das figuras 69 e 70 pode-se concluir que adição de biodiesel aumenta a produção de NO. Que existe uma mudança na tendência de produção de NO na faixa de mistura de 15% até 20% . Que a produção de NO esta relacionada com a saturação das moléculas de ésteres presentes no biodiesel. A queima de compostos menos saturados emite maior quantidade de NO e com uma tendência a crescer rapidamente com a demanda de energia. Compostos mais saturados emitem uma menor quantidade de NO do que os menos saturados, mas uma maior quantidade que o diesel. Os compostos saturados apresentam uma tendência menor ao incrementos dos níveis de emissão em função da potência, quando comparados com o diesel.

Conclusão: Pode-se concluir: que a emissão de NO aumenta com a adição de componentes oxigenados; Que a adição de triglicerídeos tem maior efeito sobre a emissão de NO, atingindo níveis de aumento de ate 50%; Que a adição de biodiesel no diesel aumenta a emissão de NO em uma media de 25%; Que existe um limite do efeito oxigenante destes biocombustíveis, observável nas curvas das inclinações. Este limite encontra-se entre 5 e 10% para os triglicerídeos e 15% e 20% para o biodiesel; existe uma relação entre a saturação das moléculas presentes no biodiesel e a produção de NO.

6.4.2. Emissão de Dióxido de Nitrogênio NO_2

- Misturas com Triglicerídeos: Na figura 71 pode-se observar que os valores médios de emissão e NO_2 para as misturas diesel-triglicerídeos são maiores do que para o diesel, estando uns 25% em media acima do valor obtido para o diesel. Não é possível observar uma relação entre a composição dos triglicerídeos e os níveis de emissão do NO_2. Valores de emissão para misturas de 5% levemente menores do que para o diesel se encontram dentro da faixa de erro experimental desta medida. O aumento da emissão de NO_2 acompanha o comportamento do NO, e são conseqüência dos mesmos fatores: temperatura e presença excessiva de oxigênio na câmera de combustão.

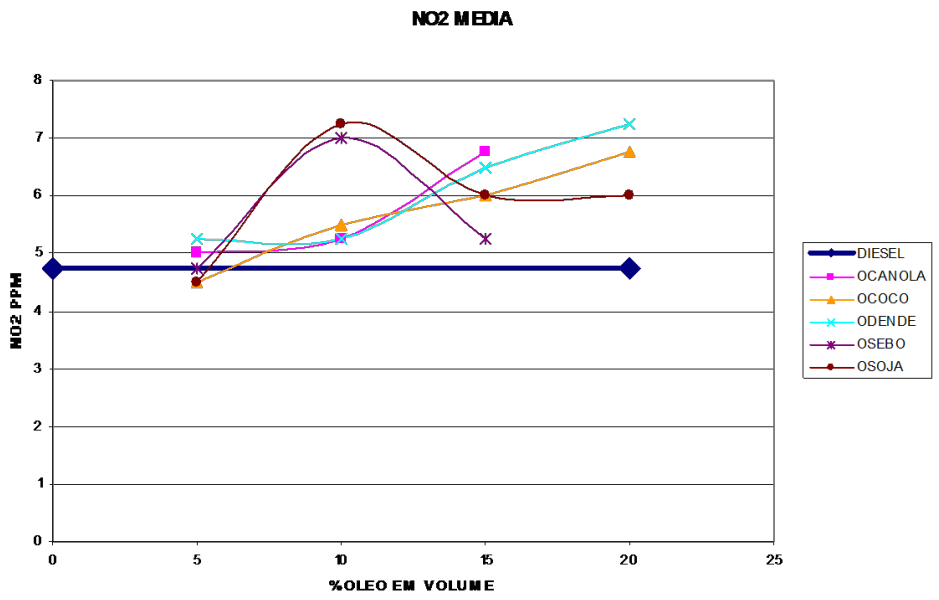

Figura 71- Valores médios de emissão de NO_2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos

Na figura 72 as inclinações das curvas de emissão do NO_2 são apresentadas. Para a maioria das misturas os valores da inclinação são maiores do que para o diesel, com uma tendência parabólica com o ponto de inflexão perto de 10% de mistura.

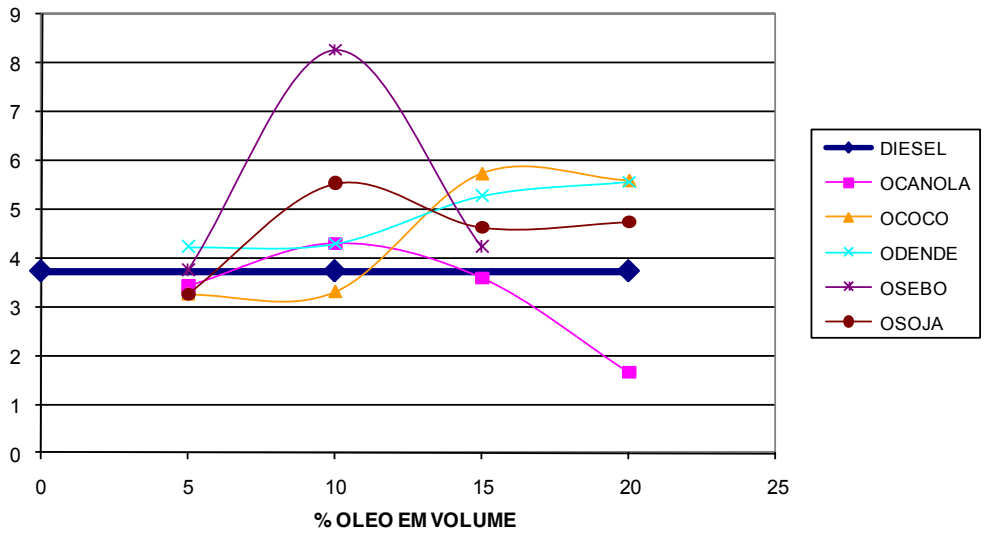

Figura 72 – Valores das inclinações das curvas de emissão de NO2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Pode-se concluir que as adições de triglicerídeos no diesel aumentam a emissão de NO2 em um valor médio de 25%. Além disto, a emissão do NO2 aumenta mais rapidamente com a demanda de potencia do que para o diesel.

- Misturas com Biodiesel: na figura 73 se observa que as emissões de NO_2 para as misturas diesel-biodiesel são maiores do que para o diesel. Que a emissão deste composto cresce ate atingir um nível de 6 PPM e depois flutua ao redor deste, diminuindo para misturas superiores a 50%, efeito da diminuição da temperatura na câmara de combustão. Em média o aumenta da emissão deste composto é de 25%. Os maiores níveis de emissão deste poluente são apresentados nas misturas com biodiesel de soja e canola, como aconteceu com a emissão de NO.

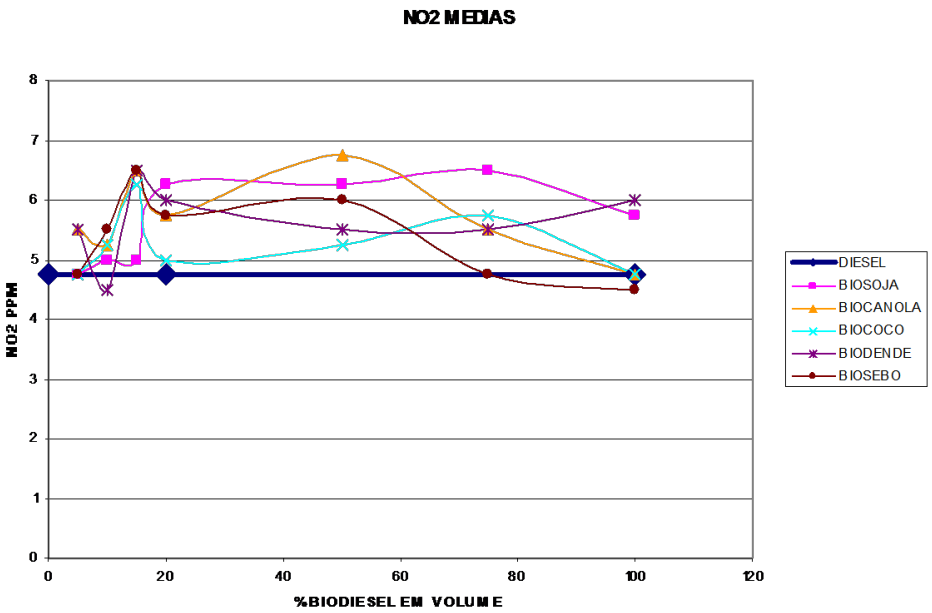

Figura 73- Valores médios de emissão de NO2 Vs. porcentagens de mistura com biodiesel.

Na figura 74 os valores das inclinações das emissões de NO_2 em função da potencia são apresentados. Observa-se que existem valores inferiores do que o valor do diesel nos dois nos dois extremos da curva. No extremo esquerdo este comportamento é conseqüência da capacidade oxigenante do biodiesel. No outro extremo estes valores são conseqüência da diminuição da temperatura na câmara de combustão.

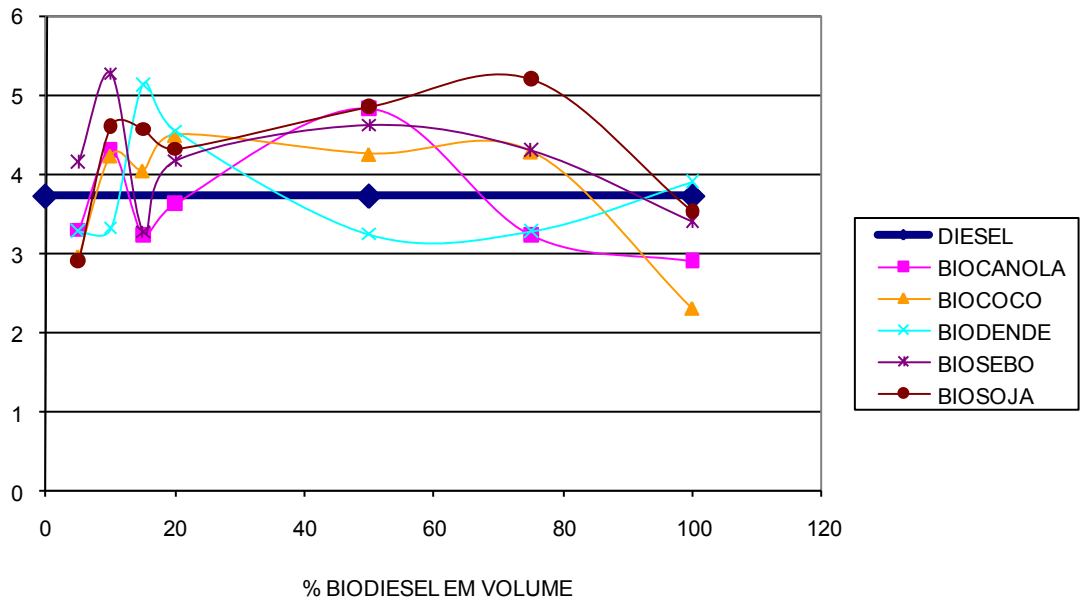

Figura 74- Valores das inclinações das curvas de emissão de NO2 Vs. Porcentagens de mistura com biodiesel.

Pode-se concluir que a adição de biodiesel gera um aumento médio de 25% na emissão de NO_2. A emissão do NO_2 acompanha a emissão de NO. As causa do aumento na emissão destes dois poluentes são as mesmas.

Conclusão: A adição de triglicerídeos e biodieseis no óleo diesel aumenta a produção de NO_2. O aumento da emissão de NO_2 é maior quando se adicionam triglicerídeosna faixa de 5% ate 20%, quando comparada com a emissão das misturas com biodeisel na mesma porcentagem. As misturas com triglicerídeos emitem em media 25% mais NO_2 do que o diesel. Misturas com biodiesel emitem em media 25% mais NO_2 do que é emitido nos testes com combustível diesel. Misturas realizadas com biodiesel menos saturado apresentam uma tendência a uma maior emissão de NO_2.

6.4.3. Emissão de Monóxido de Carbono CO

- Misturas com triglicerídeos: na figura 75 são apresentados os valores médios de emissão de CO para proporções de mistura entre 5% e 20%. Pode-se observar que em proporções ate de 10% as misturas apresentam uma vantagem na produção de CO, em media. Para proporções superiores de mistura a emissão de

CO aumenta atingindo um nível médio de 400 PPM, 15% a mais do que os níveis atingidos pelas e missões do diesel. Extraindo da analise o ponto correspondente a adição de óleo de soja em 10% pode-se afirmar que em misturas de 5 ate 15% não existe uma relação entre a composição do óleo a emissão de CO. Já para as misturas em proporção de 20% observa-se que adição de óleos saturados tem uma maior produção de CO quando comparados com a adição dos menos saturados.

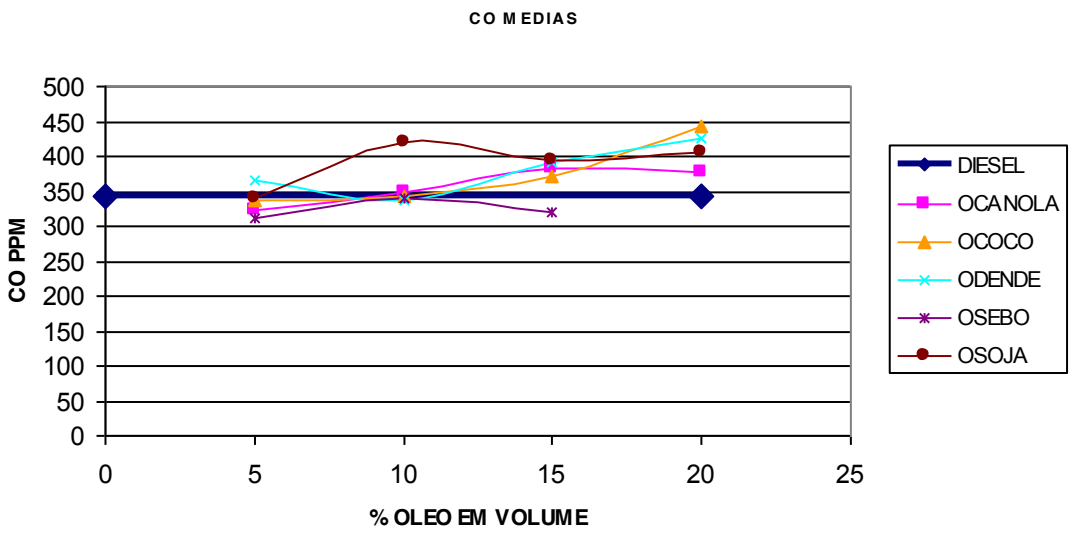

Figura 75- Valores médios de emissão de CO Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos

Na figura 76 as inclinações da emissão de CO em função da potencia são apresentadas. Pode-se observar que, em maior número, o valor das inclinações é maior para as misturas com triglicerídeos do que para o diesel, quando a comparação é feita em valor absoluto. Isto significa que a medida que aumenta a demanda de potencia a emissão de CO diminui, e que esta diminuição é mais rápida quando o combustível tem o triglicerídeo como aditivo.

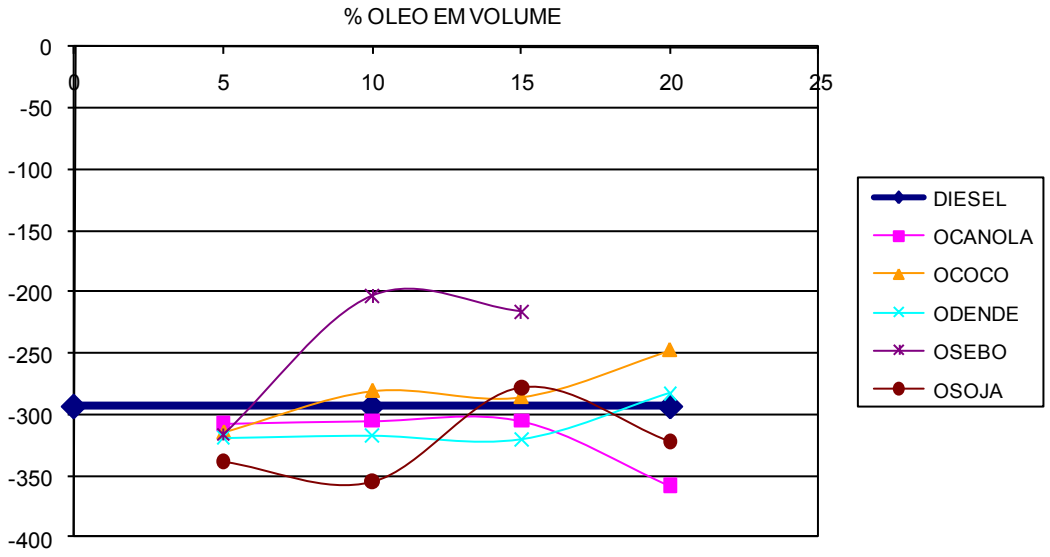

Figura 76- Valores das inclinações das curvas de emissão de CO Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

A adição de triglicerídeos no diesel traz vantagens na diminuição da emissão de CO quando as misturas são inferiores a 10%. Para misturas superiores a produção de CO aumenta, em especial para misturas com compostos saturados. A capacidade oxigenante dos aditivos pode ser observada na curva de inclinações, na qual as misturas apresentam vantagens na produção de CO, quando compradas com o diesel.

Misturas com Biodiesel: Na figura 77 os valores médios de emissão de CO para misturas diesel biodiesel são apresentados. Pode-se observar que na maioria dos casos a emissão de CO para as misturas foi inferior do que para o diesel. A emissão de CO diminui ao aumentar a proporção de biodiesel na mistura. Para testes realizados com biodiesel puro a redução na emissão de CO foi de 25% quando comparado com diesel. Pode-se inferir que a adição de biodiesel mais saturado tem um efeito positivo maior na diminuição das emissões de CO.

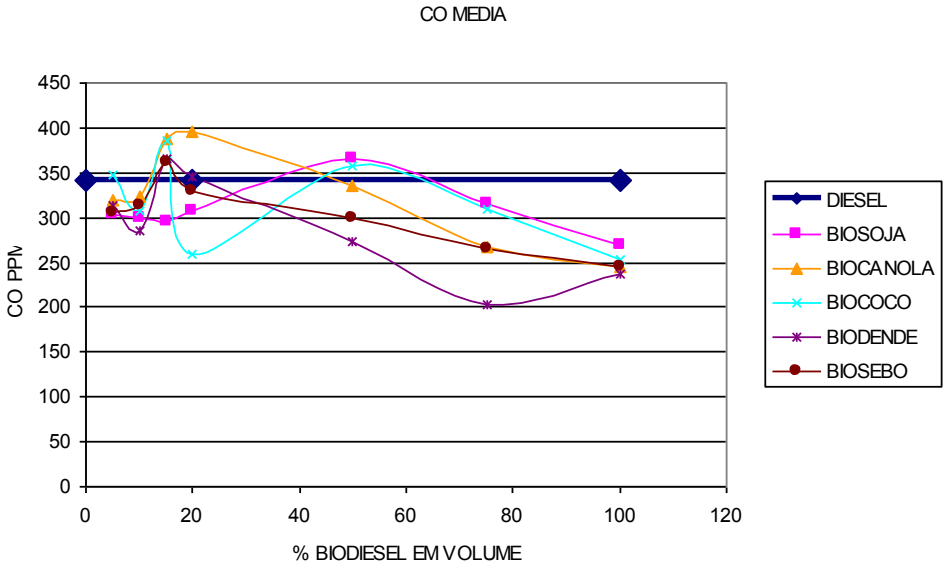

Figura 77- Valores médios de emissão de CO Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Na figura 78 pode-se observar os valores das inclinações das curvas de emissão de CO em relação à potencia gerada. Os valores das inclinações são menores do que para o diesel, quando a comparação se faz em valor absoluto. Isto indica que as curvas de emissão são menos inclinadas e que a produção de CO está relacionada principalmente com a relação de mistura, mas não com a energia demandada no gerador.

