LUCIANO DE SOUZA RIBEIRO BUENO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO VEGETAL SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES DO BIODIESEL

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

Curitiba, 22 de agosto de 2007

APROVAÇÃO

Nome: Luciano de Souza Ribeiro Bueno

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Título da Dissertação: Estudo Da Influência Da Composição Do Óleo Vegetal Sobre Algumas Propriedades Do Biodiesel

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Antonio A. Velásquez Alegre
CCET - PPGEM - PUCPR

Prof. Dr. Nei Hansen de ALmeida
CCET - PUCPR

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi
UTFPR

RESUMO

Em vista da atual situação ambiental, o estudo de combustíveis de origem renovável toma grande importância, em vista do potencial destes combustíveis para reduzir a emissão de gases indutores do efeito estufa. Neste cenário o biodiesel se apresenta como uma alternativa viável de combustível de fonte renovável, capaz de substituir o óleo diesel nas aplicações automotivas. Diante da diversidade de matérias primas que podem ser utilizadas para a obtenção do biodiesel, faz-se necessário um esforço de previsão de características deste biocombustivel a partir das características da matéria prima. Com este objetivo apresenta-se estudo comparativo entre o desempenho de amostras de biodiesel obtidas a partir de soja, algodão e canola. Este estudo enfatiza o comportamento dos combustíveis em relação à viscosidade, atraso da ignição, poder calorífico e eficiência efetiva do motor. Os resultados da análise comparativa são interpretados estabelecendo relações de causa-efeito que levam em conta a variação na composição dos óleos que deram origem ao biodiesel.

ABSTRACT

Nowadays, the study of fuels originated from renewable sources takes great importance due to the current environmental scenario. This occurs because of the enormous potential of these fuels to reduce the global emission of greenhouse gases. Biodiesel represents a feasible alternative for diesel fuel in automotive applications. Considering the diversity of raw materials that can be used for producing biodiesel, it results convenient to devote efforts in order to predict the behavior of this biofuel from the characteristics of the original vegetable oil composition. This way, the present work has the objective of make a comparative study of the performance of several biodiesel samples, which were obtained from soybean, cottonseed and canola. This study emphasizes the evaluation of fuel viscosity, ignition delay, heating value and engine effective efficiency. The obtained results were analyzed establishing cause-effect associations to the composition of the original oil.

Dedico este trabalho a Deus, pela vida e oportunidade proporcionada e a minha família, pelo apoio e compreensão.

SUMÁRIO

Aprovação i

RESUMO ii

ABSTRACT iii

SUMÁRIO v

Lista de Tabelas e Figuras viii

Lista de Símbolos x

Capítulo 1

Introdução 1

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica 5

2.1 O Efeito Estufa 5
2.2 Combustíveis 8
2.2.1 Gás Natural 8
2.2.2 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) 10
2.2.3 Metanol 10
2.2.4 Etanol 12
2.2.5 Hidrogênio 16
2.2.6 Eletricidade 17
2.2.7 Biocombustíveis 18
2.2.8 Biodiesel 19

Capítulo 3

O Processo Biodiesel 22

3.1 História 22
3.2 Matéria Prima 23
3.3 Óleo 24
3.3.1 Óleos saturados 25
3.3.2 Óleos insaturados 25
3.3.3 Óleos polinsaturados 25

3.4 Álcoois....26
3.4.1 Metanol vs. Etanol para a produção do biodiesel....26
3.5 Catalisadores....28
3.6 Composição....29
3.7 Histórico da Legislação e Situação Nacional do Biodiesel....30

Capítulo 4

Os Motores e sua Situação Tecnológica 33

4.1 Histórico....33
4.1.1 Funcionamento do Motor de Ciclo Diesel....34
4.1.2 Sistema de Injeção de Combustível....35
4.1.3 Bomba Injetora....35
4.1.4 Turbo Compressor....36
4.1.5 Injeção Eletrônica....36
4.1.6 "Common Rail"....37

Capítulo 5

Biodiesel 39

5.1 Histórico....39
5.2 Normatização no Brasil....40
5.3 Parâmetros....41
5.3.1 Densidade....41
5.3.2 Calor de Combustão....42
5.3.3 Número de Cetano....43
5.3.4 Ponto de Névoa....43
5.3.5 Viscosidade....44
5.3.6 Índice de Iodo....45
5.3.7 Índice de Acidez....46
5.3.8 Temperatura de Destilação....46
5.3.9 Tensão Superficial....46
5.3.10 Umidade....46
5.4 Discussão Geral....49

Capítulo 6

Análise da Influência das Composições do Biodiesel 50

6.1 Composição....50
6.2 Viscosidade....53

6.3 Modelo Matemático 63
6.4 Número de Cetano 68
6.5 Medições e Aquisições de Dados Experimentais ao Desempenho Funcional .. 71

Capítulo 7

Conclusões **83**

Referências Bibliográficas **86**

Lista de Tabelas e Figuras

Tabela 2-1- Propriedades do metanol – Fonte [23] 10
Tabela 2-2 - Propriedades do etanol – fonte [23] 12
Tabela 2-3 - Fonte: ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 14
Tabela 2-4 - Fonte: ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 15
Tabela 5-1 - Parâmetros das normas que padronizam o biodiesel - Fonte: Agência Nacional do Petróleo – ANP [3] 48
Tabela 6-1 - Listagem de Ácidos Graxos - Fonte: [7][32][28][38][39] 51
Tabela 6-2 - Composição de Biodiesel - Fonte: [7][32][28][38][39] 52
Tabela 6-3 - Parâmetros para o cálculo do parâmetro G no modelo de Grunberg e Nissan. 66
Tabela 6-4 - Tabela de Análise dos Modelos de Estimativa 67
Tabela 6-5 - Número de cetano para ésteres - Fonte[7] 70
Tabela 6-6 - Quantidade de elementos na fórmula média do combustível 80
Tabela 6-7 - Quantidade de elementos por kg de combustível 80

Figura 2-1 - Esquema explicativo do efeito estufa na atmosfera terrestre 6
Figura 2-2 - Aumento da concentração de CO_2 na atmosfera 7
Figura 4-1 - Modelo esquemático motor a diesel, injeção eletrônica - Fonte[17] 36
Figura 4-2 - Modelo esquemático de um motor a diesel, common rail - Fonte[17] 37
Figura 6-1 - Visão frontal da cadeia de trigliceridios 54
Figura 6-2 - Visão lateral da cadeia de trigliceridios 54
Figura 6-3 - Visão superior da cadeia de trigliceridios 54
Figura 6-4 - Visão frontal da cadeia de ésteres 55
Figura 6-5 - Visão lateral da cadeia de ésteres 55
Figura 6-6 - Viscosidade do óleo de algodão e do biodiesel de algodão. 58
Figura 6-7 - Viscosidade do óleo de canola e do biodiesel de canola 59
Figura 6-8 - Viscosidade do óleo de soja e do biodiesel de soja. 59
Figura 6-9 - Viscosidade das misturas de biodiesel de canola com óleo diesel. 60
Figura 6-10 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja com óleo diesel. 60

Figura 6-11 - Viscosidade das amostras de óleo e de biodiesel. 61
Figura 6-12 - Razão entre a viscosidade do óleo *in natura* e a do biodiesel correspondente. 62
Figura 6-13 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 25ºC. 66
Figura 6-14 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 40ºC. 67
Figura 6-15 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 60ºC. 67
Figura 6-16 – Bancada de ensaios do motor 73
Figura 6-17 - Sensor piezoelétrico de pressão na câmara de combustão 73
Figura 6-18 - Sensor de posição do virabrequim 74
Figura 6-19 - Balança para medição de consumo de combustível 74
Figura 6-20 - Curva de dados para biodiesel canola a 3600 rpm 76
Figura 6-21 - Curva para identificação do início da combustão 76
Figura 6-22 - Curva para identificação do início da injeção 77
Figura 6-23 - Atraso na ignição para mistura B10 de algodão e canola 78
Figura 6-24 - Atraso na ignição para mistura B10 de soja 78
Figura 6-25 - Eficiência do motor ao funcionar com óleo diesel e com misturas B10 de algodão e canola. 81
Figura 6-26 - Eficiência do motor ao funcionar com óleo diesel e com mistura B10 de óleo de soja 81

Lista de Símbolos

η = Viscosidade dinamica, mPA.s

ν = Viscosidade cinemática, mm^2/s

ρ = Densidade kg/m^3, na referida temperatura.

η_m = viscosidade resultante.

η = viscosidade da substância.

x = fração molar .

W = parâmetro de ponderação quanto ao número de carbonos entre as cadeias.

G = contribuição dos grupos e radicais de cada composto.

N = quantidade de carbonos em cada um dos compostos.

i e ***j*** = indicação entre os compostos

T = temperatura, Kelvins

CN = Número de Cetano

%v = porcentagem volumétrica

W = potência do motor, em kW

$\mathbf{m_c}$ = consumo de combustível do motor, em kg/s

Capítulo 1

Introdução

Até alguns anos atrás o principal agente limitante para o desenvolvimento da humanidade estava na indisponibilidade de recursos energéticos. Toda vez que o homem se deparava com uma descoberta que lhe proporcionava maior disponibilidade de energia, o desenvolvimento tecnológico somava-se a esta situação favorável, fornecendo-lhe os meios para a utilização destes novos recursos. Entretanto, mais recentemente, a humanidade se deparou com um novo agente limitante que ainda não estava sendo qualificado e quantificado e que por tempos se manteve escondido: o meio-ambiente, o qual começou a mostrar sua fragilidade frente às constantes intervenções a ele aplicadas pelo ser humano.

Devido à intensa atividade industrial nas últimas décadas, a demanda por energia tornou-se cada vez maior e na desenfreada corrida para satisfazer esta demanda o ser humano não poupou nenhuma fonte de energia, seja ela de origem mineral, vegetal ou atômica. Tamanho era o apetite das indústrias por atingir maiores níveis de produção buscando auferir maiores lucros, que a humanidade tornou-se míope para perceber os primeiros sinais de desequilíbrio ambiental e continuou indiferente a eles. Quando estes sinais adquiriram proporções assustadoras, as suas causas já estavam arraigadas no cotidiano

das pessoas, o que contribuiu para que algumas das medidas que permitiriam reduzir o impacto sobre o meio ambiente fossem consideradas “tabus”.

Os efeitos da degradação do meio-ambiente são percebidos através de: intempéries bruscas, elevação dos níveis dos oceanos, derretimento das calotas polares, formação de ciclones e tornados em locais onde isso era incomum, chuvas ácidas, elevação das temperaturas, descaracterização climática e aumento no índice de doenças epidérmicas. Todos esses fenômenos teriam, basicamente, uma causa geral ou que contribui fortemente para que eles ocorram: o chamado efeito estufa. O efeito estufa surge pelo acúmulo de gases multi-atômicos na atmosfera terrestre, principalmente CO_2, SO_2 e NO_x, os quais são originados, principalmente, da queima de combustíveis de origem fóssil. Essa queima ocasiona um aumento da quantidade desses gases na atmosfera, pois eles serão gerados em taxas maiores do que aquelas com que serão reabsorvidos pelo meio ambiente. A concentração excessiva desses gases na atmosfera altera o equilíbrio do balanço de energia solar que incide sobre o planeta, causando um aumento da temperatura global.

Denominam-se combustíveis aquelas substâncias que são capazes de liberar energia na forma de calor por meio de sua combustão ou consumo. Um combustível pode ser classificado, em termos químicos, como renovável ou como não-renovável.

Os combustíveis não-renováveis são aqueles de origem fóssil como o petróleo e o carvão mineral, os quais precisaram de condições especiais para formar-se e que devido às atuais condições de estabilidade geológica do planeta não mais serão formados ou, pelo menos, não apresentarão novamente grandes taxas de acúmulo antes que seu ciclo de exploração seja interrompido. Como mencionado acima, a queima desses combustíveis provoca o agravamento do efeito estufa.

Os combustíveis alternativos são aqueles que se apresentam como opção para a substituição dos combustíveis fósseis e que de algum modo apresentam vantagem em relação a esses. Dentro do conceito de combustíveis alternativos temos:

Os *combustíveis renováveis*, que são aqueles cujos produtos de combustão podem ser totalmente reabsorvidos pelo meio-ambiente através de processos físicos, químicos ou biológicos, sendo que o meio-ambiente pode originar novamente a matéria-prima que deu origem ao combustível. Dessa maneira, os produtos de combustão gerados a partir dos combustíveis renováveis não permanecerão em desequilíbrio no meio-ambiente de forma nociva ou poluente.

Deste conceito, então, se origina a denominação genérica de biocombustível. Denominação essa que deriva da idéia de combustível de fonte renovável biologicamente, através de culturas agropecuárias.

Por conseguinte, o biodiesel apresenta-se como um combustível renovável, de origem biológica, produzido através do processamento de óleo vegetal ou animal, sendo esse processamento uma transformação química, seguida de sua purificação física. Essa forma de produção de energia tem sido apresentada como proposta para a substituição do óleo diesel derivado do petróleo. As características físicas e químicas bem como as vias de produção já foram estudadas em muitos trabalhos anteriores, os quais serão revisados no decorrer desta dissertação.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo abordar aspectos técnicos, físico-químicos, ambientais, econômicos e sociais; para a apresentação da proposta do biodiesel. Entretanto, a questão central a ser abordada neste trabalho refere-se à avaliação daquelas propriedades do biodiesel que determinam o desempenho do combustível no motor, tais como a viscosidade, o poder calorífico e o atraso da ignição.

Nos últimos anos, boa parte da discussão em torno do biodiesel vem sendo realizada sob a perspectiva de defender a adoção desta ou daquela cultura oleaginosa como fonte de matéria prima para o biodiesel, deixando para um segundo plano a discussão sobre as características que esse combustível deve apresentar. Aliás, as tentativas de fixar limites de tolerância para algumas das propriedades muitas vezes ficaram subalternas à conveniência de não excluir alguma oleaginosa. A proposta deste trabalho é a de analisar as

características de um óleo proveniente de uma determinada matéria prima para que ele possa ser tratado como um aditivo para outro óleo que venha a ser considerado como principal, em função da sua maior facilidade obtenção ou da regionalização da cultura.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 O Efeito Estufa

Da mesma forma que qualquer outro corpo que esteja a uma temperatura diferente de 0 K, a Terra emite energia por radiação. O valor médio da temperatura nas proximidades de sua superfície depende da quantidade de energia armazenada, a qual, por sua vez e seguindo o princípio de conservação de energia, depende da diferença entre a energia que a Terra recebe e a que ela libera.

A Terra recebe calor do Sol e parte deste calor é refletido pela superfície do planeta como radiação infravermelha, com comprimentos de onda que variam entre 4 μm a 50 μm [1]. Os principais gases que constituem a atmosfera, como N_2, O_2 e Ar, são incapazes de absorver este calor, pois a freqüência de vibração molecular desses gases não está na mesma faixa de freqüência da radiação infravermelha. Vale lembrar que as moléculas que possuem apenas dois átomos vibram somente no sentido axial das ligações e as freqüências desta vibração geralmente estão fora da faixa da radiação em

questão. Apenas a molécula C-F apresenta freqüência de vibração nesta faixa devido à forte eletronegatividade do flúor [1].

Por outro lado, gases compostos por mais de dois átomos apresentam, além de vibrações no sentido axial das ligações, também vibrações de deformação angular, que podem ser simétricas ou assimétricas e que conferem à molécula a possibilidade de absorver a radiação infravermelha. Do mesmo modo que as moléculas desses gases absorvem a radiação térmica, elas também a emitem em todas as direções, inclusive devolvendo-a em direção à superfície do planeta, conforme é ilustrado na Figura 2.1.

A ação combinada destes dois fenômenos causa a retenção de calor na atmosfera terrestre, que é denominada de efeito estufa. Gases com esta característica são chamados de gases indutores do efeito estufa, sendo que entre eles, o CO_2 e o NO_x são os principais, devido a elevada capacidade de absorver a radiação infravermelha e às suas concentrações significativas na atmosfera.

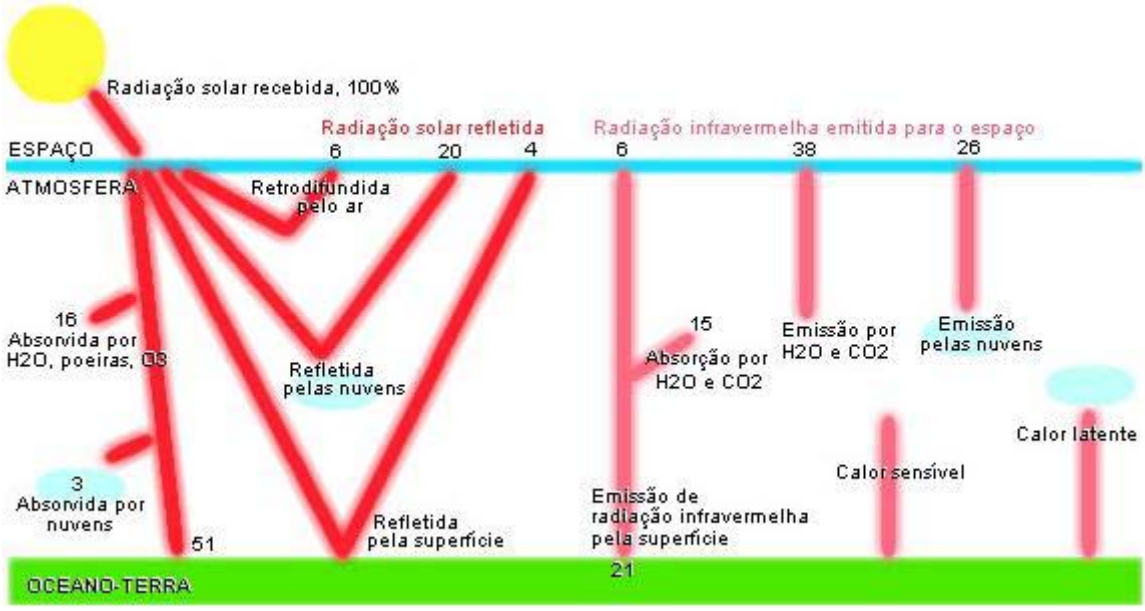


Figura 2-1 - Esquema explicativo do efeito estufa na atmosfera terrestre

Originalmente o efeito estufa é benéfico para o planeta, pois ele permite armazenar por mais tempo o calor proveniente do Sol. Se não fosse assim, a superfície da Terra teria uma temperatura de –15ºC, e não a média de aproximadamente 15ºC que se observa [1]. Entretanto, desde a década de 1960 constata-se a elevação da temperatura global da Terra em decorrência do aumento da concentração de gases indutores na atmosfera. Medidas feitas com amostras de ar aprisionado no interior de blocos de gelo na Groelândia e na Antártida, desde épocas anteriores a 1750 (portanto ainda na época pré-industrial) apontam uma concentração de CO_2 de 280 ppm, enquanto que em 1998 esta concentração já apontava para 365 ppm. Isso levando em conta a sazonalidade devido ao crescimento de vegetação na primavera e verão e à decomposição da vegetação no outono [1].

Figura 2-2 - Aumento da concentração de CO_2 na atmosfera

Com o objetivo de minimizar o aumento ou até mesmo reverter o aumento do efeito estufa sobre a temperatura da Terra, vários países têm adotado leis ambientais e criado órgãos de fiscalização. Em um esforço ainda maior da comunidade internacional, em 1997, no Japão, foi realizado em Quioto, a Terceira Sessão da Conferência das Partes, na qual foi proposto um protocolo

em que os países industrializados reduziriam suas emissões de gases indutores em pelo menos 5% dos níveis registrados em 1990 até o prazo de 2008 e 2012.

2.2 Combustíveis

Os combustíveis de origem fóssil, como o carvão, o querosene, o óleo diesel e a gasolina, são considerados os grandes vilões da emissão de gases indutores. Por isso, os principais esforços voltados para a redução do efeito estufa visam a sua substituição e/ou a limitação de seu uso. Apresentam-se as seguintes alternativas ao consumo de combustíveis fósseis:

- Gás natural de petróleo (GNP);
- Gás liquefeito de petróleo (GLP);
- Metanol;
- Etanol;
- Hidrogênio;
- Eletricidade;
- Biocombustíveis;
- Biodiesel.

2.2.1 Gás Natural

É a denominação dada a todo hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos que permaneça em estado gasoso ou dissolvido no óleo nas condições originais do reservatório e que se mantenha no estado gasoso nas condições atmosféricas normais. O gás natural é extraído diretamente de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros (gases nobres) [3]

Muitas vezes, quando não há como ser transportado, o gás natural que é obtido como subproduto da extração do petróleo acaba sendo queimado no

mesmo local onde é retirado (como ocorre nas plataformas de petróleo em alto mar), gerando e liberando CO_2 para a atmosfera.

