# Utilização de Misturas de Óleo Diesel e Ésteres Etílicos de Óleo de Soja como Combustíveis Alternativos: Análise do Desempenho e do Processo de Combustão no Motor Diesel

por

Guilherme Pianovski Júnior

## Pontifícia Universidade Católica do Paraná Departamento de Engenharia Mecânica Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Curitiba, 210 de junho de 2002

# <u>APROVAÇÃO</u>

Nome:	Guilherme Pianovski Júnior
Titulação:	Mestre em Engenharia Mecânica
Título da Tese:	Utilização de Misturas de Óleo Diesel e Ésteres Etílicos de Óleo de
	Soja como Combustíveis Alternativos: Análise do Desempenho e
	do Processo de Combustão no Motor Diesel

## Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Antonio Andrés Velásquez Alegre Departamento de Engenharia Mecânica – PUCPR Orientador

Prof. Dr. Luís Mauro Moura Departamento de Engenharia Mecânica – PUCPR Co-orientador

Prof. Dr. Narciso Angel Ramos Arroyo Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC

Prof. Dr. Nei Hansen de Almeida Departamento de Engenharia Química – PUCPR

# Resumo

Durante esta dissertação de mestrado foi realizada uma revisão de diversos métodos de produção de biodiesel. Além disso, foi feita uma avaliação do uso do biodiesel em motores de ignição por compressão, enfatizando o desempenho global do motor e, particularmente, o processo de combustão. Como uma contribuição ao estudo da produção econômica do biodiesel, desenvolveu-se uma maneira de fazê-lo utilizando misturas alcoólicas contendo 25% de metanol e 75% de etanol, na reação de transesterificação. Dessa maneira, obtém-se as vantagens decorrentes da utilização do metanol - principalmente a simplicidade na produção do biodiesel, aliadas à utilização do etanol, que está amplamente disponível no País.

Para a avaliação do desempenho global do motor e para a análise do processo de combustão, utilizou-se um motor comercial alimentado com misturas de óleo diesel convencional e biodiesel, sendo que as misturas consideradas continham 10%, 20% e 30% de biodiesel, em volume. O biodiesel utilizado foi produzido a partir de óleo de soja degomado e álcool etílico hidratado. Para a análise do processo de combustão foram determinadas as curvas de taxa de queima de combustível no interior da câmara de combustão, utilizando-se um modelo termodinâmico de diagnose.

#### Resumo

"The use of vegetable oils for engine fuels may seem insignificant today. But such oils may become, in the course of time, as important as petroleum and coal tar products of the present time"

Rudolf Diesel (1913)

## Abstract

# Use of Blends of Diesel Fuel and Ethylesther of Soybean Oil as Alternative Fuels: Performance and Combustion Process Analysis

Several available methods for biodiesel production were reviewed and the use of biodiesel fuel in compression ignition engines was evaluated. This evaluation was conducted emphasizing both overall engine performance and the combustion process. As a contribution to the study of economical production of biodiesel fuel, it was proposed a procedure that uses blends of 25% of methanol and 75% of ethanol, in volume, for the transesterification reaction. Doing so, it was possible to get the known advantages from the use of methanol - mainly due to the ease to reach the reaction - together with the advantages from the use of ethanol, witch is abundant in Brazil.

A commercially available engine was used in order to assess engine performance as well as to analyze the combustion process. The engine was fueled with blends of diesel fuel and biodiesel fuel, containing 10%, 20% and 30% of biodiesel, in volume. The biodiesel fuel used in these studies was produced from degummed soybean oil and hydrated ethylic alcohol.

Experimentally obtained indicating pressure diagrams were used in order to analyze the combustion process. From these data, apparent heat release curves were calculated using a thermodynamic computational model suitable for combustion diagnosis.

À Rejane, minha esposa, por seu apoio e compreensão. Ao Guilherme Eduardo e à Ana Carolina, nossos filhos, que sustentaram com carinho a realização deste trabalho.

# Agradecimentos

Ao meu orientador e grande amigo, Prof. Dr. José Antonio Andrés Velasquez Alegre pela confiança, paciência, incentivo, dedicação e inestimável apoio;

À todos os professores do Departamento de Engenharia Mecânica pela colaboração e auxílio em especial ao Prof. Dr. Luís Mauro Moura na revisão do presente trabalho;

À Pontifícia Universidade Católica do Paraná pela oportunidade concedida;

À CAPES pelo apoio financeiro ao projeto;

Aos amigos de mestrado da Turma de 1999, com quem convivi diariamente, pelo auxílio nas dificuldades;

Aos funcionários dos laboratórios, tanto de Engenharia Mecânica como de Engenharia Química, pela ajuda na preparação do banco de ensaio e na produção do Biodiesel necessário;

À MWM Motores Diesel, pelo motor fornecido e pelas informações cedidas;

À Jane, Secretária do Programa de Pós Graduação, pela dedicação e empenho;

À todos que contribuíram para a realização deste projeto e foram involuntariamente omitidos.

# Sumário

Aprovação	i
Resumo	ii
Abstract	iv
Sumário	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xiv
Capítulo 1	
Introdução	1
Capítulo 2	
Revisão Bibliográfica.	9
2.1 O estado atual do desenvolvimento dos motores de ignição por co	mpressão9
2.1.1 A combustão em motores de ignição por compressão	13
2.2 Os combustíveis	

2.2.1 Os óleos vegetais1	16
2.2.2 O etanol e o metanol1	18
2.2.3 A combinação óleo vegetal – álcool1	19

## Capítulo 3

Biodiesel	
3.1 Os ésteres de óleos vegetais como combustível alternativo para motores de ignição por compressão	21
3.1.1 O que é biodiesel?	22
3.1.2 Por que usar o biodiesel?	22
3.1.3 Como produzir o biodiesel	24

## Capítulo 4

Análise do processo de combustão	48
4.1 Modelagem simplificada do ar de combustão	49
4.1.1 A relação ar-combustível	49
4.1.2 Ar teórico	50
4.2 Determinação simplificada dos produtos da combustão	51
4.3 Modelagem dos processos no motor	51
4.3.1 Propriedades do fluído de trabalho	53
4.3.2 Processos no cilindro	56
4.3.3 O modelo preditivo	57
4.3.4 O modelo de diagnose	67

## Capítulo 5

Os testes de produção de biodiesel e o aparato experimental	71
5.1 A produção do biodiesel	71

Sumário

## Capítulo 6

Resultados e discussão	98
Capítulo 7	
Conclusão	116
Referências Bibliográficas	119
Apêndice A	

Resultados das Análises.		126
A.1	A Composição do Biodiesel em Ésteres Etílicos	126
A.2	A viscosidade dinâmica do biodiesel	

# Lista de Figuras

Figura 2.1 A seqüência de eventos durante os processos de compressão,	
combustão e expansão de um motor de ignição por compressão	
naturalmente aspirado [18]	11
Figura 3.1 Dois ácidos graxos comuns	26
Figura 3.2 Composição química (porcentagem em peso) dos diferentes tipos de	
óleos [17]	27
Figura 3.3 Modelos de enchimento espacial de um ácido graxo saturado, de um	
monoinsaturado e de um diinsaturado	29
Figura 3.4 Glicerol e os mono-, di- e triacilgliceróis	32
Figura 3.5 Modelo de enchimento espacial do 1-miristoildipalmitoilglicerol, um	
triacilglicerol misto	34
Figura 3.6 Hidrólise dos triacilgliceróis	34
Figura 3.7 Reação química de transesterificação com etanol	43
Figura 4.1 Volume de controle no interior do cilindro	58
Figura 5.1 Composição do óleo de soja utilizado na produção de biodiesel	74
Figura 5.2 Liquidificador utilizado como reator para a produção de biodiesel	75
Figura 5.3 Funil de separação com éster na parte superior e glicerol na parte inferior	76
Figura 5.4 Retirada dos resíduos do glicerol	77
Figura 5.5 Quantidade de ácido tanínico adicionada a lavagem do éster	78
Figura 5.6 Resultado da reação de transesterificação para os primeiros três	
métodos, da esquerda para a direita, reação com metanol, com etanol	
e com a mistura etanol com metanol	30
Figura 5.7 Reator utilizado para produção de biodiesel a partir do etanol hidratado 8	31
Figura 5.8 Viscosidade comparativa das amostras a 25°C	32

Figura 5.9 Viscosidade comparativa das amostras a 7°C	82
Figura 5.10Vista do motor MWM utilizado para os testes	83
Figura 5.11Detalhe do turbilhonamento do fluxo de ar no interior da câmara de	
combustão	. 85
Figura 5.12Vista do dinamômetro marca Zolner	86
Figura 5.13Vista do servo acelerador	87
Figura 5.14Vista da posição relativa entre a vela aquecedora e o bico injetor	88
Figura 5.15Desenho parcial do cabeçote do motor MWM.	89
Figura 5.16Usinagem do alojamento para o adaptador do sensor de pressão	90
Figura 5.17Adaptador utilizado para a colocação do sensor de pressão	90
Figura 5.18Adaptador com sensor de pressão montado no cabeçote	91
Figura 5.19Vista da face inferior do cabeçote com o sensor montado	91
Figura 5.20Vista do transdutor da posição do virabrequim.	92
Figura 5.21Vista da instalação do sensor de ponto morto superior	93
Figura 5.22Vista da tela do sistema de medição Indimeter da AVL	94
Figura 5.23Medidores de consumo de combustível e de ar	95
Figura 5.24Vista dos diversos pontos instrumentados no motor e na cela de testes	96
Figura 5.25Condicionador da temperatura do combustível	97
Figura 6.1 Curvas comparativa de potência para óleo diesel puro e três misturas de	
óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 100%	100
Figura 6.2 Curvas comparativa de torque para óleo diesel puro e três misturas de	
óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 100%	101
Figura 6.3 Curvas comparativa de consumo específico para óleo diesel puro e três	
misturas de óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 100%	102
Figura 6.4 Curvas comparativa de potência para óleo diesel puro e três misturas de	
óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 60%	103
Figura 6.5 Curvas comparativa de torque para óleo diesel puro e três misturas de	
óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 60%	104
Figura 6.6 Curvas comparativa de consumo específico para óleo diesel puro e três	
misturas de óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 100%	105
Figura 6.7 Vista do bico injetor após os ensaios dinamométricos	106
Figura 6.8 Diagramas de pressão no interior da câmara de combustão não	
ajustados para óleo diesel puro e aceleração a 60%	107

Figura 6.9 Ajuste da pressão medida no interior da câmara de combustão	108
Figura 6.10Derivada da pressão não ajustada	109
Figura 6.11Derivada da pressão ajustada	110
Figura 6.12Fração queimada de combustível para diesel puro a plena carga	111
Figura 6.13Taxa de variação da fração de combustível queimado - 1700 rpm, com	
60% de carga	112
Figura 6.14 Variação da temperatura na câmara de combustão - 1700 rpm, com	
60% de carga	114
Figura 6.15Taxa de variação da fração de combustível queimado - 3200 rpm, com	
100% de carga	115
Figura A.1 Resultados para a amostra 01	127
Figura A.2 Resultados para a amostra 02	128
Figura A.3 Resultados para a amostra 03	129
Figura A.4 Resultados para a amostra 04	130
Figura A.5 Resultados para a amostra 05	131
Figura A.1 Viscosidade dinâmica para 3 amostras de biodiesel (BD1, BD2, e BD3) e	
óleo diesel BD0 medidas em [s.Pa]	132

# Lista de Tabelas

Tabela 3.1Características químicas de óleos vegetais nativos [17]	. 38
Tabela 3.2Propriedades físicas de alguns óleos vegetais [17] e para o óleo diesel	
[50]	. 39
Tabela 3.3Viscosidade em cSt de alguns óleos vegetais em função da temperatura	
[17]	. 41
Tabela 3.4Norma ASTM preliminar para o biodiesel (Fonte: U.S. Department of	
Energy)	. 45
Tabela 3.5Norma para Biodiesel DIN V51606	. 46
Tabela 5.1 Dados do Motor Testado	. 84

# Lista de Símbolos

AC	Relação ar/combustível em massa
AI	Elemento químico alumínio
Ar	Elemento químico argônio
AVE	Abertura da válvula de escape
cm	Unidade de comprimento - centímetro
Со	Elemento químico cobalto
СО	Gás monóxido de carbono
$CO_2$	Gás dióxido de carbono
C <sub>p</sub>	Calor específico a pressão constante
cSt	Unidade de viscosidade - centistoke
C <sub>v</sub>	Calor específico a volume constante
Cu	Elemento químico cobre
CV	Unidade de potência - cavalo-vapor
FC	Fim da combustão
Fe	Elemento químico ferro
FI	Fim da injeção
FVA	Fechamento da válvula de admissão
g	Unidade de massa - grama
h	Entalpia específica
Н	Elemento químico hidrogênio
$H_2$	Gás hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Vapor de água
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
HC	Hidrocarbonetos

IC	Início da combustão
ID	Injeção direta de combustível
II	Início da injeção
IID	Injeção indireta de combustível
К	Unidade absoluta de temperatura - Kelvin
kg	Unidade de massa - quilograma
kJ	Unidade de energia - quilojoule
КОН	Hidróxido de potássio
kW	Unidade de potência - quilowatt
m	Massa
m <sub>ci</sub>	Taxa de injeção de combustível
m <sub>cq</sub>	Taxa de queima de combustível
М	Massa molecular
mg	Unidade de massa - miligrama
MJ	Unidade de energia - megajoule
mkgf	Unidade de torque - metro kilogramaforça
ml	Unidade de volume - mililitros
Mn	Elemento químico manganês
n	Freqüência de rotação do eixo motor
Ν	Elemento químico nitrogênio
Ν	Número de moles
Ν	Unidade de força - Newton
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Elemento químico níquel
NO <sub>x</sub>	Óxidos do gás nitrogênio
Nu	Número de Nusselt
0	Elemento químico oxigênio
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
OH	Radical hidroxila
р	Pressão no interior do cilindro
Pci	Poder calorífico inferior do combustível
PMI	Ponto morto inferior

PMS	Ponto morto superior
Q	Calor transmitido
R	Constante de um gás ideal
rpm	Unidade de velocidade angular - rotações por minuto
S	Entropia específica
S	Unidade de tempo - segundos
Sn	Elemento químico estanho
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre
t	tempo
Т	Temperatura absoluta
TID	Turboalimentado com injeção direta de combustível
T <sub>w</sub>	Temperatura de parede
u	Energia interna específica
U	Energia interna
V	Volume
V/Vr	Relação entre o volume do cilindro e o volume residual
W	Trabalho
W	velocidade
Wp	Velocidade média do pistão
Zn	Elemento químico zinco
γ	Relação entre calores específicos
θ	Ângulo da manivela
μ	Viscosidade dinâmica
ρ	Densidade
φ	Relação de equivalência combustível-ar

# Capítulo 1

# Introdução

A partir da primeira crise de energia em 1973, diversos combustíveis alternativos têm sido estudados com o objetivo de substituir o petróleo como único insumo energético para os motores de combustão interna, sejam eles automotivos ou industriais [3] [4] [14] [19] [20]. No início, os estudos desse tipo eram realizados com o intuito de obter fontes alternativas seguras para o fornecimento de combustíveis. Entretanto, com o passar dos anos e sem perder de vista o propósito original, a principal motivação para esses estudos foi modificada em função da necessidade de se resolver um problema que demandava soluções mais imediatas — a redução das emissões poluentes regulamentadas produzidas pelos motores, visando atingir os padrões estabelecidos por normas ambientais cada vez mais exigentes. Nos últimos anos, a preocupação com o aquecimento global do planeta e a decorrente necessidade de de diminuir os níveis de  $CO_2$  na atmosfera tornaram-se mais uma motivação importante para as pesquisas sobre combustíveis alternativos.

Nos parágrafos a seguir é apresentada uma perspectiva panorâmica sobre as questões mais importantes que provocam a busca e o desenvolvimento de novos combustíveis. As considerações que serão apresentadas servem como justificativa para a realização deste trabalho de mestrado.

Desde a Revolução Industrial a demanda de energia no mundo cresceu a um ritmo assustador chegando a níveis tão elevados que, durante as primeiras duas décadas do século XX, a humanidade consumiu mais energia do que em toda sua existência anterior. A partir de então, constatações similares puderam ser feitas para cada período subseqüente de 20 anos [40].

Tanto no paradigma da Revolução Industrial como no da industrialização mais recente, o crescimento econômico sempre esteve em estreita relação com o consumo de energia e com o domínio tecnológico da transformação e da utilização de uma sucessão de fontes de energia — carvão, petróleo, gás natural e, no século XX, na geração de uma nova forma de energia: a eletricidade.

No século XVIII, a lenha começou a perder para o carvão mineral a sua posição de principal combustível nos países de vanguarda industrial. A industrialização se processava em países detentores de grandes reservas de carvão, insumo que dominou de forma absoluta o panorama energético dessa época. Uma boa parte do período de industrialização da Grã-Bretanha, nos séculos XVIII e XIX, pode ser resumida na introdução generalizada de técnicas para a exploração do carvão mineral, tanto na manufatura como no transporte.

No Brasil não ocorreu a fase do carvão mineral e a industrialização foi tardia. As reservas brasileiras de carvão mineral se mostraram limitadas, de baixa qualidade e de difícil extração. É natural, portanto, que a lenha mantivesse por muito tempo a sua posição predominante no cenário energético nacional e que em 1940 ainda representasse 75% da energia total consumida no país [40].

A partir da segunda metade do século XIX, o petróleo começou a entrar em cena na economia mundial para vir a tornar-se a fonte de energia mais importante durante o século XX. A variedade e a versatilidade de seus derivados, bem como a facilidade de seu manuseio e transporte, determinaram a sua crescente aceitação diante das outras fontes de energia. Mas, além disso, a principal causa de sua crescente importância relativa como insumo energético esteve no fato que, apesar do aumento da demanda no século XX, foi possível manter o suprimento em escala mundial sempre satisfatório e a preço relativamente estável. Segundo Leite [40], no período de 1900 a 1970 os preços do barril de petróleo oscilaram entre US\$ 2,00 e US\$ 4,00 (em valores corrigidos para o poder aquisitivo de 1967). Assim, fundamentado em

grandes ofertas e preços convenientes, o mundo moderno se voltou ao uso de derivados do petróleo para o atendimento de uma grande parcela de suas necessidades energéticas e praticamente todos os segmentos industriais desenvolveram tecnologias calcadas na utilização desses derivados.

Como se sabe, este panorama de tranqüilidade e conveniência econômica começou a mudar a partir de 1973, com a política adotada pelos países dominadores do mercado mundial do petróleo, liderados pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). Em 1973, pela ação da OPEP, o preço do barril de petróleo passou, nos Estados Unidos, para quase US\$ 13,00 (ainda em termos da moeda americana de 1967). Era o período que mais tarde ficaria conhecido como o primeiro choque do preço do petróleo. Perdeu-se, em conseqüência, a confiança na garantia do suprimento do petróleo e na estabilidade de seu preço. Um segundo choque ocorreu em 1979, acentuando ainda mais a insegurança e a preocupação com a questão energética, principalmente devido à extrema concentração geográfica das reservas de petróleo. Após esses choques ocorreram significativos ajustes na economia mundial, que resultaram em uma redução da parcela correspondente ao petróleo na matriz energética mundial. Assim, esta parcela passou de 48%, em 1971, para 39% em 1992 [40]. Entretanto, apesar desses ajustes, o petróleo continuou tendo um papel fundamental na economia mundial.

Ao mesmo tempo em que se percebia o perigo que representava o alto grau de dependência da economia mundial, em relação a um insumo energético que tem 60% de sua produção concentrada no Golfo Pérsico — uma região que aparece com destaque no mapa-múndi de conflitos políticos e militares — se intensificava também a preocupação com a depleção rápida e a exaustão provável desse recurso natural não renovável, face ao ritmo intenso de seu consumo.

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, referentes ao ano de 1999, as reservas mundiais provadas de petróleo são de 1040x10<sup>9</sup> barris, e a produção mundial diária é de 71460x10<sup>3</sup> barris [21]. A partir desses números pode-se fazer uma estimativa grosseira do horizonte de disponibilidade de petróleo, admitindo que tanto as reservas como o nível de consumo permaneçam invariáveis. O resultado que se obtém dessa maneira indica que o petróleo se esgotaria em aproximadamente 40 anos. Borman e Ragland [41] citam estimativas mais precisas feitas em 1994 pela *Energy Information Administration*, segundo as quais o suprimento de petróleo estaria garantido

até o ano 2060. Obviamente, previsões como essas apresentam sempre grandes incertezas, uma vez que as reservas mundiais de petróleo deverão aumentar como resultado de novas descobertas e, por outro lado, o consumo mundial de petróleo também deverá crescer devido ao aumento da população do planeta e como resultado do progresso econômico dos países. A extensão do crescimento provável da demanda de petróleo pode ser avaliada pelas estimativas apresentadas por Rotstein [22]. Esse autor chama a atenção para o fato que em 1996 o consumo de petróleo da China e da India era de um barril de petróleo per capita por ano, sendo que até o ano 2020 esses países poderão atingir um consumo de 17 barris de petróleo per capita por ano, semelhante ao consumo da Coréia do Sul em 1996. Isto significaria uma demanda diária adicional de 118 milhões de barris de petróleo (!!). É importante ressaltar que, embora se admita a possibilidade que esses países venham a atingir os padrões de consumo da Coréia do Sul, é impensável a hipótese que os países em desenvolvimento alcancem o padrão de consumo de energia dos Estados Unidos ou da Comunidade Européia que, se generalizado, tornaria a demanda de energia incompatível com os recursos energéticos globais da Terra.

Mais ou menos a partir da década de 70 do século XX, acentuavam-se também as preocupações com os danos ambientais provocados pelo crescimento das populações, da industrialização e, em particular, pela intensificação do uso das energias fósseis — carvão e petróleo — e as inerentes emissões de gases tóxicos. Governos e organismos não governamentais foram compelidos a pronunciar-se e a agir no sentido da proteção ambiental fazendo com que este assunto definitivamente entrasse na ordem do dia.

Como não poderia deixar de ser, a quota-parte de cada região na responsabilidade pelas emissões globais foi definida. As emissões de gases tóxicos de enxofre e nitrogênio são localizadas em grandes concentrações industriais e têm origem bem definida. As emissões de carbono ocasionadas pela ação humana são de variadas origens e dispersas por todo o mundo, embora provenientes, predominantemente, da queima de combustíveis fósseis nos países industrializados com elevado consumo de energia. O seu efeito se faz sentir na acumulação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) nas altas camadas atmosféricas que, por sua vez é responsável pelo efeito estufa.

Apesar dos avanços das investigações científicas dos últimos anos, persistem

controvérsias quanto às relações entre as emissões de  $CO_2$  e o aquecimento global da Terra. Na dúvida, e ainda sob o domínio de relativa incerteza, os grandes encontros internacionais, sejam de cunho técnico ou político, apontam na direção de realizar esforços para pelo menos estabilizar, a nível mundial, as emissões de dióxido de carbono.

Como resultado desta preocupação crescente com as questões ambientais todos os países passaram a adotar legislações que regulamentam as emissões poluentes tanto das indústrias como dos veículos automotores — estes últimos, notoriamente responsáveis por uma parte significativa da poluição nos grandes centros urbanos. Reconhecendo-se a necessidade de uma ação conjunta da comunidade internacional diante dos problemas ambientais, em 1997 foi realizada em Quioto (Japão) a Terceira Sessão da Conferência das Partes. Buscando reverter a tendência histórica de crescimento das emissões de gases que causam o efeito estufa, nesse evento foi proposto, por decisão consensual, um Protocolo segundo o qual os países industrializados reduziriam essas emissões, até o período entre 2008 e 2012, em pelo menos 5% em relação aos níveis de 1990. O Protocolo de Quioto foi aberto para assinatura em março de 1998 e entrará em vigor 90 dias após a sua ratificação por pelo menos 55 Partes da Convenção, incluindo os países desenvolvidos que contabilizem pelo menos 55% das emissões totais de dióxido de carbono de 1990.

Todas as considerações anteriores tornam evidente a necessidade de buscar insumos energéticos alternativos que possam substituir o petróleo. Experiências anteriores mostram que os combustíveis provenientes de fontes renováveis, como a biomassa, constituem uma das alternativas mais promissoras para este fim, principalmente nos países com grandes extensões territoriais e com clima propício para a atividade agrícola, como é o caso do Brasil. O Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool), adotado em 1975 para substituir a gasolina, é um exemplo da viabilidade de experiências deste tipo. Talvez seja o momento de começar a incentivar no País o uso de um substituto para o óleo diesel.

