



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro

---

Escola Politécnica

ESTUDO EXPERIMENTAL DO USO DE MISTURAS  
COMBUSTÍVEIS TERNÁRIAS EM UM MOTOR CFR/ASTM-  
CETANO

Henrique Lobianco Rocha

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Marcelo José Colaço

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
Departamento de Engenharia Mecânica  
DEM/POLI/UFRJ



ESTUDO EXPERIMENTAL DO USO DE MISTURAS  
COMBUSTÍVEIS TERNÁRIAS EM UM MOTOR CFR/ASTM-  
CETANO

Henrique Lobianco Rocha

PROJETO FINAL SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO MECÂNICO.

Aprovado por:

---

Prof. Marcelo José Colaço, D.Sc.(Orientador)

---

Prof. Albino José Kalab Leiróz, Ph.D.

---

Prof. Hécio Rangel Barreto Orlande, Ph.D.

---

Eng. Nauberto Rodrigues Pinto

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2014

Rocha, Henrique Lobianco

Estudo experimental do uso de misturas combustíveis ternárias em um motor CFR/ASTM-Cetano/ Henrique Lobianco Rocha – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

VIII, 65 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Marcelo José Colaço

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Departamento de Engenharia Mecânica, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 53-55.

1.Misturas ternárias. 2.Cetano. 3.Experimental.  
I. Colaço, Marcelo José. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Mecânica. III. Estudo experimental do uso de misturas combustíveis ternárias em um motor CFR/ASTM-Cetano.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus. Sem Ele, nada é possível.

Aos meus pais, por todo amor, carinho e suporte, e por dedicarem integralmente suas vidas à mim e ao meu irmão, tornando possível que conquistas importantes como essa se realizem.

À toda minha família, em especial meu irmão Frederico, e minhas avós Zulmira e Cecília, pelo apoio, motivação e ajuda nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Professor Marcelo Colaço, pela confiança em mim depositada, orientação e suporte ao longo do projeto, e por ser sempre solícito, cordial e querer perseguir o melhor para o aluno. A ele, o meu mais sincero obrigado.

Ao Professor Albino Leiroz, por acompanhar sempre de perto o projeto, especialmente na fase de testes, e por sua disponibilidade em ajudar.

Ao Engenheiro Nauberto Pinto, por seus inestimáveis ensinamentos e auxílio na condução dos testes, frutos da experiência de uma vida inteira dedicada à Engenharia.

Ao Engenheiro Luiz Guilherme da Costa Marques e ao Técnico Rogério Duarte Pereira, do IVIG, por toda dedicação e apoio demonstrados, compartilhando sua vasta experiência no campo da química e, em especial, de produção de biodiesel.

A todos os funcionários do LMT, pelo apoio e compreensão demonstrados, e por proporcionarem todas as condições de suporte para a realização não somente dos testes, mas do projeto como um todo.

Aos muitos bons amigos que a Engenharia Mecânica me proporcionou conhecer ao longo desses anos, diretamente no Departamento, ou indiretamente, como no caso dos que tive a oportunidade de conhecer enquanto realizava intercâmbio na Ecole Centrale de Lyon.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos 37 (PRH37) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, pela possibilidade de estudar e se aprofundar no vasto campo dos biocombustíveis, e também pelo apoio financeiro oferecido ao longo de toda duração do projeto.

Finalmente, aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica, por trabalharem duro para manter este curso no alto patamar de qualidade que apresenta.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Mecânico.

ESTUDO EXPERIMENTAL DO USO DE MISTURAS  
COMBUSTÍVEIS TERNÁRIAS EM UM MOTOR CFR/ASTM-  
CETANO

Henrique Lobianco Rocha

Março/2014

Orientador: Marcelo José Colaço

Curso: Engenharia Mecânica

O trabalho aqui apresentado analisa como misturas ternárias contendo biodiesel, etanol anidro e óleo diesel, em diferentes proporções, se comportam no tocante às emissões de gases poluentes e ao número de cetano, verificado em um motor ASTM-CFR Cetano. Para a determinação do número de cetano, foi seguida a norma ASTM D613. Os combustíveis-base utilizados foram etanol anidro 99,9% puro, óleo diesel comercial, contendo 5% de biodiesel em volume e biodiesel produzido a partir de óleo de soja. As misturas analisadas foram estabelecidas com base na bibliografia disponível e também para melhor ajuste das curvas geradas, variando-se a quantidade de biodiesel em cinco níveis (5, 10, 20, 60 e 100%, em volume) e de etanol em quatro níveis (0, 5, 8 e 15%, também em volume). Todas as misturas passaram por um teste de estabilidade prévio e apenas as que não apresentavam visualmente nenhum tipo de separação de fases foram testadas. Os resultados encontrados para o número de cetano indicaram uma tendência de aumento quando biodiesel é adicionado, tendo a adição de etanol apresentado o resultado inverso. Foi observado que algumas misturas que possuem alto conteúdo de etanol, não atenderiam às especificações nacionais atualmente vigentes. No que tange as emissões de gases poluentes, foi observada uma tendência de redução de emissões de dióxido de carbono conforme o aumento do volume de etanol na mistura. A tendência oposta foi encontrada em relação às emissões de monóxido de carbono. Quanto aos óxidos de nitrogênio, verificou-se que o biodiesel aumenta as emissões conforme seu volume na mistura aumenta, com a relação entre volume de etanol adicionado e suas emissões sendo discutida levando-se em conta aspectos da operação deste motor específico. Finalmente, um rápido teste foi proposto para verificar quais seriam as principais tendências quanto ao número de cetano e emissões quando se usa etanol hidratado no lugar de etanol anidro. Verificou-se queda no número de cetano, igualdade nas emissões de monóxido de carbono, porém redução nas emissões de dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio.

*Palavras-chave:* Misturas Ternárias, Projeto Experimental, Número de Cetano, Emissões.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEM/UFRJ as a part of fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

## EXPERIMENTAL STUDY OF TERNARY FUEL BLENDS ON AN ASTM-CFR-CETANE ENGINE

Henrique Lobianco Rocha

March/2014

Advisor: Marcelo José Colaço

Course: Mechanical Engineering

The work hereby presented analyses how ternary mixtures created upon mixing biodiesel, anhydrous ethanol and diesel, in different proportions, behave regarding fuel emissions and the determination of its cetane number, using an ASTM-CFR cetane research engine and following the procedures from ASTM D613, which is the standard for cetane number determination. The base fuels used were 99,9% pure anhydrous ethanol, commercial pump diesel, which contains 5% biodiesel in volume and biodiesel from soya oil. The fuel mixtures were defined after careful bibliography research and also from statistical needs. They vary the amount of biodiesel in five levels (5, 10, 20, 60 and 100%, in volume) and the amount of ethanol in four levels (0, 5, 8 and 15%, also in volume). All mixtures have endured a stability test prior to being burned, the ones with clear visual phase separation being eventually rejected. The results for the cetane number showed a clear decrease in its value as ethanol was added. Some blends with high ethanol content failed to provide the minimum cetane number for diesel fuel according to the present Brazilian standard. Concerning the emissions tests, carbon dioxide emissions showed a decreasing trend as the quantity of added ethanol raised. Carbon monoxide emissions, however, showed to opposite trend. The nitrogen oxides emissions presented a clear increase as the amount of biodiesel added was raised. The conclusions as to the impact of changing ethanol's volume in the blends were discussed taking in consideration important operational remarks. A quick test was proposed in order to compare anhydrous ethanol and hydrous ethanol. A clear reduction in nitrogen oxides and carbon dioxide emissions was observed, with an almost identical value for the carbon monoxide emissions. Cetane number for the hydrous ethanol blend, however, suffered an important decrease compared to the same blend with anhydrous ethanol.

*Keywords:* Ternary fuel blends, Experimental project, Cetane Number, Emissions.

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	ix
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivo do Trabalho .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Revisão Teórica.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Ciclo Diesel – Motor de Combustão Interna por Compressão.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Sistema de Injeção de Combustível .....	5
2.1.3. Atraso de Ignição .....	6
2.1.4. Número de Cetano.....	6
<b>3. Motor CFR cetano .....</b>	<b>8</b>
<b>3.1. Especificações.....</b>	<b>9</b>
<b>3.2. Operações .....</b>	<b>9</b>
3.2.1. Temperatura do Ar de Admissão .....	9
3.2.2. Ajuste da Vazão de Combustível .....	10
3.2.3. Avanço de Injeção.....	10
3.2.4. Atraso de Ignição .....	11
<b>4. Combustíveis .....</b>	<b>12</b>
<b>4.1. Etanol.....</b>	<b>13</b>
<b>4.2. Óleo Diesel.....</b>	<b>13</b>
<b>4.3. Biodiesel.....</b>	<b>14</b>
4.3.1. Produção.....	16
<b>4.4. Misturas Ternárias .....</b>	<b>22</b>
4.4.1. Definição da composição das misturas ternárias.....	23
4.4.2. Preparação das misturas ternárias .....	24
<b>5. Experimentos .....</b>	<b>28</b>
<b>5.1. Determinação do Número de Cetano.....</b>	<b>28</b>
<b>5.2. Número de Cetano por família .....</b>	<b>31</b>
<b>5.3. Número de Cetano por quantidade de etanol .....</b>	<b>34</b>
<b>6. Emissões de poluentes .....</b>	<b>35</b>
<b>6.1. Teoria.....</b>	<b>35</b>
<b>6.2. Experimentos .....</b>	<b>36</b>
6.2.1. Metodologia .....	36
6.2.2. Atraso de ignição.....	37
6.2.3. NOx .....	39
6.2.4. CO .....	42
6.2.5. CO <sub>2</sub> .....	45
6.2.6. Etanol anidro vs. Etanol hidratado .....	48
<b>7. Considerações Finais .....</b>	<b>50</b>

7.1. Conclusão .....	50
7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	52
8. Referências Bibliográficas .....	53
APÊNDICE I Caracterização do biodiesel utilizado.....	56
APÊNDICE II Método de cálculo para volumes individuais de etanol, biodiesel e diesel comercial por 100L de mistura .....	58
APÊNDICE III Tabela de todas as misturas ternárias discriminadas por peso e volume de etanol, biodiesel e diesel comercial .....	60
APÊNDICE IV Propagação de erros.....	62
APÊNDICE V Tabela do número de cetano em função da posição do volante do motor CFR .....	64

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Importação de óleo diesel por ano/mês em m <sup>3</sup> [2].....	1
Figura 2.1 - Os 4 estágios de operação do ciclo de quatro tempos do motor Diesel [7]....	5
Figura 2.2 - Curva para determinação do número de cetano no motor ASTM – CFR Cetano.....	8
Figura 3.1 – Motor CFR Cetano e ambiente de trabalho.....	8
Figura 3.2 - Funcionamento da cremalheira para controle do débito de combustível[9]..	10
Figura 3.3 – Indicadores do avanço de injeção (13°) e do atraso de combustão (13°).....	11
Figura 3.4 - Tabela de razão de compressão em função da leitura do volante.....	12
Figura 4.1 – Resumo dos diferentes óleos diesel disponíveis no país [8].....	14
Figura 4.2 – Reação de transesterificação. Triglicerídeo mais metanol, reagindo em presença de catalisador, resultando em glicerol mais três ésteres metílicos [17].	15
Figura 4.3 – Adição de óleo de soja para iniciar reação de transesterificação.....	18
Figura 4.4 – Funil de separação, com éster no topo e glicerina abaixo.....	19
Figura 4.5 – Procedimento de lavagem. Éster retransesterificado na fase superior, água com impurezas abaixo.....	20
Figura 4.6 – Peneira molecular e filtro.....	21
Figura 4.7 – Procedimento para determinação das massas específicas.....	26
Figura 4.8 – B5E15 em observação no IVIG, após alguns dias. Notar as bolhas presentes na lateral do béquer, o aspecto ainda turvo e a separação de fases na camada superior...	27
Figura 5.1 – Número de Cetano por família.....	30
Figura 5.2 – Número de Cetano para família B5.....	31
Figura 5.3 – Número de Cetano para família B10.....	32
Figura 5.4 – Número de Cetano para família B20.....	32
Figura 5.5 – Número de Cetano para família B60.....	33
Figura 5.6 – Número de Cetano agrupado por quantidade de etanol.....	34
Figura 6.1 – Atraso por mistura na condição padrão do B5.....	38
Figura 6.2 – Emissão de NOx da família B5 .....	39
Figura 6.3 – Emissão de NOx da família B10.....	39
Figura 6.4 – Emissão de NOx da família B20.....	40
Figura 6.5 – Emissão de NOx da família B60 .....	40

Figura 6.6 – Emissão de NOx do B100 .....	41
Figura 6.7 – Emissão de CO da família B5 .....	42
Figura 6.8 – Emissão de CO da família B10 .....	43
Figura 6.9 – Emissão de CO da família B20.....	43
Figura 6.10 – Emissão de CO da família B20.....	44
Figura 6.11 – Emissão de CO do B100.....	44
Figura 6.12 – Emissão de CO2 da família B5.....	45
Figura 6.13 – Emissão de CO2 da família B10.....	46
Figura 6.14 – Emissão de CO2 da família B20.....	46
Figura 6.15 – Emissão de CO2 da família B60.....	47
Figura 6.16 – Emissão de CO2 do B100 .....	47
Figura 6.17 – Emissão de NOx comparativa.....	49
Figura 6.18 – Emissão de CO comparativa.....	49
Figura 6.19 – Emissão de CO2 comparativa .....	49
Figura A.III.1 – Exemplo de preenchimento da calculadora para B10E5 .....	59

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Especificações do motor ASTM-CFR Cetano .....	9
Tabela 4.1 - Formação das misturas .....	25
Tabela 5.1 - Número de cetano das misturas.....	29
Tabela 6.1 - Número de cetano das misturas com etanol anidro e hidratado .....	52
Tabela A.I.1 – Caracterização do biodiesel produzido a partir de óleo de soja.....	57
Tabela A.III.1 – Discriminação por peso e volume de cada componente das misturas ..	61
Tabela A.IV.1 – Erro dos instrumentos utilizados na preparação das misturas.....	63
Tabela A.V.1 – Posição do Volante vs. Número de Cetano .....	65

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ANP		Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM		American Society for Testing and Materials
<b>B<math>\alpha</math>E<math>\gamma</math></b>		Combustível com $\alpha\%$ de biodiesel e $\gamma\%$ de etanol, em volume, sendo o restante óleo diesel mineral
CFR		Cooperative Fuel Research
CI		Compression Ignition engine (motor de ignição por compressão)
DI		Direct Injection engine (injeção direta de combustível)
IDI		Indirect Injection (injeção indireta de combustível)
IVIG		Instituto Virtual Internacional de Mudanças Climáticas
LMT		Laboratório de Máquinas Térmicas
m	[kg]	Massa
NC		Número de cetano
PMI		Ponto morto inferior
PMS		Ponto morto superior
Q	$\left[\frac{ml}{min}\right]$	Vazão de combustível
SI		Spark Ignition engine (motor de ignição por centelha)
t	[s]	Tempo de consumo de combustível
V	[ml]	Volume
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Massa específica
$\sigma$		Incerteza

## 1. Introdução

O Brasil é amplamente dependente do consumo de óleo diesel. Seja na geração de energia elétrica ou, principalmente, no abastecimento dos veículos responsáveis pela logística dos produtos comercializados e/ou produzidos aqui, o derivado do petróleo é essencial para nosso desenvolvimento. [1]

Ocorre que, historicamente, o Brasil é importador de óleo diesel, como demonstrado no gráfico contido na Figura 1.1 [2]. Tal fato nos mostra que, além da necessidade de melhorar a eficiência do sistema logístico nacional, tem-se uma questão importante no que diz respeito a divisas que saem do país e, também, de segurança energética. Posteriormente, há ainda a questão da poluição gerada por motores de ciclo diesel, principalmente particulados, óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio.

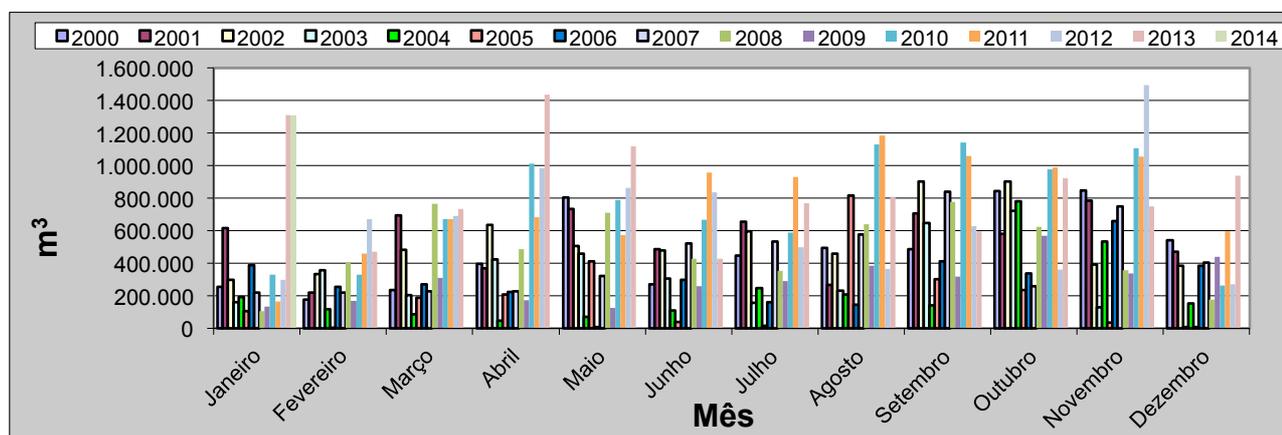


Figura 1.1 – Importação de óleo diesel por ano/mês em m<sup>3</sup> [2]

O Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), juntamente com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e outras agências, determinaram várias metas a serem seguidas pelos fabricantes e distribuidores acerca de variantes mais “limpas” do diesel, com baixo teor de enxofre [3]. Tais medidas nos equiparam com os países mais desenvolvidos do globo. Entretanto, mesmo reduzindo o consumo de combustível do motor, por conta das novas tecnologias implementadas (injeção direta por duto único em alta pressão, por exemplo), os índices da venda de veículos, decorrente do bom momento econômico do país, vem crescendo. Como consequência desse fato, o volume de combustível importado tem alcançado recordes históricos. Sendo assim, é natural que o óleo diesel venha a ser o foco de um grande número de pesquisas que visam tanto a

diminuição dos custos envolvidos direta e indiretamente na sua produção e utilização, quanto a poluição por ele gerada.

Um ponto de muita discussão, no entanto, é a questão da competição de espaço de cultivo entre lavouras destinadas à alimentação e à produção de combustível. Este tema não será abordado neste trabalho, porém, é de extrema relevância.