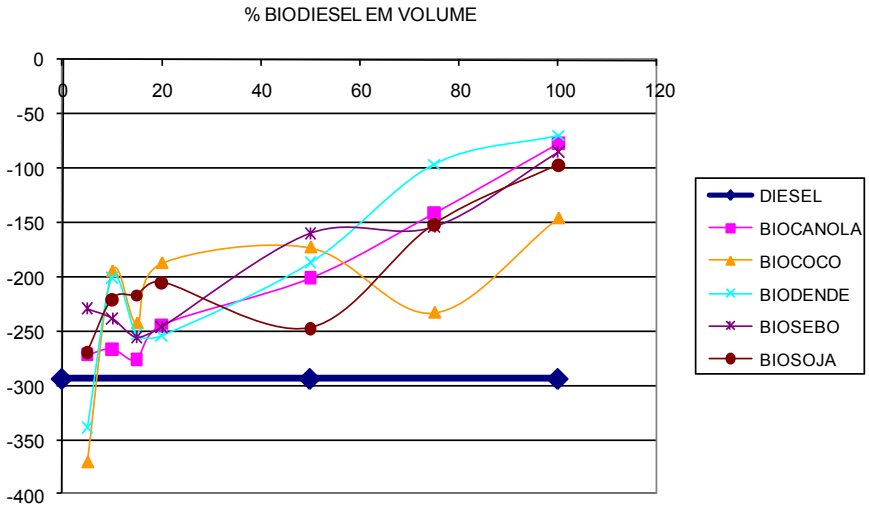

Figura 78- Valores das inclinações das curvas de emissão de CO Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Pode-se concluir que a adição de biodiesel no diesel reduz a emissão de CO, e que o poder oxigenante do biodiesel atua a de igual maneira para baixas e altas potencias demandadas. O uso de biodiesel puro reduz a produção de CO em 25% em média, quando comparado com o diesel. E finalmente que biodieseis mais saturados tem melhor efeito na redução da emissão de CO.

Conclusões: Em quanto a adição de triglicerídeos só diminui a emissão de CO para misturas até de 10% para as misturas com biodiesel a diminuição das emissões do CO aumentam com o aumento da mistura, atingindo uma porcentagem média de 25% quando biodiesel puro é utilizado. A adição de biodiesel produzido a partir de matéria primas saturada tem maior efeito na diminuição da emissão de CO. O efeito oxigenante do combustível se observa na diminuição das porcentagens de emissão de CO e em formas diferentes no comportamento das inclinações. Os valores de inclinações maiores encontrados para misturas com triglicerídeos indicam uma melhor resposta quando a temperatura do motor aumenta. Valores menores das inclinações para as misturas com biodiesel indicam que o efeito oxigenante é liberado pela adição do biocombustível e que a temperatura na câmara tem um menor efeito sobre ele.

6.4.4. Emissão de Dióxido de Carbono CO_2

Misturas com triglicerídeos: Na figura 79 encontram-se os valores médios de emissão de CO_2 para misturas em proporções entre 5% e 20%. Pode-se observar que as porcentagens de emissão de CO_2 para as misturas são sempre maiores do que para o diesel. A emissão de CO_2 tem um comportamento diferente para misturas com triglicerídeos saturados do que para insaturados. A missão de CO_2 aumenta com a porcentagem de mistura, atingindo um valor médio de 2,8% para misturas de 15%. Quando comparado com o diesel as misturas de 15% e 20% aumentam a produção de CO_2 em 37% em media.

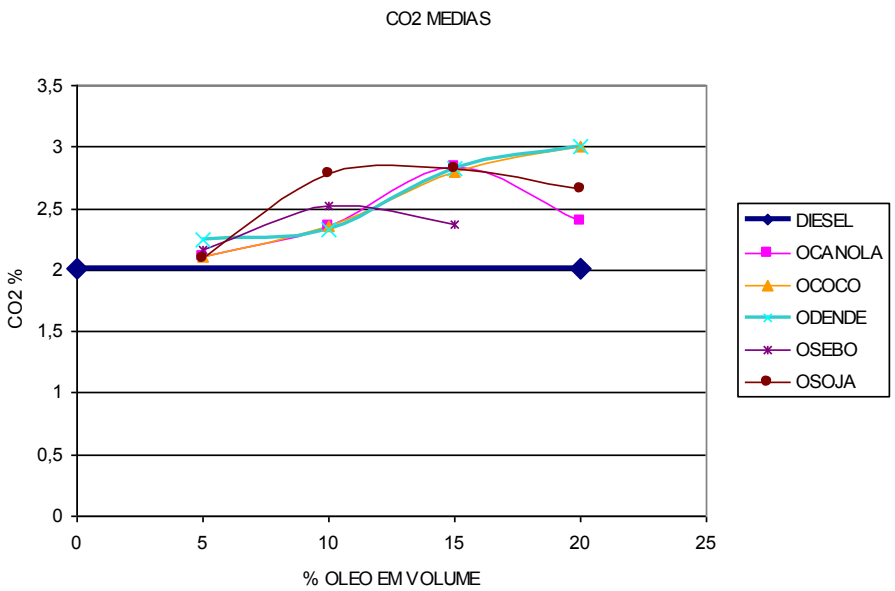

Figura 79- Valores médios de emissão de CO2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Na figura 80 os valores das inclinações são apresentados. Pode-se observar que maioria das misturas os valores das inclinações são superiores do que para o diesel. Em conseqüência a emissão de CO_2 aumenta com a demanda de energia com numa taxa maior do que para o diesel.

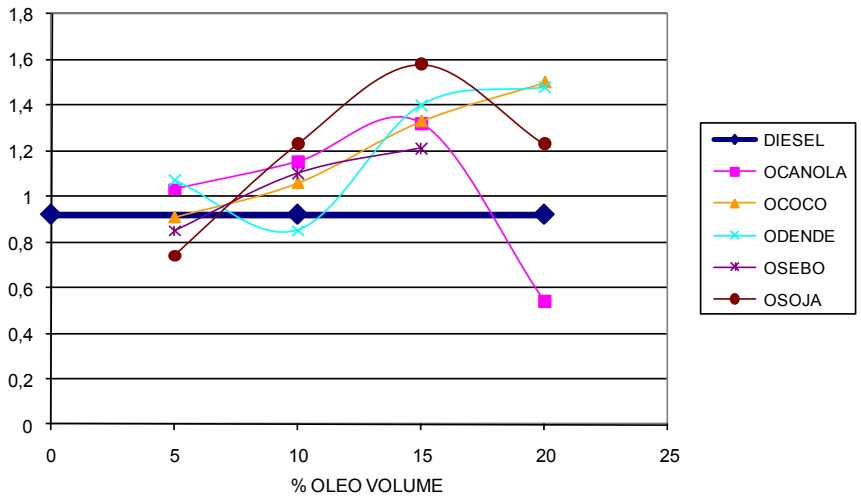

Figura 80- Valores das inclinações das curvas de emissão de CO_2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Pode-se concluir que a adição de triglicerídeos aumenta a produção de CO_2 em até 37% em média para misturas de 15% e 20%, e que a emissão de CO_2 cresce com a potência com maior rapidez do que para o diesel.

- Misturas com biodiesel: na figura 81 pode-se observar os valores médios de emissão de CO_2. Estes valores médios de emissão para as misturas estão acima do valor médio obtido para o diesel. A produção de CO_2 cresce com a adição do biodiesel até atingir um valor de médio de 2,7%. A partir deste patamar correspondente a misturas de 20% os níveis de emissão ficam mais estáveis. Na faixa entre 20% e 100% o aumento nas emissões de CO_2 é de 37% em média, quando comparado com as emissões do diesel. Não se pode observar uma tendência que relacione a composição do biodiesel e a emissão de CO_2.

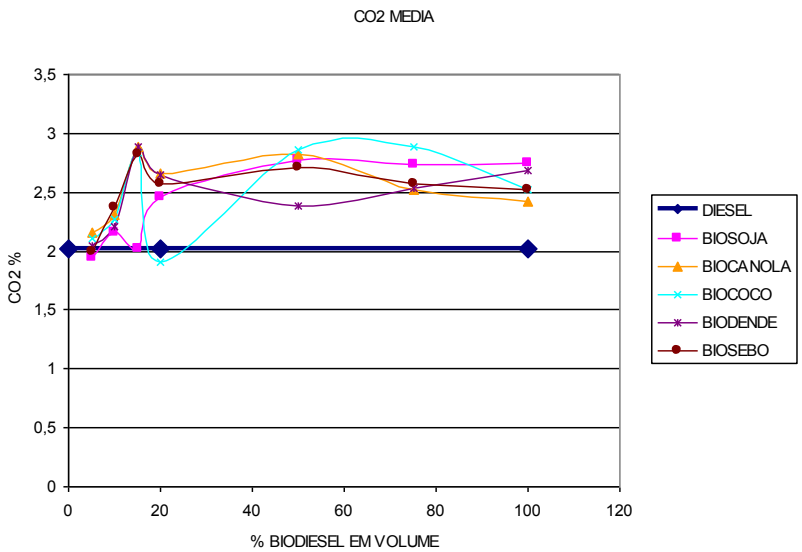

Figura 81- Valores médios de emissão de CO_2 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Na figura 82 os valores das inclinações são apresentados. Pode-se observar que para porcentagens acima de 15% estes valores são superiores ao apresentado pelo diesel. A produção de CO_2 aumenta mais rapidamente para as misturas com biodiesel do que para o diesel. Não foi possível observar uma relação entre os compostos e este comportamento.

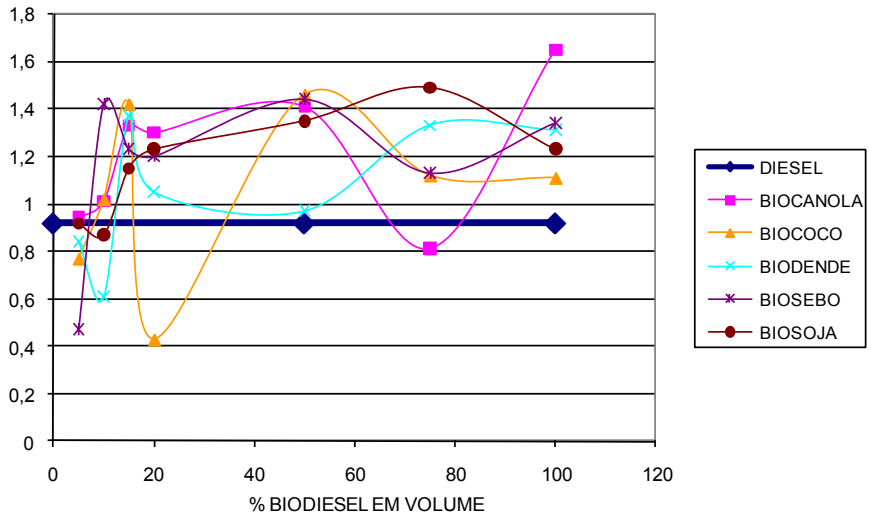

Figura 82- Valores das inclinações das curvas de emissão de CO2 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

A adição de biodiesel no diesel aumenta a produção de CO_2 em um 37% em média. Também, as analises das inclinações indicam que a produção de CO2 aumenta com a potencia mais rápido para as misturas do que para o diesel.

Conclusões: A adição de triglicerídeos e biodiesel no diesel aumenta a emissão de CO2 um 37% em média. Não existe correlação aparente entre os níveis de emissão de CO2 e a composição dos aditivos utilizados. A emissão de CO2 aumenta com o aumento da potência demandada de forma mais rápida para as misturas do que para o diesel.

6.4.5. Emissão de óxidos de enxofre SO_2

- Misturas com triglicerídeos: a figura 83 apresenta resultados médios da emissão de SO_2 obtidos pelo método de espectroscopia de absorção molecular. Na figura pode-se observar que a adição de triglicerídeos aumenta a produção de SO_2. A produção de SO_2 é causada pela oxidação do enxofre presente no combustível. Ainda que a adição dos triglicerídeos reduza a presencia de enxofre no combustível a causa da produção de óxidos de enxofre pode ser o aumento das temperaturas na câmara de combustão e a conseqüente degradação dos óleos lubrificantes no motor e volatilização dos depósitos de combustível não queimado no interior da câmara de combustão. Para misturas de combustível em

proporção superior a 10% os níveis de emissão de SO_2 começam a diminuir. Já para misturas de 20% os níveis de emissão de SO_2 chegam a ser inferiores do que para o diesel. Pode-se observar que adição de triglicerídeos mais saturados aumenta a produção de óxidos de enxofre.

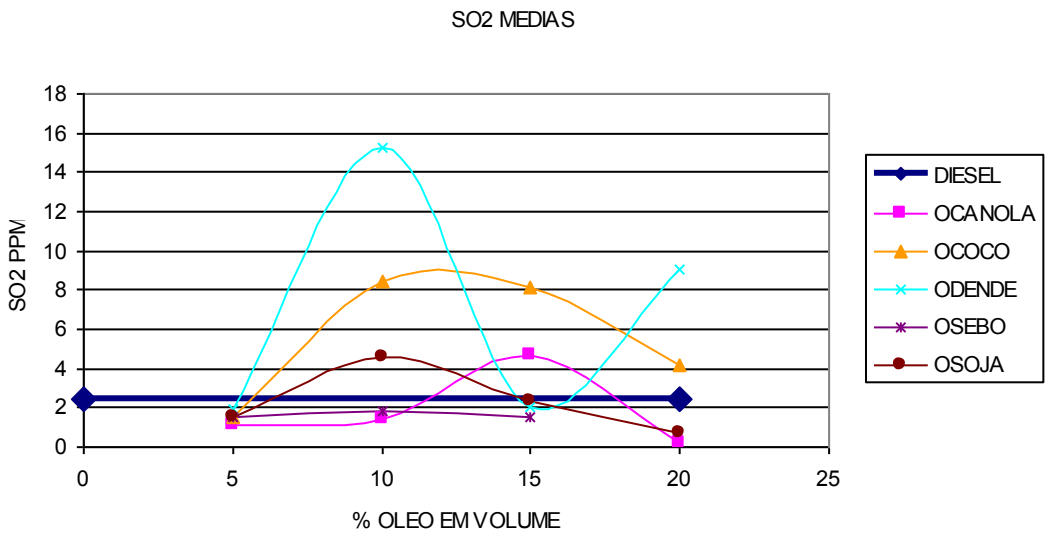

Figura 83- Valores médios de emissão de SO_2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Na figura 84 são apresentadas as inclinações das curvas de emissão de SO_2. Pode-se observar que após o 5% de mistura os valores da inclinação diminuem chegando a ser praticamente nula para misturas de 20%.

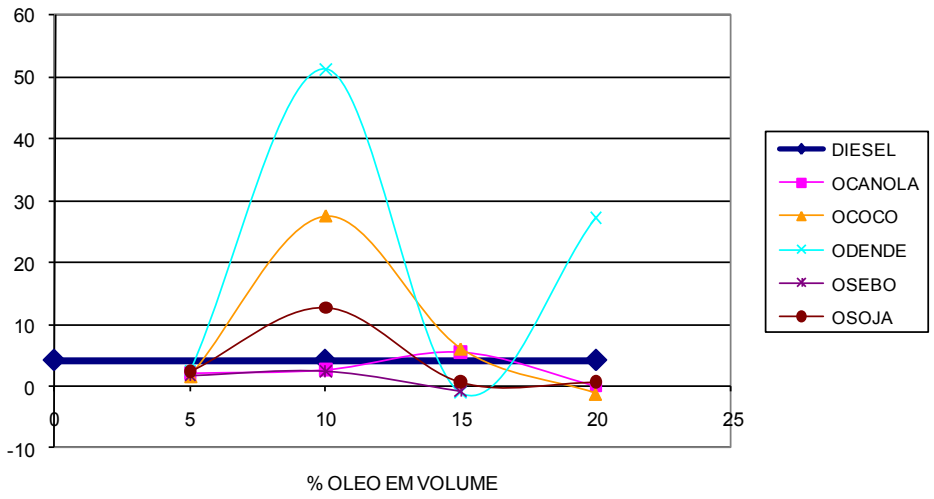

Figura 84- Valores das inclinações das curvas e emissão de SO_2 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

A adição de triglicerídeos no diesel aumenta a produção de SO_2 em misturas menores que 10%. Após esta porcentagem a emissão de SO_2 diminui e apresenta uma tendência a ser nula. A analise unificada da média e a inclinação indicam que para misturas superiores a 15% a emissão de SO_2 apresenta tendência a diminuir e a permanecer constante com a mudança na energia demandada.

- Misturas com biodiesel: na figura 85 pode-se observar a emissão média de SO_2 para misturas com biodiesel. Note-se que a emissão de óxidos de enxofre é predominantemente menor para as misturas do que para o diesel. Além disto pode-se observar que a emissão de SO_2 diminui com o aumento da porcentagem de mistura. A aparição de SO_2 na queima de biodiesel puro pode ser conseqüência do erro experimental que como já se explicou é grande, desvio padrão aproximado de 70%, e da queima de resíduos de combustível diesel e óleo lubrificante que são queimados na câmera.

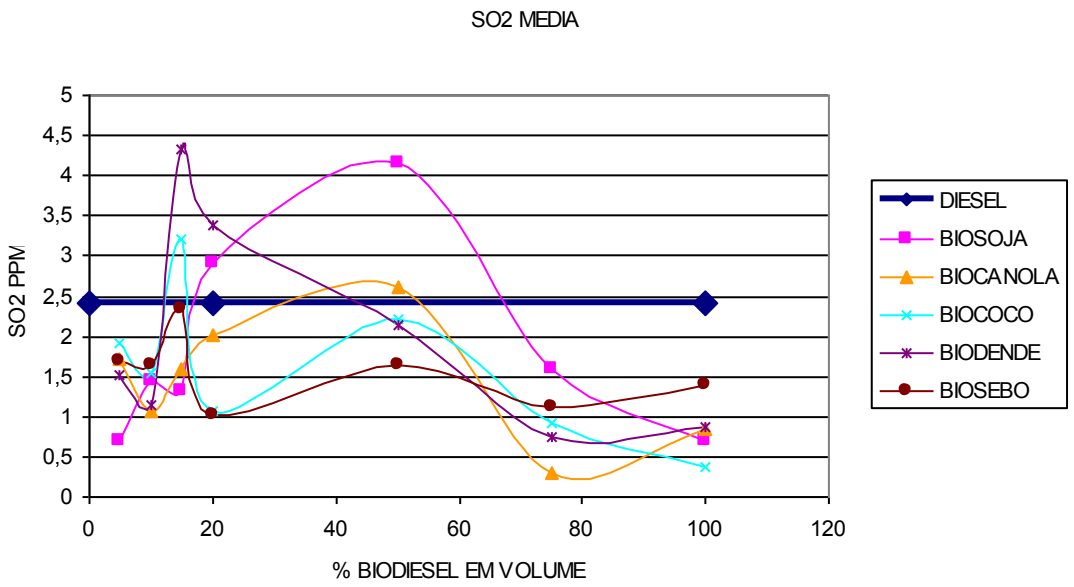

Figura 85- valores médios de emissão de SO_2 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Na figura 86 os valores das inclinações são apresentados. Estes valores são para a maioria das misturas inferiores ao apresentado pelo combustível diesel. Pode-se concluir a que a emissão do combustível diesel não aumenta com a demanda de energia no gerador.