É importante frisar que no Brasil a questão dos combustíveis sempre apareceu com grande destaque entre os indicadores macroeconômicos. A partir de 1974, depois do primeiro choque do preço do petróleo, o aumento das remessas de importação de petróleo teve enorme impacto direto sobre o balanço de pagamentos, vindo a se constituir em uma das causas iniciais da subseqüente quebra do ritmo de crescimento

que o País vinha experimentando. A quota-parte dos combustíveis (carvão e petróleo), no comércio exterior do país foi crescendo até atingir, na virada da década de 70 para 80 (depois do segundo choque), dramáticos valores em torno de 50% [40]. Depois disso, e em função do crescimento das exportações totais, da quebra do ritmo de crescimento econômico interno, do aumento da produção de petróleo nacional (decorrente da intensificação das pesquisas de prospecção na plataforma continental) e da introdução do álcool, tornou a reduzir até atingir o nível de 13% do total de importações.

O consumo de petróleo no Brasil é comandado pela demanda de óleo diesel. Para atender a esta demanda, as refinarias do País processam petróleo nacional e petróleo importado maximizando a produção de óleo diesel. Por isso, o volume produzido nas refinarias resulta ser o corresponde a aproximadamente 35% do volume de petróleo processado. Apesar disto, uma parte significativa da demanda de óleo diesel ainda precisa ser suprida com a importação deste derivado. Analisando os dados da Agência Nacional de Petróleo [21] relativos ao consumo de óleo diesel no País, podem-se identificar as parcelas de óleo diesel proveniente de petróleo nacional, de petróleo importado e a parcela de óleo diesel importado como tal (já processado). Embora a quota parte correspondente ao óleo diesel oriundo do petróleo nacional tenha aumentado durante a última década, ainda 40% do óleo diesel consumido no País em 1999 foi suprido a partir de importações. Rotstein [22] chama a atenção para o fato que no processo de produção de óleo diesel surge a gasolina como subproduto, sendo que a produção obrigatória de gasolina corresponde à metade do óleo diesel produzido. Obviamente, existe um conflito entre a produção obrigatória de gasolina e a sua almejada substituição pelo álcool combustível. Assim, resulta evidente que qualquer programa de utilização de combustíveis alternativos deve estar voltado, principalmente, à substituição do óleo diesel. Aliás, a prioridade à substituição do óleo diesel foi a base inicial do Programa Nacional do Álcool. Isto fica claro quando se examina o primeiro protocolo entre o Governo e as montadoras, do qual consta:

"Dentro das possibilidades do mercado e da viabilização técnico-econômica de sua utilização, terão prioridade de produção os veículos de transporte coletivo de passageiros, os veículos de transporte de carga e as máquinas agrícolas".

Como se sabe, não foi isso o que aconteceu, principalmente devido a aspectos

técnicos relacionados ao funcionamento dos motores diesel com etanol.

Dentre as diversas possibilidades consideradas na literatura, os glicerídeos ou óleos vegetais constituem a fonte renovável mais promissora para a obtenção de combustíveis líquidos capazes de substituir o óleo diesel. Além de seu alto poder calorífico, os óleos vegetais apresentam qualidades que os diferenciam como combustíveis sustentáveis — a ausência de enxofre na sua composição química; o fato que a sua produção industrial não gera substâncias danosas ao meio ambiente e, ainda, o fato de serem elaborados a partir de culturas vegetais que consomem o dióxido de carbono da atmosfera durante a fotossíntese. Além disso, deve-se mencionar que a tecnologia de sua produção está amplamente dominada e que, quando processados para formarem ésteres de álcoois, os óleos transesterificados (que recebem a denominação genérica de biodiesel) podem ser utilizados nos motores diesel atualmente existentes, sem a necessidade de fazer modificações neles.

Embora os custos de produção e de transformação do biodiesel, calculados com base em culturas oleaginosas tradicionais de ciclo anual como a colza, o girassol e a soja (1,5 – 3,0 t/ha), sejam atualmente desfavoráveis em comparação aos derivados de petróleo, não há dúvida de que os óleos vegetais extraídos de culturas perenes com alto teor de óleo, pouco ou ainda não exploradas no País — como a macaúba (4,0 - 6,0 t/ha), o pinhão-manso (1,5 - 4,0 t/ha) e o indaiá-rasteiro (1,5 - 3,0 t/ha) — poderão representar uma alternativa interessante para reduzir estes custos [17]. Além disso, não se pode deixar de considerar a possibilidade, que as tecnologias mais recentes nos oferecem, de explorar o desenvolvimento de culturas transgênicas com maiores teores de óleo, que permitiriam reduzir os custos de produção do biodiesel e proporcionariam maior rentabilidade para o produtor.

Além da seleção de espécies oleaginosas com maior produtividade de óleo por hectare/ano, os custos de produção dos combustíveis derivados de óleos vegetais também dependem do nível de complexidade de seu processamento industrial. Por isso, operações como a desodorização ou a clarificação, necessárias apenas na indústria de óleos comestíveis, devem ser descartadas. Um outro aspecto importante que deve ser levado em conta na avaliação do desempenho econômico dos combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais é a possibilidade de produzi-los nos próprios locais de utilização, o que permitiria reduzir substancialmente os custos de transporte que hoje oneram significativamente os derivados do petróleo. Finalmente, é preciso mencionar os aspectos sociais que servem como justificativa para a pesquisa e o desenvolvimento de novos combustíveis oriundos de biomassa. Os problemas e conflitos sociais com que o País se debate exigem soluções que otimizem a geração de empregos no campo. Entretanto, cerca de 15 a 20% do óleo diesel consumido no Brasil o é na agricultura, o que significa que o agricultor acaba pagando impostos sobre o óleo diesel (e o seu transporte) ao invés de receber estímulos para ser auto-suficiente, usando combustíveis provenientes de biomassa, produzidos localmente e gerando empregos.

Baseado nas considerações acima, a presente dissertação de mestrado focaliza a utilização de biodiesel (ésteres de óleos vegetais) como substituto parcial do óleo diesel, colocando diante de si as seguintes metas:

- Fazer um levantamento do estado da arte sobre o desenvolvimento dos motores diesel e a utilização de biodiesel como combustível automotivo;
- Conhecer e estudar os processos de produção de biodiesel;
- Avaliar experimentalmente o desempenho de motores utilizando misturas de óleo diesel-biodiesel;
- Avaliar o processo de combustão das misturas diesel-biodiesel, através das curvas de liberação de calor.

Para atingir estes objetivos, apresenta-se no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica. No Capítulo 3 são analisados diversos métodos de produção de biodiesel. No Capítulo 4 são apresentados os fundamentos teóricos que serviram de base para a análise do processo de combustão. No Capítulo 5 é descrito o procedimento utilizado para produção de biodiesel neste trabalho e o aparato experimental utilizado, enquanto que no Capítulo 6 são apresentados os resultados dos experimentos. As conclusões do trabalho são apresentadas no Capítulo 7.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica.

Os motores de ignição por compressão encontram aplicação em todos os setores econômicos do mundo moderno. São motores que podem ser utilizados em ônibus e caminhões, em veículos leves, em geradores de energia elétrica, em navios de todos os portes, em equipamentos de mineração, etc. A principal razão para esta vasta diversidade de aplicações reside na sua elevada eficiência térmica que, por sua vez, é responsável pelo relativamente baixo consumo de combustível que caracteriza esses motores.

É possível ter uma noção do longo caminho percorrido durante o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos motores diesel considerando-se o fato que em 1897, ao apresentar ao mundo o motor que desenvolvera, Rudolf Diesel obteve um índice de eficiência térmica de 26,2% [12] com o seu motor de um único cilindro de 19,6 litros. Atualmente podem-se encontrar motores diesel com eficiência térmica de aproximadamente 42% [13], sendo que existe um projeto nos Estados Unidos para elevar este valor até 55% [12].

## 2.1 O estado atual do desenvolvimento dos motores de ignição por compressão.

Nos motores de ignição por compressão, somente o ar é admitido no interior do cilindro. O combustível é injetado diretamente dentro do cilindro no momento desejado

para dar início ao processo de combustão. O controle de potência é obtido variando-se a quantidade de combustível injetado a cada ciclo. No caso dos motores de aspiração natural o ar é introduzido ao interior do cilindro apenas através da força exercida pela pressão atmosférica devido a depressão obtida nos cilindros. Já nos motores turboalimentados, o ar é fornecido ao cilindro por meio de um compressor acionado por uma turbina que, por sua vez, é movida pelos gases de exaustão. A sobrealimentação aumenta a potência do motor, pois possibilita aumentar a massa de ar que ingressa no cilindro permitindo assim injetar uma maior quantidade de combustível.

A Figura 2.1 ilustra a operação de um motor de ignição por compressão de aspiração natural. Nesta figura representa-se a seqüência de eventos que ocorrem no interior do cilindro em função do ângulo de giro do virabrequim. O ângulo de giro do virabrequim é geralmente usado como variável independente porque os processos no motor ocorrem a intervalos constantes deste ângulo para uma grande faixa de velocidades do motor. A figura mostra as variações da relação entre o volume do cilindro e o volume residual **V/V**<sub>r</sub>; a taxa de injeção de combustível **m**<sub>ci</sub>; a taxa de queima de combustível **m**<sub>cq</sub> ; a pressão no interior do cilindro **p** (em linha cheia com combustão e em linha tracejada sem combustão).

A taxa de compressão utilizada nos motores de ignição por compressão é maior que aquela usada nos motores de ignição por centelha, exibindo valores entre 12 e 24, dependendo do tipo de motor e de se o mesmo é de aspiração natural ou turboalimentado.

No caso de um motor de aspiração natural, o ar é introduzido no interior do cilindro durante o processo de admissão a uma pressão próxima à pressão atmosférica. Durante o processo de compressão o ar é comprimido até atingir uma pressão próxima a 4MPa e uma temperatura de 800 K. Quando a posição do pistão corresponde a aproximadamente 20° de giro do virabrequim antes da posição de ponto morto superior, a injeção de combustível se inicia. O perfil da curva de injeção de combustível pode assumir diversos formatos e tem sido objeto de inúmeros estudos buscando reduzir as emissões de poluentes [42].



Figura 2.1 A seqüência de eventos durante os processos de compressão, combustão e expansão de um motor de ignição por compressão naturalmente aspirado [18]

O combustível líquido é pulverizado em gotículas e penetra na câmara de combustão onde se vaporiza ao se misturar com o ar que ali se encontra a alta temperatura e elevada pressão. Como a temperatura da mistura combustível resulta maior que a temperatura de ignição, inicia-se a combustão após um período de atraso

correspondente a alguns graus de giro do virabreguim. Esta combustão se desenvolve a partir da ignição espontânea da mistura já preparada de combustível e ar, elevando a pressão e a temperatura no interior do cilindro. A subseqüente compressão da parte da mistura que ainda não queimou aumenta a velocidade de propagação da chama e reduz o tempo necessário para a vaporização do combustível líquido restante. O processo de injeção continua enquanto ocorre a combustão. À medida que o processo de expansão transcorre continua a ocorrer a mistura entre o combustível, o ar, os gases já queimados e os gases em combustão, até que todo o combustível tenha sido queimado. Com o motor operando em carga máxima, a massa de combustível injetado é próxima a 5% da massa de ar no interior do cilindro [18]. A quantidade de combustível que pode ser queimada eficientemente no motor está limitada pelo aumento de fumaça preta que aparece no sistema de exaustão. A aproximadamente dois terços do curso de expansão, a válvula de escapamento começa a abrir. Como a pressão no interior do cilindro é maior do que a pressão no coletor de escapamento, os gases queimados começam a sair espontaneamente do interior do cilindro. Este processo é chamado de descarga (blowdown) e ocorre até que a pressão no interior do cilindro se iguale à pressão do coletor de escapamento. A válvula de escapamento começa a abrir antes do término do ciclo de expansão, assegurando que o processo de descarga se encerre antes do início do curso de exaustão forçada. Este sincronismo deve levar em consideração o melhor compromisso entre o trabalho que poderia ser transferido para o pistão antes do ponto morto inferior e o trabalho que seria transferido do pistão para os gases após o ponto morto inferior. A válvula de escapamento permanece aberta até alguns instantes após a passagem do pistão pelo ponto morto superior. A válvula de admissão começa a ser aberta alguns graus de giro do virabrequim antes do fechamento da válvula de escape.

O sistema convencional de injeção de combustível consiste de uma bomba injetora, dos tubos de alta pressão e dos bicos injetores. Os bicos injetores possuem um ou mais orifícios através dos quais o combustível é pulverizado no interior do cilindro. Uma válvula controlada por uma mola pré-carregada mantém fechado o acesso a estes orifícios até que a pressão na linha de injeção vença a força desta mola e abra a válvula.

### 2.1.1 A combustão em motores de ignição por compressão

A diferença fundamental entre os motores de ignição por centelha e os de ignição por compressão reside no tipo de combustão que neles ocorre e não no fato de se o ciclo foi idealizado como um ciclo Otto ou um ciclo Diesel. Como se sabe o processo de combustão não ocorre nem a volume constante (ciclo Otto) e nem a pressão constante (ciclo Diesel). A diferença principal está no fato que nos motores de ignição por centelha a combustão é do tipo pré-misturada, enquanto que nos motores de ignição por compressão a combustão é predominantemente difusiva. No caso de combustão pré-misturada, a mistura ar combustível deve sempre estar próxima da proporção estequiométrica para que a ignição e a combustão ocorram de forma confiável. Para controlar a potência do motor reduz-se a massa de mistura ar/combustível que ingressa na câmara de combustão, com a consequente redução do trabalho do ciclo. Em contraste, no caso de um motor de ignição por compressão a mistura está próxima da proporção estequiométrica apenas na região à frente da chama e a potência é controlada através da quantidade de combustível injetada por ciclo, obtendo-se assim uma maior economia de combustível para o caso de operação em cargas parciais [18].

Quando os reagentes se encontram pré-misturados, uma frente de chama móvel separa os reagentes dos produtos. No caso de chama difusiva a zona de reação ocorre na interface entre o combustível e o oxidante sendo que o combustível vaporiza e difunde dentro do oxidante. Assim a taxa de queima é controlada por esta difusão dos vapores de combustível no ar.

Pode-se perceber que o processo de combustão em um motor de ignição por compressão é extremamente complexo. Os detalhes do processo dependem das características do combustível, do formato da câmara de combustão, do sistema de injeção de combustível e das condições de operação do motor sendo, portanto, um processo transitório, heterogêneo e tridimensional. Por isso, apesar de termos um adequado conhecimento conceitual do processo de combustão ainda nos falta a capacidade de descrever muitos dos fenômenos de uma maneira quantitativa.

Algumas conseqüências importantes, decorrentes das especificidades do processo de combustão que ocorre no motor de ignição por compressão, são:

1. Como a injeção de combustível se inicia apenas alguns instantes antes do início da combustão, não ocorre o fenômeno de detonação na forma como

pode ser observado nos motores de ignição por centelha. Portanto, pode-se utilizar uma taxa de compressão maior, resultando em uma maior eficiência.

- 2. Como a combustão é controlada pela taxa de injeção, o atraso relativo entre o início da injeção e o início da combustão deve ser mantido pequeno e reprodutível. Um atraso pequeno também é necessário para manter a pressão máxima dos gases no interior do cilindro abaixo da pressão máxima que o motor pode suportar. Deste modo, a característica de ignição espontânea da mistura ar-combustível deve ser a adequada. Para isso especifica-se que o combustível tenha um número de cetano acima de um determinado valor.
- 3. Como o torque do motor é alterado pela variação da quantidade de combustível injetado por ciclo, sem se alterar significativamente o fluxo de ar, o trabalho de bombeamento é pequeno. Esta característica melhora a eficiência do motor em cargas parciais quando comparado aos motores de ignição por centelha.
- 4. À medida que a quantidade de combustível injetada por ciclo aumenta, problemas com a utilização do ar durante a combustão levam à formação de uma quantidade excessiva de fuligem. Esta formação excessiva de fuligem ou fumaça preta limita a relação combustível/ar a valores aproximadamente 20% mais pobres do que a relação estequiométrica, quando o motor funciona na máxima potência. Consequentemente, a máxima pressão média indicada (trabalho produzido por ciclo dividido pelo volume varrido pelo pistão), em motores naturalmente aspirados, é menor do que os valores encontrados para um motor com ignição por centelha equivalente[18].
- 5. Devido ao fato que os motores de ignição por compressão sempre operam com misturas combustível/ar pobres (e em cargas parciais com misturas muito pobres), o valor da relação de calores específicos  $\gamma$  ( $\gamma = C_p/C_v$ ) para o processo de expansão é maior do que o verificado nos motores de ignição por centelha. Isto resulta em uma maior eficiência durante a expansão [18].

Nos motores com combustão difusiva é necessário que a mistura entre o combustível injetado e o ar ocorra rapidamente, de modo a obter-se o início da combustão no momento desejado. Para que isto se realize torna-se necessário um

projeto esmerado da geometria da câmara de combustão, do sistema de injeção e dos dutos de admissão de ar, que devem induzir um movimento de turbilhonamento (swirl) ao ar já durante os processos de admissão e compressão. O turbilhonamento é uma das variáveis que mais afeta a velocidade com que ocorre a mistura entre o ar e o combustível além de ser o responsável por afastar tanto o combustível já vaporizado como os produtos da combustão do combustível que ainda se encontra na forma de gotículas.

Os motores de ignição por compressão são divididos em duas categorias de acordo com o projeto da sua câmara de combustão:

- Motores de injeção direta (ID), os quais possuem uma única câmara de combustão na qual o combustível é injetado diretamente. O ar é conduzido para o interior da câmara de combustão através da(s) válvula(s) de admissão que é(são) projetada(s) com a função de gerar um turbilhonamento no mesmo.
- 2. Motores com injeção indireta (IID), nos quais a câmara de combustão é dividida em duas regiões: a câmara principal e a pré-câmara. O combustível é injetado dentro da pré-câmara a qual se comunica com a câmara principal sobre a coroa do pistão por meio de um canal. Este tipo de câmara somente é utilizado em motores de pequeno porte.

Tipicamente, os motores diesel para automóveis eram, até pouco tempo atrás, motores com injeção indireta de combustível. A introdução dos motores turboalimentados e com injeção direta (TID) revolucionou a tecnologia dos motores de ignição por compressão para automóveis, além de mudar completamente a imagem reinante a respeito desse tipo de motores. Assim, o motor que até pouco tempo atrás era visto como sendo rústico e barulhento se tornou um propulsor de alta tecnologia e desempenho. O seu baixo consumo de combustível e o seu desempenho impressionam os consumidores a ponto de se tornar um diferencial positivo para a sua venda. Os motores TID quando comparados com os motores com pré-câmara apresentam uma economia de combustível da ordem de 15% [10].

Ao ser comparado com um motor com ignição por centelha consumindo gasolina vemos que o motor de ignição por compressão consumindo óleo diesel, apesar de apresentar emissões maiores de NO<sub>x</sub>, se mostra como uma boa alternativa devido a

sua baixa emissão de CO e de HC. A maior desvantagem que o motor diesel tem é a emissão de particulados que são compostos principalmente de carbono.

Portanto vemos que os motores de ignição por compressão atuais são eficientes porque são fruto de uma tecnologia madura que fornece grande potência e elasticidade, são econômicos porque além de terem um menor consumo médio ainda utilizam um combustível de menor preço, são ecológicos pois utilizam menos combustível devido a sua maior eficiência sendo portanto menos poluentes e são orientados para o futuro porque as suas emissões atendem as mais exigentes normas internacionais.

### 2.2 Os combustíveis

Quando os primeiros automóveis começaram a surgir no final do século XIX, foram utilizados diversos combustíveis como benzina, gás, álcool, óleo combustível, gasolina e óleos vegetais. No entanto, como já foi mencionado no Capítulo 1, os combustíveis derivados do petróleo sempre se sobressaíram em relação aos demais, principalmente por serem amplamente disponíveis, mais baratos e eficientes.

### 2.2.1 Os óleos vegetais

Por serem renováveis e apresentarem grandes quantidades de carbono, os óleos vegetais possuem um grande potencial como combustíveis alternativos. Eles apresentam poder calorífico e índice de cetano semelhantes aos do óleo diesel, sendo que as maiores diferenças entre as propriedades físico-químicas referem-se à viscosidade, ao ponto de névoa e à taxa do resíduo de carbono [3] [9].

Os óleos vegetais têm sido usados como combustíveis para motores de ignição por compressão deste 1900 [1] [2]. O protótipo construído por Rudolf Diesel no final do século XIX utilizava óleo de amendoim in natura. Entretanto, a literatura deixa evidente que o emprego de óleos vegetais in natura nos motores de combustão interna ainda hoje está sujeito a muitas discussões e controvérsias.

Ensaios para a utilização de óleos vegetais in natura nos motores diesel foram realizados em diversos países. Na década de 20, no então Congo Belga empregou-se óleo de dendê para operar motores Ruston, não se verificando anormalidade alguma em seu funcionamento, apesar que o consumo específico resultou aproximadamente 30% maior que para o óleo diesel [17].

Uma experiência particularmente interessante, tendo em vista o seu caráter de longa duração, ocorreu durante a construção do porto de Abidjan na Costa do Marfim, quando alguns motores diesel de 40 a 800 CV de potência foram operados satisfatoriamente com óleo de dendê.

Também na Índia, em 1940, foram realizadas experiências com cerca de uma dezena de óleos vegetais in natura. Nessas experiências foram feitos testes de curta e de média duração, por períodos de até 50 horas, e foi observada a maior formação de resíduos de carbono, principalmente nos bicos injetores. Com exceção do óleo de algodão, os demais óleos apresentaram um maior consumo específico em relação ao óleo diesel [17].

Em 1949, o Instituto de Pesquisas de Óleos e Oleaginosas da França concluía, após a realização de testes em motores diesel de 4 cilindros, que o óleo de pinhãomanso (*Jatropha curcas*) se prestava muito bem como combustível para tais motores e que as potências desenvolvidas eram aproximadamente iguais, quer se usasse óleo diesel ou óleo de pinhão [17].

No Brasil, as primeiras pesquisas foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia, no Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura e no Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais. Neste último, em 1950, registram-se estudos realizados sobre o uso dos óleos de ouricuri, mamona e algodão em motores diesel de 6 cilindros. Os testes de desempenho, realizados em estrada no percurso Rio-Belo Horizonte-Recife, mostraram que o consumo específico durante a operação com óleo de algodão foi menor que o observado durante a operação com o óleo diesel. A inspeção dos motores, ao final do teste de estrada, revelou a ocorrência de acúmulo de resíduos de carvão, embora em quantidades que não impediram o bom funcionamento dos motores. O maior problema foi a necessidade de pré-aquecimento dos óleos para dar a partida inicial, principalmente quando se utilizou óleo de ouricuri, de estrutura química predominantemente saturada [17].

O emprego do óleo de girassol ou soja para movimentar máquinas agrícolas tem sido experimentado com relativo sucesso em alguns países, como em Zimbabwe e África do Sul. Os resultados dessas experiências relatam que o funcionamento dos tratores foi eficiente não se observando efeitos adversos significativos [17].

Os ensaios comparativos com óleo diesel e óleos vegetais realizados em centros de pesquisas e por fabricantes de motores no Brasil mostraram, em geral, que

as potências desenvolvidas são aproximadamente iguais, enquanto que o consumo especifico é ligeiramente maior quando se usam óleos vegetais [7].

A alta viscosidade dos óleos vegetais interfere no processo de injeção ocasionando uma insuficiente atomização do combustível. A mistura ineficiente com o ar contribui para uma combustão incompleta que provoca a formação de depósitos de carbono ao redor dos bicos injetores e nos anéis dos pistões além de diluir e degradar o óleo lubrificante [17] [23]. A combinação da alta viscosidade com a baixa volatilidade do combustível é a causa da dificuldade de partida a frio em motores movidos a óleos vegetais in natura.

A oxidação dos óleos vegetais causa depósitos no interior dos bicos injetores [9], que, obstruídos, deixam de vedar com perfeição a passagem do óleo causando um gotejamento que interfere com a combustão.

Sapuan et al. [3], citam como exemplos de óleos vegetais que têm sido utilizados como combustíveis os óleos de coco, de semente de algodão, de amendoim, de girassol, de soja, de palma, de jojoba, de colza, de linho e de oliva, entre outros.

Estudos realizados por Barsic e Humke [8] também mostraram que óleos vegetais in natura poderiam ser utilizados como combustível em motores diesel, porém ocorreriam sérios problemas de incrustações nos injetores.

Os óleos vegetais também podem ser uma alternativa viável para aplicações rurais, nas regiões mais distantes dos grandes centros distribuidores de combustíveis, onde, muitas vezes, o preço e a dificuldade do transporte dos combustíveis tradicionais inviabilizam o uso dos motores de combustão interna.

A empresa Elsbett Technologie GmbH vem produzindo motores de ignição por compressão que utilizam com sucesso óleos vegetais in natura como combustível. A família Elsbett tem se dedicado a desenvolver um sistema de combustão denominado "duotérmico" que, em conjunto com um sistema de injeção modificado, cria as condições ideais para a queima de óleos vegetais in natura [24].

#### 2.2.2 O etanol e o metanol

O etanol e o metanol são dois combustíveis alternativos aceitáveis, que possuem um grande potencial de produção no país. O etanol, largamente produzido no Brasil, é utilizado em veículos automotores de ignição por centelha desde o final dos anos setenta. O metanol, importado principalmente dos Estados Unidos, devido a uma

escassez temporária de etanol nos anos noventa, também já foi utilizado em automóveis movidos originalmente a álcool etílico hidratado.