### **1.1. Objetivo do Trabalho**

Este projeto visa avançar nas pesquisas de biocombustíveis, a serem adicionados ao diesel comercial, reduzindo a poluição e o volume total de combustível mineral consumido, mantendo padrões seguros de utilização, sem a necessidade de alterações nos veículos já existentes. Serão analisadas diversas misturas que utilizem, além do diesel e biodiesel já amplamente estudados e comercializados (sob a forma de mistura comercial contendo 5% de biodiesel), o etanol anidro. Isso se deve à possibilidade de crescimento, ainda existente, das lavouras de cana de açúcar e à capacidade de processamento das usinas. Com essa finalidade serão realizados testes para determinação do Número de Cetano, emissões de poluentes e estabilidade da homogeneidade da mistura.

No entanto, misturas que envolvam adição de etanol ao diesel sofrem de problemas de viscosidade, baixo Número de Cetano e, a partir de certa quantidade de etanol adicionado, baixa solubilidade. Isso se deve, entre outros fatores, ao fato da molécula do diesel ser apolar e a do etanol, polar. A pesquisa com misturas ternárias propõe a inclusão do biodiesel como agente aumentador do Número de Cetano e ligante estabilizador, conseguindo ainda oferecer o benefício de ser renovável.

## **2. Revisão Teórica**

A necessidade do Homem em produzir energia mecânica para movimentar máquinas e processos produtivos levou ao surgimento dos motores de combustão interna, que se aproveitam da energia térmica liberada no processo de combustão e a convertem em trabalho.

Ao fim do século XIX, aconteceram dois dos maiores avanços nesse campo: foram concebidos os motores de combustão interna por centelha (SI – Spark Ignition, normalmente de ciclo Otto) e, posteriormente, os de combustão interna por compressão (CI – Compression Ignition), onde ambos se utilizam de uma câmara de combustão, formada por um cilindro contendo um pistão.

O motor de ignição por compressão foi inventado e patenteado por Rudolf Diesel, alemão que acreditava que um motor ainda mais eficiente que o então recém apresentado motor de combustão interna por centelha era possível. Em sua busca, Diesel percebeu que a chave para isso seria elevar a razão de compressão do motor a tal ponto que o combustível queimasse devido à alta temperatura na câmara de combustão. Queima que por sua vez seria mais longa em comparação aos motores Otto [4].

Este motor, cujo princípio básico impulsiona a grande maioria dos veículos pesados (máquinas agrícolas, de construção, mineração, etc.), de transporte (ônibus, caminhões, picapes, navios) e, em muitos países, boa parcela dos automóveis de passeio [5], será aquele em que este trabalho se baseará para seus estudos.

### **2.1. Ciclo Diesel – Motor de Combustão Interna por Compressão**

Motores que operam no ciclo diesel possuem uma configuração básica muito similar. Constituem-se de cilindros, dentro dos quais encontra-se um pistão, com liberdade vertical de movimento. Este pistão está conectado a uma biela, que transmite o torque do mesmo para um virabrequim, a ser acoplado em uma caixa de transmissão, gerador elétrico, etc. O volume formado pela parede superior externa do pistão, laterais e parede superior interna do cilindro é denominado câmara de combustão, e é onde todo o processo de combustão ocorrerá.

Para isso, no entanto, é necessário prover a câmara com ar e combustível nos momentos adequados para que a queima ocorra da melhor maneira possível. De maneira genérica, primeiro, ar é admitido quando o pistão encontra-se no curso de descida, por

uma válvula de admissão e, posteriormente, comprimido pelo subsequente movimento ascensorio do pistão, que o aquece até altas temperaturas, já com a válvula fechada. Ao atingir um ponto em que o volume da câmara de combustão é mínimo, denominado Ponto Morto Superior (PMS), o combustível é então injetado. Há diferentes maneiras de se injetar esse combustível, que serão vistas mais adiante. A queima ocorre em seguida e força o pistão para baixo, até o Ponto Morto Inferior (PMI), onde o volume da câmara é máximo. Em seguida, os gases são retirados da câmara por intermédio de uma válvula de exaustão. Nota-se, também, que a mistura de ar e combustível nesses motores é pobre, isto é, há mais ar do que o estequiometricamente necessário para a queima do combustível [6].

O motor Diesel pode operar em função de uma ou duas voltas completas do virabrequim, respectivamente conhecidos como ciclos de dois e quatro tempos. Para este estudo não será analisado o ciclo de dois tempos, adotando-se o ciclo de quatro tempos como padrão, pelo fato do foco da pesquisa estar em combustíveis para veículos de uso em ruas e estradas, como caminhões, cujos motores são predominantemente quatro tempos. Os quatro estágios do ciclo diesel de quatro tempos são descritos a seguir [6]:

- Admissão (*intake*), que se inicia com o pistão no PMS e termina com o pistão no PMI. Aqui, o ar é admitido no cilindro pela válvula de admissão. A válvula de exaustão está fechada durante todo o estágio.
- Compressão (*compression*), quando ambas as válvulas se encontram fechadas e o pistão se move, do PMI para o PMS. O ar contido no cilindro é comprimido, aumentando consideravelmente sua temperatura e pressão. Um pouco antes do PMS, o combustível é injetado dentro da câmara de combustão, o qual se encontra com o ar aquecido. A combustão é iminente, começando depois de um período conhecido como atraso de ignição (*ignition delay*).
- Expansão (*power*), onde os gases a altas temperatura e pressão empurram o pistão do PMS até o PMI, forçando o virabrequim a girar. Este estágio é o único em que efetivamente trabalho é produzido. As válvulas continuam fechadas.

- Descarga, quando o pistão se move do PMS ao PMI com a válvula de exaustão aberta e a de admissão fechada, forçando os gases provenientes da combustão a deixar o cilindro. Em seguida, o ciclo se repete.

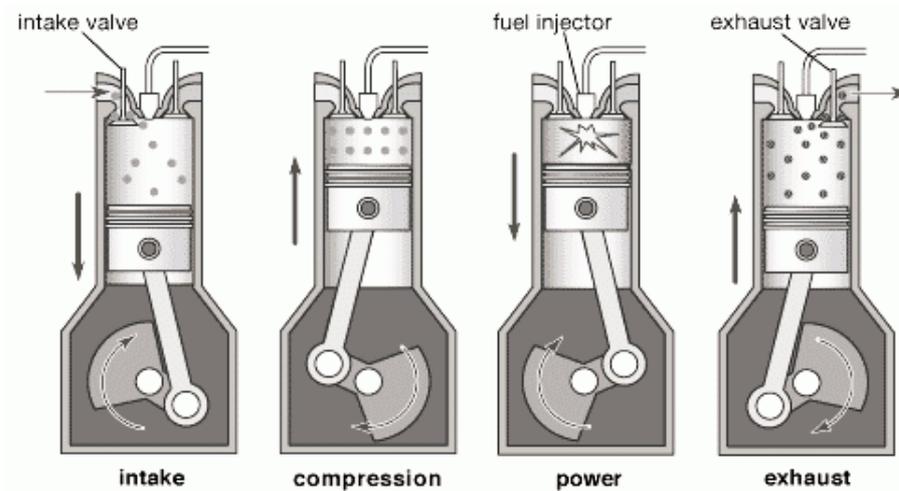


Figura 2.1 - Os 4 estágios de operação do ciclo de quatro tempos do motor Diesel [7]

### 2.1.1. Sistema de Injeção de Combustível

Nos motores diesel a maneira como o combustível é injetado afeta diretamente a performance do motor. Uma vez a queima iniciada, para que ela ocorra da melhor forma possível é desejável que o combustível esteja o mais disperso, atomizado e pressurizado quanto possível [6]. Uma variedade de métodos para isso existem, mas na base de todas elas está uma diferenciação fundamental na maneira como essa injeção é feita: motores de injeção direta (DI) e motores de injeção indireta (IDI). No primeiro o combustível é injetado direto na câmara de combustão. No segundo, o bico injetor injeta o combustível primeiramente em uma pré-câmara que está conectada à câmara de combustão através de um bocal, ou um, ou mais orifícios.

O motor utilizado neste trabalho possui injeção indireta por pré-câmara. Seu princípio se baseia em aproveitar-se do menor volume da pré-câmara em comparação com a câmara de combustão para que, no estágio de compressão do motor, o ar sendo comprimido no interior do cilindro adentre a pré-câmara e, em seguida, o combustível seja injetado, encontrando ar em temperatura e pressão altíssimas e iniciando a combustão. Essa pressão mais alta cria uma diferença de pressão em relação à câmara de combustão que, junto com o início do deslocamento do pistão do PMS ao PMI, faz

com que um forte jato de combustível e gases de combustão sejam lançados na câmara principal de combustão. Isto cria uma forte turbulência que facilita a mistura e o encontro entre o combustível ainda não queimado e o ar [8].

### **2.1.3. Atraso de Ignição**

Num motor diesel, o processo de combustão ocorre em três fases: atraso de ignição, período de combustão pré-misturada e período de combustão difusa [6]. A definição de atraso de ignição, a primeira fase, é o tempo decorrido entre o início da injeção de combustível e o início da combustão. Alguns dos fatores físicos do motor que afetam o atraso de ignição são:

- Avanço de injeção, onde quanto mais cedo a injeção ocorrer, maior tende a ser o atraso de ignição, devido ao fato do pistão ainda estar longe do PMS, e portanto ainda no processo de compressão, oferecendo pressão e temperatura menores ao combustível no momento da injeção.
- Atomização, pois quanto menores as partículas de combustível injetadas, maior a facilidade de queimar tal partícula, diminuindo o atraso.
- Temperatura e pressão do ar admitido. O aumento da temperatura do ar admitido afeta a temperatura do ar quando comprimido fazendo o combustível injetado vaporizar mais facilmente, diminuindo assim o atraso de ignição. De maneira similar, a pressão também afeta o atraso de ignição, diminuindo o atraso de ignição quando ela aumenta.

O combustível em si também é um dos maiores atores na influência do atraso de ignição. Para quantificar a qualidade dos combustíveis usados em motores do ciclo diesel foi definido o Número de Cetano, apresentado abaixo.

### **2.1.4. Número de Cetano**

O Número de Cetano é um indicativo da qualidade de ignição em um motor diesel. Com ele, pode-se comparar seu valor com outros combustíveis e ter-se uma ideia do que pode acontecer com os principais parâmetros de um motor ao se utilizar aquele

combustível. Quanto menor o Número de Cetano do combustível, maior é o seu atraso de ignição, logo, pior a qualidade da queima na câmara de combustão. É importante ressaltar que o Número de Cetano é uma característica inerente ao combustível, fruto de suas propriedades químicas. Por exemplo, um combustível com alto teor de parafinas apresenta um alto Número de Cetano. Já um combustível com alto teor de hidrocarbonetos aromáticos (como a gasolina e o etanol) apresenta um baixo Número de Cetano [6].

A determinação deste número exige um tipo de motor muito específico, o *Cooperative Fuel Research Engine*, ou CFR. Por ser um motor direcionado a pesquisas científicas, várias de suas propriedades dimensionais podem ser alteradas, por exemplo, permitindo a escolha da razão de compressão (razão entre o volume da câmara de combustão com o pistão no PMI e o volume deste no PMS) desejada. Esse motor, disponível para o estudo, será apresentado em um tópico posterior.

Para produzir a escala do Número de Cetano, no entanto, precisou-se estabelecer combustíveis de referência. A partir de dois hidrocarbonetos puros, o cetano (n-hexadecano), e o heptametilnonano (HMN), definiu-se que o cetano, por possuir alta qualidade de ignição, representaria o valor máximo da escala, com valor nominal 100. O heptametilnonano, por sua vez, apresentou baixa qualidade de ignição e a ele foi definido o Número de Cetano igual a 15 [6].

Entretanto, os dois combustíveis de referência não são usados diretamente, presumidamente por questões de custo. Em seu lugar, outros combustíveis calibrados, a partir deles, são empregados. No LMT, foram utilizados dois combustíveis, T22 e U15, com Números de Cetano respectivamente iguais a 74,8 e 18,7, para a produção de diversas misturas. Essas misturas foram avaliadas seguindo-se a norma padrão para verificação do Número de Cetano em um motor CFR, a ASTM D-613, com o objetivo de traçar uma curva do Número de Cetano, do combustível testado, em função de um parâmetro do motor, no caso, a posição de leitura do volante de posicionamento do êmbolo da pré-câmara de combustão, que efetivamente altera a razão de compressão do motor.

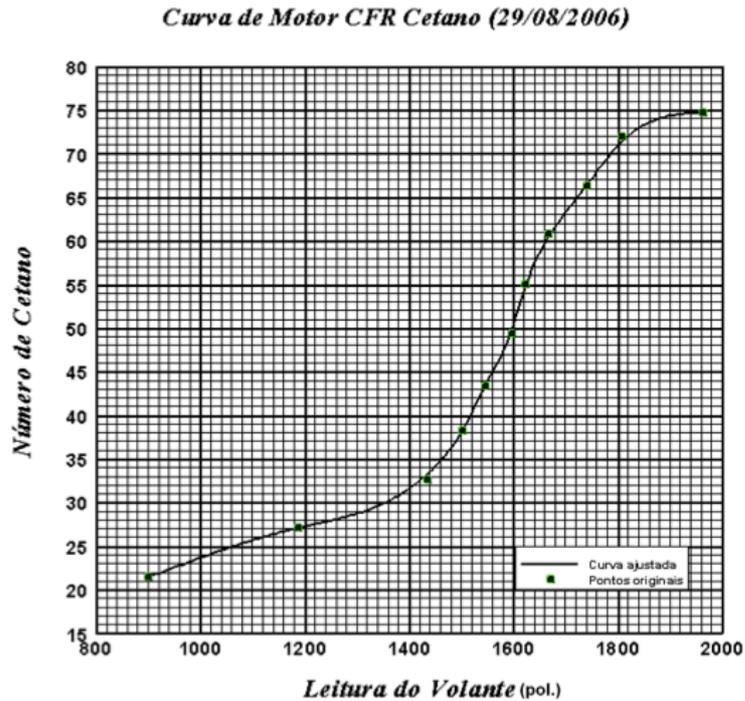


Figura 2.2 - Curva para determinação do número de cetano no motor ASTM – CFR Cetano

### 3. Motor CFR cetano

O motor ASTM-CFR Cetano (Cooperative Fuel Research Engine) é fabricado pela Waukesha Motor Co. e é destinado a testes de determinação do Número de Cetano através do método padrão ASTM D-613. Para isso, ele oferece a possibilidade de se alterar a razão de compressão. Para efeitos de ilustração do tamanho do motor em relação ao ambiente do laboratório onde o estudo foi desenvolvido, a Figura 3.1 contém uma foto do motor utilizado.



Figura 3.1 – Motor CFR Cetano e ambiente de trabalho

### 3.1. Especificações

Motor monocilíndrico, quatro tempos, injeção de combustível indireta, feita através de um injetor conectado a uma bomba de alta pressão. Conectado a um motor elétrico síncrono responsável pela partida, o qual também é utilizado para absorver a potência desenvolvida por ele e mantê-lo na velocidade especificada no método padrão,  $900 \pm 9$  rpm. Ao executar o método padrão para determinação do Número de Cetano, as condições do motor serão (lembrando-se que tanto o método ASTM D-613 como o motor vem dos Estados Unidos, por isso a maioria dos itens é estabelecido no Sistema Imperial de unidades):

- Rotação do motor:  $900 \pm 9$  rpm
- Vazão de combustível:  $13,0 \pm 0,2$  ml/min na cuba (13,0 ml em  $60 \pm 1$  seg)
- Atraso de ignição: 13 graus após o início de injeção de combustível
- Avanço de injeção: 13 graus antes do PMS
- Pressão da abertura do injetor:  $1500 \pm 50$  psi
- Pressão do óleo: 25 a 30 psi em condições de operação
- Temperatura do óleo:  $135 \pm 15$  °F
- Temperatura do líquido refrigerante:  $212 \pm 3$  °F
- Temperatura de admissão do ar:  $150 \pm 1$  °F
- Combustível em avaliação armazenado na cuba número 1 de uma série de 3

Para complementar, a Tabela 3.1 oferece algumas especificações acerca das dimensões básicas do cilindro e a amplitude de variação da razão de compressão.

Tabela 3.1 - Especificações do motor ASTM-CFR Cetano

ITEM	DESCRIÇÃO
Diâmetro do cilindro	82,55 mm
Curso do pistão	114,30 mm
Volume deslocado	$611,70 \text{ cm}^3$
Variação da razão de compressão	8:1 a 36:1

### 3.2. Operações

#### 3.2.1. Temperatura do Ar de Admissão

Ao realizar um ensaio de determinação do Número de Cetano, o primeiro item da norma a ser estabelecido é a temperatura do ar de admissão. Ela deve estar, por

padrão, em 150°F, necessitando de um aquecedor para garantir a permanência da mesma nessa especificação. Um controlador automático de temperatura garante que, pequenas variações da temperatura do ar de admissão, de correntes de ar e de flutuações na rede elétrica, não afetem o padrão. Um termômetro instalado no duto de admissão, com leituras de  $60 \pm 1$  °F a  $160 \pm 1$  °F, ajuda a monitorar visualmente a temperatura.

### 3.2.2. Ajuste da Vazão de Combustível

O passo seguinte é ajustar o consumo de combustível que, no método, deve ser igual a 13 ml/min. Para isso, deve-se ativar uma válvula seletora e direcionar combustível da cuba que o contém e alimenta o motor, para uma proveta transparente, com marcações a cada 1 ml. A seguir, coloca-se a válvula seletora de combustível em sua posição neutra, fazendo com que o motor passe a consumir combustível diretamente da proveta. De posse de um cronômetro, mede-se o tempo de consumo para 13 ml de combustível nessa condição.

Quando há necessidade de ajuste na vazão do combustível, isso pode ser feito operando-se uma cremalheira, que aciona o movimento rotativo do pistão da bomba injetora, aumentando ou diminuindo-se a vazão de combustível. Na figura 3.2, vemos como a hélice no pistão da bomba injetora, girada diretamente pela cremalheira, influencia o débito de combustível, em ilustrações de situações onde ele é nulo, parcial e total.

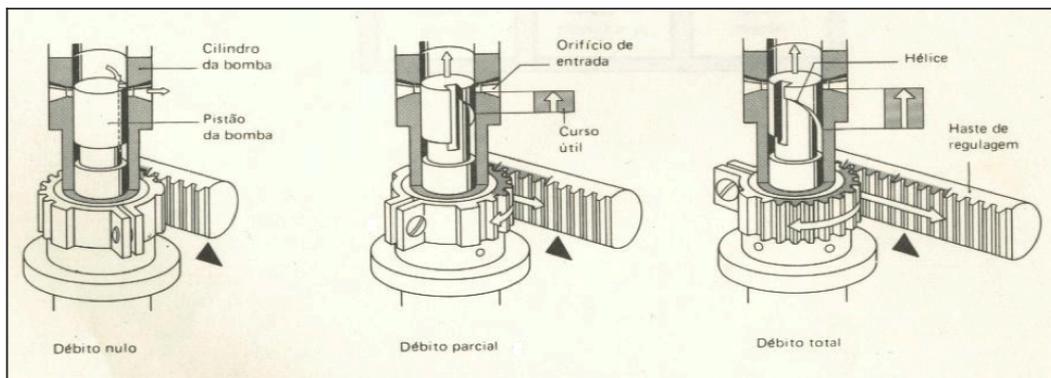


Figura 3.2 - Funcionamento da cremalheira para controle do débito de combustível[9]

### 3.2.3. Avanço de Injeção

O avanço de injeção pode ser medido graças a um sensor de posição instalado no volante do motor e outro sensor no bico injetor, que indica o instante do início da

injeção de combustível. Há um visor que exibe o valor do avanço em tempo real. Ele pode ser alterado girando-se um micrômetro que controla a deflexão da bomba injetora. No método padrão, seu valor deve ser de 13,0° antes do PMS.