O gás natural é composto principalmente por metano, além de pequenas porcentagens de etano e de propano. Em alguns países como Canadá, Itália, Nova Zelândia e Rússia, este gás é amplamente utilizado como combustível para veículos, em substituição à gasolina.

As vantagens que tornam este gás atrativo como combustível alternativo são, principalmente, decorrentes da combustão que ele apresenta, pois o metano não possui cadeia carbônica e, portanto, não gera particulados orgânicos ou hidrocarbonetos reativos. Assim, os gases emitidos são mais limpos, contendo apenas CO_2 e H_2O.

As desvantagens apresentadas por esta alternativa estão relacionadas ao fato de requerer um grande volume para o seu armazenamento em baixa pressão ou, alternativamente, a utilização de cilindros especiais com paredes espessas, quando armazenado em alta pressão. Além disso, o gás natural exige adaptação do veículo como a conversão do motor para a sua utilização, sendo que o investimento requerido terá retorno somente em longo prazo.

Outra desvantagem está no fato de que qualquer vazamento de gás natural, seja no transporte, no próprio veículo ou por combustão incompleta, também leva ao aumento do efeito estufa, pois o metano é um gás indutor. Além disso, é necessário adicionar 15% de hidrogênio para melhorar sua combustão, pois as pequenas quantidades de etano e propano que ele contém geram, ao queimar, alguns compostos indesejáveis para a atmosfera.

No Brasil, embora o gás natural de petróleo se coloque como uma alternativa na utilização veicular, o seu uso em grande escala demanda uma melhor malha de distribuição em todo o território nacional. Ainda mais levando-se em conta que, devido à sua baixa densidade em energia, a autonomia dos veículos se torna menor, exigindo maior freqüência nos abastecimentos. Finalmente, cumpre lembrar, também, que o gás natural não é uma fonte energética renovável.

2.2.2 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

É uma mistura de hidrocarbonetos líquidos obtidos tanto através do processamento do gás natural, como no processo convencional nas refinarias de petróleo. Conhecido como gás de cozinha, é constituído, basicamente, de propano e de uma pequena quantidade de butano.

As vantagens deste gás em relação ao gás natural é que, em pressões modestamente superiores às atmosféricas, já se apresenta em estado líquido.

As desvantagens apresentadas incluem o baixo poder calorífico (sendo 55,6 kJ/mol para o metano e 50,3 kJ/mol para o propano [23]). Além disso, durante sua combustão é gerada uma maior quantidade de gases poluentes, embora estes gases se apresentem em menor quantidade do que na combustão da gasolina ou do óleo diesel. Entretanto, o real motivo de não ser utilizado em larga escala para fins veiculares, ainda é a baixa densidade energética.

Assim como o gás natural, o GLP não é obtido de uma fonte renovável. Contribuindo, portanto, para o efeito estufa.

2.2.3 Metanol

Líquido incolor, CH_3OH, com as seguintes características:

Tabela 2-1- Propriedades do metanol – Fonte [23]

Propriedades		Unidade
Ponto de Fusão	-94	ºC
Ponto de Ebulição	65	ºC
Densidade	0,7914	g/ml
ΔH Combustão	-736	kJ / mol

ΔH Combustão	-22,7	kJ / g

O metanol foi proposto como combustível alternativo, devido a que sua combustão proporciona uma quantidade reduzida de material particulado. Entretanto, este combustível apresenta algumas importantes desvantagens, como: chama praticamente incolor, podendo ser vista somente em locais com muito pouca luz; emissão de vapores que se tornam explosivos em condições atmosféricas e que podem causar intoxicação, cegueira ou até mesmo à morte; bem como a facilidade com que é absorvido através da pele. Além disso, sua obtenção vem principalmente de fontes não renováveis, como o petróleo e o gás natural.

Para funcionar com metanol, os motores precisam ser modificados, necessitando aumentar o débito da injeção de combustível, pois o poder calorífico do metanol é aproximadamente metade do da gasolina. Assim, para manter a autonomia, os veículos necessitam de maiores tanques de combustível.

Para solucionar algumas das desvantagens supracitadas utilizam-se misturas de metanol com gasolina, em proporções definidas como M85, M50, M25 (M85 indica uma mistura com 85% de metanol e 15% de gasolina, em volume). Através dessa mistura, a chama se torna visível e o vapor deixa de ser explosivo em condições atmosféricas.

A obtenção do metanol, principalmente nos Estados Unidos - um dos maiores consumidores - ocorre através da pirólise da madeira ou da decomposição de combustíveis fósseis. Por poder ser obtido a partir da madeira, o metanol é muitas vezes chamado de álcool da madeira. A produção do metanol utilizando combustíveis fósseis ainda é uma desvantagem, principalmente nos Estados Unidos, onde este processo é frequentemente utilizado. Alguns outros processos, como a síntese a partir de CO_2 e H_2, apesar de apresentarem uma eficiência muito baixa, têm a vantagem de reabsorver o CO_2 da atmosfera.

2.2.4 Etanol

Líquido incolor de fórmula C_2H_5OH, com as seguintes características:

Tabela 2-2 - Propriedades do etanol – fonte [23]

Propriedades		Unidade
Ponto de Fusão	-117	ºC
Ponto de Ebulição	78,9	ºC
Densidade	0,7914	g/ml
ΔH Combustão	-1367	kJ / mol
ΔH Combustão	-29,7	kJ / g

Esse tipo de combustível apresenta claras vantagens, pois se origina de fontes renováveis, possui taxas menores de emissão de gases poluentes, particulados, monóxido de carbono e compostos aromáticos e, devido a sua baixa toxidade, é utilizado em vários países como substituto da gasolina, sem nenhuma mistura ou adição de outro combustível.

O etanol é produzido principalmente a partir da biomassa, sendo que no Brasil é obtido por fermentação do mosto da cana de açúcar, enquanto que em outros paises como os Estados Unidos e Canadá, é obtido pela fermentação de grãos, como milho, por exemplo.

O processo de obtenção de etanol demanda um elevado consumo de energia. No Brasil, os insumos energéticos utilizados neste processo são os restos da mesma biomassa utilizada como matéria prima, bem como os subprodutos do próprio processamento do etanol. Estes insumos servem como combustível para as operações de aquecimento necessárias ao processo.

Entretanto, se for utilizado combustível fóssil para fornecer energia ao processo de obtenção, este poderá tornar-se inviável energeticamente.

Como combustível, o etanol pode facilmente substituir à gasolina, ou até mesmo servir de aditivo para ela, funcionando como regulador de octanagem, com um percentual de mistura na gasolina de até 25%.

Devido à crise do petróleo, na década de 1970, foi criado o programa Pró-álcool, lançado em 1975 pelo governo brasileiro, com o objetivo de amenizar a alta do petróleo no mercado mundial, criando uma rota alternativa para o fornecimento de combustível no país.

O primeiro passo no Brasil foi incentivar a produção de álcool anidro (99,33% de pureza), para servir como aditivo e mistura na gasolina. Com o agravamento da crise do petróleo em 1979, surge o “incentivo”, inclusive com grandes subsídios governamentais, para a produção de álcool hidratado a ser utilizado como combustível alternativo. Neste mesmo ano surgem os primeiros automóveis movidos a álcool e no final de 1984 a frota nacional destes atinge 17%, equivalendo a 1,8 milhões de automóveis. Nesta época o incentivo à produção de álcool por processos de obtenção diretos da cana de açúcar tornou-se oficial através de um protocolo do próprio Governo Federal.

O ápice do programa Pró-álcool ocorreu entre os anos de 1983 a 1988, quando 90% dos automóveis vendidos no País eram movidos a álcool, atingindo 4,6 milhões de unidades na frota brasileira.

O declínio do programa teve seu início entre o término da década de 1980 e início da de 1990, com a queda dos preços do petróleo e a redução dos subsídios por parte do governo.

Porém, na primeira década do ano 2000 começaram a ser comercializados os motores que mais tarde ficariam conhecidos como "flex". Esses motores podem ser movidos tanto a gasolina como a álcool ou qualquer mistura entre eles, sendo que a opção pelo combustível tem apenas caráter econômico e não mais por limitações técnicas dos motores.

Na produção de óleo diesel a partir do petróleo tem-se, obrigatoriamente, a gasolina como subproduto, em proporção de uma parte de

gasolina para duas partes de óleo diesel. Sendo assim, não há interesse na substituição completa da gasolina como combustível para automóveis. O equilíbrio do consumo hoje se faz única e exclusivamente pela política de preços, para que o consumo de álcool não ultrapasse o da gasolina, provocando excedentes desta.

O consumo de combustível no território nacional é apresentado através do Relatório de Vendas_de_Combustíveis, publicado pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [15]. Dados deste documento mostram os volumes de produção e vendas de cada combustível, em metros cúbicos, podendo ser observada a razão 2:1 entre a produção de óleo diesel e a de gasolina. O déficit entre o volume de gasolina produzida como subproduto do diesel e o consumo nacional de gasolina é coberto pela produção de refinarias que obtém gasolina através do craqueamento do xisto ou de outros derivados de petróleo. Um exemplo disto pode ser encontrado na Usina da Petrobrás em São Mateus do Sul, Paraná, que utiliza o sistema de hidrociclones para a obtenção de gasolina a partir de pedras de xisto.

Tabela 2-3 - Fonte: ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Produção em 2005 (m3)			
2005	**Diesel**	**Gasolina**	**Proporção Gas./Diesel**
Janeiro	3.153.877	1.697.326	0,538
Fevereiro	2.893.174	1.373.259	0,475
Março	3.499.249	1.530.198	0,437
Abril	2.956.879	1.561.089	0,528
Maio	3.147.151	1.669.162	0,530
Junho	3.049.850	1.435.033	0,471

Julho	3.340.298	1.656.461	0,496
Agosto	3.398.776	1.710.499	0,503
Setembro	3.283.342	1.565.061	0,477
Outubro	3.348.417	1.743.541	0,521
Novembro	3.135.813	1.534.246	0,489

Tabela 2-4 - Fonte: ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Venda e Distribuição de Combustíveis em 2005 (m3)					
2005	**Diesel**	**Gasolina**	**Alcool Hid.**	**Proporção Gas./Diesel**	**Proporção Alc./Gas.**
Janeiro	2.816.273	1.840.473	346.173	0,654	0,188
Fevereiro	2.864.191	1.792.359	319.256	0,626	0,178
Março	3.391.390	2.050.509	354.462	0,605	0,173
Abril	3.272.511	1.903.660	338.941	0,582	0,178
Maio	3.195.280	1.951.580	359.848	0,611	0,184
Junho	3.273.907	1.941.731	368.123	0,593	0,19
Julho	3.298.871	1.927.226	363.108	0,584	0,188
Agosto	3.614.647	2.026.983	398.578	0,561	0,197
Setembro	3.432.226	1.972.441	437.399	0,575	0,222
Outubro	3.350.175	1.871.990	394.011	0,559	0,21
Novembro	3.311.910	1.891.540	403.785	0,571	0,213

Então, devido ao elevado consumo interno de óleo diesel e às características de sua obtenção, criando uma reserva de gasolina disponível, o interesse e o incentivo à produção e consumo de álcool hidratado como combustível se tornam restritos.

Os esforços, então, recaem sobre a substituição preferencial do óleo diesel, usado em motores que, no Brasil, equipam principalmente caminhões e ônibus. Vale lembrar que a legislação vigente no País limita o uso de motores de ciclo diesel em automóveis de passeio, evitando com isso um balanço desfavorável entre o consumo e a produção desse combustível.

2.2.5 Hidrogênio

Gás que se comporta como gás ideal em temperatura e pressão ambiente. Na mesma temperatura, volume e pressão possui 1/3 de poder calorífico comparado ao metano. Muitas vezes já se pensou em uma economia voltada ao hidrogênio. O conceito foi elaborado por John Bockris em 1970, mas idéias sobre o hidrogênio já eram expostas em 1874 na obra de Júlio Verne [44].

Durante a combustão o hidrogênio gasoso se combina com o oxigênio também em estado gasoso, produzindo água e liberando energia:

$$\mathbf{H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O \quad (\Delta H = -242 kJ/mol)}$$

A combustão do hidrogênio pode gerar calor, quando em chama convencional, ou combinando-se com o oxigênio em baixas temperaturas, em aquecedores catalíticos. Uma das principais vantagens em seu uso como combustível está na ausência de emissões poluentes, diferentemente do que ocorre com outros combustíveis. Entretanto, deve ser mencionado que a combinação do hidrogênio em aquecedores catalíticos gera uma quantidade pequena de CO_2 devido ao catalisador, mas que deve ser considerada para

efeitos de emissões, pois neste processo o hidrogênio não se apresenta como combustível 100% limpo [6].

O hidrogênio pode ser utilizado em células a combustível, para produzir eletricidade. Esse sistema oferece vantagens por produzir eletricidade, que é uma energia mais útil que o calor. As células a combustível funcionam de maneira semelhante às baterias ou sistemas de eletrólises, a principal diferença é que os reagentes são alimentados continuamente.

O hidrogênio, por sua vez, não se trata de uma fonte de energia, pois não está disponível no ambiente. Há a necessidade de produção de hidrogênio gasoso e para sua obtenção podem ser utilizados a água ou o metano como matéria prima. Em ambos os casos demanda-se elevado consumo de energia, que precisaria ser fornecida por outros combustíveis, o que inviabilizaria o processo pois o balanço energético apresentado seria negativo (o consumo de energia seria maior que o oferecido pelo hidrogênio como combustível posteriormente).

Outro método que apresenta esperança para o futuro é a utilização da energia solar diretamente para a produção de hidrogênio, hoje se apresenta apenas o processo indireto que é a geração de eletricidade pela energia solar e posteriormente com esta eletricidade realiza-se a eletrólise da água.

Pelos motivos apresentados e também pela baixa densidade energética, a qual dificulta seu transporte e armazenamento, o hidrogênio ainda se apresenta um pouco limitado como opção de combustível alternativo.

2.2.6 Eletricidade

Esta forma de energia apresenta alta qualidade e versatilidade, tendo sido testada com sucesso na produção de veículos movidos à eletricidade. Veículos elétricos são frequentemente utilizados nas indústrias para transporte e locomoção em ambiente interno, não sendo fontes de poluição atmosférica, exceto pela queima de uma pequena quantidade de lubrificantes.

Os automóveis movidos a eletricidade apresentam baixa autonomia. Os modelos fabricados na atualidade têm em torno de 100 a 160 km de autonomia por carga de bateria. Além disso, o veículo é mais pesado que o convencional e precisa de espaço extra para as baterias. O tempo longo para carga das baterias também representa um inconveniente a ser levado em conta. Todavia, um dos principais problemas são as próprias baterias, as quais são pesadas, grandes, caras e dependendo do uso, de vida útil curta, pois esta vida depende do número de cargas e descargas [21]. Acrescentando ainda mais, o descarte das baterias torna-se a principal preocupação após o seu uso. Muitas delas contêm metais pesados que, no caso de vazamentos, poderão contaminar solos e águas.

Quanto ao agravo do efeito estufa, deve ser levado em conta apenas o modo de obtenção de energia para carregar as baterias, pois há diversos tipos de usinas elétricas, muitas delas movidas à combustíveis fósseis, neste caso, não seria considerado como opção para a diminuição do efeito estufa. Os meios considerados limpos para o meio ambiente são as hidroelétricas, mas, como alternativa eficiente para amenizar o efeito estufa, ainda podem ser consideradas as usinas nucleares que, embora gerem resíduos radioativos, não apresentam emissões de gases poluentes.

2.2.7 Biocombustíveis

Biocombustíveis são combustíveis de fontes renováveis, cujo carbono liberado será reabsorvido através de balanço biológico, com crescimento de novas culturas. Por se enquadrar nesse aspecto, desde o início do século XX (1901) tem-se tentado o emprego de óleos vegetais como combustíveis [6][7][21].

Relatos em diversas literaturas apontam que os resultados, até hoje, ainda são controversos, pois óleos de diferentes fontes vegetais apresentam diferentes resultados, variando o consumo, potência, ou resíduos que afetam o

desempenho dos motores. Esses óleos, para oferecerem um bom desempenho, necessitam que os veículos passem por alterações mecânicas, ou que os motores recebam óleos de origens específicas, com propriedades e características controladas. Devido a isso, os óleos não podem tornar-se combustíveis mundialmente disponíveis para a substituição de derivados de petróleo[7][10].

A utilização de óleos vegetais *in natura* em substituição ao óleo diesel convencional não é nova. Na referência [4] encontra-se uma compilação interessante de tal utilização até 1985, bem como dos resultados obtidos. Depois de diversas tentativas com óleos *in natura*, surge, então, a idéia da utilização de ésteres como combustíveis. Assim, uma nova idéia toma força, denominada transesterificação de óleos vegetais, utilizando álcool etílico ou metílico [2].

Estudos em motores diesel realizados nos anos de 1985, demonstraram que estes ésteres poderiam facilmente substituir óleo diesel como combustível, até mesmo em algumas características e propriedades sobrepujando o derivado de petróleo. Algumas dessas características são: eficiência; poder calorífico; índice de cetano; característica lubrificante; e a mais importante: redução das emissões de gases, particulados e enxofre, como resultado da sua combustão [2][4].

2.2.8 Biodiesel

O Biodiesel é um combustível renovável de origem biológica obtido através do processamento de óleo de origem vegetal ou animal. Sendo este processamento uma transformação química seguida de purificação física e que se apresenta como proposta para a substituição do óleo diesel derivado do petróleo.

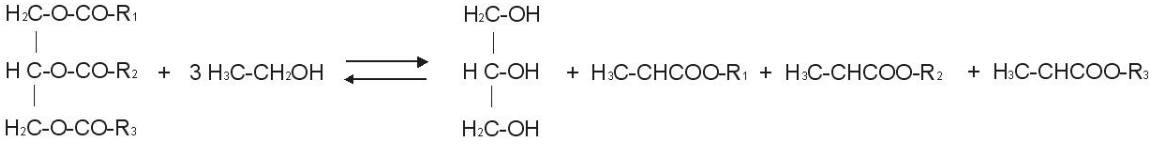
O biodiesel, como alternativa à substituição do óleo diesel, tem-se apresentado como a opção mais aceita. Já que é obtido de fontes renováveis,

mantendo os níveis de CO_2 presente no meio ambiente terrestre sem acrescentar novas quantidades ou retirando-as de depósitos não contabilizados no ciclo do meio ambiente.

A obtenção do biodiesel tem como ponto de partida a extração de óleos vegetais ou animais. Dentre as plantas das quais se faz possível a retirada de óleos destacam-se: soja, dendê, girassol, algodão, linhaça, mamona, oliveira ou oliva, coco, palma, amendoim, jojoba, colza, abacate, babaçu e amêndoa.

A transformação desses óleos em biodiesel dá-se pela adição de um álcool, sendo os mais utilizados o metanol e/ou etanol. Com essa adição ocorre uma reação química chamada esterificação ou transesterificação, que consiste na reação de um lipídeo com um álcool para formar ésteres e um subproduto. Neste caso, o subproduto é o glicerol, conhecido mais comumente como glicerina. A seguir, o esquema geral da transesterificação.

Triglicerídeo + Álcool (etanol) → catalisador→ Glicerol + Ésteres



Este processo possui estequiometria específica e condições para favorecê-la, sendo necessário à utilização de catalisador para a aceleração da reação. Após a reação, segue a separação e purificação de produto e subprodutos.

O biodesel é a opção mais aceita para a substituição do óleo diesel, devido a não apresentar necessidade de modificação mecânica dos motores de ciclo diesel atuais. Quando a sua obtenção é realizada através da mistura com o álcool etílico (rota etílica), o biodiesel resulta ser de origem 100% renovável, sendo o etanol obtido de fontes renováveis também. Este biocombustível também aceita misturas com o óleo diesel, em qualquer proporção.

As vantagens para o meio ambiente são que, em substituição, ou até mesmo em mistura com o diesel, já apresenta uma considerável redução da

emissão de gases como CO_2, SO_2, compostos orgânicos, aromáticos e alifáticos, bem como do material particulado produzido durante a combustão.

No Brasil, as pesquisas e produção de biodiesel fazem-se conhecidas desde a década de 1970, sendo que hoje no cenário nacional há vários estudos sobre o biodiesel, que vão desde a obtenção de matéria prima, com estudo das culturas vegetais e proporção de área cultivada por mão de obra empregada e produção do respectivo óleo, rotas de obtenção do biodiesel, rota metanóica ou etanóica, bem como seus catalisadores e projetos de equipamentos para a obtenção do biodiesel. Outro segmento importante estuda o seu impacto nos motores disponíveis hoje no mercado e em circulação e possíveis modificações necessárias para uma melhor adaptação. Também se apresentam esforços para caracterizar e padronizar o biodiesel e suas propriedades físico-químicas.