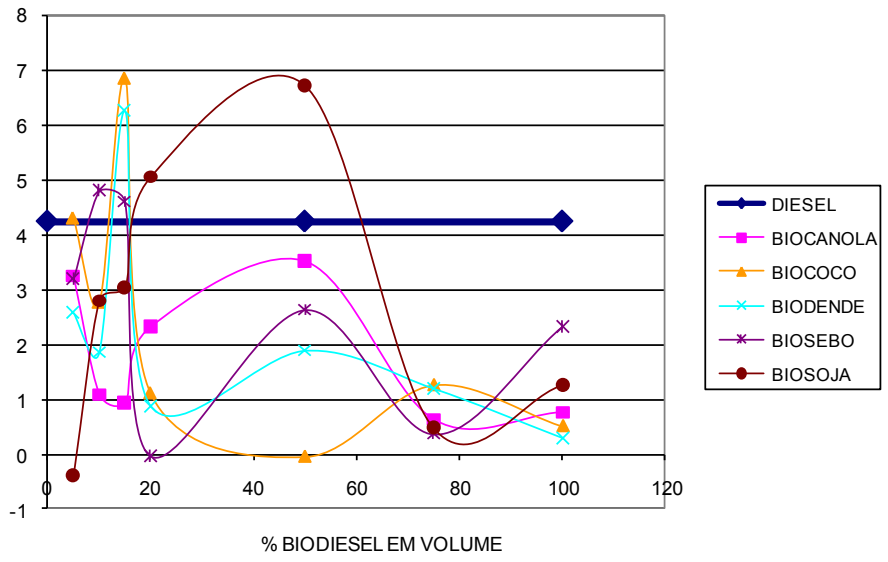

Figura 86- valores das inclinações das curvas de emissão de SO2 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Em conclusão a adição de biodiesel no combustível diesel reduz o teor de enxofre no combustível e em conseqüência a emissão de SO_2. Misturas com concentrações maiores de biodiesel apresentam menores emissões de óxidos de enxofre. A emissão dos óxidos de enxofre para as misturas tem um crescimento menor em função da demanda de energia.

Conclusões: As adições de triglicerídeos e biodieseis diminuem o teor de enxofre no combustível e em conseqüência diminuem a emissão de óxidos de enxofre. Valores médios de emissão acompanhados de valores inferiores de inclinação indicam que a emissão de óxidos de enxofre é só função do teor de enxofre na fração de diesel utilizada. Ainda que o desvio padrão experimental desta medição seja grande, as tendências encontradas correspondem são coerentes com as condições do teste.

6.4.6. Emissão de Ozônio O_3

- Misturas com triglicerídeos: na figura 87 são apresentados os valores médios de emissão de ozônio em função da porcentagem de mistura do combustível. Pode-se observar que os valores de emissão de ozônio são maiores para as misturas com triglicerídeos do que para o diesel. Este aumento na emissão de ozônio é conseqüência do aumento das concentrações de oxigênio e de óxidos de

enxofre na câmara de combustão. Note-se que os maiores níveis de emissão de ozônio acontecem para as misturas de triglicerídeos insaturados.

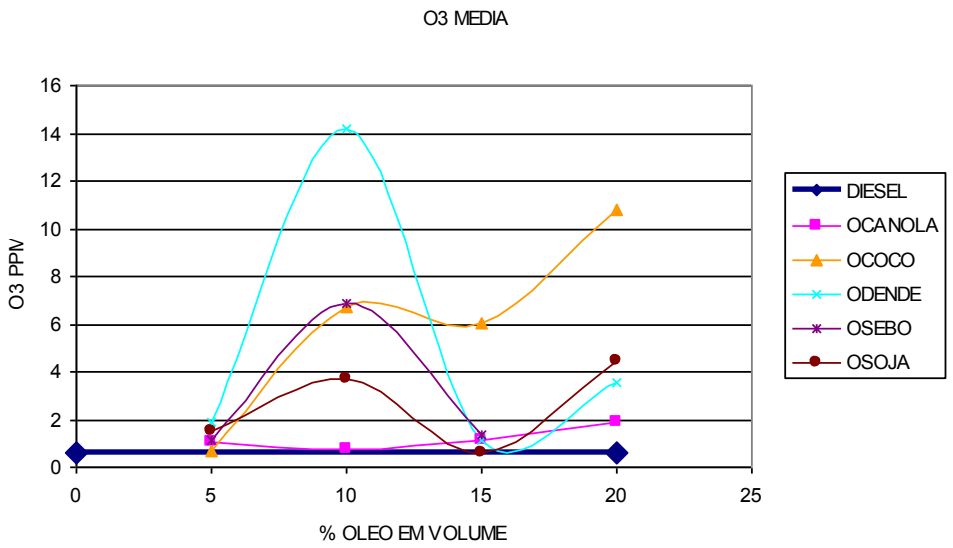

Figura 87- Valor médio de emissão de O_3 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Na figura 88 os valores das inclinações são apresentados. Estas inclinações são maiores para a mistura de 10%. Para as outras proporções de mistura os valores das inclinações são iguais do que para o diesel.

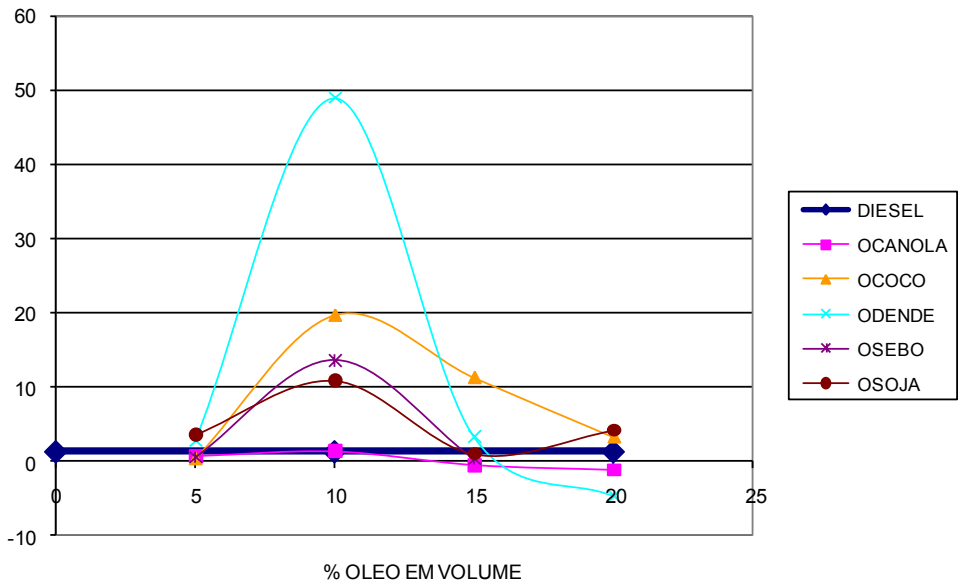

Figura 88- valores das inclinações das curvas de emissão de O_3 Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Pode-se concluir que a adição de triglicerídeos no diesel aumenta a emissão de ozônio, com uma tendência a aumentar com a proporção da mistura

- Misturas com biodiesel: Na figura 89 se apresenta os valores médios de emissão de ozônio para motores alimentados com misturas diesel-biodiesel. Pode-se observar que os níveis de emissão de ozônio são maiores e, ainda que os dados sejam dispersos, existe uma tendência ao aumento destas emissões com o aumento da proporção da mistura. Este fato pode ser conseqüência do aumento da concentração de oxigênio e óxidos de nitrogênio na câmara de combustão Para a utilização de biodiesel puro os níveis de emissão de ozônio diminuem como possível conseqüência da diminuição da temperatura na câmara de combustão. Pode-se observar que para bicombustíveis menos saturados a emissão de ozônio é maior do que para os mais saturados.

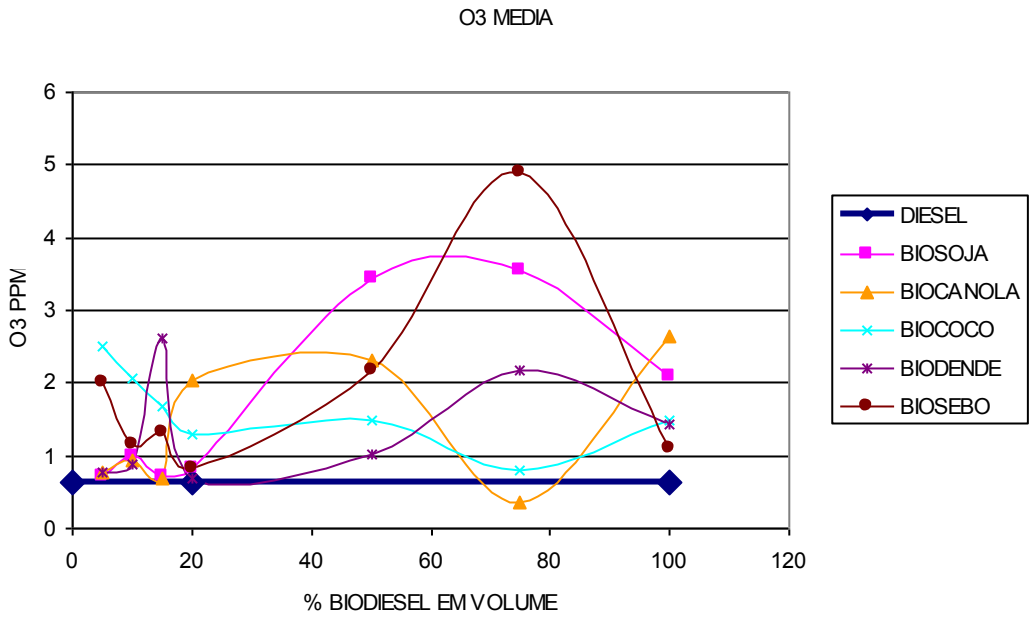

Figura 89- Valor médio de emissão de O_3 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Na figura 90 são apresentados os valores das inclinações. Pode-se observar que combustíveis com adição de biodiesel insaturado apresentam inclinações maiores do que para o diesel, enquanto misturas com biodiesel saturado apresentam valores menores.

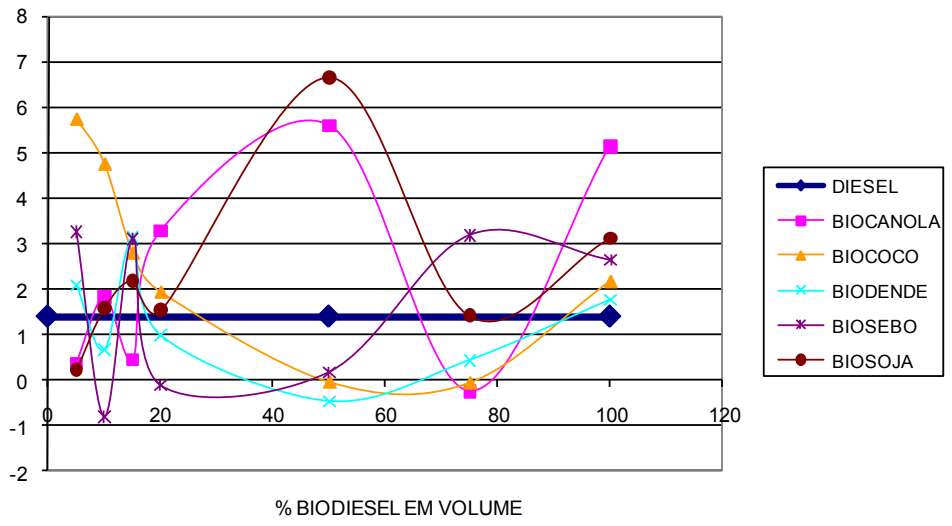

Figura 90- valores das inclinações das curvas de emissão de O_3 Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

A adição de biodiesel no diesel aumenta a emissão de ozônio à atmosfera. Para o uso do biodiesel puro as emissões de ozônio diminuem como conseqüência da diminuição da temperatura na câmara de combustão. Biodiesel proveniente de matérias-primas mais saturadas tem menor influencia na emissão do ozônio do que os menos saturados.

Conclusão: a adição de triglicerídeos ou biodieseis no diesel aumenta a emissão de ozônio, e que esta emissão tem tendência a aumentar com o aumento da mistura até atingir um regime de menor desempenho no qual a temperatura da câmara de combustão diminua. A pesar da pouca precisão da medição, desvio padrão de 70%, o comportamento das medidas é coerente com o acontecido no processo de queima.

6.4.7. Emissão de Formaldeído

- Misturas com triglicerídeos: na figura 91 são apresentados os valores médios de emissão de formaldeído para misturas diesel-triglicerídeo. Pode-se observar que a emissão de formaldeído é maior para as misturas do que para o combustível diesel. Com o aumento do teor de triglicerídeos no combustível a emissão de formaldeído aumenta. Para misturas de 20% a emissão de formaldeído, em média, triplica em relação aos níveis medidos para o diesel. Existe uma aparente relação entre a composição dos triglicerídeos e os níveis de

formaldeído emitidos. Matérias-primas mais saturadas têm maior influencia na produção deste poluente.

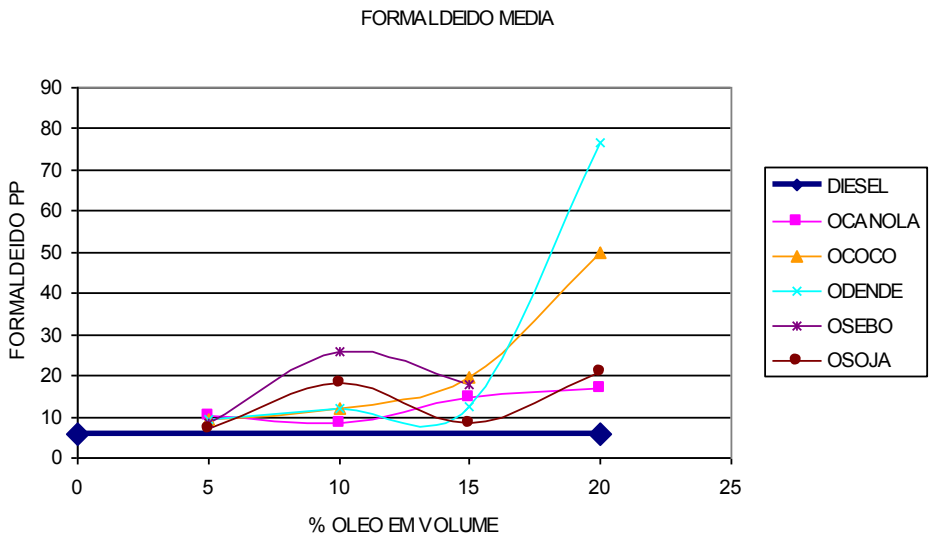

Figura 91- Valor médio de emissão de formaldeído Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Na figura 92 são apresentados os valores das inclinações de emissão de formaldeído em função da potencia. Note-se que os valores das inclinações para as misturas são sempre maiores do que para o diesel. Adição de triglicerídeos mais saturados tem aparentemente maior influencia na emissão do formaldeído em função da potencia demandada.

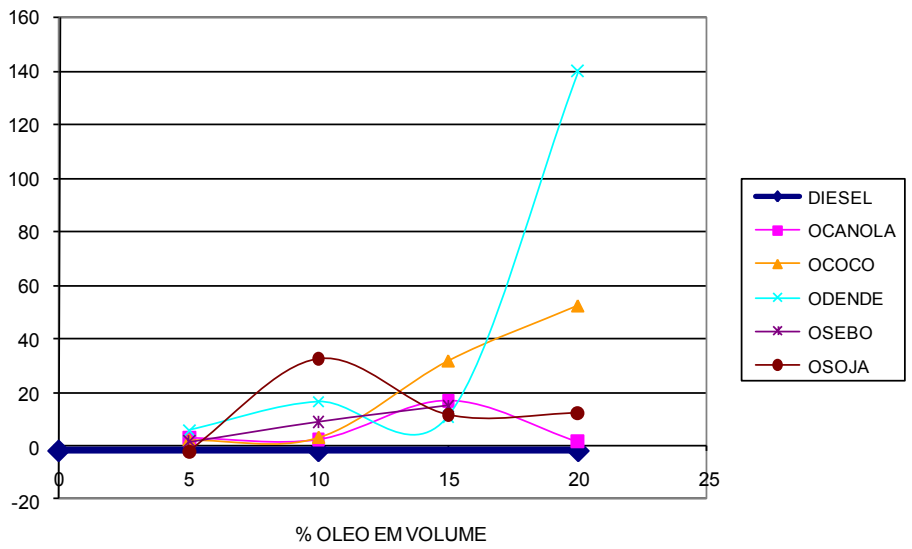

Figura 92- valores das inclinações das curvas de emissão de Formaldeído Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Pode-se concluir que a adição de triglicerídeos aumenta a emissão de formaldeído, triplicando seu nível para misturas de 20% e que esta emissão está relacionada com a saturação dos triglicerídeos.

- Misturas com biodiesel: na figura 93 são apresentados os dados médios de emissão de formaldeído para misturas diesel-biodiesel. Pode-se observar que para baixas proporções de mistura os níveis de emissão de formaldeído flutuam. Isto pode ser conseqüência da já mencionada capacidade oxigenante do biodiesel. Acima de 20% de mistura os níveis de emissão podem-se considerar mais estáveis. Em média os níveis de emissão do formaldeído se triplicam quando as misturas com biodiesel são utilizadas quando comparado com o diesel. Quando biodiesel é utilizado puro a emissão de formaldeído diminui. Este comportamento pode ser explicado pela separação da mistura no processo de queima na câmara de combustão, formando zonas de alta concentração de biodiesel que não consegue se queimar completamente. Ainda que não exista uma clara tendência pode-se inferir que biodiesel com moléculas mais saturadas tem menor tendência a formar formaldeído na sua queima.

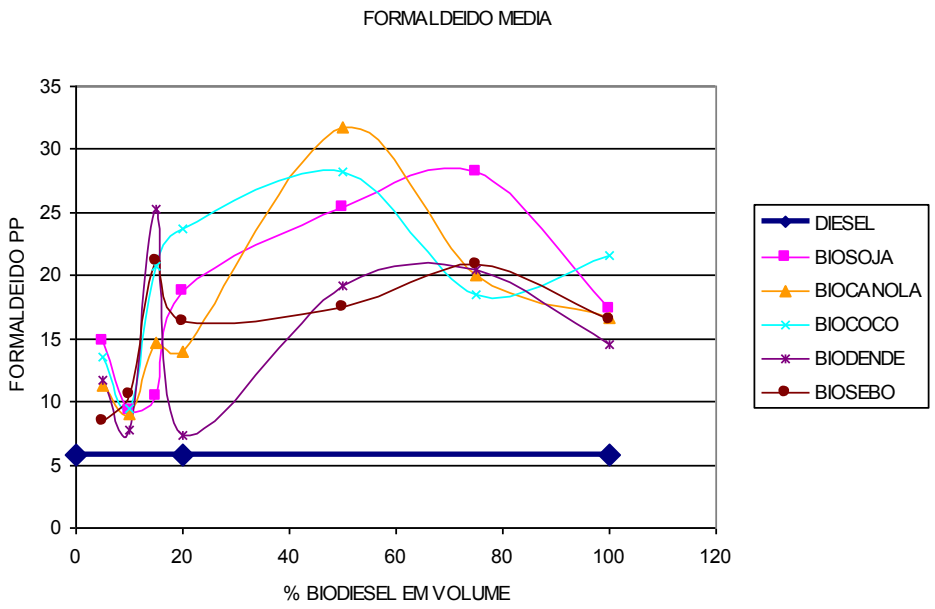

Figura 93- valor médio de emissão de formaldeído Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Na figura 94 são apresentadas as inclinações da emissão do formaldeído nas misturas com biodiesel. As inclinações são maiores para as misturas do que para o diesel. Em quanto para o diesel a inclinação é negativa para as misturas este valor é positivo e em proporção muito maior do que para o diesel. Este fato indica que para maiores demanda de potencias, onde a concentração de combustível aumenta na câmara de combustão, os níveis de emissão de formaldeído aumentam.