O problema é que os álcoois não são combustíveis adequados para o uso em motores de com ignição por compressão devido ao seu baixo índice de cetano e pobre lubricidade [4]. Na década de 80 a MWM, fábrica brasileira de motores diesel, desenvolveu e colocou à venda, motores com dois sistemas de injeção, o primeiro sistema realizava uma injeção piloto de óleo diesel e o segundo sistema fazia a injeção principal de etanol hidratado. Apesar de ter tido boa aceitação dos consumidores na época em que foi lançado, atualmente este motor não está mais disponível no mercado.

### 2.2.3 A combinação óleo vegetal – álcool

Para solucionar os inconvenientes do uso direto de óleos vegetais nos motores diesel, foram iniciados estudos na Bélgica em 1940 visando à produção, em escala semi-industrial, da mistura de ésteres etílicos a partir do óleo de dendê para utilização direta em motores diesel [17]. O processo industrial não apresentou dificuldades técnicas e resultou ser de baixo consumo de energia.

Durante um estudo conduzido em 1985 sob os auspícios do Ministério da Indústria e do Comércio, testes de desempenho em motores diesel de 4 cilindros, feitos em laboratório e também em estrada num percurso de 20.000 km, demonstraram finalmente a viabilidade do uso da mistura de ésteres como combustível tipo diesel, chegando mesmo a suplantar em eficiência os óleos derivados do petróleo [17]. Os ensaios revelaram ainda que os motores podem operar por longos períodos sem a formação dos depósitos de carbono nos anéis e bicos injetores. Além do índice de cetano e viscosidade, também o poder calorífico da mistura de ésteres é comparável aos observados no óleo diesel.

Como resultado de pesquisas recentes em diversos países as perspectivas favoráveis de utilização de óleos vegetais transesterificados como uma fonte promissora de combustíveis líquidos para motores de ignição por compressão vêm sendo atualmente apresentadas na literatura científica, que sugere a mistura de ésteres como sendo a melhor alternativa de substituição do óleo diesel.

Scholl e Sorenson [4] comentam que a experiência tem mostrado que, se a qualidade da combustão for considerada, uma das melhores maneiras de se utilizar um álcool como combustível para motores de ignição por compressão é realizando a sua
combinação com um óleo vegetal, produzindo o correspondente éster de óleo vegetal. O éster mais comum de ser encontrado é o éster metílico, produzido a partir da reação entre um óleo vegetal e o metanol. Este éster tem a particularidade de queimar de uma forma limpa e de ter um desempenho e modo de combustão equivalentes ao óleo diesel convencional [6]. O uso de ésteres de óleos vegetais misturados com óleo diesel já foi estudado, no Brasil, no início da década de oitenta durante o programa OVEG 1[49], porém seu uso não progrediu devido ao alto custo e baixa disponibilidade dos ésteres de óleos vegetais e por depender do metanol que não é produzido em grande escala no Brasil [7]. Outra desvantagem apontada na época era o cheiro desagradável de suas emissões. Como vantagens foram apresentadas a alta reversibilidade da adaptação e a eficiência térmica, torque e potência equivalente ao ciclo diesel convencional.

# Capítulo 3

# **Biodiesel**

Conforme discutido no Capítulo 1, existem muitos motivos que justificam o desenvolvimento e a utilização de combustíveis alternativos renováveis. Talvez o mais importante deles decorra do fato que ninguém sabe exatamente por quanto tempo ainda teremos petróleo, mas todos sabemos que esse é um recurso finito. Por isso, quando as reservas de petróleo estiverem exauridas deveremos ter fontes alternativas desenvolvidas para manter o mundo em movimento. O biodiesel é uma das alternativas mais promissoras, pois pode ser utilizado nos milhões de motores diesel já produzidos.

## 3.1 Os ésteres de óleos vegetais como combustível alternativo para motores de ignição por compressão.

Devido ao fato dos ésteres de óleos vegetais serem produzidos a partir da reação entre um óleo vegetal e um álcool, que são fontes renováveis de energia, o desenvolvimento da tecnologia para a sua produção irá assegurar um amplo fornecimento de combustíveis para os motores no futuro.

No caso brasileiro, existem vários benefícios para o uso e a produção de ésteres de óleos vegetais. O primeiro deles é que o biodiesel pode ser fabricado dentro do país, utilizando-se matérias primas produzidas localmente. Isto ajudaria a melhorar o desempenho da balança comercial brasileira e criaria novos empregos na área rural, o que é indiscutivelmente desejável para a nação.

O biodiesel é definido pela National Biodiesel Board (NBB) [5] como sendo uma substância composta de ésteres derivados de óleos oriundos de fontes biológicas renováveis. Por renováveis entende-se que os estoques de matéria-prima podem ser repostos pelo crescimento de vegetais. Assim, temos então que a fonte principal de energia contida nestes combustíveis provém do Sol. Esta definição de biodiesel se refere principalmente aos óleos vegetais modificados, produzidos a partir do processo chamado de transesterificação

### 3.1.1 O que é biodiesel?

Biodiesel é um substituto completamente natural para o óleo diesel. Apesar da palavra "diesel" fazer parte do seu nome, não existe em sua composição nenhuma parcela de petróleo ou outro combustível fóssil. Ele é produzido a partir de fontes renováveis tais como o óleo de soja, óleo de colza e óleo de palma, entre outros, que podem inclusive já terem sido utilizados na preparação de alimentos.

O biodiesel é produzido quimicamente a partir da combinação de qualquer óleo natural ou gordura, com um álcool (tal como o metanol ou o etanol). Atualmente o metanol é o álcool mais usado para a produção comercial de biodiesel.

Na Europa o biodiesel começa a ser utilizado tanto na sua forma pura (100% de biodiesel, também conhecido pela denominação B100) como formando misturas com o óleo diesel. O biodiesel europeu é produzido, principalmente, a partir do óleo de colza ou de girassol e metanol. Por serem os maiores produtores mundiais de óleo de soja, os Estados Unidos produzem biodiesel a partir desta matéria prima e, a exemplo das nações européias, utilizando metanol. No sudeste da Ásia, principalmente na Malásia e Indonésia, o óleo de palma é a principal matéria prima utilizada, enquanto que nas Filipinas utiliza-se o óleo de coco. Apesar que o Brasil também é um grande produtor de óleo de soja, temos aqui uma situação singular, pois além da soja existem outras culturas perenes fornecedoras de óleos vegetais em abundância, como a mamona, o dendê, a macaúba e o babaçu.

### 3.1.2 Por que usar o biodiesel?

O biodiesel pode ajudar o Brasil a reduzir a sua dependência do petróleo importado. Ele também pode ajudar na redução da emissão do gás CO<sub>2</sub>, que é um dos causadores do chamado efeito estufa, bem como amenizar os riscos associados com a

poluição do ar. É um combustível atóxico, biodegradável e que não possui enxofre ou compostos aromáticos em sua composição. É um combustível de manuseio, transporte e armazenamento seguros e que apresenta ponto de fulgor maior do que o do óleo diesel derivado do petróleo. Um veículo originalmente movido a óleo diesel pode operar com biodiesel sem necessidade de efetuar qualquer modificação no motor e sem que isto provoque a alteração significativa de sua capacidade de carga ou de sua autonomia. O biodiesel se mistura prontamente com o óleo diesel em qualquer proporção e a mistura permanece estável, podendo ser armazenada ou distribuída em qualquer instalação que já trabalhe com óleo diesel. O biodiesel é um combustível oxigenado, portanto tem uma queima mais completa, reduzindo as emissões do motor, sendo que quanto maior a porcentagem de biodiesel na mistura maior será a redução destas emissões. O desempenho do motor, tanto com biodiesel puro como com as misturas óleo diesel - biodiesel, é virtualmente o mesmo que o obtido com óleo diesel puro. Além disso, o poder calorífico do biodiesel se encontra muito próximo ao do óleo diesel e, mesmo quando adicionado em pequenas quantidades, o biodiesel proporciona uma sensível melhora na lubricidade do combustível. Esta característica é particularmente importante quando se coloca como objetivo a utilização de óleo diesel de baixos teores de enxofre, que reconhecidamente apresenta baixa lubricidade [9]. Estudos sobre o biodiesel sugerem tipicamente a utilização de misturas com óleo diesel, contendo 20% de biodiesel, em volume (B20). Entretanto, outras porcentagens podem ser utilizadas dependendo do custo do combustível e dos benefícios desejados.

As possibilidades de uso do biodiesel são ainda mais atraentes nas regiões remotas do Brasil, onde o custo do transporte encarece o preço do combustível derivado de petróleo. Pelo fato do biodiesel ser atóxico e biodegradável ele se torna um excelente combustível para ser usado em locais ecologicamente sensíveis como lagos, parques nacionais, estuários, etc.

Apesar de não ser produzido comercialmente, o biodiesel não é um combustível desconhecido no Brasil, as atividades de pesquisa relacionadas a sua produção remontam à década de setenta quando, como resultado da crise mundial causada pela OPEP, uma quantidade substancial de pesquisas com o biodiesel foi realizada em várias instituições brasileiras.

Em resumo, os defensores do uso do biodiesel como substituto do óleo diesel (em misturas ou na sua forma pura) indicam um grande número de vantagens potenciais para o biodiesel:

- Reduz a dependência do petróleo importado. O biodiesel pode ser produzido internamente a partir de óleos vegetais e de resíduos de óleos e gorduras. Devido à possibilidade de poder ser utilizado diretamente nos motores com ignição por compressão existentes, o biodiesel oferece um potencial imediato para reduzir a nossa demanda por petróleo para o setor de transporte;
- Utiliza o grande parque industrial de processamento de óleo vegetal existente no país e que, neste momento, esta com capacidade produtiva ociosa devido à exportação em grande escala dos grãos de soja;
- 3. Diminui a emissão de gases que provocam o efeito estufa. A queima de combustíveis fósseis durante o último século aumentou drasticamente a quantidade depositada na atmosfera de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e de outros gases causadores do efeito estufa. As implicações decorrentes do aumento nos níveis destes gases têm sido matéria de grandes debates, devido às alterações climáticas a ele creditadas. É preciso levar em conta que nos últimos séculos está-se lançando para a atmosfera e para os oceanos uma grande quantidade de carbono orgânico, que durante centenas de milhares de anos foi sendo armazenado nas rochas sedimentares;
- Reduz a poluição atmosférica. O uso do biodiesel é capaz de reduzir as emissões de muitos poluidores atmosféricos incluindo o monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e o material particulado;
- 5. Beneficia a economia nacional ao evitar que uma grande quantidade de divisas seja destinada ao pagamento do petróleo importado, redirecionando a aplicação destes recursos na geração de empregos dentro do país principalmente em áreas rurais.

## 3.1.3 Como produzir o biodiesel.

## Os principais componentes dos óleos vegetais

Os lipídeos são biomoléculas orgânicas insolúveis na água que podem ser extraídas de células e tecidos por solventes não-polares como, por exemplo, o clorofórmio, o éter ou o benzeno. Existem várias famílias diferentes ou classes de lipídeos, mas todas derivam as propriedades que os distinguem a partir da natureza hidrocarbonada de uma porção principal de suas estruturas. Os lipídeos possuem várias funções biológicas importantes, servindo como componentes estruturais de membranas, como meios de armazenamento e transporte de combustível metabólico, como uma película protetora sobre a superfície de muitos organismos e como componentes da superfície celular, incumbidos do reconhecimento de células, da especificidade de espécies e da imunidade dos tecidos [25].

#### Classificação dos lipídeos

Os lipídeos têm sido classificados de várias maneiras diferentes. A classificação mais satisfatória baseia-se nas estruturas de seus esqueletos. Os lipídeos complexos, que contêm caracteristicamente ácidos graxos como componentes, incluem os acilgliceróis, os fosfoglicerídeos, os esfingolipídeos e as ceras, que diferem na estrutura dos esqueletos aos quais os ácidos graxos estão covalentemente ligados. Eles são também denominados lipídeos saponificáveis, uma vez que produzem sabões (sais dos ácidos graxos) sob hidrólise alcalina. O outro grupo principal de lipídeos consiste nos lipídeos simples, que não contêm ácidos graxos e, portanto, não são saponificáveis.

Vamos primeiramente considerar a estrutura e as propriedades dos ácidos graxos, componentes característicos de todos os lipídeos complexos.

### Ácidos graxos

Embora os ácidos graxos ocorram em quantidades muito grandes como os blocos construtivos componentes dos lipídeos saponificáveis, eles ocorrem apenas em traços na forma livre (não-esterificada) nas células e tecidos. Mais de cem espécies diferentes de ácidos graxos foram isoladas a partir de vários lipídeos de animais, plantas e microrganismos. Todos possuem uma longa cadeia hidrocarbonada e um grupo carboxílico terminal, conforme representado na Figura 3.1.

A cadeia hidrocarbonada pode ser saturada, como no ácido palmítico, ou pode possuir uma ou mais ligações duplas, como no ácido oléico. Alguns ácidos graxos contêm triplas ligações. Os ácidos graxos diferem uns dos outros primariamente no comprimento da cadeia e no número e as posições de suas ligações insaturadas [25].

Os ácidos graxos que ocorrem com mais freqüência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns. Assim, por exemplo, entre os saturados podem ser mencionados os ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico,

linoléico, linolênico, araquidônico e erúcico.



Figura 3.1 Dois ácidos graxos comuns

No sistema de nomenclatura oficial, o número de átomos de carbono é indicado por um prefixo grego. Os ácido láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16), esteárico (C18), araquídico (C20), behênico (C22), por exemplo, respectivamente, são indicados pelos prefixos dodeca-, tetradeca-, hexadeca-, octadeca-, eicosa- e docosa-. Os ácidos graxos saturados são distinguidos pelo sufixo anóico e os insaturados enóico para os mono-, dienóico para os di-, trienóicos para os tri-insaturados.

A posição da ligação dupla na cadeia carbônica é definida por número arábico, atribuindo-se 1 ao carbono da carboxila ou ao da carbonila da função éster correspondente ao ácido graxo. O ácido linoléico (C18), por exemplo, é denominado oficialmente de ácido 9(Z), 12(Z)-octadecadienóico, onde a isomeria cis=Z e trans=E.

A estrutura de um ácido graxo também pode ser indicada mediante uma notação taquigráfica que designa o comprimento da cadeia carbonada e o número, posição e configuração das ligações duplas. Assim, o ácido palmítico (dezesseis carbonos, todos saturados) é simbolizado 16:0 e o ácido oléico (dezoito carbonos com uma ligação dupla (cis) nos carbonos 9 e 10) é simbolizado por 18:1<sup>Δ9</sup>. Fica subentendido que as duplas ligações são cis, a menos que haja indicação em contrário [25]. A Figura 3.2 mostra as estruturas e os símbolos de alguns ácidos graxos saturados e insaturados importantes além da sua participação na composição de diversos óleos vegetais.

			Óleos Tipo I					Óleos Tipo II				Óleos Tipo III						
				Satur	ados	(de ar	nêndo	ias)		Insati	urados	6				Poliin	isatura	ados
ÁCIDO	S GR/	AXOS	Ponto de solidificação (°C)	Macaúba	Dendê	Indaiá	Babaçu	Tucum	Cabeçudo	Macaúba	Dendê	Piqui	Indaiá	Buriti	Pinhão	Cotieira	Linhaça	Soja
Ácido Caprílico	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	saturado		6,2	2,7	9,0	6,8	11,7	8,8									
Ácido Cáprico	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	saturado		5,3	7,0	10,0	6,3	7,8	9,0									
Ácido Láurico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	saturado	44,2	43,5	46,9	44,2	41,0	43,6	45,2									
Ácido Mirístico	C14H28O2	saturado	53,9	8,5	14,1	11,9	16,2	15,6	10,9		1,1					1,4		
Ácido Palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	saturado	63,1	5,3	8,8	6,7	9,4	6,0	5,8	18,7	39,7	34,4	22,6	16,3	14,3	7,3	5,0	11,0
Ácido Palmitoleico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	insaturado	-0,5							4,0	0,3	2,1		0,4	1,3		0,1	
Ácido Esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	saturado	69,6	2,4	1,3	2,9	3,4	3,4	4,7	2,8	4,5	1,8	7,5	1,3	5,1	3,1	3,5	2,4
Ácido Oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	insaturado	13,4	25,5	18,5	12,8	14,2	9,2	12,2	53,4	43,5	57,4	46,7	79,2	41,0	13,5	13,0	23,5
Ácido Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2 insaturações	-5	3,3	0,7	2,0	2,5	2,6	3,4	17,7	10,9	2,8	21,0	1,4	38,1	71,8	17,5	51,2
Ácido Linolênico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	3 insaturações	-11							1,5		1,0	1,0	1,3	0,2	0,6	60,7	8,5
Outros																	0,2	3,4
Ácidos Saturados			71,2	80,8	84,7	83,1	88,1	84,4	21,5	45,3	36,2	30,1	17,6	19,4	11,8	8,5	13,4	
Ácidos Insaturados			28,8	19,2	14,8	16,7	11,8	15,6	76,6	54,7	63,3	68,7	82,3	80,6	85,9	91,3	83,2	
Índice de Saponificação				221	248	255	249	242	256	192	197	202	198	190	189	197	192	195
Índice de lodo				20	18	16	16	12	15	84	58	54	73	72	97	125	185	136

Figura 3.2 Composição química (porcentagem em peso) dos diferentes tipos de óleos [17]

Algumas generalizações podem ser feitas sobre os diferentes ácidos graxos de

animais ou plantas superiores. Os mais abundantes têm um número par de átomos de carbono com cadeias entre 14 e 22 átomos de carbono de comprimento, mas aqueles com 16 ou 18 carbonos predominam. Os mais comuns entre os ácidos graxos saturados são o ácido palmítico (C16) e o ácido esteárico (C18) e, entre os ácidos graxos insaturados, o ácido oléico (C18). Os ácidos graxos insaturados predominam sobre os saturados, particularmente nas plantas superiores e em animais que vivem a baixas temperaturas. Ácidos graxos insaturados têm pontos de fusão mais baixos do que ácidos graxos saturados de mesmo comprimento de cadeia. Na maioria dos ácidos graxos monoinsaturados (monoenóicos) de organismos superiores existe uma dupla ligação entre os átomos de carbono 9 e 10. Na maioria dos ácidos graxos poliinsaturados (polienóicos), existe uma dupla ligação entre os átomos de carbono 9 e 10; as duplas ligações adicionais geralmente ocorrem entre a dupla ligação 9=10 e o grupo metílico terminal da cadeia. Em muitos tipos de ácidos graxos poliinsaturados, as duplas ligações estão separadas por um grupo de metileno, por exemplo, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-; somente em alguns tipos de plantas os ácidos graxos têm duplas ligações em conjugação, isto é, -CH=CH-CH=CH-. As ligações duplas de todas as espécies próximas de ácidos graxos insaturados que ocorrem na natureza estão na configuração geométrica cis; somente umas poucas são trans [25].

Os ácidos graxos com um número ímpar de átomos de carbono ocorrem somente em quantidades muito pequenas nos animais terrestres, porém são observados em quantidades significativas em muitos organismos marinhos.

## Propriedades físicas e químicas dos ácidos graxos.

Os ácidos graxos saturados e insaturados possuem conformações bastante diferentes. Nos ácidos graxos saturados, as caudas hidrocarbonadas são flexíveis e podem existir em um grande número de conformações porque cada ligação simples no esqueleto tem completa liberdade de rotação. A forma completamente estendida mostrada na Figura 3.3 (a de energia mínima) é a conformação mais provável dos ácidos graxos saturados. Ácidos graxos insaturados, por outro lado, mostram uma ou mais dobras rígidas causadas pela(s) dupla(s) ligação(ões) não-rotatória(s).



Figura 3.3 Modelos de enchimento espacial de um ácido graxo saturado, de um monoinsaturado e de um diinsaturado

Como a ligação dupla impede a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, ela determina a formação de dois segmentos na cadeia hidrocarbonada os quais, como no caso do ácido oléico, podem situar-se no mesmo lado (configuração cis), gerando uma cadeia fortemente dobrada. No caso do ácido elaídico, esses dois segmentos situam-se em lados opostos (configuração trans) e isso, mantém a cadeia hidrocarbonada praticamente linear. Nos exemplos citados, pode-se constatar a influência marcante do comprimento da cadeia hidrocarbonada, das insaturações e da configuração cis ou trans no ponto de fusão dos ácidos graxos. Assim, enquanto o ácido caprílico, com 8 átomos de carbono apresenta ponto de fusão 16,7°C, o ácido palmítico, com o dobro de carbonos, funde-se a 63,1°C. O ácido oléico, por sua vez, apesar de possuir 18 carbonos, tem ponto de fusão drasticamente rebaixado, em relação ao palmítico, para 13,4°C. A presença de duas ligações duplas no ácido linoléico, justifica seu ponto de fusão -5,0°C. O ácido elaídico, que difere do oléico apenas pela configuração trans e, em conseqüência, apresenta uma cadeia hidrocarbonada quase linear, tem ponto de fusão elevado para 44,0°C.

#### Cromatografia gás-líquido dos ácidos graxos

A análise de misturas de ácidos graxos complexos obtidos da hidrólise de lipídeos naturais já foi um problema extremamente difícil, mas hoje se podem obter análises precisas e muito sensíveis de misturas de ácidos graxos, através da cromatografia gás-líquido. Nesse processo, os ácidos graxos são primeiramente convertidos a uma forma mais volátil, geralmente seus metilésteres. Um gás carreador inerte tal como o nitrogênio é usado como a fase móvel para a cromatografia de partição da mistura vaporizada de metilésteres entre a fase móvel gasosa e a fase líquida estacionária de um poliéster de alta-fusão ou polímero do silicone revestido de partículas de diatomáceas terrestres ou sobre a superfície interna de um tubo capilar longo e aquecido. Os metilésteres dos vários ácidos graxos partem-se entre a fase gasosa móvel e a fase líguida estacionária, de acordo com seus coeficientes individuais de partição gás-líquido. Os metilésteres separados na fase gasosa que deixa a coluna podem ser medidos por uma variedade de detetores extremamente sensíveis. Em um deles, o detetor de ionização de chama, o fluxo de gás carreador contendo ésteres de ácidos graxos é misturado com o fluxo de hidrogênio e ar e queimado em um campo elétrico de alta-voltagem. A corrente gerada pelo fluxo dos fragmentos ionizados do ácido graxo na chama é automaticamente registrada em um gráfico, que mostra uma série de picos separados. Cada pico corresponde a um ácido graxo separado, e a área sob o pico é proporcional à quantidade. Misturas muito complexas de ácidos graxos podem ser analisadas dessa maneira e quantificadas; a quantidade de amostra necessária para análise é apenas uma fração do miligrama. A cromatografia gás-líquido pode também ser usada para analisar misturas de esteróis e hidrocarbonetos, assim como outros compostos que são voláteis a temperaturas razoáveis (acima de 350 °C) ou que podem ser convertidos quimicamente em derivados voláteis. No Apêndice A desta dissertação são mostrados laudos de análises cromatográficas referentes ao biodiesel utilizado neste trabalho.

#### Triacilgliceróis (triglicerídeos)

Os ésteres de ácidos graxos do álcool glicerol (Figura 3.4) são chamados de acilgliceróis ou glicerídeos; eles são, às vezes, referidos como "gorduras neutras", um termo que se tornou arcaico. Quando todos os três grupos hidroxílicos do glicerol estão esterificados com ácidos graxos, a estrutura é chamada de triacilglicerol (Figura 3.4 e Figura 3.5). Embora o nome "triglicerídeo" tenha sido tradicionalmente usado para designar esses compostos, uma comissão de nomenclatura internacional recomendou que esse termo, quimicamente inadequado, não seja mais usado [25].

Os triacilgliceróis são a família mais abundante dos lipídeos e os principais componentes de depósito ou armazenamento destes nas células animais e vegetais. Os triacilgliceróis que são sólidos à temperatura ambiente são geralmente referidos como "gorduras", e aqueles que estão líquidos, como "óleos". Os diacilgliceróis (também chamados diglicerídeos) e monoacilgliceróis (ou monoglicerídeos) são também encontrados na natureza, mas em quantidades muito menores.

Os triacilgliceróis ocorrem em muitos tipos diferentes, de acordo com a identidade e a posição dos três ácidos graxos componentes esterificados a glicerol. Aqueles com uma única espécie de ácido graxo em todas as três posições (chamados triacilgliceróis simples) são rotulados de acordo com os ácidos graxos que contêm. Constituem exemplo o triestearoilglicerol, o tripalmitoilglicerol e o trioleoilglicerol; os nomes comuns mais geralmente usados são triestearina, tripalmitina e trioleína, respectivamente. Os triacilgliceróis mistos contêm dois ou mais ácidos graxos diferentes.