Capítulo 3

O Processo Biodiesel

3.1 História

Se considerado fosse, os primeiros ensaios de utilização de óleos vegetais nos motores datam da invenção do motor de ciclo diesel por Rudolf Diesel, pois ele próprio abastecia e defendia o uso de óleos vegetais como combustíveis (ao apresentar o motor que inventara, Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim como combustível).

Biodiesel é o nome genérico dado a ésteres obtidos de óleos vegetais, cujas propriedades são semelhantes às do óleo diesel de petróleo. Ésteres já eram pesquisados desde meados da década de 1940 [2]. Mas a primeira patente em termos mundiais sobre o referenciado biodiesel – PI 8007957, tem como autor o Prof. Expedito Parente, professor da Universidade Federal do Ceará, concedida em 1983, com pesquisas que remontam a década de 1970 e 1980 [2]. Esta patente já caiu em domínio publico em 1993 [29].

No Brasil, este projeto teve grande impulso quando outros setores, como o Ministério da Aeronáutica, a Petrobrás e o Ministério da Indústria e Comércio, se envolveram. Devido ao alto preço do petróleo nesta época, década de 1980, o biodiesel, recebeu um programa de incentivo chamado de PRODIESEL.

Juntamente com este programa foi desenvolvido o querosene vegetal. Muitos avanços foram conseguidos, mas devido ao recuo dos preços do petróleo e aos altos custos de implantação e produção, não houve a inserção e o desenvolvimento efetivo do programa.

Hoje, devido a uma necessidade, que se apresenta como crise, não econômica, mas sim ambiental, torna-se necessário à retomada dos estudos e esforços para a implantação do biodiesel.

3.2 Matéria Prima

Desde a idealização do motor ciclo diesel por Rudolf Diesel em 1893, e a sua realização em 1897 [9]; a concepção era a de que seu funcionamento se daria com óleos vegetais. No entanto, o rumo que tomou a história e o desenvolvimento da indústria petrolífera bem como de seus interesses, deram ao motor de ciclo diesel, como destino, ser alimentado com derivados do petróleo, ou melhor, uma faixa de sua destilação denominada de óleo diesel.

Devido ao avanço tecnológico, o motor de ciclo diesel perdeu esta característica inicialmente idealizada, de ser alimentado por óleos vegetais *in natura*. Com esta evolução, a utilização de óleos vegetais *in natura* se restringiu a curtos períodos de tempo. Tempos, estes, estimulados por motivos de crise, sendo estas crises de origem econômica decorrente dos preços do petróleo ou por tempos de guerra e escassez.

Surge, então, uma nova crise motivadora à substituição dos derivados de petróleo. Crise de cunho ambiental, que força o mundo a buscar por fontes de energia e combustíveis renováveis, para que o ciclo do carbono em nosso planeta não continue a ser alterado e, com isso, os desequilíbrios ambientais sejam minorados.

Como ponto de partida tem-se o motor de ciclo diesel, cuja utilização está arraigada na economia mundial e suas vantagens frente a outros motores já estão consolidadas, o que torna sua substituição inviável. Além disso, retoma-se a idéia inicial da utilização dos óleos vegetais como combustíveis, idéia esta que como o decorrer da historia não foi completamente abandonada. No entanto, a experiência mostra que a utilização de óleos vegetais *in natura* não seria viável para manter o estágio atual de aperfeiçoamento que os motores alcançaram.

Essa inviabilidade explica-se em função das modificações que seriam necessárias para o funcionamento do motor, bem como das conseqüências da

combustão deste combustível, que gera depósitos de carbono na câmara de combustão, demanda manutenção excessiva e requer de alterações no sistema de lubrificação, entre outros.

Surgem, então, as opções de adaptação desta fonte renovável, as quais permitem adequar e transformar as características do combustível para torná-las mais próximas das características do óleo diesel. São apresentadas como alternativas de modificação e adaptação para seu uso nos motores diesel: a pirólise, a emulsificação, a diluição e, por fim, a transesterificação de óleos. O presente estudo aprofunda-se nesse último método citado.

3.3 Óleo

O óleo, como é mencionado, trata-se na verdade de glicerídeos. Mistura de ésteres derivados do glicerol, cuja cadeia de ácidos graxos contém de 8 a 20 átomos de carbono [10]. Algumas características destes óleos, como a composição e o grau de insaturação, variam para cada tipo de cultura. Espécies de plantas que são fonte de óleos vegetais denominam-se oleaginosas. Aqui são listadas algumas oleaginosas que estão presentes na América Latina: milho, oliva, amendoim, soja, girassol, colza, palma, canola, mamona, linhaça, abacate, macaúba, pinhão manso, indaiá, buriti, piqui, mamona, babaçu, cotieira e tingui. Uma outra fonte de óleo é constituída pela gordura animal, se apresentando como sebo bovino e banha de suínos.

Associados aos glicerídeos se apresentam peróxidos, ácidos graxos livres, fosfatideos, carotenóides, terpenos e tocoferóis, mas em raras situações esses componentes somados ultrapassam os 5% da massa total [10].

Os óleos vegetais dividem-se em 3 grupos, sendo eles classificados pelo grau de insaturação, conforme detalhado nos itens 3.3, subscritos.

3.3.1 Óleos saturados

Os óleos saturados apresentam cadeias carbônicas apenas com ligações simples (sigma) ou hibridação sp^3 entre os carbonos. Constituem-se, sobretudo, de glicerídeos derivados do ácido láurico. São sólidos à temperatura ambiente. Ésteres metílicos ou etílicos desses glicerídeos apresentam fluidez e índice de cetano superior a 60 [10].

Outras características como índice de iodo e saponificação apresentam valores baixos, devido à ausência de insaturação.

3.3.2 Óleos insaturados

Apresentam cadeias carbônicas com ligações simples (sigma) ou hibridação sp^3 entre os átomos de carbono e também apresentam ligações duplas (pi) ou hibridação sp^2 entre carbonos em suas substâncias. Essas ligações duplas não se apresentam mais que uma vez por cadeia carbônica de cada substância componente do óleo.

Seu índice de saponificação pode apresentar valores até pouco superiores a 200. O índice de iodo varia na faixa de 50 a 100 representando a quantidade de ligações duplas ou insaturadas que possuem as substâncias que compõem o óleo.

As características desse grupo são, de modo geral, apresentarem-se de forma líquida em condições ambientes. Alguns óleos podem apresentar uma forma pastosa. Ésteres obtidos desse grupo apresentam índices de cetano geralmente superior a 50, mostrando uma excelente característica carburante.

3.3.3 Óleos polinsaturados

Os óleos polinsaturados apresentam cadeias carbônicas com ligações simples (sigma) ou hibridações sp3 entre os carbonos e também apresentam

ligações dupla (pi) ou hibridação sp^2 entre carbonos em suas cadeias, e estas ligações duplas se apresentam mais que uma vez por cadeia carbônica de cada substância componente do óleo.

Os índices de iodo são muito altos, comprovando a existência de ligações duplas em abundância nas substâncias. O índice de cetano se apresenta em torno de 40, sendo deste grupo a presença de produtos de combustão preocupantes para o motor e o seu lubrificante, pois geram goma e degradam o lubrificante.

Devido a essas características, a análise de composição dos óleos em ácidos graxos (glicerídeos) é o primeiro procedimento de avaliação para prever as qualidades carburantes.

3.4 Álcoois

Os álcoois estudados e destinados à produção de biodiesel são os de cadeias relativamente curtas e com tendências polares, pois isto influência no mecanismo de reação, afetando a velocidade da produção. Os principais álcoois utilizados são o metanol, o etanol, o iso-propanol, o butanol e o amil-álcool. Mas os mais utilizados são os dois primeiros.

O processo de produção de biodiesel com o metanol já está bastante dominado, mas a opção do etanol está sendo estudada com grande entusiasmo, devido a fácil obtenção de fontes renováveis e por se apresentar menos tóxico do que o metanol. Segue, então a comparação entre ambos:

3.4.1 Metanol vs. Etanol para a produção do biodiesel

Outros álcoois já foram estudados, mas os seus desempenhos não são semelhantes aos desses dois, mesmo porque sua utilização exige alguns critérios para o processamento, fato esse que os tornam inviáveis ou

complicados [13]. Uma das características que mais prejudica estes outros álcoois é a viscosidade do biodiesel obtido utilizando álcoois com cadeias maiores que 3 carbonos. Mas o isopropanol apresenta um ponto de nevoa bem superior aos produzidos com metanol ou etanol, o que acaba sendo uma desvantagem muito forte. Sendo assim, recai sobre o metanol e o etanol a opção para a produção de biodiesel.

Para o metanol, apresentam-se inúmeras vantagens. No mercado mundial, principalmente os países que possuem indústria para a produção de metanol, como os EUA, o preço sem dúvida é uma vantagem, pois o metanol pode chegar até quase a metade do preço do etanol. O consumo se apresenta como outra forte vantagem, sendo que o seu consumo para a produção de biodiesel pode ser de até 45% menos que a do etanol [14].

A velocidade de obtenção do biodiesel pela rota metílica é bem superior do que pela rota etílica, e os produtos da reação de transesterificação são de mais fácil separação e maior pureza com o uso do metanol. Apesar disso, o metanol possui desvantagens que tornam viável a rota com álcool etílico. O metanol, em sua maioria, é de fonte fóssil, tóxico e muito inflamável.

No Brasil, o metanol tem encontrado algumas desvantagens adicionais. Trata-se de um produto controlado pela Policia Federal, pois é comumente utilizado na purificação de drogas. Além disso, a indústria química brasileira não possui grande capacidade para a produção de metanol e sua destinação à produção de biodiesel, em grande escala, acarretaria em um desequilíbrio na balança comercial.

O etanol apresenta-se como opção devido a ser proveniente de fontes renováveis, não tóxicas e ter inflamabilidade mais controlada; e, principalmente, no Brasil, a indústria alcoeira já está instalada, consolidada e possuir capacidade para uma demanda de grande produção de biodiesel. O biodiesel obtido pela rota etílica apresenta uma lubricidade superior ao obtido pela rota metílica [14] [10] [8] [2].

Quanto às instalações, o processo por via etílica precisa de equipamentos com maiores dimensões, conseqüentemente, maiores custos,

mas que poderiam ser facilmente utilizados para uma rota metílica. Já o inverso seria mais complicado.

Os produtos obtidos pelo processo de transesterificação apresentam certa dificuldade para a sua separação pela rota etílica. As condições do processo devem ser rigorosamente controladas, pois o etanol possui azeotropia com a água, dificultando o processo, levando a necessidade de ausência total de água, bem como a glicerina possui mais solubilidade em etanol do que em metanol.

Para o Brasil, a rota etílica seria, em muito, a melhor escolha, não devido ao processo, pois quaisquer mudanças apresentadas para melhoria deste processo também resultariam em melhorias para a rota metílica. Mas, do ponto de vista econômico e social, o país não dependeria de importação de produto, no caso o metanol, e, se o programa de biodiesel atingisse proporções nacionais e de grande demanda, ajudaria a economia nacional, proporcionando avanço tecnológico.

O Brasil poderia se tornar um grande exportador de biodiesel, contribuindo não apenas na agroindústria como também em outros setores, proporcionado a geração de novos empregos.

3.5 Catalisadores

Existem três tipos de catálises na produção do biodiesel até o momento: a catálise alcalina, a ácida e a enzimática.

A catálise alcalina é a mais utilizada, pois proporciona a maior velocidade de reação. Geralmente é feita através do uso dos hidróxidos de sódio e potássio, que são mais comuns, mas podem também ser utilizados hidretos ou amidas desses metais alcalinos terrosos.

Um composto que apresenta melhor eficiência que os hidróxidos é o metóxido, o qual muitas vezes está presente como mistura no catalisador, porém seu custo é mais elevado que o dos hidróxidos.

A catálise alcalina necessita da ausência de umidade, água e ácidos graxos livres, já que a presença destes poderá acarretar a saponificação de um percentual da gordura, o que é indesejável para o processo. A presença de sabões, além de diminuir a eficiência do processo, também dificulta a separação dos produtos, pois favorece a solubilidade entre os mesmos.

A catálise ácida é indicada para os casos em que os reagentes (óleos e álcoois) possuem certa quantidade de umidade ou água, bem como ácidos graxos livres, pois esse tipo de catálise não permite a formação de sabões. É proporcionada por ácidos sulfúricos, clorídricos, fosfóricos e até sulfônicos.

A catálise enzimática é a mais recente proposta. Os estudos ainda estão avançando nesta proposta, na busca de meios que façam com que a catálise enzimática se torne viável economicamente e industrialmente.

A catalise enzimática é realizada por uma enzima chamada *Lípase*, apresenta bons resultados de eficiência na transesterificação, podendo chegar a 99,2%. Uma de suas vantagens reside em que evita a necessidade de recuperação ou retirada do catalisador, pois não é prejudicial em nada ao biodiesel ou à sua combustão em motores.

Este processo é preferencialmente utilizado na rota etílica, pois o metanol oferece certa degradação à enzima [12]. Essa catálise mostra-se uma opção para o futuro, assim como ocorreu com a produção de etanol no Brasil, que também passou a utilizar a conversão dos açúcares em álcool pela fermentação enzimática.

Devido à reação de transesterificação apresentar-se como uma reação reversível, estudos propõem o uso de um excesso de álcool para ocasionar o desequilíbrio em favor dos produtos formados na reação, o excesso mais utilizado para este fim é em uma proporção molar de 6:1 de álcool em relação ao óleo, levando em consideração que a proporção estequiométrica seria de 3:1 [2][8][11][12].

3.6 Composição

A composição do biodiesel é a derivação em ésteres dos ácidos graxos (glicídios), da composição do óleo vegetal utilizado como matéria prima e da junção do álcool escolhido. Essa composição de ésteres é que proporciona as propriedades procuradas no biodiesel.

A variação na composição afeta diversos parâmetros, mas os mais influenciados são a viscosidade, a densidade, o número de cetano, o ponto de fulgor, o calor de combustão, a tensão superficial e índice de iodo.

3.7 Histórico da Legislação e Situação Nacional do Biodiesel

Dentro da história política e legislativa do Brasil, na instância federal, seguiram-se algumas iniciativas para incentivar o setor bioenergético. Sendo um dos primeiros trabalhos do gênero realizados no Brasil e, apesar do importante estímulo que ele significou para os entusiastas do assunto, a pesquisa coordenada pelo governo Federal em 1985 [10], não abriu novos horizontes além do sucesso que o programa Pró-álcool já havia atingido.

A partir de 2003, aconteceu uma renovação do interesse por essas fontes energéticas, principalmente em decorrência do cenário energético mundial, no qual destaca-se o elevado preço do barril de petrôleo. Seguem-se, então, listadas as principais iniciativas Federais quanto a esse tema, principalmente aquelas relacionadas ao biodiesel.

DECRETO DE 2 DE JULHO DE 2003. Institui Grupo de Trabalho Interministerial para estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia.

DECRETO DE 23 DE DEZEMBRO DE 2003. Institui a Comissão Executiva Interministerial encarregada da implantação das ações direcionadas à produção e ao uso de óleo vegetal - biodiesel como fonte alternativa de energia.

PORTARIA Nº 240, DE 25 DE AGOSTO DE 2003. Estabelece a regulamentação para combustíveis renováveis.

Decreto Nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004. Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas de contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS, incidentes na produção e na comercialização de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências.

Decreto Nº 5.298, de 6 de dezembro de 2004. Altera a alíquota do Imposto sobre Produtos Industrializados incidente sobre o produto que menciona.

Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005. Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel e sobre a incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins sobre as receitas decorrentes da venda desse produto; altera as Leis n os 10.451, de 10 de maio de 2002, e 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências.

Decreto Nº 5.448, de 20 de maio de 2005. Regulamenta o § 1 o do art. 2 o da Lei n o 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e dá outras providências.

Decreto Nº 5.457, de 06 de junho de 2005. Reduz as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e a comercialização de biodiesel.

Portaria MME 483, de 3 de outubro de 2005.

Todos esses documentos citados se apresentam em anexo ao final deste trabalho.

Capítulo 4

Os Motores e sua Situação Tecnológica

4.1 Histórico

Logo depois da sua criação em meados de 1897, o desenvolvimento do motor de ciclo Diesel foi direcionado para a utilização do óleo combustível derivado do petróleo que mais tarde recebeu a denominação de óleo diesel [9][18]. Entretanto, devido à sua grande robustez e às largas margens de segurança típicas de sua construção, os motores de ciclo Diesel além de permitir várias retíficas, manutenções e adaptações durante a sua vida útil, eram também mais maleáveis à utilização de combustíveis alternativos, inclusive à utilização de óleo vegetal *in natura.* Apesar de necessitar de manutenção mais freqüente esses motores aceitavam e funcionavam com este combustível sem maiores complicações.

A partir do advento do sistema de injeção eletrônica, turbo-compressores, e principalmente do “common rail”, essa versatilidade não se apresenta mais. Isso considerando conceitualmente, pois com a evolução das tecnologias empregadas nesses motores e as restrições impostas pela regulamentação de emissões diminuiu a margem de variações aceitas pelos mesmos.

Sendo assim, os combustíveis alternativos que melhor se enquadrariam para a substituição do óleo diesel seriam aqueles que fossem melhor aceitos pelo sistema tecnológico e mecânico dos motores diesel atuais. Adaptações em toda a frota mundial presente e equipada com motores diesel seria inviável, a

não ser que se apresentasse estas transformações de uma forma muito barata ou até mesmo subsidiada.

4.1.1 Funcionamento do Motor de Ciclo Diesel

Os principais motores de ciclo diesel presentes na frota mundial são motores 4 tempos. Estão divididos em injeção direta e indireta, também estão divididos naqueles equipados com bomba injetora ou injeção eletrônica, ou os mais modernos com “common rail”. Apresentando ainda a variação de possuírem ou não turbo-alimentação.

Os quatro tempos do motor ciclo diesel funcionam de maneira diferente do motor ciclo otto, já que sua combustão interna processa-se sem a utilização de vela de ignição ou sem centelha como se costuma descrever.

No primeiro tempo do motor há apenas a admissão do ar atmosférico. É quando o pistão do motor se desloca do ponto médio superior (PMS) para o ponto médio inferior (PMI), criando o espaço no corpo do cilindro para a entrada do volume de ar. Em harmonia com este movimento, a válvula de admissão permanece aberta, e a válvula de escape fechada.

No próximo tempo, denominado de compressão, o pistão se desloca do PMI para o PMS, sendo que as válvulas permanecem fechadas, tanto a de admissão quanto a de escape. O volume do cilindro onde permanece o ar é diminuído, provocando o aumento de pressão e temperatura.

Já no terceiro tempo é realizada a injeção de combustível por meio do bico injetor. Devido à alta temperatura esse combustível entra espontaneamente em combustão. A energia é liberada pela quebra as moléculas de hidrocarbonetos do próprio combustível, aquecendo ainda mais a mistura. Além disso, como resultado da combustão ocorre um aumento no número de mols na câmara de combustão, pois antes dela ocorrer havia apenas a mistura de ar e combustível. Assim, o pistão é empurrado no sentido do PMS para o PMI,

recebendo força para movimentar os outros pistões e transferindo movimento para o sistema.

O quarto tempo tem apenas a função de propiciar a saída dos gases queimados do cilindro, com o movimento do pistão sendo realizado no sentido do PMI para o PMS e com a válvula de escape aberta.

4.1.2 Sistema de Injeção de Combustível

De acordo com a forma construtiva da câmara de combustão, os motores diesel podem ser classificados como motores de injeção direta e motores de injeção indireta. No caso dos motores de injeção, a câmara de combustão esta na mesma cavidade do cilindro e a injeção de combustível é feita diretamente sobre o pistão. No caso de motores de injeção indireta, a câmara de combustão é construída como uma cavidade separada do volume do cilindro (pré-câmara), onde é feita a injeção de combustível. A queima do combustível se inicia nesta pré-câmara, propagando-se na direção da câmara principal do cilindro.

As vantagens e desvantagens desses sistemas são largamente discutidas, mas o principal a ser mencionado é que o sistema de injeção direta propicia maior rendimento do motor.

4.1.3 Bomba Injetora

A bomba injetora foi desenvolvida por volta de 1925, por Robert Bosch [18]. Este sistema possibilitou a evolução dos motores a diesel e sua utilização em sistemas automotores. Sua concepção é totalmente mecânica, sendo seu ajuste feito manualmente e com poucos recursos de precisão.