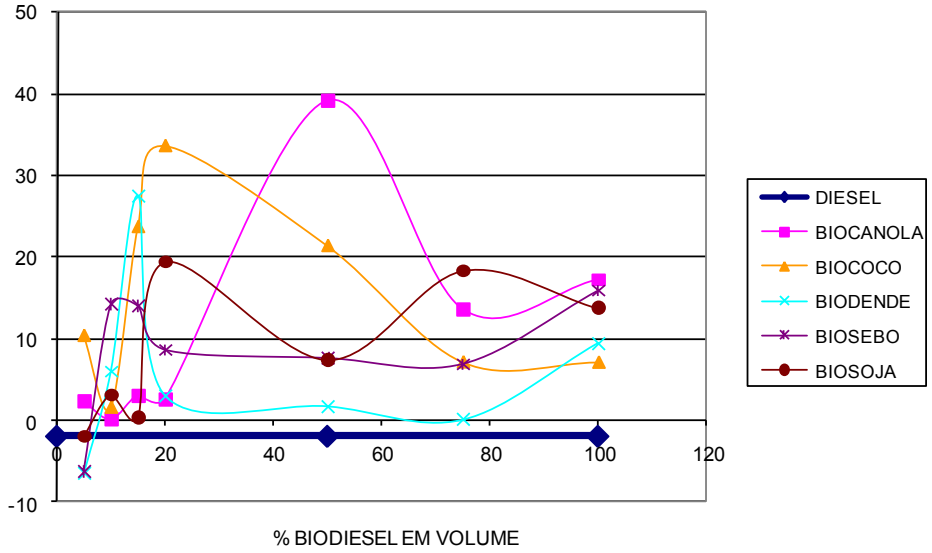

Figura 94- Valores das inclinações das curvas de emissão de formaldeído Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Pode-se concluir que a adição de biodiesel ao diesel aumenta a produção de formaldeído, triplicando seu nível em media. O aumento da concentração de biodiesel na câmara de combustão é a causa da maior formação de formaldeído no processo de queima. Biodiesel proveniente de matérias mais saturadas tem menor tendência a gerar formaldeído na reação de combustão.

Conclusões: adições de triglicerídeos e biodieseis aumentam a emissão de formaldeído nas emissões do motor. Para os triglicerídeos a emissão de formaldeído se triplica para mistura de 20%, sendo maior para os triglicerídeos saturados. Para misturas com biodiesel os níveis de emissão de formaldeído se triplicam, em média. Ao realizar uma analise comparativa das curvas de medias de emissão de formaldeído para misturas com triglicerídeos e biodieseis se pode concluir que os níveis de emissão são maiores para as misturas com triglicerídeo.

Para misturas diesel-triglicerídeos as emissões de formaldeído são maiores em compostos saturados, isto é conseqüência da formação de zonas de alta concentração de triglicerídeos na câmara de combustão, causada pelos maiores valores de viscosidade cinemática do combustível. Uma maior viscosidade cinemática dificulta a pulverização e difusão do combustível na câmara e potencializa a formação de zonas de alta concentração de hidrocarbonetos.

Para as misturas com biodieseis as maiores emissões de formaldeído acontecem quando combustíveis insaturados são utilizados. O combustível insaturado tem menores números de cetano o que significa uma menor rapidez na explosão. Maiores concentrações de biodiesel insaturado aumentam a emissão de formaldeído, fato que é comprovado ao analisar os valores das inclinações, das quais se concluiu uma maior emissão de formaldeído a maiores potencia, o seja maior concentração de biodiesel na câmara.

6.4.8. Emissão de Acetaldeído

- Misturas com triglicerídeos: na figura 95 podem-se observar os valores médios da emissão de acetaldeído para estas misturas. As emissões de acetaldeído são maiores para as misturas do que para o diesel, e aumentam com a proporção da mistura, atingindo um valor médio dez vezes maior para misturas de 20%. Pode-se observar que a emissão de acetaldeído esta relacionada saturação dos triglicerídeos, sendo maior para misturas com triglicerídeos saturados.

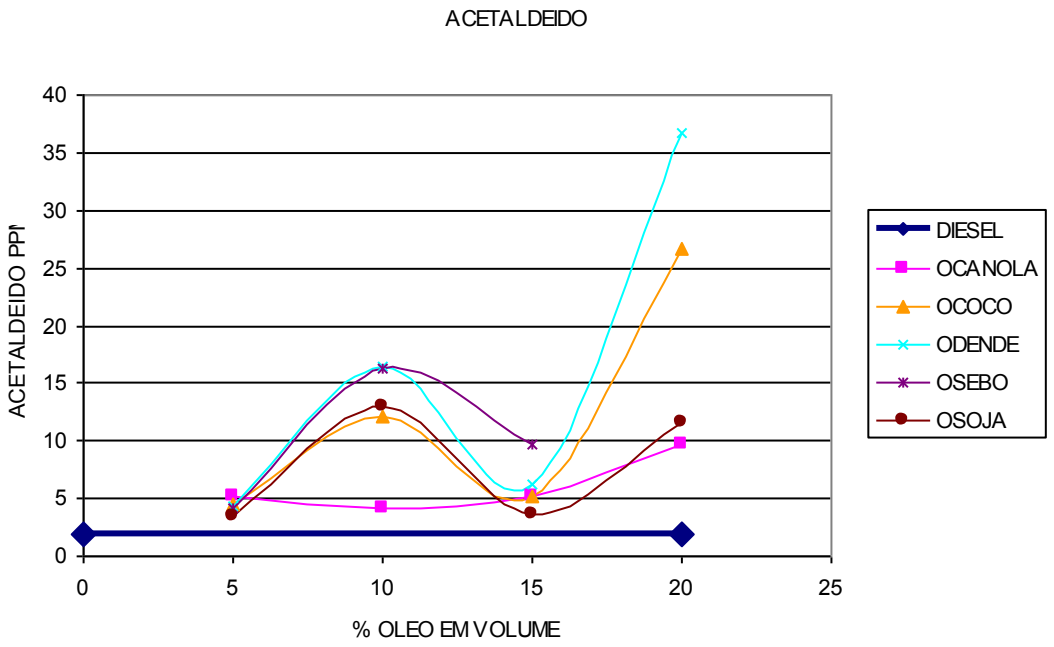

Figura 95- Valor médio de emissão de acetaldeído Vs. Porcentagem de misturas com triglicerídeos.

Na figura 96 os valores das inclinações são apresentados. Pode-se observar que as inclinações são maiores para as misturas do que para o diesel, e que esta aumentam a com o aumento da proporção da mistura. Se pode observar que misturas com óleos mais saturados tem maiores inclinações que aquelas com óleos menos saturados.

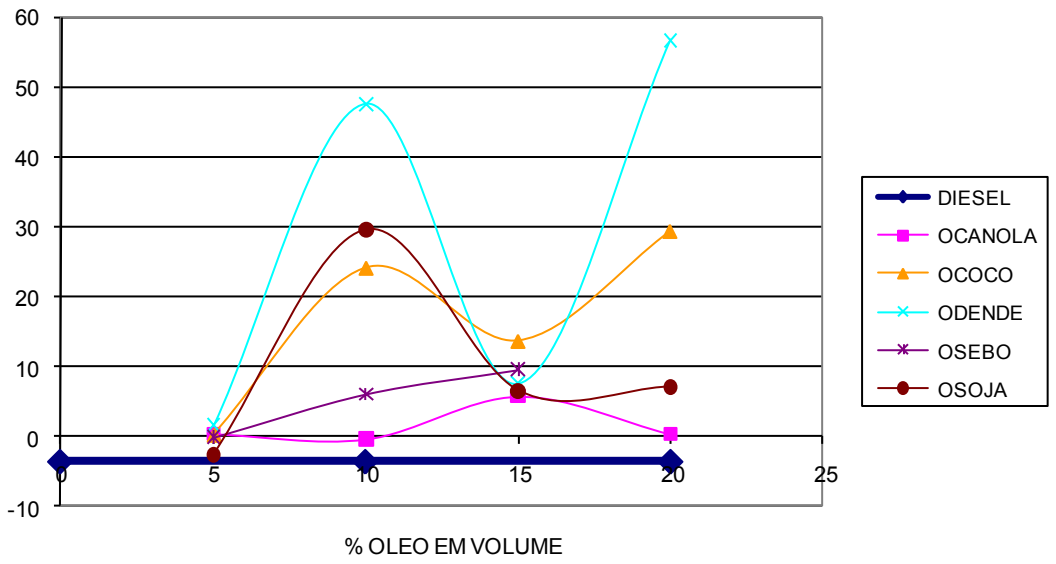

Figura 96- Valores das inclinações das curvas de emissão de Acetaldeído Vs. Porcentagem de mistura com triglicerídeos.

Conclui-se que a adição de triglicerídeos ao diesel aumenta drasticamente a produção de acetaldeído, aumentando os níveis de emissão em dez vezes em média. Para maiores níveis de mistura e maiores demandas de energia a emissão de acetaldeído aumenta. Este fato indica que as emissões de acetaldeído estão diretamente relacionadas com a concentração dos triglicerídeos na câmara de combustão. Triglicerídeos mais saturados produzem maiores quantidades de acetaldeído nos gases de exaustão.

- Misturas com biodiesel: na figura 97, os níveis médios de acetaldeído são apresentados. Observa-se que os níveis de emissão deste poluente são maiores para as misturas do que para o diesel, apresentando uma tendência a aumentar com o aumento da proporção de mistura. Os níveis de emissão de acetaldeído atingem níveis seis vezes maiores do que os medidos para o diesel, em média para as misturas de 50% e 75%. Quando biodiesel puro é utilizado os níveis de emissão de acetaldeído são 4,5 vezes maiores do que para o diesel. Uma flutuação na emissão deste composto é observada para proporções menores que 20% da mistura. Esta flutuação é efeito da capacidade oxigenante do éster. Pode-se observar que compostos menos saturados têm maiores efeitos na emissão de acetaldeído.

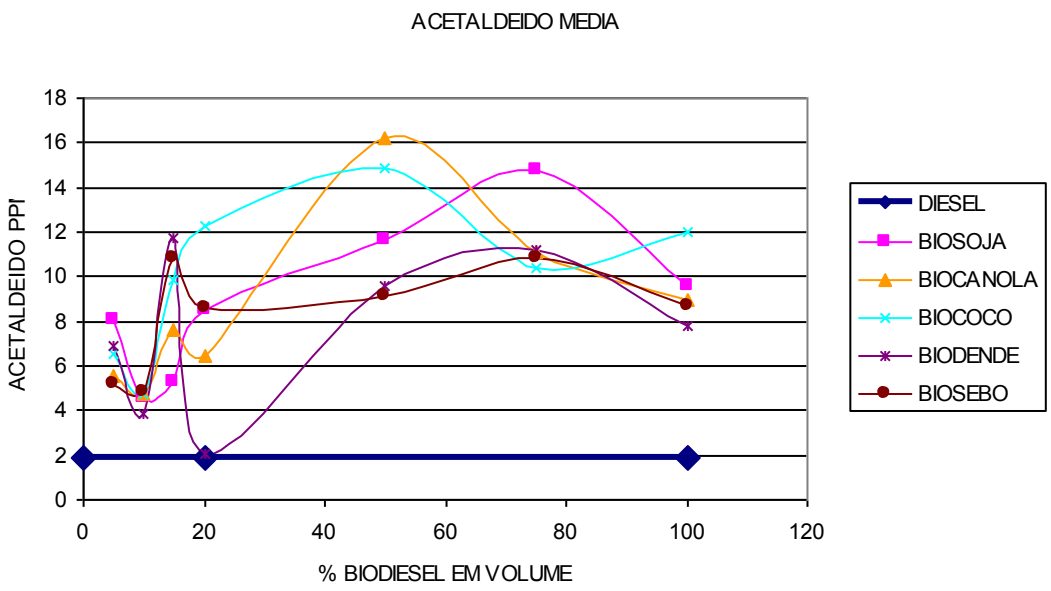

Figura 97- Valor médio de emissão de Acetaldeído Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Na figura 98, os valores das inclinações são apresentados e pode-se observar que estas são maiores para as misturas do que para o diesel. O valor das inclinações aumenta com o aumento da proporção de mistura, apresentando um comportamento similar ao estudado para o formaldeído.

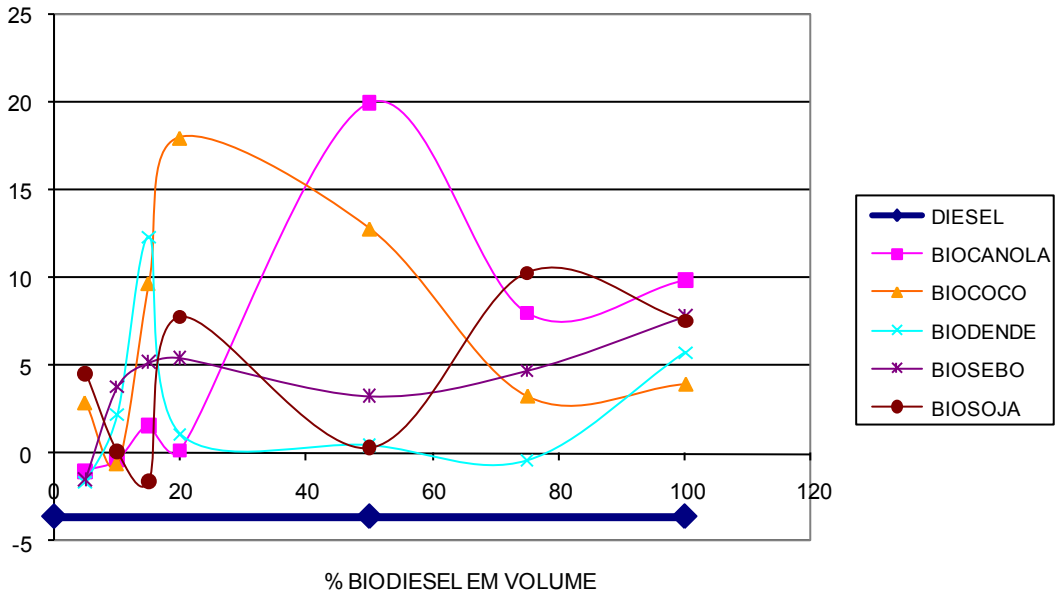

Figura 98- Valores das inclinações das curvas de emissão de acetaldeído Vs. Porcentagem de mistura com biodiesel.

Pode-se concluir que a adição de biodiesel no diesel aumenta a emissão de acetaldeído em seis vezes, em média. A emissão deste composto aumenta com a proporção da mistura e a demanda de energia. Isto indica que a formação de acetaldeído esta relacionada com a concentração de ésteres na câmara de combustão.

Conclusões: a adição de triglicerídeos ou biodieseis ao diesel aumentam a emissão de acetaldeído. Adição de triglicerídeos aumentam os níveis de emissão em dez vezes, em quanto a adição de biodiesel aumenta estes níveis em seis vezes. O aumento da concentração de triglicerídeos ou biodieseis nas misturas aumenta os níveis de emissão de acetaldeído. As emissões de acetaldeído são maiores para triglicerídeos saturados e para biodieseis não saturados. A explicação a esta situação é a mesma dada para a emissão de formaldeído.

6.5. Comparação para condições de funcionamento para misturas em proporção de 15%

Para comparar o desempenho e emissões do motor gerador utilizando misturas Diesel-Triglicerídeo e Diesel-Biodiesel em proporção de 15% se utilizam os dados de valor médio para cada uma das variáveis dependentes medidas. Na figura 99, os valores de CEC são apresentados. Pode-se observar que as misturas do sebo bovino e seu biodiesel apresentam um comportamento diferente ao apresentado pelas outras misturas. Este fato pode ser conseqüência de dois fatores que afetam diretamente esta matéria-prima: 1. O sebo bovino é de difícil diluição no diesel e a porcentagens superiores a 10% a separação de fases e decantação de sebo é notória; 2. O biodiesel de sebo foi processado com álcool etílico, assim que as moléculas destes ésteres são maiores. O desempenho do motor é melhor para misturas realizadas com biodiesel do que para misturas com triglicerídeos. Ao comparar os indicadores de desempenho, sem incluir o sebo na analises, se conclui que em media a adição de biodiesel em proporção de 15% não afeta o desempenho do motor, em quanto para a adição dos triglicerídeos o aumento do CEC é de 3% em média, quando comparado com o diesel.

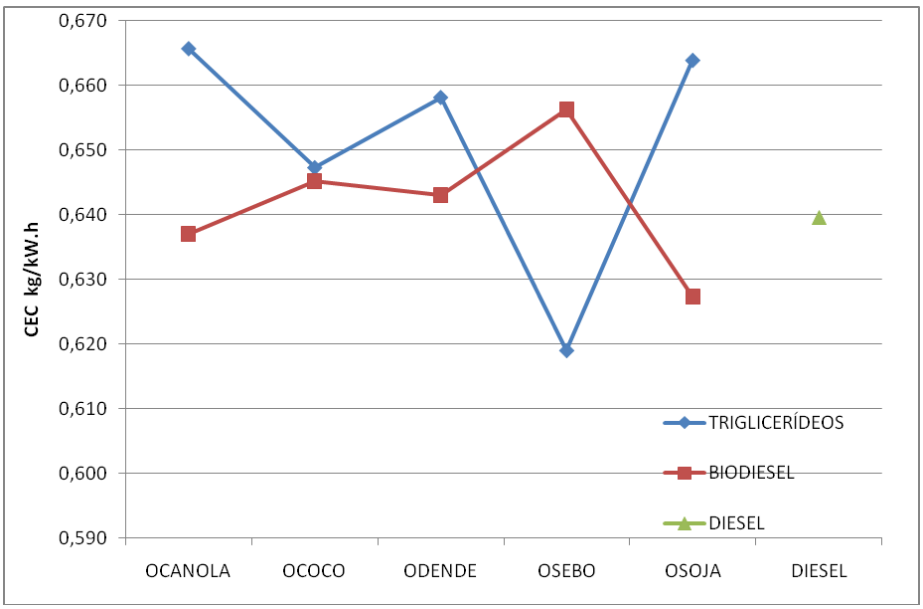

Figura 99- comportamento do CEC para misturas em porcentagem de 15% com triglicerídeos e biodieseis.

A seguir é apresentada a figura 100, que contem as curvas comparativas para as concentrações de poluentes nos gases de exaustão. Os valores de concentração são apresentados em função do CEC. Linhas de regressão linear são adicionadas e assim as

tendências podem ser comparadas. Paras as figuras podem-se fazer as seguintes observações relacionadas com as emissões de NO, NO2, CO e CO2:

- Os níveis de emissão são maiores do que para o diesel;
- Os níveis de emissão podem se considerar iguais para as misturas com os dois tipos de moléculas, ésteres e triglicerídeos;
- Ignorando os valores obtidos para as misturas com sebo bovino e biodiesel de soja se pode afirmar que os níveis de emissão são independentes da matéria prima.

Já para as emissões de formaldeído e acetaldeído pode-se observar:

- As emissões destes contaminantes são maiores para as misturas aditivadas do que para o diesel.
- Misturas que contem biodieseis apresentam um nível superior de concentração destes poluentes. Quando comparado com o diesel os níveis de emissão são em média 3,5 vezes maiores para o formaldeído e 4,5 vezes maiores para o acetaldeído.
- Misturas que contem triglicerídeos emitem em media três vezes mais formaldeído e acetaldeído.
- Os níveis de emissão destes poluentes descem com o aumento do CEC. Comparando esta tendência com os valores de CEC para cada matéria prima pode-se evidenciar uma relação entre a saturação dos compostos e a emissão de aldeídos. Matérias-primas mais saturadas apresentam maiores níveis de emissão de aldeídos.