#### 3.2.4. Atraso de Ignição

O atraso de ignição, tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão, deve ser fixado em 13,0° no método padrão, o que fará com que a combustão coincida com o PMS, uma vez que o avanço também é de 13,0°, exemplificado na Figura 3.3. Um visor abaixo daquele que indica o avanço mostra o valor do atraso em tempo real, verificado através do sensor de posição do volante e de um sensor de pressão na câmara de combustão.



Figura 3.3 – Indicadores do avanço de injeção (13°) e do atraso de combustão (13°).

#### 3.2.5. Razão de Compressão

Certamente uma das características mais interessantes deste motor, é a sua capacidade de alterar sua razão de compressão (razão entre o volume da câmara no PMI e o volume da mesma no PMS). Isto é possível de ser realizado girando-se um volante que altera a posição de um pistão inserido na pré-câmara de combustão. Com isso, a própria geometria da pré-câmara se altera, modificando a razão de compressão.

Para saber qual a razão de compressão está sendo empregada numa posição particular do volante, o motor fornece em sua documentação uma tabela, apresentada na Figura 3.4, que referencia todas as possibilidades de posição possíveis. Há apenas um pequeno cálculo de normalização a ser feito, aplicando-se os valores observados de posição do volante na equação a seguir, que fornecerá a razão de compressão :

$$\text{razão de compressão} = \frac{18 + \text{posição do volante}}{\text{posição do volante}}$$

HAND- WHEEL READING	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	HAND- WHEEL READING
	COMPRESSION RATIO										
0.8.....	23.50	23.22	22.95	22.69	22.43	22.18	21.93	21.69	21.45	21.22	0.8
0.9.....	21.00	20.78	20.57	20.35	20.15	19.95	19.75	19.56	19.37	19.18	0.9
1.0.....	19.00	18.82	18.65	18.48	18.31	18.14	17.98	17.82	17.67	17.51	1.0
1.1.....	17.36	17.22	17.07	16.93	16.79	16.65	16.52	16.38	16.25	16.13	1.1
1.2.....	16.00	15.88	15.75	15.63	15.52	15.40	15.28	15.17	15.06	14.95	1.2
1.3.....	14.85	14.74	14.64	14.53	14.43	14.33	14.24	14.14	14.04	13.95	1.3
1.4.....	13.86	13.77	13.68	13.59	13.50	13.41	13.33	13.24	13.16	13.08	1.4
1.5.....	13.00	12.92	12.84	12.76	12.69	12.61	12.54	12.46	12.39	12.32	1.5
1.6.....	12.25	12.18	12.11	12.04	11.98	11.91	11.84	11.78	11.71	11.65	1.6
1.7.....	11.59	11.53	11.47	11.40	11.34	11.29	11.23	11.17	11.11	11.05	1.7
1.8.....	11.00	10.94	10.89	10.84	10.78	10.73	10.68	10.62	10.57	10.52	1.8
1.9.....	10.47	10.42	10.38	10.33	10.28	10.23	10.18	10.14	10.09	10.05	1.9
2.0.....	10.00	9.96	9.91	9.87	9.82	9.78	9.74	9.69	9.65	9.61	2.0
2.1.....	9.57	9.53	9.49	9.45	9.41	9.37	9.33	9.29	9.26	9.22	2.1
2.2.....	9.18	9.14	9.11	9.07	9.04	9.00	8.96	8.93	8.89	8.86	2.2
2.3.....	8.83	8.79	8.76	8.73	8.69	8.66	8.63	8.59	8.56	8.53	2.3
2.4.....	8.50	8.47	8.44	8.41	8.38	8.35	8.32	8.29	8.26	8.23	2.4
2.5.....	8.20	8.17	8.14	8.11	8.09	8.06	8.03	8.00	7.98	7.95	2.5

Figura 3.4 - Tabela de razão de compressão em função da leitura do volante

#### 4. Combustíveis

Os combustíveis utilizados em motores de combustão interna podem ter duas origens: derivados do petróleo ou combustíveis renováveis (biomassa). Motores de ignição por compressão usam combustíveis diferentes dos de ignição por centelha, pois precisam que eles forneçam características próprias, como não resistir ao início da queima. Isso implica também em utilizar combustíveis com maior Número de Cetano, para ter o menor atraso possível na ignição.

Entretanto, como apresentado nos objetivos deste trabalho, algumas razões para se testar a viabilidade do uso de motores tipicamente usados em motores de ignição por centelha são a possibilidade de diminuir alguns dos poluentes gerados, aumentar o emprego de combustíveis de origem renovável e, também, por questões econômicas e estratégicas do país.

#### **4.1. Etanol**

O Brasil, com sua vasta extensão de terras cultiváveis, goza de amplas possibilidades no que diz respeito a emprego de biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, na matriz energética. O etanol de cana de açúcar, ao contrário do biodiesel, goza de décadas de investimentos e de uma escala de produção inegavelmente alta, que tende a aumentar com a mecanização total da colheita e novas técnicas de aproveitamento do bagaço da cana [10]. De acordo com WATTANAVICHEN [11], CRUZ [12] e BORGES [13], esse combustível apresenta as seguintes características:

- baixa viscosidade quando comparado ao diesel;
- baixa resistência a compressão, ou seja, baixo Número de Cetano;
- cadeia carbônica razoavelmente curta, portanto contendo menos carbono e implicando numa menor descarga de monóxido de carbono;
- diminuição de particulado devido a maior presença de oxigênio em relação ao diesel;
- redução da emissão de óxidos de nitrogênio;
- advém de fontes renováveis.

Existem, portanto, características muito indesejáveis para o uso de etanol puro em um motor ciclo diesel. Entretanto, por algumas de suas vantagens, seria extremamente interessante avaliar a inclusão de uma quantidade relativamente pequena de etanol na mistura do óleo diesel, para uso em motores sem alterações mecânicas.

#### **4.2. Óleo Diesel**

O óleo diesel é um combustível derivado da destilação do petróleo. É formado majoritariamente por hidrocarbonetos, mas também contém, em menores quantidades, enxofre, nitrogênio e oxigênio. É pouco volátil, possui alto Número de Cetano e também uma alta densidade energética, maior que a gasolina, por exemplo.

Recentemente, o diesel vendido no Brasil passou a exigir novos níveis de concentração de enxofre, para reduzir as emissões nocivas de óxidos de enxofre. As variantes S-10 e S-500 possuem no máximo, respectivamente, 10 e 500 ppm de enxofre

[8]. A Figura 4.1 apresenta as principais características das variantes de óleo diesel a venda no país. A poluição, uma das maiores desvantagens do óleo diesel, é resultado de sua composição e da maneira como a queima ocorre na câmara de combustão, a altíssimas temperatura e pressão, a necessidade de injeção de forma rigorosamente controlada (em termos de avanço e de tamanho das moléculas, pois afetam diretamente a qualidade da queima) e aos desafios tecnológicos envolvidos em desenvolver catalisadores e restritores de escape.

Característica (1)	Unidade	Limite			
		Tipo A e B			
		S10	S50 (2)	S500	S1800 (3)
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas			
Cor	-	(4)		(5) (6)	
Cor ASTM, máx.	-	3,0 (7)			
Teor de biodiesel (8)	% volume	(9)			
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	50	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	820 a 850 (11)		820 a 865	820 a 880
Ponto de fulgor, mín.	°C	38			
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0		
Destilação					
10% vol., recuperados	°C	180,0 (min.)	Anotar		
50% vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol., recuperados, máx.		-	-	360	370
90% vol., recuperados		-	360,0 (máx.)	Anotar	Anotar
95% vol., recuperados, máx.		370	-		
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(12)			
Número de cetano ou número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	46	42 (13)	

Figura 4.1 – Resumo dos diferentes óleos diesel disponíveis no país [8]

### 4.3. Biodiesel

Este combustível pode ser originado de gorduras animais, óleos vegetais (mamona, soja, palma, etc.) e reuso de material (óleo de fritura, esgoto). É, portanto, proveniente de biomassa renovável, sendo chamado de “biocombustível”.

Apesar de a matéria prima poder ter diferentes origens, algo comum a todas é sua composição química consistir majoritariamente de triglicerídeos (compostos de uma molécula de glicerol ligada a três de ácido graxo, que são derivados de ácidos ao se substituir o hidrogênio dos mesmos por um radical orgânico) e ácidos graxos livres. Entretanto, para ser considerado biodiesel, entre outros, é necessário que o produto final tenha uma viscosidade cinemática próxima a do diesel mineral [14] e, dessa forma, possa ser utilizado em motores de ciclo diesel. Para isso, a matéria prima tem de ser

submetida a uma reação de transesterificação, onde reage com um catalisador para separar os ésteres (biodiesel propriamente dito) da glicerina.

Essa reação é o elemento central no processo produtivo do biodiesel. Por possuir caráter reversível, é utilizado um excesso de álcool na reação para garantir que ela ocorra em apenas um sentido [15]. Um álcool é necessário, e para isso há duas opções: metanol e etanol. O primeiro, é o mais utilizado a nível mundial, principalmente por apresentar um custo mais baixo [14]. O segundo, possui custo mais elevado, mas oferece a vantagem de não ser tóxico, o que tem sido considerado como estímulo para sua adoção, principalmente em países como o Brasil. No caso do catalisador, deve-se optar por uma base ou um ácido. Bases (como hidróxido de sódio, *NaOH*, e hidróxido de potássio, *KOH*) tem ampla vantagem no quesito velocidade da reação (em torno de 4 mil vezes mais rápidas do que catalisadores ácidos, como o ácido clorídrico, *HCl* [15]) e são também mais viáveis economicamente. Porém, conduzem reações em paralelo com os ácidos graxos livres, chamadas de saponificação, cujo produto é sabão[16]. A representação mais simples de uma reação de transesterificação é apresentada na Figura 4.2. Nela, R1, R2 e R3 exemplificam cadeias carbônicas longas dos ácidos graxos.

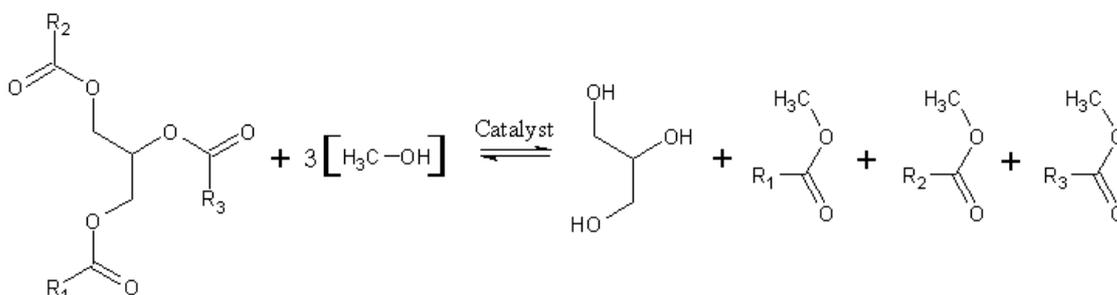


Figura 4.2 – Reação de transesterificação. Triglicerídeo mais metanol, reagindo em presença de catalisador, resultando em glicerol mais três ésteres metílicos [17].

O biodiesel é também um ator importante na questão da segurança energética do país, diminuindo a dependência no petróleo de nações estrangeiras. Como no Brasil existem grandes extensões de terras de alta qualidade para cultivo de oleaginosas [18], ele é também instrumento de estímulo à indústria nacional, principalmente no que tange ao surgimento de oportunidades no interior do país.

Mecanicamente, o biodiesel ainda possui algumas vantagens, como por exemplo, maior lubrificidade em relação ao diesel mineral, o que diminui o desgaste dos componentes móveis do motor. Possui também maior Número de Cetano, que significa um menor atraso na ignição e, conseqüentemente, melhor combustão[18]. Há, no

entanto, dificuldades relacionadas com cristalização em baixas temperaturas, liberação de resíduos oriundos da queima de diesel mineral, prejudicando os bicos injetores e ressecamento de borrachas de vedação.

A poluição também é reduzida quando biodiesel é utilizado. Estudos mostram que o nível de material particulado, óxidos de enxofre e hidrocarbonetos emitidos diminui com seu uso[19]. Além disso, o fato de já haver moléculas de oxigênio no combustível torna a queima mais completa, o que reduz a emissão de monóxido de carbono. Infelizmente, a maior quantidade de oxigênio também resulta em aumento de reação com o nitrogênio, gerando óxido nítrico, NO, e óxido nitroso, NO<sub>2</sub>, que combinados formam o chamado NO<sub>x</sub>.

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira se deu pela publicação da Lei nº 11.097 em 2005. Desde então a ANP passou a ser a responsável por controlar e fiscalizar tudo relativo a biodiesel, da produção à comercialização, passando pela especificação. Em janeiro de 2010 uma nova regra entrou em vigor pela Resolução nº 6/2009, fazendo com que o óleo diesel comercial no Brasil passasse a ter obrigatoriamente 5% de biodiesel, caracterizando uma mistura B5. A adição de 5% de biodiesel ao diesel comercial é fruto do sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel [20], que mostrou que as consequências acerca de incompatibilidades nos motores seriam desprezíveis. No entanto, a venda de biodiesel puro é restrita e não seria possível obter o produto já pronto. Optou-se, então, pela produção do biodiesel que seria usado nos testes.

#### **4.3.1. Produção**

Ao fim de 2013 foi adquirida a matéria prima (óleo de cozinha) usada neste trabalho e, durante o mês de janeiro de 2014, a produção foi conduzida no laboratório de biodiesel do IVIG, sob liderança do Engenheiro Luiz Guilherme da Costa Marques, acompanhado por mim e pelo técnico em química Rogério Duarte Pereira.

O óleo de soja de cozinha, marca “Liza”, foi escolhido por ser um produto refinado e controlado, com baixos teores de acidez e umidade, alto grau de pureza e alto teor de triglicerídeos.

A rota escolhida para a produção do biodiesel foi a rota metílica, via catálise alcalina, apoiando-se na boa qualidade do óleo. O metanol, como apontado na seção anterior, é o álcool mais utilizado comercialmente. Por sua vez, a catálise homogênea alcalina tem como uma de suas maiores vantagens a alta taxa de conversão [16] e, o

catalisador empregado, *KOH* (hidróxido de potássio), é facilmente obtido e não apresenta diferenças significativas de performance da reação frente às outras bases.

O processo de produção pode ser dividido em cinco etapas básicas: transesterificação, separação, recuperação do álcool, lavagem e finalização. Porém, foram necessários pequenos ajustes, em função de limitações decorrentes de uma ampla reforma que ocorre em todas as dependências do IVIG. Como resultado, as plantas piloto estão fora de operação e a solução, embora mais lenta e trabalhosa, foi conduzir o processo artesanalmente. A descrição experimental das etapas está relacionada a seguir:

- 1) **Reação de transesterificação** – no processo artesanal havia a limitação do uso de um béquer de 3L por reação. Foi feito o cálculo para que pudessem ser utilizadas duas garrafas de óleo de cozinha por vez, totalizando 1,8L de óleo. Para tal medida são necessários 400 mL de metanol com 20 g de *KOH* para a catálise básica. O Engenheiro Luiz Guilherme alerta que isso representa excesso de catalisador, porém, numa produção artesanal acadêmica, onde os custos não tem a mesma relevância que numa indústria, o ganho com uma maior taxa de conversão é vantajoso pela maior certeza de formação dos ésteres. As seguintes condições experimentais, segundo MANUAL DO BIODIESEL [14] e o Engenheiro Luiz Guilherme foram usadas:

*-Béquer com agitação*

*-Temperatura de 40-60°C*

*-Aproximadamente 60 minutos*

*-Óleo adicionado após a mistura metanol-KOH, para evitar saponificação*

A Figura 4.3 ilustra essa parte do processo, no momento em que uma das garrafas de óleo de soja era versada no béquer sob agitação e aquecimento.



Figura 4.3 – Adição de óleo de soja para iniciar reação de transesterificação

- 1) **Separação** – durante a transesterificação há formação de éster e também de glicerina. Esta última é mais densa que o éster, o que torna ideal o processo de separação por diferença de densidade em funis de separação. Na Figura 4.4, é possível perceber uma fase de aspecto amarelado, o éster, e uma fase de aspecto avermelhado, na parte inferior do funil, a glicerina. Após um período entre 4 e 6 horas, a válvula do funil é aberta e a separação é operada manualmente. Por fim, ter-se-á aproximadamente 400 mL de fração de glicerina e 1,8L em fração de éster, para um volume de 1,8 L de óleo adicionado.



Figura 4.4 – Funil de separação, com éster no topo e glicerina abaixo

**OBS:** após a separação, optou-se por realizar uma retransesterificação, seguida de uma nova separação. Mais uma vez, o interesse é apenas garantir o máximo possível de conversão dos glicérides do óleo em éster, não sendo uma prática adotada industrialmente devido a custos. Como, em teoria, grande parte da conversão já foi efetuada, utilizamos a metade dos valores de metanol e *KOH* empregados na 1ª etapa.

- 2) **Recuperação do álcool** – essa etapa, como o nome sugere, consiste em destilar o produto da etapa 2 a fim de que o metanol, ainda presente em grandes quantidades, seja retirado. Novamente, como o foco deste estudo não é industrial, foi decidido não ser necessário recuperar o álcool, optando-se por descartá-lo na próxima etapa, a lavagem.
  
- 3) **Lavagem** – o éster formado contém metanol, traços de catalisador e outras impurezas que precisam ser retiradas. Adiciona-se água ao funil de separação, para que a maior afinidade da água com o que se quer retirar solubilize as impurezas e resulte em um líquido de aspecto translúcido e maior densidade do que o éster que vá para o fundo do funil. Isto está exemplificado na Figura 4.5, onde a parte inferior corresponde a esse líquido translúcido e a superior, ao éster. O

procedimento experimental e os itens utilizados nessa parte do processo encontram-se descritos a seguir:

- Funil de separação*
- Temperatura ambiente*
- Aproximadamente 120 minutos*
- Separam-se as fases manualmente pela válvula*
- Repetida 4x*



Figura 4.5 – Procedimento de lavagem. Éster retransesterificado na fase superior, água com impurezas abaixo.