4.1.4 Turbo Compressor

Sistema que utiliza os gases de escape para acionamento de uma turbina e que propicia a entrada de uma massa maior de ar atmosférico no cilindro do motor, o qual resulta em uma força expansiva maior após a combustão, gerando maior potência.

4.1.5 Injeção Eletrônica

Sistema eletrônico, o qual por meio de centrais de processamento eletrônico, que monitora o funcionamento do motor, bem como gerencia o sistema de injeção de combustível no motor de acordo com as necessidades do sistema e situações requisitadas, um modelo esquemático deste sistema é apresentado na figura 4-1. Foi desenvolvido em decorrência ao avanço tecnológico e a necessidade de melhorar o desempenho dos motores a diesel, principalmente devido às questões ambientais.

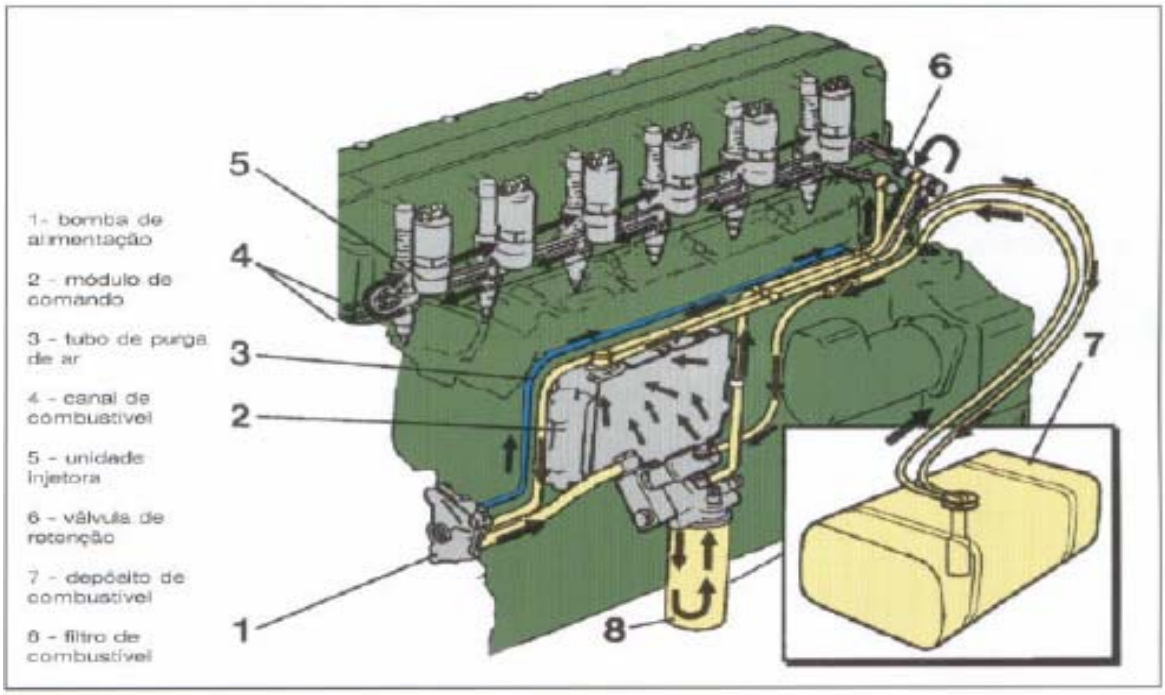


Figura 4-1 - Modelo esquemático motor a diesel, injeção eletrônica - Fonte[17]

Devido a esse sistema que foi desenvolvido e ajustado para os padrões do combustível diesel é que as alternativas para a substituição dessa forma de energia, necessitam se aproximar em muito das características do diesel, principalmente quanto à viscosidade e tensão superficial.

4.1.6 "Common Rail"

Sistema de injeção eletrônica com pressão modulada como na figura 4-2, o qual tem a injeção desacoplada da produção de pressão para a mesma. O sistema antecessor dependia do funcionamento do motor para a produção de pressão para alimentar a injeção de combustível. Isso permite um controle muito mais apurado sobre o funcionamento do motor.

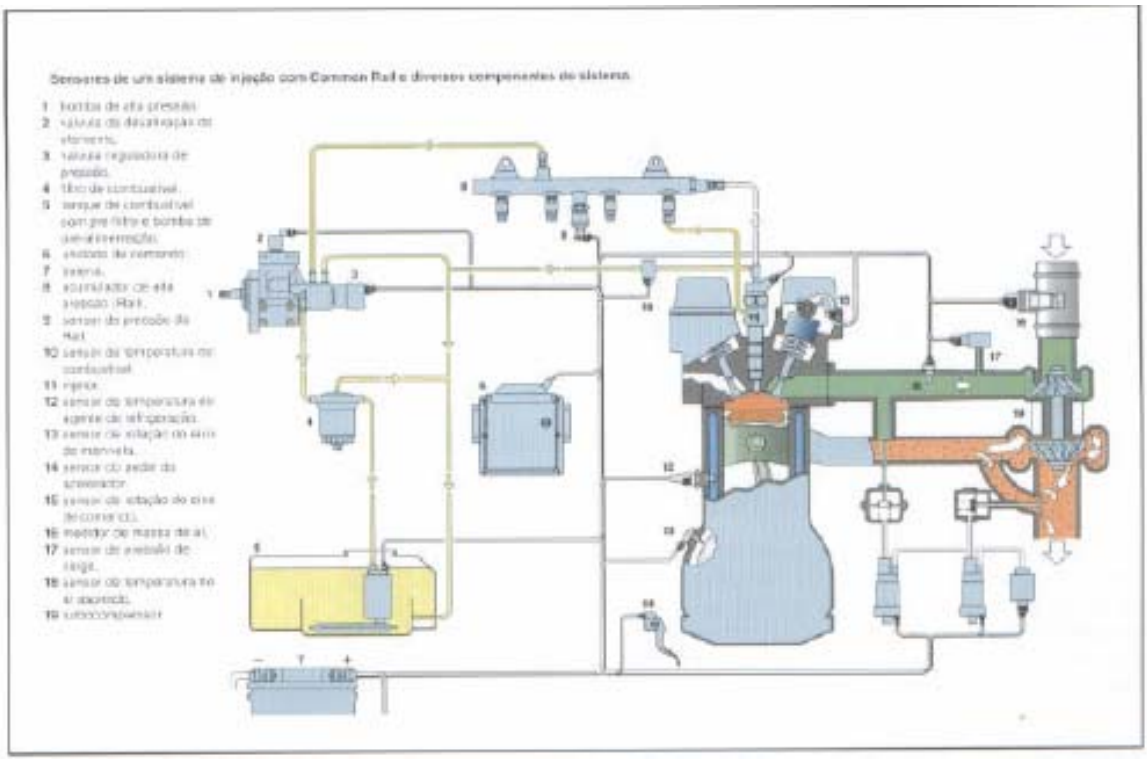


Figura 4-2 - Modelo esquemático de um motor a diesel, common rail - Fonte[17]

Devido aos avanços da tecnologia e da sensibilidade dos atuais motores a diesel, devem ser levadas em conta a adaptabilidade destes motores e a utilização às características do biodiesel selecionado.

Existe ainda uma resistência por parte dos fabricantes de motores em aceitar o biodiesel como combustível, bem como as suas misturas. Alegam falta de estudos de impactos sobre a durabilidade dos motores e seus componentes. Sendo que a ausência de garantia para este tipo de combustível é um dos principais empecilhos para a utilização do biodiesel pelos proprietários dos veículos.

Capítulo 5

Biodiesel

5.1 Histórico

Embora diversos países tenham se voltado ao desenvolvimento de pesquisas sobre biocombustíveis e o Brasil possa ser considerado um dos pioneiros no que diz respeito ao biodiesel, a primeira normatização oficial sobre este combustível foi apresentada pela Áustria, que publicou resumos e normas preliminares para ésteres de ácidos graxos em 1991 e 1995, e uma normatização completa em 1997, denominada de ONORM C1191 [22].

À iniciativa da Áustria seguiu-se a da República Theca, que apresentou a primeira versão de normatização com misturas de biodiesel ao diesel comum em 1994 [22].

Em dezembro de 1993 a França publicou no seu diário oficial, como ordem ministerial, uma especificação técnica regulamentando a adição de 5% de biodiesel ao diesel fóssil [22].

Alemanha produziu uma pré normatização através da DIN V51606 em junho de 1994, concluindo com a DIN E 51606 em setembro de 1997 [22].

Itália apresentou como iniciativa nacional a mais completa normatização para o biodiesel neste período, alem de normas, métodos de análises bem como

seus limites de tolerância, já em maio de 1993 e com decreto ministerial para exercício das mesmas em dezembro do mesmo ano [22].

Devido a uma iniciativa como comunidade européia, as normatizações nacionais foram colocadas de lado para serem substituídas por uma normatização conjunta, através da International Organization for Standardization / Comunity European Normatization (ISO/CEN), sendo contemplada com um grupo em especial para estes assuntos denominado CEN TC19, que refere-se a combustíveis automotores e o grupo CEN C 307, que trata dos métodos de teste, esta força tarefa originou as normas EN 14213 e EM 14214, que se referem ao uso de biodiesel puro e em mistura a outros combustíveis bem como os métodos de teste para avaliação [22].

Os Estados Unidos através da American Society for Testing and Materials (ASTM), apresentaram em junho de 1994 as normas para o biodiesel, sendo elas uma adaptação originada da já existente norma para Diesel ASTM D975. Posteriormente este trabalho foi aprimorado e continuado através de publicações de normas provisórias que culminaram com a publicação, em 2002, da norma ASTM D 6751, cuja terceira edição foi publicada em 2004 contemplando, inclusive, um certificado de qualidade caracterizado como BQ-9000 [22].

5.2 Normatização no Brasil

Programa Nacional de Biodiesel (Pró-Bio) foi lançado em outubro de 2002 pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, contando com a participação de diversos ministérios e com a participação direta da Presidência da República. Além disso, logo depois de ser lançado o Pró-Bio foi apoiado com verbas de fomento para a área de pesquisa pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

A primeira especificação técnica do biodiesel foi apresentada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) em 15 de setembro de 2003, mas esta especificação preliminar foi apenas um compendio das normas ASTM 6751 e CEN EM 14214, sendo apresentada com a designação de ANP 255.

Apesar de esta norma ser baseada nas normas americana e européia, apresenta parâmetros com limites bem abertos. Isto foi feito levando em conta que por ser o Brasil um país de dimensões continentais, existe a possibilidade de obtenção de ácidos graxos para o biodiesel de diversas culturas diferentes, e para não descartar a priori nenhuma possibilidade de matéria prima, procurou-se fazer uma norma não excludente.

Segue uma discussão um pouco mais detalhada sobre cada item das normas em questão.

As especificações técnicas do biodiesel foram baseadas nas características do diesel comum, partindo, então, com uma análise sobre quais seriam os parâmetros que deveriam ser normatizados e quais deveriam ser dispensados deixados de fora da norma.

Cabe então uma rápida explicação de cada parâmetro incluído nas especificações e o motivo pelo qual ele está referenciado. Esta explicação será feita levando-se em consideração as normas ASTM D6751 (americana), ISO/CEN EM 14213 e 14214 (européias), bem como a portaria ANP 255 (brasileira).

5.3 Parâmetros

5.3.1 Densidade

É à relação entre massa e volume da substância, sendo a característica que ajuda no cálculo do conteúdo de energia que o combustível possui, pois a

sua injeção em motores faz-se em parâmetros volumétricos, bem como a sua comercialização.

A densidade entre os mesmos ésteres para o biodiesel, tem relação com a cadeia do álcool utilizado na transesterificação na seguinte ordem decrescente de densidade:

Metanol e iso-propanol > etanol > butanol [13]

A densidade é influenciada também pela composição do óleo da matéria prima. Sendo que a variação nas cadeias dos ácidos graxos que compõem o óleo interferem na densidade. Quanto menores as cadeias de ácidos graxos e mais saturadas, maior a densidade.

O processo de produção de biodiesel influencia a densidade devido à taxa de conversão e o porcentual de resíduo no produto final, podendo assim alterar a densidade real do produto.

5.3.2 Calor de Combustão

Calor de Combustão indica a quantidade de energia liberada durante a combustão de uma unidade de massa. Refere-se, portanto, à energia específica que o combustível possui. Essa é uma importante propriedade através da qual foi possível avaliar que o biodiesel é um bom substituto do óleo diesel de petróleo. Propriedade medida em MJ/kg, sendo que no caso do biodiesel encontra-se próxima de 40 MJ/kg, não importando as matérias primas utilizadas[13].

O óleo diesel apresenta valores em torno de 45 MJ/kg, mas como a densidade do biodiesel é maior do que o óleo diesel, a diferença de energia em termos volumétricos ficaria na ordem de 4 – 9 %, menor para o biodiesel em relação ao óleo diesel [7][13].

5.3.3 Número de Cetano

O número de cetano é uma propriedade que se mede em relação a duas substâncias combustíveis como padrão: o cetano com escala 100 e o heptametilnonano com valor 15, sendo que se utilizam estas substancias como padrão para o cálculo de velocidade de ignição, ou atraso de ignição. Essa propriedade foi desenvolvida para o óleo diesel, pois o cetano é um componente nobre que está presente no óleo diesel. Então, como o biodiesel se apresenta como substituto do óleo diesel, o biodiesel é submetido à medição dessa propriedade.

Os valores obtidos de número de cetano para o biodiesel dependem, intrinsecamente, da sua composição, e conseqüentemente, da composição do óleo vegetal escolhido para a transesterificação.

Ésteres saturados originam um alto número de cetano, e, em contrapartida, quanto maior o número de insaturações menor o número de cetano. Os álcoois utilizados na transesterificação influenciam em muito pouco o número de cetano do biodiesel obtido. Aumentando o número de cetano para o biodiesel tem-se um importante efeito, o de diminuição na emissão de NO_x pela combustão do biodiesel.

5.3.4 Ponto de Névoa

O Ponto de Névoa é a propriedade que, para o óleo diesel, é definida como a menor temperatura em que aparecem cristais sólidos. É utilizada para observar as características do combustível em baixas temperaturas.

Para o biodiesel, como se refere a uma mistura de substâncias, se trata da temperatura em que começa a solidificação de um dos ésteres da composição e que forma um tipo de opacidade no biodiesel. Traduziria-se na menor temperatura de trabalho para essa mistura de ésteres que compõe o biodiesel.

Essa propriedade é muito importante, pois informa o limite inferior de temperatura para o trabalho com o biodiesel. Os ésteres apresentam essa propriedade na seguinte ordem crescente, sendo que quanto menor este valor melhor será o combustível:

Butil<iso-propril<metil<etil [13].

Aditivos para melhorar essa propriedade se fazem necessário para a utilização do biodiesel em países que possuem invernos com temperaturas muito baixas.

5.3.5 Viscosidade

A viscosidade dinâmica se apresenta como uma importante propriedade que determina o comportamento do combustível no sistema de injeção de combustível do motor. Essa propriedade caracteriza a resistência do líquido ao escoamento e apresenta variações com a temperatura do fluido em uma proporção inversa, ou seja, quanto menor a temperatura maior a viscosidade.

A curva de viscosidade em função da temperatura proporciona informações que subsidiam a previsão do comportamento do combustível no motor em diferentes temperaturas de trabalho. Deve ser mencionado que quanto maior a viscosidade, menor a eficiência do sistema de injeção de combustível, já que a atomização se torna grosseira, aumentando o tamanho das gotículas e diminuindo a área de contato com os gases pressurizados no interior da câmara de combustão. Isto, por sua vez inibe a evaporação do combustível e favorece uma queima incompleta.

Com um sistema otimizado para funcionar com óleo diesel, para uma boa combustão, a viscosidade do biodiesel deveria ser o mais próxima possível da do óleo diesel. Entretanto, a viscosidade do biodiesel é determinada pela sua composição, e deriva-se, portanto, da composição do óleo vegetal usado como matéria prima.

Com a transesterificação e a transformação dos ácidos graxos em ésteres ocorre uma sensível redução da viscosidade. Assim, a viscosidade dos ésteres resulta ser 6 – 7 vezes menor que a dos ácidos graxos que os originaram.

A viscosidade dos ésteres decrescem na seguinte ordem:

Iso-propril > butil>etil>metil [13].

Cumpre ressaltar que um dos motivos pelos quais os óleos *in natura* se mostram inadequados para serem usados nos motores atuais deve-se à alta viscosidade desses óleos. Da mesma forma, a viscosidade é um dos limitantes para o uso em larga escala do biodiesel derivado do óleo de mamona, pois mesmo depois da transesterificação ele apresenta alta viscosidade, a qual só é atenuada pela mistura com óleo diesel. Por isso, o uso do biodiesel de mamona sem efetuar modificações nos motores, somente é viável se ele for misturado com o óleo diesel até, no máximo, 20%, em volume, de biodiesel (mistura B20).

5.3.6 Índice de Iodo

O índice de iodo é uma propriedade relacionada diretamente com a insaturação das cadeias que compõem o biodiesel, pois se trata da quantidade de iodo gasto para quebrar as ligações duplas e triplas em uma amostra do biodiesel [2][21]. Refere-se à razão estequiométrica para a halogenação com iodo, das cadeias insaturadas. Esse número varia na mesma proporção da composição dos ácidos graxos do óleo vegetal usado como matéria prima.

Insaturações em ésteres e ácidos graxos expostos a altas temperaturas podem proporcionar a polimerização das cadeias e levar à formação de goma, deixando resíduos no interior dos motores, principalmente derivados do ácido linolênico [21]. Devido a isso, o índice de iodo é uma importante propriedade a ser avaliada para o biodiesel, lembrando que em óleos que sofreram polimerização esse valor é quase desprezível, pois as ligações duplas foram quase totalmente quebradas.

5.3.7 Índice de Acidez

Propriedade que aponta a quantidade de ácidos graxos livres presentes na composição, razão estequiométrica da neutralização destes ácidos com álcalis apresentada em mg de KOH por 1g de amostra de biodiesel.

Os ácidos graxos livres são responsáveis pela degradação dos óleos e também de ésteres, ocasionando uma maior oxidação das cadeias, alterando a sua composição e propriedades.

5.3.8 Temperatura de Destilação

Devido à necessidade de purificação do biodiesel, é importante observar as temperaturas de destilação e as respectivas percentagens de obtenção de destilados [7][11]. Dessa maneira pode-se ter uma idéia de quais resíduos permaneceram no biodiesel [11].

5.3.9 Tensão Superficial

Tensão superficial é a propriedade que está ligada também à atomização do fluído pelo sistema de injeção do motor, mas que participa apenas como observação na análise das propriedades do biodiesel[40].

5.3.10 Umidade

A solubilidade da água no biodiesel se apresenta baixa, mas é uma propriedade que deve ser medida, pois serve como indicativo para a avaliação da degradação do biodiesel.

O biodiesel é um produto, além de tudo, biodegradável e a presença de água, pode indicar a formação de hidroperóxidos que causam a degradação do biodiesel [21]. A presença de peróxidos causa a oxidação durante a estocagem e favorece a formação de gomas e depósitos em tanques e filtros. Além disso, poderá favorecer o crescimento microbiológico no produto, o que levará a biodegradação e até mesmo ao crescimento de algas em tanques de estocagem. Isto, por sua vez, acarretará inúmeros inconvenientes para o produto, como turbidez, alteração na cor e depósitos de sólidos.

Tabela 5-1 - Parâmetros das normas que padronizam o biodiesel - Fonte: Agência Nacional do Petróleo – ANP [3]

Propriedade	Unidade	Portaria ANP 310/01 (para diesel)	Resolucion 129/01 (Argentina)	ASTMD-6751 / 02(EUA)	EM 14214 2001 (Europa)	Provisória ANP(Brasil)
Ponto de fulgor	ºC	38	100	130	101	100
Água e sedimentos	%vol.	0,05	0,05	0,05	500mg/Kg	0,05
Viscosidade a 40ºC	mm²/s	2,5-5,5	3,5-5,5	1,9-6,0	3,5-5,5	2,5-5,5
Cinzas sulfatadas, max.	%(m/m)	0,02	-	0,02	0,02	0,02
Enxofre, Max.	mg/kg	0,2	10	500	10	10
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	1	-	3	1	1
Número de Cetano, min.	-	42	46	47	51	45
Resíduo de carbono, max.	%(m/m)	0,25	-	0,05	0,3	0,05
Índice de acidez, max.	MgKOH/g	-	0,5	0,8	0,5	0,8
Glicerina livre, max.	%(m/m)	-	0,02	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, max.	%(m/m)	-	0,24	0,24	0,25	0,25
Massa específica a 20ºC	Kg/m³	820-865	875-900 a 15ºC	-	860-900 a 15ºC	850-900
Fósforo, Max.	%(m/m)	-	-	0,001	0,001	0,001
Destilação (90%), max.	ºC	360 (85%)	-	360	-	360 (95%)
Metanol (ou Etanol, Brasil), max.	%(m/m)	-	-	-	0,2	0,1
Na + K, max.	mg/kg	-	-	-	5	10
Ca + Mg, max.	mg/kg	-	-	-	5	10
Índice de iodo, max.		-	-	-	120	Anotar
Monoglicerídeo, max.	%(m/m)	-	-	-	0,8	0,8
Diglicerídeo, max.	%(m/m)	-	-	-	0,2	0,2
Triglicerídeo, max.	%(m/m)	-	-	-	0,2	0,2
Estabilidade à oxid. a 110ºC, min	H	-	-	a definir	6	Anotar

A regulamentação das propriedades e características do biodiesel se faz necessária devido à diversidade de matérias primas que podem ser utilizadas na sua produção, e, também, devido à diversidade de processos de obtenção. Deve-se mencionar que em se tratando de uma mistura cuja composição não é fixa, existe a possibilidade de grandes variações na composição e nas propriedades do biodiesel.