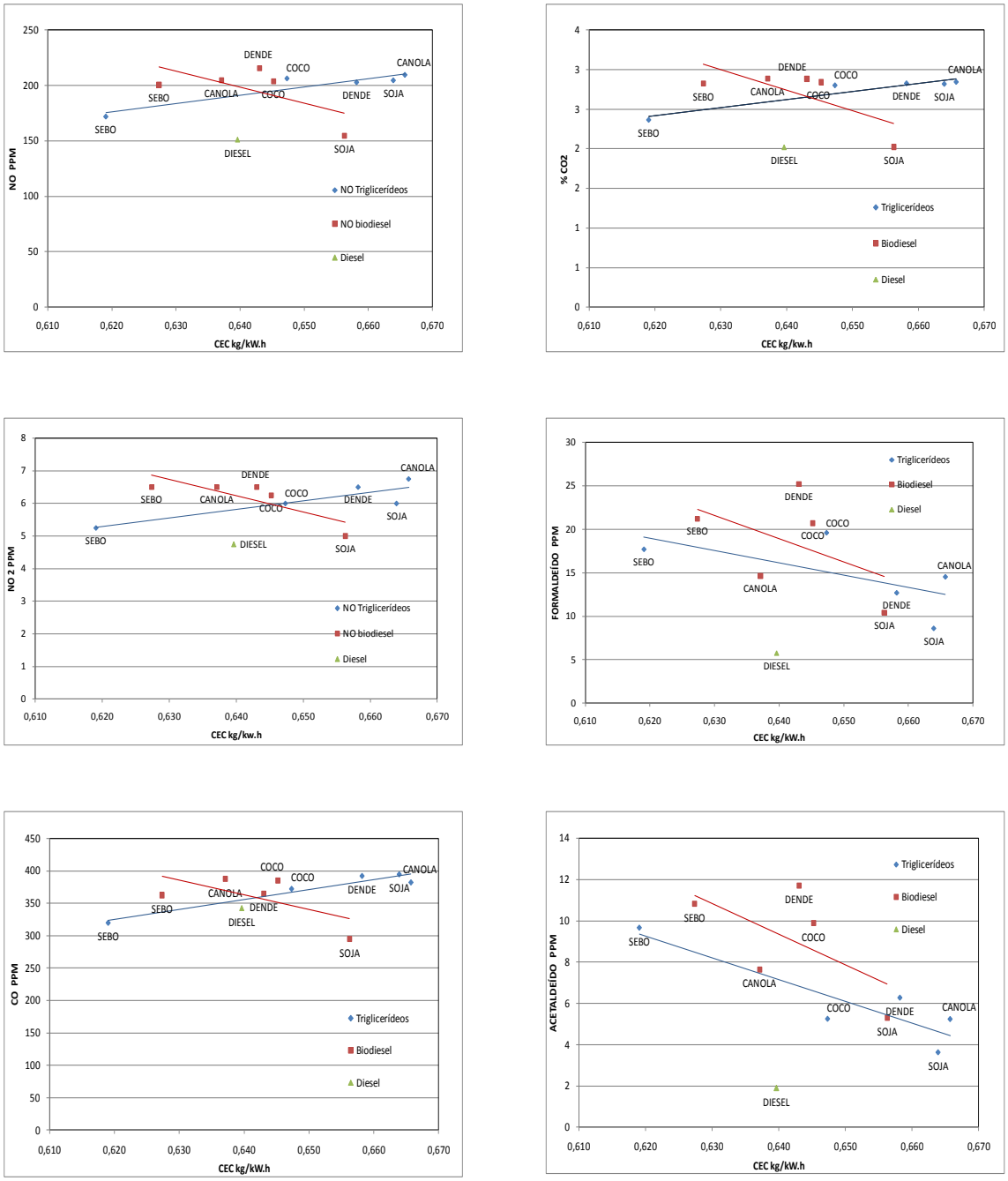

Figura 100- Valores médios de emissão de diferentes gases poluentes Vs. CEC

Para realizar uma analise mais sistemática da influencia da composição dos biocombustíveis no desempenho do motor e na emissão de poluentes se realizo um analisis de correlação linear. Neste analises são comparados a matriz de composição dos bicombustíveis com uma matriz de indicadores de desempenho e emissões. A seguir se apresenta a operação matricial:

$$[C].[A] = [RE] \qquad (15)$$

[C]: matriz de composição dos óleos

[A]: Coeficientes de correlação

[RE]: resultados experimentais de poluentes e desempenho de motor

Solucionando para encontrar a matriz [A]:

$$[A]=[PSEUDOINVERSA[C]].[RE] \qquad (16)$$

Na matriz obtida cada uma das fileiras esta relacionada à concentração de ácidos graxos na matéria-prima e cada colunas com uma variável dependente analisada.

A matriz [A] para analise do comportamento com as misturas de triglicerídeos e biodieseis se apresentam na tabela 41 e na tabela 42 respectivamente.

Tabela 41- Constantes de correlação linear Composição Vs. Variáveis dependentes. Testes realizados com mistura diesel triglicerídeo a 15%.

	NO	CO	CO2	NO2	SO2	O3	Formal	Acet	CEC
12:00	236	413	3,17	6,86	12,20	8,56	23,9	4,4	0,71
14:00	176	311	2,38	4,99	7,91	6,20	20,5	5,9	0,57
16:00	177	383	2,59	5,65	-2,32	0,65	5,9	5,7	0,58
16:01	1	2	0,01	0,05	0,16	0,02	0,0	-0,1	0,00
18:00	63	103	0,86	0,51	-4,25	1,25	28,3	20,7	0,50
18:01	244	431	3,29	8,32	7,29	1,59	20,1	6,5	0,76
18:02	218	431	3,02	6,01	2,03	0,30	4,6	1,6	0,71
18:03	28	43	0,36	0,86	1,56	0,33	3,3	0,8	0,09

Tabela 42- Constantes de correlação linear Composição Vs. Variáveis dependentes. Testes realizados com mistura Diesel-Biodiesel a 15%.

	NO	CO	CO2	NO2	SO2	O3	Formal	Acet	CEC
12:00	235	463	3,36	7,28	3,02	1,37	22	11	0,74
14:00	174	337	2,47	5,36	2,50	1,21	17	8	0,54
16:00	209	292	2,53	5,82	7,91	5,26	38	16	0,62
16:01	1	4	0,02	0,05	-0,05	-0,04	0	0	0,00
18:00	29	48	0,37	0,87	0,66	0,41	4	2	0,10
18:01	269	511	3,92	8,52	1,87	0,66	19	10	0,72
18:02	123	256	1,51	4,23	0,06	-0,04	4	2	0,72
18:03	20	55	0,35	0,77	-0,76	-0,60	-2	-1	0,07

As seguintes conclusões são obtidas ao realizar uma analises das constates de correlação da matriz avaliada para os triglicerídeos:

- Só uma matéria-prima, o coco, apresenta na sua composição ácidos graxos 12:00, em conseqüência as constantes relacionadas a esta são grandes para todas as variáveis dependentes estudadas.
- Os ácidos graxos 18:01 e 18:02 são os que têm maior influencia na emissão de NO, CO, CO2, e NO2.
- A presencia de acido graxo 18:01 aumenta a emissão de ozônio.
- As emissões de formaldeído e acetaldeído aumentam com a concentração de ácidos graxos 18:00.
- O indicador de desempenho CEC aumenta com a presencia de ácidos graxos 18:01 e 18:02 nos triglicerídeos.

Para as misturas com biodiesel as conclusões são as seguintes:

- A presencia de ácidos graxos 18:01 na matéria–prima tem maior influencia no aumento das emissões de NO, CO, CO2 e NO2.
- Os níveis de ozônio aumentam com a concentração de 16:00 na matéria-prima. Pode-se observar que as constantes relacionadas a ácidos graxos insaturados são negativas.
- As emissões de formaldeído são maiores para matérias primas com presencia de 12.00, 16:00 e 18:01. Note-se que a constante relacionada ao acido graxo 18:03

é negativa. Assim pode-se dizer que ácidos graxos mais saturados têm maior influencia no aumento das emissões destes poluentes.

- O CEC aumenta com a presencia de ácidos graxos 18:01, 18:02 e 12:00 na matéria prima. Assim o desempenho é inferior quando moléculas menores ou insaturadas estão presentes no biodiesel.

6.6. Analise do desempenho do motor e os poluentes utilizando biodieseis 100%

Para avaliar a influencia da composição do biodiesel no funcionamento do motor foram realizados testes utilizando biodiesel puro. Os valores médios de desempenho e emissões para as diferentes demandas de energia foram comparadas e os dados obtidos são apresentados a seguir.

Na figura 101 são apresentados os valores de médios de CEC. Pode-se observar:

- Os valores deste indicador são maiores para os biodieseis do que para o combustível diesel.
- Em media o CEC é 12,5% maior para o biodiesel quando comparado com o diesel.
- Para os biodieseis testados o valor de CEC medido apresenta a mesma tendência encontrada para o poder calorífico superior.
- O biodiesel etílico de sebo apresenta um valor de CEC inferior ao apresentado pelos outros biodieseis, com um valor 9% maior ao obtido com o combustível diesel.

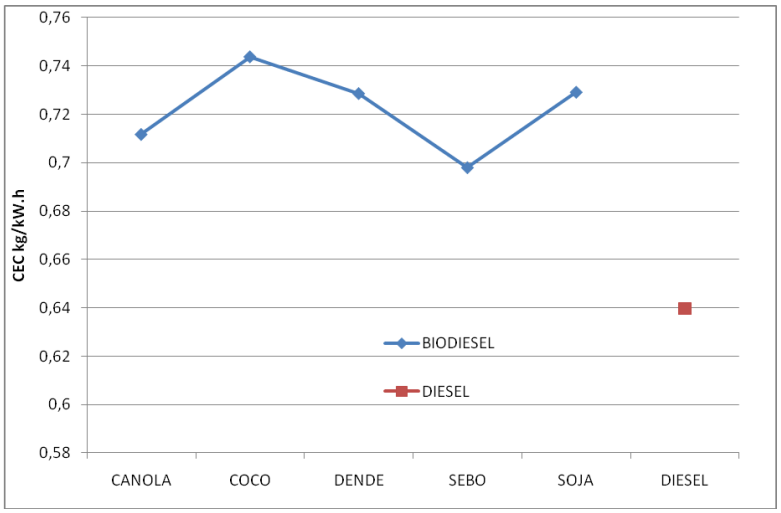

Figura 101- valores do CEC para testes realizados com biodiesel 100%.

Nas figuras 102 são apresentados os valores médios de emissão para os testes realizados com biodiesel puro. Neles pode-se observar:

- Os níveis de emissão de NO são inferiores para o biodiesel de sebo em 7%. Para a soja e o dendê os níveis de emissão são maiores em 26%. Já para o biodiesel de coco e canola os valores de emissão de NO se encontram no mesmo nível.
- Os níveis de emissão de NO2 para os biodieseis de sebo, coco e canola são aproximadamente iguais do que para o combustível diesel. Para a soja e o dendê as emissões deste poluente são maiores num 20%.
- As emissões de CO para todos os tipos de biodiesel são inferiores do que para o diesel numa porcentagem de 27% em média.
- Os níveis de emissão de CO2 são maiores para o biodiesel do que para o diesel em porcentagem de 30%.
- As emissões de formaldeído e acetaldeído são maiores para o biodiesel do que para o diesel, apresentando valores 3 e 4,5 vezes maiores respectivamente, em média.
- Existe uma aparente correlação entre os níveis de emissão e o CEC. Pode-se observar que o nível de emissão de poluentes cresce com o aumento do CEC.

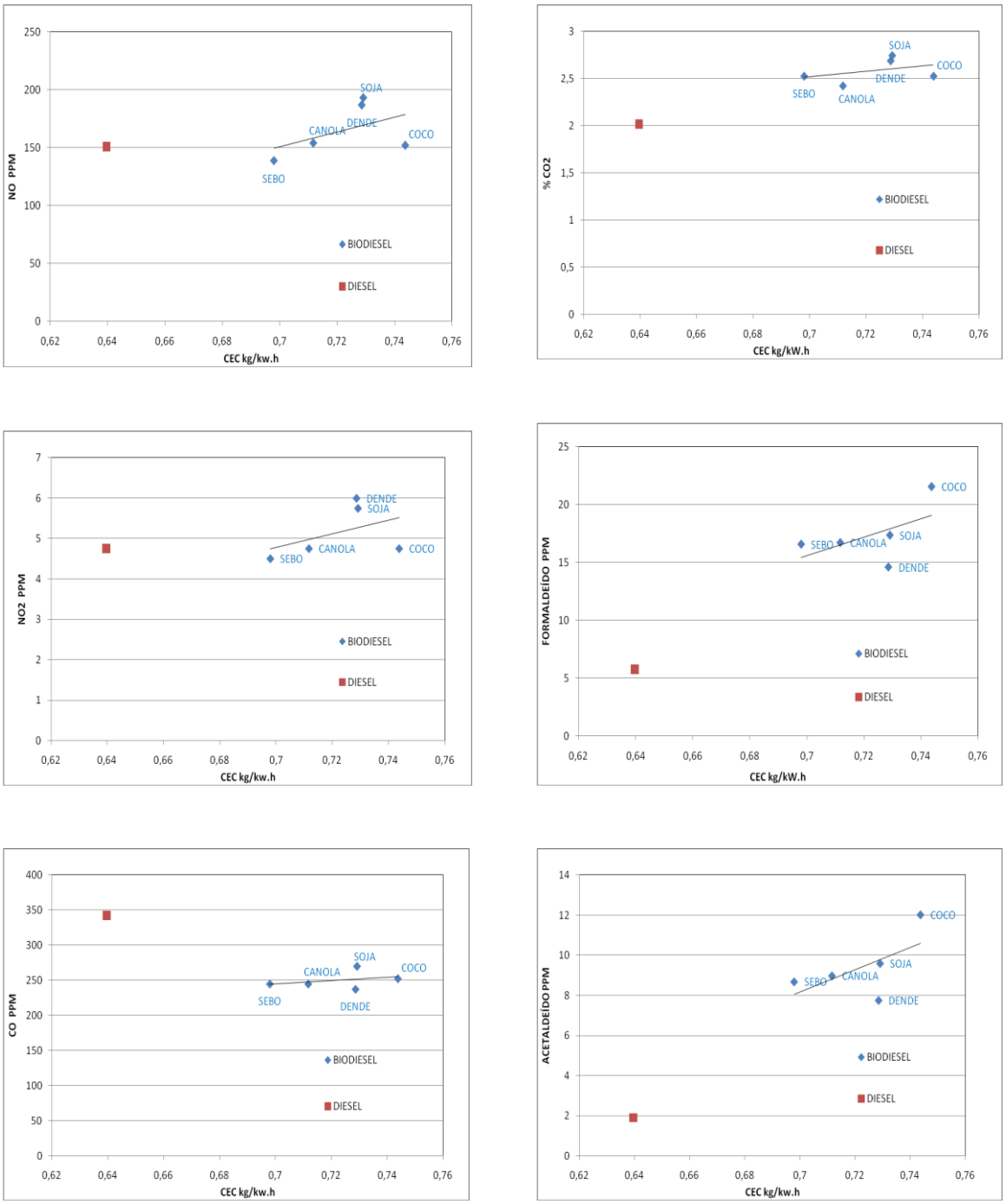

Figura 102- Valores médios de emissão de poluentes para testes realizados com biodiesel 100%

Para realizar uma analise mais detalhada se avalia a matriz de correlação entre as variáveis dependentes e a composição das matérias primas. Da análise foram excluídos os dados relacionados com o biodiesel de sebo, por ter recebido este um processo de transesterificação com álcool etílico. As constantes de correlação são apresentadas na tabela 43.

Tabela 43- Constantes de correlação linear Composição Vs. Variavies dependentes. Testes realizados com biodiesel 100%.

	NO	CO	CO2	NO2	SO2	O3	Formal.	Acet.	CEC
12:00	153	291	2,76	4,73	0,28	1,91	27,1	15,2	0,851
14:00	117	212	2,06	3,63	0,23	1,30	19,4	10,9	0,625
16:00	231	217	2,97	7,65	0,84	-0,49	10,5	5,5	0,711
16:01	0	1	0,01	-0,01	0,00	0,05	0,2	0,1	0,004
18:00	29	36	0,41	0,93	0,11	0,16	2,2	1,2	0,108
18:01	150	266	2,56	4,73	1,06	3,49	18,9	10,0	0,808
18:02	226	315	3,11	6,47	0,61	2,35	20,2	11,4	0,795
18:03	6	32	0,19	0,10	0,07	0,73	2,9	1,6	0,080

Destas constantes pode-se concluir:

- Matérias primas com maiores concentrações de ácidos graxos 16:00 e 18:02 apresentam maiores emissões de NO.
- A presença de ácidos graxos 12:00, 18:01 e 18:02 na matéria prima têm maior influência no aumento das emissões de CO, CO2, NO2, O3, Formaldeído e Acetaldeído.
- Excluindo da analises os valores obtidos para a as constantes de correlação com os ácidos graxos 12:00, pode-se concluir que presencia de ácidos graxos insaturados aumentam os níveis das emissões.
- De igual maneira as constantes relacionadas com ácidos graxos 12:00, 18:01 e 18:02 tem maior influencia no aumento do CEC.

CAPITULO VII

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste documento foram apresentados a metodologia experimental utilizada e os dados obtidos ao realizar probas que visavam avaliar o efeito do uso de biocombustíveis como aditivos ou substitutos do combustível diesel. Os dados foram analisados e permitiram avaliar a influencia da porcentagem de mistura e o efeito da composição da matéria prima no desempenho do motor e na emissão de poluentes. Conclusões específicas a cada aspecto analisado foram apresentadas nos capítulos V e VII. A seguir serão apresentadas as conclusões de caráter geral e recomendações para o melhoramento na realização dos testes e o desenvolvimento deste tipo de pesquisa.

- O processo de transesterificação de triglicerídeos refinados permite obter maiores rendimentos de conversão, com níveis acima de 90% com tempos de processo de 3 horas. Triglicerídeos em natura precisam de métodos mais complexos e maiores tempos de processo, apresentado porcentagens de conversão até de 80%.
- A produção de biodiesel de triglicerídeos in natura utilizando álcool etílico pode ser realizada utilizando um processo de esterificação com catálise acida seguida de uma transesterificação com catálise básica. Este processo permite obter uma porcentagem de conversão de 74% num tempo de 3 horas. Esta metodologia reduz o tempo de processo quando comparado com um processo simples de catálise acida, que pode tardar até 24 horas.
- O ponto de nevoa e ponto de fluidez dos triglicerídeos e dos biodieseis são função da sua composição expressada em ácidos graxos. A presença de ácidos graxos saturados aumenta o valor destas propriedades, enquanto o teor de ácidos graxos insaturados as diminui.
- Em quanto para triglicerídeos a viscosidade esta relacionada com a composição em ácidos graxos, no biodiesel a viscosidade esta principalmente relacionada com o comprimento de a cadeia de hidrocarbonetos.
- O ponto de fulgor de misturas diesel-biocombustível está relacionado com o ponto e fulgor de cada componente e as proporções de mistura.