Os triacilgliceróis que contêm dois ácidos graxos diferentes A e B podem existir em seis formas isoméricas diferentes, BBA, AAB, ABA, ABB, BAA e BAB, dos quais quatro (AAB, BAA, ABB, BBA) são estereoisômeros. A nomenclatura dos triacilgliceróis mistos pode ser ilustrada pelo exemplo do 1-palmitoildiesteroilglicerol (nome comum, 1palmitodiestearina). Muitas gorduras naturais são misturas extremamente complexas de triacilgliceróis simples e mistos.





Figura 3.4 Glicerol e os mono-, di- e triacilgliceróis

#### Propriedades dos triacilgliceróis

O ponto de fusão dos triacilgliceróis é determinado por seus ácidos graxos componentes, visto que eles correspondem a mais de 95% do seu peso molecular [39]. Em geral o ponto de fusão aumenta com o número e o comprimento de ácidos graxos saturados que compõem o triacilglicerol. Por exemplo, a tripalmitina e a triestearina são

sólidos à temperatura corporal, enquanto que a trioleína e a trilinoleína são líquidos. Todos os triacilgliceróis são insolúveis em água e não possuem tendência própria a formar micelas altamente dispersas. Contudo, os diacilgliceróis e os monoacilgliceróis possuem apreciável polaridade devido a seus grupos hidroxílicos livres e, portanto, podem formar micelas. Os diacilglicerois e os monoacilgliceróis encontram amplo uso na indústria alimentar, na produção de alimentos mais homogêneos e mais facilmente processáveis; são eles completamente digeríveis e utilizáveis biologicamente. Os acilgliceróis são solúveis em éter, em clorofórmio, em benzeno ou em etanol quente. Sua densidade é mais baixa do que a da água.

Os acilgliceróis sofrem hidrólise quando fervidos com ácidos ou bases (Figura 3.6). A hidrólise com álcali, denominada saponificação, produz uma mistura de sabões e glicerol.

O constituinte básico dos óleos vegetais é o triacilglicerol. Os óleos vegetais contém de 90% a 98% de triacilgliceróis e uma pequena quantidade de mono- e diacilgliceróis. Os triacilgliceróis são ésteres de três ácidos graxos cuja cadeia contém de 8 a 20 átomos de carbono. Tanto a composição química como o grau de insaturação desses compostos variam conforme a espécie oleaginosa. Assinale-se, a propósito, que alguns frutos, especialmente os de palmáceas, podem fornecer até dois tipos diferentes de óleo. As outras substâncias que se associam aos triacilgliceróis, mas em quantidades quase nunca superiores a 5% nos óleos vegetais brutos e a 2% nos óleos vegetais refinados [39], incluem os peróxidos, os ácidos graxos livres, os fosfatídeos, os carotenóides, os terpenos, os tocoferóis, as ceras e traços de água [17]. Alguns óleos vegetais, incluindo os de milho, arroz e de soja, apresentam quantidades suficientes de ceras (cerca de 0,005%), para torná-los turvos quando a temperatura ambiente é baixa.



Figura 3.5 Modelo de enchimento espacial do 1-miristoildipalmitoilglicerol, um triacilglicerol misto



Figura 3.6 Hidrólise dos triacilgliceróis

Dependendo do grau de insaturação, os óleos vegetais classificam-se em 3 grupos principais:

- Óleos do tipo saturado, extraídos comumente das amêndoas de palmáceas como babaçu, tucum, indaiá e macaúba; os óleos desse grupo se constituem, sobretudo, de triacilgliceróis derivados do ácido láurico, e por isso, em geral, são sólidos à temperatura ambiente. Os índices de iodo e de saponificação caracterizam a incidência pouco significativa de grupos insaturados nas moléculas dos triacilgliceróis. Seus ésteres, metílicos ou etílicos, apresentam acentuada fluidez e um índice de cetano superior a 60 [17].
- 2. Óleos de insaturação intermediária, cuja mistura engloba principalmente os glicerídeos derivados do ácido oleico e do ácido palmítico, ambos representado mais de 55% da mistura. Enquanto o índice de saponificação raramente excede a 200, o índice de iodo varia na faixa de 50 a 100. De modo geral, são líquidos nas condições normais de temperatura, não obstante alguns óleos desse grupo possam apresentar uma constituição pastosa. Os ésteres obtidos na reação de transesterificação têm altos índices de cetano, de um modo geral superior a 50, o que atesta o poder carburante excelente da mistura [17].
- 3. Óleos poliinsaturados, pouco resistentes à oxidação, formados predominantemente de glicerídeos do ácido linoléico e do ácido linolênico, respectivamente, com 2 e 3 duplas ligações carbono-carbono, o que resulta nos altos índices de iodo. Os ésteres derivados dos óleos desse grupo possuem menor índice de cetano, em torno de 40, e sua combustão incompleta gera uma série de compostos que podem contaminar o lubrificante.

Como pode ser concluído da discussão precedente, existe uma estreita correlação entre a estrutura química do óleo vegetal e algumas de suas características físico-químicas. Por isso, a análise de composição dos óleos vegetais em ácidos graxos deve, certamente, constituir-se no primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade carburante do óleo bruto, ou de seus produtos de transformação.

#### Propriedades químicas

O índice de saponificação indica o peso, em miligramas, de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 g de óleo e sua medida constitui um dos critérios na avaliação do peso molecular do óleo. O índice de saponificação dos triacilgliceróis varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. Quanto menor for o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação.

Por outro lado, o índice de iodo, determina a quantidade em gramas de halogênio, expresso em iodo, consumido por 100 g de óleo. Essa grandeza permite avaliar o grau de insaturação do óleo, pois cada dupla ligação de uma ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio. Por esta razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será o índice. Os valores do índice de iodo variam de modo geral entre 5 e 150; no entanto, podem atingir até 180, ou mais, em óleos de estrutura poliinsaturada, como a linhaça, cujos triacilgliceróis do ácido linolênico representam mais de 60% da mistura. Valores para o índice de iodo acima de 135 levam a produção de um biodiesel inaceitável para fins carburantes devido a tendência a formar depósitos de carbono [9]. A remoção das insaturações, por exemplo através da hidrogenação, leva a uma sensível piora na viscosidade do óleo o que prejudica o seu escoamento em dias frios.

O índice de acidez ou a acidez livre do óleo é a medida, em miligramas, da quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres contidos em um grama de amostra. A acidez livre de um óleo decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, por isso não é uma característica do óleo em si, mas é uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima e com as condições de armazenamento. Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações inter-moleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor [17] e [39].

O índice de peróxido é uma medida do grau de oxidação do óleo e se resume em uma avaliação da quantidade de hidroperóxidos presentes. A oxidação dos compostos olefínicos pelo oxigênio atmosférico, comumente descrita como autooxidação, constitui, na verdade, a causa das alterações observadas nos óleos vegetais, como por exemplo, o ranço ou os odores desagradáveis. A formação de peróxidos é a primeira etapa do processo de auto-oxidação dos óleos vegetais, seguindo-se a decomposição dos hidroperóxidos em diversos produtos, principalmente aldeídos e cetonas. A reação principal ocorre sobre os grupos metilênicos ativos, adjacentes ao centro olefínico, segundo um mecanismo de radicais livres, onde é possível a isomerização de duplas ligações até a formação de um sistema olefínico conjugado de maior estabilidade. Em relação aos óleos do tipo oléico, os triacilgliceróis do ácido linolênico são mais susceptíveis à peroxidação e a reações secundárias, em vista da maior reatividade do grupo metilênico, o qual nesses compostos se apresenta duplamente ativado [17] e [39].

De fato, a presença de centros ou grupos reativos nas moléculas individuais dos triacilgliceróis, ou dos ésteres graxos, podem resultar em rearranjos ou em eliminação de grupos intra-moleculares que levem à formação de substâncias resinosas. Tal efeito se observa em óleos que apresentam altos teores de ácido linolênico ou de ácido linoléico, cuja estrutura química comporta 3 carbonos metilênicos, um deles duplamente alílico, o que favorece reações secundárias. Além da ação de calor, luz ou oxigênio, traços de metais pesados, ou de seus íons, influenciam a estabilidade dos óleos di e triinsaturados, limitando, por isso, o seu emprego como combustível em motores diesel.

Os metais, como o Co, Mn, Cu, Fe, Zn ou Al exercem ação pró-oxidante sobre os óleos poliinsaturados, embora o Ni e o Sn têm pouco efeito na formação dos peróxidos [17].

A presença de antioxigênios naturais, como os tocoferóis, inibe ou prolonga a estabilidade química dos óleos vegetais. No entanto, os processos de refino diminuem o teor desses compostos por adsorção em carvão ativado ou em terras descolorantes. A presença de fosfatídeos, como a lecitina, ou de ácidos orgânicos, como o ácido cítrico, tartárico ou fosfórico, reforçam a ação antioxigênica dos tocoferóis [9].

Atualmente avalia-se a estabilidade oxidativa através do método ASTM D2274. Os produtos da oxidação formados no biodiesel irão afetar a durabilidade do combustível e contribuirão para a formação de depósitos no tanque, sistema de combustível e filtros.

Finalmente, o índice de hidroxila corresponde ao peso em miligramas de hidróxido de potássio, equivalente ao teor do grupo hidroxila contido em 1 g de óleo. O

método de determinação do número de hidroxila não diferencia, contudo, entre os grupos OH localizados na cadeia dos ácidos graxos, como no óleo de mamona, e aqueles presentes em mono- ou diacilgliceróis.

As principais características químicas de uma série de óleos vegetais, extraídos de espécies nativas, são apresentadas na Tabela 3.1 [17], que ordena os diferentes óleos segundo o grau de insaturação.

Características	Indaiá-	Dendê	Mamona	Pinhão	Cotieira
	rasteiro	Amêndoa	Semente	Semente	Amêndoa
	Amêndoa				
Índice de iodo	16	18	85	97	125
Índice de saponificação	255	248	187	189	197
Índice de peróxido	3,0	2,1	2,0	10,0	16,2
Índice de acidez	1,0	1,2	0,2	2,0	0,4
Número de hidroxila	-	-	157,0	76,6	12,0
Insaponificáveis (%)	0,5	0,8	0,5	1,1	1,2
Peso molecular médio (kg/kmol)	677	706	924	866	873

Tabela 3.1 Características químicas de óleos vegetais nativos [17]

## Propriedades físicas

De um modo geral, a avaliação da qualidade carburante dos óleos vegetais requer a determinação analítica das seis principais características do combustível:

- poder calorifico,
- índice de cetano,
- curva de destilação,
- viscosidade,
- ponto de névoa,
- peso específico.
- tensão superficial

Enquanto o poder calorífico do óleo carburante permite estabelecer o calor máximo que pode ser liberado durante a combustão no motor em operação, o índice de cetano define o poder de auto-inflamação e de combustão do óleo, sendo que o seu valor condiciona o desempenho global do motor, refletindo-se de modo especial na partida a frio, no ruído e na taxa de elevação da pressão na câmara de combustão.

Comparado ao óleo diesel, os óleos vegetais apresentam menor poder calorífico, em torno de 40 MJ/Kg contra os cerca de 42,5 MJ/kg do combustível derivado do petróleo[17] [23] [50], devido a presença de oxigênio em suas moléculas.

O índice de cetano para ambos os combustíveis se mantém em faixas ao redor de 40, conforme indicam os dados apresentados na Tabela 3.2. [17] [50]. Ressalte-se, no entanto, que o índice de cetano é maior para os óleos vegetais saturados, do tipo láurico, palmítico ou esteárico.

Características	Dendê	Babaçu	Amendoim	Soja	Óleo Diesel
	(Polpa)				
Poder calorífico inferior	37455	37886	39598	39443	42500
(kJ/kg)					
Índice de cetano	38-40	38	39-41	36-39	45
Viscosidade a 37,8° (cSt)	36,8	30,3	41,1	36,8	2,0-8,0
Temp. de destilação	359	349	349	370	350
para destilar 90% do					
volume (°C)					
Ponto de névoa (°C)	31,0	26,0	19,0	13,0	55

Tabela 3.2 Propriedades físicas de alguns óleos vegetais [17] e para o óleo diesel [50]

Ao contrário dos óleos vegetais, os óleos derivados do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. No caso de óleos vegetais de estrutura predominantemente insaturada, a decomposição térmica inicia-se via de regra em temperaturas próximas a 250°C, quando então os glicerídeos sofrem uma série de reações químicas com a formação subseqüente de compostos e polímeros diversos, sendo que estes últimos apresentam temperatura final de destilação muito elevada. Além de aumentar o nível de fumaça e de promover a diluição

do óleo lubrificante, a queima incompleta dos produtos secundários acarreta a diminuição da potência do motor. Tal comportamento, no entanto, não é observado com os derivados etanolisados ou metanolisados, cuja mistura é destilada quase integralmente em temperaturas inferiores a 350°C, não se verificando qualquer decomposição do óleo.

A viscosidade, que é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, constitui outra importante propriedade intrínseca dos óleos vegetais, de considerável influência no mecanismo de atomização do jato de combustível, afetando por isso o funcionamento do sistema de injeção e refletindo no processo de combustão, de cuja eficiência dependerá a potência máxima desenvolvida pelo motor.

Em relação ao diesel do petróleo, os óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante altos como visto na Tabela 3.3, podendo exceder em 10 vezes a do óleo diesel; e, em alguns casos, como no óleo de mamona, essa relação pode atingir índices 100 vezes maior. Estes valores elevados para a viscosidade são decorrentes da elevada massa molecular e da estrutura química dos óleos vegetais. O peso molecular destes óleos são da ordem de 600 a 900 kg/kmol, valor três vezes maior que o encontrado para o óleo diesel, sendo que a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triacilgliceróis e diminuí quando aumenta a insaturação, aumentando portanto com a hidrogenação.

Outra característica física dos óleos vegetais, de fundamental importância na avaliação da qualidade carburante, diz respeito ao ponto de névoa, que corresponde a temperatura inicial de cristalização do óleo. Tal efeito influencia negativamente o sistema de alimentação do motor bem como o filtro do combustível, sobretudo quando o motor é utilizado sob condições de baixa temperatura. Para evitar a solidificação do óleo, mesmo parcial, conforme se verifica com os óleos do tipo láurico ou palmítico, deve-se proceder ao pré-aquecimento do óleo, o que se poderá ser efetuado com a própria água de arrefecimento do motor; ou então a sua diluição, com outros óleos insaturados, de modo a assegurar a completa fluidez do combustível.

O peso específico é a relação entre o peso de um volume qualquer de óleo e o peso de um volume igual de água destilada, a uma temperatura padrão. Os óleos possuem peso específico menor do que a unidade e a variação deste índice é pequena, entre 0,910 e 0,970. É importante levar em conta que o peso específico dos ácidos graxos decresce com o aumento do número de átomos de carbono e cresce com a

#### insaturação.

ÓLEO	37,8°C	50,0°C	60,0°C	70,0°C
Macaúba (Polpa)	50,0	30,0	20,2	14,7
Pinhão-Manso	31,5	19,8	14,0	10,5
Indaiá-Rasteiro				
Polpa	45,0	27,8	19,2	14,3
Amêndoa	31,0	19,8	14,0	10,5
Piqui				
Polpa	47,0	28,2	19,8	14,4
Amêndoa	40,0	24,8	14,0	13,0
Tingui	41,0	25,0	17,5	12,8
Buriti	35,0	21,8	15,4	11,5
Dendê	43,0	27,0	18,5	13,5
Mamona	285,0	140,0	82,0	52,0
Babaçu	36,5	23,0	16,2	12,0
Cotieira	25,8	16,7	12,0	9,2

Tabela 3.3 Viscosidade em cSt de alguns óleos vegetais em função da temperatura [17]

A tensão superficial é outra propriedade que influencia na atomização do jato de combustível e no tamanho das gotículas. Os valores sobre a tensão superficial do biodiesel, tanto na forma pura como formando misturas, são muito limitados. Um valor típico para o óleo diesel é de 22,5 10<sup>-5</sup> N/cm a 100°C. Para o éster metílico de óleo de soja temos um valor de 34,9 10<sup>-5</sup> N/cm a 60°C e para o éster metílico de óleo de colza a tensão superficial é de 25,4 10<sup>-5</sup> N/cm a 100°C [9].

São também importantes os pontos de fulgor e de inflamação, propriedades determinantes do grau de inflamabilidade e de volatilidade do combustível. Enquanto o ponto de fulgor indica a temperatura mínima na qual o óleo forma com o ar uma mistura inflamável, o ponto de inflamação é a temperatura em que o óleo queima durante um tempo mínimo de 5 segundos.

A literatura reporta estudos realizados com o objetivo de desenvolver derivados de óleos vegetais com viscosidade e volatilidade mais próximas às do óleo diesel [9] e

[23] . Existem vários caminhos para se atingir este objetivo porém o mais comumente empregado é a transesterificação. Os outros métodos existentes são a pirólise, a microemulsificação e a diluição.

#### A transesterificação.

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a substituição do radical de um éster por um radical de um álcool em um processo semelhante a hidrólise, exceto pelo fato de ser usado um álcool no lugar de água. É um processo largamente utilizado para reduzir a viscosidade dos triacilgliceróis [23]. A reação de transesterificação é representada pela equação geral:

$$RCOOR' + R''OH \xleftarrow{CATALISADOR}{RCOOR'' + R'OH}$$
(3.1)

ou, genericamente

$$\acute{ESTER} + \acute{ALCOOL} \xleftarrow{CATALISADOR} \acute{ESTER} + \acute{ALCOOL}$$
(3.2)

Se o álcool metanol for utilizado na reação acima ela será chamada metanólise ao passo que se o álcool escolhido for o etanol a reação será denominada etanólise. Para aumentar a velocidade da reação são utilizados catalisadores. Os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos assim obtidos são então o que se denomina de biodiesel.

Se o álcool utilizado for o etanol anidro e o catalisador escolhido for o metóxido de sódio a reação química será representada por:

$$C_{3}H_{5}(OOCR)_{3} + 3CH_{3}CH_{2}OH \xleftarrow{CH_{3}ONa}{3} RCOOCH_{2}CH_{3} + C_{3}H_{5}(OH)_{3}$$
(3.3)

Na Figura 3.7 evidencia-se a reação de um mol de triacilglicerol com 3 moles de etanol obtendo-se 3 moles de éster etílico e 1 mol de glicerol. Em massa isto corresponde a adicionar aproximadamente 100 g de álcool para cada 1000 g de óleo processado.

É de extrema importância que meio reacional seja isento de água para evitar a ocorrência de reações de hidrólise dos triacilgliceróis com a formação de sabões.

#### As variáveis do processo.

A temperatura é a variável que mais influencia a velocidade da reação. Normalmente a reação é conduzida a baixas temperaturas, tendo como limite superior a temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado à pressão atmosférica.



Figura 3.7 Reação química de transesterificação com etanol

Outra variável de grande importância no rendimento da reação é a relação molar entre o álcool e o óleo vegetal. Como já vimos anteriormente, estequiometricamente são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triacilglicerol com a obtenção de três moles de esteres e um mol de glicerol. Existem duas possibilidades para aumentar o rendimento da reação, obtendo a maior quantidade possível de ésteres, a primeira é utilizando-se álcool em excesso como reagente e a segunda é removendo um dos produtos da mistura de reagentes e produtos. A adição de álcool na reação não pode ser feita a vontade pois o mesmo interfere na separação do glicerol além de ser necessário a sua retirada posterior, um valor limite seria 100% de excesso de álcool, ou seja uma relação molar de 6:1 [23].

A terceira variável importante para se obter bons rendimentos na reação de transesterificação é o tipo de catalisador utilizado. A catálise pode ser ácida ou alcalina. Na catálise ácida podemos utilizar uma solução de ácido clorídrico anidro a 5% em volume em metanol absoluto, com meio de reação totalmente isento de água para evitar a hidrólise dos triacilgliceróis. Uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a 1,5% em volume com metanol anidro também pode ser utilizada. Na produção industrial os catalisadores ácidos são evitados pois corroem os equipamentos utilizados.

A transesterificação dos lipídeos ocorre mais rapidamente na presença de catalisadores alcalinos, sendo os hidróxidos de sódio e potássio os mais utilizados. Concentrações de 0,6% a 1% de solução etanólica de NaOH ou de KOH produzem resultados satisfatórios, convertendo de 94% a 99% dos triacilgliceróis em ésteres. Outra vantagem do uso de catalisadores alcalinos é a facilidade com que eles são eliminados do meio reacional por neutralização com ácidos orgânicos, por exemplo o ácido fórmico, com a conseqüente formação de sais insolúveis.

Com óleos neutros ou levemente ácidos a catálise alcalina apresenta um bom comportamento porém, se um catalisador alcalino for utilizado com um óleo com elevado índice de acidez, ocorrerá a neutralização dos ácidos graxos livres e a conseqüente formação de sabões.

Os catalisadores mais eficientes são os alcóxidos metálicos e, entre eles, o alcóxido de sódio se destaca.

No início da reação de transesterificação os reagentes não se misturam entre si e formam um sistema líquido bifásico. Nesta fase inicial é necessário que os reagentes sejam vigorosamente agitados para melhorar a difusão entre as fases. A medida que o éster é produzido ele passa a agir como um solvente para ambos os reagentes formando um sistema monofásico. Por este motivo a agitação somente é relevante no início da reação, sendo desnecessária após a formação de um sistema monofásico.

A pureza dos reagentes também é um fator importante que afeta grandemente o rendimento da conversão. Sob as mesmas condições da reação somente de 67% a 84% de um óleo vegetal in natura é convertido em ésteres, valor muito inferior ao rendimento de até 97% obtido com o uso de um óleo vegetal refinado[23].

A Tabela 3.4 e a Tabela 3.5 fornecem as especificações, que estão sendo seguidas respectivamente nos Estados Unidos e na Alemanha e que visam padronizar

as propriedades físicas e químicas do biodiesel.

Observa-se que o biodiesel apresenta valores do número de cetano superiores ao do óleo diesel o que resulta em um menor atraso na combustão além de aumentar a sua duração. Este fato, em conjunto com a característica do biodiesel já possuir em sua composição oxigênio, leva a uma sensível redução na emissão de particulados. Reporta-se que a utilização de misturas de óleo diesel com biodiesel reduz a opacidade dos gases de escapamento e a emissão de particulados, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de carbono as custas de um pequeno acréscimo na emissão de óxidos de nitrogênio [6] [9] [23].

PROPRIEDADE	Método ASTM	Limites	Unidades
Ponto de Fulgor	93	100,0 (mínimo)	C°
Água e sedimentos	1796	0,050 (máximo)	% em volume
Resíduo de Carbono	4530	0,050 (máximo)	% em peso
Cinza Sulfatada	874	0,020 (máximo)	% em peso
Viscosidade Cinemática a 40°C	445	1,9 a 6,5	CSt
Enxofre	2622	0,05 (máximo)	% em peso
Número de Cetano	613	40 (mínimo)	
Ponto de Névoa	2500	Definido pelo	°C
		comprador	
Corrosão de Lâmina de Cobre	130	N° 3B (máximo)	
Índice de Acidez	664	0,80 (máximo)	mg KOH/g
Glicerina Livre	Atualização do	0,020 (máximo)	% em peso
	método USDA		
Glicerina Total	O mesmo da	0,24 (máximo)	% em peso
	glicerina livre		

Tabela 3.4 Norma ASTM preliminar para o biodiesel (Fonte: U.S. Department of Energy)

Estudos conduzidos por Choi et ali [6] em um motor diesel Caterpillar série 3400, utilizando uma mistura de óleo diesel n°2 com biodiesel em proporções de 20% e 40% em volume e utilizando tanto injeção simples como injeção múltipla evidenciaram que, em cargas elevadas, tanto as emissões de particulados como as emissões de CO diminuíram com o aumento da porcentagem de biodiesel no combustível e que uma redução adicional nestas emissões foi conseguida com a mudança de injeção simples para injeção múltipla sem que houvesse uma alteração sensível nas emissões de NO<sub>x</sub>. Em cargas reduzidas verificou-se um aumento nas emissões de NO<sub>x</sub>, Graboski et ali [9] mostraram que as emissões de NO<sub>x</sub> são claramente dependentes da velocidade e da carga no motor e que o aumento das emissões de NO<sub>x</sub> se tornam mais importantes a medida que a quantidade de oxigênio presente no combustível aumenta.

PROPRIEDADE	Limites	Unidades
Ponto de Fulgor	100,0 (mínimo)	°C
Resíduo de Carbono	0,30 (máximo)	% em peso
Cinzas	0,01 (máximo)	% em peso
Viscosidade Cinemática a 40°C	3,5 a 5,0	cSt
Água	300,00	mg/kg
Enxofre	0,01 (máximo)	% em peso
Número de Cetano	49 (mínimo)	
Corrosão de Lâmina de Cobre	N° 1 (máximo)	
Índice de Acidez	0,50 (máximo)	mg KOH/g
Glicerina Livre	0,020 (máximo)	% em peso
Glicerina Total	0,025 (máximo)	% em peso

Tabela 3.5Norma para Biodiesel DIN V51606

# Capítulo 4

# Análise do processo de combustão

A combustão da mistura ar-combustível dentro do cilindro do motor é o processo que mais influencia a potência desenvolvida pelo motor, a sua eficiência e as emissões poluentes.