5.4 Discussão Geral

Após a queda da patente brasileira sobre o biodiesel, surgiu uma explosão de normatizações através do mundo, regulamentando e incentivando a produção do biodiesel.

O programa brasileiro de incentivo ao biodiesel esta atrasado em relação a outros países, e no aguardo da decisão políticas quanto ao foco a ser direcionado.

Devido à grande extensão territorial do País e à ampla disponibilidade de matéria prima para a produção de biodiesel, dependendo da direção em que o programa será levado, se com objetivo social; precisará de legislação aberta, para o proveito de todas as culturas produtoras de óleos possíveis, inclusive a exploração de fontes naturais.

Para manter a legislação aberta para um maior número de opções de cultivo como fonte de matéria prima para a produção de biodiesel, poderia destinar a produção a um consumo de caráter nacional.

Se o objetivo fosse econômico acarretaria no aceite de normas externas como a européia ou a americana, que já estão vigorando e assim podendo também a produção ser voltada para a exportação.

Capítulo 6

Análise da Influência das Composições do Biodiesel

6.1 Composição

A composição do biodiesel está diretamente ligada à composição do óleo usado como matéria prima para a transterificação.

Diversos trabalhos reportados na literatura [25][26][35] mostram que a eficiência de conversão da reação de transesterificação se propaga de forma homogênea para os diversos ácidos graxos presentes no óleo. Em virtude disto, a proporcionalidade entre os diferentes ésteres no biodiesel será a mesma que existia entre os correspondentes ácidos graxos do óleo vegetal. Entretanto, poderão ocorrer diferenças na eficiência de conversão entre as rotas metílica e etílica, a primeira apresentando geralmente uma maior eficiência.

Quanto à composição dos ácidos graxos dos óleos analisados observa-se que, apesar das variações regionais que uma determinada oleaginosa possa apresentar, a composição em ácidos graxos presentes do óleo obtido de uma mesma espécie vegetal não apresenta variações significativas [32][28][38][39]. Sendo assim, não foi relevante para este trabalho realizar análises específicas

das amostras de óleos utilizadas aqui, mas bastou apenas utilizar uma composição padrão para cada espécie em questão.

Os ácidos graxos que compõem os óleos vegetais apresentam cadeias carbônicas, chamadas de radicais, unidas ao glicerol. Essas cadeias contêm um número par de átomos de carbono, o qual pode variar entre 4 e 24. Além disso, a partir de 12 carbonos essas cadeias começam a apresentar insaturações. A Tabela 6-1 apresenta os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais.

Tabela 6-1 - Listagem de Ácidos Graxos - Fonte: [7][32][28][38][39]

Nome:	**Carbonos:**	**Sat / Ins**	**Insaturações**
Butírico	4	saturada	
Capróico	6	saturada	
Caprilico	8	saturada	
Caprico	10	saturada	
Laurico	12	saturada	
Lauroleico	12	*insaturada*	1
Myristico	14	saturada	
Myristoleico	14	*insaturada*	1
Palmitico	16	saturada	
Palmitoleico	16	*insaturada*	1
Estearico	18	saturada	
Oleico	18	*insaturada*	1
Linoleico	18	*insaturada*	2
Linolenico	18	*insaturada*	3
Araquidico	20	saturada	
Eicosenoico	20	*insaturada*	1
Eicosapolienoico	20	*insaturada*	2 a 5
Behenico	22	saturada	
Erucico	22	*insaturada*	1
Lignocérico	24	saturada	
Tetracosenóico	24	*insaturada*	1
Tetracosapolienóico	24	*insaturada*	2 a 5

Durante a transesterificação, se for usada a rota metílica ocorre a agregação de mais um carbono, ou, se for usada a etílica, de mais dois carbonos. A fórmula empírica dos ésteres de ácidos graxos tem o formato $C_aH_{(2a-2n)}O_2$, sendo "*a"* o número de carbonos, e "*n" o* número de insaturações. Lembrando que para retornar ao ácido graxo de origem, basta retirar o número de carbonos acrescidos na transesterificação e checar na listagem de ácidos graxos.

Levando em conta as considerações acima apresentadas, será admitido que as amostras de biodiesel utilizadas neste trabalho apresentam as composições mássica mostradas na Tabela 6-2.

Tabela 6-2 - Composição de Biodiesel - Fonte: [7][32][28][38][39]

Ésteres Etílicos	**Carbonos:**	**Sat / Ins**	**Biocanola**	**Biosoja**	**Bioalgodão**
Myristico	16	saturada			1,46
Myristoleico	16	*insaturada*			
Palmítico	18	saturada	4,4	11,98	24,71
Palmitoleico	18	*insaturada*		0,2	1
Esteárico	20	saturada	2,3	4,42	3
Oléico	20	*insaturada*	69,4	25,67	26,05
Linoleico	20	*insaturada*	18	51,6	43,18
Linolenico	20	*insaturada*	5,9	6,13	0,6
		% Insaturados:	**93,3**	**83,6**	**70,83**
		% Saturados:	**6,7**	**16,4**	**29,17**

6.2 Viscosidade

Como abordado anteriormente, a viscosidade mede a resistência do fluido ao escoamento e é influenciada por algumas características intrínsecas a sua composição.

Os ácidos graxos que dão origem ao biodiesel apresentam diferenças em características como tamanho das cadeias carbônicas, grau de saturação e intensidade das forças inter-moleculares presentes neles. Referindo-se ao tamanho das cadeias, segue o seguinte parâmetro, quanto maior a cadeia maior será a viscosidade, pois tendo a cadeia comprimento de vários carbonos, a resistência ao deslocamento aumenta em função da maior probabilidade de contato entre as moléculas.

Cadeias ramificadas ainda criam maior dificuldade, pois ocupam um espaço maior e seu campo eletromagnético é disforme, impedindo um comportamento homogêneo na mistura e dificultando o cisalhamento entre as camadas de fluido, necessário para o escoamento.

Quanto à saturação deve ser mencionado que as ligações duplas ou triplas agem como pontos de imobilidade, restringindo o movimento de rotação e o dobramento da cadeia e, dessa maneira, criando um empecilho ao escoamento. Assim, quanto menor a saturação maior será a viscosidade [23].

Observando as Figuras 6-1 a 6-5, que representam as estruturas linoléica (A) e oléica (B), tanto para os seus trigliceridios quanto para os ésteres, percebemos o arranjo espacial simétrico para as estruturas saturadas e a ausência de simetria para as estruturas insaturadas. Essas figuras de representação molecular espacial foram elaboradas utilizando o software WebLab VierwerPro 3.12, bem como os seus parâmetros para cálculo de disposição espacial.

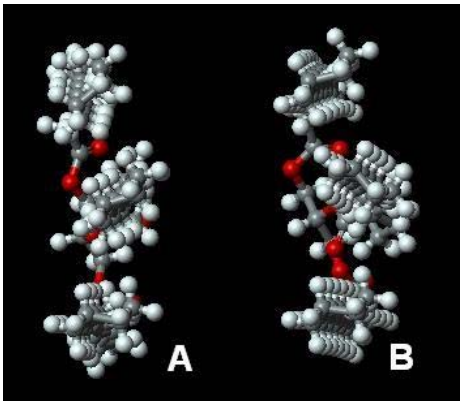


Figura 6-1 - Visão frontal da cadeia de trigliceridios

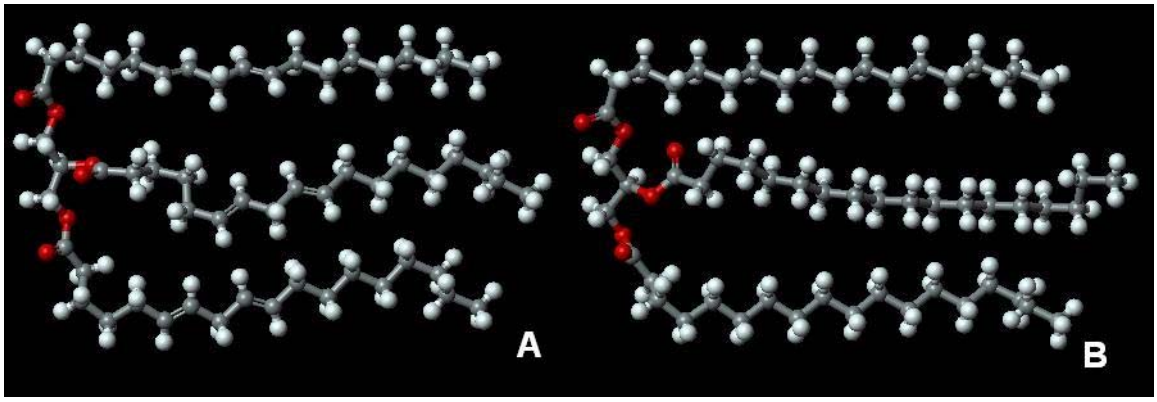


Figura 6-2 - Visão lateral da cadeia de trigliceridios

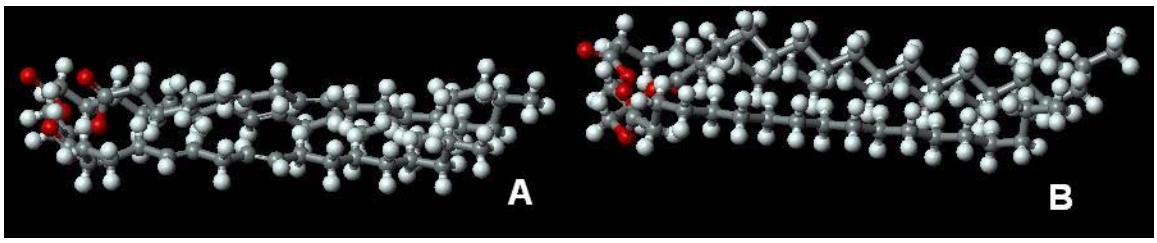


Figura 6-3 - Visão superior da cadeia de trigliceridios

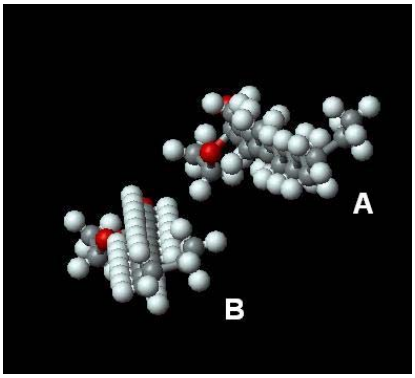


Figura 6-4 - Visão frontal da cadeia de ésteres

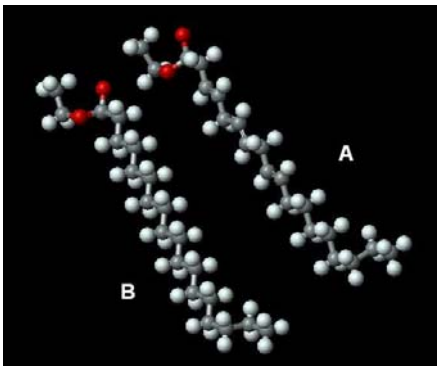


Figura 6-5 - Visão lateral da cadeia de ésteres

Os ácidos graxos transesterificados que formam o biodiesel são cadeias que possuem o grupo funcional orgânico éster. Este grupo funcional possui dois oxigênios e, ao longo da cadeia, átomos de carbono e hidrogênio. Com a presença de oxigênio e hidrogênio, cria-se a condição para a formação de uma ligação intermolecular denominada ponte de hidrogênio, com características de uma ligação intermolecular forte, que é capaz de um grande poder de atração, criando uma resistência maior ao escoamento e, consequentemente, aumentando a viscosidade, em relação a outra cadeia de mesmo tamanho sem a presença de oxigênios.

Sendo a viscosidade um importante parâmetro para o biodiesel, pois influencia a dinâmica do processo de injeção de combustível no motor, serão comparadas as viscosidades de amostras de biodiesel provenientes de diferentes fontes de matéria prima. Esta comparação visa verificar as hipóteses levantadas em relação à influência sobre a viscosidade do tamanho da cadeia, da presença de ramificações na cadeia e do grau de saturação.

As medições de viscosidade foram realizadas utilizando um reômetro HAAKE RS150, no Laboratório de Ciências Térmicas da PUCPR. As características dos ensaios, bem como a do equipamento seguem listadas a seguir:

Dispositivo de medida: Reômetro HAAKE RheoStress RS150
Driver version: 1.97a
Firmware version 1: 130
Firmware version 3: 132
Inércia: 2.3080e-05 kgm²
No. de série: 003-2157/198001807018
No. de série: 002-9599/100001128001
Coeficiente térmico de expansão: 1.100 µm/K
Cálculo dos dados à baixa rotação: [X]
Torque correction Osc: [X]
Dispositivo de termostatização: TC501 RS150 (Thermocontroller TC501)
Driver version: 1.34
Firmware version 1: 102

Sensor: C60/1° Ti
Fator A: 17680.000 Pa/Nm

Fator-M: 57.300 (1/s)/(rad/s)
Fenda: 0.052 mm
10.00 °C, ± 0.20 °C, t 120.00 s, CS, 0.00 Pa,
CR Temperature Ramp : lin, prev °C - 60.00 °C, t 1200.00 s, 3000.00 1/s, Curve with 150 points

A viscosidade foi avaliada em função da temperatura, partindo de 10ºC até 60º C. Essa rampa foi traçada em conformidade com a Norma ASTM D 445 – 96, destinada à medição de viscosidades cinemáticas de líquidos opacos e transparentes, com anexo para medições em curvas de temperaturas para óleos.

A Norma ASTM D 445 – 96 sugere medições de viscosidade nas seguintes temperaturas, -40, 20, 25, 40, 50 e 100ºC, para a composição da curva. Entretanto, os extremos da curva não se aplicam ao biodiesel, devido ao ponto da faixa de baixa temperatura apresentar-se inferior à temperatura possível de trabalho do mesmo, e a temperatura superior apresentar-se perto da temperatura de inicio de degradação térmica do biodiesel [34][25].

Este reômetro permite a medição da viscosidade dinâmica, que é apresentada em mPa.s, e através da seguinte equação podemos obter a viscosidade cinemática:

$$\eta = \nu \times \rho \times 10^{-3} \qquad (6.1)$$

η = Viscosidade dinamica, mPA.s
ν = Viscosidade cinemática, mm^2/s
ρ = Densidade kg/m^3, na referida temperatura.

Foram realizadas medições em amostras dos óleos que serviram de matéria prima para o biodiesel, no biodiesel de canola, soja e algodão, sendo que todas as amostras de biodiesel analisadas foram obtidas pela rota etílica.

Também foram realizadas medições de viscosidade em misturas de óleo diesel com biodiesel de soja e com biodiesel de canola. Nas Figuras 6-6: 6-10 estas misturas estão referenciadas usando a notação BXX, onde XX representa o percentual, em volume, de biodiesel na mistura.

As medições de viscosidade dos óleos *in natura*, do óleo diesel e das amostras de biodiesel e suas misturas com óleo diesel permitiram:

- Quantificar a diferença de viscosidade entre o óleo *in natura* e seu respectivo biodiesel;
- Comparar a viscosidade do óleo diesel com a das diferentes amostras biodiesel;
- Comparar o comportamento da viscosidade das misturas analisadas com a do biodiesel puro e a do óleo diesel puro.

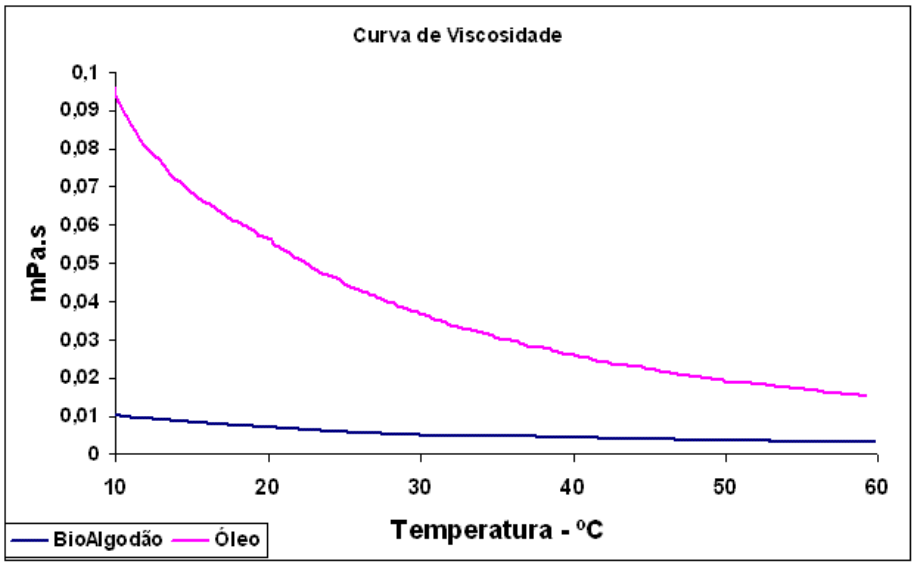


Figura 6-6 - Viscosidade do óleo de algodão e do biodiesel de algodão.

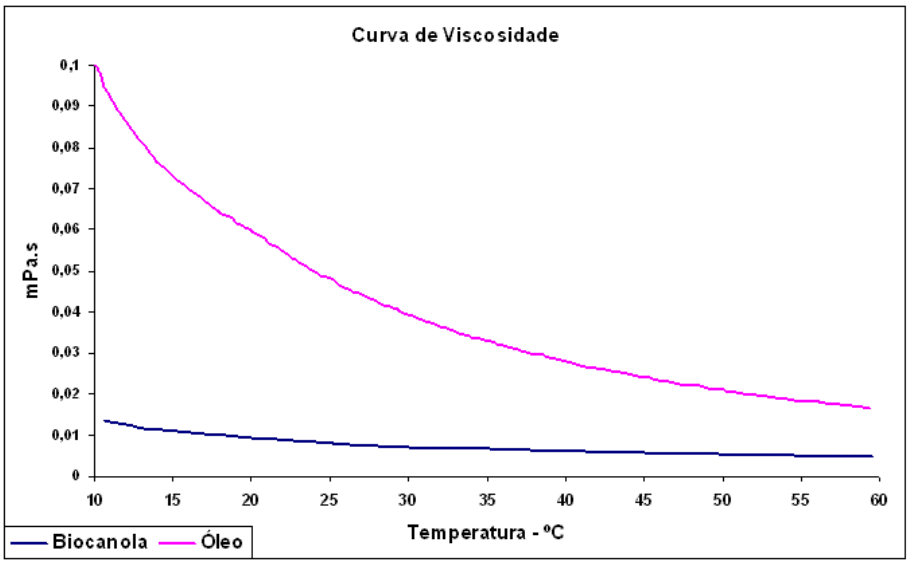


Figura 6-7 - Viscosidade do óleo de canola e do biodiesel de canola

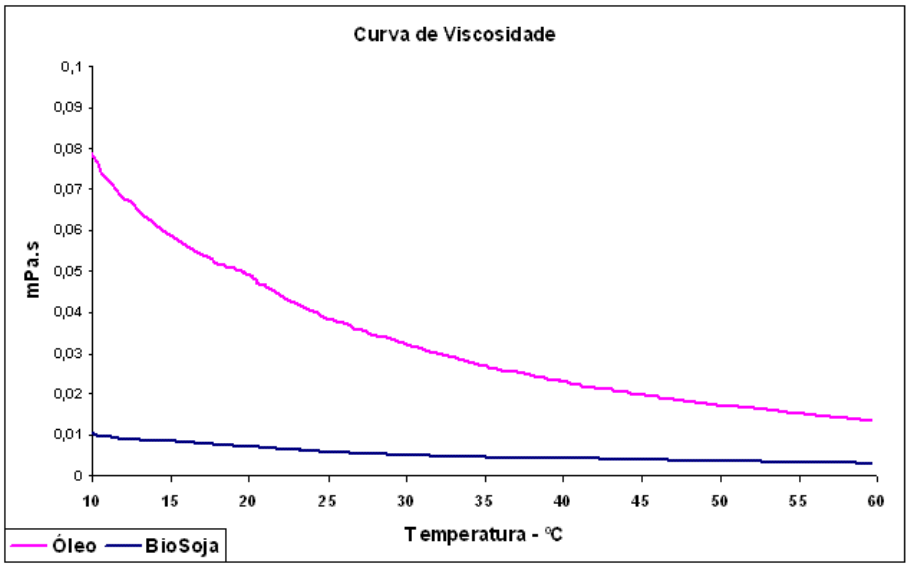


Figura 6-8 - Viscosidade do óleo de soja e do biodiesel de soja.