- 4) **Finalização** – esta etapa constitui-se de um conjunto de pequenas etapas: aquecimento, passagem na peneira molecular, filtração e aplicação de anti-oxidante. A primeira tem por objetivo evaporar toda água que possa ter restado do processo de lavagem. A peneira molecular complementa o aquecimento sob agitação, absorvendo a água mais intrinsecamente ligada ao éster. A filtração, como o nome indica, é efetuada para retirar as impurezas que porventura tenham permanecido até esse momento. E o último passo, a aplicação do anti-oxidante TBHQ (Terc-butilhidroquinona), garante a estabilidade da mistura [14]. A Figura 4.6 apresenta a parte do processo de finalização em que o biodiesel é passado pelo filtro, com a peneira molecular em seu interior. Esse procedimento se torna necessário, pois a soja é rica em ácidos graxos insaturados (forte presença de duplas ligações), conferindo a ela um grau de instabilidade. Em caso de exposição a condições de oxidação, o TBHQ age oxidando-se antes do éster.



Figura 4.6 – Peneira molecular e filtro.

**OBS:** O Apêndice I apresenta a tabela com os resultados da caracterização do biodiesel produzido, feita pelo LATEC (Laboratório de Pesquisa em Tecnologias da Informação e da Comunicação). Dois testes não puderam ser realizados, por questões técnicas do laboratório. Em outros dois quesitos, no entanto, a amostra foi considerada fora de especificação. O primeiro desses itens foi a quantidade de água, como já era imaginado que poderia ocorrer desde o início, apesar de todas as precauções para minimizar a questão. Apesar disso, o Engenheiro Luiz Guilherme explica que, com a metodologia de teste utilizada pelo LATEC, a água representaria um problema apenas com uso contínuo em testes de longa duração (pois poderia acelerar o processo de corrosão) ou se o produto fosse estocado por muito tempo antes de ser utilizado. Como o biodiesel possui tendência natural a absorver umidade pelo caráter polar da água, poderíamos dizer que a amostra, tal qual avaliada, seria representativa de um biodiesel estocado já há algumas poucas semanas. O outro item destoante da norma, a acidez, está intimamente ligada com o nível de água no biodiesel, incorrendo em efeitos similares no motor e degradando o biodiesel se este for estocado por muitos meses. Deve-se

salientar que todos os resultados que afetariam o desempenho dos testes de forma imediata foram aprovados e estão dentro das mais atuais e rigorosas especificações.

#### **4.4. Misturas Ternárias**

Misturas ternárias são aquelas em que três componentes distintos são combinados para formar uma mistura única, homogênea e combustível. Este estudo atém-se a misturas que potencialmente satisfaçam os requisitos para serem utilizadas em motores de ciclo diesel.

CRUZ [12] e LAPUERTA [21] nos mostram em seus trabalhos que as tentativas e estudos feitos até aqui com misturas binárias, contendo apenas etanol e diesel, indicam que valores superiores a 3% de etanol em volume na mistura são muito difíceis de se obter, uma vez que a mesma torna-se instável. Essa instabilidade se deve principalmente tanto ao fato da molécula do diesel ser bastante apolar e a do etanol, por sua vez, muito polar, quanto à temperatura em que é feita a mistura, sendo os resultados melhores conforme ela aumenta. Isso implica em um combustível que poderia causar sérios danos ao motor e ter baixíssimo prazo de validade.

Para resolver essa questão, existem diversos aditivos tensoativos destinados a unir homogeneamente as moléculas de diesel e etanol [12] [21]. Alguns deles são patenteados, enquanto outros são de uso livre. Neste estudo, o objetivo é avaliar o possível uso do biodiesel como agente estabilizante, para permitir uma mistura estável, de boa qualidade e, além disso, aproveitar as vantagens que o biodiesel pode oferecer como combustível. Assim, espera-se obter misturas que:

- reduzam emissão dos principais poluentes de um motor ciclo diesel (particulados, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, etc.), como observado por KOIKE et al [22];
- contribuam na redução dos custos de importação de óleo diesel, considerando-se que o preço do barril de petróleo tende a aumentar até 2035, de acordo com a US Energy Information Administration [23], estimulando também um aumento do uso de materiais renováveis;
- tenham forte apelo sustentável.

E, levando-se em consideração as deficiências apontadas por ABU-QUDAIS, HADDAD e QUDAISAT [24], ainda:

- garantam um número de cetano próximo ou superior ao diesel comercial;
- apresentem boa lubricidade;
- sejam estáveis em uso e durante estocagem.

#### 4.4.1. Definição da composição das misturas ternárias

Um passo muito importante no projeto foi definir o quanto de cada combustível estaria em cada mistura e o porquê. Considerando-se os três combustíveis distintos, cada qual com sua massa específica, o primeiro ponto foi determinar que os componentes de todas as misturas seriam considerados em volume. Isso está alinhado com o que é largamente utilizado para misturas binárias [8], onde normalmente o percentual de biocombustível no volume total é exibido na própria nomenclatura do combustível. Por exemplo, o combustível conhecido como B5, obrigatório atualmente no Brasil [20], é constituído por 5% de biodiesel e 95% de diesel mineral, em volume.

No caso deste estudo, porém, além do biodiesel, temos o etanol. Para manter a mesma coerência observada na nomenclatura de misturas binárias, o modelo adotado será:  $B\alpha E\gamma$ , onde **B** identifica o biodiesel, **E** o etanol e  $\alpha$  e  $\gamma$  representam, respectivamente, a percentagem, em volume da mistura final, de biodiesel e etanol.

Uma observação importante que deve ser levada em conta é que o diesel comercial, por já conter nominalmente 5% de biodiesel em sua composição, teve de ter, para efeito de cálculo, suas quantidades em volume de diesel mineral e biodiesel analisadas separadamente, para que se soubesse o quanto exatamente esse produto trazia de seus componentes à mistura final. O Apêndice II apresenta detalhadamente essa questão e também o método geral de cálculo.

Como um dos principais objetivos do trabalho é verificar a possibilidade do biodiesel substituir, ao mesmo tempo, aumentadores de cetano e emulsificadores nas misturas ternárias, e pelo etanol apresentar as características químicas mais distintas dentre os três combustíveis base, optou-se por primeiro definir as quantidades de etanol que seriam adicionadas.

CRUZ [12] mostrou que misturas de diesel com até 3% de etanol em volume eram teoricamente possíveis sem auxílio de outros produtos ajustadores. Com aplicação de aumentadores de cetano e emulsificadores, quantidades em volume na ordem de 5% eram viáveis, com teoricamente até 8% possíveis. Valores além destes são considerados altos demais. Entretanto, ABU-QUDAIS, HADDAD e QUDAISAT [24] afirmam que o melhor compromisso, em termos de redução de emissões de poluentes seria com 15%

de etanol em volume. Com base nesses argumentos, definiu-se que todas as misturas ternárias terão sua quantidade de etanol, em volume final, variando entre 5, 8 e 15%. A exceção fica com os casos onde testaremos, para efeito de comparação, o diesel comercial B5 e o B100, sem adição de etanol.

Uma vez definidos os volumes de etanol, as atenções voltaram-se ao biodiesel. Como não é mais possível obter diesel mineral puro, para uso rodoviário, a menor quantidade de biodiesel contida na mistura ternária seria de 5%. Baseando-se no fato que, em misturas binárias, o B20 é uma das misturas mais citadas, pois oferece um bom balanço entre compatibilidade com motores, compatibilidade de materiais, performance em tempo frio, emissões e custo [25], ela também foi escolhida. Para observar melhor a evolução dos parâmetros do combustível e do motor, escolheu-se também o valor de 10% de biodiesel em volume, não só para oferecer um meio termo entre o B5 e o B20, mas também porque, dada a grande compatibilidade de misturas na faixa abaixo de B20 com os mais diversos motores [25], o B10 poderia vir a ser, no futuro, adotado de forma mais ampla. Por fim, para efeitos de comparação nas curvas e gráficos, escolheu-se utilizar nas misturas algo com mais de 50% de biodiesel na sua composição. Por sugestão do orientador do projeto, foi escolhido para isso o B60.

Tudo levado em consideração, testaremos as seguintes famílias de misturas:

$$\left\{ \begin{array}{l} B5 \\ B5E5 \\ B5E8 \\ B5E15 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} B10E5 \\ B10E8 \\ B10E15 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} B20E5 \\ B20E8 \\ B20E15 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} B60E5 \\ B60E8 \\ B60E15 \end{array} \right\} \{B100$$

A massa total de cada mistura, bem como a de cada um de seus combustíveis base encontra-se no Apêndice III. A propagação de erros para este caso encontra-se no Apêndice IV.

#### 4.4.2. Preparação das misturas ternárias

Uma vez definidas quais misturas seriam produzidas e concluída a produção do biodiesel no IVIG, teve início o processo de preparação dessas misturas, já nas dependências do LMT. Para isso seriam necessários além dos combustíveis base em si, de:

- balança de precisão, para saber, em massa, o quanto de cada combustível deve ser adicionado, pois oferece precisão superior frente aos métodos por volume, muito dependentes de processos visuais;

- provetas, necessárias para manipular os combustíveis e para o processo de estabelecimento da massa específica de cada combustível base;
- béquer, para acomodar a mistura durante todo o processo de preparação;
- misturador, para prover agitação à mistura e aumentar a probabilidade desta se tornar homogênea.

Para facilitar o processo, decidiu-se pela preparação das misturas em ordem crescente de volume de biodiesel na mistura final. Quando havia mais de uma mistura a ser feita contendo o mesmo volume de biodiesel entre elas, a ordem iria daquela com menor valor de etanol em volume, para o maior. Por exemplo, a família de misturas com 20% de biodiesel, seria preparada após a família de misturas com 10% e antes da de 60%. Além disso, primeiro se faria a mistura de 20% de biodiesel com 5% de etanol, depois a com 8% de etanol e por fim, a que contém 15%.

Isto definido, foram verificadas as massas específicas dos combustíveis base, ou seja, etanol anidro 99,9% puro, biodiesel de óleo de soja e diesel comercial S-10. Usou-se uma proveta de 500 ml de alta precisão para medir o volume. Uma foto ilustrando o processo e os materiais utilizados é apresentada na Figura 4.7. Na tabela 4.1 estão apresentadas as massas específicas encontradas. O cálculo teórico de determinação das incertezas encontra-se no apêndice IV.

Tabela 4.1 - Formação das misturas

	Diesel comercial B5 (S-10)	Biodiesel de óleo de soja	Etanol anidro 99,9%
Massa específica (kg/l)	0,8220 ± 0,0016	0,8748 ± 0,0018	0,7915 ± 0,0016



Figura 4.7 – Procedimento para determinação das massas específicas

O próximo passo foi adicionar as quantidades, em massa, desejadas de cada combustível base ao béquer, de acordo com o que se almeja para a mistura que estava sendo preparada. Após isso, o béquer foi posicionado no agitador (muito similar aos do IVIG, utilizado na preparação do biodiesel, e que aparece na Figura 4.3) que foi acionado por cinco minutos.

Aqui, se faz necessária uma observação. Quando da preparação da mistura B5E15, percebeu-se uma separação de fases praticamente imediata após o desligamento do agitador. Colocou-se a mistura novamente no agitador por mais alguns minutos, a fim de eliminar a possibilidade da mesma não ter sido suficientemente agitada. O aspecto da mistura passou a ser turvo, não mais límpido e claro e, além disso, a separação de fases continuava. Recorreu-se novamente ao IVIG, onde o Engenheiro Luiz Guilherme propôs deixar a mistura em observação por alguns dias. Passado esse tempo, o aspecto havia melhorado, mas ainda havia sinais claros de separação de fases, embora em menor quantidade, como pode ser observado na Figura 4.8.

Dessa forma, foi proposta por ele uma maior rigidez no procedimento de mistura, impondo-se uma ordem clara na inserção dos combustíveis base: primeiramente etanol, depois biodiesel, depois diesel comercial. A estratégia pensada para esse procedimento foi a de dar ao etanol a possibilidade de se ligar ao biodiesel, combustível com o qual ele possui mais afinidade química que o diesel comercial, para que quando este último

fosse inserido na mistura, ele interagisse somente com o lado apolar da molécula do biodiesel. Além disso, com o etanol “preso”, diminuiu-se a possibilidade de evaporação do mesmo. Além disso, a partir deste ponto todos os recipientes passaram a ser tampados com um filme PVC, para impedir evaporação. Além disso, um período de observação de no mínimo 3 dias teria de ser observado. Entretanto, aconselha-se um período de observação de 30 dias antes dos testes, o qual foi seguido neste estudo.

Porém, ao repetir-se o procedimento para o B5E15, o mesmo continuou a se mostrar muito instável. Entretanto, sintomas similares estavam sendo apresentados pela mistura B10E15 mas, graças ao novo conjunto de procedimentos experimentais, foi possível que ela se estabilizasse e viesse a ser usada na pesquisa. Todas as outras misturas foram realizadas com sucesso.



Figura 4.8 – B5E15 em observação no IVIG, após alguns dias. Notar as bolhas presentes na lateral do béquer, o aspecto ainda turvo e a separação de fases na camada superior.

## 5. Experimentos

### 5.1. Determinação do Número de Cetano

Um dos principais objetivos do estudo, a determinação do Número de Cetano de cada uma das misturas ternárias produzidas, adota a norma ASTM D-613, também conhecida como método padrão. Como apontado no item 3.1, o método padrão requer um controle rigoroso de diversos parâmetros do internos do motor e externos, como temperatura do ar de admissão.

O procedimento experimental, idêntico para todas as misturas, consiste em:

- Verificar que os parâmetros de entrada do motor estão dentro do permitido pelo método;
- Regular a posição da cremalheira de tal forma a ter um consumo estável de combustível, a uma vazão de 13 ml/min;
- Estabelecer o avanço de injeção a 13°;
- Alterar a posição do volante, até que este ofereça uma leitura estável de 13°;
- Por fim, verificar novamente que todos os parâmetros de entrada estão nas temperaturas e condições padrão do método.

Para efeito de comparação, consideremos que a ANP define as especificações para o número de cetano da variante de diesel S-10 (venda em cidades, concentração aproximada de 10 ppm de enxofre) e da variante S-500 (para uso rural e em localidades longínquas, com concentração aproximada de 500 ppm de enxofre) como sendo, respectivamente, 48 e 42, no mínimo [8]. Assim sendo, e por ser o único combustível que será testado sem estar misturado a outro (logo, servindo como referência ao longo de todo o processo) o primeiro a ser avaliado será o diesel comercial S-10. O biodiesel puro e as misturas virão em seguida, agrupadas em famílias, cujos componentes serão testados consecutivamente. Na Tabela 5.1 estão os resultados de Número de Cetano obtidos para cada mistura, agrupados por famílias, e com a incerteza associada ao processo experimental em questão. Além disso, as misturas com fundo verde obtiveram, considerando a incerteza, Número de Cetano suficiente para satisfazer a especificação de diesel metropolitano da ANP. As que obtiveram Número de Cetano entre 42 e 48,

estão em amarelo e atendem às especificações para diesel rural. As em vermelho, falharam em conseguir atingir a especificação mínima da ANP.

Tabela 5.1 - Número de cetano das misturas

	0%	5%	8%	15%
5%	B5 49,8 ± 1	B5E5 45,2 ± 1	B5E8 46,1 ± 1	
10%		B10E5 47,4 ± 1	B10E8 45,0 ± 1	B10E15 38,2 ± 1
20%		B20E5 48,8 ± 1	B20E8 45,0 ± 1	B20E15 39,3 ± 1
60%		B60E5 49,8 ± 1	B60E8 46,9 ± 1	B60E15 41,2 ± 1
100%	B100 56,1 ± 1			

Os resultados foram, de maneira geral, coerentes. Em geral, observa-se que dentro de cada família, o Número de Cetano apresentou tendência de queda conforme a quantidade de etanol adicionado aumenta. Entretanto, ao considerar-se todas as misturas que tenham em comum uma mesma quantidade de etanol, a tendência entre elas é de aumento do Número de Cetano conforme o volume de biodiesel torna-se maior.

Algumas observações específicas são expostas a seguir:

- O diesel comercial B5 atendeu aos padrões da ANP;
- O biodiesel apresentou Número de Cetano coerente com a literatura, que indica valores de até 60 [14];

- A diferença entre o Número de Cetano entre as misturas com 5 e 8% de etanol em cada família, aumentou conforme aumentava a quantidade de biodiesel entre as famílias. Apenas no caso da família B5 a diferença entre eles ficou dentro da margem de erro.
- A queda no número de cetano nas misturas com 15% de etanol, em comparação com o restante de suas famílias, é expressiva. De fato, apenas uma delas (B60E15) atendeu mesmo a especificação mais baixa da ANP, para diesel rural. E, mesmo assim, apenas ao considerar-se a margem de erro associada ao processo.

A seguir, os resultados da Tabela 5.1 são organizados no gráfico contido na Figura 5.1, por ordem crescente da quantidade de biodiesel nas famílias, sendo elas identificadas por cores. Também consta do gráfico, sobre a barra que representa cada mistura, o erro de  $\pm 1$  Número de Cetano associado ao processo.

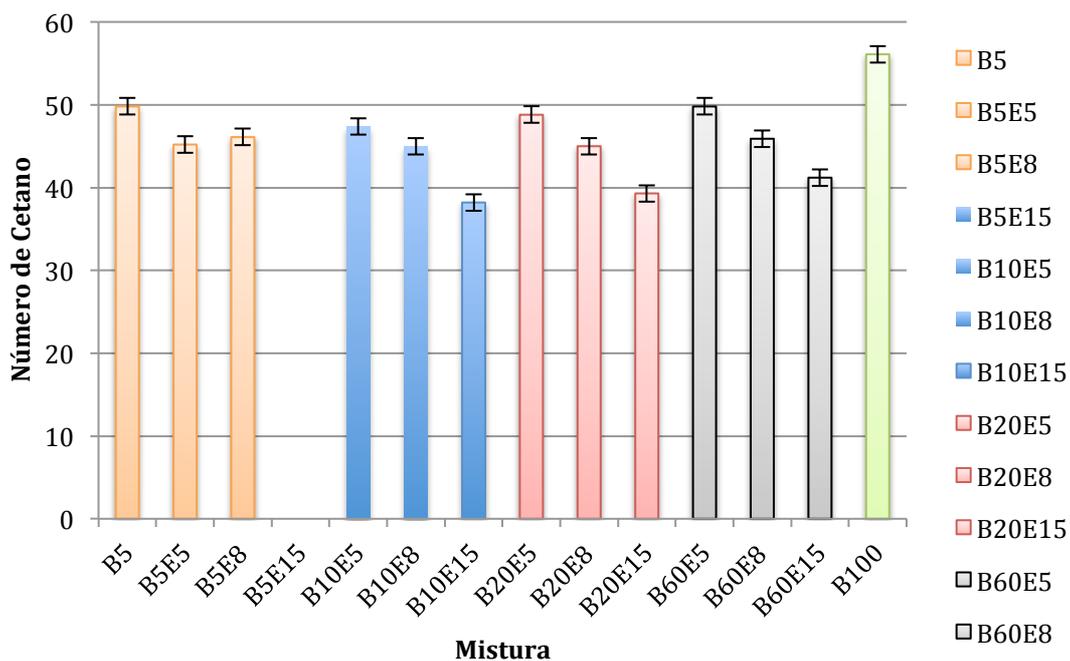


Figura 5.1 – Número de Cetano por família

## 5.2. Número de Cetano por família

Faz-se necessário analisar individualmente os resultados de cada família através de gráficos que mostrem a evolução do Número de Cetano de suas misturas em função da porcentagem de etanol em volume, respectivamente representados nos eixos das ordenadas e abscissas. Em cada um deles, foi realizada uma análise quanto a taxa de variação do valor do Número de Cetano nos intervalos entre 5% e 8% de etanol na mistura e 8% e 15%, onde for aplicável. O objetivo desta análise está em verificar eventuais tendências de variação do Número de Cetano em função da quantidade de biodiesel em cada família. A Figura 5.2 apresenta os dados referentes à família B5E $\gamma$ , com o valor encontrado para  $\frac{dy}{dx}$  indicado por intervalo abaixo da mesma. Analogamente, as Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 representam as famílias B10E $\gamma$ , B20E $\gamma$  e B60E $\gamma$ .