O processo de combustão é uma reação gasosa, exotérmica e muito rápida, onde as ligações entre as moléculas dos reagentes são quebradas permitindo a formação dos produtos a partir de um rearranjo dos átomos e elétrons resultando na liberação de energia à medida que os produtos da combustão são formados.

A chama é a região onde ocorre a reação de combustão, e pode se propagar com velocidade subsônica através do espaço. O movimento da chama em relação aos gases não queimados é uma característica muito importante para o processo de combustão. A existência deste movimento permite que a chama varra o volume da câmara de combustão. Esta característica de propagação espacial da chama é resultado da forte ligação entre a reação química, os processos de transporte de massa e de calor intensificados pelo escoamento do fluido que se encontra dentro da câmara de combustão. A liberação de calor e a formação de espécies quimicamente ativas, acelera a reação química enquanto que o fornecimento de reagentes, governado pela velocidade de convecção, limita a reação.

Os elementos químicos oxidáveis mais comuns nos combustíveis são o carbono, o hidrogênio e o enxofre. O enxofre, apesar de sua pouca contribuição na energia liberada, está fortemente relacionado aos problemas de corrosão e poluição. A

combustão é completa quando todo o carbono presente no combustível é oxidado até formar dióxido de carbono, todo o hidrogênio é oxidado até formar água e todo o enxofre é oxidado até formar dióxido de enxofre. Quando estas condições não forem totalmente satisfeitas a combustão é dita ser incompleta.

## 4.1 Modelagem simplificada do ar de combustão

O oxigênio é necessário em todas as reações de combustão. Oxigênio puro somente é utilizado em algumas poucas aplicações tais como oxi-corte e solda. Nas reações de combustão o oxigênio é obtido a partir do ar atmosférico.

Geralmente o ar é modelado como sendo composto de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio, em base molar. Usando essa simplificação, todos os gases que compõem o ar, além do oxigênio, são tratados como nitrogênio, que também pode ser chamado de nitrogênio atmosférico ou aparente. Fazendo assim, a relação molar entre o nitrogênio e o oxigênio resulta de 3,76, ou seja, cada mol de oxigênio é acompanhado de 3,76 mols de nitrogênio. Nesta simplificação, o ar é considerado isento de vapor d'água. Se a umidade estiver presente no ar de combustão ela deve ser considerada separadamente quando as equações de combustão forem escritas.

Assume-se também que o nitrogênio presente no ar de combustão não sofre nenhuma reação química sendo, portanto, considerado inerte. Quando o foco de interesse for a análise dos poluentes gerados pelo motor, as reações do nitrogênio devem ser levadas em conta, pois se a temperatura na câmara de combustão for suficientemente alta, o nitrogênio pode formar compostos tais como o óxido nítrico e o dióxido de nitrogênio que, mesmo em pequenas quantidades, são poluentes atmosféricos importantes.

#### 4.1.1 A relação ar-combustível

Dois parâmetros são utilizados para quantificar as quantidades de combustível e de ar presentes em um processo particular de combustão. Estes parâmetros são a relação ar-combustível e a sua recíproca, a relação combustível-ar. A relação ar-combustível é a relação entre a quantidade de ar na reação e a quantidade de combustível. Esta relação pode ser escrita em base molar ou na base mássica.

$$\frac{massa \ de \ ar}{massa \ de \ combustivel} = \frac{moles \ de \ ar}{moles \ de \ combustivel} X \frac{M_{ar}}{M_{combustivel}}$$

onde  $M_{ar}$  e  $M_{combustivel}$  são respectivamente os pesos moleculares do ar e do combustível, ou pode-se escrever

$$AC = \overline{AC} \times \left(\frac{M_{ar}}{M_{combustivel}}\right)$$

onde AC com a barra superior se refere a relação ar-combustível em base molar e AC sem a barra superior se refere a relação ar-combustível em massa.

## 4.1.2 Ar teórico

A quantidade mínima de ar que fornece o oxigênio suficiente para a combustão completa de todo o carbono, hidrogênio e enxofre presente no combustível é chamada de quantidade de ar teórica ou, simplesmente, ar teórico. Uma combustão completa com fornecimento apenas do ar teórico deve apresentar como produtos apenas dióxido de carbono, água, dióxido de enxofre além do nitrogênio presente no ar de combustão e do nitrogênio eventualmente presente no combustível. Nesse caso, o oxigênio livre não deve aparecer como produto.

Normalmente a quantidade de ar fornecida é diferente do ar teórico necessário, podendo ser maior ou menor. A quantidade de ar realmente fornecida é comumente expressa em termos de porcentagem do ar teórico ou, alternativamente, pode ser expressa como porcentagem de excesso de ar ou porcentagem de deficiência de ar. Portanto, 170% do ar teórico é equivalente a 70% de excesso de ar e 90% do ar teórico é equivalente a 10% de deficiência de ar.

A taxa de equivalência é a relação entre a taxa combustível-ar real e a taxa combustível-ar estequiométrica. A mistura de reagentes é chamada de pobre quando a taxa de equivalência é menor do que a unidade. Quando esta taxa for maior do que a

unidade os reagentes formam uma mistura rica.

## 4.2 Determinação simplificada dos produtos da combustão

Na modelagem simplificada, para a combustão completa de um hidrocarboneto, os únicos produtos possíveis resultantes da reação de combustão são o  $CO_2$ , o  $H_2O$  e o  $N_2$ . O  $O_2$  estará presente quando fornecermos ar em excesso. Se o combustível for conhecido e a reação for completa, as quantidades de produtos podem ser determinadas a partir da aplicação do princípio da conservação da massa à equação química. Para uma reação de combustão real, este procedimento para se obter a equação química balanceada nem sempre é tão direto e simples.

A combustão é o resultado de uma série de reações químicas muito rápidas e complexas sendo que os produtos formados dependem de diversos fatores. Quando o combustível é queimado no interior do cilindro de um motor de combustão interna, os produtos da reação variam com a temperatura e a pressão no interior do cilindro. Mesmo quando a combustão ocorre com excesso de ar, não é incomum que apareçam monóxido de carbono e oxigênio entre os produtos da combustão. Isto pode ser decorrência de uma mistura incompleta, da inexistência de tempo insuficiente para a combustão, além de outros fatores.

Quando a quantidade de ar fornecida é menor do que o ar teórico necessário, os produtos podem incluir CO além de combustível não queimado. Na maioria das vezes os produtos da combustão para um processo real são determinados através de medições. Entre os equipamento utilizados para as medições da composição dos produtos da combustão são merecedores de destaque o analisador Orsat, o cromatógrafo e o analisador infravermelho [26].

## 4.3 Modelagem dos processos no motor

A utilização de um modelo analítico baseado em computador na análise dos processos de combustão em motores pode contribuir para uma sensível redução nos custos e no tempo necessário para o desenvolvimento de motores de combustão interna. Durante o projeto de um motor pode ser inconveniente e dispendioso a

utilização somente de testes experimentais. No lugar de modificar fisicamente os vários aspectos de um motor, testar e analisar os resultados, o modelamento permite uma investigação rápida e eficiente dos efeitos da modificação de diferentes parâmetros no funcionamento do motor, como também prever as características do motor e a suas emissões poluentes.

Existem três abordagens para o modelamento da combustão que são, em ordem crescente de complexidade:

- Modelos Zero-dimensionais: Estes modelos utilizam um modelo empírico de taxa de liberação de calor, no qual a única variável independente é o tempo.
- Modelos Quase-dimensionais: Estes modelos utilizam um sub-modelo separado para a combustão turbulenta para deduzir um modelo de taxa de liberação de calor.
- Modelos Multi-dimensionais: Estes modelos solucionam numericamente as equações de conservação da massa, da quantidade de movimento, da energia e das espécies químicas, seja em uma, duas ou três dimensões, permitindo prever a propagação da chama.

Todos estes modelos podem ser utilizados para estimar a eficiência, desempenho e emissões de um motor. Os modelos zero e quase-dimensionais são facilmente incorporados em modelos para análise completa de motores porém não existe nelas qualquer relação com a geometria da câmara de combustão. Consequentemente estes modelos são úteis para estudos paramétricos durante o desenvolvimento de um motor. Quando o estudo da geometria da câmara de combustão é importante os modelos multi-dimensionais devem ser utilizados. Como a demanda por recursos computacionais e muito elevada, os modelos multi-dimensionais devem ser utilizados para o modelamento apenas da câmara de combustão e não para o modelamento completo do motor. Os modelos mais complexos ainda são objeto de pesquisa e refinamento e necessitando de sub-modelos para avaliar os efeitos da turbulência e da cinética química.

O modelo termodinâmico zero-dimensional é baseado na conservação da massa e na conservação da energia no cilindro do motor. Este tipo de modelo não se foca em detalhes do fluxo do fluído dentro do cilindro e correlaciona as mudanças termodinâmicas e químicas no fluído de trabalho ao longo dos processos de admissão, compressão, expansão e exaustão. Neste modelo admite-se que a composição e a

temperatura dos gases são uniformes em todo o volume do cilindro, além de considerar-se que o combustível injetado se mistura e reage instantaneamente com os gases que se encontram no interior da câmara, desta forma, fenômenos tais como evaporação de gotículas de combustível, penetração de ar dentro do jato de combustível e reações pré-chama não são levados em conta.

Para a utilização do modelo zero-dimensional no estudo do processo de combustão através da determinação da taxa aparente de queima de combustível (ou taxa aparente de liberação de calor) é necessário obter os diagramas experimentais da pressão no interior do cilindro do motor.

A abordagem acima tem a vantagem de necessitar de menores recursos computacionais. Entretanto, esses modelos estão limitados à previsão do desempenho global do motor, não permitindo o estudo mais detalhado das emissões poluentes, que são marcadamente influenciadas pelos gradientes de temperatura e de concentração das espécies químicas no interior do cilindro.

O modelo descrito adiante considera os efeitos da velocidade finita de combustão, a transferência de calor instantânea para as paredes e a variação da composição química do fluido de trabalho. Embora o modelo não seja apropriado para o estudo de emissões, ele permite uma análise da eficiência do motor com boa precisão. Considerando que este trabalho visa analisar os aspectos relacionados com o desempenho e a eficiência do motor mediante a realização de estudos paramétricos, considerou-se que o modelo de uma zona de combustão é adequado devido a sua simplicidade e necessidades computacionais modestas. Em vista disto, os desenvolvimentos e as discussões subseqüentes serão feitos com este enfoque.

### 4.3.1 Propriedades do fluído de trabalho.

Os processos que o fluido de trabalho sofre foram simulados de acordo com o modelo de uma zona de combustão proposta por Krieger e Borman [27], onde eles assumem que a mistura do gás no cilindro é homogênea, comportando-se como uma mistura de gases ideais composta por ar e produtos da combustão em equilíbrio termodinâmico. Como conseqüência destas hipóteses, gradientes de pressão e de temperatura, composição em não equilíbrio, atomização e vaporização do combustível, atraso de ignição, etc. são desprezíveis. Deve-se mencionar que, desde o momento que o combustível entra na câmara de combustão, o fluido de trabalho é heterogêneo,

exibindo regiões onde somente combustível está presente (líguido ou vapor), regiões que contém somente ar e gases residuais do último ciclo, regiões com mistura de vapores de combustível com gás residual em várias proporções, e regiões contendo somente produtos de combustão. Embora vários autores tenham mostrado que o tempo necessário para a vaporização do combustível é curto o suficiente para que a presença da fase líquida seja desprezível [34], é necessário considerar a distribuição espacial da relação ar-combustível dentro da câmara de combustão para avaliar com precisão a composição da mistura de gases resultante da combustão. Isto é de particular importância quando se quer estimar a quantidade de gases poluentes emitidos pelo motor, para o que se torna indispensável recorrer a modelos quase e multidimensionais. Entretanto, quando o objetivo do modelo é avaliar os índices de desempenho e eficiência do motor, e a dependência desses índices em relação as condições de operação e de algum parâmetro geométrico, como neste caso, a determinação da composição química do fluido de trabalho não é o fim mas o meio para calcular as propriedades termodinâmicas. Como suporte da hipótese da homogeneidade, Kumar et al. [28] mencionaram que ela representa bem as condições observadas nos motores operando a alta velocidade, onde o grande turbilhonamento no cilindro assegura que os gases se misturem intensamente.

A hipótese da mistura dos gases ideais pode ser justificada baseando-se no trabalho de Zakarias [29] onde ele usou uma forma modificada da equação de estado de Beattie-Bridgeman para calcular as propriedades dos produtos de combustão. Os resultados obtidos mostraram que para a faixa de pressão e temperatura em que operam os motores de combustão interna, o fator de compressibilidade é essencialmente unitário.

A hipótese de equilíbrio químico pode ser baseada no fato que, para a maioria das reações químicas envolvido no processo de combustão, as velocidades de reações são extremamente altas. Isto determina que o tempo requerido para alcançar o equilíbrio é de menor ordem de grandeza que o passo de tempo adotado na modelagem (da ordem de 10<sup>-5</sup> segundos). Os óxidos de nitrogênio e o monóxido de carbono, que são gases poluentes, são exceção a esta regra. De acordo com Spadaccini [30], estes gases são formados rapidamente durante a parte da combustão onde a temperatura média da câmara de combustão está próxima do seu valor máximo, atingindo concentrações próximas às de equilíbrio. Depois, quando a temperatura no

cilindro diminui, estas substâncias tendem a se decompor, reduzindo as suas concentrações. Se a hipótese de equilíbrio químico fosse válida, esta decomposição ocorreria mantendo-se as concentrações de equilíbrio. Entretanto, esta decomposição ocorre tão vagarosamente que, no final do processo de exaustão, as frações molares de NOx e CO exibem valores que são bem maiores do que aqueles que correspondem ao equilíbrio. Isto demonstra que as equações que governam a cinética das reações químicas devem ser consideradas no estudo da emissão dos gases poluentes [30].

Outro aspecto importante no cálculo das propriedades termodinâmicas é relacionar as substâncias que poderiam ser consideradas como componentes de produtos de combustão. A determinação da composição química do fluido de trabalho é necessária para o cálculo das propriedades termodinâmicas, mas não é o objetivo neste trabalho. Por outro lado, como as propriedades da mistura são mais afetadas pelas substâncias que estão presentes em maior concentração, é possível limitar o número de substâncias àquelas que aparecem com concentração significativa. A precisão dos resultados será maior se um grande número de substâncias forem consideradas. Neste trabalho, os produtos de combustão considerados na mistura serão:

1. H	4. H <sub>2</sub>	7. NO	10. CO <sub>2</sub>
2. O	5. OH	8. O <sub>2</sub>	11. N <sub>2</sub>
3. N	6. CO	9. H <sub>2</sub> O	12. Ar

As tabelas JANAF [31] foram utilizadas como referência para o cálculo das propriedades de cada componente. A partir destes dados, Gallo [32] ajustou dois polinômios de quinto grau para o calor específico molar a pressão constante para cada gás – o primeiro para a faixa de temperaturas de 200-1500K, e o segundo para a faixa 1500-6000 K. Estes polinômios são usados para calcular a entalpia molar absoluta ( $\overline{h}$ ), a entropia absoluta molar ( $\overline{s}$ ) e a energia livre de Gibbs molar ( $\overline{g}$ ) de cada gás.

Foi admitido que a combustão na presença do ar, de um combustível que contém em sua estrutura molecular, átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, e nitrogênio, é dada por:
$$X_{13} [C_{n}H_{m}O_{l}N_{k} + \frac{n+m/4 - l/2}{\phi} (O_{2} + \alpha N_{2} + \beta CO_{2} + \gamma H_{2}O + \delta Ar)] \rightarrow X_{1}H + X_{2}O + X_{3}N + X_{4}H_{2} + X_{5}OH + X_{6}CO + X_{7}NO + X_{8}O_{2} + X_{9}H_{2}O + \delta Ar)]$$

 $X_{10}CO_2 + X_{11}N_2 + X_{12}Ar$ 

Onde		
n, m, l, k	número de átomos de C, H, O e N presentes no combustível;	
$\phi$	razão equivalente combustível-ar;	
X <sub>1</sub> X <sub>12</sub>	fração molar dos produtos de combustão;	
X <sub>13</sub>	número de moles de combustível por moles de produtos;	
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	número de moles de $N_2$ , $CO_2$ , $H_2O$ e Ar presentes no ar para cada	
	mol de O <sub>2</sub> .	

A partir das frações molares dos componentes dos gases de combustão e de suas derivadas, Velásquez [33] mostrou que é possível calcular o peso molecular médio (M), a constante do gás (R), a entalpia específica (h), a entropia específica (s) e a energia interna específica (u) da mistura, bem como as derivadas destas propriedades em relação a T, p e  $\phi$ .

#### 4.3.2 Processos no cilindro

Os processos que ocorrem no interior dos cilindros dos motores de combustão interna influenciam diretamente as características operacionais primárias do motor tais como potência, eficiência e quantidade de gases poluentes emitidos, o que determina a necessidade de aprimorar os nossos conhecimentos sobre estes processos para o aperfeiçoamento destes motores.

O modelamento da combustão é um dos elementos chave em qualquer simulação do ciclo de um motor de combustão interna. A combustão ocorre em um

regime turbulento, variável no tempo e no espaço tridimensional, com um combustível contendo uma mistura de hidrocarbonetos cuja química da combustão ainda não foi perfeitamente descrita [35]. Além do que a câmara de combustão tem formato geométrico complexo e a transferência de calor é difícil de ser prevista.

Através do balanço de energia que é estabelecido pela primeira lei da termodinâmica, e admitindo-se que a entrada e saída de massa ocorre somente através do bico injetor e das válvulas de admissão e escape, como mostrado na Figura 4.1, temos que:

$$dU = dQ - dW + h_f dm_f + h_{ad} dm_{ad} + h_{ex} dm_{ex}$$
(4.1)

onde

$$dU = mdu + udm$$
$$dW = pdV$$
$$dm = dm_f + dm_{ad} + dm_{ex}$$

sendo

- *dU* a energia interna dos gases no volume de controle;
- *dQ* o calor transferido para o interior deste volume de controle;
- *dW* o trabalho produzido pela superfície de controle;

Substituindo as equações acima na Equação 4.1 e dividindo por  $d\theta$ , resulta

$$m\frac{du}{d\theta} + u\frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta} + h_f\frac{dm_f}{d\theta} + h_{ad}\frac{dm_{ad}}{d\theta} + h_{ex}\frac{dm_{ex}}{d\theta}$$
(4.2)

#### 4.3.3 O modelo preditivo

A partir da Equação 4.2 para a primeira lei da termodinâmica e da equação de

estado dos gases ideais pV=mRT é possível encontrar uma relação explícita para a taxa de variação da temperatura dos gases no cilindro. Para isto é necessário levar em conta que as propriedades do fluido de trabalho ficam determinadas especificando-se a temperatura, a pressão e a composição combustível-ar. Assim, pode-se escrever

$$u = u(T, p, \phi)$$
$$R = R(T, p, \phi)$$



Figura 4.1 Volume de controle no interior do cilindro

Derivando estas expressões em relação a  $\theta$ , obtém-se

$$\frac{du}{d\theta} = \frac{\partial u}{\partial T} \frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial p} \frac{dp}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta}$$

$$\frac{dR}{d\theta} = \frac{\partial R}{\partial T} \frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial R}{\partial p} \frac{dp}{d\theta} + \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta}$$
(4.3 e 4.4)

Derivando a equação de estado e explicitando dp/dθ, resulta

$$pV = mRT$$

$$V \frac{dp}{d\theta} + p \frac{dV}{d\theta} = RT \frac{dm}{d\theta} + Rm \frac{dT}{d\theta} + mT \frac{dR}{d\theta}$$

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{1}{V} \left[ pV \frac{1}{m} \frac{dm}{d\theta} + pV \frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} + pV \frac{1}{R} \frac{dR}{d\theta} - pV \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} \right]$$

$$\frac{dp}{d\theta} = p \left( \frac{1}{m} \frac{dm}{d\theta} + \frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{dR}{d\theta} - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} \right)$$
(4.5)

Combinando esta expressão com a equação 4.4 pode-se eliminar  $dR/d\theta$ . Desta forma obtém-se

$$\frac{dp}{d\theta} = p \left[ \frac{1}{m} \frac{dm}{d\theta} + \frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} + \frac{1}{R} \left( \frac{\partial R}{\partial T} \frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial R}{\partial p} \frac{dp}{d\theta} + \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} \right) - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} \right]$$
$$\frac{dp}{d\theta} = p \left[ \frac{1}{m} \frac{dm}{d\theta} + \frac{dT}{d\theta} \left( \frac{1}{T} + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{1}{R} \right) - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} \frac{dp}{d\theta} \right]$$
$$\frac{dp}{d\theta} - \frac{p}{R} \frac{\partial R}{\partial p} \frac{dp}{d\theta} = p \left[ \frac{1}{m} \frac{dm}{d\theta} + \frac{dT}{d\theta} \left( \frac{1}{T} + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{1}{R} \right) - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right]$$
$$\frac{dp}{d\theta} \left( 1 - \frac{p}{R} \frac{\partial R}{\partial p} \right) = p \left[ \frac{1}{m} \frac{dm}{d\theta} + \frac{dT}{d\theta} \left( \frac{1}{T} + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{1}{R} \right) - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right]$$

$$\frac{dp}{d\theta} = p \left[ \frac{1}{m} \frac{dm}{d\theta} + \frac{dT}{d\theta} \left( \frac{1}{T} + \frac{\partial R}{\partial T} \frac{1}{R} \right) - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} \right] \left( 1 - \frac{p}{R} \frac{\partial R}{\partial p} \right)^{-1}$$
(4.6)

A equação 4.3 pode ser usada para substituir a derivada  $dp/d\theta$  que aparece na equação acima. Assim resulta

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{\frac{du}{d\theta} - \frac{du}{dT}\frac{dT}{d\theta} - \frac{du}{d\phi}\frac{d\phi}{d\theta}}{\frac{\partial u}{\partial p}}$$

$$\frac{\frac{du}{d\theta} - \frac{du}{dT}\frac{dT}{d\theta} - \frac{du}{d\phi}\frac{d\phi}{d\theta}}{\frac{\partial u}{\partial p}} = p \left[\frac{1}{m}\frac{dm}{d\theta} + \frac{dT}{d\theta}\left(\frac{1}{T} + \frac{\partial R}{\partial T}\frac{1}{R}\right) - \frac{1}{V}\frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial\theta}\right] \left(1 - \frac{p}{R}\frac{\partial R}{\partial p}\right)^{-1}$$

$$\frac{du}{d\theta} = \frac{du}{dT}\frac{dT}{d\theta} + \frac{du}{d\phi}\frac{d\phi}{d\theta} + \frac{p\frac{\partial u}{\partial p}}{\left(1 - \frac{p}{R}\frac{\partial R}{\partial p}\right)} \left[\frac{1}{m}\frac{dm}{d\theta} + \frac{1}{T}\frac{dT}{d\theta} - \frac{1}{V}\frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R}\left(\frac{\partial R}{\partial T}\frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial R}{\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial\theta}\right)\right]$$

Voltando a equação 4.2 e trocando a derivada  $du/d\theta$  pela expressão acima, onde

$$A = \frac{p\frac{\partial u}{\partial p}}{1 - \frac{p}{R}\frac{\partial R}{\partial p}}$$
$$i = f, ad, ex$$

tem-se

$$\frac{du}{d\theta} = \left(\frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta} + \Sigma h_i \frac{dm_i}{d\theta} - u\frac{dm}{d\theta}\right) \frac{1}{m}$$
$$\frac{du}{d\theta} = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta} + \Sigma (h_i - u)\frac{dm_i}{d\theta}\right)$$
$$\frac{\partial u}{\partial T} \frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} + A \left[\frac{1}{m}\frac{dm}{d\theta} + \frac{1}{T}\frac{dT}{d\theta} - \frac{1}{V}\frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T}\frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial R}{\partial \phi}\frac{d\phi}{d\theta}\right)\right] = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta} + \Sigma (h_i - u)\frac{dm_i}{d\theta}\right)$$
$$\frac{\partial u}{\partial T}\frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial \phi}\frac{d\phi}{d\theta} + A \left[\frac{1}{T}\frac{dT}{d\theta} - \frac{1}{V}\frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T}\frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial R}{\partial \phi}\frac{d\phi}{d\theta}\right)\right] = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta} + \Sigma (h_i - u - A)\frac{dm_i}{d\theta}\right)$$

$$C = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{d\theta} - p \frac{dV}{d\theta} + \Sigma (h_i - u - A) \frac{dm_i}{d\theta} \right)$$
$$\frac{\partial u}{\partial T} \frac{dT}{d\theta} + A \frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} + A \left( -\frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} \right) = C$$

$$\frac{dT}{d\theta} \left( \frac{\partial u}{\partial T} + A \frac{1}{T} + A \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right) + \frac{\partial u}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} + A \left( -\frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} \right) = C$$

$$\frac{dT}{d\theta} = \frac{-\frac{\partial u}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} - A \left( -\frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \frac{d\phi}{d\theta} \right) - \frac{p}{m} \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{d\theta} + \Sigma (h_i - u - A) \frac{dm_i}{d\theta} \right)}{\left( \frac{\partial u}{\partial T} + A \frac{1}{T} + A \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right)}$$
$$\frac{dT}{d\theta} = \frac{\frac{dV}{d\theta} \left( \frac{A}{V} - \frac{p}{m} \right) - \frac{d\phi}{d\theta} \left( \frac{\partial u}{\partial \phi} + \frac{A}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \right) + \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{d\theta} + \Sigma (h_i - u - A) \frac{dm_i}{d\theta} \right)}{\left( \frac{\partial u}{\partial T} + A \frac{1}{T} + A \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right)}$$
(4.7)

As equações 4.7 e 4.6 permitem calcular a temperatura e a pressão no cilindro

do motor, respectivamente. Uma vez que a derivada da temperatura é um dos parâmetros requeridos para se determinar a derivada da pressão em relação ao ângulo da manivela ( $dT/d\theta$  aparece na equação 4.6 do lado direito), estas equações devem ser resolvidas seqüencialmente: primeiro a equação 4.7 e só depois a equação 4.6. Para a solução destas equações, é necessário que tanto a taxa de transferência de calor  $dQ/d\theta$  como a taxa de variação da massa no cilindro  $dm/d\theta$  sejam conhecidas antecipadamente.