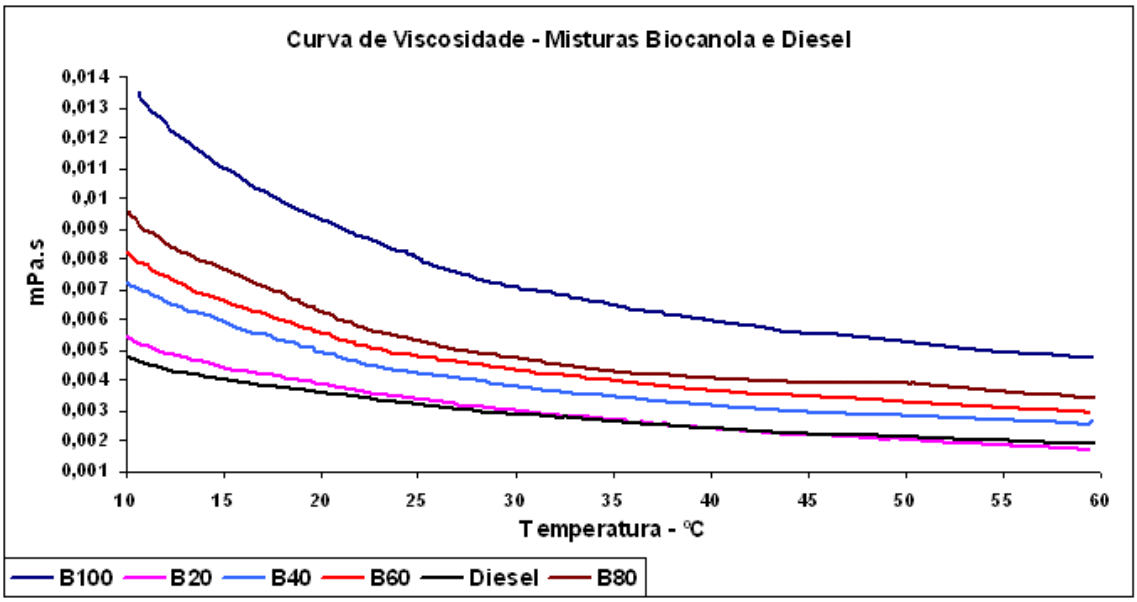


Figura 6-9 - Viscosidade das misturas de biodiesel de canola com óleo diesel.

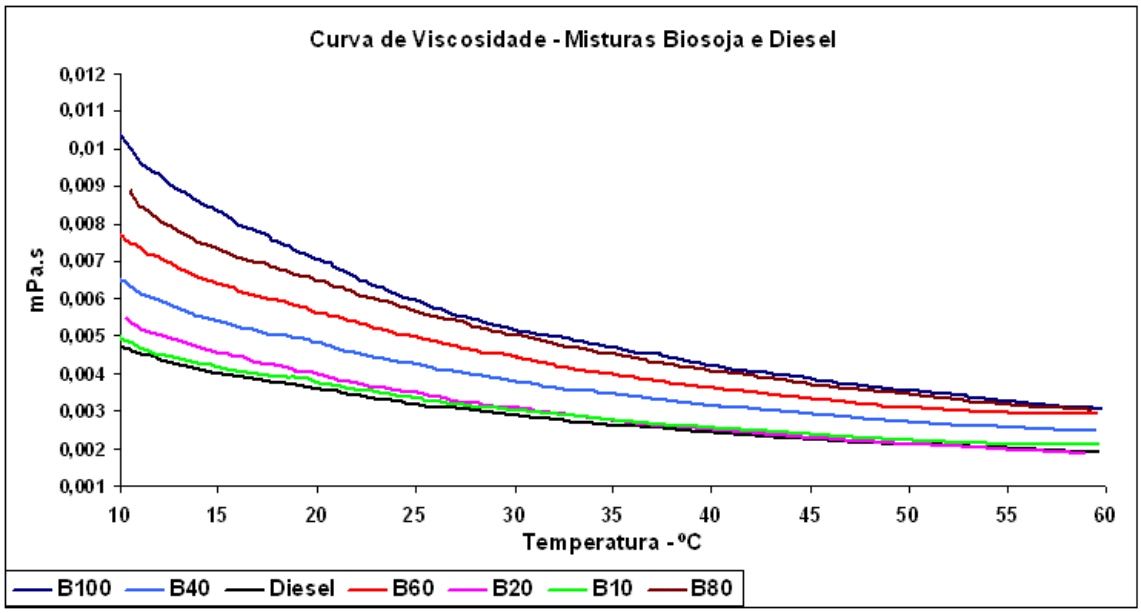


Figura 6-10 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja com óleo diesel.

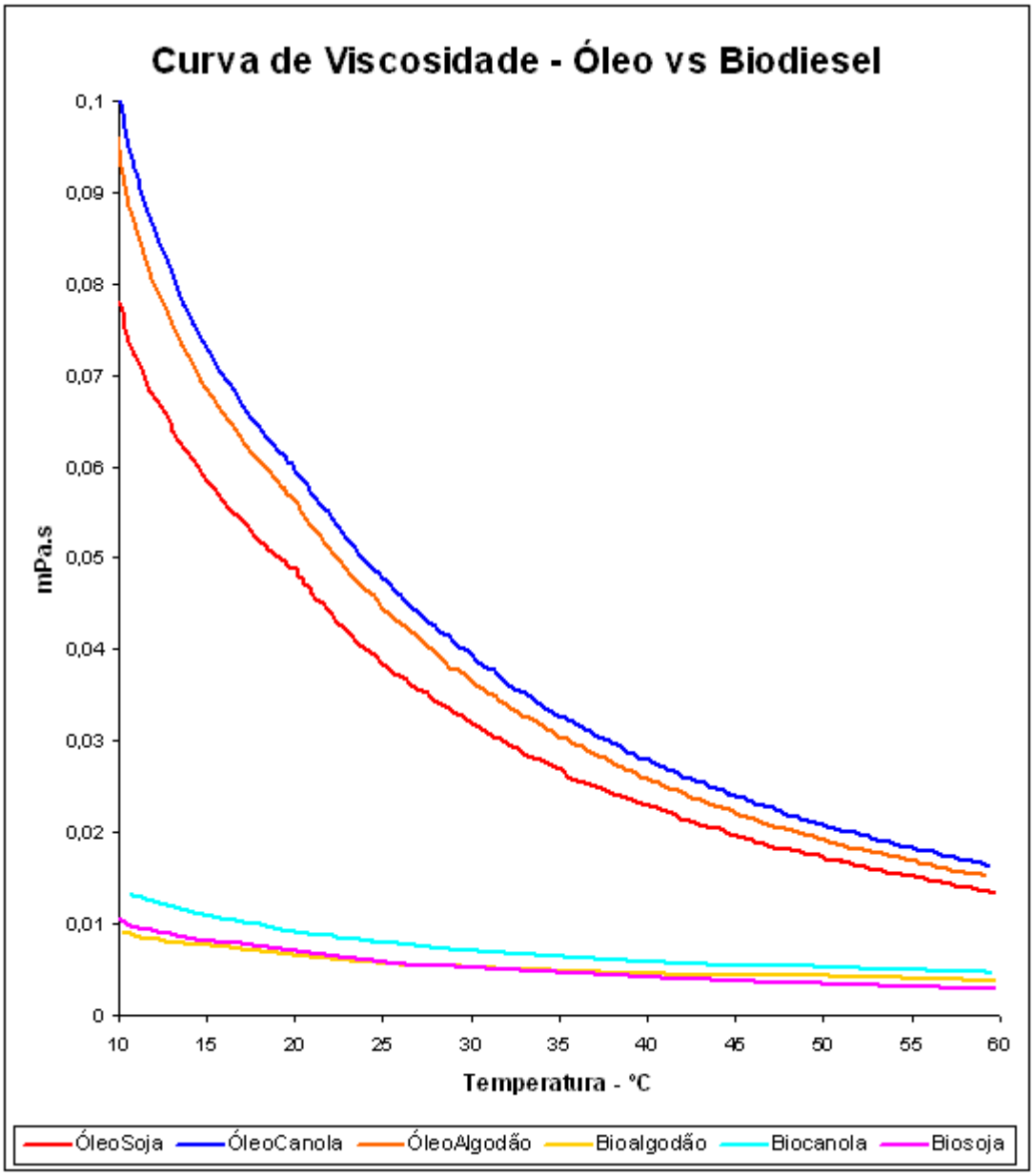


Figura 6-11 - Viscosidade das amostras de óleo e de biodiesel.

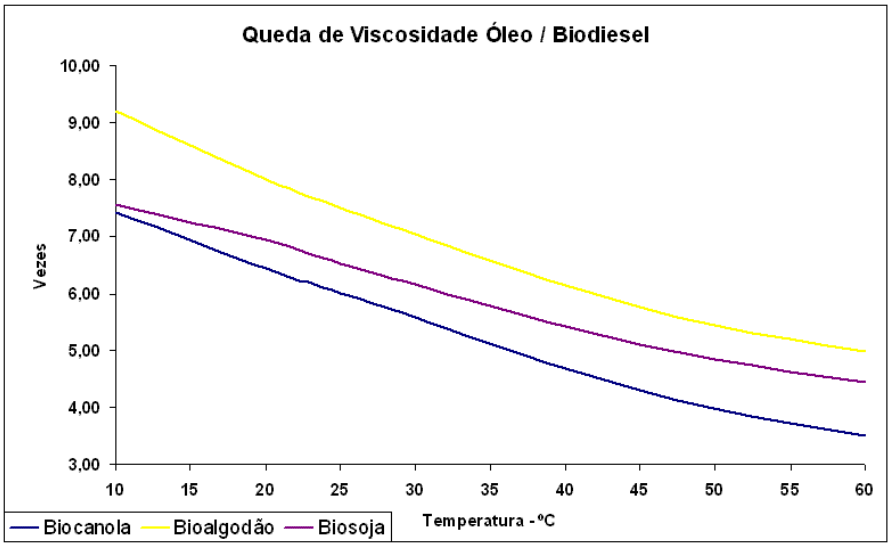


Figura 6-12 - Razão entre a viscosidade do óleo *in natura* e a do biodiesel correspondente.

Analisando as curvas de viscosidade apresentadas na Figura 6-12 percebe-se que com a transesterificação se obtém uma redução da viscosidade, sendo que na temperatura de 25ºC a viscosidade do biodiesel é entre 6 e 7,5 vezes menor que a do óleo *in natura*.

As curvas que mostram a razão entre a viscosidade do óleo *in natura* e a do biodiesel correspondente apresentam comportamento semelhante, com exceção do biodiesel de soja em baixa temperatura, que apresentou uma queda menos acentuada. Isto se deve a que o ponto de névoa desse biodiesel não se encontra próximo da temperatura com que o ensaio foi iniciado, em torno de 7ºC. Tanto o biodiesel de algodão como o de canola, quando resfriados até 10ºC apresentaram uma certa opacidade, que representa o inicio do ponto de nevoa, com a conseqüente passagem de alguns ésteres da forma líquida para a forma pastosa. O que não ocorreu com o biodiesel de soja.

Quanto às misturas de biodiesel e óleo diesel, percebe-se um comportamento previsível da viscosidade para as misturas de B40, B60 e B80.

Nas Figuras 6-9 e 6-10 pode ser observado um fato interessante no caso de duas misturas de B20, tanto para o biodiesel de soja, quanto para o biodiesel de canola. Essas misturas, em temperaturas superiores a 40ºC,

apresentam viscosidades abaixo da do óleo diesel puro. Esse comportamento não se observa nas misturas de B10, que voltam a apresentar um comportamento semelhante às outras misturas. O comportamento apresentado pelas misturas B20 deve ser analisado com maior aprofundamento, levando em conta as composições e as interações químicas em questão.

Chama-se a atenção para a curva de viscosidade do biodiesel de algodão, pois apresenta uma curvatura menor, ou seja, uma tendência à linearidade, conforme pode ser visto nas Figuras 6-11 e 6-6. Isso deve-se à menor presença de ésteres de ácidos graxos insaturados. Como já comentado, cadeias com insaturações possuem pontos de imobilidade, ou que não podem sofrer torções. Sendo assim, em menores temperaturas, quando as distâncias entre os átomos se apresentam menores, essa inflexão produz uma maior viscosidade.

Então, para que o biodiesel apresente influência reduzida da temperatura sobre a viscosidade, ele deve ser composto por cadeias menores e saturadas. Menores, pois a tendência a apresentar insaturações é diretamente proporcional ao número de carbonos da cadeia, principalmente para temperaturas abaixo dos 40º C, pois acima desta temperatura esse fenômeno já se torna irrelevante.

Os resultados das medições de viscosidade destas misturas foram utilizados neste trabalho para compor um modelo que permita predizer a viscosidade da mistura em função tanto do teor de biodiesel como da temperatura. Por simplicidade foi utilizado o modelo de Grunberg e Nissan [41].

6.3 Modelo Matemático

Os resultados das medições de viscosidade de misturas de biodiesel de soja e óleo diesel foram utilizados neste estudo para compor um modelo que permita predizer a viscosidade da mistura em função tanto do teor de biodiesel como da temperatura. Por simplicidade foi utilizado o modelo de Grunberg e Nissan [41], entretanto, deve-se levar em consideração que este modelo foi

inicialmente proposto para misturas binárias e que no caso sob análise tanto o biodiesel como o óleo diesel já são misturas multicomponentes. O modelo de Grunberg e Nissan é composto pelas equações (6.2),(6.3) e (6.4), que proporcionam a estimativa da viscosidade para 25ºC. Para temperaturas diferentes, faz-se necessária uma correção, o que é feito pela Equação (6.5).

$$\ln \eta_m = \sum_i x_i \ln \eta_i + \sum_{i \neq j} \sum x_i x_j G_{ij} \tag{6.2}$$

$$G_{ij} = \sum \Delta_i - \sum \Delta_j + W \tag{6.3}$$

$$W = \frac{(0{,}3161)(N_i - N_j)^2}{N_i - N_j} - (0{,}1188) \cdot (N_i - N_j) \tag{6.4}$$

$$G_{ij}(T) = 1 - [1 - G_{ij}(298K)] \cdot \frac{(573 - T)}{275} \tag{6.5}$$

η_m = viscosidade resultante da mistura.

η_i = viscosidade da substância.

x = fração molar .

W = parâmetro de ponderação quanto ao número de carbonos entre as cadeias.

G = contribuição dos grupos e radicais de cada composto.

N = quantidade de carbonos em cada um dos compostos.

i e ***j*** = indicação entre os compostos

T = temperatura em Kelvins

Por ter um maior número de átomos de carbono na sua fórmula empírica, o biodiesel foi adotado como o termo i no modelo de Grunberg e Nissan, enquanto que o óleo diesel foi considerado o termo j. Na Tabela 6.3 são mostrados os valores de densidade e peso molecular aparente tanto para o biodiesel como para o óleo diesel, bem como os números de átomos de carbono, de hidrogênio e de oxigênio na molécula média desses compostos. Ao avaliar a viscosidade pelo modelo de Grunberg e Nissan foram utilizados os valores reportados na Tabela 6.3. Fazendo Ni = 19 e Nj = 11, pela Equação (6.4) obteve-se W = 1,58. O parâmetro Gij foi avaliado pela Equação (6.3), levando-se em conta a contribuição das terminações metóxi, e dos grupos de ácido carboxílico e álcool alifático, para o caso do biodiesel. Já para o óleo diesel, as contribuições levadas em conta foram as das terminações metóxi e do grupo =CH2, resultando

$$\sum \Delta i = 4*(-0,1) + 1*(- 0,411 + 0,06074*19) + 1*(-0,443) = - 0,1$$

$$\sum \Delta j = 2*(-0,1) + 9*0,096 = 0,664$$

É importante registrar que no caso do biodiesel, a inclusão das contribuições de terminações metóxi bem como dos grupos ácido carboxílico e álcool alifático, decorre do fato que o modelo de Grunberg e Nissan não inclui nenhuma referência para o grupo funcional éster, que seria o mais característico para o biodiesel. Entretanto, partindo do princípio que os ésteres resultam da união do grupo funcional ácido carboxílico com o grupo funcional álcool, considerou-se conveniente levar em conta a participação desses grupos funcionais separadamente, atribuindo assim o valor 4 às terminações metóxi. Tal procedimento permitiu obter a melhor aproximação entre os valores experimentais e os estimados.

Tabela 6-3 - Parâmetros para o cálculo do parâmetro G no modelo de Grunberg e Nissan [41].

						Valores atribuídos no modelo aos grupos funcionais para avaliação de G (Tabela 12.9 de REID, 1987)			
						-0,1	0,096	-0,411+0,06074*N_c	-0,443
Combustível	Peso Molec.	Nº de átomos por molécula			ρ	Nº de grupos funcionais por molécula			
	g/mol	**C**	**H**	**O**	g/ml	-CH3	>CH2	-COOH	-OH
Biosoja	305,3	19,7	36,5	2	0,87	2 + 2	-	N_c = 19	1
Diesel	148,3	10,8	18,7	-	0,85	2	9	-	-
						N_c = Nº de átomos de carbonos por molécula			

As Figuras 6-13, 6-14 e 6-15 apresentam curvas de viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel, para as temperaturas de 25ºC, 40ºC e 60ºC, respectivamente. Cada uma dessas figuras contém quatro curvas, sendo uma correspondente aos resultados obtidos com o modelo de Grunberg e Nissan, outra corresponde aos valores determinados experimentalmente, a terceira corresponde a uma ponderação entre as viscosidades dos componentes que utiliza as frações molares como fator de ponderação e por fim a quarta curva corresponde a estimativa por ponderação volumétrica das misturas.

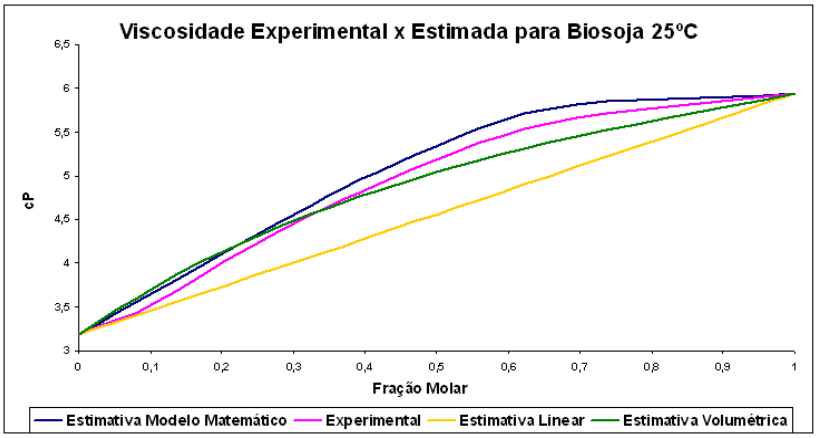


Figura 6-13 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 25ºC.

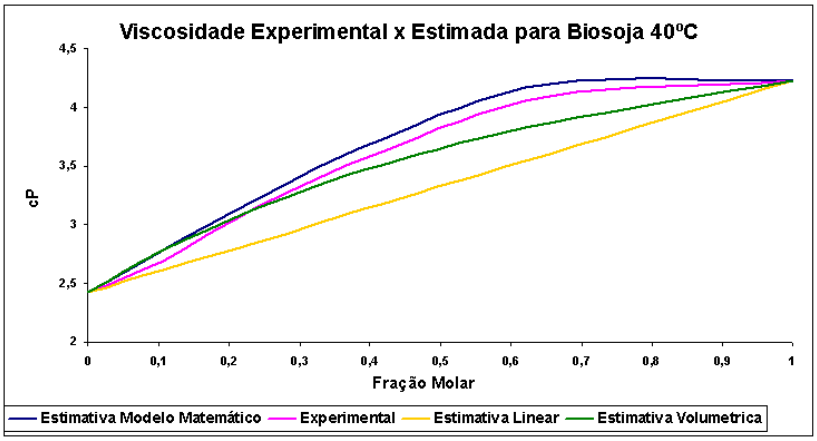


Figura 6-14 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 40ºC.