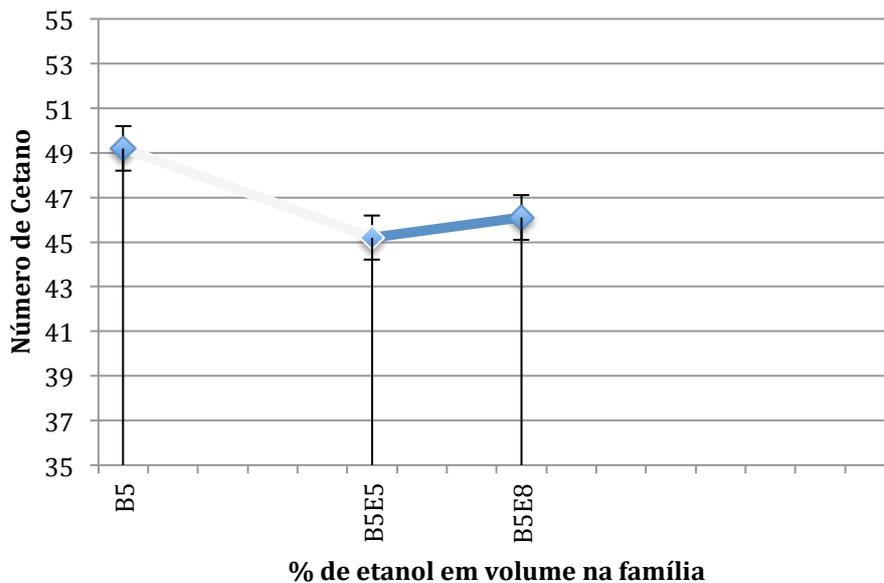


Figura 5.2 – Número de Cetano para família B5E $\gamma$

Para  $5 \leq \% \text{ de etanol} \leq 8$ , teremos que  $\frac{dy}{dx} = 0,3$ .

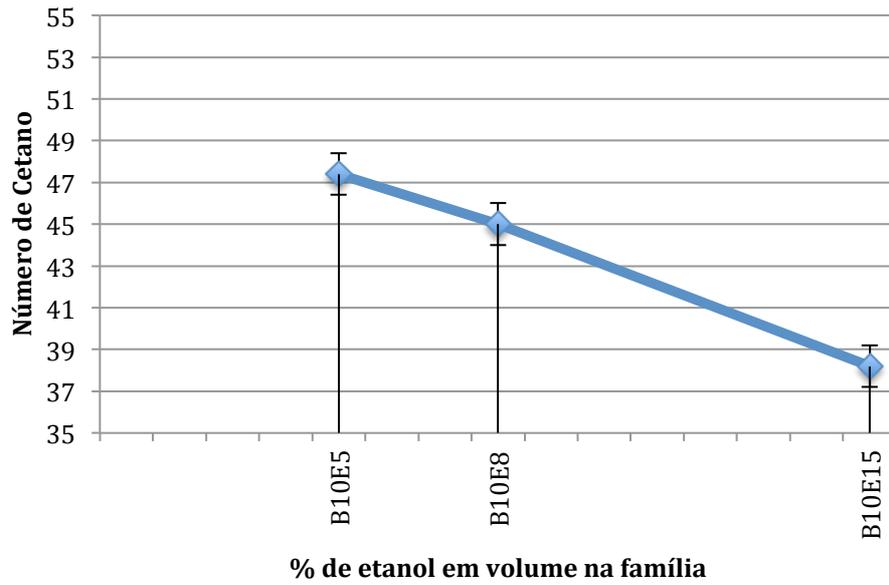


Figura 5.3 – Número de Cetano para família B10Eγ

Para  $5 \leq \% \text{ de etanol} \leq 8$ , teremos que  $\frac{dy}{dx} = -0,800$ .

Para  $8 \leq \% \text{ de etanol} \leq 15$ , teremos que  $\frac{dy}{dx} = -0,971$ .

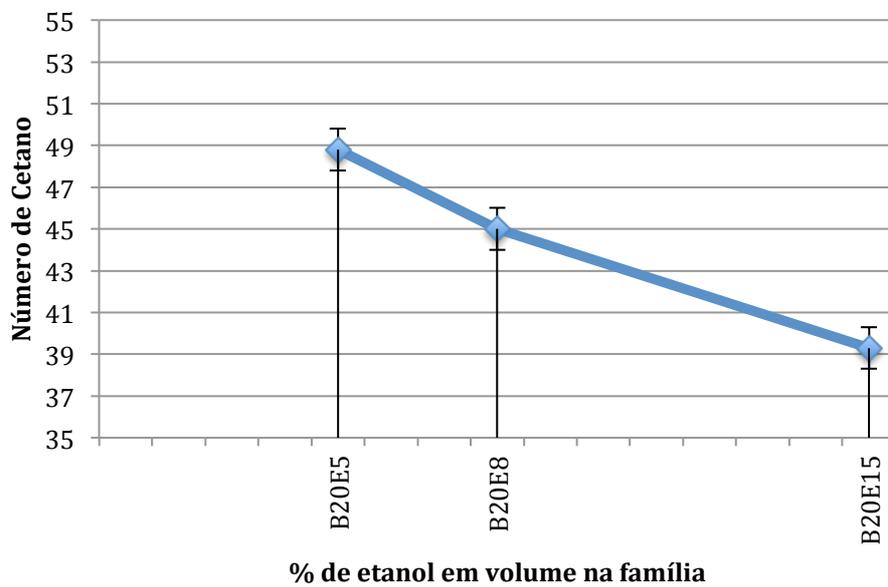


Figura 5.4 – Número de Cetano para família B20Eγ

Para  $5 \leq \% \text{ de etanol} \leq 8$ , teremos que  $\frac{dy}{dx} = -1,267$ .

Para  $8 \leq \% \text{ de etanol} \leq 15$ , teremos que  $\frac{dy}{dx} = -0,814$ .

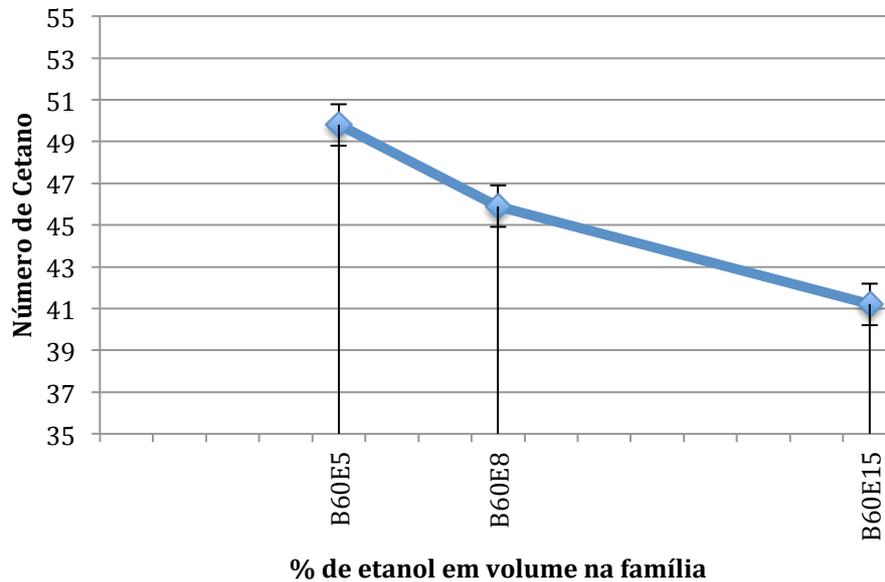


Figura 5.5 – Número de Cetano para família B60E $\gamma$

Para  $5 \leq \% \text{ de etanol} \leq 8$ , teremos que  $\frac{dy}{dx} = -1,300$ .

Para  $8 \leq \% \text{ de etanol} \leq 15$ , teremos que  $\frac{dy}{dx} = -0,671$ .

Aqui, é possível observar algumas tendências. Primeiramente, em todos os intervalos, com exceção de  $5 \leq \% \text{ de etanol} \leq 8$ , na família B5E $\gamma$ , houve queda no número de cetano com o aumento da porcentagem de etanol. Isso era largamente esperado, uma vez que o etanol apresenta número de cetano extremamente baixo. Vale notar, no entanto, que mesmo este intervalo na família B5E $\gamma$  tendo apresentado aumento no número de cetano, seus valores mínimo e máximo estão majoritariamente dentro de suas faixas de erro. Não podemos afirmar, portanto, que a tendência neste intervalo específico foi diferente da observada nos outros. Podemos, apenas, afirmar que ela pode, sim, apresentar tendência de queda.

Em seguida, ao verificarmos os intervalos onde  $8 \leq \% \text{ de etanol} \leq 15$ , há uma observação interessante. Para cada família, a taxa  $\frac{dy}{dx}$ , com que o número de cetano varia com o aumento da porcentagem de etanol neste intervalo, diminui em módulo. Isto

quer dizer que, conforme a quantidade em volume de biodiesel aumenta, menor é a influência do etanol e seus 15% em volume na mistura no número de cetano.

### 5.3. Número de Cetano por quantidade de etanol

Para se verificar o comportamento do Número de Cetano em função da porcentagem de biodiesel contida nas misturas, tendo-se, porém, a quantidade de etanol fixa, precisou-se alterar levemente o procedimento de formulação de gráficos em relação ao que se apresentou na sessão 5.2. No gráfico da figura 5.6 apresentam-se os resultados agrupados por quantidade de etanol utilizada, independente da quantidade de biodiesel na mistura.

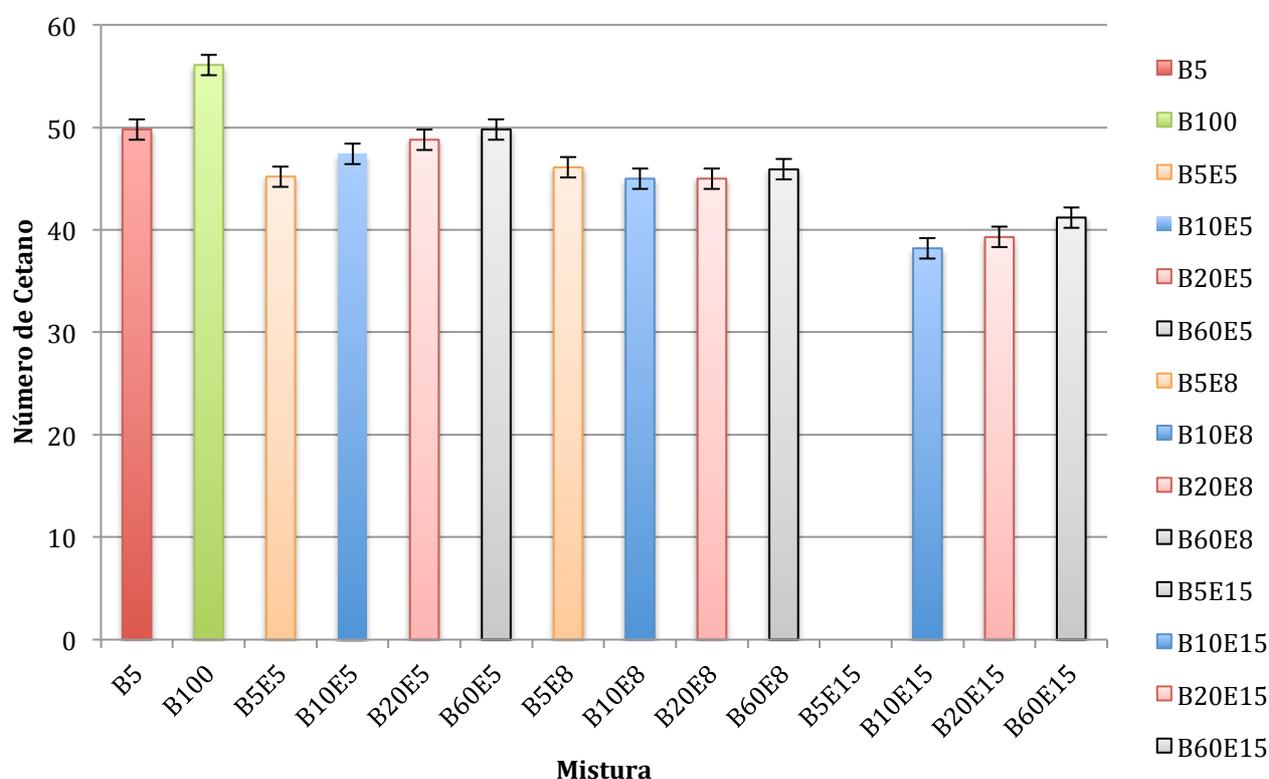


Figura 5.6 – Número de Cetano agrupado por quantidade de etanol

Pode-se observar que conforme a quantidade de etanol aumenta, há uma redução no Número de Cetano médio do grupo quando comparado aos outros de menor volume de etanol. Dentro de cada grupo, percebe-se também um aumento do Número de Cetano conforme a quantidade de biodiesel aumenta.

## 6. Emissões de poluentes

### 6.1. Teoria

A combustão interna tem como consequência a emissão de gases, muitos dos quais poluentes, podendo produzir resultados nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. As razões que podem levar à sua formação variam. Em alguns casos, o poluente é gerado pela combinação de altas temperaturas na câmara de combustão com oxigênio e material contido no próprio combustível. Em outros, as condições nas quais a queima ocorre são mais determinantes. Aspectos como qualidade da injeção do combustível, atraso de ignição, avanço de injeção, rotação do motor, etc. estão direta e/ou indiretamente ligados à emissão de poluentes. Alguns dos poluentes mais importantes são os hidrocarbonetos, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). Abaixo, alguns comentários teóricos sobre o mecanismo de formação de cada um deles em um motor a diesel e o que esperar de cada um em relação à queima de biodiesel, diesel e etanol.

- Hidrocarbonetos: sua emissão está ligada diretamente à composição do combustível, tendo os derivados de petróleo níveis mais altos de concentração [6]. São resultantes de queimas incompletas e, portanto, maneiras de amenizar essa questão, como combustíveis que tragam  $\text{O}_2$  em sua composição, tendem a melhorar os níveis de emissão.
- Dióxido de carbono: se forma com a oxidação do carbono. Fatores que influenciam sua formação incluem a quantidade de carbono contida no combustível e a qualidade da queima, que, ao tender a ser completa, aumenta as emissões. Por seu menor teor de carbono, o etanol tende a reduzir as emissões de  $\text{CO}_2$ . Já o biodiesel, segundo CRUZ [12], resultará também em diminuição dos níveis de emissões.
- Monóxido de carbono: um dos mais tóxicos poluentes, sua formação se dá principalmente em queimas incompletas. Quando há excesso de ar, como nos motores diesel, a tendência é que o  $\text{CO}$  se oxide em  $\text{CO}_2$ . No ciclo diesel, sua formação ocorre principalmente na fase difusiva da queima, isto é, após a queima instantânea [6]. Isso implica que, em rotações mais baixas, como os 900 rpm constantes do motor CFR, a fase difusiva durará mais tempo, aumentando o  $\text{CO}$  emitido. LAPUERTA *et al.*[26] relatam que a tendência é que haja diminuição nos níveis de  $\text{CO}$

com o uso de biodiesel, por exemplo, por haver moléculas de oxigênio em sua composição. Esse raciocínio pode ser empregado também quando se trata de etanol. Entretanto, também relata que em outras pesquisas houve relatos de aumento considerável de níveis. O Número de Cetano também contribui para a formação de CO, pois quanto maior o número, menor a probabilidade de existirem zonas com combustível mal queimado.

- Óxidos de nitrogênio: o NOx tem sua formação diretamente relacionada com a temperatura da combustão. Portanto, sistemas de injeção com pré câmara, combustíveis com menores números de cetano e injeção muito tardia são fatores prováveis de aumentarem as emissões de NOx [6]. É esperado que o etanol, por proporcionar uma diminuição na temperatura de queima, promova uma redução desse impacto. O biodiesel, porém, por conta de sua composição, apresenta tendência de aumento de emissão de NOx [26].
- Dióxido de enxofre: a formação deste poluente está diretamente relacionada com a presença de enxofre no próprio combustível [20]. O enxofre, em contato com as altas temperaturas da câmara de combustão e, em especial, com o excesso de oxigênio da mistura pobre do motor diesel, reage e forma SO<sub>2</sub>. Biodiesel e etanol tem teores baixíssimos de enxofre. Portanto é de se esperar que, conforme se façam presentes na composição dos combustíveis testados, diminuam os níveis detectados do poluente.

## **6.2. Experimentos**

### **6.2.1. Metodologia**

Inicialmente, a ideia era realizar o teste de emissões de poluentes nas condições da norma ASTM D613, ou seja, paralelamente à determinação do Número de Cetano de cada mistura. Porém, ao ser iniciado tal procedimento, percebeu-se uma grande discrepância nos valores de emissões aferidos entre as misturas. Após análise, o motivo mais provável para isso foi definido como sendo o fato de que, ao se manterem as condições da norma, ter-se-iam configurações de motores diferentes, tantas quanto o total de misturas. Seria necessário padronizar o motor, escolher apenas um conjunto de

valores que seriam referência para atraso, avanço e consumo de combustível. Pelo fato de ser combustível controlado e comercial, com ampla literatura a seu respeito, o escolhido para isso foi o diesel comercial B5. Portanto, os valores para os diferentes parâmetros reguláveis do motor CFR seriam fixados naqueles usados para determinar o Número de Cetano do B5.

Essa metodologia se mostrou a mais acertada, pois no caso de um teste em veículos ou gerador estacionário, o motor teria pouquíssima liberdade de ajuste para se adaptar ao novo combustível. O objetivo foi, portanto, que as misturas combustíveis fossem as únicas variáveis no teste. No entanto, neste motor isso implica em uma razão ar-combustível constante, o que poderia motivar algumas tendências de resultados diferentes das obtidas utilizando-se um motor diesel comercial.

Para minimizar os riscos de anormalidades nas leituras iniciais dos testes, o motor CFR rodou durante alguns minutos queimando a mistura de teste, até que suas leituras se estabilizassem. Em seguida, o analisador de emissões de poluentes foi acionado e passou a alimentar uma planilha com dados. Os 30 primeiros segundos de cada planilha foram desconsiderados, para evitar flutuações. Os 120 segundos posteriores formam a faixa considerada para análise de dados. Seguiu-se o tratamento dos dados realizando-se o cálculo de média e de desvio padrão de cada item. Os testes foram realizados em sequência, sem tempo de espera entre eles, e agrupados por famílias de misturas.

É importante ressaltar que o analisador de gases possui células de detecção para SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, sendo esses, então, os poluentes investigados. Entretanto, durante todos os testes, a célula de SO<sub>2</sub> apresentou leitura igual a zero para todos os valores. Se considerarmos que o combustível que emitiria a maior concentração teórica de SO<sub>2</sub> seja o diesel comercial B5, com baixíssimos 10 *ppm* de enxofre em sua composição, é esperado que o resultado da análise das misturas possua teores ainda mais baixos. Entretanto, a resolução da célula do aparelho é indicada em  $\pm 1$  *ppm*, mesmo a partir de 0 *ppm*. Diante disso, não se pode concluir sobre as leituras de SO<sub>2</sub>, pois não foi possível descartar a hipótese de que o equipamento não estivesse apresentando as leituras corretas.

### **6.2.2. Atraso de ignição**

Antes de ser apresentado o resultado das emissões, um dado interessante para se levar em consideração ao longo dos próximos itens, é o atraso de ignição em cada mistura. O motor CFR não foi originalmente concebido para testes de poluentes com misturas de combustíveis ternárias. Por isso, mesmo que elas sejam homogêneas, podem haver alguns desacordos no que diz respeito aos resultados, influenciados pelas características muito particulares deste motor, como baixa rotação, câmara de combustão “quadrada” e partes móveis direta ou indiretamente ligadas à câmara de combustão, que podem mover-se ligeiramente conforme a intensidade da combustão, alterando porém, leituras como avanço de injeção e atraso de ignição. A Figura 6.1 representa graficamente o atraso averiguado por cada mistura durante o teste de emissão de poluentes. Cada mistura é representada por um ponto, com a barra de erro referente à leitura (constante,  $\pm 0,1^\circ$ ), e misturas dentro de uma mesma família foram ligadas por uma reta entre seus integrantes.

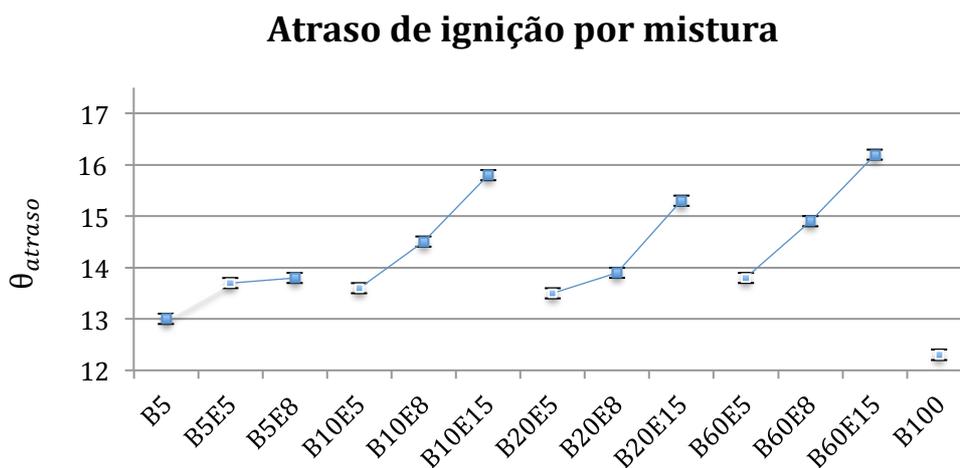


Figura 6.1 – Atraso de ignição por mistura na condição padrão do B5

Pelo fato de atraso de ignição e Número de Cetano serem características com relação muito próxima, esperava-se um atraso menor para as misturas da família B60, visto que seu Número de Cetano tende a ser maior quando comparado às outras famílias. Como a mistura se mostrou estável, foi checada quanto à sua composição e todos os parâmetros do teste foram mantidos iguais, conclui-se que esse resultado provavelmente foi causado por uma anormalidade na operação do motor, uma vez que estas famílias foram as últimas a serem testadas após um período de longas horas de atividade do motor. Os valores relativos, no entanto, mostram-se coerentes, uma vez que o atraso aumenta conforme a porcentagem de etanol nas misturas desta família aumenta.

### 6.2.3. NOx

São apresentados, a seguir, nas Figuras 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6, os resultados médios de NOx por famílias, começando sempre da mais baixa (família B5) até a mais alta. As barras de erro são os desvios padrão calculados através do tratamento de dados do analisador. Os combustíveis B5 e B100 são identificados com cores diferentes para ressaltar que não são ternários.

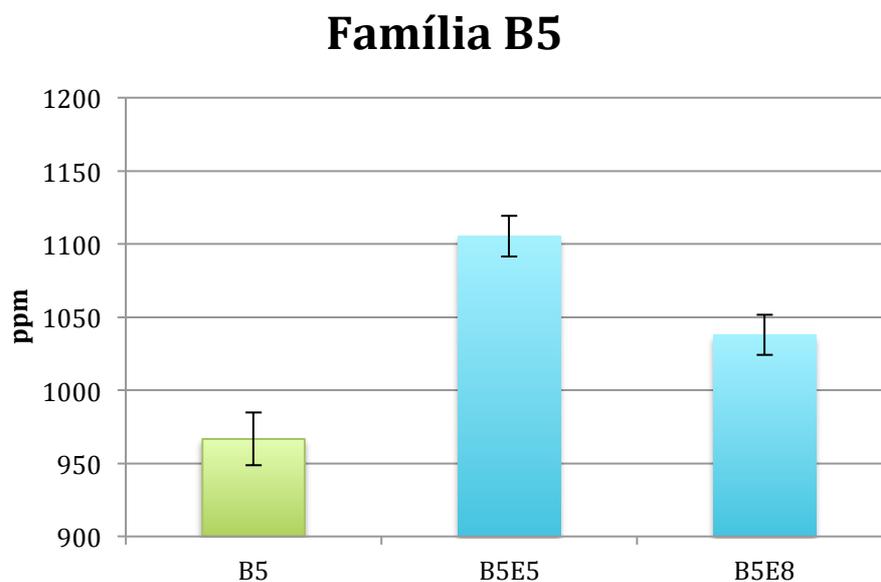


Figura 6.2 – Emissão de NOx da família B5

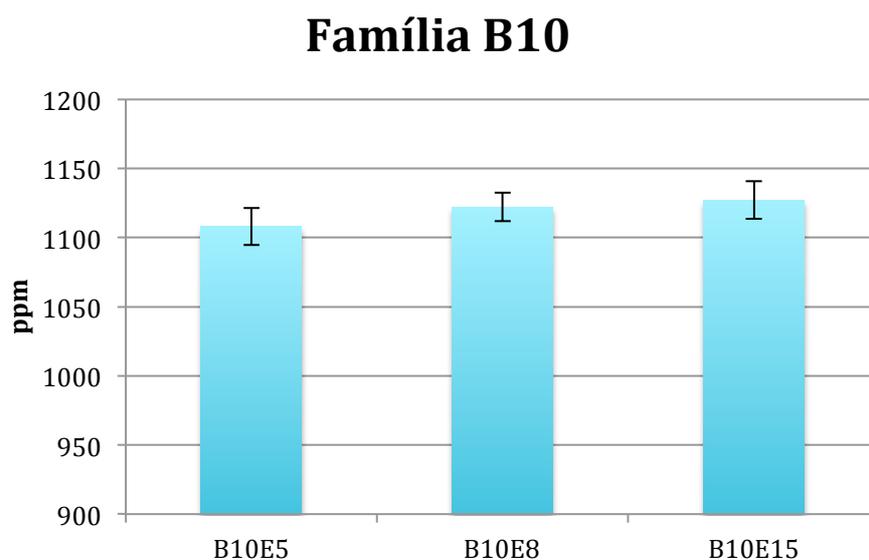


Figura 6.3 – Emissão de NOx da família B10

## Família B20

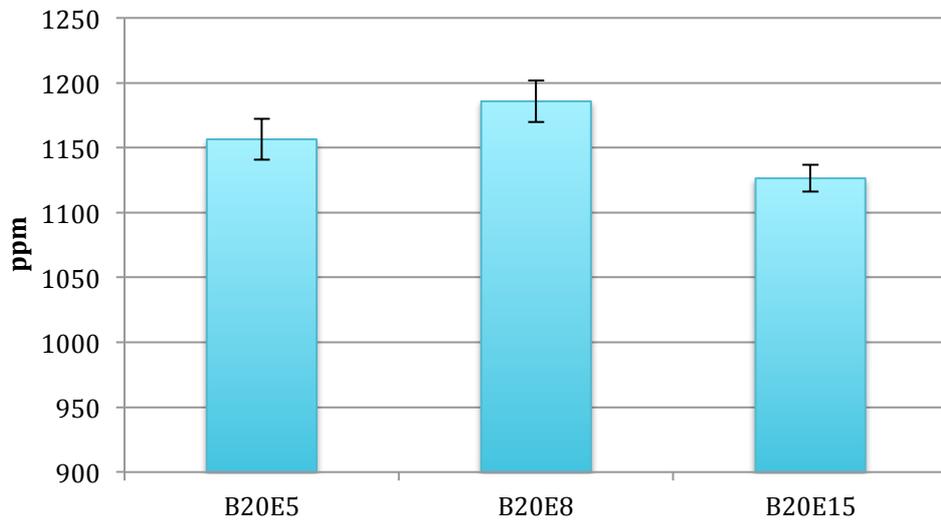


Figura 6.4 – Emissão de NOx da família B20

## Família B60

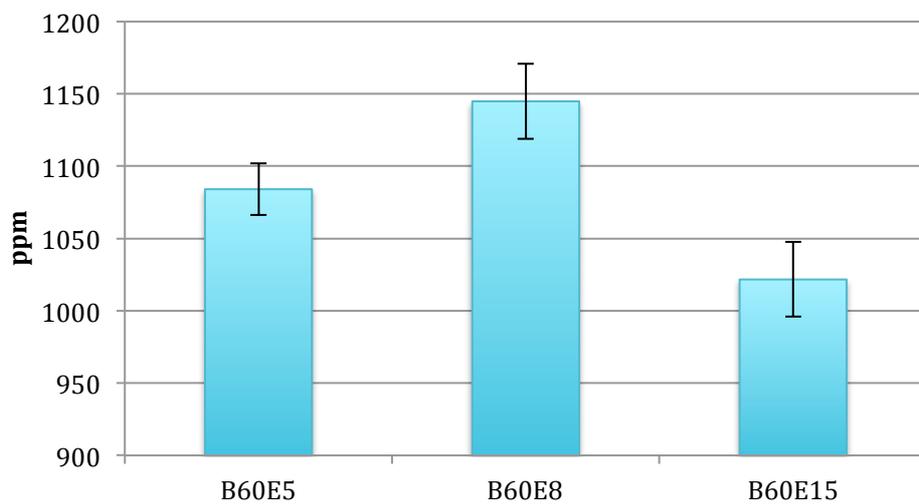


Figura 6.5 – Emissão de NOx da família B60

## B100

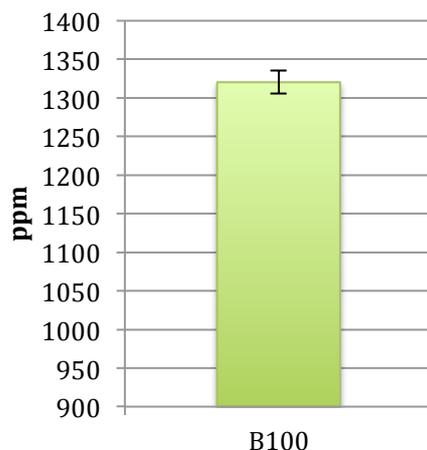


Figura 6.6 – Emissão de NOx do B100

Conforme era esperado, o biodiesel B100 produziu mais NOx do que o combustível comercial B5. No entanto, na conjuntura de misturas que contém tanto biodiesel quanto etanol adicionados ao diesel comercial, algumas observações interessantes podem ser feitas com base nos resultados. A primeira, a de que o diesel comercial foi quem apresentou o menor resultado absoluto de emissões. Isso, em princípio, poderia ser explicado por ele ser o único do teste a estar rodando com o motor em condições ótimas para o mesmo.

Em seguida, percebe-se uma tendência de aumento de emissões entre as misturas com 5 e 8% de etanol dentro das famílias B20 e B60, com a possibilidade da família B10 seguir pelo mesmo caminho, visto que os valores dos respectivos desvios padrão neste caso impedem afirmar. Porém, na família B5, houve queda. Algumas possíveis explicações para esse comportamento são o fato de misturas com 8% de etanol precisarem de mais biodiesel em sua composição final do que as com 5% de etanol, o que contribuiria para um aumento do NOx. Além disso, há uma tendência de piora do Número de Cetano entre 5% e 8% de etanol, aumentando o atraso e tornando a combustão instantânea mais violenta, elevando temperatura da combustão e conseqüentemente o NOx. As moléculas extras de oxigênio trazidas pelo etanol não estão em quantidade suficiente para conseguir impedir esses efeitos e a consequência, portanto, é o comportamento apresentado.

Tal teoria é reforçada pela análise dos resultados das misturas com 15% de etanol. Em cada família, essas tendem a ser as misturas com o menor Número de Cetano, o que causa um grande atraso na ignição e, logo, aumento da temperatura no momento da combustão. A maior entalpia de vaporização do etanol também pode explicar essa queda, uma vez que ele extrai o calor da combustão, fazendo com que o conjunto reduza sua temperatura. Mais uma vez, apenas a família B10 é inconclusiva, por apresentar leitura cujo desvio padrão a coloca em faixas alcançadas pelas outras misturas da família.

#### 6.2.4. CO

De maneira análoga ao item anterior, serão apresentados ao longo das Figuras 6.7, 6.8, 6.9, 6.10 e 6.11, os resultados dos testes de emissão do monóxido de carbono, CO.

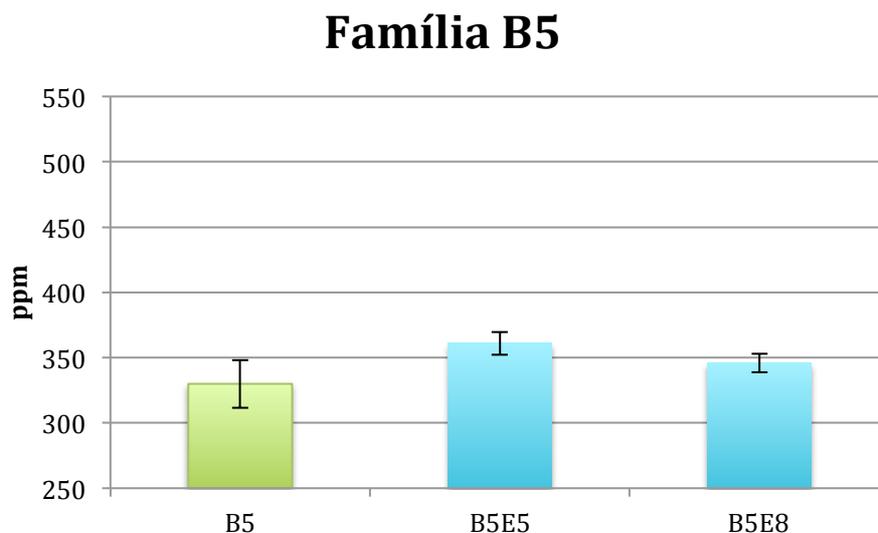


Figura 6.7 – Emissão de CO da família B5

## Família B10

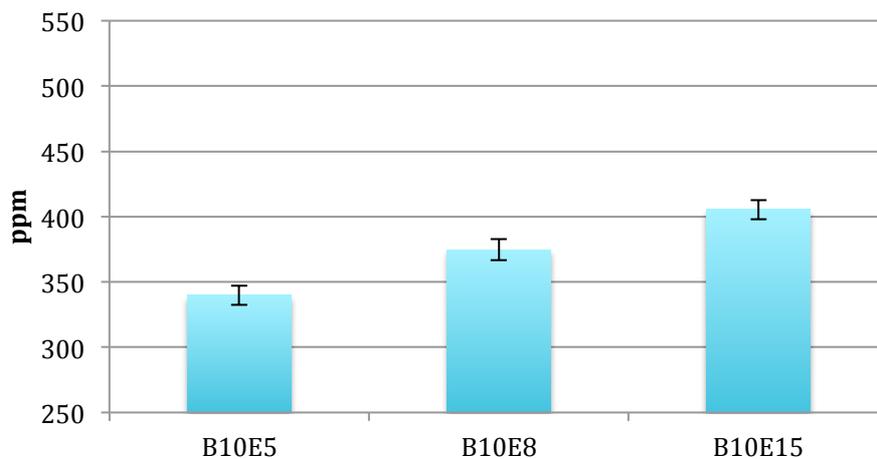


Figura 6.8 – Emissão de CO da família B10

## Família B20

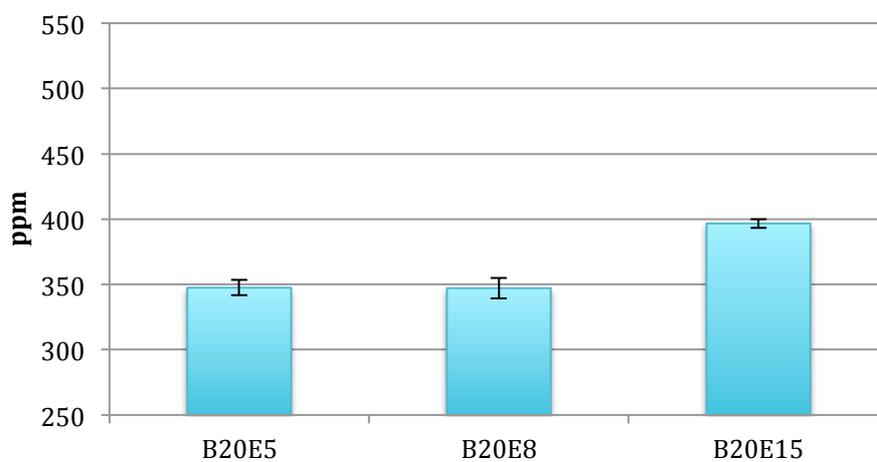


Figura 6.9 – Emissão de CO da família B20

## Família B60

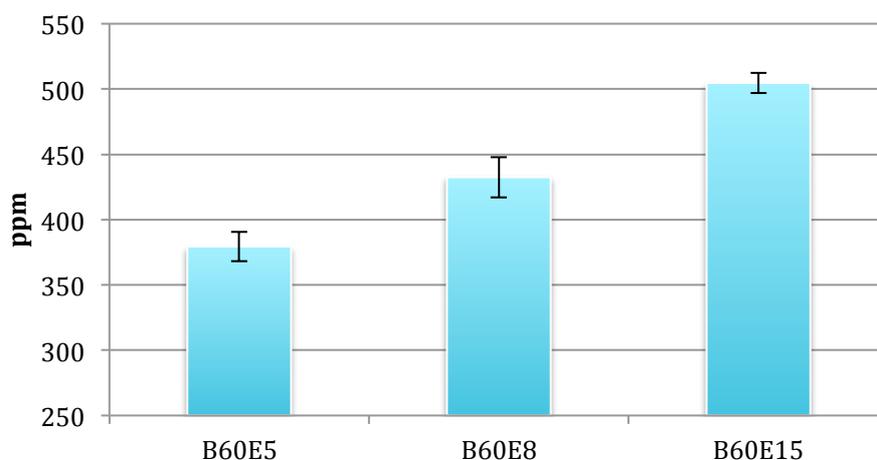


Figura 6.10 – Emissão de CO da família B20

## B100

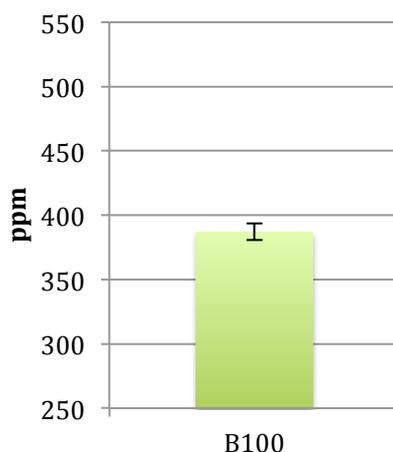


Figura 6.11 – Emissão de CO do B100, em ppm

Novamente o B100 emitiu mais que o diesel comercial. Embora haja relatos na literatura de que isso possa ocorrer [26], grande parte indica observar o oposto. É possível observar uma clara tendência de aumento das emissões das misturas com 15% de etanol em comparação às outras dentro das famílias. Entre 5% e 8%, houve tendência de aumento nas famílias B10 e B60, mas no caso da família B5 e da B20, não foi possível apontar claramente uma tendência, por conta da interseção do intervalo de seus respectivos desvios padrão.