- Triglicerídeos e ésteres podem ser adicionados ao combustível diesel para ser queimados em motores de combustão. Estes compostos têm uma capacidade oxigenante que é útil para melhorar o desempenho do motor, mas que esta capacidade só traz uma vantagem quando a proporção da mistura está entre 5% e 10% para os triglicerídeos e 15% para o biodiesel. Os ganhos obtidos na diminuição do CEC utilizando os aditivos oxigenantes atingem uns 3%. Utilizar proporções maiores de mistura gera aumentos no CEC de até 9% em media quando biodiesel puro é utilizado, e 3% quando misturas com 20% de triglicerídeos são usadas.
- A emissão de NO aumenta com a adição de componentes oxigenados. A adição de triglicerídeos tem maior efeito sobre a emissão de NO, atingindo níveis de aumento de até 50%. A adição de biodiesel no diesel aumenta a emissão de NO em uma media de 25%; O limite do efeito oxigenante destes biocombustíveis é observável nas curvas das inclinações. Este limite encontra-se entre 5 e 10% para os triglicerídeos e 15% e 20% para o biodiesel.
- Existe uma relação entre a saturação das moléculas presentes no biodiesel e a produção de NO. Compostos mais saturados emitem uma menor quantidade de NO.
- A adição de triglicerídeos e biodieseis no óleo diesel aumenta a produção de NO2. O aumento da emissão de NO2 é maior quando se adicionam triglicerídeos na faixa de 5% até 20%, quando comparada com a emissão das misturas com biodiesel na mesma porcentagem. As misturas com triglicerídeos emitem em media 25% mais NO2 do que o diesel. Misturas com biodiesel emitem em media 25% mais NO2 do que é emitido nos testes com combustível diesel, para misturas de zero até cem por cento. Misturas realizadas com biodiesel menos saturado apresentam uma tendência a uma maior emissão de NO2.
- Em quanto adicionar triglicerídeos só diminui a emissão de CO para misturas de até 10% para as misturas com biodiesel a diminuição das emissões do CO aumenta com o aumento da mistura, atingindo uma porcentagem média de 25% quando biodiesel puro é utilizado. A adição de biodiesel produzido a partir de matéria primas saturada tem maior efeito na diminuição da emissão de CO. O efeito oxigenante do combustível se observa na diminuição das porcentagens de emissão de CO e em formas diferentes no comportamento das inclinações. Os

valores de inclinações maiores encontrados para misturas com triglicerídeos indicam uma melhor resposta quando a temperatura do motor aumenta. Valores menores das inclinações para as misturas com biodiesel indicam que o efeito oxigenante é liberado pela adição do biocombustível e que a temperatura na câmara tem um menor efeito sobre ele.

- A adição de triglicerídeos e biodiesel no diesel aumenta a emissão de CO2 um 37% em média. Não existe correlação aparente entre os níveis de emissão de CO2 e a composição dos aditivos utilizados. A emissão de CO2 aumenta com o aumento da potencia demandada de forma mais rápida para as misturas do que para o diesel.
- As adições de triglicerídeos e biodieseis diminuem o teor de enxofre no combustível e em conseqüência diminuem a emissão de óxidos de enxofre. Valores médios de emissão acompanhados de valores inferiores de inclinação indicam que a emissão de óxidos de enxofre é só função do teor de enxofre na fração de diesel utilizada. A pesar do grande desvio padrão experimental desta medição, as tendências encontradas são coerentes com as condições do teste.
- A adição de triglicerídeos ou biodieseis no diesel aumenta a emissão de ozônio, e esta emissão tem tendência a aumentar com o aumento da mistura até atingir um regime de menor desempenho no qual a temperatura da câmara de combustão diminua. A pesar da pouca precisão da medição, desvio padrão de 70%, o comportamento das medidas é coerente com o acontecido no processo de queima.
- Adições de triglicerídeos e biodieseis aumentam a emissão de formaldeído nas emissões do motor. Para os triglicerídeos a emissão de formaldeído triplica-se para mistura de 20%, sendo maior para os triglicerídeos saturados. Para misturas com biodiesel os níveis de emissão de formaldeído se triplicam, em média. Ao realizar uma analise comparativa das curvas de medias de emissão de formaldeído para misturas com triglicerídeos e biodieseis pode-se concluir que os níveis de emissão são maiores para as misturas com triglicerídeo.
- Para misturas diesel-triglicerídeos as emissões de formaldeído são maiores em compostos saturados, isto é conseqüência da formação de zonas de alta concentração de triglicerídeos na câmara de combustão, causada pelos maiores valores de viscosidade cinemática do combustível. Uma maior viscosidade

cinemática dificulta a pulverização e difusão do combustível na câmara e potencializa a formação de zonas de alta concentração de hidrocarbonetos.

- Para as misturas com biodieseis as maiores emissões de formaldeído acontecem quando combustíveis insaturados são utilizados. O combustível insaturado tem menores números de cetano o que significa uma menor rapidez na explosão. Maiores concentrações de biodiesel insaturado aumentam a emissão de formaldeído, fato que é comprovado ao analisar os valores das inclinações, das quais se concluiu uma maior emissão de formaldeído a maiores potencia, o seja maior concentração de biodiesel na câmara.
- A adição de triglicerídeos ou biodieseis ao diesel aumenta a emissão de acetaldeído. Adição de triglicerídeos aumenta os níveis de emissão em dez vezes, em quanto a adição de biodiesel aumenta estes níveis em seis vezes. O aumento da concentração de triglicerídeos ou biodieseis nas misturas aumenta os níveis de emissão de acetaldeído. As emissões de acetaldeído são maiores para triglicerídeos saturados e para biodieseis não saturados. A explicação para este é igual à dada para a emissão de formaldeído.
- A porcentagem de mistura diesel-biodiesel de 15% se encontra no limite do efeito oxigenante deste aditivo. Ao comparar os indicadores de desempenho conclui-se que em média a adição de biodiesel em proporção de 15% não afeta o desempenho do motor, enquanto para a adição dos triglicerídeos o aumento do CEC é de 3% em média, quando comparado com o diesel. As emissões controladas (NO, NO2, CO, CO2) para estas misturas são superiores do que para o diesel. As emissões de formaldeído e acetaldeído são maiores para as misturas com biodiesel do que para misturas com triglicerídeos.
- Ao utilizar biodiesel puro no motor diesel o CEC aumenta em 12,5%, quando comparado com o diesel. O CEC medido apresenta uma tendência similar à apresentada pelo Poder calorífico do combustível. Os níveis de emissão de NO2 para os biodieseis de sebo, coco e canola são aproximadamente iguais do que para o combustível diesel. Para a soja e o dendê as emissões deste poluente são maiores em 20%. As emissões de CO para todos os tipos de biodiesel são inferiores do que para o diesel numa porcentagem de 27% em média. Os níveis de emissão de CO2 são maiores para o biodiesel do que para o diesel em porcentagem de 30%. As emissões de formaldeído e acetaldeído são maiores

para o biodiesel do que para o diesel, apresentando valores 3 e 4,5 vezes maiores respectivamente, em média. A maior presencia de ácidos graxos insaturados na matéria-prima aumenta o nível das emissões e o CEC.

- Condições de ambiente podem reduzir os níveis de incerteza na medição dos poluentes. Atmosferas com alto teor de umidade reduzem a temperatura na câmara de combustão e a formação de compostos oxigenados é reduzida. A umidade gerada na combustão satura os gases de escapamento gerando condensação na câmara de amostragem, diminui a intensidade de luz que chega ao sensor e pode condensar parte dos poluentes que são estudados.
- É recomendável fazer um estudo comparativo da metodologia utilizada e a metodologia EPA para a medição dos níveis de emissão de formaldeído e acetaldeído. Ainda que os dados obtidos sejam coerentes com a literatura outra validação experimental é recomendável. Para a realização deste estudo se recomenda realizar parceria com a Universidade Federal da Bahia, a qual tem evoluído nos últimos anos na medição destes compostos, em especial para gases de exaustão de misturas diesel-biodiesel.
- Realizar testes complementários com outras matérias-primas pode ajudar no estudo da influencia da composição na emissão dos diferentes poluentes.
- Os dados obtidos podem ser analisados por metodologias mais robustas, que permitam encontrar correlações ainda não observadas.
- O método de medição de poluentes por espectroscopia de absorção molecular utilizando EDAO é de grande utilidade experimental no nível de laboratório e industrial. Seu desenvolvimento pode ajudar a reduzir os níveis de incerteza na mediação dos poluentes, os tempos de medição, a estabilidade dos equipamentos e os custos de medição. Uma montagem para medição utilizando este método pode custar cinco vezes menos do que o sistema convencional de analisador de gases e permitiria obter uma maior quantidade de informação sobre a composição dos gases de exaustão.
- Se faz necessário desenvolver um laboratório de motores de combustão interna no qual as condições da montagem e as condições experimentais podam ser controladas, sob condições ideais para as provas e procedimentos detalhados e controlados.

8. BIBLIOGRÁFIA

ABNT NBR6396 Motores alternativos de combustão interna, não veiculares. Prescreve método para a verificação do desempenho dos motores alternativos de combustão interna (aci), não veiculares. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Data de publicação: 01/01/1976.

ABNT, P-MB-749, Motores Alternativos de Combustão Interna, não Veiculares. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Data de publicação 01/01/1976.

Abrantes, R.; Assunção, J.; Yoshio, E. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. Revista de saúde publica 39, 2005, P. 479-485.

ABRANTES, Rui de; ASSUNCAO, João; HIRAI, Yoshiro. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos de ciclo diesel. Revista de Saúde Publica, 2005. Vol 39 (3): 479 – 485. Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo.

ABRANTES, Rui de; ASSUNCAO, João; HIRAI, Yoshiro. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos de ciclo diesel. Revista de Saúde Publica, 2005. Vol 39 (3): 479 – 485. Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo.

AGARWAL, D.; AGARWAl, A.K. Evaluation of the Effects of Alternative Diesel Fuel Formulations on Exhaust Emission Rates and Reactivity. Applied Thermal Engineering. 27, 2007, P. 2314-2323. Elsevier Ltd.

AGARWAL, D.; SINHA, S.; AGARWAL,A.; Experimental investigation of control f NOx emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine. Renewable Energy, 31, 2006, P. 2356-2369. Elsevier Ltd.

ALMEIDA S.; BELCHIOR C.R.; NASCIMENTO M.V.G.; VIEIRA L.; FLEURY G.. Performance of a diesel generator fuelled with pal oil. Fuel 81 (2002) 2097 – 2102.

ALTIN R.; ÇETINKAYA S.; SERDAR H.. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. Energy Conversión and Management 42 (2001) 529 – 538.

ALTIPARMAK, D.; KESKIN, A.; KOCA, A.; GURU, M.; Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester – diesel fuel blends. Bioresource Technology. 98, 2007, P. 241-246. Elsevier Ltd.

ANP, Agencia Nacional do PetrÓleo, http://www.anp.gov.br/petro/leilao_biodiesel.asp

ANP Agência Nacional do PetrÓleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP. Dados Estatísticos. Produção de Biodiesel. Http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Producao_de_biodiesel_m3.xls .

ANP, Agência Nacional do Petróleo. Resolução ANP N° 42 de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – retificada dou 19.4.2005. Anexo A. Regulamento Técnico N°4 /2004.

ARMAS, O.; HERNANDEZ, J.; CARDENAS, M.; Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl sters during transient operation. Fuel 85, 2006, P. 2427-2438. Elsevier Ltd.

BEER, T.; GRANT, T.; WILLIAMS, D.; WATSON, H. Fuel-cycle greenhouse emissions from alternative fuels in Australian heavy vehicles. Atmospheric Environmental 36 (2002) 753-763. Pergamon.

CAPLAIN, I.; CAZIER, F.; NOUALI, H.; MERCIER, A.; Emissions of unregulated pollutants from European gasolne and dieel passenger cars. Atmospheric enviromenta 40, 2006, P. 5954-5966. Elsevier Ltd.

CARRATERO, C; MACOR, A; MIRANDOLA, A; STTOPATO, A; TONON, S. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluation. Energy 29 (2004) 2195-2211. Elsevier Ltd.

CATHONNET, M. Advances and challenges in the chemical kinetics of combustion. Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs-CNRS. Clean cities. Straight vegetable oil as diesel fuel? U.S. Department of Energy. Energy efficiency and renewable energy. www.eereenergy.gov/celancities. Fact Sheet, April 2006.

DAGAUT, P.; GAIL, S.; SAHASRABUDHE, M.; Rapessed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature and equivalene ratio: Experimental and modeling kinetic study.Proceedings of the combustion institute, 2006. Doi: 10.1016/j.proci.2006.07.142. Elsevier Ltd.

DECICCO, J. Projected fuel savings and emissions reductions from light-vehicle fuel economy standards. Transpn. Res.A, 1995, Vol. 29A No. 3 P. 205-228. Pergamon.

DECRETO DE 23 DE DEZEMBRO DE 2003. Institui a Comissão Executiva Interministerial encarregada da implantação das ações direcionadas à produção e ao uso de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia. Publicado no D.O.U. 10.1.2002

DEMIRBAS A.; Biogás Potential of manure and straw mixture. Energy Sources, Part A. 2006, P. 28-71

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods and survey. Energy Conversion and Management 2003, vol 44, issue 13, P. 2093-2109. Elsevier Ltd.

DEMIRBAS, A.; Progress and recent trends in Biofuels. Review. Progress in energy and combustion Science,2007, Vol 33, issue 1P. 1-18. Elsevier Ltd.

DURBIN, T.; COLLINS, J.; NORBECK, J.; SMITH, M. EVALUATION of the effects of alternative Diesel fuel formulations on exhaust emissions rates and reactivity. Final Report. Contract. No. 98102. Center of Environmental Research and Technology University of California Riverside – South Coast Air quality Management district, Technology Advancement Office. April, 1999. www.cert.ucr.edu/research/pubs/99-ve-rt2p-001-fr.pdf

DWIVEDI, D.; AGARWAL,A.; SHARMA, M.; Particulate emission characterization of a diesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study. Atmospheric Environment, 40, 2006, P. 5586-5595. Elsevier Ltd.

EIA, Energy Information Administration, Official energy statistic from the U.S. Government. Annual Oil Market Chronology. http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/AOMC/Overview.html . Novembro 20 de 2007.

EIA, Energy Information Administration, Official energy statistic from the U.S. Government. Annual Oil Market Chronology. http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/AOMC/images/chron_apr2007.xls

EL-MAHALLAWY, F.; HABIK, S.; Fundamentals and technology of Combustion. Elsevier 2002. ISBN: 0-08-044106-8. P. 1.

EN 14213 (Europe): Heating Fuels: Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Requirements and Test Methods. November 2003.

EN 14214 (Europe): Automotive Fuels: FAME for Diesel Engines. Requirements and Test Methods. November 2003.

LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Publicado no D.O.U. de 14.1.2005

FAIR, Programe for Agriculture and Fisheries, including Agro-industry, Food technologies, Forestry, Aquaculture and Rural Development. Europe Union. Contract FAIR1-CT95-0191. July 2001. Final Report. " Advanced Combustion for Energy from Vegetable oils (ACREVO). CPL press. http://www.biomatnet.org/secure/Fair/F484.htm, 08/05/2007.

FRONDEL, M.; PETERS, J.; Biodisel: Anew Oil Dorado. Energy Policy. Article in press, Doi. 10.1016 j.enpol.2006.04.022

G. KNOTHE, R.O. DUNN, M.O. BAGBY. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society.

GARRET, T. NEWTON, K.; STEADS, W.; The motor vehicle. Thirteen edition. Butterwort Heinemann ed. 2001, ISBN 07506 4449 4. P. 27.

GHOJEL, J.; HONNERY, D.; AL-KHALEEFI, K. Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion. Applied Thermal Engineering 26, 2006, P. 2132-2141. Elsevier Ltd.

GIBBONS, J.; OUR CHANGING PLANET. Subcommittee on Global Change Research; Committee on Environmental and Natural Resources Research of the National Science and Technology Council, Coordination Office of the U.S. Global Change and Research Program. Washington D.C. 1995.

GLABORG, P.; Hidden interactions-Trace species governing combustion and emissions. Proceedings of the combustion institute 31, 2007, P. 77-98. Elsevier Ltd.

GODISH, T.; Indoor air quality handbook. Chapter 32: Aldehydes. McGraw-Hill, 2004.
Guibet, JC.; technique de lénginieur, traite Genie mecanique. Lês carburants et la combustion. http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/les_carburants_et_la_combustion/ 2007.

GULLET, B; TOUATI, A; OUDEJANS, L; RYAN, S. Real-Time emission characterization of organic air toxic pollutants during steady state and transient operation of a medium duty diesel engine. Atmosferic Environment, 2006, Vol. 40, 4037 – 4047.

HAMELINK, C.; FAAIJ, A. Outlook for advanced biofuels. Energy policy 34, 2006, p. 3268-3283. Elsevier Ltd.

HC, Y.; BAO, Y.D.; Study on rapeseed oil as alternative fuel for a single-cylinder diesel engine. Renewable energy, 28, 2003, P. 1447-1453. Elsevier Ltd.

HEBBAL, O.D.; VIJAYAKUMAR, K.; RAJAGOPAL, K. Performance characteristics of a diesel engine with deccan hemp oil. Fuel 85 (2006) p. 2187-2194. Elsevier Ltd.

ISEO. Food Fats and Oils. Technical Committee of the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc. 2006 by the Institute of Shortening and Edible Oils, Inc. Washington, DC 2006, http://www.iseo.org/foodfats.htm.

J. VAN GERPEN, B. SHANKS, AND R. PRUSZKO, D. CLEMENTS, G. KNOTHE. Biodiesel Analytical Methods. National Renewable Energy Laboratory. July 2004 • NREL/SR-510-36240

JANULIS, P. Reduction of energy consumption in Biodiesel fuel life cycle. Renewable Energy 29 (2004) 861-871. Elsevier.

KALTNER, Franz; AZEVEDO, Gil; CAMPOS, Ivonice; MUMDIN, Agenor. Liquid Biofuels for transportation in Brazil. Potential and Implications for sustainable Agriculture and Energy in the 21 Century. Submitted report. Documento preparado pela Fundação Brasileira para o desenvolvimento sustentável FBDS em cooperação com a GERMAN TECHNICAL COOPERATION (GTZ). Outubro 24 de 2005.

KNOTHE G.,. DUNN R.O, BAGBY M.O.. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society.

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and other methods. JAOCS, Vol. 83, No. 10 (2006), pag. 823-833.

KNOTHE, G. BAGBY, B.; RYAN, T. Cetane numbers of branched and Straight-chain fatty asters determined in an ignition quality tester. Fuel, 82, 2003, P. 971-975. Elsevier Ltd.

KNOTHE, G.; Dependence of biodisel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology 86, 2005, P. 1059-1070. Elevier Ltd.

KNOTHE, G.; SHARP, C.; RYAN, T. Exhaust emissions of Biodiesel , petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. Energy and Fuels, 2006, p403-408. American Chemical Society.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.; Kinematic viscosity of Biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. Fuel, 2007, no prelo. Doi:10.1016/j.fuel.2007.02.006. Elsevier Ltd.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.; Lubricity of componenets of Biodiesel and Petrodiesel. The origin of Biodiesel Lubricity. Energy and Fuels., 2005,19 P. 1192-1200. American Chemical society.

KNOTHE, G.; VAN GEERPEN, J.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press. Champaign Illinois, 2005.

KNOTHE, G; SHARP, C; RYAN, T. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkenes in a new technology engine. Energy and Fuels 2006. vol, 20, 403 – 408. American Chemical Society ACS.

KNOTHE, R.O. DUNN, AND M.O. BAGBY. Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society.

KRAHL, J.; MUNACK, A. GROPE N.,. RUSCHEL Y, SCHRÖDER O. BÜNGER. J. Emissions of Biodiesel and Vegetable Oil University of Applied Sciences Coburg, D-96450 Coburg, Germany

LABECKAS, G.; STASYS, S. The effect of rapessed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. Energy Conversion and Management 47, (2006) p. 1954-1967. Elsevier Ltd.

LACHAUX, T; MUSCULUS, M; In-Cylinder unburned hydrocarbon visualization during low-temperature compression-ignition engine combustion using formaldehyde PLIF. Proceedings of the combustion Institute, 2007, dói: 10.1016/j.proci.2006.07.044. Article in press, Elsevier. Sciencdirect.

LANG. X.; DALAI, A.; BAKHSHI, N.; REANEY, M.; HERTZ, P.; Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. Bioresource technology 80, 2001, p. 53-62. Elsevier Ltd.

LAPUERTA M, ARMAS O, BALLESTEROS R, FERNANDEZ J. Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. Fuel 84 (2005) 773–780. Elsevier ltda.

LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005.Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847,

de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. D.O.U. de 14.1.2005

LI, Y.; LEE, W.; HOU, H.; PAh emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator. Atmospheric Environmental 40, 2006. P. 3930-3940. Elsevier Ltd.