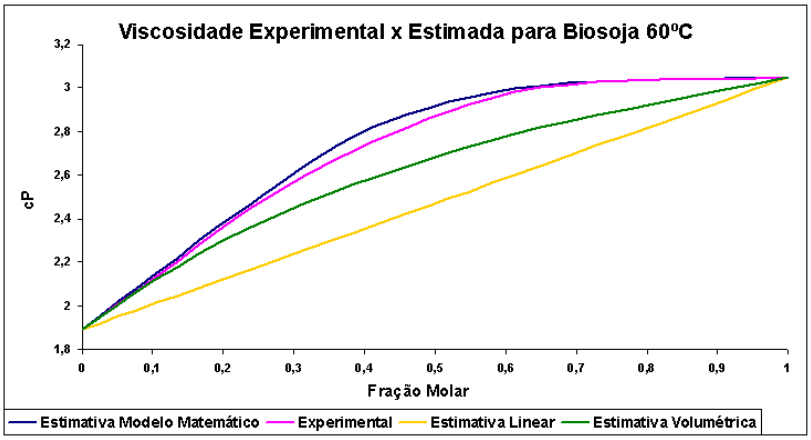


Figura 6-15 - Viscosidade das misturas de biodiesel de soja e óleo diesel a 60ºC.

Percebe-se que o modelo de Grunberg e Nissan fornece bons resultados em todas as temperaturas pesquisadas, sendo que as diferenças em relação aos dados experimentais, e os estimados por cada modelo estão apresentados na Tabela 6.4, cujos valores apontam para uma maior precisão para os valores na estimativa do modelo proposto.

Tabela 6-4 - Tabela de Análise dos Modelos de Estimativa

Modelos de Estimativa						
	Média de Erro em %			Máximo de Erro em %		
Condições	Proposto	Linear	Volumétrico	Proposto	Linear	Volumétrico

25ºC	2,9%	8,2%	3,1%	3,6%	11,5%	5,1%
40ºC	2,7%	9,2%	3,2%	3,2%	12,3%	5,7%
60ºC	1,1%	10,7%	4,0%	2,4%	14,0%	6,1%

6.4 Número de Cetano

O número de cetano permite avaliar as qualidades de ignição do óleo diesel. Para determiná-lo utiliza-se o composto hidrocarboneto denominado de cetano, ou o n-hexadecano ($C_{16}H_{34}$), utilizando a nomenclatura oficial. Para padronizar a escala a ser utilizada, a esse composto é atribuído o valor 100, como referencial de ignição de alta qualidade, enquanto que ao composto isocetano (heptametilnonano na nomenclatura oficial) atribui-se o valor de 15 para representar uma ignição de baixa qualidade.

O valor do número de cetano é obtido determinando-se inicialmente uma mistura desses dois hidrocarbonetos que apresente características de ignição semelhantes à do combustível sob avaliação. Em seguida, calcula-se o número de cetano a partir dos percentuais volumétricos de ambos os compostos [30], pela seguinte expressão:

$$CN = \%v \text{ n-hexadecano} + 0{,}15 \times \%v \text{ de Heptametilnonano} \qquad (6.6)$$

CN = Numero de Cetano

%v = porcentagem volumétrica

Deve ser mencionado que para avaliar as características de ignição tanto do combustível sob análise como da mistura dos hidrocarbonetos padrão, mede-se o tempo de atraso da ignição em um motor especifico, cujas características são descritas na norma ASTM D613.

Devido à dificuldade em realizar esta medição, principalmente por necessitar de um motor específico, foram criadas algumas outras escalas que servem apenas como referência para caracterizar a facilidade de ignição de um combustível. Está como exemplo o índice de cetano, que leva a consideração a temperatura de destilação de 50% da amostra de combustível e é utilizada principalmente por refinarias e distribuidores de combustíveis como um controle referencial [2][3].

Levando em conta que este motor não é de fácil acesso e que a utilização de valores de número de cetano segue a intenção de caracterizar o tempo de atraso da ignição do combustível após a sua injeção na câmara de combustão, a discussão será conduzida em termos deste atraso. Vale lembrar que o número de cetano é inversamente proporcional ao atraso da ignição e que em cada motor as condições de ignição do combustível são, de fato, diferentes daquelas encontradas no motor padrão [37][40].

Diversos fatores influenciam o atraso da ignição do combustível em questão, sendo os principais a pressão, a temperatura (quanto maiores eles são, menor será o tempo de atraso da ignição). Além desses parâmetros, o tamanho das gotas de combustível, a taxa e a velocidade da injeção embora também tenham influência no processo, o fazem em menor grau [30].

A geometria da câmara de combustão influencia tanto a dispersão do jato de combustível como a sua mistura com os gases que se encontram no cilindro. Isto, por sua vez, influencia o atraso da ignição, pois quanto mais rapidamente ocorre o contato combustível/oxigênio mais rapidamente surgirá a ignição. Devido à influência dessas características, o atraso de ignição observado em um determinado motor ou até mesmo no motor padrão, não será o mesmo observado em outro motor, ainda que o combustível permaneça o mesmo. Por este motivo, foi criado um procedimento para analisar as características de ignição dos combustíveis testados neste trabalho, o qual é apresentado a seguir.

São apresentados os números de cetano para alguns dos ésteres que se fazem presentes em biodiesel, conforme na Tabela 6-5.

Tabela 6-5 - Número de cetano para ésteres - Fonte[7]

Ésteres de Ácido Graxo:	Carbonos para Ácido Graxo:	Sat / Ins	Insaturações	Nº Cetano Ésteres Metílicos	Nº Cetano Ésteres Etílicos
Caprilico	8	saturada		33,6	
Caprico	10	saturada		47,9	51,2
Láurico	12	saturada		60,8	
Myristico	14	saturada		66,2	66,9
Palmítico	16	saturada		74,3	
Esteárico	18	saturada		75,6	76,8
Oléico	18	*insaturada*	1	55	53,9
Linoleico	18	*insaturada*	2	42,2	37,1
Linolenico	18	*insaturada*	3	22,7	26,7

Percebe-se que a diferença entre ésteres metílicos e etílicos quanto ao número de cetano não se apresenta tão acentuada. Além disso, a tendência ao aumento do número de cetano ou, o que é o mesmo, à diminuição do atraso da ignição, se processa no sentido do aumento da cadeia em relação a compostos saturados. Mas quanto ao número de insaturações, quanto maior a insaturação menor o número de cetano, ou seja quanto mais insaturações, maior o atraso da ignição. Este comportamento condiz com o fato de que compostos com muitas insaturações proporcionam a produção de goma na combustão, prejudicando a funcionalidade dos motores [21]. Isto ocorre porque com a demora da ignição, os jatos de combustível atingem as paredes quentes da câmara, recebendo calor sem estar em contato com o oxigênio, o que leva à polimerização.

Ressalta-se que a presença de cadeias menores é preferível à presença de insaturações, pois a redução do número de cetano é mais intensa com a presença de insaturações.

Uma estimativa dos valores do número de cetano em função da composição das amostras utilizando a ponderação entre os valores das tabelas 6-3 e 6-2 de biodiesel seria: 48,7 para o biodiesel de soja, 50,7 para o de algodão e 50,4 para o de canola. Já o número de cetano do óleo diesel é de 45 segundo a norma ASTM D-613 [19].

6.5 Medições e Aquisições de Dados Experimentais ao Desempenho Funcional

As amostras de biodiesel foram submetidas a ensaios dinamométricos com o objetivo de se avaliar o desempenho do motor. Para isto, utilizou-se um motor diesel MWM 6.07T GMT400, de quatro tempos (n° de série 607010885), instalado no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da PUCPR. Este motor, pertence à série SPRINT e dispõe de seis cilindros em linha, injeção direta de combustível, turbo-alimentação, 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.

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 de 5 furos (modelo n° 0 432 193 691).

Para realizar os ensaios, esse motor foi acoplado a um dinamômetro da marca ZOLLNER, modelo ALFA 160, n° de série 5062. Esse 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 por um servo-controlador [8].

Para a obtenção dos dados necessários para a análise de desempenho, foram instalados no motor diversos sensores de pressão e de temperatura. Adicionalmente, foram utilizados um transdutor de pressão no interior da câmara de combustão, um transdutor de pressão na linha de combustível entre a bomba injetora e o bico injetor, e um marcador angular para determinar a posição do eixo virabrequim (encoder modelo AVL 364)

Os dados foram obtidos e tratados pelo sistema Indimeter 617 da AVL, que fornece uma tabela com medições das pressões na câmara de combustão e na linha de combustível a cada 0,5 graus de giro do virabrequim.

Ainda para a analise do desempenho e do processo de combustão, foram coletados os consumos de combustível e de ar. A medição do consumo de combustível foi realizada com ajuda de um medidor gravimétrico AVL 733 S e a medição de consumo de ar foi feita com um medidor volumétrico de lóbulos Aerzen modelo ZB11.4C

As Figuras 6-16 à 6-19 mostram os instrumentos de medição utilizados nos ensaios do motor.

Figura 6-16 – Bancada de ensaios do motor

Figura 6-17 - Sensor piezoelétrico de pressão na câmara de combustão

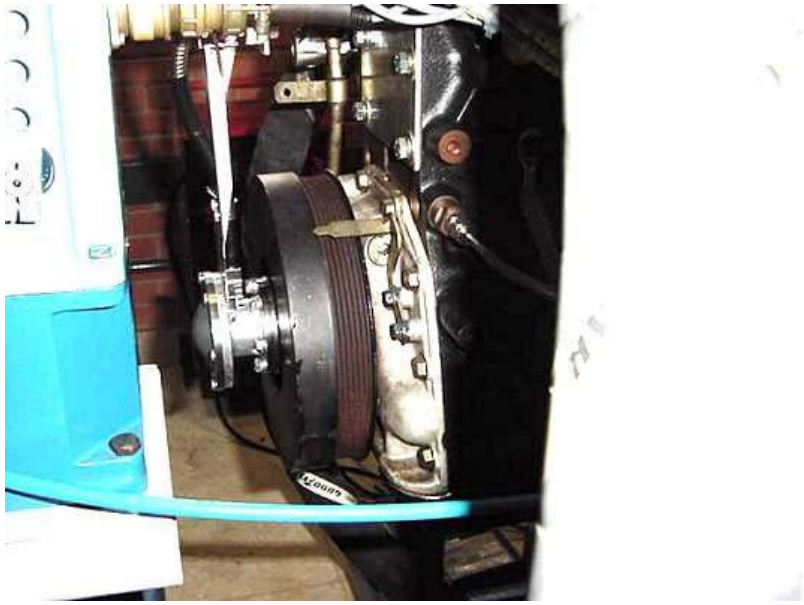


Figura 6-18 - Sensor de posição do virabrequim

Figura 6-19 - Balança para medição de consumo de combustível

A pressão no cilindro do motor, obtida experimentalmente foi submetida a uma derivação numérica e a curva resultante foi ajustada por splines cúbicas. Os dados de pressão no cilindro do motor, pressão na linha de combustível e

derivada da pressão no cilindro foram levantados para o óleo diesel comercial e para as misturas B10 (90% de óleo diesel e 10% de biodiesel, pelo volume) contendo biodiesel de canola, de algodão e de soja.

Esses dados foram separados em duas seqüências, cada uma delas correspondendo a diferentes níveis de pressão no turboalimentador. Assim, as curvas correspondentes às misturas B10 de cada série devem ser comparadas com uma curva de óleo diesel puro obtida nas mesmas condições que as das misturas.

Para a determinação do tempo de atraso da ignição seguiu-se o seguinte procedimento: a partir dos dados experimentais de velocidade de rotação do virabrequim, em rpm, foi calculado o tempo, em segundos, necessário para que o virabrequim realize um deslocamento angular de 0,5 graus, que é o intervalo entre duas medições seguidas de pressão na câmara.

Em seguida, através da análise tanto da curva da derivada da pressão na câmara de combustão como da curva de pressão na linha de combustível, foram identificados os instantes de início da injeção e de início da combustão. Depois, calculando-se a diferença entre esses instantes foi avaliado o atraso da ignição usando a seguinte expressão:

$$D = \frac{1}{(rpm) \times \frac{1\,\text{min}}{60 seg}} \times \frac{1}{360^{\circ} \times 2} \times \Delta A \qquad (6.7)$$

ΔA = Delta entre a injeção e o inicio da combustão em unidades de 0,5 graus.

D = Atraso na ignição em segundos.

As Figuras 6-20, 6-21 e 6-22 a seguir, servem como exemplo para ilustrar o procedimento descrito e correspondem ao caso do ensaio da mistura B10 contendo biodiesel de canola, sendo a velocidade de rotação do virabrequim de 3600 rpm.

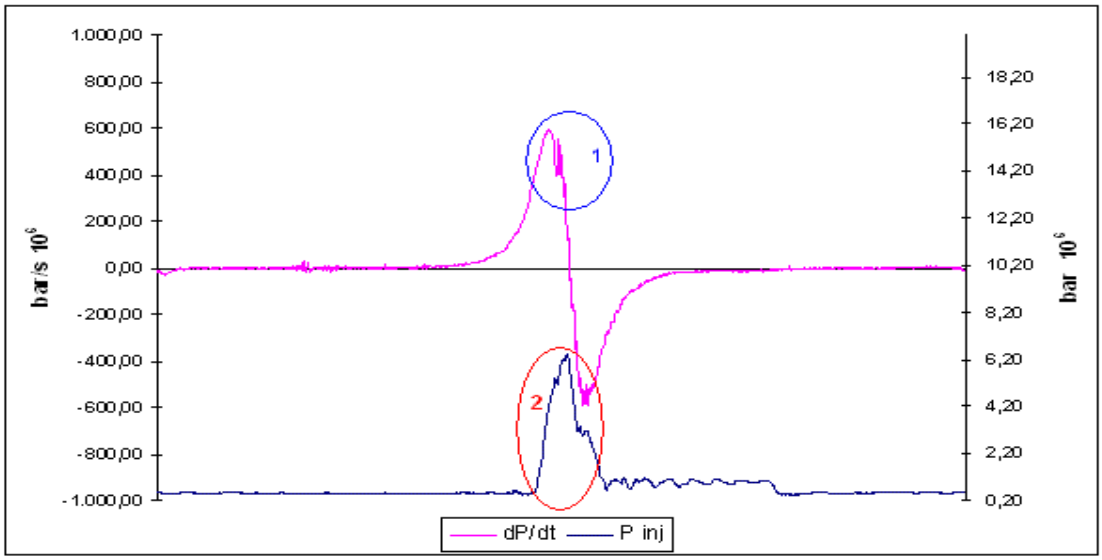


Figura 6-20 - Curva de dados para biodiesel canola a 3600 rpm

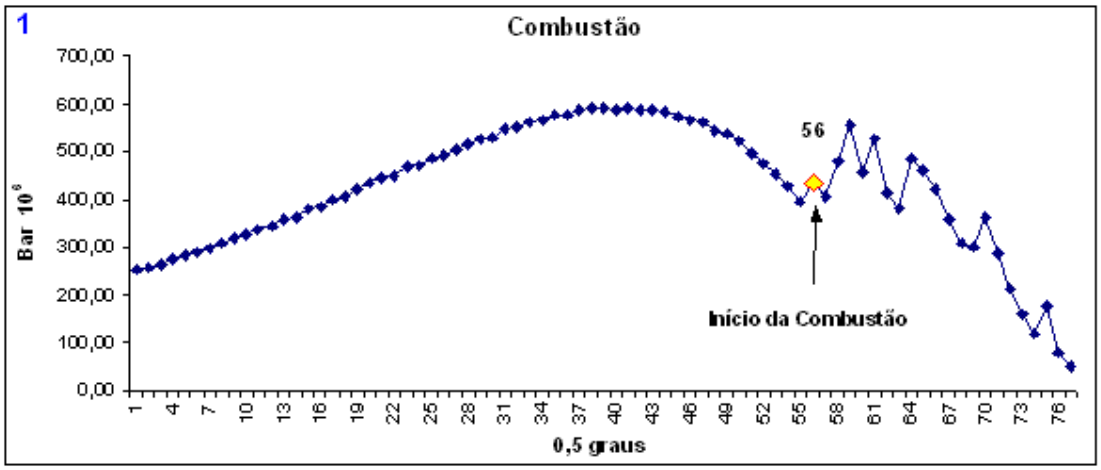


Figura 6-21 - Curva para identificação do início da combustão

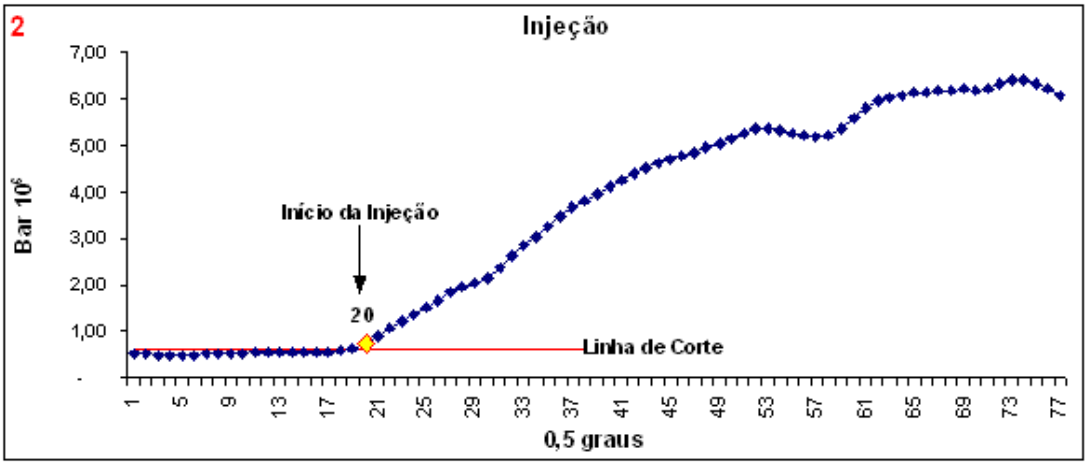


Figura 6-22 - Curva para identificação do início da injeção

Neste caso, o cálculo do atraso da ignição utiliza os seguintes valores:

ΔA = *Inicio combustão (56) – Início Injeção (20) = 36*

D = 0,000833... seg

Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 6-23 e 6-24.

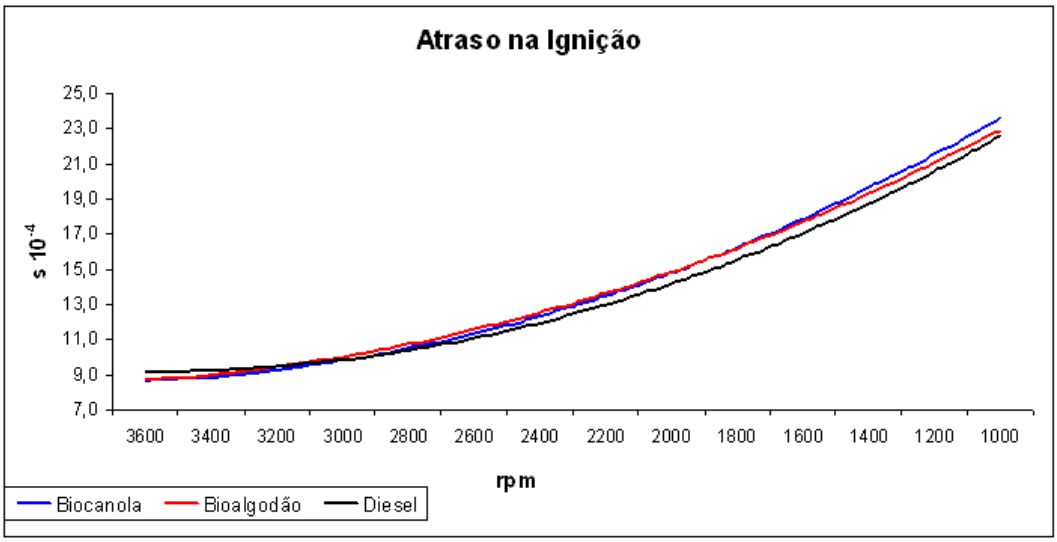


Figura 6-23 - Atraso na ignição para mistura B10 de algodão e canola

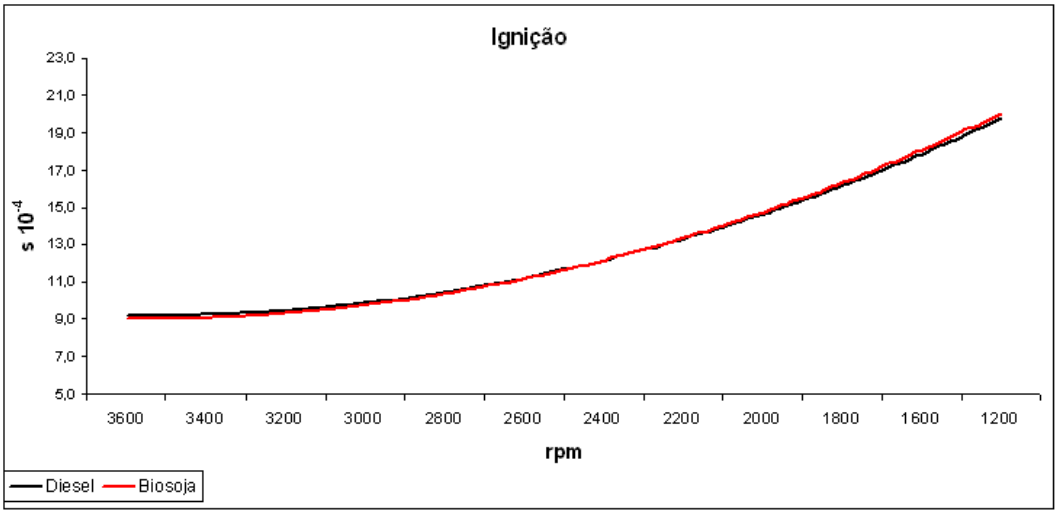


Figura 6-24 - Atraso na ignição para mistura B10 de soja

Apesar de que a literatura reporta que o biodiesel possui um número de cetano maior que o do óleo diesel, o que se revelaria através de um atraso de ignição menor, deve-se lembrar que se trata de uma mistura B10, o que minimiza este efeito.