Verificou-se também que, em valores absolutos, as emissões para misturas com uma mesma quantidade de etanol não apresentam grandes variações entre seus pares das famílias B5, B10 e B20. Já o B60 apresentou, para todos os níveis de etanol, valores superiores aos de outras famílias. Isso está coerente com o fato de terem sido encontradas emissões maiores no B100 do que no B5, mas também pode estar intimamente relacionado a uma menor duração da combustão dentro da câmara, visto que o atraso esperado para a família B60 seria menor do que o de fato encontrado.

### 6.2.5. CO<sub>2</sub>

Tal qual os itens anteriores, ao longo das Figuras 6.12, 6.13, 6.14, 6.15 e 6.16, relacionam-se em gráficos divididos por famílias, os resultados de cada mistura em %CO<sub>2</sub>.

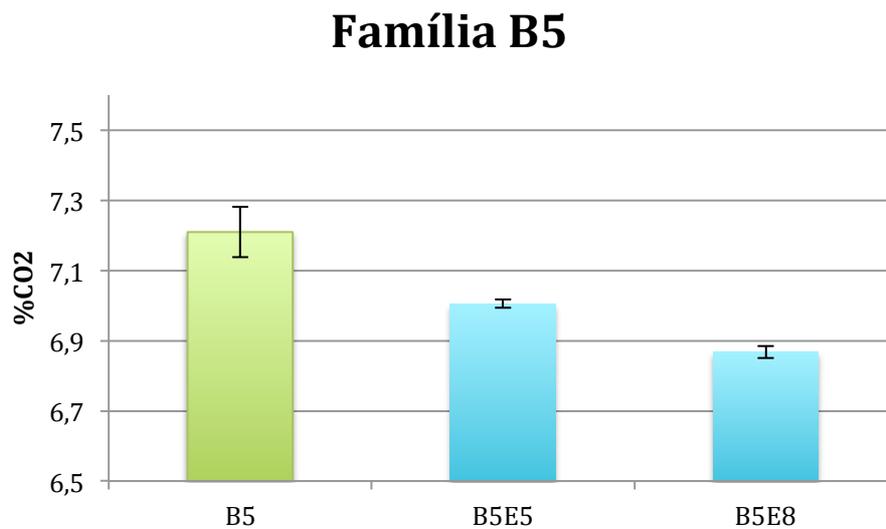
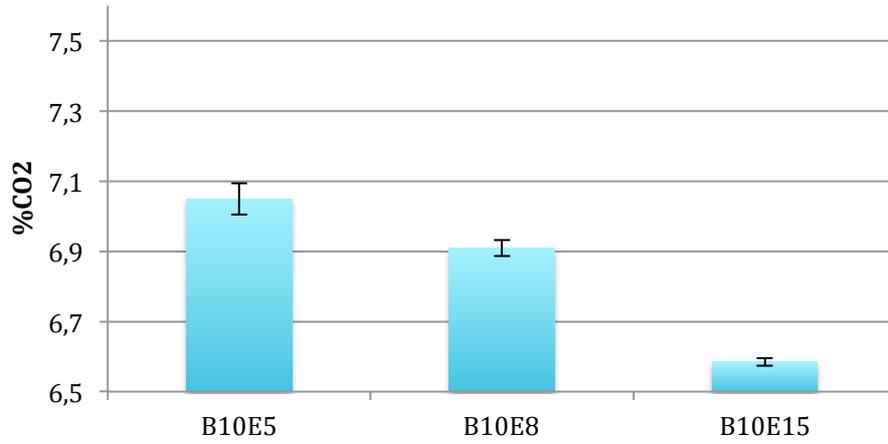


Figura 6.12 – Emissão de CO<sub>2</sub> da família B5, em % CO<sub>2</sub>

## Família B10



s

Figura 6.13 – Emissão de CO<sub>2</sub> da família B10, em %CO<sub>2</sub>

## Família B20

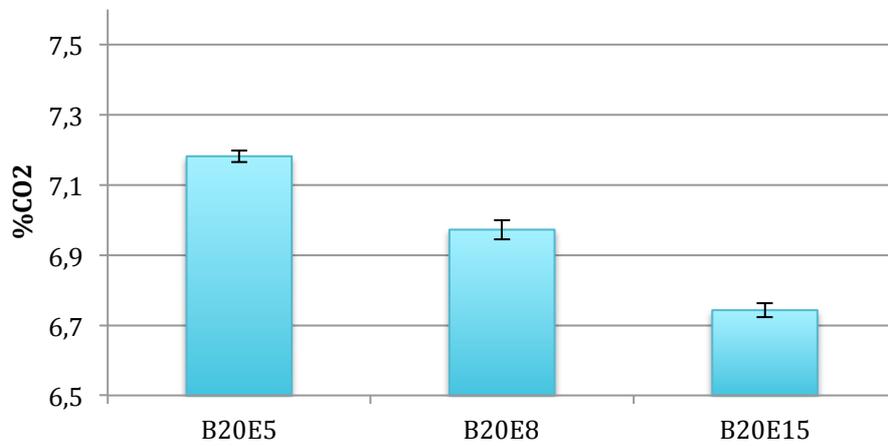


Figura 6.14 – Emissão de CO<sub>2</sub> da família B20, em %CO<sub>2</sub>

## Família B60

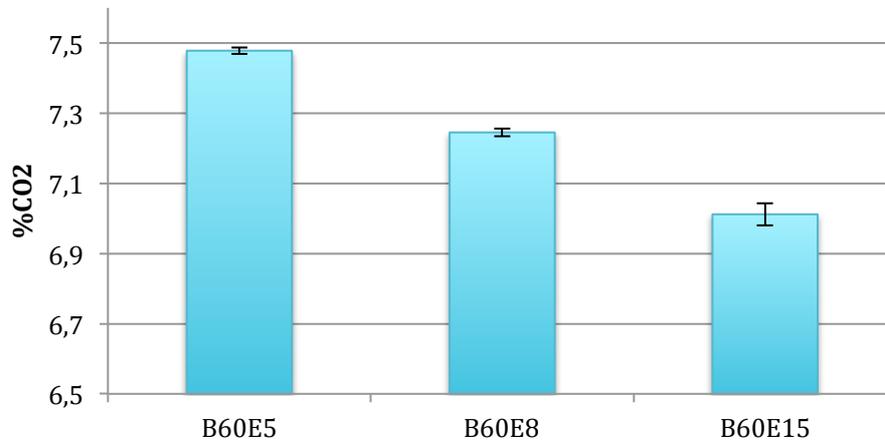


Figura 6.15 – Emissão de CO<sub>2</sub> da família B60 , em %CO<sub>2</sub>

## B100

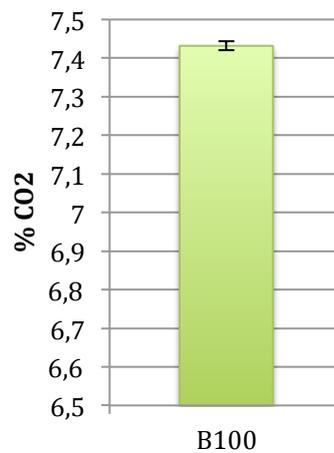


Figura 6.16 – Emissão de CO<sub>2</sub> do B100, em %CO<sub>2</sub>

Os resultados mostram que há mais CO<sub>2</sub> sendo emitido pela queima do B100 do que pela do B5, mesmo que ao considerarmos os intervalos dos desvios padrão ( $7,431 \pm 0,011$  e  $7,209 \pm 0,07$ , respectivamente) a diferença não seja tão grande. CRUZ [12] encontra resultados que podem ser considerados compatíveis, especialmente quando utilizam-se motores com rotações baixas, como o CFR.

Houve uma clara tendência a diminuir as emissões deste gás conforme a quantidade de etanol aumenta dentro de uma mesma família. Isso corrobora a hipótese que de que o etanol diminui a formação de CO<sub>2</sub> [27].

Comparando-se entre famílias para misturas com uma mesma quantidade de etanol, no entanto, houve também um aumento das emissões conforme o volume de biodiesel aumentava. Portanto, e pelo fato do B100 emitir mais CO<sub>2</sub> que o B5 comercial, podemos concluir que, neste motor e nestas condições operacionais, o aumento da concentração de biodiesel na mistura ternária acarreta um aumento nas emissões de CO<sub>2</sub>.

#### 6.2.6. Etanol anidro vs. Etanol hidratado

Para uma pequena verificação sobre os efeitos da presença de mais água nas misturas, optamos por refazer duas delas com etanol hidratado. As escolhidas foram as misturas B5E8 e B60E8, para pegarmos casos extremos da quantidade de biodiesel. Infelizmente, a mistura B5E8 se mostrou instantaneamente instável, certamente fruto dos 7% de água, em volume, contidos no etanol hidratado. Primeiramente, executaram-se testes para determinação do Número de Cetano (cujos resultados estão na Tabela 6.1), seguindo-se de testes de emissões para NO<sub>x</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, apresentados nas Figuras 6.17, 6.18 e 6.19.

Tabela 6.1 - Número de cetano das misturas com etanol anidro e hidratado

Combustível	B60E8	B60E8 hidratado
Número de cetano	46,9 ± 1	43,9 ± 1

Como era esperado, a presença de água em maior quantidade no etanol, prejudica a combustão, diminuindo o número de cetano. Utilizaremos a letra H para denotar a variante com etanol hidratado em sua composição.

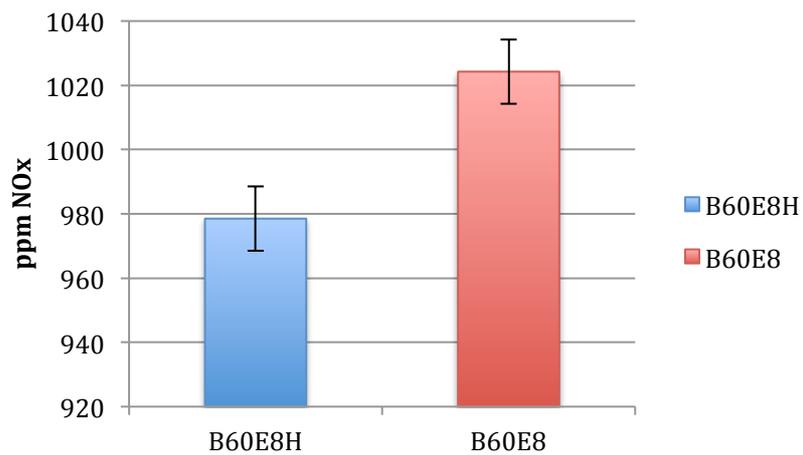


Figura 6.17 – Emissão de NOx comparativa

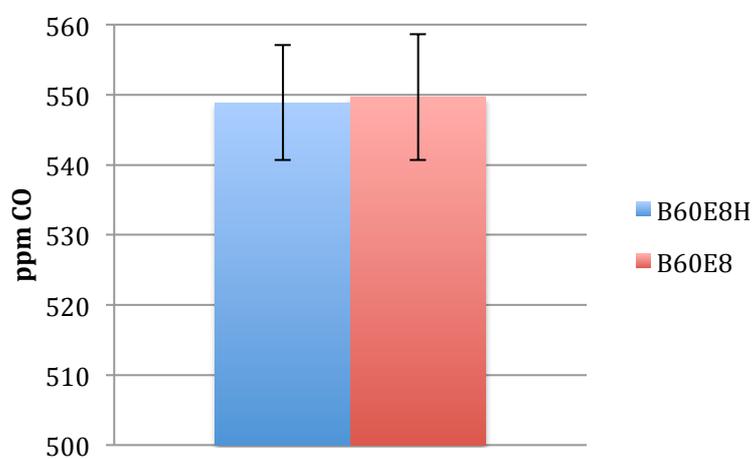


Figura 6.18 – Emissão de CO comparativa

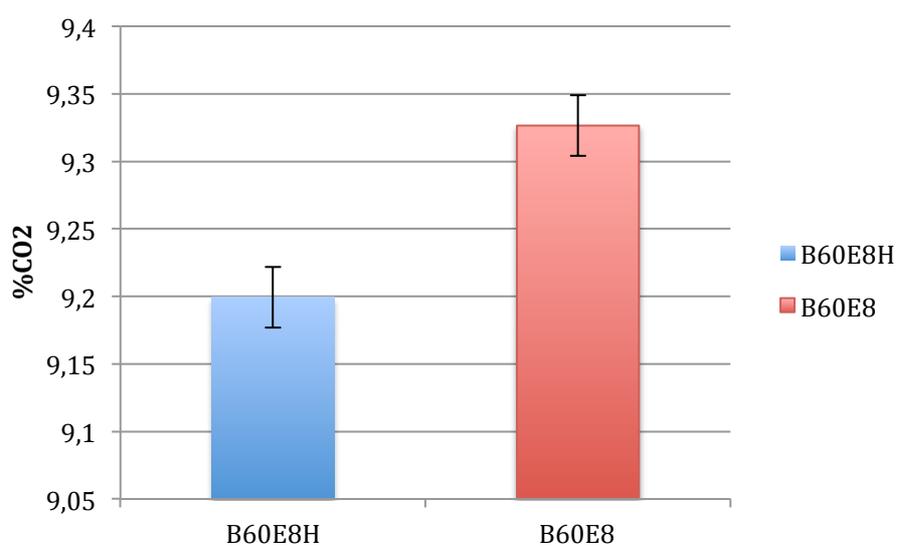


Figura 6.19 – Emissão de CO2 comparativa

Pode-se notar que as emissões de CO ficaram em um nível muito próximo, a de NOx, provavelmente pela diminuição na temperatura da combustão trazida pela água, diminui com etanol hidratado, bem como as emissões de CO2. Durante o teste experimental, no entanto, o motor apresentou em sua operação diversos ruídos e uma não uniformidade operacional quando dos primeiros minutos consumindo B60E8 com etanol hidratado. Após alguns minutos, a operação se estabilizou.

Conclui-se desse breve teste, que há um potencial para redução de emissão de alguns gases, ao custo de uma queda expressiva no Número de Cetano, que implicaria em perda de performance do motor. Considerando-se que uma mistura como a B5E8, que se mostrou estável durante mais de 30 dias de observação quando produzida com etanol anidro mas apresentou separação de fases quase instantânea após o processo de mistura quando produzida com etanol hidratado, conclui-se que a quantidade de água trazida por este combustível tem o potencial de tornar as misturas ternárias mais instáveis do que as equivalentes produzidas com etanol anidro.

## 7. Considerações Finais

### 7.1. Conclusão

Este estudo permitiu uma reflexão acerca das misturas ternárias, desde a teoria, passando pelas justificativas econômicas e estratégicas, produção do biodiesel e das misturas, até a execução dos testes. Através destes, o objetivo era o de levantar dados e analisá-los, verificando comportamentos quanto ao Número de Cetano e emissões de poluentes e se o biodiesel poderia servir como agente tensoativo e emulsificador.

- Quanto ao **número de cetano**, pode-se concluir que, mesmo que eventualmente haja benefícios para o uso de etanol sob outros pontos de vista, é latente que um motor a diesel terá, a partir de certa concentração de etanol em volume na mistura, grandes dificuldades em queimar esse combustível. Isso é visível ao se verificar que, apenas uma dentre as misturas com 15% de volume de etanol conseguiu atingir o nível mínimo de cetano determinado pela ANP na variante de diesel rural, que é menos restritiva e exige apenas 42 de Número de Cetano mínimo. Para a mesma variante de diesel, todas as misturas com 8% de etanol atenderiam sua

especificação. Já o diesel metropolitano, também conhecido por S-10, requer no mínimo 48 como número de cetano. Apenas o biodiesel puro, e as misturas B10E5, B20E5 e B60E5 atingiram tal objetivo. Pelas justificativas apresentadas no corpo do texto para o uso de 20% de biodiesel, que necessitariam de testes de durabilidade para serem comprovadas, é provável que a melhor mistura levando-se em conta apenas desempenho do motor e durabilidade seja a B20E5. O fato de a B10E5 atender a especificação vigente, no entanto, poderia representar uma escolha mais apropriada no curto prazo.

- Quanto às **emissões de gases poluentes**, existem questões em torno das condições de teste proporcionadas pelo motor CFR, como sua baixa rotação, e suas características construtivas. Foi observado também que o aumento da temperatura do motor influenciou, ao longo do período de testes, os valores absolutos dos gases mais sensíveis à temperatura, como o NOx. Para este caso específico, as conclusões sobre emissões foram feitas apenas observando-se o comportamento dentro de uma mesma família, com uma variação de tempo mínima entre os testes de cada mistura. Podemos concluir que, de um modo geral, baseando-se na literatura disponível e nos resultados dos testes, as misturas ternárias tem, de fato, potencial para reduzir as principais emissões de poluentes. Mais ainda se considerarmos o ciclo completo dos combustíveis renováveis.
- Quanto ao uso do **biodiesel como agente tensoativo e emulsificador**, pode-se concluir que ele, de fato, consegue cumprir esses papéis. Todas as misturas com etanol anidro permaneceram estáveis por mais de um mês, à exceção de B5E15. Com etanol hidratado, das duas misturas produzidas, a que continha apenas 5% de biodiesel não se estabilizou, fruto da maior quantidade de água nesse tipo de etanol.
- Finalmente, quanto às diferenças observadas entre o uso de **etanol anidro e etanol hidratado**, percebe-se clara redução nos níveis de emissões de NOx e CO<sub>2</sub>, donde se conclui que a água contida no etanol hidratado é a responsável. Sobre as emissões de CO, conclui-se que a

água não causou diferença entre ambos, dado a proximidade das leituras. Entretanto, o etanol hidratado causou uma queda de 6,39% no Número de Cetano, afastando ainda mais essa mistura do padrão mínimo para diesel urbano da ANP.

## **7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros**

Uma sugestão de linha de estudo para ser seguida futuramente é o uso de testes com um motor de bancada devidamente instrumentado e acoplado a um dinamômetro. Dessa forma, seria possível a medição da potência do mesmo, em diferentes cargas de uso.

Uma outra abordagem seria o uso de um grupo gerador, o que permitiria um estudo da performance do combustível via análise da qualidade da eletricidade produzida.

Em ambos os casos, poderia ser realizado um estudo sobre durabilidade, prevendo a abertura do motor em questão após uma quantidade pré-determinada de horas. Isso permitiria a observação da influência de parâmetros, como viscosidade e lubrificidade no motor.

Finalmente, seria interessante uma caracterização completa de cada uma das amostras preparadas, incluindo-se fatores como oxidação, ponto de fulgor, lubrificidade e viscosidade.

## 8. Referências Bibliográficas

[1]BRASIL. Ministério dos Transportes. *Plano Nacional de Logística de Transportes*. Brasília, DF, 2013. Disponível em: <<http://www.transportes.gov.br/public/arquivo/arq1352743917.pdf> > Acessado em: 10 fev. 2014.

[2]BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás e Combustíveis Renováveis. *Dados estatísticos mensais da ANP*. Disponível em : <<http://www.anp.gov.br>> . Acessado em 13 mar. 2014.

[3]BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. IBAMA. *PROCONVE*. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/programa-proconve>> Acessado em: 10 fev. 2014.

[4]EDN NETWORK. *Diesel internal combustion engine wins patent, August 9, 1898*. < <http://www.edn.com/electronics-blogs/edn-moments/4392083/Diesel-internal-combustion-engine-wins-patent--August-9--1898>> Acessado em 10 fev. 2014.

[5]ROBERT BOSCH GmbH. *Overview of Diesel markets from China to the U.S.* Disponível em: <<http://www.bosch-presse.de/presseforum/details.htm?locale=en&txtID=6355>> Acessado em: 10 fev. 2014.

[6]HEYWOOD, J. B., *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill, Estados Unidos, 1988.

[7]<<http://4mechtech.blogspot.com.br/2013/12/four-stroke-cycle-diesel-engine.html>> Acessado em 14 fev. 2014.

[8]PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. *Óleo Diesel Petrobrás*. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel>> Acessado em: 11 fev. 2014.

[9]ROBERT BOSCH BRASIL S.A. *Bombas injetoras em linha*. São Paulo, SP, 2000.

[10]BRASIL. Ministério do Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. *Perspectivas para o etanol no Brasil*. Brasília, DF, 2008. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Estudos\\_28/Cadernos%20de%20Energia](http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Estudos_28/Cadernos%20de%20Energia)

%20-%20Perspectiva%20para%20o%20etanol%20no%20Brasil.pdf> Acessado em: 13 mar. 2014.

[11] WATTANAVICHEN, K., AZETSU A. *Studies of Visualized Diesohol Combustion Phenomena in IDI Engine*. Internal Combustion Engine Research Lab., Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.

[12] CRUZ, Y.R. *Combustíveis alternativos: mistura de etanol anidro ao óleo diesel para motores de ciclo diesel com sistema de injeção de bomba rotativa*. Tese de D.Sc., Engenharia Mecânica, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

[13] BORGES, J. L. B. *Avaliação de Desempenho de um Motor de Ciclo Diesel Alimentado por Misturas Ternárias de Biocombustíveis Contendo Biodiesel, Etanol e Óleo Vegetal*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brasil, 2009.

[14] KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., KRAHL, J., RAMOS, L.P. *Manual do Biodiesel*. Edgard Blütcher, São Paulo, SP, 2006.

[15] AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. EMBRAPA. *Transesterificação*. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>> Acessado em: 15 fev. 2014.

[16] DE MORAES, D. C. *Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação alcalina seguido da adição on pot de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, RS, Brasil, 2010.

[17] <[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4c/Biodiesel\\_Reaction2.gif](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4c/Biodiesel_Reaction2.gif)> Acessado em: 13 mar. 2014.

[18] BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>> Acessado em: 11 fev. 2014.

[19] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Biodiesel Vehicle Emissions*. Disponível em: <[http://www.afdc.energy.gov/vehicles/diesels\\_emissions.html](http://www.afdc.energy.gov/vehicles/diesels_emissions.html)> Acessado em: 11 fev. 2014.

[20]ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás e Combustíveis Renováveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acessado em: 13 jan. 2014.

[21] LAPUERTA M., ARMAS O., GARCA-CONTRETRAS R. *Stability of diesel bioethanol blends for use in diesel engines*. Fuel, v. 86, p. 1351-1357, 2007.

[22] KOIKE et al. Emissão dos Gases de Combustão em Motor de Ignição por Compressão: Ensaio Comparativo entre Diesel, Biodiesel e Biodiesel com Injeção de Etanol. Revista Minerva, v. 7, p. 11-18, 2010.

[23] ESTADOS UNIDOS. U.S. Energy Information Administration. *Annual Energy Outlook 2012*. Disponível em: <<http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383%282012%29.pdf>>.

[24] ABU-QUDAIS, M., HADDAD, O., QUDAISAT, M. *The effect of alcohol fumigation on diesel engine performance and emissions*. Energy Conversion & Management, v. 41, p. 389-399, 2000.

[25]U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Biodiesel Blends*. Disponível em: <[http://www.afdc.energy.gov/fuels/biodiesel\\_blends.html](http://www.afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_blends.html)> Acessado em: 9 mar. 2014.

[26] LAPUERTA M., ARMAS O., FERNÁNDEZ J. R. *Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions*. Progress in Energy and Combustion Science, v. 34, p. 198-223, 2008.

[27]U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. *Ethanol Vehicle Emissions*. Disponível em: <[http://www.afdc.energy.gov/vehicles/flexible\\_fuel\\_emissions.html](http://www.afdc.energy.gov/vehicles/flexible_fuel_emissions.html)> Acessado em: 12 mar. 2014.

**APÊNDICE I**  
**Caracterização do biodiesel utilizado**

Tabela A.I.1 – Caracterização do biodiesel produzido a partir de óleo de soja

Características	Método	Especificação Biodiesel B-100	Resultado
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C, kg/m <sup>3</sup>	ASTM-D 1298 EN 3675	850 - 900	882,52
Viscosidade Cinemática a 40°C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM-D 445 EN 3104	3,0 – 6,0	4,23
Teor de água, mg/kg	ASTM-D 6304 EN 12937	200 máx.	1070
Índice de acidez, mg KOH/g	ASTM-D 664 NBR 14448	0.5 máx.	1,28
Ponto de entupimento de filtro a frio, °C	ASTM-D 6371 NBR 14747	19 máx. (Exceto para os estados de SP, MG, MS, GO/DF - MT - ES – RJ, PR - SC – RS)	
Ponto de fulgor, °C	ASTM-D 93 NBR 14598	100 mín.	180
Cinzas sulfatadas, %m/m	ASTM-D 874 NBR 6294	0,020 máx.	
Resíduo de carbono, %m/m	ASTM-D 4530 NBR 15586	0,050 máx.	0,0065
Estabilidade à oxidação a 110 °C, h	EN 14112	6 h	21,87

## **APÊNDICE II**

**Método de cálculo para volumes individuais de etanol, biodiesel e diesel comercial por 100L de mistura**

## Cálculo das misturas

Como explicado anteriormente, a nomenclatura adotada nas misturas ternárias utiliza-se das porcentagens em volume de cada combustível na amostra final. Porém, como o diesel comercial já contém obrigatoriamente 5% em volume de biodiesel, a porcentagem de biodiesel final precisa levar isso em consideração. Para isso, foi desenvolvida uma calculadora que, ao serem inseridas as proporções finais desejadas de biodiesel e etanol, informa o quanto de biodiesel puro, etanol e diesel comercial devem ser adicionados, em volume. A base de cálculos é de 100L, para facilitar o processo.

### 1º passo: calcular a quantidade de diesel mineral

Suponha-se que a mistura ternária desejada seja  $B \alpha E \gamma$ , onde  $\alpha$  e  $\gamma$  são respectivamente os volumes de biodiesel e etanol. Neste caso, a quantidade  $z$ , em litros, de diesel mineral na mistura será dada por:

$$z = 100 - \alpha - \gamma$$

### 2º passo: calcular a quantidade de biodiesel já incluída no diesel comercial

Se em 100L de diesel comercial há 95L de diesel mineral e 5L de biodiesel, então, em  $z$  litros de diesel mineral, teremos:

$$\begin{aligned} 95 \text{ L de diesel mineral} & \text{ --- } 5 \text{ L de biodiesel} \\ z \text{ litros de diesel mineral} & \text{ --- } w \text{ litros de biodiesel} \end{aligned}$$

Após encontrar  $w$ , a quantidade de diesel comercial a ser usado no total será  $z + w$  litros.

### 3º passo: calcular a quantidade de biodiesel puro a utilizar

A quantidade de biodiesel puro (B100) a utilizar será dada pela simples diferença entre  $\alpha$  e  $w$ .

Em 100L	
Qtde etanol	5
Qtd biodiesel	10
Qtd diesel mineral	85
Biodiesel já trazido do B5	4,473684211
B5 a utilizar	89,47368421
B100 a utilizar	5,526315789

Figura A.II.1 – Exemplo de preenchimento da calculadora para B10E5

### **APÊNDICE III**

**Tabela de todas as misturas ternárias discriminadas por peso e volume de etanol, biodiesel e diesel comercial**

Tabela A.III.1 – Discriminação por peso e volume de cada componente das misturas

		<b>B5</b>	<b>B5E5</b>	<b>B10E5</b>	<b>B20E5</b>	<b>B60E5</b>
Densidade do B5 a ser adicionado (d B5)	kg/litro	0,822	0,822	0,822	0,822	0,822
Volume de B5 a ser adicionado (V B5)	litros	1	0,9473684	0,894736	0,789473	0,3684211
Massa de B5 a ser adicionado (P B5)	kg	0,822	0,778736825	0,735472992	0,648946806	0,302842144
Densidade do biodiesel a ser adicionado (d biod)	kg/litro		0,8748	0,8748	0,8748	0,8748
Volume de biodiesel a ser adicionado (Vbiod)	litros		0,00263158	0,055263	0,1605263	0,5815789
Massa de biodiesel a ser adicionado (P biod)	kg		0,002302106	0,048344072	0,140428407	0,508765222
Densidade do etanol a ser adicionado (d anidro)	kg/litro		0,7915	0,7915	0,7915	0,7915
Volume de etanol a ser adicionado (V anidro)	litros		0,05	0,05	0,05	0,05
Massa de etanol a ser adicionado (P anidro)	kg		0,039575	0,039575	0,039575	0,039575

		<b>B5E8</b>	<b>B10E8</b>	<b>B20E8</b>	<b>B60E8</b>
Massa específica do B5 a ser adicionado (d B5)	kg/litro				
Volume de B5 a ser adicionado (V B5)	litros	0,9157895	0,8631579	0,7578947	0,3368421
Massa de B5 a ser adicionado (P B5)	kg	0,752778969	0,709515794	0,622989443	0,276884206
Massa específica do biodiesel a ser adicionado (d biod)	kg/litro	0,8748	0,8748	0,8748	0,8748
Volume de biodiesel a ser adicionado (Vbiod)	litros	0,0042105	0,05684211	0,1621	0,5831579
Massa de biodiesel a ser adicionado (P biod)	kg	0,003683345	0,049725478	0,14180508	0,510146531
Massa específica do etanol a ser adicionado (d anidro)	kg/litro	0,7915	0,7915	0,7915	0,7915
Volume de etanol a ser adicionado (V anidro)	litros	0,08	0,08	0,08	0,08
Massa de etanol a ser adicionado (P anidro)	kg	0,06332	0,06332	0,06332	0,06332

		<b>B10E15</b>	<b>B20E15</b>	<b>B60E15</b>	<b>B100</b>
Massa específica do B5 a ser adicionado (d B5)	kg/litro				
Volume de B5 a ser adicionado (V B5)	litros	0,7894737	0,68421	0,2631579	
Massa de B5 a ser adicionado (P B5)	kg	0,648947381	0,56242062	0,216315794	
Massa específica do biodiesel a ser adicionado (d biod)	kg/litro	0,8748	0,8748	0,8748	0,8748
Volume de biodiesel a ser adicionado (Vbiod)	litros	0,06052632	0,1657895	0,5868421	1
Massa de biodiesel a ser adicionado (P biod)	kg	0,052948425	0,145032655	0,513369469	0,8748
Massa específica do etanol a ser adicionado (d anidro)	kg/litro	0,7915	0,7915	0,7915	
Volume de etanol a ser adicionado (V anidro)	litros	0,15	0,15	0,15	
Massa de etanol a ser adicionado (P anidro)	kg	0,118725	0,118725	0,118725	

**APÊNDICE IV**  
**Propagação de erros**

Na Tabela A.IV.1. estão listados os instrumentos utilizados na preparação das misturas e seus respectivos erros:

Tabela A.IV.1 – Erro dos instrumentos utilizados na preparação das misturas

	Erro
Proveta (ml)	$\pm 1,0$
Balança de precisão (g)	$\pm 0,1$

Uma vez tendo determinado os valores da massa e do volume de cada combustível e suas incertezas é possível calcular a massa específica e sua incerteza através das seguintes equações:

$$\rho(m, V) = \frac{m}{V}$$

$$\sigma_{\rho(m,V)} = \sqrt{\left(\frac{1}{V}\right)^2 (\Delta m)^2 + \left(-\frac{m}{V^2}\right)^2 (\Delta V)^2}$$

Para determinar a incerteza da massa total de uma mistura ternária, é necessário levar-se em conta que em três momentos distintos (versamento no béquer de etanol, depois biodiesel e por fim, diesel) precisaremos ler o valor aferido pela balança. Assim:

$$m_{mistura} = m_{etanol} + m_{biodiesel} + m_{diesel}$$

$$\sigma_{m_{mistura}(m_{etanol}, m_{biodiesel}, m_{diesel})} = \sqrt{(\Delta m_{etanol})^2 + (\Delta m_{biodiesel})^2 + (\Delta m_{diesel})^2}$$

## **APÊNDICE V**

**Tabela do número de cetano em função da posição do volante do motor CFR**

Tabela A.V.1 – Posição do Volante vs. Número de Cetano

POSIÇÃO DO VOLANTE x N° DE CETANO DO MOTOR CFR DO LMT(UFRJ / COPPE)									
LEITURAS COM OS PADRÕES	POSIÇÃO DO VOLANTE	NÚMERO DE CETANO ESTIMADO	NÚMERO DE CETANO COM PADRÕES	DIFERENÇA EM PERCENTUAL	LEITURAS COM OS PADRÕES	POSIÇÃO DO VOLANTE	NÚMERO DE CETANO ESTIMADO	NÚMERO DE CETANO COM PADRÕES	DIFERENÇA EM PERCENTUAL
<b>1</b>	<b>900</b>	<b>21,5</b>	<b>21,5</b>	<b>0,00%</b>					
	910	21,7				1460	34,8		
	920	21,9				1470	35,5		
	930	22,2				1480	36,3		
	940	22,4				1490	37,2		
	950	22,6				1500	38,2		
	960	22,8			<b>4</b>	<b>1503</b>	<b>38,5</b>	<b>38,3</b>	<b>&gt;0,5%</b>
	970	23,1				1510	39,3		
	980	23,3				1520	40,4		
	990	23,5				1530	41,6		
	1000	23,7				1540	42,8		
	1010	23,9			<b>5</b>	<b>1545</b>	<b>43,4</b>	<b>43,4</b>	<b>0,00%</b>
	1020	24,2				1550	43,9		
	1030	24,4				1560	45		
	1040	24,6				1570	46,1		
	1050	24,8				1580	47,4		
	1060	25				1590	48,8		
	1070	25,2			<b>6</b>	<b>1596</b>	<b>49,8</b>	<b>49,5</b>	<b>&gt;0,6%</b>
	1080	25,4				1600	50,5		
	1090	25,6				1610	52,5		
	1100	25,8				1620	54,4		
	1110	25,9			<b>7</b>	<b>1622</b>	<b>54,8</b>	<b>55,1</b>	<b>&lt;0,5%</b>
	1120	26,1				1630	56,1		
	1130	26,3				1640	57,6		
	1140	26,5				1650	58,8		
	1150	26,6				1660	59,8		
	1160	26,8			<b>8</b>	<b>1667</b>	<b>60,5</b>	<b>60,8</b>	<b>&lt;0,5%</b>
	1170	26,9				1670	60,8		
	1180	27,1				1680	61,7		
<b>2</b>	<b>1187</b>	<b>27,2</b>	<b>27,1</b>	<b>&gt;0,4%</b>		1690	62,5		
	1190	27,2				1700	63,3		
	1200	27,3				1710	64,1		
	1210	27,5				1720	65		
	1220	27,6				1730	65,7		
	1230	27,7			<b>9</b>	<b>1740</b>	<b>66,4</b>	<b>66,4</b>	<b>0,00%</b>
	1240	27,9				1750	67,2		
	1250	28				1760	68		
	1260	28,1				1770	68,8		
	1270	28,3				1780	69,5		
	1280	28,4				1790	70,3		
	1290	28,6				1800	71		
	1300	28,8			<b>10</b>	<b>1807</b>	<b>71,4</b>	<b>72,0</b>	<b>&lt;0,8%</b>
	1310	29				1810	71,5		
	1320	29,2				1820	72,1		
	1330	29,4				1830	72,6		
	1340	29,7				1840	73		
	1350	29,9				1850	73,3		
	1360	30,2				1860	73,6		
	1370	30,5				1870	73,9		
	1380	30,9				1880	74,1		
	1390	31,3				1890	74,3		
	1400	31,7				1900	74,4		
	1410	32,1				1910	74,5		
	1420	32,6				1920	74,6		
	1430	33,1				1930	74,7		
<b>3</b>	<b>1437</b>	<b>33,3</b>	<b>32,7</b>	<b>&gt;1,8%</b>		1940	74,7		
	1440	33,6				1950	74,7		
	1450	34,2			<b>11</b>	<b>1964</b>	<b>74,8</b>	<b>74,8</b>	<b>0,00%</b>