LOPES A. PEREIRA R, ANGELI C, CASTRO P, FRAGA A, NAVES G, KAZUSHI A. Potêncialidades do biodiesel no Brasil. DER-FCAV-UNESP. Jaboticabal, S.P. Brasil 2005

LOVATELLI, C. Biodiesel no Brasil A Visão da Indústria de Óleos Vegetais. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, ABIOVE . Câmara Setorial de Oleaginosas e Biodiesel – MAPA Brasília-25/mai/2007. Disponível em: Http://www.abiove.com.br/palestras/abiove_pal_biodiesel_01jun06.pdf .

MACHADO, S.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atmospheric Environmental 40, (2006), P. 6821-6826 . Elsevie Ltd.

MARLAND, G.; SCHAMADINGERS, B.; Biomass fuels and forest-management strategies: How do we calculate the greenhouse-gas emissions benefits? Energy, Vol 20 No. 11, 1995, P. 1131-1140. Elsevier Ltd.

MARTINS, E.; ARDILA, G.; BAUERFELDT, G.; PAULA, M.; Atmospheric levels of aldehydes and Btex and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. Chemosphere 67, 2007,P. 2096-2103.Elsevier Ltd.

MATSUMO RYO, Study to promote CDM in transport sector to resolve global warning problem. Japan Transport Cooperation Association.Future CDM Workshop 2005.12.3 Montreal Canada.

MCCORMICK, Robert; GRABOSKI, Michaels; ALLEMAN, Teresa; HERRING, Andrew. Impacto of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from heavy duty engine. Environmental ScienceTechnology, 2001; vol. 35, 1742 – 1747.

MCENALLY, C.; PFEFFERLE, L.; fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons: Butyl alcohols. Proceedings of the combustion institute 30, 2005, 1363-1370. Elsevier Ltd.

MITTELBACH, M REMSCHMIDT C. Biodiesel – The comprehensive Handbook. .Published by Universitat Graz, Graz Austria, 2004.

MITTLETBACH, M. Diesel Fuel Derived From Vegetable Oils, Vi:Specifications And Quality Control Of Biodiesel. Woresource Technology 56 (1996) 7-11. Elsevier Science Limited 1996 Cod. 0960-8524(95)00172-7 Printed in Great Britain.

MOREIRA A.; SANTOS, R.; RIBEIRO K.; SOUZA, G. Uso do biodiesel e um motor de ignição por compressão turboalimentado. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, Varginha, 2004.

MOREIRA, F.; LOPES, A.; CASTRO, P.; DABDOUB, M.; SALVADOR, N.; PEREIRA, R. Desempenho comparativo do motor de combustão aliemntado com diesel, B50 e B100. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, Varginha, 2004.

MOURAD, A. Principais culturas para obtenção de óleos vegetais combustíveis no Brasil. Agrenner, 2006. Apresentação Agrener, 2006. disponível em: www.nipeunicamp.org.br/agrener2006/palestras /Dia%2006-06-2006/sess1/Anna.ppt .

MULHOLLEN, J. Don't use soy-diesel fuel in your engines. News release Archive, College of agricultural science, PennState College. November 30 de 2005.

NAG, P.K. Power Plant Engineering. McGrawHill, Singapur. 2000.

NIST Livro de Química na Web Base de dados de Referência padrão do NIST número 69 – Publicada em Junho, 2005. http://webbook.nist.gov

PANG, Xiaobing; SHI, Xiaoyan; MU, Yujing; HE, Hong; SHUAI, Shijin; CHEN, Hu; LI, Rulong. Characteristics of carbonyl compounds emissions from a diesel engine using biodiesel – ethanol – diesel as fuel. Atmosferic Environment. Article in press. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.010.

PARENTE, E. The Potentialities of the Integral Exploitation of the Coconut of Babaçu - 18 million hectares. Encontro Brasil Alemanha de Biodisel, Camara de Comercio Brasil Alemanha AHK, Sao Paluo, Outubro 20 e 2005. Disponivel em: www.ahk.org.br/inwent/palestras/expedito_parente.ppt .

PEREIRA, R.; OLIVEIRA, C.; OLIVEIRA, J.;OLIVEIRA, P; FELLOWS, C.; PIAMBA, O.; Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. Renewable Energy, 32, 2007, P. 2453-2460. Elsevier Ltd.

PETERSON, C.; HUSTRULID, T.; Carbon cycle for rapessed oil Biodisel fuels. Biomass and Bioenergy, Vol 14, 1998, P. 91-101. Elsevir Ltd.

PIMENTEL, V.; BELCHIOR, C. Analise e diagnose de diesel geradores operando com óleo de dendê "in natura". Departamento de Engenharia Mecânica, Universiad Federal do Rio e Janeiro. 2002.

PIOCH, D.; VAITILINGOM, G. Palm oil and derivatives: fuels or potential fuels? Oléagineux, Corps Gras, Lipides, OCL VOL. 12 N° 2 MARS-AVRIL 2005, P. 161-169.
Plano Nacional de Agroenergia 2005 – 2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em http://www.biodiesel.gov.br/docs/PLANONACIONALDOAGROENERGIA1.pdf

POUSADA, G.; SANTOS, A.; SUAREZ, P.; History and policy of biodiesel in Brazil. Energy Policy 35, 2007, P. 5393–5398. Elsevier Ltd.
Programa Biodiesel Brasil http://www.biodiesel.gov.br/

RAKOPOULOS C.D. *, ANTONOPOULOS K.A., RAKOPOULOS D.C. Development and application of multi-zone model for combustion and pollutants formation in direct injection diesel engine running with vegetable oil or its bio-diesel. Energy, conversion and management, doi:10.1016/j.enconman.2007.01.026. Elsevier Ltd.

RAKOPOULOS C.D.; ANTONOPOULOS, K.A.; RAKOPOULOS, D.C.; HOUNTALAS, D.T.; GIAKOUMIS E.G. Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. Energy Conversion and Management 47, 2006, p. 3272-3297. Elsevier Ltd.

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004. RESOLUÇÃO Nº 42, DE 24 DE NOVEMBRO DE 2004 Ministério De Minas E Energia, Agência Nacional Do Petróleo, fica estabelecida, através da presente resolução, a especificação de biodiesel. D.O.U. 236 De 09/12/2004

RESOLUÇÃO Nº 41, DE 24 DE NOVEMBRO DE 2004 Ministério de Minas e Energia Agência Nacional do Petróleo Fica instituída, pela presente Resolução, a regulamentação e obrigatoriedade de autorização da ANP para o exercício da atividade de produção de biodiesel. Edição Número 236 de 09/12/2004.

RESOLUÇÃO Nº 42, DE 24 DE NOVEMBRO DE 2004 Ministério De Minas E Energia, Agência Nacional Do Petróleo, fica estabelecida, através da presente resolução, a especificação de biodiesel. D.O.U. 236 De 09/12/2004

ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. Towards Proalcool II: review of the Brazilian bioethanol programme. Biomass and Bioenergy Vol. 14, No. 2, pp. 115±124, 1998.
Sagar, A.; Automobiles and Global Warming: Alternative fuels and others options for carbon dioxide emissions reduction. Envieronmental Impact assesmente Review, Vol 15, 1995, P. 241-274.

SAGEBIEL, John; ZIELINSKA, Bárbara; PIERSON, William; GERTLER, Alan. Real-World emissions and calculated reactivities of orgânica species from motor vehicles. Atmosferic Environment, 1996, Vol 30, No. 12: 2287 – 2296.

SAKA, S.; KUSDIANA,D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel, 2001. P. 225-231. Elsevier Ltd.

SALVADOR, N.;Biodiesel, desempeno de um motor usando ester metilico de Joanessia princes, Vell. Como combustível. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, Varginha, 2004.

SAWANT, A.; SHAH, S.; ZHU, X.; MILLER, J.; COCKER, D.; Real-world emissions of carbonyl compounds from in-use heavy-duty diesel trucks and diesel Back-Up Generators (BUGs). Atmospheric environment, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.028

SCHWAB, A.; BAGBY, M.; FREEDMAN, B.; Preparation and properties of diesel fuel from vegetable oils. Fuel 66, 1987, P. 1372-1378. Elsevier Ltd.

SHI, X.; PANG, X.; MU, Y.; WANG, J.; CHEN, H.; LI, R. Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. Atmospheric environment 40, 2006,P. 2567-2574.

SHU, Q.; YANG, B.; YANG, J.; PING, S.; Predicting the viscosity of Biodiesel fuels based on the mixture topological index method. Fuel 2007. No prelo. Doi: 10.1016/j.fuel2006.12.021. Elsevier Ltd.

SIEGL, W.; HAMMERLE, R.; HERRRMANN, H.; WENCLAWIAK, B.; LUERS-JONGEN, B.; Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle. Amospheric environment 33, 1999, P.797-805. Elsevier ltd.

SKOOG; HOLLER; NIEMANN. Princípios de Análisis Instrumental. Quinta edicion, McGraw Hill.

SOARES, G.; VIEIRA, L.; NASCIMENTO, M.;MARCOS, V. Operação de um grupo gerador diesel utilizando óleo vegetal bruto como combustível. Anal 3 Encontro de Energia no meio Rural, Agrener. Septembro do 2000. Scielo Proceedings.

SONNTAG, R.; VAN WYLEN, G.; Introducción a la termodinámica clásica y estadística. Editorial Limusa, Mexico 1993, septima edición. P. 437.

ASTM Standard Specification *D 6751 for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels* American Society for Testing and Materials 2001.
TAN, R; CULABA, A.; PURVIS, M.. Carbon balance implication of coconut biodiesel utilization in the Philippines automotive transport sector. Biomass and Bioenergy, 26 (2004) 579-585. Elsevier.

TURRIO-BALDASSARRI. L.; BATTISTELLI, CH.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; BERANDIA, B.; IAMICELI, A.; GAMBINO, M.; IANNACCONE, S. Emission comparison or urban bus engine fueled with diesel oil and "Biodiesel" blend. Science of the Total Environment, 327, 2004, P. 147-162. Elsevier Ltd.

UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change; KYOTO PROTOCOL. http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php .

UNFCCC/CCNUCC CDM – Executive Board *III. B. Switching fossil fuels 28 Julio 2006.*

UNFCCC/CCNUCC CDM – Executive Board Biodiesel production and switching fossil fuels from petro-diesel to biodiesel in transport sector - 30 TPD Biodiesel CDM Project in Andhra Pradesh, India Version No. : 03Date : 21/07/2006

UNFCCC/CCNUCC CDM – Executive Board Version 07: 28 November 2005 Appendix B1 of the simplified modalities and procedures for small-scale CDM project activities INDICATIVE SIMPLIFIED BASELINE AND MONITORING METHODOLOGIES FOR SELECTED SMALL-SCALE CDM PROJECT ACTIVITY CATEGORIES

WIN LEE S, HERAGE T, YOUNG B. Emission reduction potential from the combustion of soy methyl ester fuel blended with petroleum distillate fuel. Fuel 83 (2004) 1607- 1613. Elsevier ltd.

YAMASHITA, K.; BARRETO, L.; Biomass gasification fro the coproduction of Fischer-Tropsch liquids and electricity. International Institute fro applied system analysis. Luxemburgo, Austria. Septiembre de 2004. disponivel em: www.iiasa.ac.at/admin/pub/documents/ir-04-047.pdf .

YAMASHITA,.K. BARRETO, L. "Integrate Energy Systems for the 21 Century: coal gasification for co-producing hydrogen, electricity and fuels. Interim report 03-039. International Institute for Applied System Analysis.

YANFENG, G.; SHENGHUA, L.; HEJUN, G.; TIEGANG,H.; LONGBAO, Z. A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions. Applied thermal Engineering., 27, 2007. P. 202-207. Elsevier Ltd.

ZHOU, Z.; JIANG,H.; QIN, L.; Life cycle sustainability assessment of fuel. Fuel 86, 2007, P. 256 – 263. Elsevir Ltd.

9. ANEXO 1: RESUMO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM TESTES DE MOTOR DIESEL E BIODIESEL.

Autor	Título do artigo	Matéria prima	Motor	Vantagens	Desvantagens
Labeckas[136] et Al	The Effect of rapessed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emission.	• Biodiesel de Colza RME misturado em proporção 5% 10% 20% e 35%com combustível diesel.	• D 243 (59kW) Injeção direta, refrigerado com água. Relação de compressão 16:1 Motor agrícola	• O melhor desempenho do motor foi obtido para a mistura B10. • A faixa de eficiência do motor utilizando biodiesel é comparável com a do diesel, entre 0,36 e 0,4. • A emissão de CO diminui para o uso de biodiesel e todas suas misturas.	• O consumo específico de combustível a máximo torque é maior para o RME comparado com o Diesel • A mistura B35 obteve o menor desempenho dos combustíveis testados. • A emissão de NOx aumenta com o conteúdo de oxigênio no combustível, o seja co o aumento da mistura.
Hebbal[137], O.; et Al.	Performance characteristic of a Diesel engine with Deccan Hemp Oil	• Óleo de Cannabis Sativa	• Kirlosker, AV1. Motor agrícola. 3,68kW, injeção direta aspiração natural e refrigerado por água.	• Diminuição do ruído no uso do óleo como combustível. • O desempenho da mistura a 50% é similar ao desempenho obtido com o diesel.	• Aumento de depósitos nos bicos injetores com o uso do óleo. • As misturas com 50, 75 e 100% de óleo requerem aquecimento para ser alimentadas no motor. • Aumento na fumaça,

[136] Labeckas, G.; Stasys, S. The effect of rapessed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. Energy Conversion and Management 47, (2006) p. 1954-1967. Elsevier Ltd.
[137] Hebbal, O.D.; Vijayakumar, K.; Rajagopal, K. Performance characteristics of a diesel engine with deccan hemp oil. Fuel 85 (2006) p. 2187-2194. Elsevier Ltd.

					hidrocarbonetos não queimados e CO. • Os indicadores de desempenho são inferiores aos do diesel.
Almeida[138] et Al.	Performance of a diesel generator fuelled with palm oil.	• Óleo de palma Africana Dendê • Diesel	• MWM 229 aspiração natural. Injeção direta, 70 kW.	• O sistema motor gerador a diesel pode ser adaptado para trabalhar com óleo de palma temperatura elevada, obtendo uma durabilidade aceitável. • O consumo específico de combustível é ligeiramente maior para o óleo. • Diminuiu a emissão de NOx	• O motor requer de modificações para melhorar a degradation do lubrificante, o desempenho e as emissões. • Deve-se incrementar a pressão do combustível. • Requer-se de turbo alimentador de ar e de sistema especial de injeção e lubrificantes. • Aumento a emissão de CO e HC
Machado[139] et Al.	Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust	• Biodiesel etílico de Mamona en misturas B2, B5 e B20	• MWM injeção direta, usado em transporte publico no Brasil.	• Redução da emissão de hidrocarbonetos aromáticos PAH e MAH, em relação ao combustível diesel. • A redução nos poluentes aumenta com o conteúdo de biodiesel.	• Os resultados têm muita variabilidade.
Rakopoulos[140] et al.	Comparative performance	• Biodesel e	• Ricardo/Cussons	• Diminuição da fumaça ao	• Aumento da fumaça ao

[138] Almeida, S.; Belchior, C.R.; Nascimento, M.V.G. Performance of a diesel engine fuelled with palm oil. Fuel 81 (2002) P. 2097-2102. Elsevier Ltd.
[139] Machado, S.; Arbilla, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atmospheric Environmental 40, (2006), P. 6821-6826 . Elsevie Ltd.

	and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins	óleos de: • Algodão • Soja • Girassol • Colza • Palma Misturas a 10 e 20%	, injeção direta, um cilindro, refrigerado por água. Motor desenhado para trabalhar em ciclo Otto e Diesel. Aspiração natural. Relação de compressão 19,8/1; pressão de injeção 250 Bar.	aumentar a mistura de biodiesel. • Redução da emissão de NOx .ao aumentar a quantidade de biodiesel a mistura. • Redução da emissão de CO ao aumentar a mistura de biodiesel. • O desempenho do motor pode-se foi similar para as misturas do que para o diesel. • TODOS OS ÓLEOS OU BIODIESEL PODEM SER USADOS COMO NAS MISTURAS PARA TRABALHAR EM MOTORES DE CICLO DIESEL.	aumentar a mistura de óleo vegetal. • Aumento da emissão de CO ao aumentar a mistura de óleo vegetal. • Não existe tendência clara no comportamento do HC em relação ao conteúdo de biodiesel ou óleo vegetal no combustível.
Lin[141] et al.	PAh emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator	• Biodiesel de Palma, B0, B10, B20, B30, B50, B75, B100.	• QC495, injeção direta, 4 cilindros, aspiração natural, 40 kW, 2976 c.c.	• A emissão de material particulado diminui para misturas b10 até b50. • A emissão de PAH foi menor para as misturas com biodiesel, sendo cada vez	• Acima de B50 a emissão de partículas aumenta. • A mistura do biodiesel em grande proporção poderia causar combustão incompleta e diminuição da eficiência.

[140] Rakopoulos C.D.; Antonopoulos, K.A.; Rakopoulos, D.C.; Hountalas, D.T.; Giakoumis E.G. Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. Energy Conversion and Management 47, 2006, p. 3272-3297. Elsevier Ltd.
[141] Li, Y.; Lee, W.; Hou, H.; PAh emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator. Atmospheric Environmental 40, 2006. P. 3930-3940. Elsevier Ltd.

				menor a medida que se aumenta a quantidade de biocombustível na mistura. • O incremento de BSFC foi menor para o biodiesel de palma do que para outros biodiesel (soja, colza, Brassica-carinate) • A maior eficiência energética acontece para uma mistura entre 10 e 20 %.	
Turrio-Baldassarri[142] et al.	Emission comparison or urban bus engine fueled with diesel oil and "Biodiesel" blend.	• Biodiesel de Colza, proporção B20.	• Motor Turbocarregado Euro 2. Iveco 8360,46R. relaçao de compresso 17,6, 158 kW, Injeção direta.	• Diminuição na emissão de Toluneo. • Não existe diferencia nos efeitos mutanogênicos dos gases de exaustão dos combustíveis utilizados.	• Aumento na emissão de formaldeído. • Os outros componentes não são estatisticamente diferentes. • Aumento no consumo de combustível para o B20. •
Sawant[143] et Al.	Real-world emissions of]Carbonyl compounds from in-use	• So diesel.	• 5 motores Detroit diesel Serie 60. Dois motores caterpillar C-12, Um motor	• Obtém-se como principal poluente no grupo Carbonyl o formaldeído, com uma contribuição média relativa de 56%, em quanto o	

[142] Turrio-Baldassarri. L.; Battistelli, Ch.; Conti, L.; Crebelli, R.; Berandia, B.; Iamiceli, A.; Gambino, M.; Iannaccone, S. Emission comparison or urban bus engine fueled with diesel oil and "Biodiesel" blend. Science of the Total Environment, 327, 2004, P. 147-162. Elsevier Ltd.
[143] Sawant, A.; Shah, S.; Zhu, X.; Miller, J.; Cocker, D.; Real-world emissions of]Carbonyl compounds from in-use heavy-duty diesel trucks and diesel Back-up generators (BUGs). Atmospherical Environment.

	heavy-duty diesel trucks and diesel Back-up generators (BUGs).		caterpillar C15 e um motor Cummins N14.Potências na faixaa de 350-450hp. • BUGs: Caterpillar 3508, 3512, 3516, 3406C, 3406C, 3408D. John Deere 60 kW e 120kW. Detroti Diesel V92, Cummins 6BT. •	acetaldeído tem uma contribuição de 15%. • A emissão de Formaldeído com o aumento da carga no motor. • A emissão de poluentes do grupo carbonylo dos BUGs parece não ter dependência do fabricante do equipamento.	
Agarwal[144] et Al.	Performance and emissions characteristics of jatropha oil (Preheated blends) in a direct injection compression ignition engine.	• Combustível diesel e óleo de jatropha (pinhão manso) aquecido. Misturas dos combustíveis .	• Kiloskar Model DM 10. 7,4 kW. Relação de compressão 17,5. Injeção direta, refrigerado por água, um cilindro velocidade constante. Aspiração natural.	• A temperatura de 90 – 100°C a viscosidade do óleo é similar a do combustível Diesel. • Os teste utilizando jatropha aquecida, jatropha sem aquecer mas aumentando a pressão de injeção, e as diferentes misturas de óleo vegetal-diesel apresentam o	• O consumo específico de combustível e temperatura dos gases de escapamento são maiores para o uso da jatropha o suas misturas. • Os poluentes CO_2, CO, HC e fumaça foram maiores para o óleo de jatropha, comparado com o diesel.