Mesmo assim, comparando as curvas correspondentes ao óleo diesel e ao biodiesel de soja observa-se uma leve tendência a ocorrer um atraso na ignição menor para o diesel. Entre o biodiesel de canola e o de algodão, ambos apresentaram um comportamento muito parecido, mas na maioria das rotações o atraso de ignição não foi menor que o do óleo diesel, o que seria esperado, pois os dados da literatura apontam um número de cetano maior para o biodiesel. Esse resultado pode ser explicado pelo aumento da viscosidade do combustível, o que ocorre quando se adiciona biodiesel, afetando a atomização do combustível durante a sua injeção na câmara de combustão. De fato, com as gotas maiores resultantes de uma atomização deficiente, aumentaria o tempo para os processos físicos de evaporação e mistura com o ar que antecedem ao início da reação de combustão.

Além de analisar o comportamento do atraso da ignição, foi avaliada também a eficiência efetiva do motor. Para isto foi necessário estimar os poderes caloríficos superior e inferior (PCS e PCI, respectivamente) tanto para o biodiesel como para o óleo diesel, o que foi feito através da correlação de Lloyd [42][43].

Esta correlação requer a análise elementar mássica dos combustíveis, a qual foi determinada a partir da composição em ésteres. As Tabelas 6-6 e 6-7 detalham a composição elementar dos combustíveis, que permitiram obter os seguintes valores de PCI para as misturas B10 de biodiesel de canola (42,5 MJ/kg), de algodão (42,4 MJ/kg), de soja (42,4 MJ/kg) e para o óleo diesel (43 MJ/kg).

Tabela 6-6 - Quantidade de elementos na fórmula média do combustível

	g/mol	Carbonos	Hidrogênios	Oxigênios
Biocanola	308,5	19,912	37,36	2
Bioalgodão	299,37	19,247	36,32	2
Biosoja	305,34	19,72	36,496	2
Diesel	148,3	10,8	18,7	0

Tabela 6-7 - Quantidade de elementos por kg de combustível

	Mol/kg	Carbonos/kg	Hidrogênios/kg	Oxigênios/kg
Biocanola	3,2	64,5	121,1	6,5
Bioalgodão	3,3	64,3	121,0	6,7
Biosoja	3,3	64,6	119,5	6,6
Diesel	6,7	72,8	126	0

Utilizando as Equações 6.8 e 6.9, bem como os dados de consumo de combustível, em kg/h, e potência, em kW, obtidos através dos ensaios para diversas rotações e para as misturas testadas, calculou-se a eficiência efetiva do motor.

$$\eta = \frac{\overset{o}{W}}{\overset{o}{Q}e} \tag{6.8}$$

$$\overset{o}{Q}e = \overset{o}{m}c^{x} PCI \tag{6.9}$$

Onde:

W **=** potência do motor, em kW

m_c = consumo de combustível do motor, em kg/s

Os resultados do cálculo da eficiência do motor são mostrados nas Figuras 6-25 e 6-26.

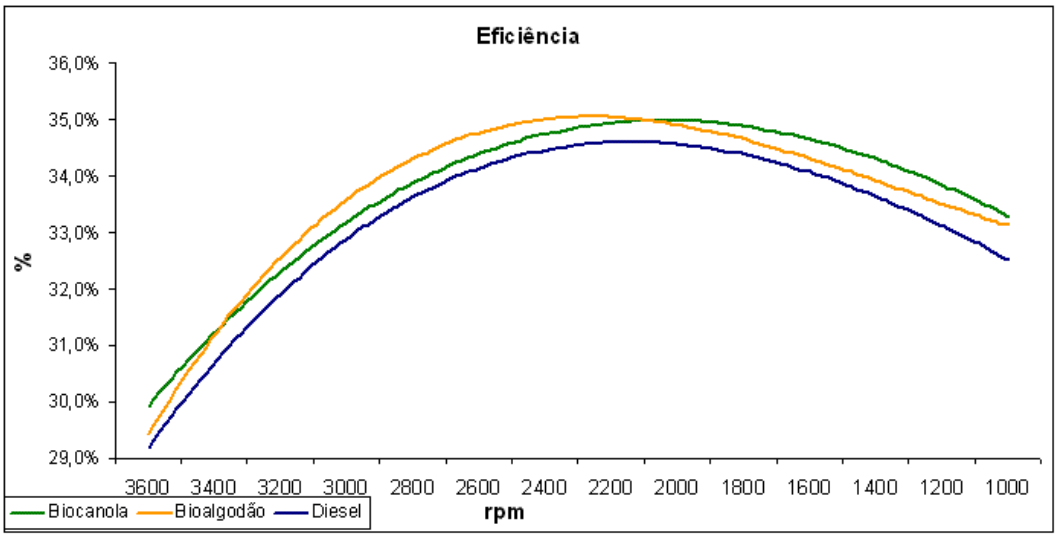


Figura 6-25 - Eficiência do motor ao funcionar com óleo diesel e com misturas B10 de algodão e canola.

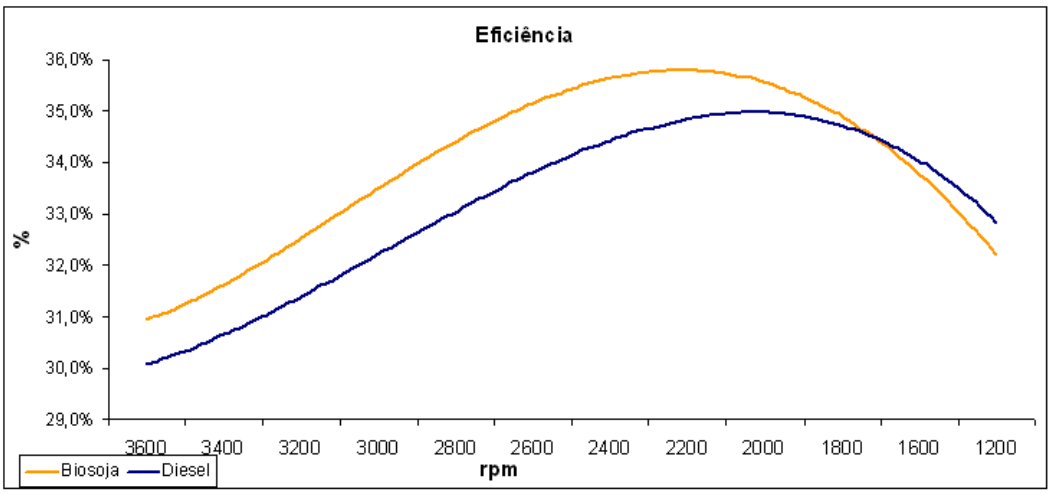


Figura 6-26 - Eficiência do motor ao funcionar com óleo diesel e com mistura B10 de óleo de soja

Em qualquer uma das condições testadas, o biodiesel apresentou uma maior eficiência energética. Isto se deve, principalmente, à sua composição e a relação de oxigênio presente intrinsecamente na sua fórmula. A presença de dois oxigênios em cada éster que compõe o biodiesel, evita uma oxidação para CO_2 em cada cadeia, poupando entalpia de ligação, a qual faz a diferença no produto final em termos práticos e energéticos.

Dos valores apresentados nas Tabelas 6-4 e 6-5 pode-se perceber que por kg de combustível, o biosoja, além de apresentar quase o mesmo número de átomos de carbonos por kg para serem oxidados na combustão, e também um menor número de hidrogênios comparado ao outros biodieseis e até mesmo ao óleo diesel.

Isso favorece a entalpia de reação, permitindo que a energia liberada na combustão seja maior. Por esse motivo o biodiesel de soja, apresenta uma eficiência maior que a do óleo diesel e, também, maior que a das outras misturas que contêm biodiesel de canola e algodão.

Pautado nessas informações e dados coletados, realizando uma estimativa energética das amostras de biodiesel, podemos perceber que o biodiesel que ofereceu um melhor comportamento e eficiência energética foi o biodiesel de soja, podendo isto já ser previsto à partir de sua composição.

Capítulo 7

Conclusões

Nos últimos anos, boa parte da discussão em torno do biodiesel vem sendo realizada sob a perspectiva de defender a adoção desta ou daquela cultura oleaginosa como fonte de matéria prima para o biodiesel. Entretanto, analisando os dados obtidos e as informações que o estudo proporcionou, percebe-se que, com a pré-análise da composição da matéria prima que originará o biodiesel, é perfeitamente possível predizer as características do biodiesel a ser produzido. Isto, evidentemente, considerando que a reação de transesterificação possa ser realizada com alta eficiência de conversão e que a purificação posterior também seja adequada para garantir que não restaram contaminantes.

Assim, é possível procurar fontes de ácidos graxos ou até mesmo misturas de óleos graxos, pautando-se nas características desejadas para o combustível que será produzido. Isto possibilita que o foco do desenvolvimento do biodiesel como combustível automotivo seja colocado na definição das suas características, pensando nas matérias primas apenas como agentes que irão conferir ao produto algumas dessas características desejadas, sem excluir a priori o uso da oleaginosa. O conhecimento das características de um óleo proveniente de uma determinada matéria prima possibilita que ele seja tratado como um aditivo para outro que possa ser considerado como principal, em função da sua maior facilidade de obtenção ou da regionalização da cultura.

Considerando os resultados apresentados no Capítulo 6, podem ser apontadas as seguintes conclusões:

1.-Para obter um biodiesel com baixa viscosidade, o óleo para matéria prima deve conter preferencialmente cadeias curtas e saturadas de ácidos graxos, buscando evitar a presença de ésteres pertencentes aos radicais oléico, linoléico e linolênico, e ao mesmo tempo, visando cadeias com número de carbonos inferiores a 16, pois a tendência de apresentar insaturações nelas é menor.

2.-Para um comportamento da viscosidade com maior tendência linear em função da temperatura, deve-se priorizar uma composição de cadeias curtas com menos de 16 carbonos. O biodiesel de algodão apresenta uma composição que favorece esta característica em comparação às outras amostras de biodiesel, daí a sua viscosidade apresentar-se mais linear que as demais.

3.-Para obter um biodiesel com maior número de cetano, procura-se no óleo cadeias maiores e saturadas. Entretanto, a presença de cadeias menores é preferível à presença de insaturações, devido a que a redução do número de cetano é mais intensa com a presença de insaturações.

4.-A correlação de Grunberg e Nissan permite estimar com boa precisão a viscosidade de misturas de óleo diesel e biodiesel quando se leva em conta nesta correlação as contribuições do ácido carboxílico e do álcool alifático que formam os ésteres. A boa precisão deste modelo é observada tanto para resultados a 25ºC como para temperaturas maiores, nas quais o cálculo da viscosidade é feito corrigindo-se o valor correspondente a 25 ºC. O modelo de Grunberg e Nissan apresenta precisão consideravelmente maior que a que pode ser obtida com uma interpolação linear das viscosidades dos componentes, baseada apenas nas frações molares, ou ainda considerando a proporção volumétrica das misturas. O modelo matemático apresentado é apropriado para estimar a viscosidade da mistura em função da temperatura, no caso em que

não se possa dispor de equipamentos para medição da viscosidade, desde que as viscosidades dos componentes sejam conhecidas.

5.-Observou-se que o motor utilizado apresentou maior eficiência efetiva ao funcionar com o biodiesel de soja, cujos ácidos graxos apresentam, em comparação com as outras amostras, uma maior presença de carbonos e oxigênios em relação ao hidrogênio. Esta característica é conseguida tanto com cadeias curtas como com cadeias insaturadas.

Futuras pesquisas que contribuiriam para o aprofundamento dos estudos sobre biodiesel seriam as relacionadas ao estudo de equações de previsões das características sobre misturas com taxas volumétricas, mássicas ou estequiométricas do biodiesel e o estudo refinado de misturas entre óleo diesel e biodiesel, para as futuras porcentagens de misturas previstas em lei.

Referências Bibliográficas

1. BAIRD, C. ***Química Ambiental***. 2. ed. Porto Alegre, Bookman, 2002, 622 p.

2. HOLANDA, A.; BRASIL. Congresso Câmara dos Deputados. ***Biodiesel e inclusão social.*** 200 p, Brasília: Câmara dos Deputados. Coordenação de Publicações, 2004.

3. Agência Nacional de Petróleo; **Anuário Completo**. 2005. Sítio

   http://www.anp.gov.br

4. Ministério da Indústria e Comércio. **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. 1985.

5. SRIVASTA, Anjana; Prasad, Ram. **Triglycerides-based Diesel Fuels**. Pergamon – Renewable and Sustainable Energy Reviews., 2000.

6. GORDON, A. S. and Austin, Thomas C. **Alternative Fuels For Mobile Transport**. Pergamon, 1992.

7. GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived fuels in Diesel Engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, Great Britain Vol 24, p 125-164, 1998.

8. PIANOVSKI J., G. **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. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, PR, 2001.

9. **Grande Enciclopédia Larousse Cultural**. Nova Cultural Ltda 1998. Larousse 1995. ISBN 85-13-00771-4.

10. Brasil.Ministério da Industria e do Comercio Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Brasília, STI/CIT, 1985.

11. FANGRUI Ma Hanna, Milford A. . **Biodiesel production: a review.** Bioresource Technology (70). Elsevier, 1999.

12. FUKUDA, H.; KONDO, A. and NODA, H.; Review - Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. J. **Bioscience and Bioengineering**. v. 92, n° 5, p. 405-416, 2001.

13. LANG, X. et al. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**. Lincoln, NE, Vol. 80, p.53-62, 2001.

14. SENAI. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. http//:www.sbrt.ibict.Br. Produtos químicos.

15. Governo Nacional Brasileiro. **Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel**. 2005. Sítio

    http://www.biodiesel.gov.br

16. **Grupo Tchê Química**. Porto Alegre - RS. 2006. Sítio

    http://www.tchequimica.com

17. MAHLE ORIGINAL – METAL LEVE. **Manual Técnico – Motores de Combustão Interna** – 2006.

18. SENAI. Curso de Motores. **Motores Diesel.** 2006

19. BUENO, A. V. **Análise de Operação de Motores Diesel com Misturas Parciais de Biodiesel.** 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Pós Graduação Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

20. ALMEIDA, N.H.; Hoff,N.M.;Kaminski,M.. **Esterificação e Transesterificação Etílica do Óleo de Soja Degomado: Biodiesel.** II Congresso Brasileiro de Termodinânica Aplicada – CBTERMO, 2004.

21. TICKELL, Joshua. **The Complete Guide to Using Vegetable Oil as an Alternative Fuel.** Tec Tickell Energi Consulting, 3ª Ed, Editado por Kaia Roman. Tallahassie – FL.

22. PRANKL, Heinrich; Körbitz, Werner; Mittelbach, Martin; Wörgetter, Manfred. **Review on Biodiesel Standardization World-Wide**. Manfred Wörgetter -BLT – Bundesanstalt für Landtechnik, Federal Institute of Agricultural Engineering, Rottenhauserstr. 1, A 3250 Wieselburg, 2004.

23. ATKINS, Peter; Jones, Loretta. **Princípios de Química**. 968 p. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

24. JALES, H. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006

25. ALBUQUERQUE, Geuza Araújo de. **Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola.** João Pessoa – PB, 2006. Dissertação (

Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba.

26. DANTAS, H. J.; Candeia, R. A.; Conceição, M. M., Silva, M. C. D., Santos,I. M. G. e Souza, A. G**. Caracterização Físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Etílico de Algodão.** 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, CCEN, UFPB, João Pessoa, PB. Departamento de Química, CCET, UFRN, Natal, RN**.**

27. RABELO, I. Darwiche. **Estudo de Desempenho de Combustíveis Convencionais Associados a Biodiesel Obtido pela Transesterificação de Óleo Usado em Fritura.** 112 f. Dissertação (Mestrado em Técnologia) - Departamento de Pós-Graduação Tecnológica, CEFET – PR, 2001.

28. VIEIRA, C. R.; CABRAL, L. C.; PAULA, A. C. O. de. **Composição Centesimal e Conteúdo De Aminoácidos, Ácidos Graxos e Minerais de Seis Cultivares de Soja Destinadas à Alimentação Humana**. Embrapa, Brasília, v.34, n.7, p.1277-1283, jul. 1999.

29. COSTA, Bill Jorge. OLIVEIRA, Sonia Maria Marques de. **Dossiê Técnico - Produção de Biodiesel**. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.

30. URQUIAGA, Segundo; Alves, Bruno José Rodrigues; Boodey, Roberto Michael. **Produção de Biocombustíveis - A Questão do Balanço Energético.** Revista Política Agrícola, Ano XIV - Nº 1 - Jan./Fev./Mar. 2005.

31. FRAZIER Barnes And Associates Memphis, Tn 38104. **Statewide Biodiesel Feasibility Study Report.** October 20, 2003.

32. VIEIRA, F.C.V., Pierre, C.T. e Castro, H.F. **Influência da Composição em Ácidos Graxos de Diferentes Óleos Vegetais nas Propriedades Catalíticas de uma Preparação Comercial de Lipase Pancreática**. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, 2005

33. CANDEIA, R. A., et al.. **Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja Obtido com Diferentes Álcoois**. Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel. 2006

34. FERRARI, Roseli Aparecida; Oliveira, Vanessa da Silva e Scabio, Ardalla. **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físicoquímica e Consumo em Gerador de Energia**. Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

35. DANTAS, H. J., Candeia, R. A.; Conceição, M. M., Silva, M. C. D., Santos,I. M. G. e Souza, A. G.. **Caracterização Físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Etílico de Algodão**. LCLBio, Departamento de Química, CCEN, UFPB, Campus I, João Pessoa, PB. Departamento de Química, CCET, UFRN, Natal, RN. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel. 2006

36. Boccardo, Renata Cristina . **Panorama Atual do Biodiesel.** Monografia, Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis, PUC-PR, CEFET-PR, UFPR e UFSC. Curitiba, PR, 2004.

37. XING-CAI, L. Et al. Effect of Cetane Number Improver On Heat Release Rate And Emissions of High Speed Diesel Engine Fueled With Ethanol–Diesel Blend Fuel. **Fuel**, Shanghai, China. Vol. 83, p. 2013-2020, 2004.

38. LUND, Daryl B. ***Handbook of food engineering***. 756 p. New York: M. Dekker, 1992.

39. RAHMAN, S. ***Food properties handbook***. 500 p. Boca Raton: CRC Press, 1995

40. HEYWOOD, J. B. ***Internal combustion engine fundamentals***. Vol. 3, New York McGraw-Hill Science, 1988, 930 p.

41. REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. ***The Properties of Gases and Liquids,*** 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987. 741 pp.

42. CAPILLA, Antonio Valero; Serrano, Miguel Angel Lozano. **Curso de Termoeconomía.** Volume I, 1994. Unicamp, SP, Brasil.

43. LLOYD, William G. **Applying Thermodynamics to Fossil Fuels – Heats of combustion from elemental compositions.** Journal of Chemical Education, volume 57, numero 1, 1980, American Chemical Society.

44. VERNE, Julio. **A Ilha Misteriosa**. Editora Hemus, 7ª edição, 1995.