Para se determinar a taxa de transferência de calor, utilizam-se correlações empíricas disponíveis na literatura. Devido à variação de temperatura e pressão do fluido de trabalho, e pelo fato do escoamento ser tridimensional, turbulento e transitório; o calor transferido para as paredes do cilindro é um fenômeno extremamente complexo. Borman e Nishiwaki [36] descreveram que o fluxo de calor numa determinada posição pode variar de 0 a 10 MW/m<sup>2</sup> em menos de 5 milisegundos, e a diferença no fluxo de calor pode ser maior do que 5 MW/m<sup>2</sup> para dois pontos afastados entre si em apenas 1 cm.

A obtenção de resultados precisos é extremamente difícil devido a variação nas propriedades termo-físicas do fluido e a presença de fronteiras móveis e o envolvimento de geometrias complexas tanto do lado dos gases como do lado do sistema de arrefecimento. Como o estudo deste fenômenos é bastante complexo, modelos são utilizados com correlações obtidas a partir de dados experimentais. Tais correlações empíricas permitem calcular o coeficiente de transferência de calor como uma função das propriedades do fluído e dos parâmetros que caracterizam as dimensões do motor, o escoamento do fluído no cilindro e de peculiaridades do processo de combustão.

Um grande número de correlações de transferência de calor podem ser encontradas na literatura, porém a correlação de Woschni [37] é uma das mais utilizadas. Woschni obteve uma correlação para o coeficiente de transferência de calor (h [W/m<sup>2</sup>K]):

$$h = 820 D_{C}^{-0.2} p^{0.8} W^{0.8} T^{-0.53}$$

onde

p pressão em MPa;

W velocidade característica em m/s;

- D<sub>c</sub> diâmetro do cilindro em m;
- T temperatura do cilindro em K.

a velocidade característica é obtida a partir da seguinte equação

$$W = c_1 w_p + c_2 \frac{V_h T_1}{p_1 V_1} (p - p_0)$$

onde

WP	velocidade	média (	do I	pistão;

V<sub>h</sub> volume deslocamento pelo pistão;

p<sub>0</sub> pressão dos gases no cilindro;

T<sub>1</sub>,p<sub>1</sub>,V<sub>1</sub> temperatura, pressão e volume no cilindro, relativos a um ponto do ciclo quando as válvulas estão fechadas;

c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub> constantes de ajuste que variam de acordo com o processo e com o motor.

Na fórmula de Woschni, os efeitos da radiação não são considerados separadamente mas estão embutidos no termo onde aparece a diferença de pressões (p-p<sub>0</sub>).

Uma vez que as dimensões e os regimes de funcionamento dos motores podem variar em uma larga faixa de valores e dada a grande variedade de formatos de câmaras de combustão, as fórmulas propostas para cálculo do coeficiente de transferência de calor devem necessariamente serem ajustadas caso a caso para se conseguir reproduzir as condições de cada motor. Este ajuste deve basear-se em dados experimentais.

A taxa de variação da massa no interior do cilindro durante o intervalo quando as válvulas se encontram fechadas, é resultado da injeção de combustível ( $dm_f / d\theta$ ), uma vez que é admitido que não ocorrem vazamentos entre o cilindro e anéis.

Entretanto, algumas considerações devem ser feitas para definir  $dm_f/d\theta$ . Em primeiro lugar deve ser lembrado que no modelo de uma zona de combustão (o qual é adotado neste trabalho) se admite que o combustível se mistura e queima instantaneamente logo após ser introduzido na câmara de combustão. Em segundo lugar, deve ser reconhecido que em um motor real, a velocidade de injeção de combustível é, na verdade, diferente da velocidade de queima de combustível. Por último, é preciso levar em conta que o objetivo da modelagem é descrever os estados termodinâmicos pelos quais o fluído de trabalho passa, sendo estes determinados durante a combustão principalmente pela velocidade com que a energia química contida no combustível é liberada, e não pela taxa de injeção de combustível. Estas considerações levam a concluir que o parâmetro  $dm_f/d\theta$  deve corresponder à taxa de queima de combustível. Esta taxa de liberação de energia durante a combustão pode ser estimada a partir de correlações empíricas disponíveis na literatura ou, no caso de um modelo para diagnose do processo de combustão, pode ser calculada.

Uma vez que no modelo de uma zona de combustão se admite que o fluído de trabalho é constituído de produtos de combustão, é necessário considerar que a taxa de equivalência combustível-ar  $\phi$  que aparece nas equações acima se refere a uma mistura combustível-ar capaz de produzir, para as condições de pressão e temperatura em que se encontram os gases no cilindro, a mesma massa e a mesma composição de gases de combustão. Esta mistura equivalente é formada por uma massa de ar m<sub>a</sub> e uma massa m<sub>c</sub> de combustível. Durante a solução das equações 4.6 e 4.7, a derivada  $d\phi/d\theta$  deve ser expressa em função da taxa de queima de combustível ( $dm_f/d\theta$ ). Para isto é preciso levar em conta que a relação de equivalência combustível-ar é definida pela seguinte expressão

$$\phi = \frac{1}{FA_s} \frac{m_c}{m_a} \tag{4.8}$$

onde

FA<sub>s</sub> relação mássica estequiométrica combustível-ar;

m<sub>c</sub> massa de combustível na mistura equivalente;

#### m<sub>a</sub> massa de ar na mistura equivalente.

Derivando a equação acima em relação a  $\theta$ , resulta

$$\frac{d\phi}{d\theta} = \frac{1}{FA_s} \frac{1}{m_a} \frac{dm_c}{d\theta} + \frac{1}{FA_s} m_c \left( -\frac{1}{m_a^2} \right) \frac{dm_a}{d\theta}$$
$$\frac{d\phi}{d\theta} = \frac{m_c}{m_c} \frac{1}{FA_s} \frac{1}{m_a} \frac{dm_c}{d\theta} + \frac{1}{FA_s} m_c \left( -\frac{1}{m_a^2} \right) \frac{dm_a}{d\theta}$$
$$\frac{d\phi}{d\theta} = \phi \frac{1}{m_c} \frac{dm_c}{d\theta} - \phi \frac{1}{m_a} \frac{dm_a}{d\theta}$$
(4.9)

Uma vez que os fluxos de massa através das válvulas de admissão e escape podem ocorrer no sentido do cilindro aos coletores e vice-versa, as massas de ar e de combustível  $m_a e m_c$  podem variar em função desses fluxos. É evidente que a massa  $m_c$  depende também da quantidade de óleo diesel que é introduzida através do bico injetor ( $m_f$ ). Assim, pode-se escrever

$$dm_a = dm_{a,ad} + dm_{a,ex}$$
$$dm_c = dm_{c,ad} + dm_{c.ex} + dm_f$$

onde  $dm_{a,ad}$  e  $dm_{c,ad}$  representam, respectivamente, a variação da massa de ar e de combustível, causada pelo fluxo de massa através da válvula de admissão. Analogamente se definem  $dm_{a,ex}$  e  $dm_{c,ex}$ .

No início do processo de admissão, durante o período de superposição de válvulas, pode acontecer que uma parte dos gases queimados saiam do cilindro através da válvula de admissão. Estes gases ingressam no coletor de admissão e se misturam com o ar que ali se encontram. Posteriormente, quando a pressão no cilindro diminui abaixo da pressão no coletor de admissão, essa mistura de ar e gases queimados é aspirada de volta ao cilindro. A rigor, este fato deveria ser levado em conta ao se

determinar a relação ar-combustível do fluido de trabalho. No entanto, considerando-se que a quantidade de gases queimados que saem pela válvula de admissão é geralmente muito pequena, será admitido que a massa gasosa que entra no cilindro através da válvulas de admissão é sempre constituída somente por ar. Assim, pode-se escrever

$$dm_{a,ad} = dm_{ad} \qquad dm_{ad} > 0$$
  
$$dm_{c,ad} = 0 \qquad dm_{ad} > 0$$

Para o caso de entrada de gases no cilindro através da válvula de escape e também para o caso de saída de gases tanto pela válvula de admissão como de escape, considera-se que a relação de equivalência do fluxo que atravessa a superfície de controle é igual à relação de equivalência dos gases no cilindro.

$$dm_{a,ad} = dm_{ad} \frac{1}{1 + \phi F A_s}$$

$$dm_{c,ad} = dm_{ad} \frac{\phi F A_s}{1 + \phi F A_s}$$

$$dm_{a,ex} = dm_{ex} \frac{1}{1 + \phi F A_s}$$

$$dm_{c,ex} = dm_{ex} \frac{\phi FA_s}{1 + \phi FA_s}$$

$$dm_{ad} < 0$$
$$dm_{ad} < 0$$

### 4.3.4 O modelo de diagnose

O modelo de uma zona de combustão pode ser aplicado na análise da evolução do processo de combustão de um motor real. Para isto, a taxa de queima de combustível deve ser calculada a partir do diagrama de pressão obtido experimentalmente. O cálculo se limita à parte do ciclo quando as válvulas estão fechadas, por isso pode-se escrever

$$dm_{ad} = 0$$
  

$$dm_{ex} = 0$$
  

$$dm_{a} = 0$$
  

$$dm_{c} = dm_{f}$$
  

$$dm = dm_{f}$$

Levando-se em conta estas expressões e a definição da relação de equivalência  $\phi$  (equação 4.8), a equação 4.9 resulta

$$\frac{d\phi}{d\theta} = \frac{1}{m_a F A_s} \frac{dm}{d\theta}$$

Considerando-se esta relação, a equação 4.6 pode ser escrita na seguinte forma

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{d\theta}\left(1-\frac{p}{R}\frac{\partial R}{\partial p}\right)+\frac{1}{V}\frac{dV}{d\theta}-\frac{1}{m}\frac{dm}{d\theta}-\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial \phi}\frac{1}{m_{a}FA_{s}}\frac{dm}{d\theta}=\left(\frac{1}{T}+\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T}\right)\frac{dT}{d\theta}$$
$$\frac{dT}{d\theta}=\left[\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial p}\right)\frac{dp}{d\theta}+\frac{1}{V}\frac{dV}{d\theta}-\frac{1}{m}\frac{dm}{d\theta}\left(1+m\frac{B}{R}\frac{\partial R}{\partial \phi}\right)\right]\left(\frac{1}{T}+\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T}\right)^{-1}$$
(4.10)

onde

$$B = \frac{1}{m_a F A_s} = cte$$

De outro lado, a partir da equação 4.3 pode-se se eliminar a derivada  $du/d\theta$  de 4.2. Assim, resulta

$$m\left(\frac{\partial u}{\partial T}\frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial p}\frac{dp}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial \phi}B\frac{dm}{d\theta}\right) + u\frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta} + h_f\frac{dm_f}{d\theta} + h_{ad}\frac{dm_{ad}}{d\theta} + h_{ex}\frac{dm_{ex}}{d\theta}$$
$$m\left(\frac{\partial u}{\partial T}\frac{dT}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial p}\frac{dp}{d\theta} + \frac{\partial u}{\partial \phi}B\frac{dm}{d\theta}\right) + u\frac{dm}{d\theta} - h_f\frac{dm_f}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta}$$
$$m\frac{\partial u}{\partial T}\frac{dT}{d\theta} + m\frac{\partial u}{\partial p}\frac{dp}{d\theta} + \left(mB\frac{\partial u}{\partial \phi} + u - h_f\right)\frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta}$$
(4.11)

Usando a equação 4.10 para substituir a derivada  $dT/d\theta$  na expressão acima e explicitando  $dm/d\theta$ , obtém-se

$$m \frac{\partial u}{\partial T} \left[ \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} \right) \frac{dp}{d\theta} + \frac{1}{V} \frac{dV}{d\theta} - \frac{1}{m} \frac{dm}{d\theta} \left( 1 + m \frac{B}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} \right) \right] \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right)^{-1} + m \frac{\partial u}{\partial p} \frac{dp}{d\theta} + \left( m \frac{\partial u}{\partial \phi} + u - h_f \right) \frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - p \frac{dV}{d\theta}$$

$$\frac{m\frac{\partial u}{\partial T}\frac{dp}{d\theta}\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial p}\right)}{\left(\frac{1}{T}+\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T}\right)} - \frac{\frac{\partial u}{\partial T}\frac{dm}{d\theta}\left(1+Bm\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial \phi}\right)}{\left(\frac{1}{T}+\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T}\right)} + \frac{\frac{m}{V}\frac{\partial u}{\partial T}\frac{dV}{d\theta}}{\left(\frac{1}{T}+\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T}\right)} + m\frac{\partial u}{\partial p}\frac{dp}{d\theta} + \left(\frac{m}{R}\frac{\partial u}{\partial \phi}+u-h_{f}\right)\frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - p\frac{dV}{d\theta}$$

$$\frac{dm}{d\theta} \left( -C - \frac{CBm}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} + Bm \frac{\partial u}{\partial \phi} + u - h_f \right) + \frac{dp}{d\theta} \left( \frac{mC}{p} - \frac{mC}{R} \frac{\partial R}{\partial p} + m \frac{\partial u}{\partial p} \right) + \frac{dV}{d\theta} \left( \frac{mC}{V} + p \right) = \frac{dQ}{d\theta}$$

$$\frac{dm}{d\theta} = \frac{\frac{dQ}{d\theta} - \frac{dV}{d\theta} \left(\frac{mC}{V} + p\right) - \frac{dp}{d\theta} \left(\frac{mC}{p} - \frac{mC}{R} \frac{\partial R}{\partial p} + m \frac{\partial u}{\partial p}\right)}{-C - \frac{mCB}{R} \frac{\partial R}{\partial \phi} + mB \frac{\partial u}{\partial \phi} + u - h_f}$$
(4.12)

onde

$$C = \frac{\frac{\partial u}{\partial T}}{\frac{1}{T} + \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T}}$$

A equação 4.12 permite determinar a velocidade com que se produz a queima de combustível quando tanto a pressão no cilindro (e a sua derivada) como a taxa de transferência de calor são especificadas.

O modelo acima descrito se destina a análise da evolução do processo de combustão em um motor real. Para a utilização deste modelo, é necessário que se disponha do diagrama de pressão no cilindro, medido no motor a ser analisado.

As equações que permitem calcular as propriedades do fluído de trabalho foram integradas usando-se a rotina de Runge-Kutta-Gill proposta nas referências [33] e [38].

Para o cálculo das propriedades do combustível admite-se a hipótese de líquido incompressível. Assim, considerando-se que no caso de um líquido incompressível, a entalpia depende da temperatura e da pressão pode-se escrever

$$h_f(T, p) = hf(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T c_f(T) dT + \frac{p - p_0}{\rho_f}$$

onde

T<sub>0</sub>, p<sub>0</sub> temperatura e pressão correspondentes aos dados tabelados

h<sub>f</sub> entalpia (absoluta) do combustível

c<sub>f</sub> calor específico do combustível

ρ<sub>f</sub> densidade do combustível

O calor específico  $c_f$  é determinado como uma função da temperatura usando-se a seguinte correlação empírica utilizada por Velásquez [33], a qual é válida para óleo diesel leve na faixa de 0° a 200°C.

$$c_f(T) = \frac{1.7}{\sqrt{\rho_{15}}} \left( 1 + \frac{T - 273.15}{1000} \right)$$

onde  $\rho_{15}$  é a densidade relativa (a água) do combustível, à temperatura igual a 15°C. Nesta correlação, a temperatura é expressa em Kelvin e o calor específico é obtido em [J/kg K].

# Capítulo 5

# Os testes de produção de biodiesel e o aparato experimental

Neste capítulo serão descritos os trabalhos experimentais realizados como parte desta dissertação. Estes trabalhos foram divididos em duas partes. Na primeira delas foram incluídos os experimentos referentes aos diversos métodos testados para a produção de biodiesel. A segunda parte, por sua vez, inclui os ensaios de desempenho do motor de ignição por compressão do MWM 6.07T, realizados no dinamômetro disponível no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da PUCPR.

## 5.1 A produção do biodiesel

Existem vários processos diferentes para a produção de biodiesel. No presente trabalho foram avaliados quatro destes métodos objetivando principalmente o desenvolvimento de um procedimento de produção que seja de fácil execução e que não demande equipamentos sofisticados, de modo que ele possa ser executado sem dificuldades em cooperativas agrícolas e pequenas propriedades rurais.

O primeiro método, e o mais simples, consiste em efetuar a reação do óleo vegetal com metanol anidro. Foram realizados três experimentos com a finalidade de se verificar a facilidade de se conseguir um bom índice de conversão do óleo em ésteres e, com isto, termos uma referência para qualificar os outros processos. A produção de biodiesel usando o metanol é um procedimento que já está sendo utilizado em escala

industrial tanto nos Estados Unidos como na Europa e no Sudeste da Ásia. As referências [4] e [23] colocam em destaque a viabilidade de se utilizar os ésteres metílicos em substituição ao óleo diesel.

O óleo utilizado neste experimento foi o de soja, da marca Soya, com a composição especificada na Figura 5.1. O metanol utilizado foi fornecido pela empresa Bond & Carneiro possuindo elevada pureza (maior do que 99,85%, em massa). Apesar desta reação ser comum e de fácil execução alguns cuidados devem ser tomados no manuseio do álcool metílico. Deve-se levar em conta que o metanol sofre oxidação quando é absorvido pelo organismo, provocando a formação de formoldeído e ácido fórmico, que são substâncias tóxicas. Devido à dificuldade que o organismo tem para eliminar estes compostos, o metanol é considerado um produto tóxico acumulativo, sendo que o limite de exposição para o metanol é de 200 ppm para uma jornada de oito horas de trabalho e, quando este limite for excedido, deve-se usar equipamentos de proteção respiratória [46].

O metanol atualmente é produzido, na quase totalidade, pela hidrogenação controlada do monóxido de carbono. No passado o metanol era obtido através da destilação da madeira, de onde vem uma de suas denominações "álcool de madeira".

O éster metílico de óleo de soja foi produzido em lotes de aproximadamente 0,5 litros utilizando-se um liqüidificador doméstico para agitação dos reagentes visto na Figura 5.2. Um *dimmer* marca Pial foi adaptado para permitir um bom ajuste de velocidade do motor do liquidificador. Cabe aqui a observação de que a jarra original do liquidificador, de plástico rígido, não resistiu a reação sendo atacada pelo metanol. Após algumas tentativas sem sucesso, encontrou-se uma jarra de polipropileno flexível que se mostrou inerte à ação do álcool. O metanol não deve ser utilizado com alguns tipos de materiais como, por exemplo, as borrachas, o polietileno e o PVC sem plastificantes além de ser corrosivo ao alumínio e altamente corrosivo ao chumbo.

A massa molecular do óleo de soja foi calculada a partir da composição média apresentada na Figura 3.2, resultando ser de 871 kg/kmol. A sua densidade, medida a 20°C, resultou ser de 0,917 kg/l. A densidade do metanol é de 0,7932 e a temperatura de ebulição na pressão ambiente é de 64,6 °C [46]. O éster metílico foi produzido utilizando-se 80% de excesso de álcool. Assim, para processar 500 ml de óleo foram utilizados 113 ml de metanol. Para catalisar esta reação foi necessário acrescentar 1,1% da massa de óleo a ser processada, em hidróxido de potássio (a massa

adicionada de KOH foi de 5 gramas). O procedimento para produção se resume em colocar o óleo no liqüidificador e aciona-lo em velocidade máxima, o que provoca o seu aquecimento. Em um recipiente separado, o álcool foi misturado ao hidróxido de potássio. Quando a temperatura do óleo atingiu 55°C, a mistura de álcool e hidróxido de potássio foi adicionada a ele. Após a adição do álcool com catalisador continuou-se a agitação por duas horas, controlando-se a velocidade do liqüidificador para evitar que a temperatura da reação ultrapasse a 55°C. Após o término da agitação, produziram-se como resultado duas fases líquidas que são o éster e o glicerol, como mostrado na Figura 5.3. A separação se completa em vinte horas deixando o glicerol, que é mais denso, acumulado na parte inferior do funil de decantação de onde é retirado.



Figura 5.1 Composição do óleo de soja utilizado na produção de biodiesel



Figura 5.2 Liquidificador utilizado como reator para a produção de biodiesel

Após a retirada do glicerol, 28 ml de água (5,5% do volume de óleo utilizado) foram adicionados ao éster que novamente foi agitado vigorosamente por 5 minutos. Após a decantação vista na Figura 5.4, os resíduos de glicerol foram drenados juntamente com a água.



Figura 5.3 Funil de separação com éster na parte superior e glicerol na parte inferior

A fase de neutralização do éster foi realizada em seguida, consistindo na adição de água na razão de 28% do óleo utilizado, em volume, e de ácido tanínico, na razão de 1 grama por litro de água adicionada conforme vemos na Figura 5.5. A solução aquosa foi separada após decantar e água pura foi adicionada na mesma quantidade para a lavagem final, quando então o éster metílico esteve pronto para ser utilizado.



Figura 5.4 Retirada dos resíduos do glicerol

A segundo método analisado foi o da reação do óleo vegetal com etanol anidro. Foram realizados 4 experimentos seguindo basicamente a seqüência do método anterior com a única diferença no excesso de álcool utilizado na reação que foi de 50%.



Figura 5.5 Quantidade de ácido tanínico adicionada a lavagem do éster.

O etanol apresenta densidade de 0,79 kg/l e ponto de ebulição de 78,35 °C. Para processar 500 ml de óleo foram utilizados 137 ml de etanol. Para catalisar esta reação foi necessário acrescentar 1,3% da massa de óleo a ser processada de hidróxido de potássio. Com estas condições para a reação de transesterificação, não se conseguiu obter uma boa conversão de óleo em éster em nenhum dos 4 experimentos, sendo que o melhor resultado ficou em aproximadamente 50% de conversão. Sabe-se que as condições ideais para se obter uma reação com sucesso são [23] [47] : 1) temperatura de 75°C, 2) catalisador na quantidade de 1,3% de KOH em massa de óleo a ser processado, 3) uma agitação vigorosa no início da reação, até a mistura se tornar homogênea, 4) etanol absoluto, sem água e, 5) 100% de excesso de álcool se o catalisador utilizado for o hidróxido de potássio ou 50% de excesso se for utilizado o metóxido de sódio (NaOCH<sub>3</sub>). Como podemos ver as condições utilizadas no experimento estavam afastadas das condições ideais com relação à temperatura e com relação ao excesso de álcool. A experiência foi repetida com a utilização de 185 ml de etanol anidro para 500 ml de óleo de soja, o que eqüivale a um excesso de álcool de 100% e manteve-se a temperatura em 75°C. Com estas condições novamente não foi possível obter uma porcentagem razoável de conversão, muito provavelmente devido às perdas de etanol por evaporação, que chegaram a 110 ml. Uma possibilidade a ser analisada é a execução da reação com o refluxo do álcool evaporado, utilizando, porém, um equipamento mais dispendioso e fugindo ao propósito do presente estudo.

O terceiro método analisado foi uma combinação dos dois métodos anteriores, sendo que o objetivo foi reagir 25% do óleo com metanol e o restante com etanol anidro. Nesta reação foram utilizados 104 ml de álcool etílico e 35 ml de álcool metílico para processar 534 ml de óleo de soja. A reação foi catalisada com 6 gramas de hidróxido de potássio sendo que o resultado foi uma boa conversão de óleo em éster. O restante do procedimento permaneceu igual ao utilizado no primeiro método.

O resultado da reação de transesterificação, para os primeiros três métodos, pode ser visto na Figura 5.6 onde eles aparecem na seqüência de execução, da esquerda para a direita.

Considerando as desvantagens inerentes ao uso do metanol, principalmente devido à sua toxicidade e devido ao fato de não ser produzido em larga escala no País, foi desenvolvido pelo Prof. Nei Hansen de Almeida, do Departamento de Engenharia Química da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, um método para a produção de biodiesel com base no uso do álcool etílico hidratado e óleo de soja degomado. Este método possuí um Pedido de Patente junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial [48]. A produção deste biodiesel foi realizada nas Usinas Piloto da PUCPR utilizando-se o reator mostrado na Figura 5.7. Devido ao interesse do grupo em testar o biodiesel produzido por este método e devido também a disponibilidade de matéria prima, produziu-se cem litros de combustível necessários para a execução dos testes em dinamômetro. Um total de cinco amostras do biodiesel produzido foram enviadas ao

Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA) da Universidade Federal do Paraná para análise da sua composição em ésteres e uniformidade. O resultado desses ensaios encontram-se no Apêndice A. No Apêndice B temos o resultado da avaliação da viscosidade deste biodiesel.



Figura 5.6 Resultado da reação de transesterificação para os primeiros três métodos, da esquerda para a direita, reação com metanol, com etanol e com a mistura etanol com metanol.

Durante a produção das amostras de biodiesel observou-se que as amostras produzidas utilizando-se o 3º método eram as que apresentavam menor viscosidade. Com o objetivo de realizar uma análise comparativa das viscosidades realizamos a seguinte experiência. Sobre uma superfície de vidro perfeitamente plana (lado oposto de um espelho) colocaram-se duas gotas de cada uma das amostras e, para termos uma referência para comparação, duas gotas de óleo diesel e duas gotas de óleo de soja. Em seguida, acionou-se um cronômetro e inclinou-se o vidro em 15° com a horizontal, quando então as gotas começaram a escorrer sobre o vidro. Após aproximadamente 50 s verificou-se que o óleo de soja e a amostra produzida pelo quarto processo mostraram possuir a maior viscosidade, vindo a seguir, em ordem decrescente de viscosidade, o biodiesel produzido pelo segundo processo, o óleo diesel, o biodiesel produzido pelo terceiro processo e, finalmente, o biodiesel produzido pelo primeiro processo como mostrado na Figura 5.8. Esta experiência foi realizada a

uma temperatura de 25°C.



Figura 5.7 Reator utilizado para produção de biodiesel a partir do etanol hidratado

A seguir, para analisar a influência da temperatura sobre a viscosidade, repetimos a experiência anterior para uma temperatura de 7°C. Os resultados obtidos corresponderam ao esperado pois todas as amostras produzidas a partir de óleo vegetal apresentaram um sensível aumento na sua viscosidade enquanto que o óleo diesel, aparentemente, não teve sua viscosidade significativamente alterada. O biodiesel produzido utilizando-se o terceiro processo mostrou-se ser o mais sensível à redução de temperatura como vemos na Figura 5.9.



Figura 5.8 Viscosidade comparativa das amostras a 25°C.



Figura 5.9 Viscosidade comparativa das amostras a 7°C.

Uma parte significativa deste trabalho consistiu em avaliar a influência que o uso de misturas de óleo diesel com biodiesel exerce sobre o desempenho de um motor de ignição por compressão e sobre o seu processo de combustão. Isto foi feito a partir dos ensaios dinamométricos do motor. Para a execução destes testes foi necessário um aprofundamento no conhecimento dos aspectos construtivos e características funcionais do motor a ser ensaiado. Para a realização da parte experimental da pesquisa utilizou-se um motor diesel MWM 6.07T GMT400 de quatro tempos (n° de série 607010885), gentilmente doado pela MWM Motores Diesel LTDA. Este motor, mostrado na Figura 5.10, pertence à série SPRINT e dispõe de seis cilindros em linha, injeção direta de combustível, turboalimentação, dezoito válvulas (três por cilindro, sendo duas válvulas de admissão e uma de escape), sistema de fluxo cruzado dos gases na câmara de combustão e 4.2 litros de volume deslocado.



Figura 5.10 Vista do motor MWM utilizado para os testes

A rotação máxima livre deste motor é de 4340 rpm, sendo que a potência máxima segundo a norma ISO1585 é de 160 cv (123 kW) a 3400 rpm e o torque máximo é de 375 N·m (38,3 kgf·m), a 2000rpm. O motor estava equipado com bicos

injetores Bosch com 5 furos (modelo n° 0 432 193 691). Este motor equipa a caminhonete Silverado fabricada pela General Motors. As especificações do motor são mostradas na Tabela 5.1.

Característica	Especificação			
Tipo do motor	6 cilindros em linha, 4 tempos, turboalimentado			
Bomba injetora	Bosch modelo 0 460 426 259, rotativa, injeção			
	direta			
Bico injetor	Bosch 5 furos modelo 0 432 193 691			
Conjunto porta injetor	Tipo duplo estágio			
Deslocamento	4,2 litros			
Diâmetro / Curso do pistão	93 / 103 mm			
Comprimento da biela	170 mm			
Taxa de compressão	17,8 : 1			
Potência máxima (ISO 1585)	123 kW ( 160 CV) a 3.400 rpm			
Torque máximo	38,3 mkgf a 2.000 rpm			

Tabela 5.1 Dados do Motor Testado

Este motor, quando novo, apresenta uma pressão de compressão mínima de 28 bar, um consumo específico 187 g/CV·h no caso de rotação de potência máxima, e de 160 g/CV·h na rotação de torque máximo. A pressão de abertura dos bicos injetores é de 220 bar para o primeiro estágio e de 300 bar para o segundo estágio, sendo que a pressão máxima de trabalho é de 1000 bar. O motor utiliza um turboalimentador marca Mitsubishi, modelo TD04HL 16T com pressão (manométrica) de operação máxima de 0,9 a 1,1 bar.

O motor utiliza o cabeçote multi-válvulas mostrado na Figura 5.11, o que o torna um motor atualizado do ponto de vista construtivo. Com três válvulas por cilindro, duas de admissão e uma de escape, a admissão de ar é gerenciada com um sistema de fluxo variável, o qual regula o enchimento tangencial com ajuda de uma válvula, otimizando a combustão pelo maior turbilhonamento.



Figura 5.11 Detalhe do turbilhonamento do fluxo de ar no interior da câmara de combustão

O motor foi ensaiado no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da PUCPR (Pontifícia Universidade Católica do Paraná). Neste laboratório dispõe-se de um dinamômetro da marca ZOLLNER, modelo ALFA 160, n° de série 5062, mostrado na Figura 5.12. Este dinamômetro possui capacidade máxima para 160 kW de potência, 400 N·m de torque e uma rotação máxima permitida de 10.000 rpm. Além disso, o dinamômetro está integrado ao equipamento PUMA COMPACT 5 (n° de série PC70183), que faz o controle do dinamômetro e processa a aquisição de dados. O motor é controlado através da carga nele aplicada pelo dinamômetro e através da posição do acelerador, comandado pelo servo-controlador mostrado na Figura 5.13.



Figura 5.12 Vista do dinamômetro marca Zolner

Para o monitoramento do funcionamento do motor e para obtenção dos dados necessários para a análise de desempenho, diversos sensores e transdutores foram instalados no motor. Dentre eles, destacam-se pelo grau de importância e pela dificuldade que tivemos na instalação, o transdutor da pressão no interior da câmara de combustão e o transdutor da posição do eixo virabrequim.



Figura 5.13 Vista do servo acelerador

A instalação do transdutor da pressão no interior da câmara de combustão demandou uma análise criteriosa dos desenhos do cabeçote do motor MWM. Era necessário encontrar uma posição o mais próxima possível do centro da câmara de combustão ao mesmo tempo em que a instalação do sensor não poderia alterar a taxa de compressão do motor. Outra demanda é que o sensor deveria ser facilmente removido para evitar o seu uso durante ensaios em que a medição da pressão no

interior da câmara de combustão não fosse necessária (deve-se mencionar que a vida útil desses sensores é limitada). Após avaliarmos algumas possibilidades de instalação optamos por retrabalhar o alojamento da vela aquecedora de modo que ali coubesse o transdutor de pressão. Esta alternativa foi escolhida devido a facilidade de execução e devido ao fato da vela aquecedora estar próxima ao centro da câmara de combustão, conforme mostrado na Figura 5.14.



Figura 5.14 Vista da posição relativa entre a vela aquecedora e o bico injetor.



Figura 5.15 Desenho parcial do cabeçote do motor MWM.

Em resumo, a modificação necessária consistiu em aumentar o diâmetro no extremo final da cavidade onde se aloja a vela aquecedora, passando de 6 mm para 9 mm utilizando uma broca de haste longa (ver a Figura 5.16). Durante esta operação foi preciso tomar todo cuidado para afetar a rosca M10 que serve para fixar a vela aquecedora e que passou a ser utilizada para a fixação do suporte do sensor. A profundidade desta usinagem foi calculada de modo que com a instalação do sensor não se altere a taxa de compressão do motor. O suporte projetado para manter o sensor na sua adequada posição pode ser visto nas Figuras 5.17 e 5.18



Figura 5.16 Usinagem do alojamento para o adaptador do sensor de pressão



Figura 5.17 Adaptador utilizado para a colocação do sensor de pressão



Figura 5.18 Adaptador com sensor de pressão montado no cabeçote



Figura 5.19 Vista da face inferior do cabeçote com o sensor montado
Na Figura 5.19 mostra-se a face inferior do cabeçote, onde pode-se observar o cilindro da direita na sua forma original, com a vela aquecedora posicionada como projetado pelo fabricante, enquanto que no cilindro da esquerda aparece montado o sensor de pressão.

Para medir a posição do eixo virabrequim foi utilizado um transdutor de posição (encoder) modelo 364.01, fornecido pela AVL. Este transdutor foi instalado na parte frontal do motor como mostra a Figura 5.20.



Figura 5.20 Vista do transdutor da posição do virabrequim.

Para se obter dados confiáveis sobre a pressão no interior do cilindro é crítico determinar a posição do ponto morto superior com elevada precisão. Esta posição do ponto morto superior foi determinada utilizando-se um sensor capacitivo, modelo TDC 428 fornecido pela AVL. O sensor é instalado no local do bico injetor, conforme

mostrado na Figura 5.21. Nesta figura aparece o sensor de ponto morto superior ao lado do adaptador utilizado para a instalação do sensor de pressão.



Figura 5.21 Vista da instalação do sensor de ponto morto superior

Os dados coletados conforme descrito acima foram tratados utilizando-se o software Indimeter da AVL. Como resultado obteve-se uma tabela com os dados da pressão no interior do cilindro a cada 0,5 graus de rotação do virabrequim. O sistema de aquisição de dados utilizado para esta medição mostra, em tempo real, o formato da curva de pressão no interior do cilindro, como mostrado na Figura 5.22.



Figura 5.22 Vista da tela do sistema de medição Indimeter da AVL.

Para obter os dados necessários para caracterizar o desempenho e para a análise do processo de combustão, foi preciso, ainda, avaliar os consumos de combustível e de ar. A medição do consumo de combustível foi feita utilizando uma balança AVL 733 S e a medição de consumo de ar foi realizada com um medidor

volumétrico de lóbulos fabricado pela Aerzen modelo ZB11.4C. Ambos equipamentos são mostrados na Figura 5.23.



Figura 5.23 Medidores de consumo de combustível e de ar.

Foram ainda instrumentados uma série de pontos do motor com sensores de pressão e temperatura, a saber: a entrada do compressor após o filtro de ar, o coletor de admissão, a galeria onde circula o óleo de lubrificação, o coletor de escapamento antes e após a turbina. Logo nos ensaios iniciais verificou-se que a temperatura do combustível tinha uma influência considerável sobre a potência desenvolvida pelo motor, o que levou à instalação de um sensor para medição da temperatura do combustível na saída do filtro, bem como à adaptação de um sistema de condicionamento do combustível, formado por um banho de temperatura constante e um trocador de calor. As Figuras 5.24 e 5.25 mostram, respectivamente, os pontos instrumentados do motor e o sistema de condicionamento de combustível.



Figura 5.24 Vista dos diversos pontos instrumentados no motor e na cela de testes



Figura 5.25 Condicionador da temperatura do combustível

## Capítulo 6

## Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios de desempenho e do estudo do processo de combustão. Para obter os resultados que serão apresentados a seguir, utilizou-se o aparato experimental descrito no Capítulo 5 e o modelo computacional de diagnose do processo de combustão, descrito no Capítulo 4.

O motor foi ensaiado em uma ampla faixa de velocidades e aplicando-se diferentes níveis de carga. Assim, para os níveis de carga correspondentes a 40%, 60% e 100% do acionamento total da bomba injetora, foram efetuadas medições nas rotações de 900, 1000, 1300, 1400, 1700, 2000, 2300, 2600, 2900, 3200, 3500 e 3800 rpm. Os ensaios foram repetidos para o óleo diesel puro e para misturas de óleo diesel com biodiesel, contendo 10%, 20% e 30%, em volume, de biodiesel. Dessa maneira, obteve-se uma grande quantidade de dados que poderão ser utilizados, inclusive, em estudos futuros. Destaca-se que para cada uma das condições ensaiadas determinaram-se as curvas de evolução da pressão no cilindro, obtendo-se, aproximadamente, um total de 120 curvas.

Antes de realizar cada aquisição de dados, aguardava-se até que o motor atinja uma condição de funcionamento estável, que possa ser considerada como sendo o regime permanente. Era considerado que o motor atingia o regime permanente quando a pressão e a temperatura do ar na saída do compressor, a temperatura dos gases de exaustão, a temperatura e a vazão do combustível, o torque, a velocidade de rotação do eixo, a temperatura do óleo lubrificante e o consumo de ar, permaneciam substancialmente constantes durante um intervalo de tempo de, no mínimo, um minuto.

Uma vez que o regime permanente era atingido, tanto o sistema de coleta de dados do motor como o de medição da pressão no cilindro, eram acionados. Levandose em conta que o sincronismo não é crítico no caso de medições em regime permanente, os dois sistemas não eram necessariamente acionados ao mesmo tempo.

Os valores medidos de torque, consumo de combustível e temperatura do ar de admissão corresponderam à média de duas leituras consecutivas, cuja variação não excedesse 2%, sendo que a segunda leitura era feita aproximadamente 1 minuto após a primeira e sem efetuar qualquer alteração do regime de funcionamento do motor.

A temperatura do combustível na entrada da bomba injetora era mantida a 40°C, conforme recomendado pela norma NBR ISO 1585. Dessa forma, evita-se que os resultados sejam contaminados pela influência das variações deste parâmetro. Além disso, o controle da temperatura do combustível permitiu ter uma referência para avaliar a viscosidade do combustível. Em geral, as recomendações da norma brasileira NBR ISO 1585 só não foram observadas onde, pelas características específicas do banco de ensaios utilizado, isto não era possível.

Chama-se a atenção para o fato que o motor utilizado nos ensaios havia sido previamente amaciado e tinha sido revisado pelo fabricante. O estado de carbonização das câmaras de combustão ao iniciar os testes pode ser conferido na Figura 5.19.

### analise do desempenho do motor

Nas Figuras 6.1 e 6.2 pode-se notar que a potência e o torque do motor são maiores quando o combustível utilizado é o óleo diesel puro. Este fato decorre da existência de aproximadamente 10% (em massa) de oxigênio, na molécula do biodiesel. Esta característica do biodiesel é responsável pelo menor poder calorífico desse combustível pois significa uma menor quantidade de carbono para a combustão.



### Gráfico da Potência para 100%

Figura 6.1 Curvas comparativa de potência para óleo diesel puro e três misturas de óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 100%.

Na Figura 6.3 observa-se que o consumo específico do combustível contendo 30%, em volume, de biodiesel resultou ser sensivelmente maior que o valor correspondente à operação com óleo diesel puro. Isto se deve ao fato que o motor produz uma potência menor quando funciona com este combustível.

É importante mencionar que, se por um lado o biodiesel possui um menor poder calorífico (que leva a uma diminuição da potência máxima do motor), por outro lado, ele possui uma maior densidade, o que compensa em parte esta desvantagem.



### Gráfico do Torque para 100%

Figura 6.2 Curvas comparativa de torque para óleo diesel puro e três misturas de óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 100%.

Já no caso de acionamentos parciais da bomba injetora observa-se que tanto a potência como o torque não apresentam diferenças significativas para os diferentes combustíveis, como pode ser observado nas Figuras 6.4 e 6.5. A explicação para este fato está na existência do governador, que funciona acoplado à bomba injetora. Em um motor diesel não existe uma única posição da cremalheira que permita ao motor manter a sua velocidade. Em marcha lenta, por exemplo, sem a presença do governador, a velocidade do motor iria cair até que o motor apagasse, ou, se fosse levemente acelerado, a velocidade do motor iria subir sem limites, causando a sua autodestruição.



### Gráfico do Consumo Específico para 100%

Figura 6.3 Curvas comparativa de consumo específico para óleo diesel puro e três misturas de óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 100%.

Quando aceleramos um motor diesel não se atua diretamente sobre a cremalheira, que tem por função a regulagem do débito da bomba injetora. Ao acelerarmos o motor estamos atuando sobre o governador que ira mover a cremalheira levando em consideração a velocidade do motor, portanto uma posição fixa do acelerador não significa um fluxo constante de combustível. Este fato explica a existência de valores dispersos para o torque, potência e consumo específico, quando o motor opera em cargas parciais.



### Gráfico da Potência para 60%

Figura 6.4 Curvas comparativa de potência para óleo diesel puro e três misturas de óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 60%.

Na Figura 6.6 vemos que o consumo específico para o motor ensaiado sob carga parcial não apresentou uma variação relevante no caso de funcionamento com os diversos combustíveis. É ainda conveniente ressaltar que o motor não estava de nenhuma forma adaptado para o consumo de biodiesel. Uma alteração no avanço do ponto de início de injeção pode ser estudado como forma de aproveitar o maior índice de cetano do biodiesel.



Gráfico do Torque para 60%

Figura 6.5 Curvas comparativa de torque para óleo diesel puro e três misturas de óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 60%.

Após os ensaios, os bicos injetores foram removidos e verificou-se que não apresentaram sinais de carbonização ou depósitos. como pode se verificado na Figura 6.7. Entretanto, ensaios de longa duração devem ser efetuados para comprovar este resultado. Durante os ensaios não se notou nenhuma anormalidade no funcionamento do motor. A partida a frio ocorria sem dificuldades mesmo em dias mais frios.



### Gráfico do Consumo Específico para 60%

Figura 6.6 Curvas comparativa de consumo específico para óleo diesel puro e três misturas de óleo diesel com biodiesel com bomba injetora a 100%.

O fator que mais afetou o funcionamento do motor foi a viscosidade do combustível. Misturas acima de 40% de biodiesel em volume não foram consideradas porque as tentativas de utilizar essas misturas mostraram que nesses casos, ocorria um aumento significativo do ruído da bomba injetora.



Figura 6.7 Vista do bico injetor após os ensaios dinamométricos

### analise do processo de combustão

Nesta seção são mostrados os resultados que foram obtidos na análise do processo de combustão do motor diesel MWM 6.07T, operando tanto com óleo diesel puro como com misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja. Os dados experimentais foram levantados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da PUCPR, utilizando o equipamento Indimeter 617 para a determinação dos diagramas indicadores a partir das medições efetuadas com o auxílio de um transdutor de pressão piezo-elétrico, conforme mencionado no Capítulo 5. O motor foi ensaiado em diferentes regimes de operação e sem alterar as regulagens definidas pelo fabricante.

A Figura 6.8 mostra alguns dos diagramas de pressão, obtidos durante os ensaios do motor. As curvas mostradas nesta figura correspondem ao caso de

operação do motor com diferentes velocidades de giro do eixo virabrequim, sendo alimentado com óleo diesel puro e com a posição da cremalheira correspondente a 60% da carga máxima.



Figura 6.8 Diagramas de pressão no interior da câmara de combustão não ajustados para óleo diesel puro e aceleração a 60%.

Para obter estas curvas foi necessário identificar com precisão a posição do ponto morto superior. Para isto utilizou-se o sensor capacitivo da AVL, já mencionado no Capítulo 5, que permite determinar dinamicamente (com o motor em operação) a posição do ponto morto superior.

Na Figura 6.9 pode-se observar que os dados de pressão obtidos experimentalmente apresentam alguma dispersão em torno da curva mostrada nesta

figura com traço cheio, a qual representa a pressão média instantânea na cavidade do cilindro. A causa desta dispersão pode estar nas pulsações inerentes ao processo de combustão e, também, na natureza aleatória dos erros de medição. Para se obter a curva representada com traço cheio, os dados de pressão obtidos experimentalmente foram ajustados usando o procedimento descrito a seguir. Inicialmente, determinou-se numericamente a derivada da curva de pressão medida, obtendo-se assim os pontos mostrados na Figura 6.10.



Figura 6.9 Ajuste da pressão medida no interior da câmara de combustão.



Posição do Virabrequim (°)

Figura 6.10 Derivada da pressão não ajustada

Em seguida, usando o método de mínimos quadrados, a derivada da curva de pressão foi ajustada por splines cúbicas, resultando a curva mostrada na Figura 6.11. Por último, utilizou-se um procedimento numérico para integrar esta curva ajustada, obtendo-se a curva de pressão média instantânea na câmara de combustão (representada com traço cheio na Figura 6.9).

Como já foi mencionado no Capítulo 4, a análise do processo de combustão se baseia no cálculo da taxa aparente de liberação da energia contida no combustível, a qual pode ser expressa em termos da massa de combustível cujo conteúdo energético é equivalente à energia liberada. Nesse caso fala-se em taxa aparente de queima de combustível. Para o cálculo da taxa aparente de queima de combustível. Para o cálculo da taxa aparente de queima de combustível utilizou-se o modelo de Annand de transferência de calor [43]. Para poder usar este modelo foram

estimadas as temperaturas das superfícies que formam as paredes do cilindro, baseando-se em dados referentes a outros motores, publicados na referência [44].



Figura 6.11 Derivada da pressão ajustada

A partir da taxa aparente de queima de combustível e conhecendo-se a massa de combustível injetada por ciclo (determinada a partir das medições de consumo de combustível e da velocidade de giro do virabrequim), é possível obter a taxa de variação da fração queimada de combustível, um parâmetro adimensional definido da seguinte maneira,

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{1}{m_f} \frac{dm_f}{d\theta}$$

Este parâmetro é mostrado na Figura 6.12 para os casos quando o motor funciona com óleo diesel puro, a plena carga e com as velocidades de giro do virabrequim de 3200, 3500 e 3800 rpm. É evidente que antes do início da combustão, a taxa de variação da fração de combustível queimado deveria ser nula. Entretanto, na Figura 6.12 observa-se que este parâmetro apenas oscila em torno do valor zero. Este resultado deve ser atribuído, principalmente, aos erros induzidos pela forma como foi obtida a curva média de pressão, e também ao fato de se admitir que a derivada desta curva pode ser adequadamente representada por splines cúbicas. Além disso, os erros da medição da pressão, as imprecisões do modelo adotado para quantificar a transferência de calor e a possível ocorrência de vazamento de gases do cilindro, devem também ser levados em conta para explicar este fato.



Figura 6.12 Fração queimada de combustível para diesel puro a plena carga

Quando se inicia a injeção de combustível (e isto ocorre quando o ângulo de giro da manivela está entre –20 e –15 graus), observa-se na Figura 6.12 que a curva da taxa de variação da fração queimada de combustível se torna negativa por um curto período de tempo e logo depois cresce de forma pronunciada, mostrando que a combustão já começou. Os valores negativos que antecedem à ignição resultam devido à evaporação do combustível injetado durante o período de atraso da ignição e, também, devem-se à presença de reações endotérmicas que antecedem o surgimento dos focos de combustão [45]. Estes fenômenos provocam a diminuição do calor sensível dos gases que se encontram no cilindro, o que é interpretado pelo modelo computacional como uma diminuição da energia do sistema (liberação negativa de energia).



Figura 6.13 Taxa de variação da fração de combustível queimado - 1700 rpm, com 60% de carga

A Figura 6.13 mostra as curvas de taxa de variação da fração de combustível queimado para os casos quando o motor se encontra a 1700 rpm, com 60% de carga e operando tanto com óleo diesel puro como com as misturas B10 e B20. Nesta figura, a curva que representa a operação com óleo diesel puro apresenta claramente dois picos – o primeiro que caracteriza a fase de combustão pré-misturada e o que caracteriza a fase de combustão pré-misturada e o que caracteriza a fase de combustão difusiva. Observa-se também nesta figura que nos casos das misturas biodiesel – óleo diesel, a fase de combustão pré-misturada resulta bastante atenuada, em comparação com o caso de diesel puro. A causa disto pode estar no fato que as misturas que contém biodiesel apresentam maior número de cetano, o que causa a diminuição do período de atraso da combustão e, consequentemente, a redução da fração de combustível que queima na fase pré-misturada da combustão. Como conseqüência disto, o motor passa a funcionar com menores taxas de crescimento da pressão no cilindro, com menores níveis de ruído e com menores níveis de vibrações.

Ainda na Figura 6.13, observa-se que a curva que representa a taxa de variação da fração de combustível queimado no caso de funcionamento do motor com a mistura B20 apresenta uma queima adicional na região quando o ângulo de manivela está entre 43 e 65 graus (o que não é observado nas outras curvas). Este comportamento anômalo da curva pode ser atribuído à ocorrência de uma injeção secundária (tardia) de combustível, provocada pelo fenômeno de propagação de ondas de pressão nos dutos de alta pressão do sistema de alimentação de combustível. Isto pode ser verificado na curva de evolução da temperatura na câmara de combustão, representada na Figura 6.14

É importante mencionar que a densidade e a compressibilidade do combustível exercem marcada influência para a ocorrência destas injeções adicionais nos motores diesel. Com a utilização da mistura B20, as alterações das características do combustível podem ter se tornado significativas, a ponto de afetar desta maneira o processo de combustão. Se for assim, esta injeção secundária de combustível, que ocorre a baixa pressão e provoca uma pulverização insuficiente do combustível, poderia causar, com a utilização prolongada, a formação de resíduos de carbono e o entupimento dos bicos injetores. Deve-se levar em conta que alguns trabalhos relatam

ocorrências como essa [9], [16]. e [17]. De qualquer forma, torna-se necessário investigar se a regulagem de um sistema de alimentação de combustível inicialmente projetado para funcionar com óleo diesel deveria ser alterada para permitir o funcionamento mais adequado do motor quando se utilizam misturas de óleo diesel com biodiesel.



Figura 6.14 Variação da temperatura na câmara de combustão - 1700 rpm, com 60% de carga

A Figura 6.15 mostra as curvas de taxa de variação da fração de combustível queimado no caso de funcionamento do motor a plena carga e a 3200 rpm. Observa-se que neste regime de funcionamento o processo de combustão ocorre de forma semelhante para os três casos representados. No caso da curva correspondente ao óleo diesel puro, observa-se a ocorrência de tímido pico de combustão pré-misturada,

que não é observado nas outras curvas.



Figura 6.15 Taxa de variação da fração de combustível queimado - 3200 rpm, com 100% de carga

## Capítulo 7

## Conclusão

Os resultados deste trabalho mostram que o biodiesel possuí um grande potencial para ser utilizado em grande escala como combustível para motores diesel. A facilidade de sua utilização, principalmente devido ao fato de não necessitar de alterações substanciais no motor, faz dele um combustível alternativo impar, principalmente para o Brasil, que possuí grandes extensões de terras cultiváveis e altas taxas solarimétricas durante o ano todo.

Os benefícios que podem ser obtidos com a redução do uso de combustíveis derivados do petróleo são extremamente importantes, destacando-se a possibilidade de estabilizar, ou até mesmo reduzir a produção de CO<sub>2</sub> de origem fóssil no setor de transportes. Dessa maneira, se tornará mais fácil atender às determinações do protocolo de Quioto.

Neste trabalho estudou-se também algumas maneiras de produzir o biodiesel, revisando-se alguns conceitos básicos sobre a química dos óleos vegetais. Além disso, foi realizada uma pesquisa aprofundada sobre as implicações decorrentes da troca de combustível, enfatizando-se a avaliação de como esta troca afeta o desempenho e o processo de combustão nos motores já em uso. Nos casos estudados, a substituição se mostrou promissora.

Alguns resultados obtidos com este trabalho foram:

- A produção de biodiesel usando metanol se mostrou a mais fácil e apresentou alta eficiência.
- Já a produção de biodiesel com etanol demanda cuidados especiais sendo de difícil execução.
- A produção utilizando a mistura de 25% de metanol com 75% de etanol resultou simples e de alta eficiência.
- Apesar do óleo diesel possuir um menor poder calorífico por conter cerca de 10% de oxigênio na sua molécula, ele compensa parcialmente esta desvantagem em regimes de carga máxima, por ter uma maior densidade.
- 5. Para acionamentos parciais da bomba injetora, a potência, o torque e o consumo específico não apresentaram diferenças significativas para os diversos combustíveis, devido principalmente a ação do governador da bomba injetora.
- motor ensaiado não havia sido modificado de qualquer modo para trabalhar com biodiesel, alterações no avanço do ponto do início da injeção podem ser estudados para aproveitar o melhor índice de cetano do biodiesel.
- No caso de carga máxima observou-se uma redução da potência máxima desenvolvida pelo motor da ordem de 10%.
- As diferenças de desempenho do motor operando com os combustíveis estudados não foram significativas.
- Devido ao maior número de cetano do biodiesel os combustíveis B10 e B20 apresentam uma redução importante da fase de combustão pré-misturada com a conseqüente redução do ruído produzido pelo motor, vibrações e desgaste.
- 10. Foi observado que a presença de biodiesel no combustível pode levar à ocorrência de injeções extemporâneas e gotejamentos no bico injetor.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- 1. Estudo dos efeitos das impurezas sobre a estabilidade química e sobre as propriedades físico-químicas do biodiesel.
- 2. Desenvolvimento de biodiesel com baixa viscosidade em baixas

temperatura, entendendo como a sua estrutura química influencia nas suas propriedades físicas.

- Estudo das causas que podem ser responsáveis pelo aumento nas emissões de NOx relatado por diversos autores.
- Pesquisa sobre as causas do comportamento conflitante entre a redução da emissão de material particulado e o aumento das emissões de NOx.
- 5. Desenvolvimento de um catalisador heterogêneo, capaz de elevar o rendimento da reação de transesterificação.
- Desenvolvimento de fontes de óleo vegetal geneticamente modificadas que possibilitem um maior rendimento na produção de óleo.

## **Referências Bibliográficas**

- [1] Harwood, H. Oleochemicals as a fuel: mechanical and economic feasibility. J. Am. Oil Chemists' Soc. (JAOCS), 1984.
- [2] Lowry, J. P. A. Alternative fuels for automotive and stationary engines in developing countries. Proceedings of ImechE Seminar on Fuels for automotive and industrial diesel engines, London, November 1990. Mechanical Engineering Publications.
- [3] Sapuan, S. M.; Masjuki, H. M.; Azlan, A. The use of palm oil as diesel fuel substitute. Proc. Instn. Mech. Engrs., 1996.
- Scholl, Kyle W.; Sorenson, Spencer C. Combustion of soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. Society of Automotive Engineers, Inc. 930934, 1993.
- [5] Bessee, Gary B.; Fey, Joseph P. Compatibility of elastomers and metals in biodiesel fuel blends. Society of Automotive Engineers, Inc. 971690, 1997.

- [6] Choi, C. Y.; Bower, G. R.; Reitz, R. D. Effects of biodiesel blended fuels and multiple injections on D. I. diesel engines. Society of Automotive Engineers, Inc. 970218, 1997.
- [7] Gunther, Arnold et ali. Alternativas energéticas para o motor ciclo diesel, MWM Motores Diesel LTDA., 1983.
- [8] Barsic, N. J.; Humke, A. L. Performance and emissions characteristics of a naturally aspirated diesel engine with vegetable oil fuels. Society of Automotive Engineers, Inc., Diesel Combustion and Emissions, Part II, 1981.
- [9] Graboski, Michael S.; McCormick, Robert L. Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines, Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 24, 1998.
- [10] Schindler, K. P. Why Do We Need the Diesel. Society of Automotive Engineers, Inc., 972684, 1997.
- [11] Georgi, B.; Hunkert, S.; Liang, J.; Willmann, M. Realizing Future Trends in Diesel Engine Development. Society of Automotive Engineers, Inc., 972686, 1997.
- [12] Hikosaka, Noburo. A View of the Future of Automotive Diesel Engines. Society of Automotive Engineers, Inc., 972682, 1997.

- [13] Zima, Peter. Diesel Engines: One Option to Power Future Personal Transportation Vehicles. Society of Automotive Engineers, Inc., 972683, 1997.
- [14] Christensen, M.; Johansson, B.; Einewall, P. Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) Using Isooctane, Ethanol and Natural Gas – A Comparision With Spark Ignition Operation. Society of Automotive Engineers, Inc., 972874, 1997.
- [15] Liu, Z.; Karim, G. A. Simulation of Combustion Process in Gas-fuelled Diesel Engines. Proc. Instn. Mech. Engrs., Vol 211, 1997.
- [16] Ministério da Indústria e Comércio. *Obtenção de Combustível de Óleo Vegetal a Nível de Propriedade Rural.*, 1985.
- [17] Ministério da Indústria e Comércio. *Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais.*, 1985.
- [18] Heywood, Jonh B. Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw Hill, 1988.
- [19] Bailey, Brent et ali. Diethyl Ether (DDE) as a Renewable Diesel Fuel. Society of Automotive Engineers, Inc., 972878, 1997.

- [20] Christensen, Rasmus et ali. Engine Operation on Dimethyl Ether in a Naturally Aspirated, DI Diesel Engine. Society of Automotive Engineers, Inc., 971665, 1997.
- [21] Agência Nacional de Petróleo; *Anuário Completo*. 2000. Sítio <u>http://www.anp.gov.br</u>.
- [22] Rotstein J. *Brasil Século XXI*. Editora Espaço e Tempo Ltda., Rio de Janeiro, 1996.
- [23] Srivastava, A.; Prasad, R. *Triglycerides-based Diesel Fuels*. Pergamon Renewable and Sustainable Energy Reviews., 2000.
- [24] Elsbett Technologie GmbH; Sítio http://www.elsbett.com.
- [25] Lehninger, Albert L. *Biochemistry.* Worth Publishers, 1975.
- [26] Moran, Michael J.; Shapiro, Howard N. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics.* John Wiley & Sons INC, 2000.
- [27] Krieger, R. B.; Borman, G. L. The Computation of Apparent Heat Release for Internal Combustion Engines.. ASME, 66WA/DGP4, 1966.

- [28] Kumar, K.; Gaur R. R.; Garg, R. D.; Babu M. K. G. A Thermodynamic Simulation Model for a Four Stroke Medium Speed Diesel Engine. Society of Automotive Engineers, Inc., 840516, 1984.
- [29] Zacharias, F. Analitical Representation of the Termodynamic Properties of Combustion Gases. Society of Automotive Engineers, Inc., 670930, 1967.
- [30] Spadaccini, L. J.; Chinitz, W. An Investigation of Nonequilibrium Effects in an Internal Combustion Engine. Transactions of the ASME: Journal of Engineering for Power, pages 98-118, April 1984.
- [31] Stull, D. R.; Prophet H. JANAF Thermochemichal Tables. National Bureau of Standarts, Washington DC, 1971.
- [32] Gallo, W. L. R. Análise Exergética de Motores a Gasolina e a Àlcool. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica Da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP, 1991.
- [33] Velásquez, J. A. Simulação dos Processos e Análise Exergética do Motor de Ciclo Diesel. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica Da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP, 1993.
- [34] Lipkea, W. H.; DeJoode A. D. A Model of a Direct Injection Diesel Combustion System for Use in Cycle Simulation and Optimization Studies. Society of Automotive Engineers, Inc., 870573:4600-4613, 1987.

- [35] Stone, Richard Introduction to Internal Combustion Engines. SAE International, Warrendale – PA, 1993.
- [36] Borman, G. L.; Nishiwaki, K. Internal Combustion Engine Heat Transfer. Progress in Energy and Combustion Science 13:1-46, 1987.
- [37] Woschni, G. A Universally Applicable Equation for the Instantaneous Heat Transfer Coefficient in the Internal Combustion Engine. Society of Automotive Engineers, Inc., 670931:3065-3082, 1967.
- [38] White, F. M. Viscous Fluid Flow. McGraw Hill, Nova lorque, 1974.
- [39] Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.* Livraria Varela, São Paulo, 1998.
- [40] Leite, A. D. A Energia do Brasil. Editora Nova Fronteira, Rio de Janeiro, 1997.
- [41] Borman, G. L.; Ragland, K. W. Combustion Engineering. McGraw Hill International Edition, Singapura, 1998.
- [42] Miyamoto, N.; Chikahisa, T.; Murayama, T.; Sawyer, R. Description and Analisis of Diesel Engine Rate of Combustion and Performance Using Wiebe's Functions. Society of Automotive Engineers, Inc., 850107, 1985.

- [43] Annand, W. J. D. Heat Transfer in Cilinders of Reciprocating Internal Combustion Engines. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 177(36):973-990, 1963.
- [44] McAulay, K. J.; Wu, T.; Chen, S. K.; Borman, G. L.; Myers, P. S.; Uyehara, O. A. Development and Evaluation of the Simulation of the Compression Ignition Engine. Society of Automotive Engineers, Inc., 650551, 1965.
- [45] Jóvaj, M. S. *Motores de Automóvil.* Editora Mir, Moscou, 1982.
- [46] Prosint S.A. Sítio http://www.prosint.com.br
- [47] Korus, R. A.; Hoffman, D. S.; Bam, N.; Peterson, C. L.; Drown, D. C.; Transesterification Process to Manufacture Ethyl Ester of Rape Oil University of Idaho, Moscow.
- [48] Almeida, Ney H. Produção de Ésteres Etílicos, Biodiesel a Partir de Óleos Vegetais e Álcool Etílico INPI Pedido n°0104107-0, 2001.
- [49] Ministério da Indústria e Comércio. Óleos Vegetais: Experiência de Uso Automotivo Desenvolvida pelo Programa OVEG 1., 1985.
- [50] Robert Bosch GmbH. Automotive Handbook., Stuttgard, 1993.

## **Apêndice A**

# Resultados das Análises.

### A.1 A Composição do Biodiesel em Ésteres Etílicos.

Cinco amostras dos ésteres de ácidos graxos derivados do óleo de soja foram enviadas ao Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA) da Universidade Federal do Paraná para a quantificação dos diversos ácidos graxos presentes em sua composição.

Os resultados destas análises são apresentados nas folhas a seguir.

	UNIVERSIDADE FEDE	ERAL DO PARANÁ
	SETOR DE TECM	NOLOGIA
1	CENTRO DE PESQUISA E PROCE CENTRO POLITECNICO PREDIO DAS US NO CENTRO POLITECNICO PREDIO DAS US NO CENTRO DE 1963 - FORSE 19613 Seb - Seb	SSAMENTO DE ALIMENTOS AS PILOTO - BLOCO B. SALA PPO1 615-1395 - FAZ (041) 266-1647 - 970 - CURITIBA - PARANA
	CERTIFICADO DE ANÁLISE	Nº 28094
PRODUTO: ÉSTI FABRICANTE/PRO SOLICITANTE: o r ENDEREÇO: Ce PROTOCOLO DE F AMOSTRA Nº 01:	ERES DE ÁCIDOS GRAXOS DERIVADOS D DUTOR: Nei Hansen de Almeida nesmo ntro Politécnico/UFPR - Curitiba/PR RECEPÇÃO DE AMOSTRA Nº 0539 - 23/02/01 433/01	O ÓLEO DE SOJA - AMOSTRA 01
11 M. 11 J. 1494	RESULTADOS	
	COMPOSIÇÃO EM ÉSTER	<u>ES ETÍLICOS</u>
	Ácido Palmítico (C16:0)	11,80%
	Ácido Palmitoleico (C16:1)	0,17%
	Ácido Esteárico (C18:0)	4,32%
	Ácido Oleico (C18:1)	
	Ácido Linoleico (C18:2)	
	Ácido Linoleico (C18:3)	
ETODOLOGIAS AL, <sup>15</sup> , rmas analitica (ANTANA, D.M.N. G Minientos, 1995, 12	s do Instituto Adolfo Lutz. 3.ed. São Paulo, 1985. v.1, p. 266 (méto antrole de qualidade de produtos agropecuários. Rio de Jar (no 10 77 p.	odo modificado).  FRRJ/Instituto de Tecnologia/Departamento de Tecnologia de  Hardentationale  Sabeti
	1	
		Curitida, 15 de março de 2001
	12.21	alace a sal

Figura A.1 Resultados para a amostra 01
1		
	UNIVERSIDADE FEDERAL	DO PARANÁ
1	СЕРРА	
	CENTRO DE PESQUISA E PROCESSAME	NTO DE ALIMENTOS
	CEPTIFIC POLITICAL PREDID OF A USING A	04000 8-040700 AX: (041) 266-1647 TIBA - PARANA
	CERTIFICADO DE ANÁLISE	Nº 28093
PRODUTO	): ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS DERIVADOS DO ÓLE	O DE SOJA - AMOSTRA 02
FABRICAN	ITE/PRODUTOR: Nei Hansen de Almeida	
SOLICITAI	VTE: o mesmo	
PROTOCO	DLO DE RECEPÇÃO DE AMOSTRA Nº 0539 - 23/02/01	
AMOSTRA	Nº 01434/01	
a socie rappa		ACCEPTED TO A CONTRACT OF A CONTRACT AND A C
	RESULTADOS	
	COMPOSIÇÃO EM ÉSTERES ET	<u>ÍLICOS</u>
	Ácido Palmítico (C16:0)	
	Ácido Palmitoleico (C16:1)	
	Ácido Esteárico (C18:0)	
	Ácido Oleico (C18:1)	
	Ácido Linoleico (C18:2)	50,96%
	Ácido Linoleico (C18:3)	
METODOLOG HAL Norma "SANTANA.I	IAS s analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3.ed. São Paulo, 1985. v.1, p. 266 (método modifi J.M.N. Controle de qualidade de produtos agropecuários. Rio de Janeiro : UFRRJ/Insti s, 1995. 157 p.	ado). tuto de Tecnologia/Departamento de Tecnologia de
Alimento		
Alimento		lul to
Alimento		Lattle stran
Almento		Isabele de Santana CRQ Provisório - 09900849
Almento		Isabele de Santaria CRQ Provisório - 09900849
Alimento		Isabelgae santana CRQ Provisório - 09900849
Alimento		Isabelgas santana CRQ Provisório - 09900849
Alimento		Isabelgae Santana CRQ Provisório - 09900849
Ahmento		Isabela de Santana CRQ Provisório - 09900849
Alimento		Isabele de Santaria CRQ Provisório - 09900849
Alimento	2	Lette Santana Isabela de Santana CRQ Provisório - 09900849
ζ.	2	Letter to the service of the service
Alimento	12. A	Little strana Isabelgae santana CRQ Provisiono - 09900849 Curitiba, 15 de março de 2001.
T	1 F. A Anara Costa Prado	Curitiba, 15 de março de 2001.
f	Anárie Costa Prado CRO - 09001261 CRO CADORATORIO	Curitiba, 15 de março de 2001.

Figura A.2 Resultados para a amostra 02

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE TECNOLOGIA ECPPA CONTRO DE PESSIONAL DE ALIMENTOS CONTRO DE OLITECTICO DE DICO ESCO EL SALA PPOI CALIFORD POLITECTICO DE DICO ESCO EL SALA PPOI CALIFORDA EL DICO DE DICO DE DICO ESCO EL SALA PPOI CALIFORDA EL DICO DE DICO DE DICO ESCO EL SALA PPOI CALIFORDA EL DICO DE DICO DE DICO DE DICO ESCO EL SALA PPOI CALIFORDA EL DICO DE DIC		
	CERTIFICADO DE ANÁLISE	Nº 28092
PRODUTO: FABRICANT SOLICITANT ENDEREÇO PROTOCOLI AMOSTRA N	ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS DERIVADOS DO ÓI E/PRODUTOR: Nei Hansen de Almeida E: o mesmo : Centro Politécnico/UFPR - Curitiba/PR D DE RECEPÇÃO DE AMOSTRA Nº 0539 - 23/02/01 Iº 01435/01	LEO DE SOJA - AMOSTRA 03
	RESULTADOS	na na manana na manana kanana kana Kanana kanana k
	COMPOSIÇÃO EM ÉSTERES E	TÍLICOS
	Ácido Palmítico (C16:0)	
	Ácido Palmitoleico (C16:1)	
	Ácido Esteárico (C18:0)	
	Ácido Oleico (C18:1)	
	Ácido Linoleico (C18:2)	
	Ácido Linoleico (C18:3)	
IL TODOLOGIAS <sup>1</sup> I.AL. Normas ar <sup>2</sup> SANTAGA, D.M Alumentos, 1	ialiticas do Instituto Adolfo Lutz. 3 ed. São Paulo, 1985. v.1, p. 266 (metodo mod .N. Controle de quaticiade de produtos agropizcuários. Rio de Janeiro : UFRRJ/In 905. 157 p.	ificado). stituto de Tecnologia/Departamento de Tecnologia de
		ISABELE DE SANCARE CRQ Provisorio - 09900840
		ISABETE JO SANJAHA CRQ Provisorio - 09900846
ſ	1	Curitiba, 15 de marco de 2001



	UNIVERSIDADE FEDERAL SETOR DE TECNOLOGIA CEPPA	NTO DE ALIMENTOS	
CENTRO DE PESCUISA E PREDIO DAS USINAS PILOTO - BLOCO B - SALA PPO1 CENTRO POLITECNICO, IPEEDIO DAS USINAS PILOTO - BLOCO B - SALA PPO1 CX, P. 19.03 FONE: JOH1 J 366-J668 / J61.3195 - FAX: (041) 266-1647 e-mail cepacitive com br - CEP 31511-970 - CURITIBA - PARANA			
	CERTIFICADO DE ANÁLISE	Nº 28091	
PRODUTO: É FABRICANTE/ SOLICITANTE ENDEREÇO: PROTOCOLO	STERES DE ÁCIDOS GRAXOS DERIVADOS DO ÓLE PRODUTOR: Nei Hansen de Almeida : o mesmo Centro Politécnico/UFPR - Curitiba/PR DE RECEPÇÃO DE AMOSTRA Nº 0539 - 23/02/01	O DE SOJA - AMOSTRA 04	
AMOOTHAN A			
	COMPOSIÇÃO EM ÉSTE <b>RES ET</b>	<u>rílicos</u>	
	Ácido Palmítico (C16:0)	11,77%	
	Ácido Palmitoleico (C16:1)		
	Ácido Esteárico (C18:0)		
	Ácido Oleico (C18:1)		
	Ácido Linoleico (C18:2)		
	Ácido Linoleico (C18:3)		
METODOLOGIAS 1 IAL. Normas an 2 SANTANA, D.M Alimentos, 19	aliticas do Instituto Adolfo Lutz. 3.ed. São Paulo, 1985. v.1. p. 266 (método modif .N. Controle de qualidade de produtos agropecuários. Rio de Janeiro : UFRRJ/Ins 295. 157 p.	icado). Lituto de Tecnologia/Departamento de Tecnologia de	
		CRQ Provisorio - 09900849	
		CRQ Provisono - Uaauusaa	
		CRO Provisono - usauusas	
		CRO Provisono - Usauusas	
		CKG Provisono - naanneaa	
		CKG buorzouo - naanneaa	
ť	2	Curitiba, 15 de março d <del>o 2001</del> .	

Figura A.4 Resultados para a amostra 04

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE TECNOLOGIA CEPPA CENTRO DE PESQUISA E PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS CENTRO POLITECNICO - PREDIO DAS USINAS PILOTO - BLOCO B. SALA PPOL		
	CCX P 19 (d3 - FORES (041) 366-39647 261-3199 - - mail repaidburgen br - CEP 81531-976 - CUP CERTIFICADO DE ANÁLISE	Nº 28090
PRODUTO: FABRICANTE SOLICITANT ENDEREÇO: PROTOCOLO AMOSTRA N	ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS DERIVADOS DO ÓL E/PRODUTOR: Nei Hansen de Almeida E: o mesmo Centro Politécnico/UFPR - Curitiba/PR D DE RECEPÇÃO DE AMOSTRA N° 0539 - 23/02/01 ° 01437/01	EO DE SOJA - AMOSTRA 05
20 C 12201 C (240447)	RESULTADOS	n linder og en sen en en som skinger som som stær og en som
	COMPOSIÇÃO EM ÉSTE <b>RES E</b> T	<u>rílicos</u>
	Ácido Palmítico (C16:0)	11,98%
	Ácido Palmitoleico (C16:1)	
	Ácido Esteárico (C18:0)	
	Ácido Oleico (C18:1)	
	Ácido Linoleico (C18:2)	
	Ácido Linoleico (C18:3)	
JETODOLOGIAS JAL, Sormas an CANTANA, D.M Symmetrics, P	aliticas do Instituto Adolfo Lutz. 3.ed. São Paulo, 1985. v.1, p. 266 (método modifi .N. Controle de qualidade de produtos agropecuários. Rio de Janeiro : UFRRJ/Inst 195: 157 p.	icado). lituto de Tecnologia/Departamento de Tecnologia de Isabello de Santana CRQ Provisório - 09900849
ſ		
٢	1	Curitiba, 15 de março de 2001.

Figura A.5 Resultados para a amostra 05

## A.2 A viscosidade dinâmica do biodiesel.

A viscosidade dinâmica de três amostras dos ésteres de ácidos graxos derivados do óleo de soja foram avaliadas no Departamento de Engenharia Mecânica da PUCPR. O resultado desta análise é apresentado a seguir.



Figura A.6 Viscosidade dinâmica para 3 amostras de biodiesel (BD1, BD2, e BD3) e óleo diesel BD0 medidas em [s.Pa]