[144] Agarwal, D.; Agarwal, A.K. Evaluation of the Effects of Alternative Diesel Fuel Formulations on Exhaust Emission Rates and Reactivity. Applied Thermal Engineering. 27, 2007, P. 2314-2323. Elsevier Ltd.

				óleo de jatropha como um bom substituto do combustível diesel. • As emissões para o óleo de jatropha pré-aquecido são similares às emissões do combustível diesel.	
Shi[145] et Al.	Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine	• Misturas Diesel-biodiesel de soja-etanol anidro (75:20:5) BED	• Cummins 4B relação de compressão 17,5. 76 kW.	• O combustível Biodiesel Etanol Diesel reduz a emissão de material particulado em até 30%. • Redução geral dos hidrocarbonetos totais.	• O BED aumenta a emissão de NOx em ate 11,4%. • O impacto na emissão de CO é variável e os dados não são conclusivos. • Leve incremento de acetona e aldeídos na emissão de poluentes usando BED. • Aparição de álcool nos gases de emissão para o uso do BED.
Yangfeng[146] et Al.	A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions	• Aditivos oxigenados de cadeia curta.	• Injeção direta, refrigerado por água, relação de compressão 18.	• A pressão no cilindro e o retardo na ignição mudam pouco com o uso do aditivo. • A duração da combustão diminui e a eficiência térmica aumenta.	• O consumo específico de combustível aumenta. • Efeitos sobre a diminuição dos NOx são depreciáveis.

[145] Shi, X.; Pang, X.; Mu, Y.; Wang, J.; Chen, H.; Li, R. Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. Atmospheric environment 40, 2006,P. 2567-2574.
[146] Yanfeng, G.; Shenghua, l.; Hejun, G.; tiegang,H.; Longbao, Z. A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions. Applied thermal Engineering., 27, 2007. P. 202-207. Elsevier Ltd.

				• A redução da fumaça alcançou 60% • As emissões de CO e HC diminuem .	
Ghojel[147] et Al.	Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion	• Emulsão de combustível diesel e água	• Motor industrial de injeção direta, 4 cilindros em linha,	• Redução na emissão de NOx em conseqüência das menores temperaturas no cilindro.	• Consumo específico de combustível maior ao utilizar a emulsão. • A injeção da emulsão tem um retardo em comparação com o combustível diesel, para as mesmas condições de regulagem o motor.
FAIR[148]	Advanced Combustion Research for Energy from Vegetable Oils. ACREVO	• Óleo de colza, Biodiesel de colza e combustível diesel.	• Reator de jato	• Existe relação entre a temperatura dos óleos e a capacidade do bico injetor para distribuir o óleo. • As medições comprovam as vantagens do biodiesel de colza para a diminuição das emissões de HC, CO, NOx , Pm e PAH.	• A temperatura de 150°C o óleo é pulverizado com características similares à pulverização do Diesel. • O uso de biodiesel de cadeias de menor tamanho, C12, C14, aumentam o consumo de combustíveis.

[147] Ghojel, J.; Honnery, D.; Al-Khaleefi, K. Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion. Applied Thermal Engineering 26, 2006, P. 2132-2141. Elsevier Ltd.

[148] FAIR, Programe for Agriculture and Fisheries, including Agro-industry, Food technologies, Forestry, Aquaculture and Rural Development. Europe Union. Contract FAIR1-CT95-0191. July 2001. Final Report. " Advanced Combustion for Energy from Vegetable oils (ACREVO). CPL press. http://www.biomatnet.org/secure/Fair/F484.htm, 08/05/2007.

Soares[149] et Al.	Operação de um grupo gerador diesel utilizando óleo vegetal bruto como combustível	• Óleo de Palma, dendê, pré-aquecido a 55, 80 e 100°C.	• MWM D229-6, 60 kW, injeção direta.	• Para o óleo pré-aquecido a 55°C o motor revela formação de depósitos considerada normal • Para o óleo pré-aquecido a 100°C o consumo de combustível diminui, junto com a aparição de depósitos na câmara. • O desempenho do motor com o óleo a 80°C foi similar ao de 100°C. • A 80 e 100°C o consumo foi similar a do que o Diesel. • As emissões de CO, CO2 e NOx são similares às do diesel e em todas a ocasiones ficam dentro do aceitável.	• Para o óleo pré-aquecido a 55°C os bicos injetores apresentam coqueificação mas sem dano considerável nos bicos. • Com óleo a 100°C os bicos apresentam problemas de vedação interna e obstrução parcial dos orifícios. • A 55°C do dendê o motor apresentou um consumo de combustível 15% maior do que o Diesel. • A potência do grupo gerador diminui com o período de prova, iniciando em 50,5 kW e terminando em 47,5 kW depois de 350 horas.
Agarwal[150] et Al.	Experimental investigation of control f NOx emissions in biodiesel-fueled compression	• Biodiesel de óleo de casca de arroz.	• Idec PH2, dois cilindros, injeção direta refrigerado por ar. 9 kW, relação de compressão	• A utilização de biodiesel e recirculação de gás de exaustão reduzem a emissão de NOx. • As condições ótimas de funcionamento são mistura	• A recirculação de gases aumenta a emissão de HC e CO. • O consumo de combustível cresce com a recirculação. • A emissão de material

[149] Soares, G.; Vieira, L.; Nascimento, M.;Marcos, V. Operação de um grupo gerador diesel utilizando óleo vegetal bruto como combustível. Anal 3 Encontro de Energia no meio Rural, Agrener. Septembro do 2000. Scielo Proceedings.
[150] Agarwal, D.; Sinha, S.; Agarwal,A.; Experimental investigation of control f NOx emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine. Renewable Energy, 31, 2006, P. 2356-2369. Elsevier Ltd.

	ignition engine		16,5:1.	B20 e 15% de recirculação de gases. • O uso de biodiesel reduz as emissões que foram aumentadas com a implementação da recirculação, conseguindo uma combustão com níveis de poluição similares aos do diesel convencional.	particulado aumenta com a recirculação.
Dwivedi[151], et Al.	Particulate emission characterization of a diesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study	• Mistura diesel Biodiesel B20, material prima não reportada.	• MDI 3000, Mahindra and Mahindra Ltd. 4 cilindros, injeção direta, realação de compressão 18:1,	• O biodiesel tem uma clara redução dos materiais particulados em todos os regimes de operação do motor. • O biodiesel diminui a emissão de metais no motor.	• O mistura com biodiesel tem uma emissão maior de benzeno orgânico solúvel. • SE RECOMENDA A MEDIÇÃO DAS EMISSÕES ORGÂNICAS PARA O BIODIESEL E SUAS MISTURAS.
Pang et Al.	Characteristics of carbonyl compounds emission from a diesel-engine	• Mistura Biodiesel etanol diesel, 20%: 5%:75%	• Cummins 4B 4 cilindros, relação de compressão 17,5:1.	• A mistura BE diesel teve uma emissão menor de Formaldeído.	• A emissão de Acetaldeído foi significativamente maior para a mistura BE diesel. • A missão de carbonylos foi ate 22% maior para o uso da

[151] Dwivedi, D.; Agarwal,A.; Sharma, M.; Particulate emission characterization of a diesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study. Atmospheric Environment, 40, 2006, P. 5586-5595. Elsevier Ltd.

	using Biodiesel-ethanol-diesel as fuel.	BE-diesel			mistura BE diesel.
Knothe[152] et Al.	Exhaust emissions of Biodiesel , petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine	• Diesel • Biodiesel metílico de soja • Hexadecano • Dodecano • Metal laureate • Metal palmitato • Metal oleato	• Detroit Diesel Corporation DDC series 60, injeção direta, 6 cilindros, turbocarregado, control eletronico. Control eletrônico de injeção de alta pressão, sistema de recirculação de gases de exaustão resfriados com água.	• O biodiesel tem uma redução considerável da emissão de material particulado, 75-83%. • Leve diminuição da emissão de NOx para o uso de metil laureato, metil palmitato, dodecano e hexadecano. • O comprimento da cadeia dos hidrocarbonetos tem pouca influencia na emissão de NOx e material particulado.	• Os hidrocarbonetos puros do diesel reduz a emissão de material particulado só num 45-50% • Aumento na emissão de NOx para o biodiesel, e metil oleato. • Insaturação em compostos graxos originam incremento no NOx. • Os dados encontrados diferem da bibliografia anterior apresentando os efeitos da nova tecnologia nas emissões do motor.
Altin[153] et Al.	The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel	• Diesel • Óleo girasol • Óleo de algodão	• Superstar 7710, Relação de compresso 17:1; 7 hp, Um	• Diminuição da emissão de NO_2 para o motor trabalhando com óleo vegetal.	• Existe uma perda de potência no desempenho do motor alimentado com óleo vegetal, comparado com o

[152] Knothe, G.; Sharp, C.; Ryan, T. Exhaust emissions of Biodiesel , petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. Energy and Fuels, 2006, p403-408. American Chemical Society.
[153] Altin, R.; Çetinkaya, S.; Serdar, H.; The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. Energy conversion and management, 42, 2001, P. 529-538. Elsevier Ltd.

	engines	• Óleo de Soja • Óleo de milho • Óleo de colza • Biodiesel de girasol • Biodiesel de algodão • Biodiesel de soja • Óleo de colaza • Óleo de opio	cilindro, injeção direta.	• O desempenho e emissões do motor trabalhando com biodiesel são similares aos do combustível diesel. • Óleos vegetais podem ser usados como combustíveis em motores diesel com algumas modificações. • Os sistemas de combustível podem ser otimizados para trabalhar com óleos vegetais.	combustível diesel. • Aumento na emissão de material particulado para o uso de óleo vegetal.
Holden et Al.	Effect of Biodiesel on diesel engine nitrogen oxide and other regulated emission.	• Diesel baixo enxofre • Biodiesl de soja • Graxa amarela de Biodiesel. • Misturas B20, B50, B70 e B100.	• 10 tipos diferentes de modelos de motor para transporte e geração de energia foram utilizados.	• A emissão de carvão elementar e carvão orgânico diminuem para o uso de B100. • Para a mistura B20 a emissão de acroleinas é baixa, encontrando-se, menor ao 5% do total dos poluentes no grupo carbonil. • O biodiesel pode ser utilizado em substituição do diesel sem que aconteçam efeitos nocivos, para o motor e para o ambiente.	• O formaldeído tem a maior contribuição nas emissões no grupo carbonil, e aumenta com o uso de biodiesel. • Os custos do biodiesel não são competitivos com o custo do combustível diesel

Pereira[154] et al.	Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel	• Biodiesel de soja, B20, B50, B75, B100.	• Branco BD 2500, injeção direta, refrigerado por ar, aspiração natural,	• Não há diferenças notórias no desempenho do motor. • A freqüência no gerador permanece estável. • A emissão de hidrocarbonetos, CO e SO_2 diminui com o aumento da mistura. • A emissão de NOx é similar para as mistura e para o diesel.	• O consumo de combustível aumenta com o aumento da mistura.
Hc[155] et Al.	Study on rapeseed oil as alternative fuel for a single-cylinder diesel engine	• Óleo de Colza, misturas, 10, 20, 30, 50 e 70%.	• Lishui power plant S195. Relação de compressão 20:1. Refrigerado por água.	• O óleo de colza tem um poder calorífico alto, comparável com o do diesel. • O óleo pode ser usado diretamente no motor misturado com o diesel sem precisar de modificações. • A relação de mistura ótima foi de 30% de óleo e 70% de diesel. O melhor desempenho acontece quando a injeção e fixada em 20°, 3° de avance .	• A alta viscosidade do óleo pode originar problemas no motor.

[154] Pereira, R.; Oliveira, C.; Oliveira, J.;Oliveira, P; Fellows, C.; Piamba, O.; Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. Renewable Energy, 32, 2007, P. 2453-2460. Elsevier Ltd.
[155] Hc, Y.; Bao, Y.D.; Study on rapeseed oil as alternative fuel for a single-cylinder diesel engine. Renewable energy, 28, 2003, P. 1447-1453. Elsevier Ltd.

Moreira[156] et At.	Desempenho comparativo do motor de combustão alimentado com diesel, B50 e B100	• Biodiesel de óleo residual, misturas B50, B100	• Trator Valmet, Motor MWM-4TVA, refrigerado por água, taxa de compressão 18:1.	• O consumo de combustível foi igual par o diesel e para o biodiesel puro, a mistura B50 tive um consumo superior em 7,6%.	• A potência media do motor com biodiesel foi de 94% a potência do motor funcionando com o Diesel. • O torque do motor foi reduzido a 93 e 97% respectivamente para B50 e B100.
Ramadhas et Al.	Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil	• Biodiesel de semente de borracheiro.	• Canon, 5,5 kW, para geração elétrica.	• Viscosidade e massa específica do biodiesel são comparáveis com os do diesel. • A mistura B10 melhora a eficiência térmica do motor em 3%. • A maior conteúdo de Biodiesel diminui a emissão de fumaça.	• O poder calorífico do biodiesel é ligeiramente menor do que o do diesel. • A temperatura de gases de exaustão aumenta com a mistura de biodiesel.
Lapuerta et Al.	Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils.	• Biodiesel de Girassol e biodiesel de Alcachofa.	• Renault, Turbocarregado, intercooler, injeção direta, modelo F8Q,	• A emissão de material particulado diminuiu progressivamente para todas as misturas segundo a porcentagem de Biodiesel nela. • A presença de oxigênio no combustível não afeto a	• Não reporta desvantagens.

[156] Moreira, F.; Lopes, A.; Castro, P.; Dabdoub, M.; Salvador, N.; Pereira, R. Desempenho comparativo do motor de combustão aliemntado com diesel, B50 e B100. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, Varginha, 2004.

				produção de NOx, pelo contrario a máxima carga esta emissões diminuem. • Diminui a emissão de composto de enxofre e fumaça.	
Pimentel[157] et Al.	Analise e diagnose de diesel geradores operando com óleo de dendê "in natura"	• Óleo de Palma, Dendê	• Motor ASTM CFR cetano, monocilíndrico, compressão variável, injeção indireta.	• O óleo de dendê pode substituir o diesel como combustível, mas o motor precisa de adaptações. • Emissões de CO, CO_2, HC foram menores para o óleo vegetal. • O aumento na taxa de compressão permite aumentar a eficiência térmica e a potência do motor.	• O óleo deve ser aquecido a 85° para ser utilizado no motor • A emissão de NOx foi maior para o Óleo vegetal.
Moreira[158] et Al.	Uso do biodiesel e um motor de ignição por compressão turbo alimentado	• Não é reportada a matéria-prima do biodiesel	• Motor 2500cc, taxa de compressão 19,5:1, turbo alimentado injeção direta.	• A adição de 10 a 20% de biodiesel no diesel melhora a potência, rendimento térmico e no consumo específico de combustível.	• O uso de biodiesel puro leva uma ligeira queda na potência do motor.

[157] Pimentel, V.; Belchiro, C. Analise e diagnose de diesel geradores operando com óleo de dendê "in natura". Departamento de Engenharia Mecânica, Universiad Federal do Rio e Janeiro. 2002.
[158] Moreira A.; Santos, R.; Ribeiro K.; Souza, G. Uso do biodiesel e um motor de ignição por compressão turboalimentado. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, Varginha, 2004.

Salvador[159] et Al.	Biodiesel, desempeno de um motor usando éster metílico de Joanessia princes, Vell. Como combustível	• Ester metílico de Joannesia Princeps Vell misturas B0, B33, B67 e B100.	• Trator marca Agrale, modelo 4100HSE , taxa de compressão 19:1.	• Não foram detectados irregularidades no funcionamento do motor. • O barulho e a aparição de fumaça foi similar para todas as mistura utilizadas. • Não foi notada presença de resíduos de carbono na câmara de combustão, nos bicos ou válvulas. • Para misturas ate de 67% não vario a potência efetiva do motor. • O consumo específico de combustível não variou com o aumento da mistura. • A eficiência térmica e volumétrica não forma afetadas pelas misturas.	• Não reporta desvantagens
Armas[160] et Al.	Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl sters	• Misturas de óleo diesel e Biodiesel de Óleo de fritura ou	• Motor comercial, turbo aspirado, injeção direta controle eletrônico,	• Redução da fumaça com a maior mistura de Biodiesel. • As características físicas e químicas do biodiesel afetam diretamente índices de	• Durante processos de transição a fumaça aumenta, possivelmente por dificuldades na injeção e na difusão do combustível.

[159] Salvador, N.;Biodiesel, desempeno de um motor usando ester metilico de Joanessia princes, Vell. Como combustível. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, Varginha, 2004.
[160] Armas, O.; Hernandez, J.; Cardenas, M.; Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl sters during transient operation. Fuel 85, 2006, P. 2427-2438. Elsevier Ltd.

	during transient operation	Biodiesel de Óleo de girassol. Misturas 30% e 70%.	relação de compressão 18:1. 85 kW.	fumaça nos motores,	• a maior viscosidade e ponto de evaporação do biodiesel fazem difícil o processo de difusão e combustão do biodiesel.
Altiparmak[161] et al.	Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester – diesel fuel blends	• Biodiesel de óleo residual de produção de polpa de papel, via catalise acida. Misturas 50, 60 e 70%	• Lombardini 6LD400, injeção direta, relação de compressão 18:1.	• O baixo conteúdo de enxofre e aromáticos são vantagens sobre o combustível diesel. • A alta velocidade a potência aumenta em 6.1% • A alta velocidade o torque aumenta em 5,9% • Diminuição da emissão do CO, 38,9%	• A baixa velocidade não existe diferencia na potência e no torque comparado com o diesel. • A baixa velocidade o consumo específico de combustível aumenta. •
Durbin[162] et Al.	Evaluation of the Effects of Alternative Diesel Fuel Formulations on Exhaust Emission Rates and Reactivity.	• Diesel Reformulado da Califórnia • Biodiesel • 80% diesel-20% Biodiesel • Fischer Tropsch	• 1996 Dodge Ram 2500 DFI Turbo • 1995 Ford F350 DFI Turbo • 1990 Dodge ram 250 DFI Turbo • 1988 Ford F250 IDI	• Menor emissão de Hidrocarbonetos totais menor para o Biodiesel,sua mistura e diesel FT. • Diminuição da emissão de CO em três dos motores. • Diminuição da emissão de Benzeno em três motores • Menor emissão de SOx	• Maior emissão de material particulado no uso de Biodiesel e sua mistura. • Emissão de NOx na mesma faixa o ligeiramente superior. • Emissão de Potássio • O Biodiesel tem a maior emissão de carbono Orgânico.

[161] Altiparmak, D.; Keskin, A.; Koca, A.; Guru, M.; Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester – diesel fuel blends. Bioresource Technology. 98, 2007, P. 241-246. Elsevier Ltd.

[162] Durbin, T.; Collins, J.; Norbeck, J.; Smith, M. Evaluation of the effects of alternative Diesel fuel formulations on exhaust emissions rates and reactivity. Final Report. Contract. No. 98102. Center of Environmental Research and Technology University of California Riverside – South Coast Air quality Management district, Technology Advancement Office. April, 1999. www.cert.ucr.edu/research/pubs/99-ve-rt2p-001-fr.pdf

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo