

CARLOS KAZUAKI YAZAKI

**MITIGAÇÃO DE POLUENTES EM VEÍCULOS QUE UTILIZAM
MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO A PARTIR DO
USO DE COMBUSTÍVEIS A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Automotiva (Mestrado
Profissionalizante).

São Paulo
2005

CARLOS KAZUAKI YAZAKI

**MITIGAÇÃO DE POLUENTES EM VEÍCULOS QUE UTILIZAM
MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO A PARTIR DO
USO DE COMBUSTÍVEIS A BASE DE ÓLEOS VEGETAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Automotiva (Mestrado
Profissionalizante).

Área de Concentração:
Engenharia Automotiva

Orientador:
Prof. Dr.
Maurício Assumpção Trielli

São Paulo
2005

FICHA CATALOGRÁFICA

Yazaki, Carlos Kazuaki

Mitigação de poluentes em veículos que utilizam motores de ignição por compressão a partir do uso de combustíveis a base de óleos vegetais / Carlos Kazuaki Yazaki. -- São Paulo, 2005.

143 p.

Trabalho de curso (Mestrado Profissionalizante em Engenharia Automotiva) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

1. Óleos vegetais como combustível 2. Poluição ambiental (Redução) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. II. t.

**“ A adversidade é um trampolim para a maturidade ”
(C.C.Colton)**

AGRADECIMENTOS

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Maurício Assumpção Trielli pelo incentivo e diretrizes fundamentais na orientação deste trabalho, meus profundos agradecimentos.

Aos colegas da General Motors do Brasil Ltda., que diretamente cooperaram e orientaram no presente trabalho, gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos:

Daniel Caramori, José Cesar Ponte e Djalma Mello

Finalmente, à minha esposa Margareth, pela sua paciência, compreensão e apoio, o maior dos agradecimentos

RESUMO

O objetivo deste trabalho é demonstrar a grande contribuição proporcionada pela substituição do óleo diesel pelos ésteres de óleos vegetais na redução de poluentes gasosos e de material particulado produzidos por motores de ignição por compressão. Tal conclusão foi obtida por meio da organização sistemática e análise dos resultados experimentais obtidos por diversos pesquisadores ao aplicar óleos vegetais “in natura” e seus ésteres nesta classe de motores.

De modo a auxiliar as pessoas realmente interessadas no uso de combustíveis a base de óleos vegetais como um combustível alternativo ao óleo diesel, este trabalho inclui uma análise de suas propriedades físicas e químicas assim como a análise de seu desempenho em motores de ignição por compressão. Em função dos melhores resultados obtidos pelo uso dos ésteres, o seu processamento industrial e necessidades especiais referentes aos materiais de engenharia, principalmente aqueles utilizados nos sistemas de injeção e armazenamento de combustível são também discutidos.

E finalmente, considerações sobre os benefícios ambientais e sociais proporcionados por este combustível biodegradável e de energia renovável mostram o quão positivo seria sua inclusão como um novo componente da matriz energética brasileira.

ABSTRACT

The aim of this work is to show that the substitution of diesel fuels by vegetable oil esters contributes considerably to reduce gaseous exhaust emissions and particulate matter production of ignition compression engines. Such a conclusion has been achieved after a systematic and well organized series of experimental tests performed by several researchers that applied vegetable oils and their esters to this class of engines.

In order to help interested people to seriously consider the vegetable oils based fuels usage as an alternative for diesel fuel, this work includes an analysis of their physical and chemical properties as well as their performance in ignition compression engines. Due to better results obtained from esters use, their industrial processes and special needs concerning compatibility with engineering materials, principally those used in injection systems and storage components are discussed too.

Finally, considerations about the environmental and social benefits provided by this biodegradable fuel and renewable energy resource show how positive it can be its inclusion as a new component of the Brazilian energy source matrix.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral do Trabalho	1
1.2 Justificativa da Escolha do Tema	1
1.3 Contribuições Esperadas.....	2
1.4 Limitações do Trabalho	2
1.5 Breve Histórico	2
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Óleos Vegetais	4
2.1.1 Caracterização dos Óleos Vegetais para Aplicação como Combustíveis de Motores de Combustão Interna	4
2.1.2 Levantamento dos Resultados obtidos com a aplicação dos óleos vegetais em motores.....	12
2.1.3 Análise dos Resultados	27
2.2 Ésteres de Óleos Vegetais.....	29
2.2.1 Caracterização dos Ésteres de Óleos Vegetais para Aplicação como Combustíveis de Motores de Combustão Interna	30
2.2.1.1 Definição e Normatização.....	30
2.2.1.2 Caracterização Físico-Química - Análise.....	33
2.2.2. Processamento para Obtenção dos Ésteres de Óleos Vegetais	44

2.2.2.1 Principais Parâmetros.....	44
2.2.2.2 Métodos de Produção.....	50
2.2.2.3 Análise	57
2.2.3 Levantamento dos Resultados Obtidos em Aplicações dos Ésteres de Óleos Vegetais Puros e em Misturas com Óleo Diesel	58
2.2.3.1 Desempenho e Emissões - Generalidades.....	58
2.2.3.2 Resultado de Emissões Gerais e Desempenho Obtidos em Motores Modernos	64
2.2.3.3 Emissões Regulamentadas e Não-Regulamentadas – Uma Contribuição da EPA.....	73
2.2.3.4 Compatibilidade de Materiais.....	88
2.2.4 Análise dos Resultados	94
3. DISCUSSÃO.....	97
3.1 Desvantagem do Uso Direto dos Óleos Vegetais e Efeito das Insaturações ...	97
3.2 Emissões de Poluentes Regulamentados	99
3.2.1 Aspectos Envolvidos na Formação dos Poluentes	99
3.2.2 Aspectos Envolvidos na Formação dos Poluentes: Melhorias Proporcionadas por Controles Alternativos.....	107
3.2.3 Novos Limites de Emissões Regulamentadas – Panorama Brasileiro....	108
3.2.4 Programa Brasileiro para Uso dos Ésteres de Óleos Vegetais – PROBIODIESEL	114
3.3 Efeitos no Aquecimento Global	116
3.4 Importância da Compatibilidade dos Materiais	116
3.5 Viabilidade Econômica.....	119
4. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO	123
4.1 CONCLUSÃO	123

4.2 RECOMENDAÇÃO.....	126
5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	130
ANEXOS.....	132
ANEXO A: Comparação dos óleos combustíveis minerais e vegetais para motor ciclo diesel (Góes, 1979).....	132
ANEXO B: Composição média dos ácidos graxos e constituintes de óleos vegetais e algumas constantes (Góes, 1979).....	133
Anexo C: Razão de liberação de calor para vários combustíveis avaliados em dinamômetro (Trielli; Nigro,1983)	134
Anexo D : Qualidade mínima para óleo diesel comercial (CONAMA 321/03, 2003)	135
Anexo E : Propriedades dos combustíveis utilizados na avaliação dos elastômeros avaliados (Bessee; Fey, 1997)	136
LISTA DE REFERÊNCIAS.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação teórica de formação do glicerídeo	5
Figura 2.2: Influência da viscosidade na formação de depósitos (Góes, 1979).....	8
Figura 2.3 : Curvas de destilação dos óleos vegetais e misturas comparadas com o óleo diesel	12
Figura 2.4: Resultado da avaliação do número de cetano em função do valor do peróxido para o éster metílico de óleo de soja (Van Gerpen et al., 1997)	39
Figura 2.5 : Reação de transesterificação do triglicerídeo com álcool (Ma; Hanna, 1999).....	45
Figura 2.6: Reação de transesterificação do óleo vegetal com álcool para ésteres e glicerina. Seqüência das reações (Freedman et al. 1986 apud Ma; Hanna,1999).....	46
Figura 2.7: Processamento industrial típico para transesterificação do óleo vegetal (National Biodiesel Board, 2002)	52
Figura 2.8: Reator de conversão contínua (Trent,1945 apud Ma; Hanna,1999).....	55
Figura 2.9 : Curvas de destilação do óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) avaliados (Grimaldi et al.,2002)	65
Figura 2.10: Curvas de pressão no cilindro do óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) avaliados (Grimaldi et al.,2002)	67
Figura 2.11: Curvas de temperatura no cilindro do óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) avaliados (Grimaldi et al.,2002)	68
Figura 2.12: Curvas da taxa de liberação de calor para óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) calculados (Grimaldi et al.,2002)	68
Figura 2.13: Curvas da fração de massa queimada para óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) calculadas (Grimaldi et al.,2002)	69
Figura 2.14: Emissão NOx em relação a razão ar/combustível λ para óleo diesel (D100) e éster de óleo de soja (B100) avaliados (Postrioti et al.,2003)	71
Figura 2.15: Ruído de combustão em relação a razão ar/combustível λ para óleo diesel (D100) e éster de óleo de soja (B100) avaliados (Postrioti et al.,2003).....	72
Figura 2.16: Correlação básica da variação das emissões regulamentadas em função da concentração de biodiesel na mistura com óleo diesel (EPA, 2002)	75

Figura 2.17: Correlação dos dados obtidos com variação da emissão de NO _x (EPA, 2002).....	76
Figura 2.18: Efeito da origem do biodiesel na emissão de NO _x (EPA,2002)	81
Figura 2.19: Efeito da origem do biodiesel na emissão de MP (EPA,2002)	82
Figura 2.20: Efeito da origem do biodiesel na emissão de CO (EPA,2002)	82
Figura 2.21: Variação da emissão dos compostos tóxicos comparado com a variação na emissão de HC em função da concentração de biodiesel (EPA,2002)	85
Figura 2.22: Resultados da avaliação da acidez total (TAN) conforme Bessee;Fey (1997).....	92
Figura 3.1: Diagrama típico da taxa de liberação de calor mostrando as fases de combustão do óleo diesel num motor de injeção direta (Heywood,1988)	100
Figura 3.2: Mecanismo de formação de poluentes num motor diesel de injeção direta durante as fases de combustão rápida e controlada (Heywood,1988)	101
Figura 3.3: Curvas comparativas de destilação com o óleo diesel dos ésteres metílicos de óleo de soja (EMOS) e de óleo de babaçu (EMOB) (Nigro,2001)....	103
Figura 3.4: Distribuição do MP por tipo de fonte de origem no Estado de São Paulo (Cetesb, 1999 apud Sedlacek; Silva Jr; De Martin, 2000)	105
Figura 3.5: Estratégia de redução da emissão de poluentes para veículos da classe SUV (Zelenka; Egert; Cartellieri, 2000)	111
Figura 3.6: Inchamento e deformação de anel O´ring fabricado de NBR (Boldo; Wahnfried; Massagardi, 2001)	118
Figura 3.7: Inchamento de anel O´ring fabricado de material não compatível com o éster de óleo de colza (Boldo; Wahnfried; Massagardi, 2001)	118
Fig 4.1: Comparativo entre a produção e importação de óleo diesel no Brasil e indicativo da participação da importação no consumo total (Sousa, 2001)	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Exemplos de alguns ácidos graxos saturados e insaturados (Feltre, 2000).....	6
Tabela 2.2 - Porcentual de ácidos graxos componentes de alguns óleos vegetais (Nigro, 2001)	6
Tabela 2.3: Índice de acidez e saponificação avaliados	10
Tabela 2.4 : Viscosidade cinemática das misturas comparadas com os dos óleos puros	11
Tabela 2.5: Resultados dos ensaios comparativos de desempenho em motor monocilíndrico com pré-câmara usando óleos vegetais	17
Tabela 2.6: Características médias das misturas avaliadas (Loos; Nobre; Stivi, 1985).....	20
Tabela 2.7: Viscosidade do óleo de canola e suas misturas (Strayer et al., 1983 apud Ma; Hanna, 1999)	23
Tabela 2.8: Uso direto dos óleos vegetais em motores diesel : Problemas, causas prováveis e soluções potenciais (Harwood, 1984 apud Ma; Hanna, 1999)	26
Tabela 2.9: Emissão de poluentes de motores diesel alimentados com óleo de colza.....	27
Tabela 2.10: Requisitos para biodiesel B100 (ASTM D6751, 2002)	31
Tabela 2.11: Requisitos para FAME (prEN 14214, 2002)	32
Tabela 2.12: Influência da oxidação e destilação no número de cetano do éster metílico de óleo de soja (Van Gerpen et al. 1997)	39
Tabela 2.13: Pontos de névoa a fluidez da mistura do óleo diesel de baixa concentração de enxôfre LSD#2 com éster metílico de óleo de soja aditivado com OS-110050 (Chiu; Schumacher; Suppes, 2004)	42
Tabela 2.14: Pontos de névoa, LTFT e fluidez das misturas do éster metílico de óleo de soja com querosene e óleo diesel, tratados com aditivos melhoradores da operacionalidade a baixas temperaturas (Chiu, Schumacher e Suppes 2004)	43
Tabela 2.15: Propriedades físicas dos produtos da transesterificação de alguns ésteres.....	47

Tabela 2.16: Taxa de conversão do éster de óleo de soja refinado em função da temperatura e tempo da reação	50
Tabela 2.17: Propriedades físicas do éster metílico final	57
Tabela 2.18: Resultados da avaliação dos ésteres puros e misturas em frotas cativas dentro do programa OVEG I	59
Tabela 2.19: Resultado da análise dos combustíveis utilizados nas avaliações no motor diesel MWM 4.07 TCA (Streck,1996)	62
Tabela 2.20: Avaliação de desempenho e emissões do motor MWM 4.07TCA alimentado com óleo diesel e éster metílico de óleo de colza	63
Tabela 2.21 : Propriedades dos combustíveis avaliados no motor diesel HSDI (Grimaldi et al., 2002)	65
Tabela 2.22: Resultados de performance e emissões dos combustíveis avaliados no motor diesel HSDI	66
Tabela 2.23: Propriedades médias dos combustíveis analisados (EPA, 2002)	73
Tabela 2.24: Distribuição do número de cetano do biodiesel de origem animal e vegetal (EPA, 2002)	74
Tabela 2.25: Diferença média no conteúdo energético entre biodiesel e óleo diesel (EPA, 2002)	77
Tabela 2.26: Concentração de carbono em função do conteúdo energético do biodiesel e óleo diesel (EPA, 2002)	78
Tabela 2.27: Correlação da variação de cada composto tóxico com a concentração de biodiesel (EPA, 2002)	86
Tabela 2.28: Confiabilidade do efeito da concentração de biodiesel na mistura nas emissões dos compostos tóxicos (EPA, 2002)	87
Tabela 2.29: Resultado das variações nas propriedades físicas dos materiais elastoméricos avaliados	89
Tabela 2.30: Aumento de volume dos elastômeros, quando imersos nos combustíveis	90
Tabela 2.31: Avaliação visual dos materiais metálicos após imersão nos combustíveis (Bessee; Fey, 1997)	91

Tabela 2.32: Variação nas propriedades do fluorossilicone de alta dureza após imersão na mistura de 75% de óleo diesel , 25% de éster, água (5%) e contaminantes metálicos	93
Tabela 2.33: Tabela comparativa do desempenho do fluorossilicone de baixa dureza após imersão a 60°C nos combustíveis	94
Tabela 3.1: Evolução dos limites de poluentes regulamentados pelo CONAMA para os motores do ciclo diesel para veículos pesados	109
Tabela 3.2: Redução percentual dos limites dos poluentes regulamentados pela CONAMA entre o início da década de 1990 e final da década de 2000	110
Tabela 3.3: Evolução da melhoria do óleo diesel comercial e cronograma de implementação futura proposta pela ANP	112
Tabela 3.4: Custo de fabricação total e taxa de retorno para os processos de transesterificação simulados (Zhang et al.,2003)	120
Tabela 3.5: Custos projetados para processamento dos ésteres (Bender,1999).....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/F	- Air Fuel Ratio
ANP	- Agência Nacional do Petróleo
APMS	- Antes do Ponto Morto Superior
ASTM	- American Society for Testing and Materials
BSFC	- Brake-Specific Fuel Consumption
CFR	- Cooperative Fuel Research
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO	- Monóxido de Carbono
DNTEG	- Dinitrato de Trietileno Glicol
DP _{max}	- Razão de elevação de pressão
DQ _{max}	- Razão de Liberação de Calor Máxima
EEOB	- Éster Etílico de Óleo de Babaçu
EEOS	- Éster Etílico de Óleo de Soja
EGR	- Exhaust Gas Recirculation
ELR	- European Load Response Test
EMA	- Engine Manufacturers' Association
EPA	- Environmental Protection Agency
ESC	- European Steady State Cycle
ETC	- European Transient Cycle
FAME	- Fatty Acid Methyl Ester
FI _o	- Ângulo de início da liberação rápida de calor
HC	- Hidrocarbonetos
HSDI	- High Speed Direct Injection
LHV	- Lower Heating Value
LSDF	- Low Sulfur Diesel Fuel
LTFT	- Low-temperature filterability
MP	- Material Particulado
MTBE	- Methyl Tercbutil Ether
NBB	- National Biodiesel

NBR	- Acrylonitrile-Butadiene Rubber
NOx	- Óxidos de Nitrogênio
NTHF	- Nitrato de Tetrahydrofurfurila
OVEG I	- Programa de Óleos Vegetais
P_{max}	- Pressão máxima na câmara de combustão
POM	- Polycyclic Organic Matter
prEN	- European Standard - project
PROBIODIESEL	- Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel
PROCONVE	- Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PV	- Valor do Peróxido
Q_{20}	- Fração de calor liberado até 20° do virabrequim depois do ponto morto superior
Q_{60}	- Fração de calor liberado até 60° do virabrequim depois do ponto morto superior
$Rend_{te}$	-Eficiencia térmica efetiva do motor no dinamômetro
RME	- Rapeseed Oil Methyl Ester
SOI	- Start of Injection
SUV	- Sport utility vehicles
TAN	- Total Acid Number

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo Geral do Trabalho

Uma vez que os motores de combustão interna são uma das maiores fontes geradoras de poluição urbana, torna-se importante a avaliação de alternativas para a minimização do impacto ambiental causado por essas máquinas térmicas em relação às emissões regulamentadas e não-regulamentadas. Dentre elas, destaca-se a utilização de combustíveis derivados de fontes renováveis como os ésteres de óleos vegetais, o mais comum entre os combustíveis denominados como biodiesel.

Este trabalho procura propiciar uma visão mais abrangente e detalhada dos aspectos envolvidos na melhoria das emissões gasosas e de material particulado quando da utilização dos ésteres de óleos vegetais em motores de ignição espontânea em substituição do óleo diesel.

Uma vez que os óleos vegetais são a base de formação desses combustíveis, a sua aplicação direta nesses motores também é analisada mostrando as vantagens e desvantagens nessa rota alternativa.

1.2 Justificativa da Escolha do Tema

Atribui-se vantagens associadas à utilização dos ésteres de óleos vegetais, quando comparados com o óleo diesel, tais como a redução da emissão de poluentes, a diversificação da matriz energética, serem biodegradáveis e produzidos a partir de fontes de origem renovável. Considerando esses aspectos, trata-se de uma excelente alternativa para substituição do óleo diesel. Entretanto, suas propriedades físico-químicas, apesar de muito próximas às do óleo diesel, podem alterar as características de combustão esperadas nos motores de ignição por compressão projetados para o uso deste derivado de petróleo, causando prejuízos à sua operação e longevidade.

As dúvidas geradas com as colocações acima justificaram a necessidade de se aprofundar no assunto.

1.3 Contribuições Esperadas

Permitir o acesso às informações mais relevantes envolvidos na aplicação dos ésteres de óleos vegetais como substitutos ou aditivos ao óleo diesel. Cabe destacar as análises efetuadas relativas a caracterização físico-química dos ésteres de diversas origens, a compatibilidade dos materiais usualmente empregados na construção dos motores com estes combustíveis e as mudanças nas emissões gasosas e de material particulado geradas pela sua substituição parcial ou integral.

1.4 Limitações do Trabalho

Não é objetivo deste trabalho verificar a viabilidade econômica da aplicação dos ésteres de óleos vegetais como substitutos do óleo diesel ou como agente de mistura com este derivado de petróleo. Entende-se que esta verificação deva ser efetuada levando-se em consideração, principalmente, as estratégias econômicas elaboradas por órgãos de governo; a disponibilidade de terras cultiváveis para a produção adicional de óleos vegetais e os mecanismos de incentivos para a produção industrial do biodiesel dependem sobremaneira da política pública, uma vez que, a partir da mesma base, serão produzidos alimentos e combustíveis.

Entretanto, o presente trabalho inclui algumas análises de custo citadas nas referências bibliográficas, buscando mostrar o potencial de utilização do biodiesel como combustível.

1.5 Breve Histórico

Os óleos vegetais foram considerados como combustíveis alternativos ao óleo diesel desde as primeiras experiências de Rudolph Diesel, criador do motor de ignição por compressão, que utilizou óleo de amendoim para uma demonstração em 1900 (Altin et al.,2001 apud Cunha Pinto; Fachetti; Perin, 2001). Porém sua utilização foi apenas direcionada para casos emergenciais durante as décadas de 1930 e 1940 em função principalmente dos baixos preços do petróleo, conforme Shay (1993) apud Ma, Hanna, (1999). O interesse na utilização dos óleos vegetais e gorduras animais, como fonte para a produção de um combustível de melhores propriedades, foi renovada mais recentemente em função dos aumentos no preço do

petróleo, sua disponibilidade limitada e preocupações ambientais. No Brasil, um grande avanço tecnológico foi obtido, na década de 1980, com o projeto OVEG I no qual ésteres de óleos vegetais, puros e misturados com o óleo diesel, foram avaliados em frotas cativas e em laboratórios. Mais recentemente, em janeiro de 2005, o governo federal liberou a adição de biodiesel ao óleo diesel na proporção de 2% em volume. Esta liberação é decorrente do trabalho reiniciado em 2002 com a criação do programa PROBIODIESEL que culminou com a instalação do atual Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. O objetivo deste programa é promover o desenvolvimento científico e tecnológico do novo combustível, obtido principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais puros ou residuais, por rotas metálica e etílica, buscando a formação de uma base tecnológica para alavancar o início de produção e utilização deste combustível no país.

2.REVISÃO DE LITERATURA

O levantamento bibliográfico da literatura relevante ao tema proposto é apresentado e discutido neste capítulo. As idéias, fundamentos e sugestões de diversos autores serviram de base para a investigação e crítica do presente autor.

Faz-se necessário o perfeito entendimento do constituinte básico do combustível alternativo estudado para avaliar seu desempenho como combustível de motores de combustão interna. Portanto, este capítulo se inicia mostrando os principais constituintes químicos do óleo vegetal que serve como matéria-prima para a produção do biodiesel, os principais parâmetros associados à sua caracterização e os resultados de experimentos de sua utilização direta nos motores de ignição por compressão.

2.1 Óleos Vegetais

2.1.1 Caracterização dos Óleos Vegetais para Aplicação como Combustíveis de Motores de Combustão Interna

Os óleos vegetais são comumente referenciados como triglicerídeo (Ma; Hanna, 1999), resultante da união de uma molécula de glicerol (glicerina) com ácidos graxos de cadeia linear. Segundo Feltre (2000) os óleos vegetais pertencem à classe dos lipídios e são produtos da mistura de ésteres da glicerina com ácidos carboxílicos de cadeias longas chamados de ácidos graxos. São insolúveis em água e solúveis nos solventes orgânicos. Ao contrário das gorduras, que também pertencem à classe dos lipídios, os óleos vegetais são líquidos à temperatura ambiente. Fazendo a esterificação dos 3 grupos OH (hidroxila) da glicerina obtemos como produto final o triglicerídeo, ou triglicéride. Os glicerídeos são portanto ésteres da glicerina com ácidos graxos. A Figura 2.1 apresenta a reação teórica descrita pelo autor para a formação dos triglicerídeos, pois os mesmos são encontrados já prontos na natureza. R, R' e R'' são cadeias carbônicas que, se forem iguais o triglicerídeo é chamado simples e se forem diferentes o triglicerídeo é misto.

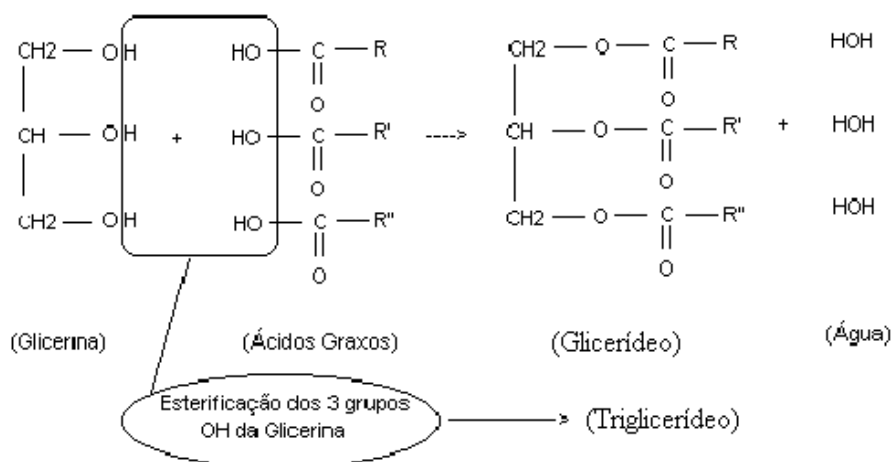


Figura 2.1: Reação teórica de formação do glicerídeo

Os ácidos graxos são os principais componentes dos óleos vegetais e sua constituição define muitas das características inerentes a cada um desses óleos vegetais. Feltre (2000) os define como “ácidos monocarboxílicos, de cadeia normal, saturados ou insaturados e contendo número par de átomos de carbono, normalmente superior a 10”. A insaturação dos ácidos graxos é definida pelo número de ligações duplas ou triplas existentes entre os átomos de carbono, sendo definidos como saturados quando só se observam simples ligações, monoinsaturados quando possuem apenas uma ligação dupla ou tripla e poliinsaturados quando possuem duas ou mais ligações duplas ou triplas. Na Tabela 2.1 estão exemplificados vários tipos de ácidos graxos saturados e insaturados e suas principais ocorrências, sendo interessante notar que os ácidos saturados ocorrem principalmente nas gorduras enquanto que os ácidos insaturados ocorrem com maior frequência nos óleos.

Quanto maior for o número de insaturações existentes no óleo vegetal, maior será sua tendência em propiciar a formação de depósitos no motor e sistemas associados (Nigro, 2001). A medida da insaturação associada ao óleo vegetal é medida pelo seu índice de iodo; quanto maior este índice, maior será a insaturação. A Tabela 2.2 mostra percentuais dos ácidos graxos constituintes de alguns óleos vegetais e seus respectivos índices de iodo.

Tipo	Ácido graxo	No. duplas ligações	Ocorrência
Saturado	Ácido láurico $C_{11}H_{23} - COOH$	0	Gordura de coco
	Ácido mirístico $C_{13}H_{27} - COOH$	0	Noz moscada
	Ácido palmítico $C_{15}H_{31} - COOH$	0	Gordura de palma
	Ácido esteárico $C_{17}H_{35} - COOH$	0	Gordura de boi
Insaturado	Ácido oleico $C_{17}H_{33} - COOH$	1	Óleo de oliva
	Ácido linoleico $C_{17}H_{31} - COOH$	2	Óleo de soja
	Ácido linolênico $C_{17}H_{29} - COOH$	3	Óleo de linhaça

Tabela 2.1: Exemplos de alguns ácidos graxos saturados e insaturados (Feltre, 2000)

Ácido graxo	No. duplas ligações	Fórmula	Porcentagem em Peso (%)			
			Babaçu	Palma	Colza	Soja
Caprílico	0	$C_7H_{15}COOH$	4 - 7			
Cáprico	0	$C_9H_{19}COOH$	3 - 6			
Láurico	0	$C_{11}H_{23}COOH$	44 - 46			
Mirístico	0	$C_{13}H_{27}COOH$	15 - 20	1 - 3	1	1 - 2
Palmítico	0	$C_{15}H_{31}COOH$	6 - 9	35 - 43	1	6 - 10
Esteárico	0	$C_{17}H_{35}COOH$	3 - 5	3 - 5	1 - 2	2 - 4
Oleico	1	$C_{17}H_{33}COOH$		34 - 56	25 - 30	20 - 30
Linoleico	2	$C_{17}H_{31}COOH$		9 - 11	14 - 15	50 - 58
Linolênico	3	$C_{17}H_{29}COOH$				4 - 9
Erúcido	1	$C_{21}H_{41}COOH$			43 - 57	
Índice de iodo			9 - 18	50 - 60	94 - 102	125-140

Tabela 2.2: Porcentual de ácidos graxos componentes de alguns óleos vegetais (Nigro, 2001).

Ma; Hanna (1999) aborda as dificuldades de aplicação dos glicerídeos e gorduras em função de suas características físico-químicas. Enfoca a origem dos glicerídeos que possuem mais ácidos graxos insaturados em sua composição, líquidos à temperatura ambiente mas apresentando alta viscosidade. As gorduras contudo possuem mais ácidos graxos saturados, que sendo sólidos à temperatura ambiente inviabilizam sua aplicação direta em motores sem um pré-tratamento. Os problemas associados ao uso dos óleos vegetais e gorduras “in natura” são principalmente a formação de depósitos no motor e contaminação do óleo lubrificante com conseqüente redução de sua durabilidade. Logo, devem ser processados para melhorar sua aplicabilidade como combustível substitutos do óleo diesel

Góes (1979) apresenta uma importante análise das principais características dos óleos vegetais necessárias para suas utilizações como combustíveis. O autor partiu das especificações do óleo diesel para caracterizar os óleos vegetais, julgando ser esta a forma mais adequada para controlar os combustíveis a serem ensaiados nos motores de ciclo diesel. Escolhe, baseado na literatura examinada, como propriedades básicas a serem avaliadas e controladas no óleo vegetal para fins combustíveis, o poder calorífico, a viscosidade cinemática, o índice de cetano, o resíduo de carbono, a homogeneidade do combustível e sua estabilidade à oxidação. A viscosidade cinemática é, segundo o autor, uma das mais importantes características a serem controladas pois é o principal parâmetro ligado à forma e penetração do cone de injeção na câmara de combustão, taxa de vaporização, mistura com o ar e formação de depósitos. Em conformidade com o exposto acima, Heywood (1988) comenta que o aumento da viscosidade cinemática provoca a diminuição do ângulo do jato. Desta forma, a interação aerodinâmica na interface combustível / ar do jato de combustível, na saída do injetor, um dos principais fatores para a ocorrência da nebulização necessária ao desencadeamento do processo de combustão, fica comprometida com a diminuição da área da citada interface. É importante mencionar, também, que a nebulização é afetada pela tensão superficial do combustível, considerando que esta propriedade define as dimensões finais das gotículas que compõem o jato.

Fonseca (1985) também faz comentários sobre esses limitantes técnicos para a combustão do óleo vegetal “in natura”. A alta viscosidade favorece a formação de gotículas de maior diâmetro no jato nebulizado, quando comparado com as mesmas condições de injeção do óleo diesel. Estas gotículas maiores têm maior penetração na câmara de combustão podendo resultar numa queima incompleta. Este óleo não queimado pode diluir o óleo lubrificante após ser retirado das paredes do cilindro pelos anéis de segmento do motor. Esta alta viscosidade também sobrecarrega os componentes dos sistemas de injeção dimensionados para operação com óleo diesel. A baixa volatilidade favorece a formação de depósitos nos bicos injetores devido à oxidação do combustível remanescente e à polimerização incrementada pela temperatura e pela ação catalítica do metal do bico. Dentre as propostas que se apresentam para maximizar a queima completa, a de melhor aplicabilidade é a antecipação do instante de início de injeção, buscando diminuir os efeitos do maior atraso de ignição.

Góes (1979) utiliza a Figura 2.2 para corroborar a influência da viscosidade na formação de depósitos nos motores que mostra a maior formação de depósitos com o aumento da viscosidade do óleo vegetal.

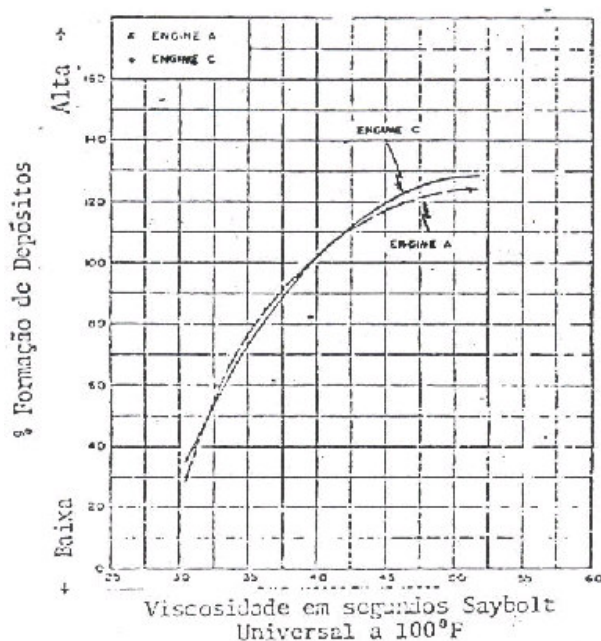


Figura 2.2: Influência da viscosidade na formação de depósitos (Góes, 1979)

O número de cetano, o índice diesel ou o índice cetano, utilizados na caracterização de derivados de petróleo, estão relacionados com as facilidade de partida a frio dos motores e de suas combustões. Devido a dificuldade de avaliação do número de cetano que requer o uso de um motor de teste padrão (motor CFR), e pela impossibilidade da determinação do índice diesel para os óleos vegetais devido a ausência de hidrocarbonetos em sua composição para determinação do ponto de anilina, o autor decidiu utilizar uma forma simplificada de obtenção de índice cetano, determinando-o a partir da densidade em graus API e da temperatura de destilação dos 50% destilados (em volume).

Quanto ao resíduo de carbono, a importância de seu controle está relacionado com a formação de depósitos na câmara de combustão, nos bicos injetores e nos anéis dos pistões do motor. A homogeneidade do combustível é aplicável no caso de misturas e a estabilidade à oxidação é avaliada pelos índices de acidez e saponificação.

O autor avaliou as propriedades de vários óleos vegetais. O resultado destes testes estão listados na tabela apresentada no Anexo A, onde as propriedades do óleo diesel também são apresentadas com finalidade comparativa. Algumas interessantes conclusões podem ser tiradas desta tabela. A viscosidade cinemática determinada para os óleos vegetais foi, em média, cerca de 9 vezes superior ao do óleo diesel, exceto para o óleo de mamona, onde foi superior em cerca de 78 vezes. O autor esclarece que, do ponto de vista de requisito necessário ao projeto mecânico, os valores da viscosidade do óleo vegetal devem permitir que, no seu limite inferior, a função de lubrificação dos componentes da bomba injetora e bicos injetores não sejam afetados e tampouco, no seu limite superior, possam provocar o desgaste excessivo desses componentes em função das elevadas pressões de contato fluido / componentes gerados pela excessiva resistência da bomba injetora.

O autor ressalta também a importância da avaliação do ponto de névoa, que no caso do óleo diesel, indica a temperatura na qual os componentes parafínicos e outras substâncias sólidas começam a se cristalizar e separam-se do produto do petróleo, quando o mesmo é resfriado; isto pode provocar o entupimento de filtros e dificultar a partida. Para os óleos vegetais, o autor substituiu o ponto de névoa por outro onde o aspecto passava de límpido para opaco. Dentre os óleos vegetais avaliados, o óleo

de mamona foi o que apresentou o melhor desempenho. Os óleos de soja e amendoim ficaram com valores próximos ao do óleo diesel, 13 °C e 4,5 °C respectivamente.

A importância do controle do ponto de fulgor do combustível, segundo o autor, está relacionado com a possibilidade de determinação das condições de seu armazenamento gerados pelo grau de volatilidade e também dos limites de explosividade e inflamabilidade do material. Os valores encontrados para os óleos vegetais referentes a este item garantem uma operação segura para o mesmo pois estão bem acima do especificado para o óleo diesel (55°C mínimo).

Os índices de acidez e saponificação são importantes para se avaliar a estabilidade dos óleos vegetais armazenados, devendo ser determinados antes e após um período de estocagem. Em função do baixo índice de acidez e baixa concentração de enxofre apresentado pelos óleos vegetais avaliados, os problemas de corrosão devem ser minimizados quando comparados com os apresentados pelo óleo diesel. O óleo vegetal de melhor característica relacionado a estabilidade à oxidação, dentre os óleos vegetais analisados, foi o óleo de amendoim, conforme Tabela 2.3.

	Índice de acidez (acidez em ácido oléico %)	Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)
Óleo de amendoim	0,15	120,6
Óleo de soja	0,57	198,0
Óleo de mamona	1,03	130,5

Tabela 2.3 – Índice de acidez e saponificação avaliados

Em função da alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais, o autor avaliou o potencial das misturas de óleo de soja e óleo diesel nas proporções de 70/30 (70% de óleo de soja), 50/50 e 10/90. Essas misturas apresentaram-se homogêneas e suas viscosidades cinemáticas são listadas na Tabela 2.4.

Amostras	Viscosidade cinemática a 37,8 °C, cSt
70/30 (70% óleo de soja / 30% óleo diesel)	18,51
50/50 (50% óleo de soja / 50% óleo diesel)	11,45
10/90 (10% óleo de soja / 90% óleo diesel)	5,34
100% Óleo de soja	32,90
100% Óleo diesel	1,8 – 5,8

Tabela 2.4 : Viscosidade cinemática das misturas comparadas com os dos óleos puros.

Os resultados da destilação dos óleos vegetais e de suas misturas são mostrados na Figura 2.3 . Eles nos indicam o potencial de utilização dos mesmos como combustíveis alternativos ao óleo diesel sob o ponto de vista da taxa de liberação de calor. As misturas mostraram um potencial melhor para a queima do que os óleos de soja e amendoim puros. O autor comenta a impossibilidade, em muitos casos, de efetivar a destilação completa do combustível devido à formação de espuma (que ocorre de forma particularmente intensa para o óleo de mamona), decréscimo na taxa de elevação de temperatura a partir de determinada porcentagem destilada e ebulição leitosa nas destilações próximas das frações mais pesadas.

Neste estudo, os melhores resultados foram obtidos pela mistura de 10% de óleo de soja em 90% óleo diesel, onde a curva de destilação ficou muito próxima àquela do óleo diesel, indicando potencial para utilização nos motores do ciclo diesel. Porém, recomenda que análises mais detalhadas devam ser efetuadas objetivando definir as porcentagens máximas do óleo vegetal que não afetam a estabilidade da mistura e também não venham contribuir para a formação de depósitos de carbono. Este desempenho do óleo vegetal pode ser melhor avaliado no próximo item onde experiências anteriores com sua aplicação direta nos motores de ciclo diesel são relatadas.

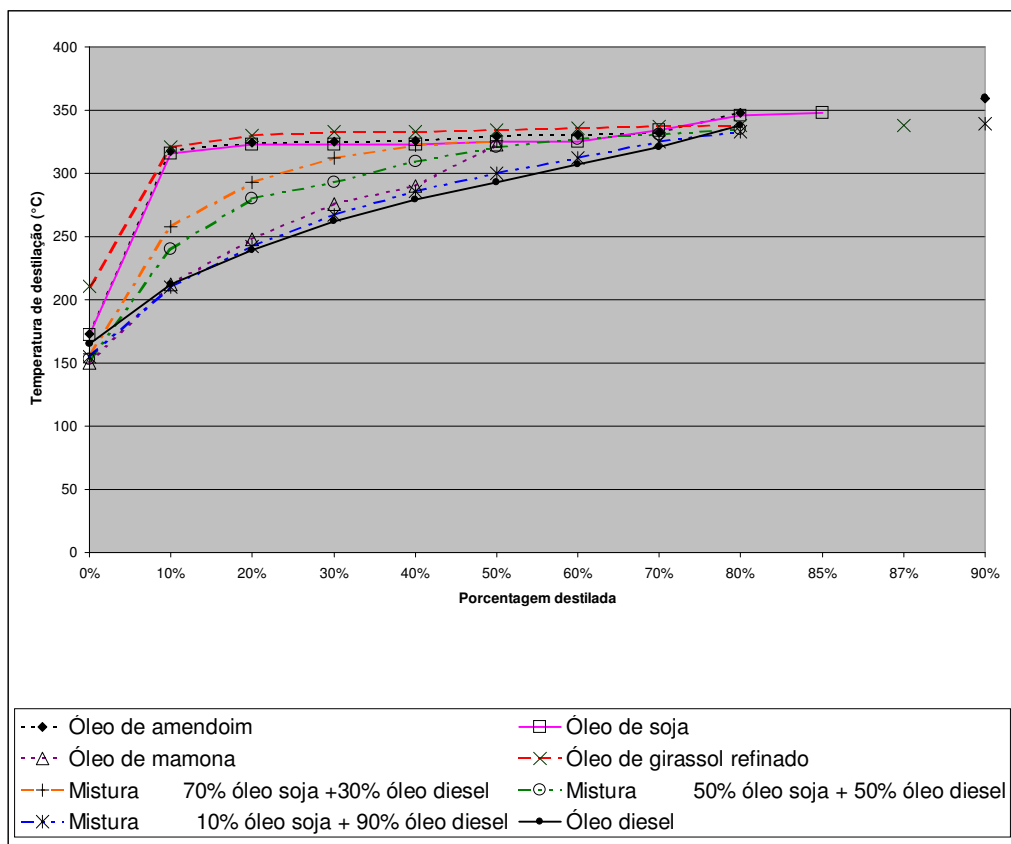


Figura 2.3 : Curvas de destilação dos óleos vegetais e misturas comparadas com o óleo diesel.

2.1.2 Levantamento dos Resultados obtidos com a aplicação dos óleos vegetais em motores

Os resultados de algumas experiências da aplicação dos óleos vegetais, “in natura” e em misturas, nos motores de ciclo diesel, são descritas a seguir. Os motores utilizados nos ensaios descritos a seguir não sofreram nenhuma adaptação ou ajuste para utilização dos óleos vegetais. Apesar disto ser conveniente, na ocasião em que foram realizados buscava-se evitar custos adicionais com calibrações do motor.

Conforme mencionado no Capítulo 1, um dos primeiros registros da utilização de óleos vegetais como combustíveis em motores do ciclo diesel foi feito pelo próprio idealizador do motor de ignição por compressão, Rudolph Diesel, que

utilizou o óleo de amendoim para demonstrar a aplicabilidade do óleo vegetal na Exposição de Paris de 1900. O baixo número de referências existentes sobre o uso dos óleos vegetais nos motores diesel, até aproximadamente 1970, é atribuído ao baixo custo do petróleo nesse período, conforme reportado por Cunha Pinto; Fachetti; Perin (2001); sua aplicação esteve mais associada a casos emergenciais de aplicação e experimentos laboratoriais realizados nas décadas de 1930 e 1940.

Góes (1979) detalha melhor as experiências realizadas nesse período. Na maior parte dos experimentos os motores ensaiados eram de baixa rotação (inferior a 500 rpm) e foram realizados utilizando principalmente óleos vegetais provenientes de palma, amendoim, algodão e girassol. Segundo o autor as soluções recomendadas para minimizar os efeitos da maior viscosidade dos óleos vegetais incluíam o seu pré-aquecimento, o aumento da pressão de injeção ou a utilização de um combustível diferente na partida a frio. A utilização de motores com câmara de combustão dividida, recomendados para combustíveis de alta viscosidade pela efetiva redução na produção de depósitos, não foi citada pelo autor como uma das soluções.

Segundo Gautier (1933) apud Góes (1979), as experiências realizadas com óleo de amendoim aplicados aos motores de baixa rotação mostraram-se satisfatórias, tendo o mesmo operado por mais de 97 horas. A principal crítica a este trabalho foi decorrente do custo do óleo de amendoim na época do estudo, que era superior ao do óleo diesel em cerca de 2 a 3 vezes. Outros experimentos realizados pelo mesmo autor com óleos de mamona, amendoim e palma em motor diesel de baixa rotação (abaixo de 400 rpm) mostraram que o óleo de amendoim poderia ser utilizado sem maiores problemas, porém os demais, especialmente a mamona, necessitavam para a partida a frio do motor de um pré-aquecimento a 60 °C. Relata que o consumo específico foi maior para os óleos vegetais, porém não proporcional ao menor poder calorífico dos mesmos, o que indica um possível melhor aproveitamento térmico na utilização dos óleos vegetais. O autor propõe um ligeiro avanço na injeção para o motor operar nas melhores condições. A ausência de aumento no volume ou tipo dos depósitos, quando comparado com o óleo diesel, indica o potencial da aplicação desses óleos vegetais nos motores de baixa rotação.

Apesar das boas qualidades apresentadas pelo óleo de mamona, citadas por Otin; Alexa (1934) apud Góes (1979), como ponto de inflamação elevado, baixo

ponto de solidificação, grande poder de aderência, composição bem definida e secatividade praticamente nula, a sua acidificação rápida pode dificultar a sua conservação e tornar-se uma outra grande desvantagem para a utilização do óleo de manona, além da necessidade de pré-aquecimento para a partida a frio.

As experiências desenvolvidas por Walker; Sweiger (1947) apud Góes (1979) num motor diesel monocilíndrico, a uma rotação de 1200 rpm, mostraram o surgimento de operação irregular do motor após 28h de teste a plena carga com o óleo de soja, 4 h com o óleo de algodão e 46 h com o óleo de amendoim. Os autores observaram que a operação subsequente a uma carga menor pode permitir o retorno da operação a plena carga. A conclusão dos autores é que o óleo de amendoim teve o melhor desempenho dentre os óleos testados, mas que as temperaturas dos gases de escape avaliados foram maiores do que com óleo diesel e que seria conveniente avançar o início da injeção. Indica o maior custo do óleo de amendoim, cerca de 13 vezes o do óleo diesel, como sua principal desvantagem.

Walton (1938) apud Góes (1979) tece interessante comentário referente ao desempenho do motor e à ação corrosiva dos óleos vegetais. Sem alterações na regulagem do motor obteve-se potências cerca de 10% menores quando comparados com o óleo diesel. O óleo de soja não apresentou ação corrosiva sobre diversos materiais como o cobre, latão, alumínio, aço, zinco e estanho. O óleo de palma, por outro lado, apresentou forte ação corrosiva sobre o cobre e o latão. Em outro experimento do mesmo autor, o óleo de palma teve menor ação na formação de depósitos no motor do que o óleo de soja. O autor associou este fato ao menor índice de iodo do óleo de palma. Um outro aspecto levantado pelo autor é referente ao ponto de fulgor do óleo lubrificante. Ele decresceu com o tempo indicando a contaminação do óleo lubrificante pelo óleo vegetal.

Já Chowhury et al.(1932) apud Góes (1979) correlacionaram eventuais problemas de corrosão em partes quentes do motor, como cabeça do pistão e válvulas de escapamento, como decorrentes dos produtos da combustão, não tendo a acidez do óleo combustível direta correlação com a corrosão. O óleo de amendoim não

originou produtos corrosivos. Os autores avaliaram a condição do motor, quanto a formação de depósitos, após testarem 11 tipos de óleos vegetais. Informaram também que os óleos vegetais permitem obter potências de mesma ordem de grandeza do que os obtidos com o óleo diesel, porém apresentam maior consumo específico. O rendimento térmico dos óleos vegetais é ligeiramente superior. O desgaste dos cilindros do motor, após 450 horas de operação com os diversos óleos vegetais, era similar ao que se poderia obter com óleo diesel.

Os resultados obtidos por Mensier (1952) apud Góes (1979) em seus experimentos com óleo de palma mostram, de uma forma geral, os problemas associados ao uso dos óleos vegetais puros nos motores diesel. Observou-se desgaste acentuado na bomba injetora e demais componentes do sistema de injeção como resultado da presença de “finas partículas abrasivas contidas no óleo vegetal”. O autor, portanto, concluiu que a acidez do combustível teve pouca influência no desgaste e recomendou a realização de filtragem mais eficiente para utilização do óleo vegetal bruto. É importante acrescentar que a elevada viscosidade destes óleos exigem maiores potências de bombeamento, com conseqüentes reduções na potência líquida do motor e da vida útil dos componentes do sistema de injeção.

O mesmo autor informa ainda que a nebulização imperfeita pode provocar a formação de uma resina sólida no motor devido à polimerização da porção parcialmente queimada do combustível. Também observou o atraso de início da ignição dos óleos vegetais que podem provocar o aumento da emissão de poluentes promovida pela queima incompleta do combustível verificando que é menos acentuado nos motores de baixa rotação.

Ao contrário de Chowhury, o autor atribui ao óleo vegetal, mais especificamente ao seu índice de acidez e teor de umidade, as causas de corrosão do motor. O processo de obtenção do óleo seria um importante parâmetro de controle pois ele influi significativamente nos valores destes 2 índices.

O mesmo autor explica ainda que o menor poder calorífico dos óleos vegetais em relação ao óleo diesel deve-se à presença de oxigênio em sua composição química, como observado na Figura 2.1. A presença do oxigênio, entretanto, aumenta o número de cetano pois potencializa o aumento da taxa de liberação de calor.

Finaliza observando a necessidade de se modificar o motor de forma a melhorar o rendimento do mesmo para aplicação com os óleos vegetais.

A redução de potência observada em um motor diesel de 4 cilindros, como resultado dos ensaios realizados com a mistura de óleo de mamona e óleo diesel na proporção de 15%, 20% e 50% do óleo vegetal em volume foi atribuída pelo autor (Mercedes-Benz, 1977 apud Góes, 1979) à diferença de poder calorífico volumétrico entre o óleo vegetal e o óleo diesel e também à formação de depósitos nos bicos injetores. A Mercedes-Benz optou por não adiantar o início da injeção nestes ensaios por julgar que as vantagens seriam pequenas e recomendou uma frequência maior para a manutenção dos motores para utilização dos óleos vegetais.

Os resultados dos ensaios de Góes (1979) executados num motor monocilíndrico com pré-câmara de combustão com rotação de 1800 rpm em potência máxima são muito interessantes. Foram avaliados o óleo de soja bruto e óleo de girassol refinado, e comparados com o óleo diesel quanto à potência, ao consumo específico e às condições de partida a frio. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 2.5.

Desempenho dos óleos vegetais comparados com óleo diesel							
Óleo vegetal	Momento de injeção	Potência máxima	Rendimento efetivo motor	Consumo específico, em massa	Consumo específico, em volume	Partida à frio	Observações
Óleo de soja bruto	17° APMS	Decresce cerca de 1,5%	Diminui	Cerca de 19% maior	Cerca de 11% maior	Difícil	Consumo maior devido menor poder calorífico e menor rendimento efetivo do motor
	20° APMS	Aumenta cerca de 1,5%	Aumenta	Cerca de 15% maior	Cerca de 7% maior	Não parte a frio	Aumento do rendimento térmico do motor, melhorando potência máxima e consumo
Óleo de girassol refinado	17° APMS	Inalterado	Diminui	Cerca de 26% maior	Cerca de 17% maior	Não parte a frio	Parte a frio com o aumento da pressão de injeção de 160 para 180 kgf/cm ²
	20° APMS	Decresce cerca de 1,5%	Diminui	Cerca de 19% maior	Cerca de 11% maior	Não parte a frio	-----

Tabela 2.5: Resultados dos ensaios comparativos de desempenho em motor monocilíndrico com pré-câmara usando óleos vegetais

Interessante notar o aumento considerável no consumo de combustível em potência máxima utilizando os óleos vegetais puros. A melhora no consumo obtido com o avanço da injeção é prejudicada pela piora na partida a frio, que já era difícil sem o avanço da injeção. Em todos os casos a partida a quente foi imediata e a variação na potência máxima obtida foi pequena.

Dentre as vantagens listadas por Pryde (1983) na utilização do óleo vegetal como combustível, incluem-se sua natureza líquida facilitando seu acondicionamento, seu poder calorífico próximo ao do óleo diesel (88% do óleo diesel em média), sua rápida disponibilização e o fato de ser um recurso renovável. O desempenho dos óleos vegetais nos motores diesel é satisfatório em testes rápidos de menos de 10 horas. Os problemas surgem após um longo período de operação do motor com o óleo vegetal, sendo mais pronunciados nos motores de injeção direta do que indireta, apesar da menor eficiência térmica deste último com sua câmara de pré-combustão. Os problemas enfrentados na utilização do óleo vegetal são atribuídos

pelo autor à sua alta viscosidade, baixa volatilidade e a reatividade das cadeias de hidrocarbonetos insaturados. Os problemas listados foram:

- Formação de coque nos injetores a tal ponto de afetar a nebulização do combustível;

- Depósito de carbono em cilindros, pistões e sedes de válvulas;

- Travamento dos anéis do pistão;

- Espessamento e formação de borra no óleo lubrificante como resultado da contaminação com óleo vegetal.

O autor menciona no seu trabalho que a utilização de ésteres dos óleos vegetais poderia contribuir para um melhor desempenho dos motores diesel devido às melhores propriedades de viscosidade e volatilidade do combustível quando comparados com os triglicérides.

Os resultados obtidos por Fernandes; Falcon; Pischinger (1985) nas avaliações de misturas de óleo de soja “in natura” com óleo diesel em motores diesel de injeção direta, indicaram o bom potencial da mistura em aplicações de transporte de carga rodoviárias feitas em caminhões com motorizações sobrealimentadas e nas operações de um trator com motorização de aspiração natural. Mas os resultados indicaram que a concentração do óleo vegetal na mistura deve ser baixa de modo a evitar problemas relacionados a alto consumo, contaminação do óleo lubrificante, depósitos de carbono e desgastes excessivos dos componentes internos. O autor cita o experimento envolvendo um trator de manutenção, de injeção direta e naturalmente aspirado, que operou por 2 anos, sem paradas, utilizando uma mistura de 73% de óleo diesel, 20% de óleo de soja e 7% de etanol anidro. Este motor apresentou aumento de 20% no consumo de combustível atribuídos aos danos internos ao motor, pela alta contaminação do óleo lubrificante por componentes metálicos (Fe-592ppm, Pb-70ppm, Cr-13ppm e Al-80ppm) e também pelo óleo de soja (25% em volume) e elevada concentração de insolúveis (5,41% de heptano em massa). A inspeção visual efetuada na abertura do motor constatou a excessiva formação de resíduos nos bicos injetores e válvula de admissão, pistões com anéis grimpados, cilindros riscados verticalmente, grande quantidade de borra, topo do pistão com sinais de carbonização e dutos de admissão com resíduos úmidos e gomosos. Apesar da constatação desses

problemas, não foi reportado pelos operadores problemas na dirigibilidade do trator e não houve também nenhuma reclamação referente ao odor dos gases de escape.

A mistura de 5% de óleo de soja degomado e 95% de óleo diesel apresentou o melhor resultado. Tanto a dirigibilidade do veículo quanto o estado do óleo lubrificante do motor tiveram desempenho normal, comparável ao proporcionado pelo uso do óleo diesel, após 600 horas de operação do trator e 10.000 km dos caminhões sobrealimentados. A inspeção na abertura do motor do trator, após aproximadamente 700 horas de uso, revelou aspecto interno satisfatório, com exceção dos bicos injetores que apresentaram deposição de resíduos ao redor dos orifícios de injeção e também na região de encaixe do cabeçote. O resultado do teste de bancada entretanto mostrou que a nebulização do combustível tinha características normais com desempenho comparável aos de outras unidades movidas com óleo diesel. A inspeção na abertura dos motores dos 2 caminhões, após 67.600 km e 79.000 km de operação, também revelou aspecto interno satisfatório com exceção dos dutos de admissão e válvulas de admissão que apresentaram resíduos escuros e pastosos.

Apesar dos resultados terem sido publicados antes do final dos testes, eles indicam uma tendência, e pode-se considerar que a mistura do óleo de soja no óleo diesel deveria ser em baixas concentrações do óleo vegetal de modo a evitar os problemas inerentes ao seu uso em altas concentrações como reportado anteriormente.

Loos; Nobre; Stivi (1985) avaliaram a mistura de óleo diesel com óleos vegetais em motores de ciclo diesel de injeção direta. A avaliação somente do óleo vegetal “in natura” foi evitada pelos autores. As causas principais foram a formação excessiva de resíduos, decorrentes de seus produtos de oxidação, e maior viscosidade apresentada pelo combustível quando comparado com o óleo diesel.

Foram avaliados em 2 dinamômetros misturas de óleo de soja em óleo diesel e óleo de dendê (palma) em óleo diesel na proporção de 90/10 (10% de óleo vegetal) em testes cíclicos de 200 horas. As características dos combustíveis avaliados são apresentadas na Tabela 2.6 .

Propriedades e características	Método ASTM	Características médias das misturas			
		Proporção da mistura (% em volume) Óleo diesel / Óleo de soja		Proporção da mistura (% em volume) Óleo diesel / Óleo de soja	
		90 / 10	80 / 20	90 / 10	80 / 20
Densidade 20 / 4 °C		0,8383	0,8526	0,8383	0,8490
Cor	D-1500	3,5	4,0	5,0	5,5
Ponto de névoa (°C)	D-2500	6	8	11	15
Água e sedimentos (% vol)	D-1796	traços	traços	traços	traços
Corrosividade 50 °C	D-130	negativo	negativo	negativo	negativo
Cinzas (% peso)	D-482	0,01	nil.	nil.	nil.
Ponto de Fulgor (°C)	D-93	16	25	16	25
Enxofre (% peso)		0,45	0,70	0,43	0,87
Resíduo de carbono dos 10% finais da destilação - Ramsbottom (% peso)	D-524	0,78	1,70	0,70	1,45
Viscosidade cinemática, 40 °C (cSt)	D-445	2,71	3,56	2,95	3,92
Destilação-Ponto inicial (°C)	D-86	93	120	100	110
Destilação-10% evaporado (°C)	D-86	145	161	148	162
Destilação-50% evaporado (°C)	D-86	265	291	273	291
Destilação-85% evaporado (°C)	D-86	352	336	356	338

Tabela 2.6: Características médias das misturas avaliadas (Loos; Nobre; Stivi 1985)

Os resultados reportados de desempenho do motor, mostram, para as duas misturas, resultados similares aos obtidos com o uso de óleo diesel em relação às curvas de potência, torque e consumo. As análises efetuadas periodicamente em amostras do óleo lubrificante “não revelaram nenhuma anormalidade”, segundo os autores. Isto é demonstrado pelos resultados apresentados onde observa-se pouca variação na viscosidade cinemática e que os níveis de insolúveis ficaram dentro de valores aceitáveis, com aproximadamente 1,60 % de heptano (em massa) para os dois testes após cerca de 120 horas. O nível de contaminação do óleo lubrificante pelo óleo combustível também foi baixo (2,7% em volume para o óleo de soja e 3,2% em volume para o óleo de dendê) após o mesmo período de teste. Na análise visual dos componentes internos dos motores não foi constatado o indício de formação de borras e o nível de depósitos de carvão eram equivalentes aos observados em operações com óleo diesel. Deve ser comentada uma formação de depósito pastoso no tanque de preparação da mistura com óleo de dendê, sendo esse

resíduo constituído principalmente de ácido palmítico e esteárico. A preparação das misturas foi executada no próprio local por agitação mecânica e a escolha dos óleos de soja e dendê para a análise dos autores se deve principalmente ao potencial de produtividade por hectare apresentada por esses óleos vegetais.

Pode-se concluir que o período de troca de óleo adotado poderia ser estendido das 120 horas (equivalente a cerca de 10.000 Km segundo ciclo de teste definido) para mais, em função da indicação de nenhuma anormalidade no resultado das amostras do óleo lubrificante para as duas misturas. As duas misturas propiciaram bons resultados para o motor e devem ser encaradas como potenciais misturas a serem utilizadas em situações de emergência. Para sua utilização comercial é necessária a realização de mais testes de durabilidade, tanto em dinamômetro quanto em veículos, como salientado por Loos; Nobre; Stivi (1985). O óleo de dendê requer um processamento adicional para a redução dos teores de ácidos graxos sólidos (ácido palmítico e esteárico , vide no Anexo B a maior concentração de ácido palmítico no óleo de palma) a fim de melhorar sua fluidez e evitar a formação dos depósitos, principalmente no seu armazenamento.

A revisão bibliográfica efetuada por Ma; Hanna (1999), envolvendo a utilização direta dos óleos vegetais “in natura” nos motores de ciclo diesel, também mostrou a ocorrência de problemas nos componentes internos dos motores e sistemas associados.

Segundo os autores, o uso direto dos óleos vegetais , tanto nos motores ciclo diesel de injeção direta como indireta, é geralmente não satisfatório em função de sua alta viscosidade, acidez, concentração de ácidos graxos livres, formação de goma devido oxidação e polimerização na armazenagem e combustão, depósitos de carbono e espessamento do óleo lubrificante. Para corroborar esta análise, os autores citam os resultados de diversos experimentos envolvendo a utilização de óleos vegetais e suas misturas que são apresentados a seguir.

Experimentos utilizando misturas de óleo de girassol e óleo diesel na concentração de 10/90 (10% de óleo de girassol) em motores de injeção indireta foram realizados pela Caterpillar em 1980, segundo Bartholomew (1981) apud Ma;

Hanna (1999), para aplicação na África do Sul em função do embargo de petróleo para aquele país. Não houve necessidade de alteração ou ajuste no motor e a potência resultante foi similar à observada com óleo diesel. Cita também a concentração de 20/80 como satisfatória sem apresentar maiores detalhes.

Anon (1982) apud Ma; Hanna (1999) cita os experimentos utilizando óleo de fritura usado a 100% e em mistura de 95/5 (95% de óleo de fritura usado) com óleo diesel em uma frota de veículos com motor diesel, sendo que em ambos os casos os óleos de fritura foram filtrados. Não houve a formação de depósitos de carvão excessivos e os problemas reportados foram de necessidade de utilização de pré-aquecimento em temperaturas ambientes baixas e contaminação do óleo lubrificante, que provocou o aumento de sua viscosidade devido, segundo os autores, à polimerização dos óleos vegetais poli-insaturados . A troca de óleo teve de ser efetuada a cada 6.800 Km em média.

Adams et al. (1983) apud Ma; Hanna (1999) recomendam a utilização da mistura de óleo de soja degomado e diesel na proporção de 33,5/66,5 (33,5% de óleo de soja) apenas para uso emergencial em equipamentos agrícolas. Após avaliação das misturas em um motor diesel de 6,6 litros de cilindrada total, de 6 cilindros, de injeção direta e turboalimentados por 600 h, os autores não recomendam a utilização da mistura 50/50 considerando a redução de desempenho do motor e o espessamento do óleo lubrificante.

Peterson et al. (1983) apud Ma; Hanna (1999) associam 2 graves problemas ao uso dos óleos vegetais “in natura” que são a deterioração do óleo combustível e combustão incompleta. Atribuem esses problemas a alta suscetibilidade dos ácidos graxos poli-insaturados à polimerização e à formação de goma causado ou pela oxidação durante o armazenamento ou pela polimerização oxidativa e térmica nas altas temperaturas e pressões de combustão. Neste caso a combustão da goma não seria total gerando depósitos de carbono e espessamento do óleo lubrificante. Os autores avaliaram a mistura de óleo de colza e óleo diesel na proporção de 70/30 (70% de óleo de colza) em um motor diesel monocilíndrico por 850 horas sem que

nenhum desgaste excessivo fosse notado, nem tampouco alteração significativa no óleo lubrificante e na potência gerada pelo motor.

Os autores avaliaram o óleo de colza em função de sua alta produtividade e alta concentração de ácido erúico (46,7%). Nos experimentos realizados, o óleo de colza apresentou uma taxa de formação de goma cerca de 5 vezes mais lenta do que o óleo com alta concentração de ácido linoleico (75% a 85%), que é um ácido graxo poli-insaturado como o óleo de açafrão. Observando-se a Tabela 2.2, o óleo de colza possui de 14 a 15% de ácido linoleico em peso, ácido graxo poli-insaturado com 2 duplas ligações, o que explica sua menor taxa de formação de goma em relação ao óleo com 75% a 85% de ácido linoleico.

Strayer et al.(1983) apud Ma; Hanna (1999) apresentam uma análise da dificuldade de utilização do óleo de canola (também denominado óleo de colza) em função de sua alta viscosidade. O óleo de canola apresenta uma viscosidade muito maior do que as dos óleos vegetais normalmente analisados e sua taxa de escoamento é menor que a do óleo diesel nas mesmas pressões , diminuindo quase a zero próximo da temperatura de -4°C. Logo, sua utilização deve estar condicionada a diminuição de sua viscosidade, e os autores recomendam a mistura com etanol. Podemos verificar na Tabela 2.7 este efeito.

Temperatura (°C)	Combustível	Viscosidade (cSt)
10	Óleo de canola	100
	Mistura 75/25 (75% óleo de canola + 25% óleo diesel)	40
	Mistura 50/50 (50% óleo de canola + 50% óleo diesel)	19
	Óleo diesel	4
37	Mistura 90/10 (90% óleo de canola + 10% etanol)	21,15
	Óleo de canola	37,82

Tabela 2.7: Viscosidade do óleo de canola e suas misturas (Strayer et al., 1983 apud Ma; Hanna, 1999)

Ziejewski et al. (1986) apud Ma; Hanna (1999) não recomendam a utilização da mistura de óleo de girassol e óleo diesel na proporção de 25/75 (25% de óleo de girassol). Esta mistura foi considerada não adequada para aplicação nos motores diesel de injeção direta em operações de longa duração. A maior viscosidade resultante da mistura em relação ao óleo diesel pode ter contribuído para a conclusão dos autores (4,88 cSt a 40 °C, enquanto que o valor máximo especificado para o óleo diesel conforme norma ASTM era de 4,0 cSt a 40 °C).

Já a avaliação de Goering (1984b) apud Ma; Hanna (1999) de duas misturas de óleos vegetais mostrou que ambas atendem o teste padrão de 200h da EMA com resultados satisfatórios. As misturas eram de óleo de açafoa e óleo diesel na proporção de 25/75 (25% de óleo de açafoa) e de óleo de soja com um solvente “Stoddard” na proporção de 50/50. As viscosidades avaliadas das misturas eram de, respectivamente, 4,92 cSt a 40 °C e de 5,12 cSt a 38 °C .

O resultado dos experimentos de Engler et al. (1983) apud Ma; Hanna (1999) dos óleos de girassol e de semente de algodão como combustíveis alternativos ao óleo diesel não foram satisfatórios em testes de longa duração. Eles apresentaram depósitos de carbono excessivos assim como contaminação do óleo lubrificante. Os testes foram efetuados em um motor diesel monocilíndrico, de injeção indireta com pré-câmara de combustão. Os óleos foram testados nas condições puros, degomados e refinados. Os óleos processados tiveram um desempenho ligeiramente superior ao dos óleos puros.

Pryor et al. (1983) apud Ma; Hanna (1999) também não obtiveram resultados satisfatórios na avaliação de longa duração do óleo de soja puro (100%) num motor diesel de 3 cilindros de 2,59 litros de cilindrada total. O teste teve de ser interrompido devido diminuição da potência e da eficiência térmica em função da formação excessiva de depósitos nos bicos injetores.

Outros resultados também mostram a inviabilidade de utilização de óleos vegetais “in natura” e em misturas com altas concentrações de óleo vegetal em motores de injeção direta. Schlautman et al. (1986) apud Ma; Hanna (1999) tiveram

de interromper com 159h o teste de longa duração da mistura de óleo de soja não refinado e óleo diesel na proporção de 75/25 (75% de óleo de soja não refinado). O teste foi realizado num motor diesel de injeção direta e foi interrompido devido impossibilidade de manter a carga constante no motor. Uma falha ocorreu após 90 h de teste (“screening test”) devido ao aumento de 670% na viscosidade do óleo lubrificante.

Schlick et al. (1988) apud Ma; Hanna (1999) não recomendam, pelo menos no motor avaliado e sob condições definidas no teste de 200 h da EMA , a utilização das misturas de óleo de soja não refinado e óleo de girassol com óleo diesel na proporção de 25/75 (25% de óleo vegetal). O teste efetuado num motor diesel de injeção direta, de 3 cilindros de 2,59 litros de cilindrada total resultou em excessiva formação de depósitos de carbono em todas as câmaras de combustão. A potência do motor permaneceu constante durante o teste.

Todos esses problemas foram correlacionados com suas prováveis causas e potenciais soluções por Harwood (1984) apud Ma; Hanna (1999) e são apresentados na Tabela 2.8.

	Problema	Causa provável	Solução potencial
Curto prazo	Partida a frio	Alta viscosidade	Pré-aquecimento do combustível, transformação do óleo vegetal em éster
		Baixo número de cetano	
		Baixo ponto de fulgor	
	Entupimento de filtros, linhas e injetores	Gomas naturais presentes nos óleos vegetais	Refino parcial dos óleos vegetais para remoção das gomas, Filtração a 4µm
		Cinzas	
	Batida de motor	Baixo número de cetano de alguns óleos	Ajuste do tempo de injeção, uso de taxa de compressão maior, pré-aquecimento do combustível, transformação do óleo vegetal em éster
Tempo de injeção impróprio			
Longo prazo	Formação de coque e depósitos de carbono no pistão e cabeçote do motor	Alta viscosidade	Pré-aquecimento do combustível, uso do óleo diesel para operação em cargas parciais, transformação do óleo vegetal em éster
		Combustão incompleta	
		Combustão pobre a cargas parciais	
	Desgaste excessivo do motor	Alta viscosidade	Pré-aquecimento do combustível, uso do óleo diesel para operação em cargas parciais, transformação do óleo vegetal em éster, diminuição do período de troca do óleo do motor, uso de aditivos no óleo lubrificante para inibir a oxidação.
		Combustão incompleta	
		Combustão pobre a cargas parciais	
		Presença de ácidos graxos livres	
		Diluição do óleo lubrificante do motor	
	Falha no óleo lubrificante do motor	Polimerização dos compostos poli-insaturados do óleo vegetal presentes no óleo lubrificante contaminado.	Pré-aquecimento do combustível, uso do óleo diesel para operação em cargas parciais, transformação do óleo vegetal em éster, diminuição do período de troca do óleo do motor, uso de aditivos no óleo lubrificante para inibir a oxidação.

Tabela 2.8: Uso direto dos óleos vegetais em motores diesel : Problemas, prováveis causas e soluções potenciais (Harwood,1984 apud Ma; Hanna,1999)

Hemmerlein et al. (1991) apud Babu; Devaradjane (2003) avaliaram o desempenho e emissões de poluentes decorrentes do uso do óleo de colza em alguns motores diesel. Os problemas reportados de perda de potência e depósitos de carbono nos motores vão de encontro aos problemas apresentados anteriormente neste capítulo. Os resultados das emissões de poluentes estão resumidos na Tabela 2.9

Parâmetros		Combustíveis avaliados		Observações
		Óleo diesel	Óleo de colza	
Emissões	Monóxido de carbono (CO)	Comparado com óleo de colza	Maiores em até 100%	Considerando toda a faixa de operação do motor
	Hidrocarbonetos (HC)		Maiores em até 290%	-
	Óxido de nitrogênio (NOx)		Menores em até 25%	Devido combustão mais lenta e menor temperatura máxima atingida na câmara de combustão
	Material Particulado (MP)		Menores em 30% a 50% (motores de injeção indireta)	Maiores em 90% a 140% nos motores de injeção direta
Outras Emissões	Aldeídos e Cetonas		Maiores em 30% a 330%	-
	Hidrocarbonetos aromáticos		Significativamente maiores	Apesar do óleo de colza não possuir aromáticos em sua estrutura

Tabela 2.9: Emissão de poluentes de motores diesel alimentados com óleo de colza.

Os autores recomendam a utilização dos óleos vegetais em motores diesel apenas para operações de curta duração devido aos problemas operacionais e de durabilidade associados ao seu uso prolongado.

2.1.3 Análise dos Resultados

Os principais problemas reportados foram a formação de depósitos de carbono na câmara de combustão e a contaminação do óleo lubrificante do motor. Estes dois itens promovem a diminuição do rendimento do motor, trazendo como conseqüências o aumento do consumo de combustível ou diminuição de sua potência, além da redução de durabilidade do motor. Esses problemas decorrentes, principalmente, da alta viscosidade e baixa volatilidade apresentada pelos óleos vegetais, também devem-se aos menores poderes caloríficos dos óleos vegetais quando comparados com o do óleo diesel. Outro aspecto importante, relacionado ao uso de óleos vegetais, diz respeito ao seus acondicionamentos; alguns deles

rapidamente se acidificam (como ocorreu com o óleo de mamona) ou se oxidam (como ocorreu para o óleo de palma).

As exceções à recomendação acima são aquelas relacionadas a algumas aplicações específicas, como o uso em motores estacionários, de baixa rotação de funcionamento e preferencialmente de injeção indireta. Existe um potencial para a aplicação dos óleos vegetais puros em motores de injeção indireta e baixa rotação pois não foram reportados problemas significativos nestas aplicações. O mesmo não se pode dizer dos motores de rotação maiores, onde a concentração de óleo vegetal em misturas com óleo diesel deve ser significativamente baixa para minimizar os problemas anteriormente relacionados. Por exemplo, mesmo a utilização na mistura com óleo diesel de somente 5% de óleo de soja pode provocar a formação de resíduos (gomas) no interior dos motores.

Avançar o ponto de injeção pode ser uma providência adequada para propiciar melhoria na potência, no rendimento térmico e na minimização do aumento de consumo; estas melhorias mostram ser mais significativas para motores cuja rotação máxima de funcionamento é superior a 1000 rpm. Apesar de seu efeito benéfico durante a operação do motor já aquecido, o avanço da injeção acarretou, em alguns casos (motores monocilíndricos de injeção indireta), a piora na partida a frio. Nestes casos os motores ensaiados exigiram pré-aquecimento do combustível ou aumento da pressão de injeção. Em alguns casos, entretanto, apesar de terem sido aplicadas estas técnicas, o motor não partiu.

Apesar de alguns experimentos executados em motores monocilíndricos de injeção indireta terem propiciado bons resultados com alguns tipos de óleos vegetais, como o óleo de colza, de baixa insaturação, eles podem provocar problemas a longo prazo. Portanto, a sua liberação para uso automotivo deve ser melhor avaliada.

De maneira geral os motores de injeção indireta tiveram melhor desempenho com o uso dos óleos vegetais, porém não foram suficientemente bons para garantir a operação satisfatória com os mesmos puros ou em misturas com altas concentrações do óleo vegetal.

Podemos considerar, portanto, que a utilização dos óleos vegetais “in natura” ou em misturas, em motores do ciclo diesel de injeção direta ou indireta, geralmente não são satisfatórias. Com o aumento da sofisticação dos sistemas de injeção de

combustível dos motores, ao passarem de exclusivamente mecânicos para os de comando elétrico, com altas pressões de injeção do combustível na maioria das vezes, aumenta ainda mais a dificuldade de aplicação desses combustíveis. Porém suas vantagens não podem ser ignoradas, como seus estados líquidos, seus poderes caloríficos (88% do óleo diesel em média), suas disponibilidades e suas origens em recursos renováveis. Logo, a sua utilização, puro ou em misturas, deve estar direcionada para aplicações emergenciais, onde a durabilidade do motor e o atendimento da legislação de poluentes não sejam preponderantes.

2.2 Ésteres de Óleos Vegetais

Com o intuito de minimizar os aspectos negativos da utilização dos óleos vegetais “in natura” como combustível alternativo ao óleo diesel, é sugerida a utilização dos ésteres destes óleos. O controle das propriedades deste combustível, objetivando não comprometer a funcionalidade e durabilidade do motor será, portanto, considerado nos itens a seguir. O controle das propriedades deste combustível, objetivando não comprometer a funcionalidade e durabilidade do motor será, portanto, considerado nos itens a seguir. A seguir, serão, também, detalhados aspectos relacionados à produção e atendimento das especificações dos ésteres de óleos vegetais (caracterização físico-química) e os resultados de experimentos de sua aplicação nos motores diesel.

Os resultados apresentados estão focados em avaliações dos ésteres obtidos por meio do processo de transesterificação. Biodiesel obtido por outras rotas, tais como o craqueamento catalítico ou térmico, devido à reduzida quantidade de referências encontradas na aplicação, não foram objeto de avaliação.

O fator econômico influencia na escolha por esta rota, pois segundo Ma; Hanna (1999), o craqueamento térmico incorpora maior complexidade à obtenção do biodiesel, onerando suas produções. Entretanto, algumas vantagens associadas a este processo não podem ser ignoradas.

O craqueamento térmico ou catalítico permite, segundo Gonzáles et al. (2000), a transformação do óleo vegetal em uma mistura de hidrocarbonetos de qualidade muito próxima ao óleo diesel, não havendo necessidade de modificação ou adaptação

dos motores uma vez que a natureza do combustível seria idêntico ao já utilizado. Especialmente, a utilização no processo do óleo de soja hidrogenado com índice de iodo igual a 10, permitiu a obtenção de um combustível com distribuição semelhante ao óleo diesel já que a hidrogenação aumenta o rendimento em hidrocarbonetos de cadeia longa na faixa do óleo diesel. Segundo os autores o rendimento máximo teórico em produto líquido do craqueamento é de aproximadamente 85% (quando todos os átomos de oxigênio tiverem sido retirados na forma de CO₂ gasoso). Nesse caso 15% de resíduos sólidos são gerados. Para o óleo de soja, quando a estrutura do triglicerídeo se quebrar, o rendimento teórico será de aproximadamente 80%. Pode-se, também, por meio do craqueamento catalítico, obter frações mais leves que possuem elevados índices anti-detonantes, combustíveis adequados para uso em motores de ignição por faísca.

Como grande vantagem relativamente ao processo de transesterificação, podemos citar a obtenção do combustível de qualidade próxima ao do óleo diesel, sem a utilização do álcool no processo, assim como a não produção da glicerina como subproduto. As desvantagens deste processo, entretanto, estão relacionadas a utilização de equipamentos de maior custo, do processo retirar o oxigênio dos óleos vegetais, que se por um lado melhora o poder calorífico do produto, diminui seu número de cetano.

2.2.1 Caracterização dos Ésteres de Óleos Vegetais para Aplicação como Combustíveis de Motores de Combustão Interna

2.2.1.1 Definição e Normatização

Duas normas, ASTM D6751 (2002) e prEN 14214 (2002), definem atualmente os requisitos e os métodos de teste para controle dos ésteres de óleos vegetais e animais, para aplicação como combustível alternativo ao óleo diesel ou misturado ao mesmo. Uma foi desenvolvida para atender o mercado norte-americano e a outra para atender o mercado europeu. Estas normas foram adotadas ou utilizadas como referência para a elaboração das especificações de outras regiões.

A ASTM D6751 (2002) define o éster de óleo vegetal ou animal como o combustível composto de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais e é designado como biodiesel B100. A mesma norma define que a mistura com o óleo diesel é designada como BXX, onde XX representa a porcentagem em volume do biodiesel na mistura. A prEN 14214 (2002), por outro lado, designa o combustível como FAME, restringindo a sua aplicação aos ésteres produzidos através da reação dos triglicerídeos com metanol, ao contrário da ASTM, que permite o uso do metanol ou etanol na reação. Os valores limites estabelecidos por essas normas para as propriedades dos ésteres estão transcritos nas Tabelas 2.10 e 2.11, sendo que eles dependem sobremaneira do refino empregado no seu processamento e do triglicerídeo de origem em que se baseiam.

Propriedades	Método de Ensaio	Limites	Unidades
Ponto de Fulgor	D 93	130,0 min	°C
Água e sedimentos	D 2709	0,050 máx	% vol
Viscosidade cinemática, 40°C	D 445	1,9 - 6,0	mm ² /s
Cinzas sulfatadas	D 874	0,020 máx	% peso
Enxofre	D 5453	0,05 máx	% peso
Corrosividade ao cobre	D 130	No. 3 máx	
Número de cetano	D 613	47 min	
Ponto de névoa	D 2500	reportar	
Resíduo de carbono	D 4530	0,050 máx	% peso
Acidez	D 664	0,80 máx	mg KOH/g
Glicerina livre	D 6584	0,020 máx	% peso
Glicerina total	D 6584	0,240 máx	% peso
Fósforo	D 4951	0,001 máx	% peso
Temperatura de destilação	D 1160	360 máx	°C

Tabela 2.10: Requisitos para biodiesel B100 (ASTM D6751, 2002)

Propriedade	Unidade	Limites		Método de ensaio
		mínimo	máximo	
Éster	% peso	96,5		prEN 14103
Densidade a 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Ponto de fulgor	°C	120	-	ISO/DIS 3679
Enxofre	mg/kg	-	10	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Resíduo de carbono (para 10% destilação) ^a	% peso	-	0,3	EN ISO 10370
Número de cetano		51,0		EN ISO 5165
Cinzas sulfatadas	% peso	-	0,02	ISO 3987
Água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminação total ^b	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosividade ao cobre (3h a 50 °C)		Classe 1		EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação (110 °C)	horas	6	-	prEN 14112
Acidez	mg KOH/g		0,5	prEN 14104
Índice de iodo			120	prEN 14111
Éster metílico de ácido linolênico	% peso		12	prEN 14103
Éster metílico poli-insaturado (>=4 duplas ligações) ^c	% peso		1	
Metanol	% peso		0,2	prEN 14110
Monoglicerídios	% peso		0,8	prEN 14105
Diglicerídios	% peso		0,2	prEN 14105
Triglicerídios	% peso		0,2	prEN 14105
Glicerina livre	% peso		0,02	prEN 14105 prEN 14106
Glicerina total	% peso		0,25	prEN 14105
Metais Grupo I (Na+K) ^d	mg/kg		5	prEN 14108 prEN 14109
Metais Grupo II (Ca+Mg) ^d				prEN 14538
Fósforo	mg/kg		10	prEN 14107

a ASTM D 1160 deve ser utilizada para obter o resíduo para 10% de destilação
b Método mais preciso ao EN 12662 deve ser definido para produtos FAME
c Método de ensaio a ser definido
d Método de ensaio em desenvolvimento

Tabela 2.11: Requisitos para FAME (prEN 14214, 2002)

2.2.1.2 Caracterização Físico-Química - Análise

A ASTM D6751 (2002) descreve a importância do controle de cada uma das propriedades listadas na norma referentes ao biodiesel, que são resumidas a seguir:

Ponto de Fulgor: Controlado para limitar o nível de álcool não reagido no produto final, assim como para estar compatível com os níveis de segurança necessários no seu manuseio, transporte e armazenagem.

Viscosidade: Controlado os níveis inferior e superior para, respectivamente, minimizar, em alguns casos, a perda de potência nos motores devido a maiores esforços envolvidos no processo de bombeamento e ocorrência de vazamentos de combustível na bomba injetora e injetores e evitar problemas relacionados ao projeto do motor provenientes, por exemplo, da queima incompleta. Fonseca (1985) define bem este aspecto em seu trabalho onde apresenta a alta viscosidade como um dos principais limitantes técnicos para a combustão do óleo vegetal aliado a sua baixa volatilidade. A alta viscosidade pode favorecer a formação de gotículas de maior diâmetro no jato nebulizado, quando comparado com as mesmas condições de injeção de combustível do óleo diesel. Estas gotículas maiores terão maior penetração na câmara de combustão resultando numa queima incompleta. E o óleo não queimado pode diluir o óleo lubrificante após escorrer pelas paredes do cilindro.

Cinzas Sulfatadas: Controlado para minimizar o desgaste na bomba injetora, injetores, pistões e anéis de desgaste e também formação de depósitos no motor que podem ser provocados por abrasivos sólidos e catalisadores não removidos presentes no combustível. Minimiza também o efeito provocado pelos sabões solúveis metálicos no entupimento de filtros e depósitos na câmara de combustão e deterioração do óleo do carter.

Enxofre: A sua limitação é imposta principalmente por razões ambientais. O enxofre, dependendo de sua concentração no combustível, pode também ter efeito deletério na formação de depósitos no motor e no desempenho dos sistemas de controle de emissões. Pode gerar maior formação de material particulado por disputar com o

carbono o oxigênio disponível na fase de combustão residual (vide maiores detalhes no item 3.2.1). Como o biodiesel (B100) é praticamente livre de enxofre, a formação de material particulado é reduzida pois o carbono pode associar-se mais facilmente ao oxigênio disponível no final do processo de combustão espontânea. Porém, a redução no nível de enxofre do combustível, se não acompanhado de um aumento de viscosidade, pode prejudicar a sua lubricidade e levar a um maior desgaste dos componentes internos do sistema de alimentação de combustível do motor.

Corrosividade ao cobre: Fornece indicações sobre possível problemas relacionados ao uso de cobre ou bronze nos materiais do sistema de combustível. Estes problemas estão relacionados com o nível de corrosividade do combustível, em função da presença de enxofre ou ácido no mesmo.

Número de cetano: Fornece indicações referentes a qualidade da ignição, emissão de fumaça branca e aspereza da combustão. Quanto menor o número de cetano maior será o atraso de ignição.

Ponto de névoa: Controla a temperatura na qual se dá o início da precipitação dos cristais do biodiesel ou de sua mistura. Como o biodiesel possui normalmente ponto de névoa superior ao do óleo diesel, a sua utilização em regiões de baixa temperatura pode ser dificultada (pela dificuldade de partida a frio e entupimento de filtros), porém alternativas podem ser adotadas para minimizar este efeito (vide item referente às propriedades a baixa temperatura neste capítulo).

Resíduo de carbono: Controlado para minimizar a tendência da formação de depósitos de carbono no motor. Um alto valor para este índice pode levar a formação excessiva de depósitos na câmara de combustão.

Acidez: Controlado para minimizar os depósitos e possibilidade de corrosão no sistema de injeção de combustível. Está relacionado com o nível de ácidos graxos livres ou ácidos do processamento presentes no produto final. Os ácidos graxos livres ou ácidos do processamento não são encontrados no óleo diesel. O aumento da

temperatura de retorno do combustível para o tanque pode acelerar a degradação do combustível. Isto pode resultar numa acidez maior podendo aumentar o potencial de entupimento dos filtros.

Glicerina livre: Controlado para minimizar a possibilidade de formação de depósitos nos injetores, entupimento do sistema de alimentação de combustível e aumento da glicerina no fundo dos tanques de armazenagem.

Glicerina total: Neste caso além da glicerina livre, mede-se a quantidade de glicerina presente no óleo não reagido ou parcialmente reagido. O seu controle procura assegurar a alta conversão dos triglicerídeos em ésteres. Minimiza desta forma a possibilidade de formação de depósitos nos injetores, o baixo desempenho em operações a baixas temperaturas e o entupimento de filtros provocados pelos monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos residuais. Este controle também procura minimizar a produção de acroleína no escapamento, que produz odor desagradável e irritação dos olhos e vias respiratórias. A acroleína é tóxica e é gerada pela decomposição da glicerina remanescente no combustível em temperaturas acima de 290 °C. Segundo Iwai et al. (1976), a acroleína é mais diretamente responsável por essa irritação do que os outros aldeídos formados durante o período de aquecimento do motor diesel, quando a emissão desses aldeídos é mais intensa.

Fósforo: Controlado para minimizar o dano nos conversores catalíticos utilizados nos sistemas de controle de emissões. Os conversores catalíticos estão cada vez mais presentes nos veículos equipados com motores diesel em função das restrições cada vez maiores nos limites de emissões gasosas e de particulados. Este item é aqui controlado devido a origem do combustível, que pode receber o fósforo do próprio solo e/ou dos adubos utilizados na produção da oleaginosa. Por esse motivo o fósforo não é controlado na especificação do óleo diesel.

Temperatura de destilação: Propriedade controlada de forma a assegurar que o combustível não foi adulterado com contaminantes de alta temperatura de ebulição.

A temperatura de ebulição atmosférica do biodiesel geralmente está na faixa de 330 – 357 °C.

Densidade do biodiesel: Não é uma propriedade controlada pela ASTM D6751 (2002), mas informa na norma o campo de variação de seu valor que é de 0,86 – 0,90, com valores típicos entre 0,88-0,89. Já a especificação européia (prEN 14214) controla este item.

Tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume do combustível injetado para a câmara de combustão nos motores diesel convencionais, uma grande variação na densidade irá provocar uma variação significativa na massa do combustível injetado. Como conseqüência teremos a formação de uma mistura ar/combustível mais rica ou mais pobre promovendo o aumento da emissão de poluentes ou a perda de potência do motor.

Este parâmetro, portanto, deve ser mantido próximo dos níveis especificados para o óleo diesel de modo a podermos aplicar os ésteres diretamente nos motores existentes sem necessidade de ajuste do sistema de injeção de combustível. Conforme a tabela do Anexo D, o valor especificado para a densidade do óleo diesel Tipo C é de 0,82 – 0,88.

Armazenamento do combustível por longos períodos: A ASTM D6751 (2002) fornece algumas recomendações para a armazenagem do biodiesel de forma a minimizar a formação de produtos degradantes. Recomenda a seleção adequada do biodiesel que tiver que ser estocado por longos períodos para evitar a formação de sedimentos, aumento da acidez e viscosidade responsáveis pelo entupimento de filtros, dos injetores e também pela operação irregular da bomba de combustível. Os produtos de degradação do biodiesel podem ser insolúveis (podem combinar com outros contaminantes potencializando seu efeito deletério) ou solúveis, como os ácidos e gomas, que mais ou menos voláteis que o combustível, podem provocar o aumento dos depósitos nos injetores. Outro aspecto importante a ser comentado refere-se à possibilidade de aceleração da formação dos produtos de degradação pelo contato do combustível com alguns metais. Esta aceleração se daria especialmente com o cobre e suas ligas e, em menor grau, com o ferro. O contato com o chumbo,

estanho e zinco também aceleram a formação de sedimentos e também devem ser evitados. As condições do local para a estocagem também devem ser controladas, não devendo permitir a infiltração de água e nem permitir altas temperaturas de estocagem, pois a água propicia o crescimento microbiológico na interface com o combustível e a alta temperatura acelera a degradação do combustível. A ASTM comenta que a estabilidade do biodiesel não está plenamente conhecida e parece depender da origem dos óleos vegetais e das gorduras animais, da severidade do processamento, ou se tratamentos adicionais na Planta ou aditivos de estabilização estão presentes. Informa também que o controle da acidez do biodiesel pode ser suficiente para controlar a estabilidade do combustível armazenado pois a acidez do combustível parece ultrapassar o valor limite antes que outras mudanças deletérias na propriedade ocorram.

Metais Alcalinos: Ao contrário da especificação européia para os ésteres (prEN 14214), a ASTM não controla a presença dos metais alcalinos, principalmente Na e K, que são os resíduos provenientes dos catalisadores utilizados na reação de transesterificação, que é o processo comumente utilizado na produção dos ésteres. O seu controle é importante para garantir a total conversão dos catalisadores no processo.

Índice de Iodo : Este item também não é controlado pela ASTM, mas sim pela especificação européia (prEN 14214). Quanto maior este índice, maior será o número de insaturações existentes nos ácidos graxos componentes do óleo de origem e maior será a tendência do combustível propiciar a formação de depósitos nos bicos injetores e sistemas associados dos motores (Nigro 2001).

Complementando a análise da especificação da ASTM relativo aos parâmetros de controle dos ésteres, segue uma breve discussão sobre a importância do efeito da oxidação nos ésteres assim como de suas propriedades a baixa temperatura.

Oxidação dos ésteres: Um aspecto importante tratado no estudo de Van Gerpen et al. (1997) é o da oxidação do éster metílico de óleo de soja. Neste processo a composição química do éster é alterada e isto pode levar a modificação de suas

propriedades prejudicando o desempenho do mesmo como combustível. A oxidação provoca a alteração da composição química do éster pela formação de hidroperóxidos a partir da adição do oxigênio ao carbono adjacente ao carbono da dupla ligação. Com a continuidade da oxidação, pode ocorrer a quebra dos peróxidos e formação de aldeídos e ácidos de cadeia curta. Este aumento de acidez no final do processo pode provocar corrosão no sistema de alimentação de combustível do motor.

A formação de hidroperóxidos pode induzir a polimerização dos ésteres e levar a formação de gomas e sedimentos insolúveis. Estes produtos podem prejudicar o desempenho dos motores pela formação de depósitos nas câmaras de combustão assim como causar entupimento dos filtros de combustível. Os hidroperóxidos são instáveis e podem atacar os elastômeros presentes nos sistemas de armazenamento e alimentação de combustível. Outro efeito deletério da alteração da composição química é o odor rançoso que provoca no produto.

Os autores também constataram em seus experimentos que ocorreu o aumento do número de cetano do éster que sofreu oxidação. Os autores informaram que a razão do aumento do número de cetano não era ainda bem conhecida, mas que provavelmente os hidroperóxidos formados durante a oxidação seriam os responsáveis por este aumento. Para mostrar as evidências dessa análise, os autores avaliaram o número de cetano de 6 amostras preparadas com 6 níveis de PV (A extensão ou severidade da oxidação pode ser medida pelo valor do peróxido PV). O resultado dessa análise é apresentada na Figura 2.4.

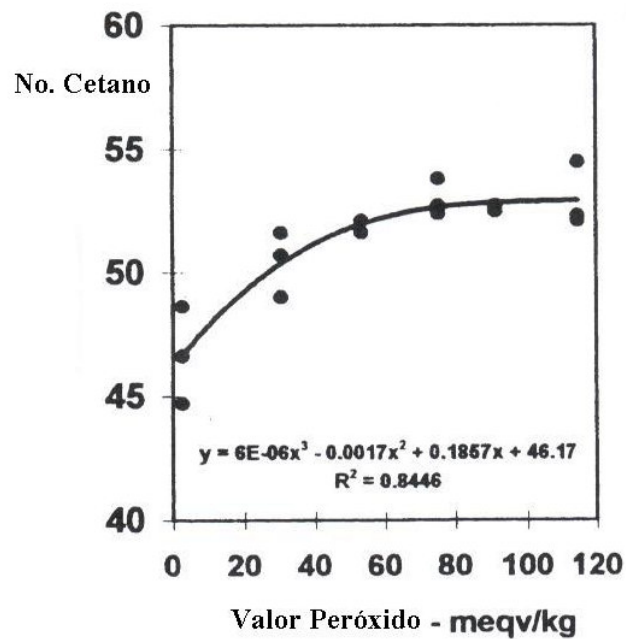


Figura 2.4: Resultado da avaliação do número de cetano em função do valor do peróxido para o éster metílico de óleo de soja (Van Gerpen et al., 1997).

Os autores também avaliaram a influência da destilação e oxidação no número de cetano dos ésteres. Os números de cetano de amostras de ésteres destilados e não destilados foram avaliados antes e depois da oxidação. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.12 e indicam, também nesse caso, o aumento do número de cetano com a oxidação do éster.

Condição	Valor de Peróxido (PV)	Número de Cetano		
		Amostra 1	Amostra 2	Média
Éster metílico puro	6	46,8	48,7	47,8
Éster metílico oxidado	81	54,6	54,5	54,6
Éster metílico destilado	0	46,5	47,2	46,8
Éster metílico destilado e oxidado	82	55,5	55,2	55,4

Tabela 2.12: Influência da oxidação e destilação no número de cetano do éster metílico de óleo de soja (Van Gerpen et al., 1997).

Os autores afirmam que geralmente os ésteres destilados possuem maior número de cetano que os não destilados. Na remoção dos materiais de alto ponto de ebulição, como os monoglicérides e glicerina, também são removidos os agentes antioxidantes naturais do óleo vegetal de origem e ocorre o aumento de hidroperóxidos. Porém o aquecimento dos ésteres na ausência de ar ou oxigênio pode ter causado a decomposição dos peróxidos.

Segundo os autores os ésteres de óleo de soja estão mais propensos à oxidação que os ésteres de óleos vegetais mais saturados, e a existência freqüente de metais nos tanques de armazenamento aumenta a possibilidade da ocorrência desse processo pois os mesmos atuam como catalisadores. A norma européia prEN 14214 (2002) determinou um valor mínimo para o índice de iodo (Iodine value = 115) de forma a minimizar o efeito da oxidação do combustível. Como o índice de iodo está relacionado ao grau de insaturação dos ácidos graxos, ele pode controlar este efeito. Quanto mais insaturado, mais rapidamente ocorrerá a oxidação. Assim, a tendência para a oxidação será maior nos compostos com maior número de duplas ligações entre os átomos de carbono.

Propriedades a baixa temperatura: A operacionalidade dos ésteres de óleos vegetais a baixas temperaturas pode ser dificultada em função do seu ponto de névoa ser superior ao do óleo diesel. Enquanto que os problemas operacionais a baixa temperatura ocorrem na faixa de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o óleo diesel de baixa concentração de enxofre (“LSD#2”) conforme Chiu; Schumacher; Suppes (2004), para o éster metílico de óleo de soja ocorrem freqüentemente na faixa de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os autores avaliaram a influência da adição dos ésteres metílicos de óleo de soja puros e em altas concentrações (B80 e B90) na mistura com óleo diesel assim como sua mistura (B80 e B90) com querosene com o intuito de verificar a melhora na operacionalidade a frio. Com este objetivo foram medidos o ponto de névoa, o ponto de fluidez e o ponto de entupimento (LTFT) que, segundo os mesmos autores, é freqüentemente considerado como o melhor índice para indicar a adequabilidade do combustível para aplicação veicular a baixas temperaturas, por ser focado em testes dinâmicos que simulam o escoamento através de filtros. O ponto de névoa e o ponto

de fluidez também são usualmente utilizados para indicar a operacionalidade do escoamento a frio do óleo diesel. São geralmente utilizados por operadores de equipamentos movidos a diesel, refinadores, nos armazenamentos e na distribuição do combustível pelas tubulações e também no seu transporte.

O ponto de névoa ocorre quando os hidrocarbonetos de cadeia longa do óleo diesel ou os ácidos graxos saturados do éster iniciam a formação de pequenos cristais, e quando uma quantidade suficiente de cristais, que excedam o diâmetro de $0,5 \mu\text{m}$, tenha se precipitado. O combustível torna-se, então, opaco. Ao reduzir ainda mais a temperatura, abaixo deste ponto, os cristais crescem continuamente e se aglomeram até o ponto de provocar o entupimento do filtro de combustível. Segundo os autores, o LTFT é suposto ocorrer quando os pequenos cristais tiverem diâmetros entre 50 e $250 \mu\text{m}$, que podem provocar o entupimento do filtro ou alterar o seu estado para gel, impedindo a alimentação do motor.

Muitos aditivos atuam na inibição do crescimento dos cristais pela redução de seu tamanho e também promovem a formação de uma barreira contra a sua aglomeração de modo a melhorar a operacionalidade do combustível, permitindo seu uso a temperaturas mais baixas. Geralmente não afetam o ponto de névoa pois não alteram o início da formação dos cristais. Alguns aditivos, além de reduzir o tamanho de cristais formados, atuam na distorção do seu perfil, fazendo-os evoluir do tipo placa para um tipo irregular. Estes aditivos são efetivos na melhoria do escoamento do fluido reduzindo seu ponto de fluidez, porém não atuam na prevenção do entupimento dos filtros. Os resultados obtidos pelos autores são apresentados nas Tabelas 2.13 e 2.14.

Propriedade	Mistura	Aditivo OS-110050 adicionado ao éster metílico de óleo de soja (% em massa)						
		0%	0,10%	0,20%	0,50%	0,75%	1%	2%
Ponto de Névoa (°C)	B100	-4	-7	-7	-4	-7	-4	-7
	B40 + 60% vol óleo diesel LSD#2	-12	-12	-12	-15	-12	-15	-15
	B30 + 70% vol óleo diesel No.2	-12	-15	-12	-15	-15	-15	-15
	B20 + 80% vol óleo diesel LSD#2	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15
	Óleo diesel LSD#2	-18	-18	-15	-15	-18	-12	-12
Ponto de Fluidez (°C)	B100	-7	-12	-12	-7	-15	-7	-18
	B40 + 60% vol óleo diesel LSD#2	-15	-15	-18	-21	-26	-29	-18
	B30 + 70% vol óleo diesel No.2	-15	-21	-18	-23	-29	-32	-29
	B20 + 80% vol óleo diesel LSD#2	-21	-18	-21	-26	-29	-31	-31
	Óleo diesel LSD#2	-26	-29	-32	-32	-29	-32	-31

Tabela 2.13: Pontos de névoa a fluidez da mistura do óleo diesel de baixa concentração de enxofre LSD#2 com éster metílico de óleo de soja aditivado com OS-110050 (Chiu; Schumacher; Suppes, 2004).

Aditivo misturado inicialmente ao éster metílico de óleo de soja	Mistura	Ponto de Névoa (°C)	LTFT (°C)	Ponto de Fluidez (°C)
0%	B100	-1	-2	-6
	B90 +10% em massa querosene	-3	-4	-12
	B80 + 20% em massa querosene	-5	-6	-15
Bio Flow 875 (0,1% em massa)	B100	-1	-2	-9
	B90 +10% em massa querosene	-3	-5	-18
	B80 + 20% em massa querosene	-5	-6	-33
Bio Flow 870 (0,1% em massa)	B100	0	Não avaliado	-18
	B90 +10% em massa querosene	-4		-24
	B80 + 20% em massa querosene	-5		-30
Anti - gel para óleo diesel (0,1% em massa)	B100	0	Não avaliado	-15
	B90 +10% em massa querosene	-4		-21
	B80 + 20% em massa querosene	-5		-24
0%	Óleo diesel No.1	-26	-35	-42
	B5 + 95% vol Óleo diesel No.1	-28	-35	-39
	B5 + 95% vol Óleo diesel No.1	-24	-31	-36
	B5 + 95% vol Óleo diesel (60% vol No.1+ 40% vol No.2)	-14	-21	-27
	B5 + 95% vol Óleo diesel (60% vol No.1+ 40% vol No.2)	-12	-21	-27
Bio Flow 875 (0,05% em massa)	Óleo diesel No.1	-26	-39	-54
	B5 + 95% vol Óleo diesel No.1	-29	-39	-45
	B5 + 95% vol Óleo diesel No.1	-24	-35	-45
	B5 + 95% vol Óleo diesel (60% vol No.1+ 40% vol No.2)	-15	-34	-42
	B5 + 95% vol Óleo diesel (60% vol No.1+ 40% vol No.2)	-13	-33	-48

Tabela 2.14: Pontos de névoa, LTFT e fluidez das misturas do éster metílico de óleo de soja com querosene e óleo diesel, tratados com aditivos melhoradores da operacionalidade a baixas temperaturas (Chiu; Schumacher; Suppes, 2004).

A análise dos resultados mostra que os aditivos não tiveram impacto no ponto de névoa das misturas, porém foram eficazes na redução do ponto de fluidez. Para o uso de 0,75% e 1% de aditivos, por exemplo, o ponto de fluidez das misturas B20 e B30 ficaram praticamente iguais ao do óleo diesel puro (Tabela 2.13). Os resultados também mostram que houve uma significativa redução no ponto de fluidez com a utilização do aditivo Bio Flow 875 que permitiu a redução do ponto de fluidez de –

6°C (éster puro) para -33°C numa mistura com alta concentração do éster (B80+20%querosene +aditivo). O mesmo aditivo foi capaz de melhorar o índice LTFT deixando-o próximo do óleo diesel No.1 mas somente para baixas concentrações de éster na mistura (5% em volume).

Os resultados demonstram que existe possibilidade de melhora da operacionalidade do motor com o uso de éster metílico de óleo de soja, desde que:

-seja utilizado aditivo Bio Flow 875 ou similar e mistura com querosene nas aplicações com alta concentração de éster (B80 e B90) para melhoria de seu transporte a baixas temperaturas. Porém seu desempenho nesta condição será pior que o do óleo diesel No.1, pois o ponto de fluidez máximo atingido foi de -33°C contra -42°C do óleo diesel puro.

-seja utilizado aditivo Bio Flow 875 ou similar e baixa concentração do éster metílico de óleo de soja (B5) para melhoria de seu desempenho a baixas temperaturas. Esta condição possibilitou atingir temperaturas similares ao ponto de fluidez (-42°C) e LTFT (-35°C) do óleo diesel No.1.

Uma alternativa muito utilizada nos veículos para minimizar os efeitos da operacionalidade a baixa temperatura é a utilização de aquecedores no tanque de combustível, no filtro de combustível e na câmara de combustão.

2.2.2. Processamento para Obtenção dos Ésteres de Óleos Vegetais

2.2.2.1 Principais Parâmetros

Ma; Hanna (1999) apresenta uma detalhada análise do processo de transesterificação para obtenção de ésteres de óleos vegetais assim como a influência dos principais parâmetros na sua produção. Os principais pontos tratados pelo autor são descritos abaixo.

O autor define transesterificação (ou alcóólise) como a reação de 1 mol de triglicerídeo e 3 moles de álcool para formar 3 moles de éster de ácido graxo e 1 mol

de glicerina, que é a razão estequiométrica para a transesterificação, conforme mostrado na Figura 2.5.

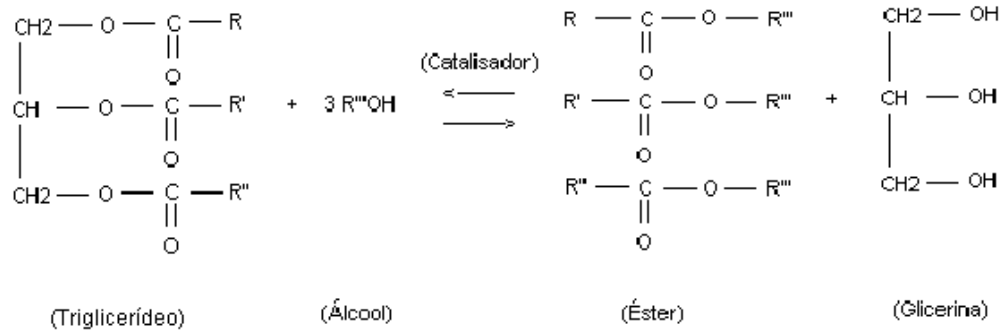


Figura 2.5 : Reação de transesterificação do triglicerídeo com álcool (Ma; Hanna, 1999)

Ela basicamente consiste de um número de reações seqüenciais e reversíveis, onde o triglicerídeo é inicialmente reduzido para diglicerídeo, o diglicerídeo é reduzido para monoglicerídeo e o monoglicerídeo é finalmente reduzido para glicerina (Freedman et al., 1986 apud Ma; Hanna, 1999), conforme mostrado na Figura 2.6. Em cada uma destas etapas é liberado 1 mol de éster. Uma pequena quantidade de água gerada pode causar a formação de sabão durante a transesterificação. Conforme Fonseca (1985), o rendimento do processo é alto (cerca de 93,8%) segundo balanço dos compostos químicos envolvidos no processo de transesterificação. Porém informa que o teor de éster obtido irá variar de acordo com a oleaginosa utilizada. A quantidade de óleo disponível no grão varia com o tipo da oleaginosa escolhida.

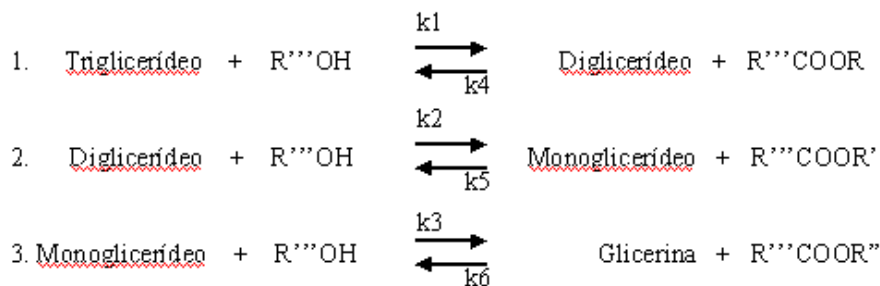


Figura 2.6: Reação de transesterificação do óleo vegetal com álcool para ésteres e glicerina. Sequência das reações (Freedman et al., 1986 apud Ma; Hanna, 1999)

Segundo Ma; Hanna (1999), o catalisador é normalmente utilizado para aumentar a velocidade da reação com conseqüente aumento da produção de éster. Como a reação é reversível, excesso de álcool é utilizado para direcionar a reação para a maximização da produção de ésteres. Os álcoois mais freqüentemente utilizados são o metanol e etanol. O metanol é geralmente utilizado devido ao seu baixo custo e suas vantagens físicas (é polar) e químicas (cadeia de álcool menor) que proporcionam rápida reação com os triglicerídeos e também fácil dissolução do hidróxido de sódio NaOH usado como catalisador. Sua manipulação, entretanto, requer maiores cuidados considerando sua toxicidade.

A reação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas. A transesterificação catalisada por álcalis é muito mais rápida do que a catalisada por ácidos sendo, por isso, mais empregada comercialmente. Porém, para não prejudicar a eficiência da reação catalisada por álcalis, é necessário que os componentes primários (glicerídeos e álcool) sejam substancialmente não-aquosos (Wright et al., 1944 apud Ma; Hanna, 1999); o objetivo é evitar a produção de sabão pelas reações parciais de saponificação na presença de água. A presença de sabão diminui a produção de ésteres e dificulta a separação do éster e glicerina e a lavagem com água para arrasto do excesso dos álcoois. Outro ponto a ser observado na catálise por álcalis é a quantidade de ácidos graxos livres que deve ser baixa. Caso a presença de ácidos graxos livres e água seja alta no triglicerídeo, a transesterificação catalisada por ácido pode ser preferencialmente utilizada (Keim, 1945 apud Ma; Hanna, 1999) ou pode-se efetuar uma purificação dos triglicerídeos por saponificação antes da transesterificação catalisada por álcalis. Os catalisadores álcalis podem ser o

hidróxido de sódio NaOH, hidróxido de potássio KOH, carbonatos e alcóxidos de sódio e potássio, enquanto que os catalisadores ácidos normalmente utilizados são os ácidos sulfúrico, sulfônico e clorídrico.

Os produtos da transesterificação são uma mistura de éster, glicerina, álcool, catalisador e tri-, di- e monoglicerídeos. De acordo com Ma (1998) apud Ma; Hanna (1999) a obtenção de éster puro é dificultada pelas impurezas existentes no éster como os di- e monoglicerídeos. As impurezas aumentam o ponto de névoa e liquefação da mistura. De acordo com a Tabela 2.15, os pontos de ebulição e fusão dos ácidos graxos, ésteres metílicos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos aumentam com o número de átomos de carbono porém diminuem com o número de duplas ligações existentes nos compostos. Entre os glicerídeos (tri, di e mono, nessa ordem) há o aumento da temperatura de fusão devido polaridade das moléculas e ligações de hidrogênio. Os monoglicerídeos, especificamente, causam turbidez da mistura do éster. A glicerina deve ser recuperada pelo seu valor industrial e também para minimizar a possibilidade de emissão de componentes tóxicos como a acroleína gerada na sua combustão. Normalmente a glicerina é separada por sedimentação ou centrifugação.

Propriedades	Ácidos graxos					Metanol	Etanol	Glicerina
	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico			
Carbonos:duplas	14	16	18	18:1	18:2			
Temperatura de Fusão (°C)	Ácido graxo	54,4	62,9	69,6	16,3	-6,5		
	Éster metílico	18,8	30,6	38,0	-19,8	-35,0		
	1-Monoglicerídeo	70,5	77,0	81,5	35,2	12,3		
	1.3-Diglicerídeo	66,8	76,3	79,4	21,5	-2,6		
	Triglicerídeo	57,0	63,5	73,1	5,5	-13,1		
	Metanol						-97,0	
	Etanol							-112,0
Temperatura de Ebulição (°C)	Glicerina							17,9
	Éster metílico		196,0	215,0	190,0			
	Metanol					64,7		
	Etanol						78,4	
Peso específico (g/ml)	Glicerina							290,0
	Éster metílico	0,875 (75°C)	0,825 (75°C)	0,850	0,875			
	Metanol					0,792		
	Etanol						0,789	
	Glicerina							1,260

Tabela 2.15: Propriedades físicas dos produtos da transesterificação de alguns ésteres (Formo,1979; Zhang, 1994 apud Ma; Hanna, 1999).

Ma; Hanna (1999) ainda detalham no seu trabalho os aspectos mais relevantes relacionados aos parâmetros que influenciam a reação de transesterificação. Dentre eles podemos citar, o efeito da mistura e quantidade de ácidos graxos livres, a razão molar da reação, o efeito do catalisador, o efeito do tempo de reação e o efeito da temperatura de reação. O efeito destes parâmetros é detalhado a seguir.

Efeito das condições da mistura e da quantidade de ácidos graxos livres: O triglicerídeo deve possuir uma acidez menor que 1 mg KOH/g e todos os componentes devem ser substancialmente não aquosos de modo a evitar, respectivamente, a maior necessidade de catalisador para neutralizar os ácidos graxos livres e a formação de sabão. A formação de sabão consome e reduz a eficiência do catalisador, aumenta a viscosidade da mistura final, provoca a formação de gel e dificulta a separação da glicerina (Wright et al., 1944 apud Ma; Hanna, 1999). É também importante que os óleos, livres dos ácidos graxos, mantenham-se com valores menores que 0,5% em peso do ácido (Bradshaw; Meuly, 1944; Feuge; Grose, 1949 apud Ma; Hanna, 1999).

Efeito da razão molar: Segundo os autores a razão molar do álcool para o triglicerídeo é uma das variáveis mais importantes que afetam a produção do éster. Esta razão molar está associada com o tipo de catalisador que está sendo utilizado na reação, e quanto maior o valor da razão molar maior será a produção de ésteres em um determinado período de tempo. A razão estequiométrica da transesterificação é de 3:1 de álcool para o triglicerídeo.

Bradshaw; Meuly (1944) apud Ma; Hanna (1999) concluíram que existe uma faixa prática de razão molar de metanol para os óleos vegetais de 3,3 a 5,25:1 e que a utilização da razão molar de 4,8:1 havia proporcionado uma conversão de 97-98%. Já Nye; Southwell (1983) apud Ma; Hanna (1999) avaliaram que a razão molar de 6:1 de metanol para o óleo de colza proporcionou a melhor conversão numa transesterificação catalisada por álcali na proporção de 1% em peso de NaOH ou KOH. Este mesmo valor foi obtido por Freedman et al. (1984) apud Ma; Hanna (1999) que obtiveram a melhor conversão (93 – 98%) de ésteres utilizando a razão

molar de 6:1 na avaliação dos óleos de soja refinado, girassol, amendoim e semente de algodão.

Sprules; Price (1950) apud Ma; Hanna (1999) necessitaram utilizar razão molar superior a 15:1 numa transesterificação por catálise ácida. A catálise ácida foi utilizada neste caso devido a alta concentração de ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal. Já Freedman et al. (1986) apud Ma; Hanna (1999) necessitaram utilizar a razão molar de 30:1 numa reação por catálise ácida e a razão molar de 6:1 na reação catalisada por álcali para produzir a mesma quantidade de éster de óleo de soja num determinado período.

Efeito do catalisador: Conforme já comentado anteriormente, a reação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas. A transesterificação catalisada por álcalis é muito mais rápida do que a catalisada por ácidos sendo, por isso, mais empregada comercialmente. O catalisador álcali mais comumente utilizado é o hidróxido de sódio NaOH devido ao seu menor custo.

Experimentos realizados para verificar a eficiência dos catalisadores álcalis metóxido de sódio NaOCH₃ e hidróxido de sódio NaOH levaram a resultados opostos. Segundo Freedman et al. (1984); Hartman (1956) apud Ma; Hanna (1999) o metóxido de sódio foi o mais eficiente enquanto que para Ma et al. (1998 a) apud Ma; Hanna (1999) foi o hidróxido de sódio. Segundo Freedman et al. (1984) apud Ma; Hanna (1999) o uso dos 2 catalisadores (1% de NaOH e 0,5% de NaOCH₃) resultou na mesma conversão de éster utilizando a razão molar de 6:1 após 60 minutos de reação.

O mesmo autor concluiu que a utilização de catalisador ácido (1% de ácido sulfúrico) associado a razão molar de 30:1 resultou numa alta conversão do éster metílico de óleo de soja. Experimentos utilizando o mesmo catalisador e razões molares 6:1 e 20:1 na transesterificação de óleo de soja com metanol, etanol e butanol não levou a resultados satisfatórios.

Efeito do tempo de reação: Segundo Freedman et al. (1984) apud Ma; Hanna (1999) a taxa de conversão é diretamente proporcional ao tempo de reação. A conversão obtida na transesterificação foi de 80% para os óleos de soja e girassol após 1 minuto

de reação; após 1 hora de reação a conversão obtida foi de 93% a 98% para o óleo de amendoim, soja, girassol e semente de algodão. Os experimentos foram realizados utilizando catálise por álcali (0,5% em peso de metóxido de sódio), temperatura de 60 °C e razão molar de 6:1 de metanol para o óleo vegetal.

Efeito da temperatura de reação: A transesterificação pode ocorrer a diferentes temperaturas, dependendo do tipo de óleo utilizado. O experimento de Freedman et al. (1984) apud Ma; Hanna (1999) demonstraram que a temperatura da reação influencia diretamente a taxa de conversão de ésteres. Esta influência é mais clara para tempos menores de reação. As 3 temperaturas de reação utilizadas pelos autores na transesterificação do óleo de soja refinado com metanol, com razão molar de 6:1 de metanol para o óleo vegetal e catálise por álcali (1% de NaOH em peso) são apresentados na Tabela 2.16.

Taxa de conversão do éster			
Tempo da reação	Temperatura da reação		
	60 °C	45 °C	32 °C
0,1 h	94%	87%	64%
1,0 h	Equivalentes		Levemente inferior a 60 °C e 45 °C

Tabela 2.16: Taxa de conversão do éster de óleo de soja refinado em função da temperatura e tempo da reação.

2.2.2.2 Métodos de Produção

A transesterificação é o processo mais empregado para a produção dos ésteres de ácidos graxos para utilização como combustíveis alternativos ao óleo diesel. O objetivo principal deste processo é a diminuição da viscosidade do óleo “in natura”.

Outros métodos são citados por Ma; Hanna (1999) para se atingir este objetivo. Porém, apresentam problemas que dificultam sua plena utilização.

O craqueamento térmico (pirólise), por exemplo, também permite a diminuição da viscosidade do óleo, entretanto o seu processamento é mais complexo, exigindo equipamentos de custo maior, além de eliminar o benefício ambiental da utilização de um combustível oxigenado pela remoção do oxigênio no processamento térmico. A não necessidade do álcool em seu processamento, entretanto, constitui-se uma vantagem, assim como a não produção da glicerina como subproduto

Alguns métodos do processo de transesterificação são apresentados a seguir, iniciando-se pelo processamento industrial mais empregado e finalizando com alguns métodos laboratoriais desenvolvidos e patenteados. Existem vários métodos e alguns são descritos somente para ilustrar a gama de variantes disponíveis.

Segundo o National Biodiesel Board (2002), o processamento típico da transesterificação com metanol utilizando catálise por álcali é feita conforme mostra a Figura 2.7.

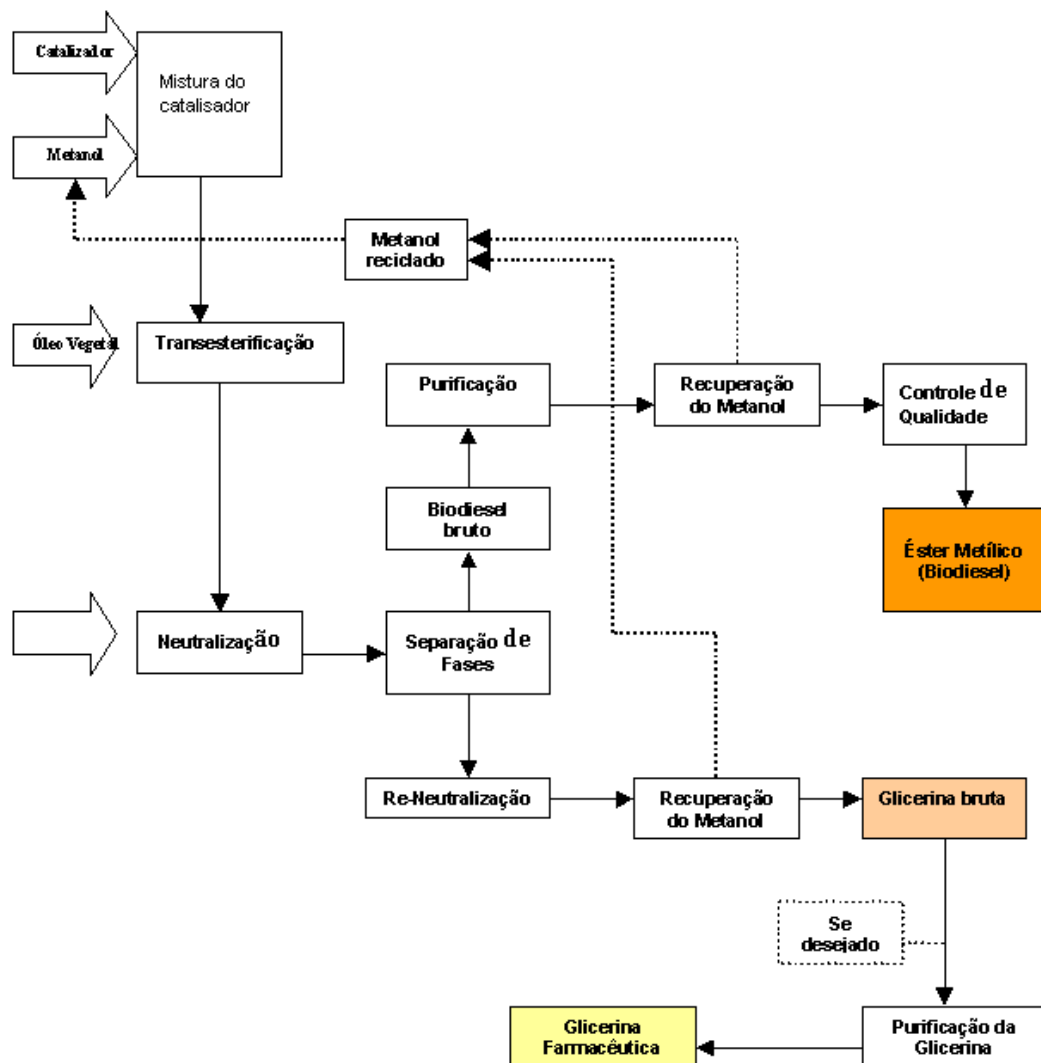


Figura 2.7: Processamento industrial típico para transesterificação metílica do óleo vegetal (National Biodiesel Board, 2002)

O detalhamento das etapas do processo de transesterificação, mostrado na Figura 2.7, é apresentado a seguir. Segundo o NBB, o catalisador, hidróxido de sódio ou potássio, é dissolvido no álcool através do uso de misturadores. Álcool em excesso, além da razão estequiométrica, é utilizado para garantir que todo o óleo vegetal seja transformado nos seus ésteres. Esta mistura é então desviada para um vaso de reação onde é adicionado o óleo vegetal. Deve-se garantir que a

concentração de ácidos graxos livres e água no óleo vegetal seja baixa. A partir deste ponto todo o circuito é isolado, tornando o sistema estanque de modo a evitar a perda de álcool. A temperatura da mistura é mantida ligeiramente acima do ponto de ebulição do álcool (cerca de 71°C) para acelerar a reação. O tempo de reação recomendado é de 1 a 8 horas.

Após a reação estar finalizada, teremos como produtos principais a glicerina, biodiesel e excesso de álcool. A mistura final pode ser neutralizada nesta fase caso necessário. Como a glicerina é muito mais densa que o biodiesel, a separação das fases pode ser efetuada por gravidade, ou por centrifugação para acelerar o processo de separação. O excesso de álcool é removido por destilação em cada fase e enviado ao início do processo.

A glicerina obtida nesta fase ainda possui catalisador não reagido e sabão. Estes são neutralizados por um ácido e o produto é enviado para um tanque de armazenagem. Posteriormente, água e álcool são removidos da mistura resultando a glicerina denominada bruta com 80% a 88% de pureza. Caso necessário, a glicerina bruta é destilada de forma a obter glicerina com 99% de pureza que pode ser comercializada no mercado de cosméticos e produtos farmacêuticos.

O biodiesel, após a fase de separação da glicerina, pode passar por um processo adicional de purificação com lavagem por água morna de forma a remover resíduos do catalisador ou sabão. Uma fase posterior de secagem finaliza o processamento. Pode-se adicionalmente destilar o biodiesel para a obtenção de um produto quase incolor.

O autor destaca a importância do controle de qualidade final do produto. Este deve seguir as especificações existentes de forma garantir principalmente a:

- Reação completa até o éster;
- Remoção da glicerina livre;
- Remoção do catalisador residual;
- Remoção do álcool reagente;
- Ausência dos ácidos graxos livres.

A seguir são apresentados outros métodos do processo de transesterificação desenvolvidos a nível laboratorial.

Bradshaw; Meuly (1944) apud Ma; Hanna (1999) patentearam um método de produção de sabão a partir de gorduras ou óleos vegetais naturais, dividido em duas fases: uma primeira fase (transesterificação) para a produção de ésteres de ácido graxo a partir dos óleos e uma segunda fase para a produção de sabão a partir dos ésteres. O óleo “in natura” foi primeiramente refinado para remoção parcial de água (menor que 1% em peso após refino), ácidos graxos livres, proteína, corantes e açúcar. A temperatura utilizada foi de 25 °C a 100 °C, álcool equivalente de 1,10 a 1,75 (10% a 75% em excesso) e catalisador na proporção de 0,1% a 0,5% em peso de óleo vegetal. Para neutralizar a reação e interrompê-la foi utilizado um ácido brando. A camada inferior da glicerina foi removida por decantação após separação da mistura e a camada de éster foi destilada de forma fracionada para obtenção dos ésteres metílicos C8 e C10. Duas importantes conclusões foram apresentadas: a velocidade da reação (taxa de conversão) poderia ser aumentada se um sistema fechado ou com refluxo fosse utilizado e o processamento em bateladas poderia diminuir significativamente a quantidade de álcool necessária.

Trent (1945) apud Ma; Hanna (1999) patenteou um processo de transesterificação contínua conforme mostrado na Figura 2.8.

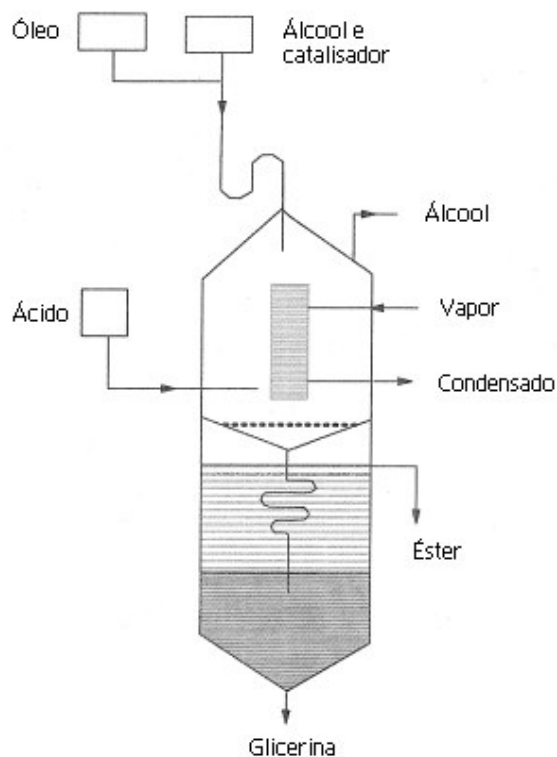


Figura 2.8: Reator de conversão contínua (Trent, 1945 apud Ma; Hanna, 1999)

Os reagentes (álcool, óleo) e o catalisador foram alimentados pela parte superior do reator, passando através de uma serpentina aquecida por vapor. O processo de transesterificação ocorre na passagem dos reagentes pelo aquecedor, mantido na temperatura da reação. O álcool que não reagiu é retirado pela parte superior enquanto que o produto é neutralizado pela adição de ácido antes que o mesmo atinja a parte inferior do vaso onde ocorre, continuamente, a separação das camadas de éster e glicerina. Allen et al. apud Ma; Hanna (1999) também patentearam um processo contínuo onde óleo de coco e etanol, contendo 0,75% em peso do catalisador NaOH, alimentados respectivamente na proporção de 224 partes/minuto e 96 partes/minuto, são homogeneizados inicialmente e posteriormente bombeados para uma serpentina de reação por 10 minutos numa temperatura de 100 °C. Para separação do vapor de etanol, a mistura pré-aquecida a 110 °C é inserida numa coluna. A camada inferior da glicerina é separada e a camada de éster é lavada e seca por vácuo.

Sprules; Price (1950) apud Ma; Hanna (1999) desenvolveram um método para a transesterificação de óleos vegetais de alta acidez onde, inicialmente, se faz uma transesterificação com catalisador álcali e na seqüência uma transesterificação com catalisador ácido. Os ácidos graxos livres foram neutralizados com álcali para a formação de sabão durante a reação. Após a conversão dos triglicerídeos em ésteres, 5% em peso de ácido sulfúrico foi adicionado à mistura para a neutralização do catalisador álcali, para a liberação dos ácidos graxos livres do sabão e para acidificar o sistema. A segunda transesterificação foi então efetuada por 3-4 h para a conversão de ésteres a partir dos ácidos graxos livres. A mistura resultante foi então neutralizada com um sal alcalino (carbonato de cálcio), filtrada e destilada para a remoção do metanol não reagido. A remoção da glicerina, a lavagem (com água morna) e destilação (a vácuo) dos ésteres finalizaram o processo. O aumento do tempo de reação e os custos de industrialização envolvidos neste método possivelmente inviabilizam sua industrialização.

Wimmer (1992 a) apud Ma; Hanna (1999) solicitou a patente do método detalhado a seguir para a transesterificação do óleo de colza:

- mistura por 20 minutos de catalisador e reagentes na seguinte proporção: 27,8 g de KOH, 240 l de metanol e 1618 kg de óleo de colza não refinado;
- adição, na seqüência, de 6,9 g de KOH e 60 l de metanol à mistura que deve ser deixada em repouso à temperatura ambiente por cerca de 3 h para finalizar a reação.
- adição de 80 kg de água à mistura deixada em repouso, para separação da glicerina.

O éster metílico de óleo de colza então obtido, com menos de 1,5% de glicerídeos remanescentes e 0,008% de impurezas, pode ser utilizado sem purificações adicionais. Ma; Hanna (1999) não recomenda a adição de água no processo de separação da glicerina devido a possibilidade de formação de emulsões que levam a perdas de éster e glicerina. Recomenda o processo usual, definido por Freedman et al. (1984) apud Ma; Hanna (1999), onde os produtos da reação são deixados resfriar à temperatura ambiente e o éster é posteriormente separado através de um funil. O metanol que não reagiu é separado do éster por destilação. O éster é adicionalmente purificado através de sua dissolução em éter, pela adição de ácido acético ou fosfórico para ajustar seu pH para 7, pela sua lavagem com água em 3

vezes, pela sua secagem com sulfato de magnésio não aquoso e pela filtração e remoção do solvente por evaporação.

Stern et al. (1995) apud Ma; Hanna (1999), assim como Sprules e Price (1950) apud Ma; Hanna (1999), patentearam um método para a produção de ésteres de ácidos graxos a partir de óleos de alta acidez. Seu método baseia-se na recuperação dos ácidos graxos livres presentes no óleo pela sua transesterificação com glicerina para a produção de glicerídeos. Na sequência, uma grande parte da glicerina é misturada à água de lavagem do éster e então neutralizada com ácido. Os sais foram filtrados e o álcool evaporado. Os triglicerídeos, com acidez de 3,2%, obtidos a partir da reação dos ácidos graxos livres e da glicerina não neutralizada, a temperatura de 200 °C, foram transesterificados numa segunda etapa. O éster obtido possuía as características físicas apresentadas na Tabela 2.17, atendendo as especificações da ASTM D 6751 e prEN 14214 referentes ao combustível.

Produto	Propriedades obtidas					
	Densidade (kg/m ³)	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de escoamento (°C)	Temperatura limite de filtragem (°C)	Número de neutralização (% mg KOH/g)	Concentração de éster metílico (%)
Éster metílico final	880	185	-12	-18	0,5	>98

Tabela 2.17: Propriedades físicas do éster metílico final.

2.2.2.3 Análise

Deve ser definido um processo que reúna as premissas de baixo custo de produção aliado à obtenção das qualidades requeridas do produto final. Dentro dessa premissa, o processo descrito pelo NBB parece ser o mais indicado.

2.2.3 Levantamento dos Resultados Obtidos em Aplicações dos Ésteres de Óleos Vegetais Puros e em Misturas com Óleo Diesel

Inúmeros experimentos já foram realizados com a aplicação dos ésteres de óleos vegetais como combustíveis para uso em motores do ciclo diesel. O objetivo da maioria desses experimentos foi direcionado para a avaliação comparativa dos ésteres com o óleo diesel, em relação ao desempenho geral do motor: potência, consumo e concentrações de gases poluentes e materiais particulado produzidos. Alguns trabalhos tratam também do efeito das emissões gasosas sobre o organismo dos seres vivos. A seguir são destacados alguns trabalhos para verificar o potencial da aplicação do combustível alternativo focando os aspectos citados.

2.2.3.1 Desempenho e Emissões - Generalidades

Fonseca (1985), por exemplo, detalha os resultados obtidos na avaliação de ésteres etílicos e metílicos de óleo de soja, assim como da mistura de óleo diesel e éster etílico de soja na proporção de 70/30 (30% de éster em volume), utilizados em frotas cativas dentro do programa OVEG I. Este programa buscava informações sobre desempenho, formação de depósitos, desgastes de componentes, diluição do óleo lubrificante, consumo e emissões provenientes do uso destes ésteres em motores, além de promover estudos investigativos sobre sua compatibilidade com materiais de construção de motores e relacionados ao seu armazenamento como combustível. Os testes nas frotas cativas totalizaram 660.000 km rodados com a mistura e 490.000 km com o éster puro. Foram produzidos e distribuídos nesse programa aproximadamente 226.000 litros de éster (152.000 litros etílico e 74.000 litros metílico) e 238.000 litros da mistura 70/30. Devido à quantidade de parâmetros avaliados, os resultados obtidos foram resumidos e são apresentados na Tabela 2.18.

Parâmetros		Combustíveis avaliados		
		Éster metílico de óleo de soja (EMOS)	Éster etílico de óleo de soja (EEOS)	Mistura 70/30 (70% óleo diesel + 30% éster etílico óleo de soja)
Desempenho	Armazenagem	Não reportado	Não reportado	O tanque não apresentou resíduos ou aspectos diferentes após 10 meses de armazenagem da mistura utilizando mesmo tipo de tanque de armazenagem do óleo diesel.
	Compatibilidade de materiais	Borracha nitrílica e espuma de poliuretano não são recomendados para uso em contato com os combustíveis EMOS e EEOS devido deterioração das funções avaliadas após 25 ^a a 50 horas de imersão dos produtos nos combustíveis em temperatura ambiente.		Não reportado
	Corrosividade dos materiais metálicos	Observada maior corrosividade do combustível EMOS oxidado sobre o aço e latão quando comparados com o óleo diesel (não houve variação quanto ao alumínio)	Não reportado	Não reportado
	Consumo	Não foi observado consumo excessivo, sendo similar aos dos veículos movidos a óleo diesel.		Não reportado
	Desempenho	Não apresentou problemas de depósitos nos bicos injetores		Reportada perda de potência em alguns motores devido à deficiências na nebulização do combustível, mas retorna à condição original após troca dos bicos injetores
	Óleo lubrificante	Observada diluição do óleo lubrificante pelo combustível nos motores mais rápidos (menor cilindrada unitária), porém sem perda de suas características de proteção ao motor. Alta diluição observada principalmente nos motores não modificados que operaram com éster puro, mas que não afetaram os períodos normais de troca do óleo diesel. Esta alta diluição pode ser minimizada por pequenas modificações em alguns tipos de motores.		
	Dirigibilidade	Normal, similar ao proporcionado pelo óleo diesel		
	Manutenção	Não apresentou problemas de depósitos nos bicos injetores		Em alguns casos foi observada necessidade de troca dos bicos injetores antes do período normal para o óleo diesel
Emissões (comparativo com óleo diesel)	Monóxido de carbono (CO)	Inferiores aos obtidos na operação com óleo diesel		Não reportado
	Hidrocarbonetos (HC)	Ligeira redução. Grande redução (40%) nos motores turbo alimentados com trocador de calor para aquecer o ar de admissão em baixas cargas		Não reportado
	Óxido de nitrogênio (NOx)	Manutenção ou ligeiro acréscimo. Grande acréscimo (30%) nos motores turbo alimentados com trocador de calor para aquecer o ar de admissão em baixas cargas. Eventual redução (Nigro 2001) com alteração do ponto de injeção.		Não reportado
	Fumaça preta	Redução de 1 a 2 pontos no índice Bosch		Não reportado
	Fumaça branca	Aumento após partida com o motor frio. Possível redução pela alteração do ponto de injeção e temperatura da água de arrefecimento		Não reportado
Mistura 70/30 : Avaliada em caminhões de transportadoras e ônibus de empresas rodoviárias, em motores de injeção direta de aspiração natural e turbo alimentados (Nigro 2001).				
Éster de óleo de soja: Avaliado em ônibus de empresas urbana e rodoviária e em tratores, em motores de injeção direta de aspiração natural e turbo alimentados (Nigro 2001).				

Tabela 2.18: Resultados da avaliação dos ésteres puros e misturas em frotas cativas dentro do programa OVEG I.

O autor elabora um relatório com algumas importantes conclusões. Os motores de cilindradas maiores (acima de 1,35 litros de cilindrada unitária) não apresentaram

problemas na operação com a mistura 70/30. Porém, os de cilindradas menores necessitaram de maior manutenção dos bicos injetores. A utilização dos ésteres puros mostrou-se satisfatória, apesar da alta diluição do óleo lubrificante pelo combustível apresentado em alguns motores mas que não chegaram a comprometer suas funções básicas. O autor atribui a maior diluição do óleo lubrificante nos motores mais rápidos ao menor tempo disponível para a queima do combustível, onde a parcela não queimada escorre pelas paredes do cilindro. Não há um consenso relativo ao odor resultante da queima dos ésteres de óleo de soja sendo aceitável por alguns e enjoativo para outros.

Trielli; Nigro (1983) estudaram a combustão dos ésteres de óleos vegetais enfocando a influência do aquecimento do combustível, a adição de aditivo promovedor de ignição e a composição dos ésteres. Como ponto de partida foram medidas as pressões na câmara de combustão e de injeção em função da posição angular do virabrequim. Através de cálculos que simulam a combustão interna do motor, foram obtidos diagramas que mostram as variações da taxa ou razão de liberação de calor e da temperatura média na câmara em função da razão de injeção de combustível. Os ensaios foram realizados em um motor ciclo diesel Mercedes OM 352, instalado num dinamômetro de bancada, com éster etílico de óleo de soja (EEOS), éster etílico de óleo de babaçu (EEOB), óleo diesel e mistura de gasolina e diesel na proporção de 50/50 aditivada com 0,5% de nitrato de tetrahidrofurfurila (NTHF). Foram verificadas adicionalmente a influência do pré-aquecimento e a adição de 0,5% de dinitrato de trietileno glicol (DNTEG) no EEOS. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela do Anexo C.

Os autores concluíram que o EEOB mostrou-se superior em relação à combustão dos demais combustíveis avaliados pois libera uma quantidade de calor menor para realizar o mesmo trabalho (maiores rendimentos térmicos). O EEOS apresentou os menores valores de razão de liberação de calor (DQ_{max}) indicando uma combustão mais lenta e suave e apresentou os menores valores de razão de elevação de pressão, indicando menores ruídos gerados. A combustão do EEOS iniciava-se, em geral, de forma antecipada em relação ao EEOB, porém prolongava-se por um tempo maior. O efeito do pré-aquecimento do EEOS a 75°C atrasou o início da

combustão mas, aparentemente, aumentou a quantidade de combustível queimado na fase de combustão rápida (DQ_{\max} maior), o que indicava um aumento na eficiência de conversão de energia. Quando comparado com o óleo diesel, o início da combustão do EEOS não aquecido ocorre mais cedo (devido à maior facilidade de auto-inflamação correspondentemente ao número cetano elevado), contudo a fase de combustão lenta do EEOS é mais lenta e a quantidade de calor total liberado para realizar o mesmo trabalho é inferior, resultando numa menor eficiência térmica. O efeito do aditivo de auto-inflamação no EEOS facilitou o início da combustão em todas as condições de carga analisados, iniciando antes a combustão do que os outros combustíveis analisados. A importância desse estudo está no fato de propiciar um bom entendimento do processo de queima de combustíveis alternativos em motores diesel

Streck (1996) avaliou comparativamente o éster metílico de óleo de colza (RME) e o óleo diesel, num motor diesel de injeção direta, de alta rotação de funcionamento (3500 rpm), de 4 cilindros, sobrealimentado e com pós-arrefecedor, quanto ao desempenho do motor e do seu sistema de injeção assim como quanto às emissões gasosas e de material particulado. As avaliações foram feitas em dinamômetro, sem nenhum ajuste no sistema de injeção de combustível do motor. Os combustíveis utilizados possuíam as propriedades apresentadas na Tabela 2.19 e os resultados obtidos estão listados na Tabela 2.20.

	Propriedade	Unidade	Resultado	Método de ensaio
Óleo diesel conforme certificado de análise do produto da Refinaria de Petróleo Ipiranga S/A de 09.10.96 (Diesel EURO I)	Densidade a 15/4 °C		0,8413	MB-104
	Ponto inicial	°C	193	MB-45
	10%		216	
	50%		257	
	90%		330	
	Ponto final		357	
	Água e sedimentos	% peso	Traços	MB-38
	Aparência	aspecto	Limpido	Visual
	Cinzas	% peso	0,006	MB-47
	Cor ASTM	Visual	0,5	MB-351
	Corrosão à 50 °C	MB-287	Neg	MB-287
	Enxofre	% peso	0,194	ASTM D1552
	Índice de cetano		48,01	ASTM D976
	Ponto de fulgor	°C	71,5	MB-42/48/50
	Ponto de névoa	°C	Inferior a 0	MB-585
	Resíduo de carbono	% peso	0,097	MB-290
	TAN	mg KOH/g	0,18	MB-494
Viscosidade à 37,8 °C	ssu	2,86	MB-326	
RME conforme certificado de análise da Haltermann de 14.07.96	Ponto de Fulgor	°C	220 min	-
	Água	% peso	0,020	-
	Acidez	% peso	0,204	-

Tabela 2.19: Resultado da análise dos combustíveis utilizados nas avaliações no motor diesel MWM 4.07 TCA (Streck, 1996)

Parâmetros		Combustíveis avaliados		Observações
		Óleo diesel	Éster metílico de óleo de colza (RME)	
Performance	Injeção de combustível	Comparado com RME	Avanço da injeção dinâmica em cerca de 1 a 2° do virabrequim	Maior pressão interna na bomba causado pela maior densidade do RME
			Vazão maior	Provavelmente devido maior viscosidade do RME que reduz vazamentos entre pistão e cilindro da bomba
			Tempo de injeção levemente superior	Provavelmente devido maior densidade e vazão
	Consumo		Maior em cerca de 10%	Devido menor poder calorífico do RME (aproximadamente 37MJ/kg contra aproximadamente 42 do óleo diesel)
	Torque		Pequena redução	
	Pressão máxima de combustão		Cerca de 10 bar maior	Provavelmente devido avanço da injeção
Emissões	Monóxido de carbono (CO)		Cerca de 10% menor	-
	Hidrocarbonetos (HC)		Cerca de 18% menor	-
	Óxido de nitrogênio (NOx)		Cerca de 23% maior	Devido operação com avanço maior
	Material Particulado		Cerca de 17% menor	-

Tabela 2.20: Avaliação de desempenho e emissões do motor MWM 4.07TCA alimentado com óleo diesel e éster metílico de óleo de colza .

O autor concluiu que o motor 4.07 TCA é capaz de operar com o éster metílico de óleo de colza sem qualquer ajuste do motor, exceto nos vedadores da bomba injetora. A redução de torque ocorrida provavelmente não é perceptível para o condutor. Informou que os limites mecânicos do motor e do sistema de injeção não foram ultrapassados na operação com o éster. Ocorreu uma piora no consumo de combustível de cerca de 10% e também no nível de NOx emitido de cerca de 23% quando comparados com o óleo diesel, porém houve uma melhora nos níveis de monóxido de carbono CO, hidrocarbonetos HC e de material particulado MP emitidos.

2.2.3.2 Resultado de Emissões Gerais e Desempenho Obtidos em Motores Modernos

A maioria dos estudos envolvendo a análise dos efeitos dos ésteres de óleos vegetais no desempenho e emissões dos motores diesel foram efetuados em motores monocilíndricos laboratoriais e motores pesados ("heavy-duty") convencionais. A fim de aumentar o grau de conhecimento referente aos efeitos do uso desses combustíveis alternativos nos motores modernos, de menor capacidade volumétrica, rotação maior e com sistema de injeção com gerenciamento eletrônico, alguns estudos são apresentados a seguir. A importância da análise destes motores deve-se à potencial de melhoria do desempenho (potência, consumo e emissão) conseguida com a inclusão destas inovações tecnológicas. Os sistemas de injeção controlados eletronicamente aumentam a flexibilidade do sistema (tempo e quantidade de combustível injetado), assim como os maiores valores de pressão de trabalho melhoram a nebulização e, conseqüentemente, a condição de mistura do combustível na câmara de combustão.

Grimaldi et al. (2002) avaliaram o éster (com 70% em vol. de éster metílico de óleo de colza e 30% em vol. de óleo de fritura reciclado) e sua mistura com óleo diesel na proporção de 50/50 (50% em vol.) num motor diesel do tipo HSDI. Este motor possuía sistema de injeção tipo "common-rail", de 4 cilindros, 1.9L de capacidade volumétrica e sistema de alimentação de ar turbocomprimido com resfriador intermediário. As propriedades dos combustíveis avaliados estão apresentadas na Tabela 2.21, suas curvas de destilação na Figura 2.9 e os resultados de desempenho e emissões obtidos na Tabela 2.22.

Propriedades	Unidade	Óleo diesel	Mistura 50/50 (50% éster + 50% óleo diesel)	Éster (70% éster óleo de colza + 30% óleo de fritura)
Carbono	% em peso	86,2	81,2	76,7
Hidrogênio	% em peso	13,3	12,8	12,0
Oxigênio	% em peso	-	5,7	11,3
Enxôfre (EN ISSO 14596-98)	% em peso	0,034	0,017	0,001
Razão estequiométrica (A/F)		14,54	13,51	12,44
Poder calorífico LHV (ASTM D 240-00)	kJ/kg	42.925	39.990	37.480
Número de cetano (ISO 5165-98)		54,7	55,5	55,9
Densidade a 15°C	kg/m ³	834	859	884
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	2,525	3,356	4,438
LHV/(A/F)	kJ/kg	2.951	2.960	3.012

Tabela 2.21: Propriedades dos combustíveis avaliados no motor diesel HSDI
(Grimaldi et al., 2002)

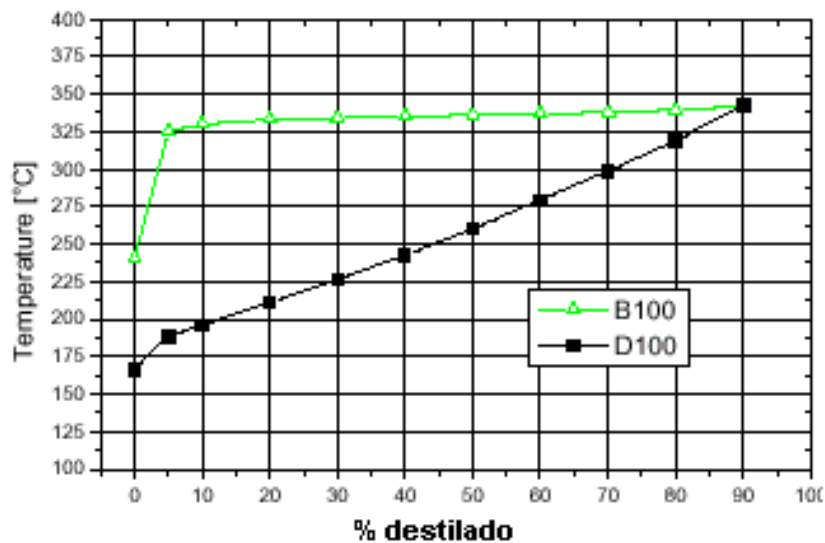


Figura 2.9 : Curvas de destilação do óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) avaliados (Grimaldi et al., 2002)

Parâmetros		Combustíveis avaliados (comparativo com óleo diesel)			
		Óleo diesel	Mistura 50/50 (50% éster + 50% óleo diesel)	Éster puro (70% éster óleo de colza + 30% óleo de fritura)	
Desempenho	Potência	Não reportado	Não reportado	Redução de cerca de 10% na potência do motor. Atribuído pelos autores ao menor poder calorífico do éster que não foi compensado pela sua maior densidade	
	Consumo	Não reportado	Não reportado	Aumento do consumo de cerca de 12% (plena carga) a 15% (parcial) a 2500 rpm e de cerca de 14% na média para 4.000 rpm. O aumento diminui para 5 a 9% na base volumétrica. Este aumento é atribuído pelos autores ao menor poder calorífico do éster.	
	Desempenho	Não reportado	Não reportado	Eficiência do motor ligeiramente maior particularmente em plena carga. Atribuído pelos autores a presença de oxigênio e número de cetano maior do éster que melhora o processo de combustão, resultando numa taxa maior de liberação de calor . Porém reporta um resultado contrário numa condição específica (2500 rpm e alta razão da relação ar/combustível) atribuído pelos autores às dificuldades de vaporização do éster a baixas temperaturas devido à sua curva de destilação	
Emissões (comparativo com óleo diesel)	Monóxido de carbono (CO)	Inferiores aos obtidos na operação com óleo diesel	Comportamento intermediário	Comportamento similar ao do óleo diesel para 2500 rpm e grande redução a 4000 rpm. Atribuído pelos autores a alta concentração de oxigênio tendo maior influência a altas rotações	
	Hidrocarbonetos (HC)	Não reportado	Comportamento global mais próximo ao do óleo diesel do que ao do éster	Redução significativa de cerca de 50% na emissão para operação na faixa intermediária de carga (A/F =2 a 3)	
	Óxido de nitrogênio (NOx)	Não reportado	Comportamento quase similar ao do éster puro para operação a 4000 rpm.	Para operações a 2500 rpm e a baixa carga (A/F > 3) a diferença nas emissões entre os três combustíveis não foi significativo. Os autores atribuem o aumento global na emissão do NOx à maior concentração de oxigênio nos ésteres.	Aumento significativo de até 40% na emissão principalmente para as condições de operação em plena carga e na faixa de média para altas cargas .
					Redução significativa global principalmente para operação na faixa de média para baixa carga com redução de cerca de 2 vezes
	Fuligem	Não reportado	Redução significativa global principalmente para operação na faixa de média para baixa carga com redução de cerca de 2 vezes	Redução significativa a 2500 rpm nas condições de operação a plena carga e média para alta carga (respectivamente redução de cerca de 6 vezes e 3 vezes) e a 4000 rpm obteve-se uma redução global de cerca de 3 vezes)	

Tabela 2.22: Resultados de desempenho e emissões dos combustíveis avaliados no motor diesel HSDI

Neste caso, os combustíveis foram avaliados nas condições de torque (2500rpm) e potência (4000rpm) máximos, e em pelo menos 4 condições de carga. O motor não sofreu alterações na sua condição original para início dos testes. Grimaldi et al. (2002) atribuem a significativa redução na emissão de fumaça à presença de oxigênio nas moléculas do éster, que aumenta seu número cetano. Entretanto, observou que a emissão de material particulado pode aumentar, particularmente a baixas cargas, nas operações com o éster mesmo que propicie uma significativa redução nas frações de partículas sólidas negras (opacidade menor). Isto pode ser

explicado pelo fato de nestes casos a fumaça produzida na combustão do éster ser esbranquiçada e que, portanto, mascara o grau de enegrecimento.

Schmidt; Van Gerpen (1996) apud Grimaldi et al. (2002) , Last; Krüger; Dürnholz (1995) apud Grimaldi et al. (2002) e Hansen; Grouleff Jensen (1997) apud Grimaldi et al. (2002) reportam um aumento significativo nas frações orgânicas solúveis do material particulado, que os autores atribuem aos hidrocarbonetos menos voláteis que são mais propícios a se condensar. Este fato não prejudica a vantagem dos ésteres na redução do MP pois estas frações orgânicas solúveis são mais facilmente oxidadas pelos sistemas de pós tratamento dos gases de escape do que as frações sólidas.

Os autores também avaliaram a pressão e temperatura na câmara de combustão em função do ângulo do virabrequim de modo a comparar a combustão do éster puro e sua mistura contra o óleo diesel. A partir da análise desses dados, os autores calcularam a taxa de liberação de calor e a fração da massa do combustível queimada (Vide Figuras 2.10, 2.11, 2.12 e 2.13).

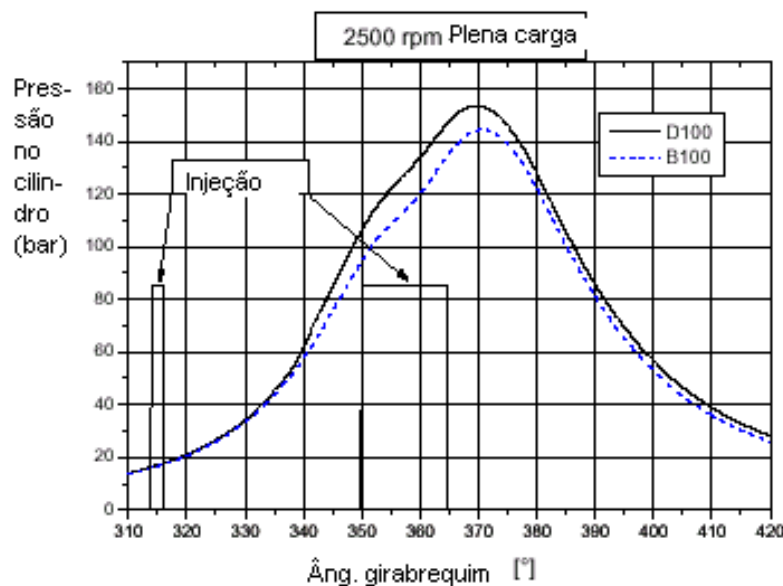


Figura 2.10: Curvas de pressão no cilindro do óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) avaliados (Grimaldi et al., 2002)

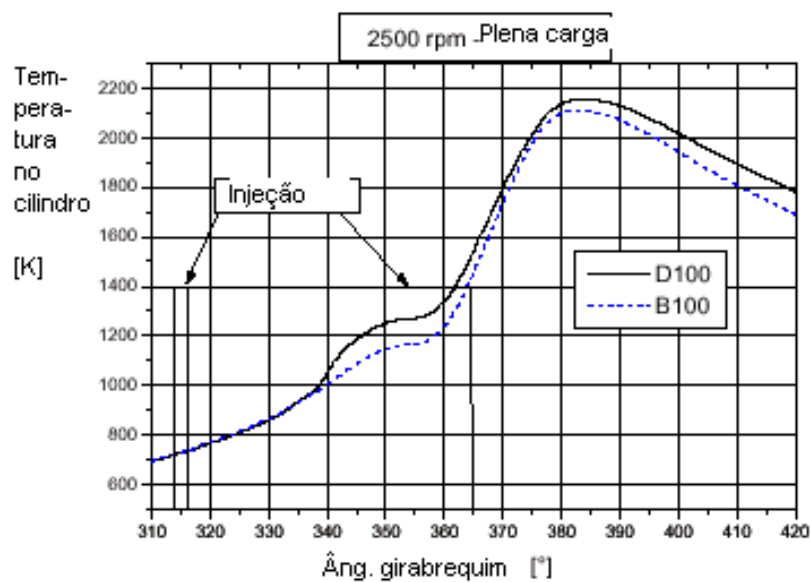


Figura 2.11: Curvas de temperatura no cilindro do óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) avaliados (Grimaldi et al., 2002)

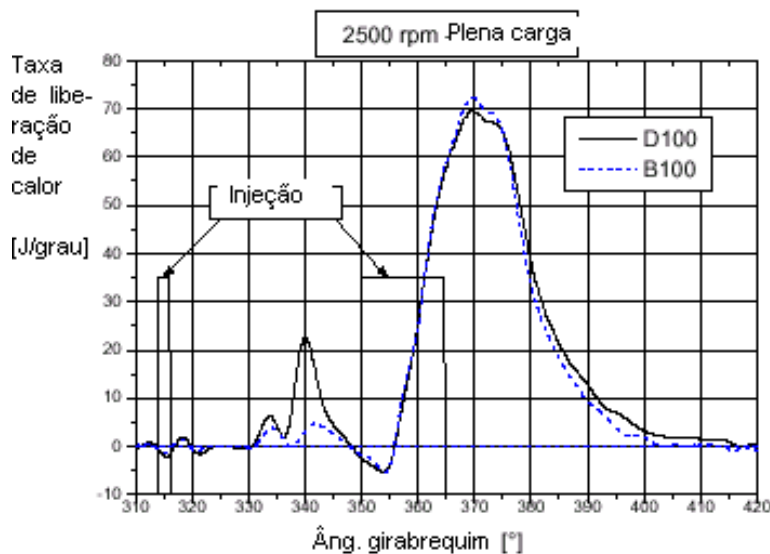


Figura 2.12: Curvas da taxa de liberação de calor para óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) calculados (Grimaldi et al., 2002)

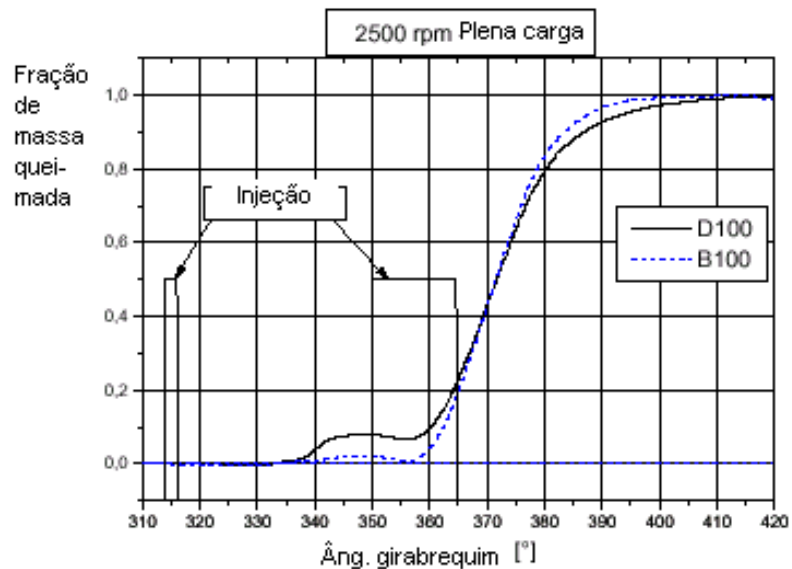


Figura 2.13: Curvas da fração de massa queimada para óleo diesel (D100) e éster metílico de óleo de colza (B100) calculadas (Grimaldi et al., 2002)

O rápido aumento da temperatura e pressão do óleo diesel comparado com o éster após a injeção piloto a 45° APMS do virabrequim é causado pela maior quantidade de energia liberada. Isto é atribuído pelos autores não somente ao menor poder calorífico do éster, mas também a maior temperatura de destilação do éster (acima de 300°C , para uma ampla gama de porcentagem destilada) que torna a evaporação do “spray” mais difícil, especialmente considerando a temperatura atingida com a injeção piloto. Na fase da injeção principal, a temperatura média no cilindro é alta o suficiente para permitir também a evaporação do éster e a rápida combustão do éster também ocorre. A fração não queimada do éster na fase da injeção piloto é aqui queimada e contribui para a geração de um pico na taxa de liberação do calor, maior que o do óleo diesel. Como uma maior massa de éster deve ser queimada para propiciar a mesma liberação de energia do óleo diesel (devido menor poder calorífico do éster, cerca de 12% menor), tem-se como consequência, segundo os autores, o aumento na emissão de NO_x . Este efeito deve ser associado também a maior concentração de oxigênio nos ésteres.

Este mesmo motor foi utilizado por Postrioti et al. (2003) em experimentos destinados a avaliar o potencial relativo de redução de emissão e melhoria do desempenho do motor, para uso com éster de óleo de soja, através da definição de um novo ajuste na calibração do sistema de injeção. Duas condições em particular foram avaliadas, plena carga e carga parcial. Na primeira foi avaliado o efeito da operação com a mesma razão de ar/combustível utilizado para óleo diesel focando-se nas emissões de fuligem e de NO_x, bem como no desempenho do motor. Na segunda, a sensibilidade do motor para diferentes calibrações da injeção piloto (tempo e duração) com a utilização com éster foi avaliada em termos de emissões, consumo de combustível e ruído de combustão.

A recuperação do desempenho do motor pela injeção de maior quantidade de éster produziu maior quantidade de fuligem, porém manteve ainda uma razoável redução da emissão de CO e HC quando comparado com óleo diesel. Quanto aos resultados da emissão de NO_x, constatou-se que houve aumento numa ampla gama de condições de operação atribuída pelos autores à disponibilidade de oxigênio na composição química do éster e a combustão mais severa (taxa de queima maior). Entretanto foi observada também uma redução de cerca de 20% na emissão de NO_x (próximo aos valores obtidos com a operação com óleo diesel) na condição de plena carga e aumento da massa de éster injetado, maior que a da calibração normal para operação a plena carga (veja esta condição na Figura 2.14). O aumento da massa de éster injetado é obtido pelo aumento do tempo da injeção principal. Segundo os autores, isto ameniza o processo de combustão, diminuindo a formação de NO_x.

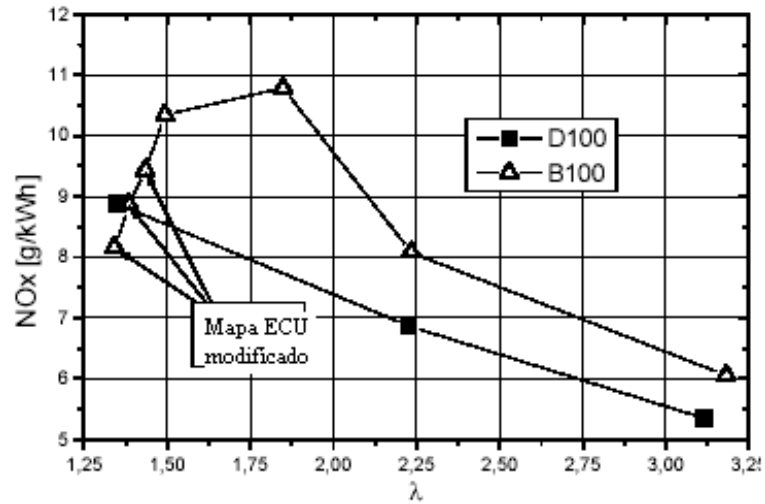


Figura 2.14: Emissão NOx em relação a razão ar/combustível λ para óleo diesel (D100) e éster de óleo de soja (B100) avaliados (Postrioti et al., 2003)

Portanto, o estudo de Postrioti et al. (2003) nos mostra que existe um grande potencial de se obter a recuperação do desempenho do motor para utilização com os ésteres através do controle da calibração de injeção. Nesse caso ainda é possível manter as vantagens, ainda que numa porcentagem menor, da diminuição na emissão de HC, CO e fuligem. Existe também potencial para minimizar a emissão de NOx, para valores próximos aos proporcionados pelo óleo diesel, mesmo com o aumento da potência do motor.

É importante relembrar que o uso de dispositivos de pós-tratamento de gases de escapamento fica facilitado quando se reduz a produção de material particulado.

Postrioti et al. (2003) também analisaram o efeito do combustível e do controle da calibração de injeção no ruído de combustão. Podemos verificar na Figura 2.15 este efeito.

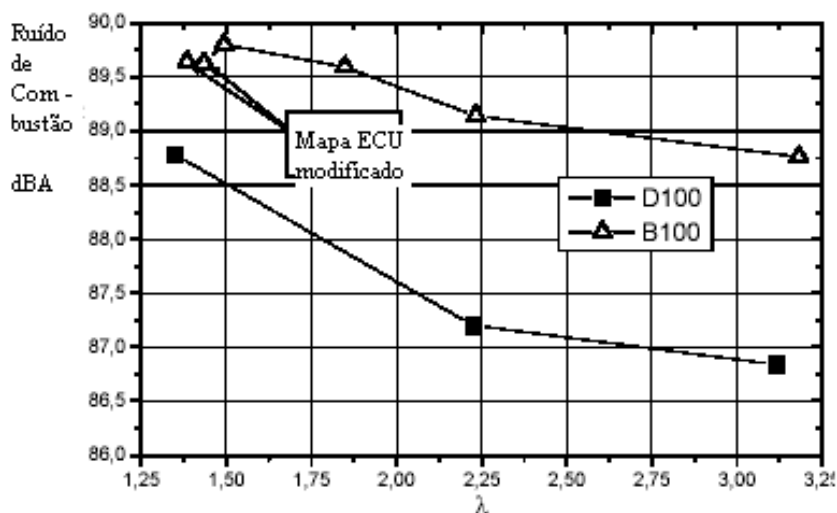


Figura 2.15: Ruído de combustão em relação a razão ar/combustível λ para óleo diesel (D100) e éster de óleo de soja (B100) avaliados (Postriotti et al., 2003)

Os autores observam ainda que o éster apresentou níveis de ruído de combustão maiores que o do óleo diesel, tanto para cargas parciais (aproximadamente 2 dBA a mais), quanto em plena carga (aproximadamente 1 dBA maior). Avaliações com variação no instante de injeção padrão (de 42° APMS para 22,5° APMS) propiciaram significativa redução nas emissões de CO e HC, porém provocaram um aumento considerável no ruído de combustão de cerca de 4 dBA ao mesmo tempo que aumentaram a emissão de NOx em cerca de 10%. Por outro lado o avanço do ponto de injeção (de 42° APMS para 45° APMS) diminuiu o ruído de combustão em cerca de 0,6 dBA e a emissão de NOx em cerca de 10% mas aumenta consideravelmente a emissão de CO (mais de 25%) e HC (mais de 10%). Os autores também reportaram que a diminuição da duração da injeção piloto (menor quantidade de combustível) de 140 μ s para 120 μ s pode propiciar significativa redução no ruído de combustão (cerca de 2 dBA) e emissão de CO (cerca de 50%) e HC (cerca de 20%), com efeitos menores na emissão de NOx e fuligem.

Em resumo, a variação do tempo de injeção em relação ao padrão tem efeitos antagônicos entre o ruído de combustão e as emissões de HC e CO, enquanto que a diminuição da duração da injeção piloto têm efeitos benéficos no ruído e emissão de CO e HC, sem deterioração significativa na emissão de fuligem e NOx.

2.2.3.3 Emissões Regulamentadas e Não-Regulamentadas – Uma Contribuição da EPA

Uma importante contribuição para o entendimento do efeito dos ésteres de óleos vegetais nas emissões gasosas de veículos movidos a motores do ciclo diesel foi apresentada no relatório da EPA (2002) a partir da análise de dados pré-existentes de programas de testes de emissões. A maioria desses dados foi obtida de avaliações de motores “heavy-duty” sem qualquer modificação em sua regulação e forma a base da análise efetuada; os resultados representam a condição do conhecimento existente na época do estudo. Estes resultados foram tratados estatisticamente para aumentar o grau de confiança na análise dos resultados, tomando-se o cuidado de agrupar os dados afins, ou seja, com testes efetuados segundo normas pré-estabelecidas e em motores de mesma classe. Os ésteres de óleos vegetais serão definidos aqui como biodiesel a fim de seguir a definição original dos autores que avaliaram os combustíveis sob o foco da ASTM

Os combustíveis analisados possuíam as propriedades médias definidas nas Tabelas 2.23 e 2.24. Eles foram classificados segundo sua origem em 3 grandes grupos: grãos de soja, grãos de colza e gorduras animais.

Propriedades	Valores médios	
	Biodiesel	Óleo diesel
Número de cetano	55	44
Enxôfre, ppm	54	333
Nitrogênio, ppm	18	114
Aromáticos, %vol	0	34
T10, °F	628	422
T50, °F	649	505
T90, °F	666	603
Peso específico	0,88	0,85
Viscosidade, cSt a 40° F	6,0	2,6

Tabela 2.23: Propriedades médias dos combustíveis analisados (EPA, 2002).

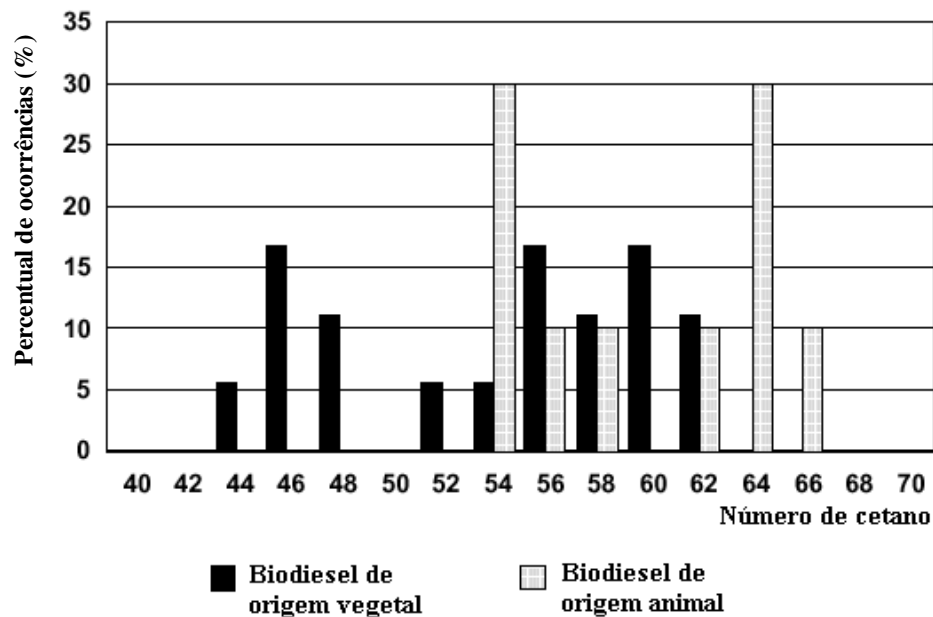


Tabela 2.24: Distribuição do número de cetano do biodiesel de origem animal e vegetal (EPA, 2002).

Emissões Regulamentadas:

A EPA (2002) fez inicialmente uma análise básica dos dados levantados, utilizando métodos estatísticos, relativo ao efeito do biodiesel nas emissões gasosas regulamentadas, ao consumo de combustível e a emissão de dióxido de carbono (CO₂).

Foram desenvolvidas correlações entre a concentração de biodiesel e a porcentagem de variação nas emissões “%Var” da forma:

$$\%VarEmissão = \{e^{[ax(\%volbiodiesel)]} - 1\} \times 100\% \quad (1)$$

onde $a = 0,0009794$ (p/ NO_x)

$a = -0,006384$ (p/ MP)

$a = -0,011195$ (p/ HC)

$a = -0,006561$ (p/ CO)

A Figura 2.16 apresenta graficamente a correlação (1).

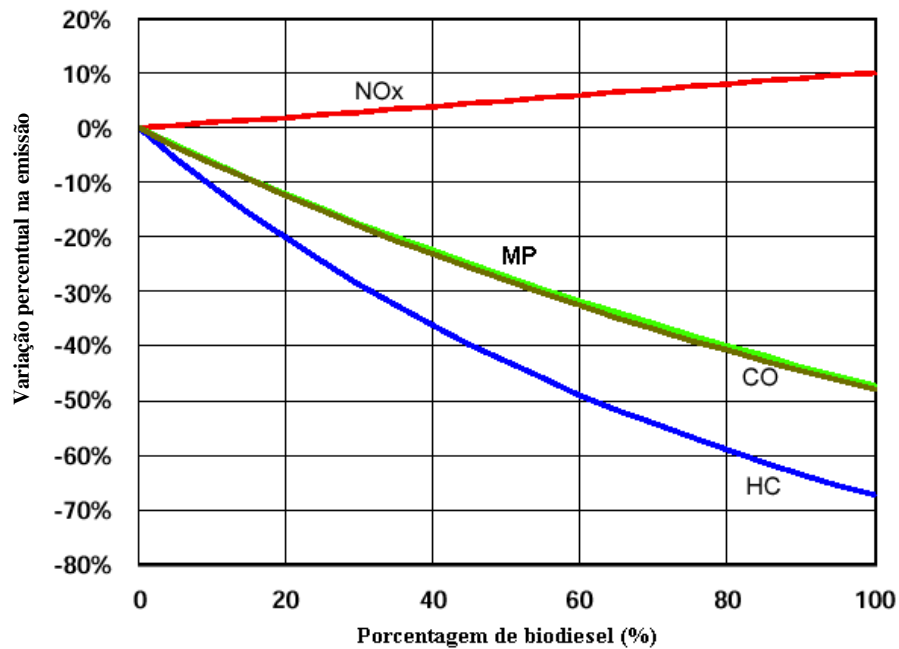


Figura 2.16: Correlação básica da variação das emissões regulamentadas em função da concentração de biodiesel na mistura com óleo diesel (EPA, 2002).

Todas as emissões diminuem com o aumento da concentração de biodiesel na mistura, exceto a de NOx . Porém, os autores indicam a ocorrência da diminuição da emissão de NOx em alguns experimentos analisados (vide Figura 2.17) e, portanto, além da variabilidade existente nos experimentos, sugerem a existência de outros elementos que possam estar influenciando a diminuição da emissão com o aumento da concentração de biodiesel na mistura.

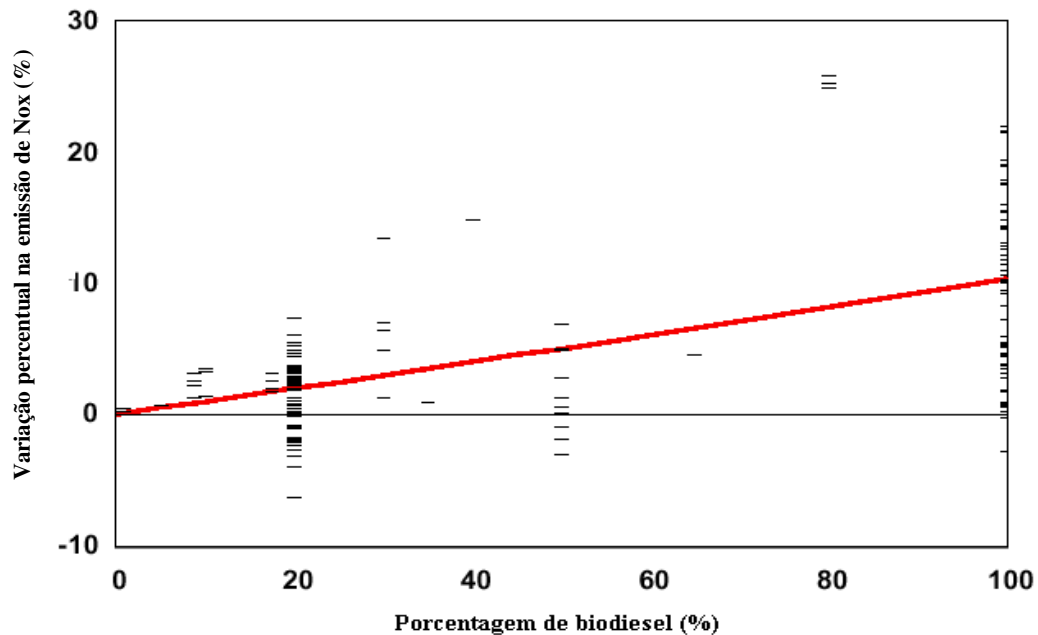


Figura 2.17: Correlação dos dados obtidos com variação da emissão de NOx (EPA, 2002).

Foi identificado na análise da EPA (2002) que o número de cetano do biodiesel tem influência na emissão de NOx. Aparentemente, porém, os motores equipados com EGR não apresentariam alterações em função da mudança no número de cetano ao contrário dos motores sem EGR. A EPA (2002) não conseguiu comprovar esta afirmativa pela falta de informações disponíveis sobre testes em motores equipados com EGR.

Consumo de Combustível: Normalmente o uso do biodiesel aumenta o consumo em massa de combustível em virtude de seu menor conteúdo energético (poder calorífico) e maior massa específica quando comparado com o óleo diesel. A EPA (2002) apresentou duas diferentes formas de avaliar o consumo de combustível, uma pela análise direta da média do poder calorífico entre os dois combustíveis e outra pela correlação entre a concentração de biodiesel e o consumo específico BSFC (“brake-specific fuel consumption”). A análise direta leva em consideração a diferença percentual do conteúdo energético entre o biodiesel e o óleo diesel, como

apresentado na Tabela 2.25, e também pressupõe que o conteúdo de energia volumétrico varie linearmente nas misturas. Nesta condição, é esperado uma redução no consumo de 2,1% para biodiesel de origem animal e de 1,6% para biodiesel de origem vegetal (óleo de soja ou colza) numa mistura de 20% de concentração de biodiesel.

Combustível			BTU/gal	Diferença no conteúdo energético	
				Biodiesel origem animal	Biodiesel origem vegetal
Poder calorífico médio	Biodiesel	Geral	118.296	- 10,6%	
		Animal	115720		
		Óleo de colza e canola	119208		
		Óleo de soja	119224		
		Óleo de soja e colza- média	119216		
	Óleo diesel	129500	- 7,9%		

Tabela 2.25: Diferença média no conteúdo energético entre biodiesel e óleo diesel (EPA, 2002)

Já a análise efetuada levando em consideração a correlação dos dados disponíveis de BSFC com a concentração de biodiesel na mistura resultou na equação apresentada a seguir:

$$\%Var.Consumo = 100\% \cdot x \{ e^{[-0,0008189x(\%volBiodiesel)]} \cdot x[0,88x(\%volBiodiesel/100) + 0,85x(1 - \%volBiodiesel/100)]/0,85 \} - 1 \quad (2)$$

Esta correlação fornece valores menores de variação do consumo de combustível em relação ao da Tabela 2.25. Por exemplo, para 100% de biodiesel, a *%Var.Consumo* é de -4,6%. Apesar dos valores obtidos por esta equação serem mais

confiáveis do que os valores teóricos utilizados na análise direta do conteúdo energético (que foram baseados em medidas feitas de consumo específico), ela carrega uma incerteza adicional decorrente das modificações necessárias ao ajuste da correlação do BSFC. Assim, a EPA (2002) preferiu definir uma faixa de variação do consumo de combustível, conforme apresentado a seguir:

20% biodiesel : 0,9 – 2,1 % de redução no consumo específico

100% biodiesel : 4,6 – 10,6% de redução no consumo específico

Emissão de CO₂ : A EPA (2002) também avaliou o impacto na emissão de CO₂ em função da utilização do biodiesel. O interesse em seu controle tem crescido em função de sua influência no aquecimento global do planeta. Levando em consideração em sua análise a concentração de carbono no biodiesel assim como seu menor conteúdo energético, a EPA (2002) verificou que não há diferença mensurável da emissão de CO₂, conforme Tabela 2.26, que confronta o biodiesel e óleo diesel, porém prefere recomendar avaliações adicionais para aumentar a confiança nos seus resultados.

Relação entre conteúdo de carbono e conteúdo energético do biodiesel e óleo diesel		
Combustível		lb carbono / (Btu x 1000000)
Biodiesel	Biodiesel - Geral	48,1
	Origem Vegetal	48,2
	Origem animal	48,1
Óleo diesel		47,5

Tabela 2.26: Concentração de carbono em função do conteúdo energético do biodiesel e óleo diesel (EPA, 2002)

Na correlação da concentração de biodiesel que influencia a emissão de CO₂, foram também considerados os ajustes devidos à introdução dos termos referentes à origem do biodiesel e à condição do combustível. A correlação final é apresentada a seguir:

$$\%VarCO_2 = \{e^{[+0,0000177 \times (\%volBiodiesel) + 0,0002664 \times COMB.LIMPO \times (\%volBiodiesel) - 0,0001266 \times ANIMAL(\%volBiodiesel)]} - 1\} \times 100\% \quad (3)$$

onde:

COMB.LIMPO = 1, se o combustível básico atende o requisito B1 ou B2 apresentados a seguir, caso contrário = 0.

B1: o combustível básico atende os requisitos para combustível diesel de auto-estrada comercializado na Califórnia ou requisitos alternativos que são bastante similares a este óleo diesel.

B2: O combustível atende todos os seguintes requisitos:

- O número de cetano é maior que 52,
- O total de aromáticos é menor que 25% vol,
- Densidade é menor que 0,84.

ANIMAL = 1, se o biodiesel é produzido a partir da gordura animal, caso contrário = 0

Emissões Regulamentadas : Ajuste

A EPA (2002) fez uma análise mais detalhada dos ajustes necessários nas equações das emissões regulamentadas apresentadas anteriormente de modo a levar em consideração os termos mais significativos (origem do biodiesel, grupo de motores e a condição do combustível) nas emissões. Assim as correlações mais relevantes são apresentadas a seguir.

$$\%VarMP = \{e^{[-0,0047395x(\%volBiodiesel)+0,0010742xCOMB.LIMPOx(\%volBiodiesel)-0,0045908xGRUPO.MOTORx(\%volBiodiesel)-0,0019343xANIMALxGRUPO.MOTORx(\%volBiodiesel)] - 1} \times 100\% \quad (4)$$

$$\%VarHC = \{e^{[-0,0118443x(\%volBiodiesel)+0,0047569xCOMB.LIMPOx(\%volBiodiesel)] - 1} \times 100\% \quad (5)$$

$$\%VarCO = \{e^{[-0,0058238x(\%volBiodiesel)+0,0010853xCOMB.LIMPOx(\%volBiodiesel)+0,0017335xCOLZAx(\%volBiodiesel)-0,0017116xANIMALxGRUPO.MOTORx(\%volBiodiesel)] - 1} \times 100\% \quad (6)$$

$$\%VarNOx = \{e^{[+0,0010375x(\%volBiodiesel)+0,0012289xCOMB.LIMPOx(\%volBiodiesel)+0,0002732xCOLZAx(\%volBiodiesel)-0,0009795xANIMALxGRUPO.MOTORx(\%volBiodiesel)] - 1} \times 100\% \quad (7)$$

Onde:

COMB.LIMPO = 1, se o combustível básico atende o requisito B1 ou B2 apresentados a seguir, caso contrário = 0.

B1: o combustível básico atende os requisitos para combustível diesel de auto-estrada comercializado na Califórnia ou requisitos alternativos que são bastante similares a este óleo diesel.

B2: O combustível atende todos os seguintes requisitos:

- O número de cetano é maior que 52,
- O total de aromáticos é menor que 25% vol,
- Densidade é menor que 0,84.

ANIMAL = 1, se o biodiesel é produzido a partir da gordura animal, caso contrário = 0

COLZA = 1, se o biodiesel tem origem no óleo de colza, caso contrário *COLZA* = 0

$GRUPO.MOTOR = 1$, se o motor sendo avaliado foi produzido de 1991 a 1993, caso contrário $GRUPO.MOTOR = 0$, limitado aos motores produzidos até 2001.

É interessante notar a influência da origem do biodiesel em cada uma das emissões. Foi notado que a emissão de HC não é influenciada pela origem do biodiesel, ao contrário da emissão de NOx e CO que possuem diferentes correlações para cada uma das 3 origens, óleo de soja, óleo de colza ou animal. Para o MP, existe diferenciação somente entre o biodiesel de origem animal e vegetal. Estas correlações estão representadas nas Figuras 2.18, 2.19 e 2.20.

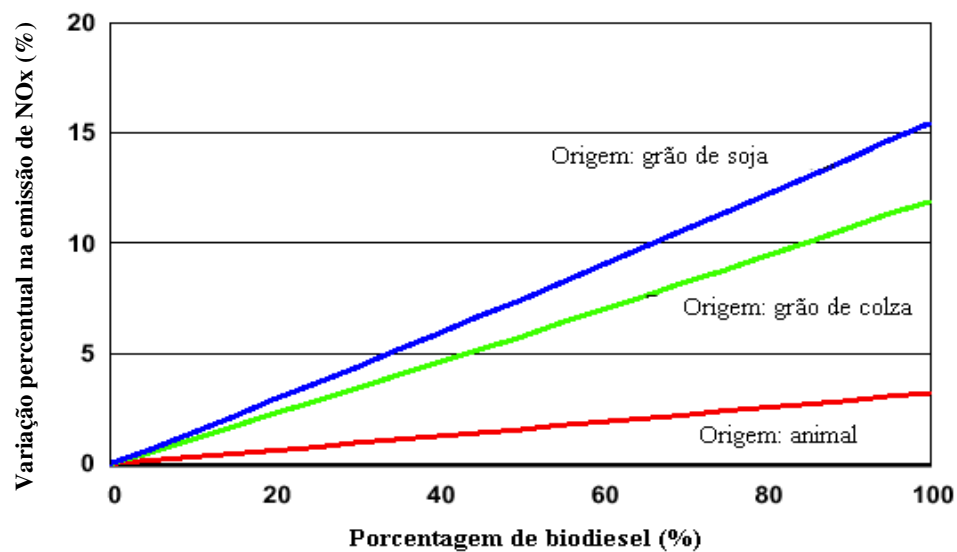


Figura 2.18: Efeito da origem do biodiesel na emissão de NOx (EPA, 2002).

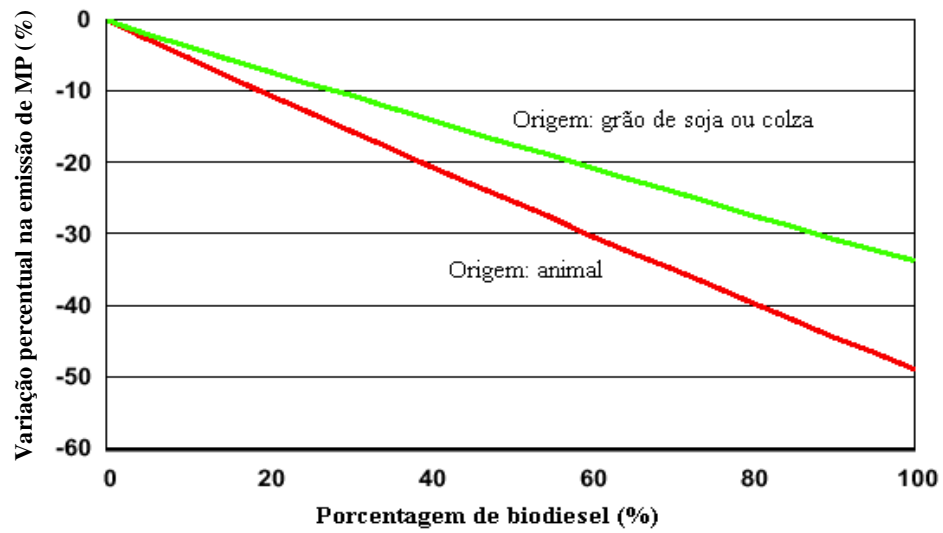


Figura 2.19: Efeito da origem do biodiesel na emissão de MP (EPA, 2002).

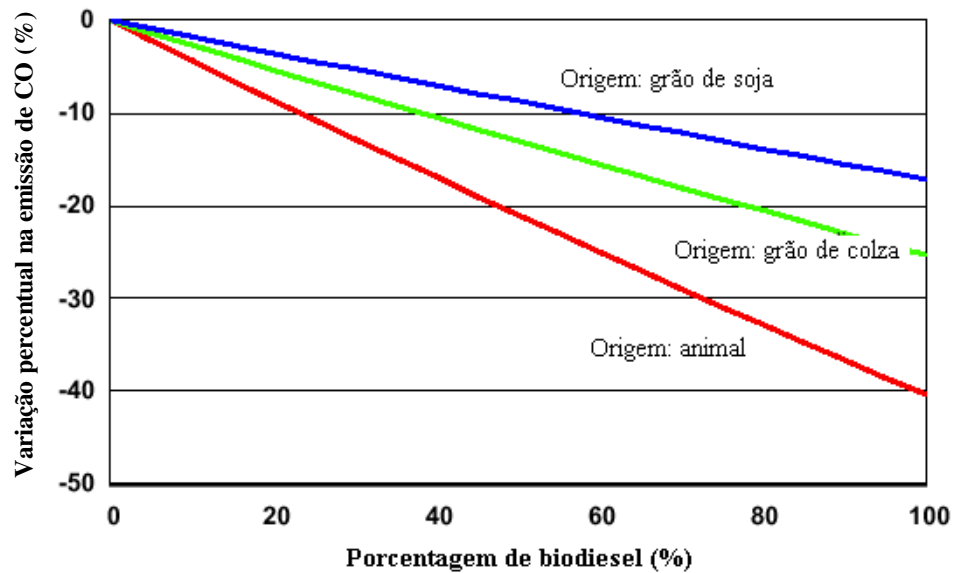


Figura 2.20: Efeito da origem do biodiesel na emissão de CO (EPA, 2002).

Emissões Tóxicas Não – Regulamentadas:

A EPA (2002) também investigou o impacto do biodiesel nas emissões de compostos tóxicos não regulamentados. Os dados disponíveis foram analisados quanto aos compostos identificados como “MSAT-mobile source air toxics” (66 FR 17230 2001 apud EPA 2002), listados a seguir, contribuintes das emissões tóxicas causadoras ou suspeitas de provocar câncer ou outros efeitos danosos à saúde.

- a. **Acetaldeído;**
- b. **Acroleína;**
- c. Compostos arsênicos;
- d. **Benzeno;**
- e. **1,3 – butadieno;**
- f. Compostos de cromo;
- g. Material particulado e gases orgânicos provenientes do diesel;
- h. Dioxina / Furanos ¹;
- i. **Etilbenzeno;**
- j. **Formaldeído;**
- k. **n-hexano;**
- l. Compostos de chumbo;
- m. Compostos de manganês;
- n. Compostos de mercúrio;
- o. Metil Terbutil éter (MTBE);
- p. **Naftaleno;**
- q. Compostos de níquel;
- r. Material orgânico policíclico (POM) ²;
- s. **Estireno;**
- t. **Tolueno;**
- u. **Xileno.**

(¹): Referem-se aos compostos clorados, onde o 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina é o composto que usualmente possui maior potencial para o aumento do risco de câncer.

(²): Referem-se aos compostos orgânicos com mais de 1 anel de benzeno, e que possuem ponto de ebulição maior ou igual a 100°C. Foram definidas 7 principais substâncias possíveis causadoras de câncer e que representam nesse estudo todos os POM.

A análise inicial eliminou do estudo o MTBE (metil tercbutil éter), por ser um aditivo somente utilizado para a gasolina. Também foram eliminados 5 compostos metálicos, pois nenhum dos estudos analisados pela EPA possuía medições da emissão de metais e, também, pela expectativa de menor emissão das misturas de biodiesel em vista deste ser essencialmente livre de metais. Finalmente 3 compostos (g,h,r), por não possuírem dados de medidas de emissão dos mesmos. Todos os compostos tóxicos restantes são componentes da emissão total de hidrocarbonetos apresentada na Figura 2.16. Após análise estatística dos dados disponíveis foi apresentada a correlação entre a variação na emissão dos compostos tóxicos totais (a,b,d,e,i,j,k,p,s,t,u) e a concentração de biodiesel na mistura. A correlação é apresentada a seguir assim como a curva comparativa entre a variação na emissão dos compostos tóxicos e o HC total (Figura 2.21).

$$\%VarC.TOXICOS = -0,001580x(\%volBiodiesel)x100\% \quad (8)$$

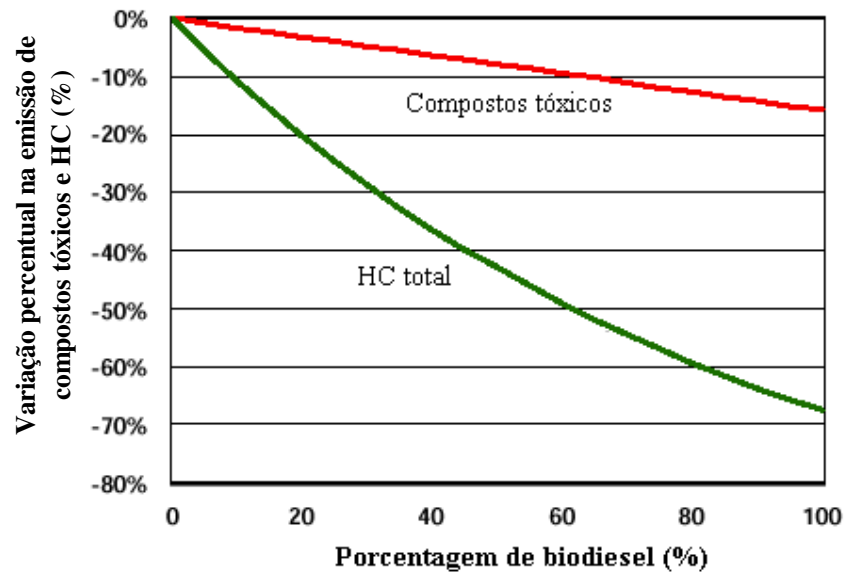


Figura 2.21: Variação da emissão dos compostos tóxicos comparado com a variação na emissão de HC em função da concentração de biodiesel (EPA, 2002).

A curva apresenta indicações que a variação das emissões dos compostos tóxicos com o aumento da concentração de biodiesel na mistura diminui. Porém esta curva não fornece indicações da variação na emissão de cada composto que pode estar crescendo ou diminuindo com o aumento da concentração de biodiesel. A análise específica da correlação da variação da emissão de cada composto tóxico com a concentração de biodiesel é apresentada a seguir e sua significância estatística é apresentada na Tabela 2.27.

$$\%VarC.TOXICO = Cx(\%volBiodiesel)x100\% \quad (9)$$

Composto tóxico	C	Valor de P (parâmetro estatístico)	Observação
Acetaldeído	-0,001606	0,05	P menor ou igual a 0,05 indica boa significância estatística
Acroleína	-0,000846	0,21	
Benzeno	0,000390	0,40	
1,3-Butadieno	-0,000132	0,48	
Etilbenzeno	-0,006970	0,00	
Formaldeído	-0,001696	0,00	
n-hexano	-0,002381	0,12	
Naftaleno	-0,002847	0,04	
Estireno	0,003501	0,05	
Tolueno	0,001750	0,19	
Xileno	-0,004078	0,01	

Tabela 2.27: Correlação da variação de cada composto tóxico com a concentração de biodiesel (EPA, 2002)

Os coeficientes C, em sua maioria, são negativos, indicando que estes compostos são normalmente reduzidos quando o biodiesel é misturado ao óleo diesel. Os coeficientes positivos pertencem aos compostos com baixa significância estatística e, portanto, não passíveis de conclusões com boa segurança. Devido a limitação de dados, outros fatores foram levados em consideração na análise, tais como a correlação da razão da massa do tóxico e HC em relação à concentração de biodiesel, a análise binomial do aumento e redução de compostos tóxicos na mistura de biodiesel e a diferença na variação média da emissão de compostos tóxicos para 20% e 100% de biodiesel. Como a análise mostrou que houve variação na confiabilidade dos resultados obtidos, os compostos foram subdivididos em 3 classes dependentes de seu nível qualitativo de confiança. Estas 3 classes, assim como as características da variação dos seus correspondentes compostos tóxicos estão apresentados na Tabela 2.28.

Classe de confiabilidade	Composto tóxico	Efeito
Boa correlação do efeito do biodiesel nas emissões de compostos tóxicos	Acetaldeído	Redução na emissão do composto com o aumento da concentração de biodiesel com significativa correlação estatística
	Etilbenzeno	
	Formaldeído	
	Naftaleno	
	Xileno	
Correlação estatisticamente não significativa ou análise não consistente com outra, porém ainda permite direcionar os efeitos com boa qualidade	Acroleína	Redução na emissão da acroleína e n-hexano com o aumento da concentração de biodiesel é real, mas o efeito é muito pequeno para ser caracterizado com significância estatística.
	n-hexano	
	Estireno	Número de observações muito pequeno e análise binomial não muito clara, porém correlação é estatisticamente significativa indicando o aumento da emissão de estireno com o aumento da concentração de biodiesel
Análises significativamente conflitantes não permitindo direcionar os efeitos	Benzeno	Os dados disponíveis não permitem direcionar o efeito
	1,3-Butadieno	
	Tolueno	

Tabela 2.28: Confiabilidade do efeito da concentração de biodiesel na mistura nas emissões dos compostos tóxicos (EPA, 2002)

Os autores concluíram que o impacto do biodiesel na emissão total de compostos tóxicos é favorável, ou seja, o total das emissões é, em média, reduzido com o aumento da concentração de biodiesel na mistura com óleo diesel. Salienta, porém, que é somente um estudo preliminar e potencial indicador dos efeitos reais do biodiesel na variação desses componentes.

Considerações Finais: Não existem evidências significativas que possam justificar a extrapolação dos efeitos do biodiesel nas emissões dos motores “heavy-duty” para os veículos leves comerciais e fora-de-estrada. Ainda concluíram que o impacto do biodiesel nas emissões depende do tipo da fonte de origem do óleo (grão de soja, grão de colza, ou gorduras animais).

2.2.3.4 Compatibilidade de Materiais

Bessee; Fey (1997) investigaram a compatibilidade dos ésteres de óleo de soja puros e suas misturas com os elastômeros e materiais metálicos normalmente empregados nos sistemas de alimentação e de armazenamento de combustíveis veiculares. Da revisão bibliográfica dos autores constatou-se que a borracha nitrílica e o poliuretano não tiveram resultados satisfatórios quando testados com o éster de óleo de soja e que não houve deterioração dos tanques de alumínio e aço.

Amostras de vários elastômeros foram avaliados quanto a sua resistência à tração, dureza, alongamento e inchamento após permanecerem imersos nos combustíveis por até 694 horas. Amostras de materiais metálicos foram avaliados visualmente, após ficarem imersos nos combustíveis por 6 meses a 51,7 °C, e também quanto à acidez (TAN) dos combustíveis armazenados com esses materiais metálicos.

Os combustíveis utilizados para avaliação dos elastômeros estão listados a seguir, sendo que suas propriedades físicas estão apresentadas no Anexo E.

- A: 100% JP-8;
- B: 100% "biodiesel" (éster de óleo de soja);
- C: 100% óleo diesel de baixa concentração de enxôfre ("LSDF");
- D: 100% óleo diesel (Referência No. 2);
- E: Mistura - 20% biodiesel/80% LSDF;
- F: Mistura - 30% biodiesel/70% LSDF;
- G: Mistura - 20% biodiesel/80% óleo diesel;
- H: Mistura - 30% biodiesel/70% óleo diesel;
- I: Mistura - 20% biodiesel/80% JP-8;
- J: Mistura - 30% biodiesel/70% JP-8

A avaliação das propriedades físicas dos elastômeros demonstrou que a borracha nitrílica e o polipropileno apresentaram as maiores reduções na resistência à tração dos materiais avaliados, sendo que a mistura do éster com o LSDF (Low Sulfur Diesel Fuel) proporcionou as maiores perdas para a borracha nitrílica. O nylon

6/6 apresentou uma significativa queda no alongamento de até 50% para utilização com éster puro. Estas variações foram maiores que as obtidas com a imersão destes materiais no óleo diesel (vide Tabela 2.29).

Variação da tensão de tração após 694 hs a 51,7°C						
Combustível	A	B	C	D	E	F
Borracha nitrílica	20-30% (Redução)	20-30% (Redução)	20-30% (Redução)	~20% (Redução)	30-40% (Redução)	~50% (Redução)
Teflon	10-20% (Redução)	0-10% (Redução)	~10% (Redução)	0-10% (Redução)	~10% (Redução)	0-10% (Redução)
Viton 401-C	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)	20-30% (Redução)
Viton GFLT	0-10% (Redução)	0-10% (Aumento)	0-10% (Aumento)	~10% (Aumento)	0-10% (Aumento)	0-10% (Redução)
Polipropileno alta densidade	20-30% (Redução)	30-40% (Redução)	20-30% (Redução)	20-30% (Redução)	20-30% (Redução)	20-30% (Redução)
Poliuretano	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)	0-10% (Redução)	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)
Fluorosilicone	~10% (Aumento)	~10% (Aumento)	10-20% (Aumento)	0-10% (Aumento)	0-10% (Redução)	~0%
Nylon 6/6	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)	10-20% (Redução)	~10% (Redução)	0-10% (Redução)	0-10% (Redução)
Variação do alongamento após 694 hs a 51,7°C						
Nylon 6/6		40-50% (Redução)	0-10% (Redução)		0-10% (Redução)	10-20% (Redução)

Tabela 2.29: Resultado das variações nas propriedades físicas dos materiais elastoméricos avaliados.

Os resultados obtidos relativos ao aumento do volume ("swell") dos elastômeros, quando imersos nos combustíveis, mostrou que suas características finais permaneceram constantes independente do combustível analisado, exceto o polipropileno de alta densidade que apresentou a variação mostrada na Tabela 2.30.

Elastômero	Aumento de volume (%)
Teflon, Nylon 6/6, Viton 401C e Viton GFLT	Variação não significativa
Borracha nitrílica	17% em média
Fluorosilicone	7% em média
Poliuretano	5% em média
Polipropileno de alta densidade	8% para éster de óleo de soja 13-15% para JP-8, óleo diesel e óleo diesel LSDF 8-11% para as misturas do éster de óleo de soja

Tabela 2.30: Aumento de volume dos elastômeros, quando imersos nos combustíveis.

Segundo os autores os metais contendo cobre apresentaram corrosão severa quando utilizados com as misturas do éster, propiciando ainda a formação de goma quando armazenados a altas temperaturas (vide Tabela 2.31). O mesmo comportamento em menor grau foi encontrado para o latão. O alumínio e o aço não apresentaram a formação de goma, porém sua acidez total avaliada foi alta, maior que a obtida pelo contato com óleo diesel, podendo propiciar, segundo os autores, a corrosão de vários componentes do sistema de alimentação de combustível do motor (vide Figura 2.22).

Avaliação visual após 6 meses de imersão a 51,7°C						
Combustível	Cobre C 110	Latão	Bronze C 510	Aço SAE 1010	Alumínio fundido A 319	Alumínio 6061
A	(1b)	(1a)	aspecto brilhante (leve)	Formação de película (leve)	Sem ocorrências	Formação de película (leve)
B	(1b) com aspecto brilhante		(1b) com película (leve)	Pitting (leve)	Formação de película (leve)	Sem ocorrências
C	(1b)	aspecto brilhante (leve)	(1b) com película marrom	Formação de película líquida marrom		
D	Corrosão severa	Contaminação severa por goma	aspecto brilhante com película de pó marrom	Formação de película marrom		
E	(2c) com depósitos	(1b) com película líquida amarelada	(2b)	Formação de película marrom (leve)		
F	Contaminação severa por goma	(2e) com depósitos	(1a) com goma marrom	Sem ocorrências	Formação de película (leve)	
G	Contaminação severa por goma	Contaminação severa por goma	(3a) com película marrom			
H	Contaminação severa por goma	Contaminação severa por goma	(1a) com depósito esverdeado	Formação de película marrom	Sem ocorrências	
I	Contaminação severa por goma	Contaminação severa por goma		Formação de película líquida marrom	Formação de depósito líquido amarelado	
J	Contaminação severa por goma	Contaminação severa por goma		Formação de película líquida marrom (severa)		

Tabela 2.31: Avaliação visual e classificação das ocorrências nos materiais metálicos após imersão nos combustíveis (Bessee; Fey, 1997)

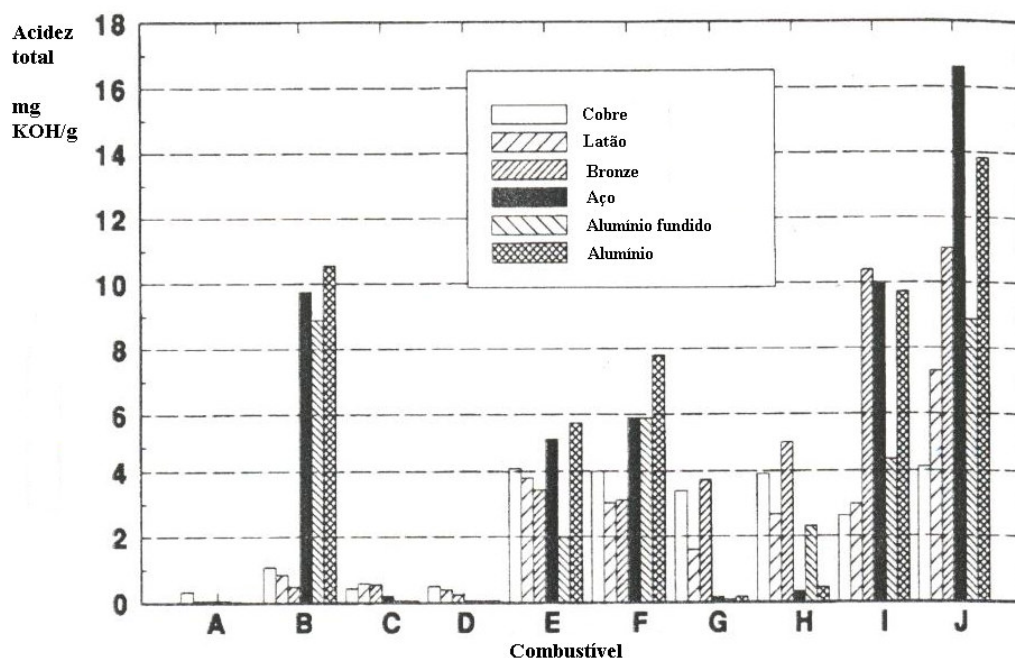


Figura 2.22: Resultados da avaliação da acidez total (TAN) conforme Bessee;Fey (1997)

Um interessante estudo foi desenvolvido por Maxson; Logan; O'Brien (2001) quanto ao desempenho dos materiais elastoméricos presentes nas conexões tipo engates rápidos, dos sistemas de alimentação de combustíveis para operação com o éster de óleo de colza e suas misturas. O estudo foi focado no fluorossilicone de alta densidade que é largamente utilizado neste tipo de componente.

Dois estudos foram desenvolvidos: O primeiro envolveu a avaliação das propriedades principais do fluorossilicone de dureza 75 Shore A após sua imersão, à 100°C por 4.032 h, num combustível escolhido em teste preliminar. O combustível escolhido foi o de maior agressividade ao material em estudo, mistura de 75% de óleo diesel, 25% de éster, água (5%) e contaminantes metálicos (100mg /100cm³ de combustível, de alumínio, cobre e ferro). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.32 e demonstram pequenas perdas nas propriedades, atribuídas pelos autores às variações de volume do elastômero e não por perdas relacionadas à reversão ou degradação do polímero. Os autores também concluíram que o éster de óleo de colza puro e suas misturas com óleo diesel (nas proporções de 75/25, 50/50 e

25/75) têm pouca influência degenerativa nos compostos elastoméricos de fluorossilicone de alta dureza.

Propriedade	Início do teste	Final do teste	Variação
Dureza (Shore A)	79	67	-15,19%
Tensão de ruptura (MPa)	10,29	9,20	-10,59%
Alongamento (%)	163,3	155,0	-5,08%
Aumento de volume (%)	0	7,92	+7,92%

Tabela 2.32: Variação nas propriedades do fluorossilicone de alta dureza após imersão na mistura de 75% de óleo diesel, 25% de éster, água (5%) e contaminantes metálicos

O segundo estudo envolveu a avaliação comparativa do desempenho dos elastômeros de fluorossilicone de menor dureza (40 e 60 Shore A) após imersão no óleo diesel e no éster por 28 dias à 60°C . Estas durezas foram avaliadas pois nem todos os compostos deste material empregados nos sistemas automotivos possuem alta dureza. O resultado comparativo encontra-se na Tabela 2.33 e indica que o éster de óleo de colza não é mais agressivo que o óleo diesel com respeito à degradação das propriedades do fluorossilicone. Não houve também a degradação ou reversão do polímero.

Material	Propriedades	Óleo diesel				Éster de óleo de colza			
		0	7dias	28dias	Variação	0	7dias	28dias	Variação
Composto com dureza 40 Shore A	Dureza [Shore A]	44	30	30	-31,8%	41	37	37	-9,7%
	Tensão de ruptura [Mpa]	9,00	6,18	6,83	-24,1%	10,78	8,88	8,56	-20,6%
	Alongamento [%]	407,0	324,0	295,0	-27,5%	409,9	362,3	343,2	-16,3%
	Aumento de volume [%]	0,0	4,3	5,0	+5,0%	0,0	4,9	5,0	+5,0%
Composto com dureza 60 Shore A	Dureza [Shore A]	63	56	56	-11,1%	56	52	52	-7,1%
	Tensão de ruptura [Mpa]	9,20	7,10	6,20	-32,6%	11,43	9,46	9,52	-16,7%
	Alongamento [%]	308,0	251,0	241,0	-21,7%	356,8	329,3	311,9	-12,6%
	Aumento de volume [%]	0,00	3,69	4,90	+4,9%	0,00	4,66	4,53	+4,5%

Tabela 2.33: Tabela comparativa do desempenho do fluorossilicone de baixa dureza após imersão a 60°C nos combustíveis.

Os autores concluem o trabalho aprovando a utilização do fluorossilicone para aplicações de vedação nos conectores de engates rápidos para aplicações com o éster de óleo de colza.

2.2.4 Análise dos Resultados

De acordo com os resultados apresentados, na avaliação dos ésteres de óleos vegetais puros ou em misturas com óleo diesel aplicados aos motores de ciclo diesel, podemos considerar que ocorre sempre a diminuição na emissão de HC, CO e MP, exceto NO_x, quando comparados com os resultados correspondentes para o óleo diesel. Esta variação tem uma relação direta com o aumento da concentração de éster na mistura. O aumento de NO_x pode ser minimizado por ajustes nos motores como reportado por Postrioti et al. (2003).

O consumo de combustível por outro lado foi sempre maior para as aplicações envolvendo os ésteres. Segundo os autores, a causa para este aumento é o menor poder calorífico apresentado pelo biocombustível. O aumento no consumo chegou em alguns casos a 15%.

A análise da combustão dos ésteres mostrou que existe um grande potencial para o desenvolvimento dos motores, principalmente os de gerenciamento eletrônico da injeção, pela possibilidade de minimização da emissão de poluentes e ruído de combustão obtidos pela variação dos parâmetros de controle da injeção, avanço e duração. No experimento de Postrioti et al. (2003), foi obtida a redução de NOx e ruído simplesmente pelo avanço da injeção, porém com aumento de HC e CO, e, também foi obtida a redução de HC, CO e ruído pela redução na duração da injeção piloto. Apesar do aumento de HC e CO reportados acima, o resultado global foi de redução quando comparados com a emissão correspondente do óleo diesel. A recuperação da potência, reduzida pelo menor poder calorífico dos ésteres, é possível pela injeção de maior quantidade de combustível, porém produziu maior quantidade de fumaça e NOx, conforme relatado pelo mesmo autor. Neste caso ainda manteve uma redução razoável de HC e CO.

Não houve registro de ocorrência de depósitos nos bicos injetores para a maioria dos motores avaliados, exceto em alguns motores de cilindrada menor, convencionais, onde houve necessidade de troca dos bicos injetores antes do período normal de troca correspondente ao do óleo diesel, conforme relatado por Fonseca (1985).

A avaliação da compatibilidade dos materiais, efetuada após imersão nos ésteres, em condições controladas, de diversos materiais normalmente empregados no sistema de alimentação e armazenamento de combustíveis, mostrou que a aplicação de borracha nitrílica, polipropileno, nylon 6/6, cobre, latão, aço e alumínio devem ser evitadas em função das perdas reportadas nas propriedades dos elastômeros e plásticos, em função também da ocorrência de corrosão severa e formação de goma no cobre e corrosão no latão, e alta acidez resultante da operação com aço e alumínio.

Podemos considerar, portanto, que a utilização dos ésteres de óleos vegetais, puros ou em misturas ao óleo diesel, geralmente são satisfatórios para operação com os motores avaliados, ou seja, com os motores de ciclo diesel, especialmente os da classe “heavy-duty”, normalmente aspirados ou sobrealimentados. Os motores de ciclo diesel de cilindradas menores, sobrealimentados, com pós-arrefecedores e

sistema eletrônico de gerenciamento de injeção de combustível tipo “common rail” também tiveram desempenho satisfatório.

3. DISCUSSÃO

Existem alguns aspectos associados aos ésteres de óleos vegetais que devem ser realçados e discutidos em função de sua importância para o pleno entendimento de sua aplicabilidade. Portanto, neste capítulo serão abordados a importância da saturação dos triglicerídeos de origem dos ésteres, aspecto fundamental para minimizar a ocorrência dos problemas de depósitos nos motores, e as características necessárias ao atendimento das futuras legislações de emissões. Serão também abordados aspectos associados à tecnologia aplicada aos motores e seus sistemas de injeção, responsáveis pelo atendimento das novas fases do Proconve; é importante realçar a formação dos poluentes regulamentados com o uso dos ésteres, principalmente de óxido de nitrogênio NO_x e de material particulado MP, poluentes que possuem um comportamento antagônico na busca de suas reduções. Finalmente, os aspectos envolvendo a compatibilidade dos materiais utilizados no sistema de alimentação, injeção e estocagem dos ésteres serão analisados. Todas estas análises serão feitas à luz da bibliografia discutida no item 2. Como complemento à análise técnica, a viabilidade econômica da alternativa é discutida no final deste capítulo, também baseada na bibliografia consultada.

3.1 Desvantagem do Uso Direto dos Óleos Vegetais e Efeito das Insaturações

De acordo com a revisão bibliográfica efetuada, os principais problemas relativos à utilização dos óleos vegetais “in natura” nos motores de ignição por compressão dizem respeito à formação de depósitos no motor, à redução da durabilidade do motor e à contaminação do óleo lubrificante pelo óleo vegetal. Estes problemas inviabilizam a aplicação em larga escala de óleos vegetais sem nenhum processamento adicional como alternativas ao óleo diesel em aplicações veiculares de motores de ignição por compressão. Entretanto, como citado por muitos autores, o óleo vegetal pode ser utilizado em situações emergenciais, em regiões remotas do país, para atender necessidades específicas e sazonais.

Esses problemas são decorrentes, principalmente, da alta viscosidade e baixa volatilidade apresentada pelos óleos vegetais, um dos principais limitantes da

combustão dos óleos vegetais. Conforme citado por Fonseca (1985), a alta viscosidade têm influência direta no tamanho das gotículas do jato pulverizado na câmara de combustão, que sendo maiores podem não permitir uma queima completa devido à sua maior penetração na câmara. A porção não queimada pode escorrer pelas paredes do cilindro contaminando o óleo lubrificante ou se acumular favorecendo a formação de depósitos de carbono na câmara de combustão e no pistão. Quando comparado com o óleo diesel, a viscosidade cinemática apresentada pelos óleos vegetais a 37,8 °C foi na média 9 vezes superior, conforme tabela do Anexo A. Esta alta viscosidade também sobrecarrega os componentes dos sistemas de injeção dimensionados para operação com óleo diesel. A baixa volatilidade favorece a formação dos depósitos nos bicos injetores devido à lenta oxidação e polimerização do combustível remanescente, processo ainda auxiliado pela temperatura e ação catalítica do metal do injetor.

A maioria dos experimentos realizados em motores de ignição por compressão utilizando óleos vegetais “in natura” como combustíveis mostraram a não viabilidade de sua utilização, quer puros (100% de óleo vegetal) , quer em misturas com óleo diesel em que se tenha concentrações de óleo vegetal superiores a 10%.

Estas experiências mostraram também que a potência máxima decresce, o consumo se eleva e os desgastes tornam-se excessivos. A tentativa de se adiantar o ponto de injeção do motor, para minimizar a perda de potência e reduzir o consumo, resultou em ligeira melhora, porém não compensatória em vista das dificuldades geradas para se ter partida a frio.

Finalmente, uma característica inerente à maioria dos óleos vegetais que dificulta sua utilização é a alta suscetibilidade dos ácidos graxos poliinsaturados (base de formação desses óleos vegetais) à polimerização e à formação de goma causados pela oxidação durante armazenamento ou pela polimerização oxidativa e térmica nas altas temperaturas e pressões de combustão. Isto causa a deterioração do óleo combustível e leva a uma combustão incompleta, gerando depósitos de carbono e espessamento do óleo lubrificante. Dentre os óleos menos suscetíveis a esse problema, em ordem decrescente, podemos citar o óleo de babaçu, óleo de palma, óleo de colza e óleo de soja, conforme Tabela 2.2. Portanto, o uso dos ésteres de

óleos vegetais procura minimizar esses efeitos, aproximando as características de viscosidade e volatilidade do novo combustível ao do óleo diesel.

3.2 Emissões de Poluentes Regulamentados

A redução na emissão dos poluentes regulamentados, exceto para o óxido de nitrogênio NO_x, com o uso dos ésteres de óleos vegetais é freqüente em todos os trabalhos analisados. Cabe destacar a análise efetuada pela EPA (2002) do resultado das avaliações relatadas em vários trabalhos anteriores ao ano de 2002. De acordo com essa análise, a redução do monóxido de carbono CO, hidrocarbonetos HC e do material particulado MP aumentam com o aumento da concentração do éster na mistura com o óleo diesel, de acordo com o diagrama da Figura 2.16. Ao contrário, o óxido de nitrogênio NO_x emitido aumenta com a concentração do éster.

Essas variações nas emissões dependem, também, da origem do éster, sendo menos adequada para o éster de óleo de soja (maior aumento na % NO_x e menor redução na %CO) do que para o éster de óleo de colza.

3.2.1 Aspectos Envolvidos na Formação dos Poluentes

Estas emissões têm suas origens no processo de combustão dos motores do ciclo diesel. Convém relembrar, antes de partir para a análise da variação dos poluentes devido ao uso dos ésteres, o processo de combustão dos motores diesel convencionais e o processo de formação dos seus poluentes. De acordo com Heywood (1988), o processo global de combustão dos motores diesel de injeção direta convencional (mecânica) ocorre conforme o diagrama apresentado na Figura 3.1 que mostra a variação da taxa de liberação de calor em função da posição angular do virabrequim (eixo de manivelas).

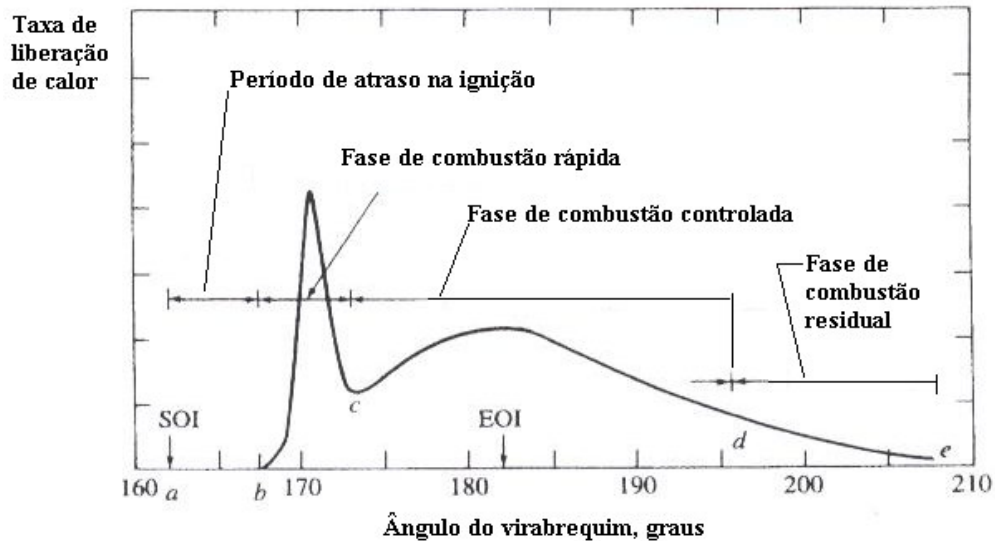


Figura 3.1: Diagrama típico da taxa de liberação de calor mostrando as fases de combustão do óleo diesel num motor de injeção direta (Heywood, 1988).

Neste diagrama estão identificadas as seguintes fases:

Período de atraso na ignição: período definido entre o início da injeção (SOI) na câmara de combustão e o início da combustão. Este período compreende o atraso físico, correspondente ao período de obtenção da mistura ar/combustível dentro dos limites da inflamabilidade, e o atraso químico, correspondente ao período de liberação de energia, na forma de calor, necessária para a ativação das reações de combustão em cadeia.

Fase de combustão rápida: a combustão do combustível injetado e vaporizado durante o período de atraso da ignição ocorre rapidamente nesta fase com correspondente pouca variação do ângulo do virabrequim. Ocorre, então, a alta taxa de liberação de calor.

Fase de combustão controlada: a taxa de queima nesta fase é controlada pela taxa com que a mistura torna-se disponível para queima, ou seja, basicamente pelo processo de mistura do vapor de combustível e ar. Caso a carga no cilindro ainda for alta, pode ocorrer um novo pico, geralmente de menor intensidade, na taxa de liberação de calor.

Fase de combustão residual: a liberação de calor continua numa taxa baixa decorrente da mistura do combustível residual com o excesso de oxigênio, podendo também ser decorrente da energia residual do combustível presente nos produtos da combustão que é liberada nesta fase.

Ainda de acordo com o mesmo autor, o processo de formação dos poluentes é fortemente afetado pelo jato de combustível e pela chama da combustão. Estes parâmetros afetam a formação de óxido de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos parcialmente queimados ou não queimados (HC) e material particulado, durante as fases de combustão rápida e combustão controlada (vide Figura 3.1), conforme ilustrado na Figura 3.2 para a combustão num motor diesel de injeção direta com “swirl”.

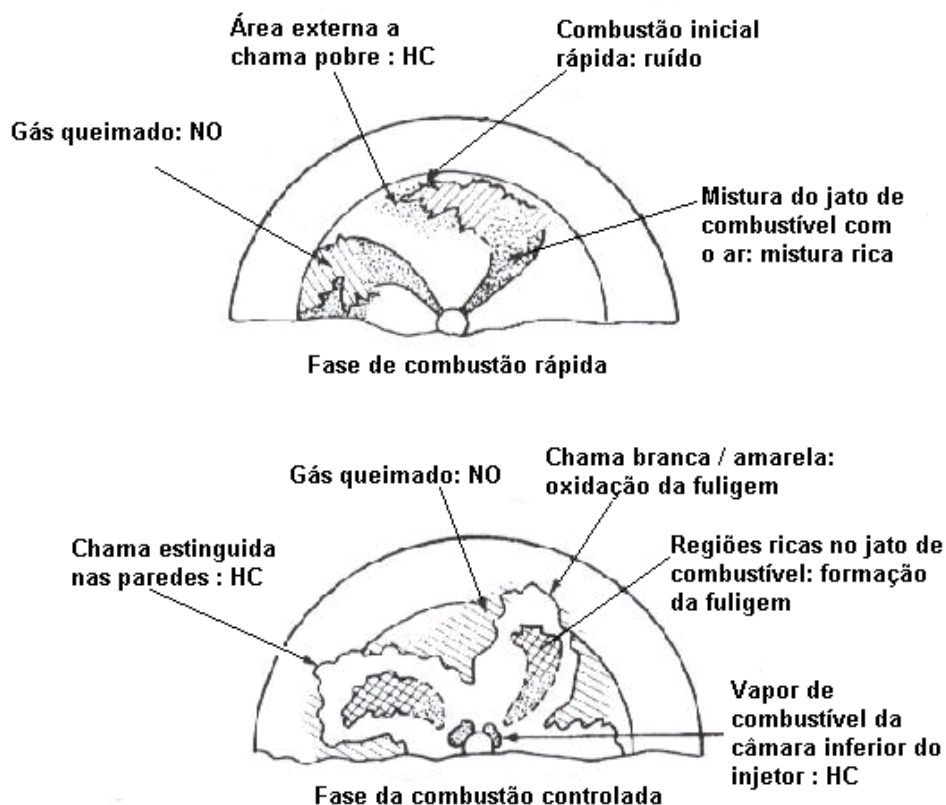


Figura 3.2: Mecanismo de formação de poluentes num motor diesel de injeção direta durante as fases de combustão rápida e controlada (Heywood, 1988).

NO_x

O processo de formação desse poluente é extremamente dependente da distribuição de combustível na câmara de combustão e de como esta distribuição se altera com o tempo. De acordo com Heywood (1988), este processo, num motor de ignição por compressão, é normalmente não uniforme. O processo básico de formação do óxido nítrico e do dióxido de nitrogênio NO₂ (óxidos de nitrogênio: NO_x), ocorre próximo das regiões de gases queimados de altas temperaturas, sendo que a taxa de formação é maior nas regiões onde as relações ar-combustível são próximas da estequiométrica. O período crítico para a formação de NO se situa entre o início da combustão (SOI na Figura 3.1) e o ponto situado pouco após a ocorrência da pressão de pico do cilindro, onde a temperatura dos gases queimados atinge o seu máximo. O NO é o óxido predominantemente produzido na combustão tendo como fonte principal a oxidação do nitrogênio atmosférico e, em menor escala, a parcela correspondente à oxidação do nitrogênio pertencente ao combustível.

A maior produção de NO_x com o uso do éster de óleo de soja comparada com a do éster de óleo de colza, conforme mostrado no trabalho da EPA (2002), pode ser explicado pelas maiores temperaturas atingidas na fase de combustão rápida. Isto é decorrente da maior quantidade de combustível remanescente (não queimado) proveniente da fase de atraso da ignição com o éster do óleo de soja. Utilizando-se um outro comparativo, com o auxílio da curva de destilação da Figura 3.3, podemos verificar que uma porcentagem maior do éster metílico de óleo de babaçu (EMOB) pode ser oxidada na fase de atraso da ignição devido à menor temperatura necessária para sua vaporização quando comparado com o éster metílico de óleo de soja (EMOS).

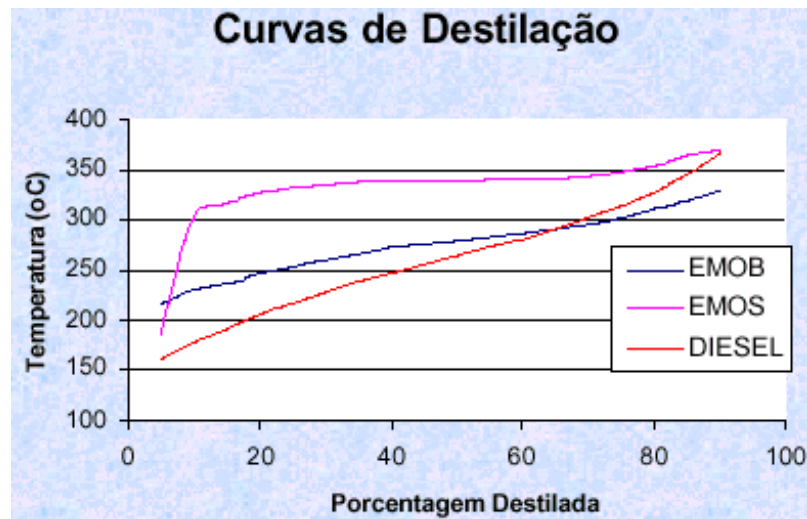


Figura 3.3: Curvas comparativas de destilação com o óleo diesel dos ésteres metílicos de óleo de soja (EMOS) e de óleo de babaçu (EMOB) (Nigro, 2001).

Como as curvas de destilação dos óleos vegetais de maiores níveis de insaturação (maiores índices de iodo, conforme Tabela 2.2) tendem a se aproximar da curva de destilação do óleo de soja, conforme as curvas de destilação da Figura 2.3, o aumento no nível de NO_x também pode estar associado às insaturações dos óleos vegetais de origem dos ésteres. Adicionalmente, a análise efetuada por Trielli e Nigro (1983) concluiu que a combustão do éster metílico de óleo de babaçu, de menor índice de iodo, é superior ao do éster de óleo de soja necessitando liberar uma menor quantidade de calor para realizar o mesmo trabalho, gerando portanto menores temperaturas máximas de combustão. Por outro lado, como a combustão do éster de óleo de soja é mais suave (mais longa) que a do babaçu, ela propicia uma maior formação de CO; haverá mais combustível para ser oxidado na fase de combustão residual

Grimaldi et al. (2002) atribuíram o aumento no nível de NO_x, de até 40% na condição de não utilização da válvula de recirculação dos gases de escape EGR em motores modernos com “common rail”, à maior concentração de oxigênio na molécula do éster e também às diferenças nos mecanismos de combustão do óleo

diesel e do éster de óleo de colza. Podemos verificar que a molécula do éster de óleo vegetal (Figura 2.5) possui oxigênio em sua molécula enquanto que a molécula média do óleo diesel (aproximada por um dodecano $C_{12}H_{26}$), não o possui. Em relação aos mecanismos de combustão, podemos verificar no comparativo dos autores (Figuras 2.10, 2.11 e 2.12) o rápido aumento da temperatura e pressão do óleo diesel, resultando numa maior taxa de liberação de calor após injeção piloto a 45° APMS. Como a temperatura atingida nesta injeção não é suficientemente alta para vaporizar o “spray” do éster devido às suas maiores temperaturas de destilação, esta fração injetada e ainda não queimada, entrará em combustão conjuntamente à mistura da fase de injeção principal (fase da combustão rápida) onde as temperaturas médias no cilindro são mais altas. O resultado é a geração de um pico na taxa de liberação de calor que explica o aumento da emissão de NOx. Adicionalmente, se uma maior massa de éster for queimada para propiciar a mesma liberação de energia do óleo diesel, em função de seu menor poder calorífico, teremos também o aumento da emissão de NOx.

MP

A maior parte do material particulado é resultante da combustão incompleta dos hidrocarbonetos; uma menor parte é proveniente do óleo lubrificante (Heywood, 1988). A sua composição depende das condições dos sistemas de exaustão do motor e coleta dos particulados. Acima de 500°C as partículas se compõem principalmente de um grupo de pequenas esferas de carbono. Abaixo de 500°C estas partículas são impregnadas com compostos orgânicos de alto peso molecular que são adsorvidos ou condensados (hidrocarbonetos não queimados, hidrocarbonetos oxigenados e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares) em suas superfícies.

O MP resultante da combustão forma-se na região rica em combustível não queimado do combustível nebulizado, dentro da chama, onde o vapor de combustível é aquecido pela mistura com os gases quentes queimados, oxidando-se nas extremidades da chama ao entrar em contato com o oxigênio disponível.

A concentração de enxofre no combustível também exerce forte influência na formação do material particulado. Ainda conforme Heywood (1988) o enxofre ao ser oxidado ou queimado produz dióxido de enxofre SO_2 , do qual uma parte pode ser

novamente oxidado para formar trióxido de enxofre SO_3 . Este último combina-se com a água para formar aerossol de ácido sulfúrico aumentando, dessa forma, a emissão de poluentes na atmosfera. A inexistência de enxofre nos ésteres de óleos vegetais explica a diminuição dos níveis de emissões de MP produzidos por esses combustíveis; o carbono pode-se associar mais facilmente ao oxigênio na fase da combustão residual, minimizando a possibilidade de originar partículas. A redução da produção de MP é bastante importante pois facilita o uso de sistemas de pós-tratamento (catalisadores) dos gases poluentes.

Como os veículos equipados com motor de ignição por compressão contribuem com cerca de 31% do total de material particulado emitido, conforme Sedlacek; Silva Jr; De Martin (2000), no Estado de São Paulo, pode-se inferir o potencial de melhoria que o uso dos ésteres puros podem proporcionar. A Figura 3.4 mostra as contribuições percentuais das diversas fontes de MP.

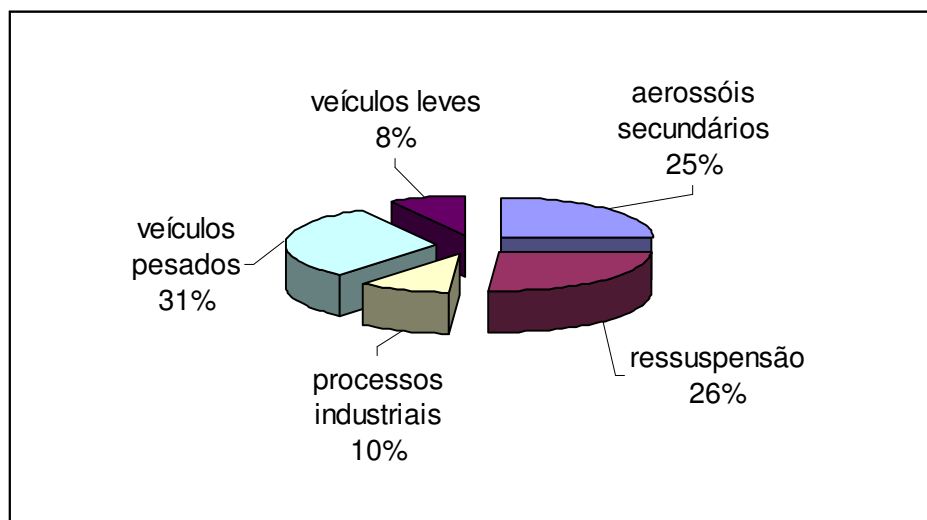


Figura 3.4: Distribuição do MP por tipo de fonte de origem no Estado de São Paulo (Cetesb, 1999 apud Sedlacek; Silva Jr; De Martin, 2000).

Aliada a essa redução tem-se a minimização dos efeitos nocivos à saúde humana. Conforme os mesmos autores, estão associados a esses poluentes, o

aumento de doenças respiratórias (asma e bronquite, por exemplo), irritação dos olhos e nariz e, o não totalmente comprovado câncer pulmonar. Referente a este último efeito, a análise de Scheepers; Bos (1992) apud Bünger et al. (1998) mostra que o efeito carcinogênico da exposição aos gases de combustão do óleo diesel é decorrente da inalação das partículas de fuligem. Os resultados obtidos pelos autores indicam o maior potencial mutagênico do material particulado emitido na combustão do óleo diesel quando comparado à emissão do éster de óleo de colza. Este fato estaria provavelmente associado, segundo autores, à menor concentração de compostos policíclicos aromáticos (PAC) no éster.

Deve ser observado que pode ocorrer o aumento de MP em baixas cargas na utilização dos ésteres de óleos vegetais, mesmo com a significativa redução das frações de partículas sólidas (que leva a valores menores de opacidade). Este aumento é proveniente, conforme reportado no trabalho de Grimaldi et al. (2002), das frações orgânicas solúveis do MP (óleo lubrificante e combustível) e de hidrocarbonetos menos voláteis mais propícios a condensar. Estes compostos, entretanto, são mais facilmente oxidados pelos sistemas de pós tratamento dos gases de escape do que as frações sólidas não se constituindo, em princípio, como um problema grave.

HC, CO e fuligem

Vários autores, entre eles Nigro (2001) e Grimaldi et al. (2002), atribuem a diminuição na emissão de HC, CO e fuligem à presença de oxigênio na molécula dos ésteres de óleos vegetais (cerca de 11% em peso), que favorece a oxidação do carbono minimizando a emissão desses poluentes.

Segundo Heywood (1988) os hidrocarbonetos e aldeídos (hidrocarbonetos parcialmente oxidados, em parte responsáveis pelo odor desagradável dos gases de escape do motor diesel), originam-se onde a chama se extingue (nas paredes da câmara de combustão ou onde ocorre excessiva diluição que impeça o início ou a complementação da combustão). A vaporização do combustível que se acumula na câmara inferior do injetor durante os últimos estágios da combustão também é uma fonte de HC.

3.2.2 Aspectos Envolvidos na Formação dos Poluentes: Melhorias Proporcionadas por Controles Alternativos

As avaliações de Postrioti et al. (2003), no mesmo motor usado por Grimaldi et al. (2002), na tentativa de melhorar o desempenho do motor e a emissão de poluentes através da definição de um novo ajuste na calibração do sistema de injeção mostraram que existe um grande potencial para minimizar as desvantagens da utilização dos ésteres de óleos vegetais.

A recuperação do desempenho do motor pela injeção de maior quantidade de combustível do que proporcionada pela calibração normal levou ao aumento de HC, CO e fuligem, entretanto ainda em níveis menores que os obtidos com o uso de óleo diesel para obtenção das mesmas potências. Esta maior massa de combustível injetado foi proporcionada pelo aumento do intervalo angular do eixo de manivelas para a ocorrência da injeção. Como resultado houve uma diminuição de cerca de 20% na emissão de NOx em plena carga; o aumento da massa de éster injetado prolonga o processo de combustão, diminuindo a formação NOx . É esperado que neste caso ocorra aumento de consumo, porém este fato não foi reportado pelos autores.

A variação no instante de injeção em relação ao padrão, para operação a cargas parciais, tem efeitos antagônicos entre o ruído de combustão e emissão de NOx, de HC e de CO. O atraso no instante de injeção (de 42° APMS para 22,5° APMS) levou a significativa redução de CO e HC, porém houve aumento de cerca de 4 dBA no ruído de combustão e de cerca de 10% na emissão de NOx . E por outro lado, o avanço de 42° APMS para 45° APMS diminuiu o ruído de combustão em cerca de 0,6 dBA e a emissão de NOx em cerca de 10%, porém aumentou significativamente a emissão de CO (em mais de 25%) e de HC (em mais de 10%).

E a variação da duração da injeção piloto, para operação também a carga parcial, mostrou que sua diminuição pode levar a reduções no nível de ruído de combustão e nas emissões de CO e HC, sem prejuízo significativo nas emissões de fumaça e NOx e também no valor do consumo específico.

3.2.3 Novos Limites de Emissões Regulamentadas – Panorama Brasileiro

Os limites admissíveis das emissões gasosas e de material particulado para os motores do ciclo diesel estão cada vez mais restritivos, exigindo o desenvolvimento de novas tecnologias de injeção para os motores e para sistemas de pós-tratamento dos gases de escape, bem como a melhoria do combustível comercialmente distribuído. Podemos verificar na Tabela 3.1 a evolução dos limites de poluentes requeridos pela legislação brasileira para os motores de veículos pesados, segundo classificação CONAMA 15/95 (1995), e para os motores de veículos comerciais com peso bruto total superior a 2000 kg. Estes limites foram estabelecidos pelas Resoluções CONAMA 8/93 (1993) e CONAMA 315/02 (2002), que definem as fases do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE.

Resolução	Nível	Categoria	Limites de emissões de poluentes				Opacidade (m ⁻¹)	Ciclo de teste (5)	Implementação	Porcentual da produção	
			CO (g/kWh)	HC (g/kWh)		NOx (g/kWh)					MP (g/kWh)
				Total	NMHC						
CONAMA 08/93	PROCONVE Fase I	Motores de veículos pesados (Peso bruto total "GVW" maior que 3856 kg e peso em ordem de marcha "curb" maior que 2720 kg conforme CONAMA 15/95)	---	---	---	---	---	2,5 k	---	---	
	PROCONVE Fase II		11,20	2,45	---	14,40	---	2,5 k	Mar 1994	80%	
	PROCONVE Fase III Euro I		4,90	1,23	---	9,00	0,7 ou 0,4 (1)	2,5 k	Jan 1996	80%	
	PROCONVE Fase IV Euro II		4,00	1,10	---	7,00	0,15 ou 0,25 (2)	---	Jan 1998	100%	
			Jan 2000	80%							
Jan 2002	100%										
CONAMA 315/02	PROCONVE Fase V Euro III	Veículos com GVW maior que 2000 kg	2,10	0,66	---	5,00	0,10 ou 0,13 (2)	0,8	13 modos ciclo ESC + ELR	Jan 2005	40%
		Veículos (3) com GVW maior que 2000 kg	5,45	---	0,78	5,00	0,16 ou 0,21 (2)	---	Ciclo ETC	Jan 2006	100%
	PROCONVE Fase VI Euro IV	Veículos com GVW maior que 2000 kg	1,50	0,46	---	3,50	0,02	0,5	13 modos ciclo ESC + ELR	Jan 2009	100%
		Veículos (4) com GVW maior que 2000 kg	4,00	---	0,55	3,50	0,03	---	Ciclo ETC		
(1)=0,7 para motores até 85kW e 0,4 para motores com mais de 85kW											
(2)= Para motores de cilindrada unitária menor que 0,75 l e rotação à potência nominal maior que 3.000 rpm											
(3)= Limites adicionais para os veículos equipados com sistema de pós-tratamento dos gases de escape, como catalisador de NOx e/ou filtro de particulados											
(4)= Limites adicionais obrigatórios para todos os motores											
(5)= Ciclos europeus conforme 1999/96/CE: Ciclo europeu de resposta em carga para opacidade (ELR); ciclo europeu em regime constante com 13 modos de operação (ESC) e ciclo europeu em regime transiente com 1800 modos (ETC)											

Tabela 3.1: Evolução dos limites de poluentes regulamentados pelo CONAMA para os motores do ciclo diesel para veículos pesados.

Podemos verificar por meio da tabela anterior a grande redução dos limites requeridos entre as décadas de 1990 e 2000. Analisando a variação percentual, observa-se na Tabela 3.2 a grande redução ocorrida para todos os poluentes, especialmente para o MP. Deve ser ressaltado que a avaliação segundo o ciclo de 13 pontos do CONAMA 08/93 (1993) é diferente dos ciclo de 13 modos do CONAMA 315/02 (2002), servindo a Tabela 3.2, portanto, somente para uma análise comparativa da grandeza da redução percentual.

Período	Limites dos poluentes regulamentados			
	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	NOx (g/kWh)	MP (g/kWh)
Década 1990	11,20	2,45	14,40	0,70
Final década 2000	1,50	0,46	3,50	0,02
Redução percentual nos limites dos poluentes	86,60%	81,20%	75,70%	97,10%

Tabela 3.2: Redução percentual dos limites dos poluentes regulamentados pela CONAMA entre o início da década de 1990 e final da década de 2000

Acompanhando a evolução da redução dos níveis dos poluentes está a necessária redução do nível de enxofre no óleo diesel. Como podemos verificar pela Figura 3.5 apresentada na análise efetuada por Zelenka; Egert; Cartellieri (2000), é necessária uma redução da concentração de enxofre no óleo diesel para valores menores que 50 ppm para que se possa lançar mão do uso de dispositivos de pós-tratamento dos gases de escape, tais como filtros de particulados, para a redução da emissão de MP aos limites exigidos pelas futuras legislações. Os autores concluem que será necessária a utilização de óleo diesel com concentração de enxofre de 10 a 50 ppm para possibilitar o uso de filtros regenerativos de material particulado. No caso, o exemplo mostra a estratégia analisada pelos autores para se atingir os níveis requeridos de emissões aos níveis do Tier 2 – Bin 8 (equivalente ao Euro IV europeu) para os veículos diesel da classe utilitários (SUV – Sport utility vehicles) para o mercado dos EUA.

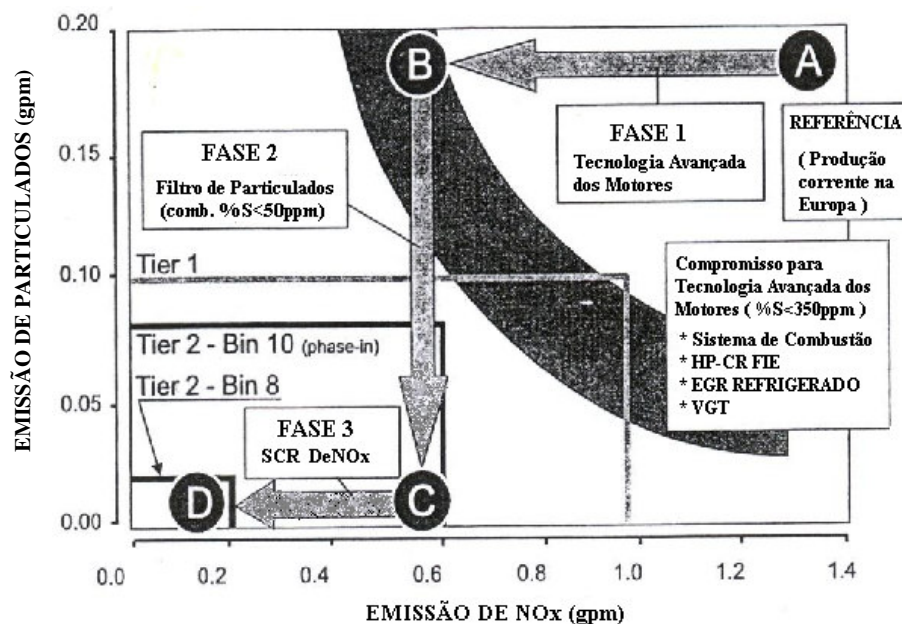


Figura 3.5: Estratégia de redução da emissão de poluentes para veículos da classe SUV (Zelenka; Egert; Cartellieri, 2000)

Em função da necessidade de melhoria da qualidade do óleo diesel nacional, de forma a acompanhar as novas fases do PROCONVE, a ANP, ainda de forma não oficial, prevê a utilização de óleo diesel nas grandes capitais com 50 ppm de enxofre. Isto significa uma redução de 98,3% no nível de enxofre para a cidade de São Paulo em 2009, se comparado com as emissões observadas deste elemento em 1996. Podemos visualizar na Tabela 3.3 a evolução da redução na especificação do nível de enxofre para o óleo diesel comercial regulamentado pelas Resoluções CONAMA 226/97 (1997), CONAMA 321/03 (2003) e Portaria ANP 310/01 (2001). Esta tabela também apresenta a proposta da ANP de implementação das futuras melhorias no óleo diesel comercial.

Resolução	Tipo óleo diesel comercial	Enxofre, máx. (% massa)	Evolução da melhoria do óleo diesel e cronograma planejado de implementação							
			Out/1996	Out/1997	Jan/1998	Jan/2000	Jan/2002	Jan/2005	Jan/2006	Jan/2009
CONAMA 226/97	Diesel A	1,000%	demais regiões	demais regiões	extinto	extinto				
	Diesel B	0,500%	P.Alegre, Curitiba, R. Janeiro, B. Horizonte, Recife, Fortaleza	---	demais regiões	demais regiões				
	Diesel C	0,300%	S.Paulo, Santos, Cubatão, Salvador, Aracaju	Regiões anteriores e P. Alegre, Curitiba, S. J. Campos, R. Janeiro, B. Horizonte, Recife, Fortaleza, Belém	P. Alegre, Curitiba, S. J. Campos, Campinas, B. Horizonte, Belém	extinto				
	Diesel E	0,200%	---	---	S. Paulo, Santos, Cubatão, R. Janeiro, Salvador, Aracaju, Recife, Fortaleza	Regiões anteriores e P. Alegre, Curitiba, S. J. Campos, Campinas, B. Horizonte, Belém				
CONAMA 321/03	Diesel A	0,100%				---	Região metropolitana de S. Paulo, Baixada Santista, S. J. Campos e Campinas			
	Diesel B	0,200%				S. Paulo, Santos, Cubatão, R. Janeiro, Salvador, Aracaju, Recife, Fortaleza, P. Alegre, Curitiba, S. J. Campos, Campinas, B. Horizonte, Belém	Região metropolitana de R. Janeiro, Salvador, Aracaju, Recife, Fortaleza, P. Alegre, Curitiba, B. Horizonte, Belém			
	Diesel C	0,350%				---	demais regiões			
	Diesel D	0,500%				demais regiões	---			
ANP 310/01 (1)	S500	0,050%						Conforme Municípios relacionados no Anexo II da Portaria ANP 310/01		
	Metropolitano	0,200%					Conforme Municípios relacionados no Anexo I da Portaria ANP 310/01	Conforme Municípios relacionados no Anexo II da Portaria ANP 310/01		
	Interior	0,350%					demais regiões	Interior		
Proposta ANP Fase V	Metropolitano	0,050%							Regiões a serem definidas	
	Interior	0,200%							Regiões a serem definidas	
Proposta ANP Fase VI	Especial	0,005%								Regiões a serem definidas
	Comum	0,050%								Regiões a serem definidas

(1) = estabelece especificação para comercialização do óleo diesel e mistura óleo diesel e biodiesel B2 para uso automotivo a partir de Janeiro de 2005.

Tabela 3.3: Evolução da melhoria do óleo diesel comercial e cronograma de implementação futura proposta pela ANP.

Os limites requeridos nas futuras fases VI e VII do PROCONVE, relativos às resoluções Euro IV e V, provavelmente vão exigir um óleo diesel com baixa

concentração de enxofre, pois as melhorias tecnológicas programadas para os motores, assim como para os sistemas de pós-tratamento dos gases de escape podem não ser suficientes para se atingir os níveis requeridos.

Os resultados da avaliação efetuada por Zelenka; Egert; Cartellieri (2000), demonstraram o potencial de atendimento à legislação de emissões Euro IV e US/EPA Tier 2. A avaliação foi efetuada num dinamômetro de chassi, utilizando um veículo da classe SUV equipado com um motor de alta rotação e injeção direta tipo HSDI. Este enquadramento pode ser atribuído à tecnologia utilizada na redução de NOx (utilização de válvula de recirculação de gases EGR refrigerada e um sistema flexível de injeção de combustível) e ao uso de sistema de pós-tratamento dos gases de escape equipado com filtro de particulados regenerativo (para a redução de MP). Este filtro de particulados não só permite a redução de cerca de 97% dos particulados mas também permite a redução das partículas mais finas, fato extremamente importante para a minimização dos efeitos nocivos do MP aos seres humanos. Segundo Sedlacek; Silva Jr; De Martin (2000), as partículas de tamanho menor que 5 μm possuem maior probabilidade de se depositarem nos brônquios e alvéolos do que as partículas maiores que 5 μm que se depositam nas vias respiratórias superiores. Porém, estes filtros de particulados requerem o emprego de combustível com teores muito baixos de enxofre, da ordem de 10 a 50 ppm segundo Zelenka; Egert; Cartellieri (2000).

Mas por outro lado, a redução do nível de enxofre do óleo diesel leva a diminuição das características de lubricidade do combustível, importante para o sistema de injeção de combustível de forma a reduzir o desgaste e quebra prematura de componentes. Logo, a mistura do éster de óleo vegetal ao óleo diesel, como previsto pelo programa brasileiro (vide item 3.2.4) é vantajosa pois ela irá melhorar a lubricidade da mistura conforme concluído por Nigro (2001), minimizando os efeitos da necessária diminuição do enxofre do óleo diesel. Segundo o relatório do U.S. Department of Energy (2004), a mistura do biodiesel no óleo diesel, mesmo em pequena concentração, pode melhorar a lubricidade da mistura. A mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel pode adequar a lubricidade na maioria das aplicações, eliminando a necessidade do uso de outros aditivos.

3.2.4 Programa Brasileiro para Uso dos Ésteres de Óleos Vegetais – PROBIODIESEL

A Portaria 702/02 (2002) do Ministério de Ciência e Tecnologia instituiu o PROBIODIESEL – Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel, com o intuito de promover o desenvolvimento tecnológico da produção do biodiesel, a partir de óleos vegetais puros e/ou residuais utilizando rotas etílicas e metílicas, bem como seu uso de motores de combustão interna. Convém salientar que a utilização do álcool etílico como base na formação do éster deve ser priorizada, considerando o potencial do Brasil na produção do álcool etílico à partir da cana-de-açúcar e também à experiência adquirida com o Proálcool.

Concomitantemente, a ANP, através de sua portaria ANP 255/03 (2003) definiu a especificação do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo, na proporção de no máximo 20% em volume, destinado a testes em frotas cativas.

Analisando esta especificação, observa-se que a mesma foi baseada principalmente na especificação europeia prEN14214 (2001), que possui mais exigências relativas à qualidade do óleo vegetal base e eficiência da transesterificação. Entretanto, baseia-se, também, em norma ASTM, desenvolvida prioritariamente para ésteres de óleo de soja.

Um aspecto importante a ser considerado é a não inclusão nesta especificação preliminar de um limite para o índice de iodo. Se por um lado amplia a gama de oleaginosas que podem ser utilizados na produção de ésteres, favorecendo várias regiões do país, por outro lado permite a utilização de combustíveis que podem trazer problemas associados aos depósitos de carbono nos motores das frotas cativas, como os óleos de linhaça e óleo de tungue (Tabela do Anexo B), mais insaturados que os outros tipos de óleos vegetais.

Em vista do posicionamento já adotado por algumas entidades em relação a porcentagem de mistura dos ésteres de óleos vegetais ao óleo diesel, seria conveniente adotarmos inicialmente no programa brasileiro um valor máximo de 5% em volume do éster de óleo vegetal de modo a não perdermos a garantia dos fornecedores do sistema de injeção de combustível. A EMA, por exemplo, informa em seu relatório EMA 2003-03-07 (2003) que a mistura de biodiesel, limitado a no máximo 5% em volume ao óleo diesel, não deve causar problemas aos motores de

ignição por compressão. Os fabricantes de sistema de injeção de combustível, Bosch, Delphi, Denso e Stanadyne, divulgaram um documento conjunto, no ano de 2000, aprovando um limite máximo de 5% em volume na mistura do biodiesel ao óleo diesel. Uma análise da Bosch sobre os efeitos nos sistema de injeção com o uso do biodiesel RME (éster de óleo de colza) na Europa, através de Boldo; Wahnfried; Massagardi (2001), mostra que a mesma porcentagem máxima de mistura do biodiesel é aceitável. Todas as entidades limitam essa aprovação a qualidade do combustível, isto é, ao cumprimento das especificações ASTM D6751 (2002) ou prEN 14214 (2002).

Apesar das indicações favoráveis a mistura desta porcentagem, o Programa Brasileiro foi iniciado a partir de janeiro de 2005 com uma porcentagem menor, de 2% em volume do éster, de modo a agilizar a sua implementação sem a necessidade imediata de testes em frotas cativas e também de uma maior estrutura para a produção dos ésteres, tanto do ponto de vista da produção do vegetal de origem como de seu beneficiamento.

Mesmo a mistura de 5% de éster de óleo vegetal ao óleo diesel traria poucos benefícios em termos de diminuição das emissões de poluentes (MP,CO e HC) e no desempenho do veículo, como observado na avaliação teórica a seguir. Utilizando a equação (1) da EPA (2002) do item 2.2.3.3, obtivemos a % de variação estimada dos poluentes em relação à emissão do óleo diesel:

$$\%Var\ NOx = + 0,49\%$$

$$\%Var\ MP = - 3,14\%$$

$$\%Var\ HC = - 5,44\%$$

$$\%Var\ CO = - 3,23\%$$

O aumento no consumo de combustível calculado segundo a equação teórica (2) do item 2.2.3.3, também resultou numa variação muito pequena (%Var Consumo = +0,01%). Este nível de variação será transparente para o condutor, fazendo com que praticamente não perceba a diferença no consumo de combustível.

Os benefícios, na realidade, viriam na melhora da lubricidade do combustível, na redução na importação do petróleo e aumento de mais um componente na matriz energética e na geração de empregos com a fixação do homem ao campo.

3.3 Efeitos no Aquecimento Global

O dióxido de carbono (CO_2) é um dos gases causadores do efeito estufa que pode provocar o aquecimento global em função de sua concentração na atmosfera da Terra. Diferentemente das energias provenientes de combustíveis fósseis, como o petróleo, as energias provenientes de recursos renováveis, como os óleos vegetais e seus ésteres, são preferíveis. De acordo com Vieira (2002), elas não incrementam o efeito estufa pois o CO_2 emitido na combustão desses combustíveis são reabsorvidos na produção dos vegetais.

Na avaliação comparativa da emissão de CO_2 proveniente da combustão dos ésteres e do óleo diesel tem-se a idéia inicial que a emissão será maior para o óleo diesel em função da maior concentração em peso de carbono (cerca de 11,4% maior). Entretanto se considerarmos adicionalmente a massa específica e o conteúdo energético dos combustíveis, percebemos que a tendência do éster na verdade é aumentar a emissão de CO_2 . Conforme Tabela 2.26 este aumento é de aproximadamente 1,2% e, se utilizarmos a correlação (3) do item 2.2.3.3, verificaremos que o aumento teórico estimado de CO_2 é de cerca de 0,17% para éster puro.

Porém, foi feita até aqui, uma avaliação considerando somente o potencial de variação decorrente da combustão do éster e, conforme reportado pela EPA (2002), o impacto total que o combustível pode ter no aquecimento global deve ser avaliado levando-se em consideração não somente os produtos de sua combustão, mas também os decorrentes das emissões geradas no ciclo total de sua produção e consumo. Não é objetivo deste trabalho fazer este balanço e este item é recomendado para ser melhor avaliado em um futuro trabalho.

3.4 Importância da Compatibilidade dos Materiais

A compatibilidade de alguns materiais, principalmente os elastoméricos, plásticos e metálicos, com os ésteres de óleos vegetais puros e em misturas deve ser avaliada para o perfeito funcionamento do sistema de alimentação e armazenamento de combustível projetado para os veículos.

De acordo com as avaliações efetuadas por Bessee; Fey (1997) e Maxson; Logan; O'Brien (2001) podemos tirar as seguintes conclusões:

Materiais elastoméricos e plásticos: A borracha nitrílica, o poliuretano e o nylon 6/6 tiveram resultados não satisfatórios para operação com os ésteres de óleo de soja puros e em misturas de 20 e 30% e devem ser evitados nessas condições. A borracha nitrílica apresentou as maiores reduções (aproximadamente 50%) no limite de ruptura em tração, após imersão a 51,7°C por 694 h, quando comparado com o óleo diesel (com reduções de aproximadamente 20%) como apresentado na Tabela 2.29. O poliuretano apresentou também redução nesse parâmetro, porém num nível menor (de 10 a 20%) que o apresentado pela borracha nitrílica. O nylon 6/6 por outro lado apresentou excessiva queda no alongamento (de 40 a 50%) para operação com éster de óleo de soja puro.

A avaliação do aumento de volume, mostrou que a borracha nitrílica sofre o maior aumento de volume (17% em média para todos os combustíveis avaliados). Os materiais que apresentaram os melhores resultados, para operação com o éster de óleo de soja puro e suas misturas, foram o teflon, o viton 401-C e o viton GFLT, pois apresentaram as menores reduções no limite de ruptura em tração e variação desprezível de aumento de volume. E os elastômeros de fluorossilicone de alta densidade, muito empregados nos conectores de engates rápidos da tubulação de alimentação de combustível, apresentaram resultados satisfatórios para operação com o éster de óleo de colza e suas misturas com óleo diesel.

Esta compatibilidade dos elastômeros é muito importante para evitar problemas na operação dos componentes do sistema de alimentação com o biocombustível. As Figuras 3.6 e 3.7 abaixo mostram o problema de inchamento de vedadores elastoméricos que trabalharam em contato com éster de óleo de colza. Estes inchamentos podem causar vazamentos de combustível em válvulas e bombas.



Figura 3.6: Inchamento e deformação de anel O´ring fabricado de NBR (Boldo; Wahnfried; Massagardi, 2001).

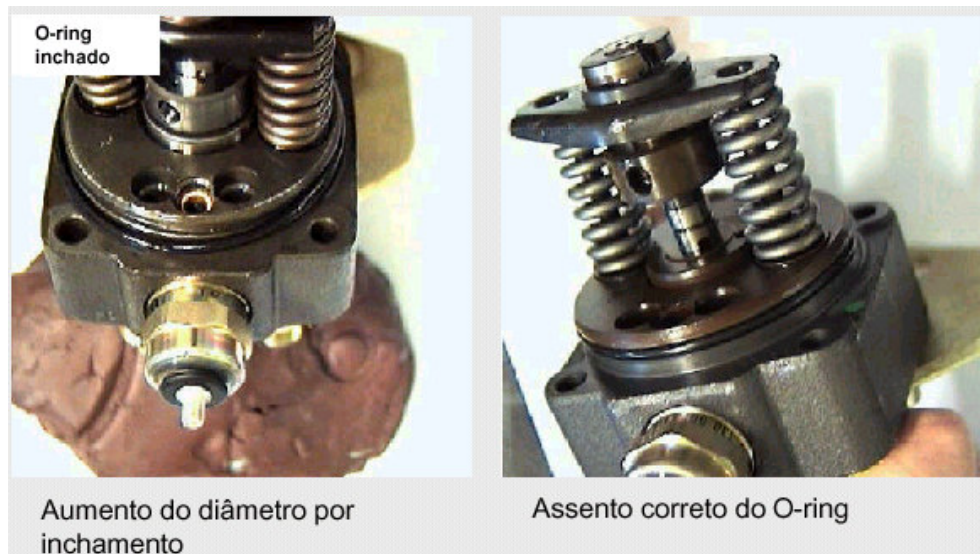


Figura 3.7: Inchamento de anel O´ring fabricado de material não compatível com o éster de óleo de colza (Boldo; Wahnfried; Massagardi, 2001).

Materiais metálicos: A avaliação visual e de acidez total de Bessee; Fey (1997) nas amostras metálicas, após imersão em combustíveis por 6 meses a 51,7°C, mostrou que os componentes contendo cobre devem ser evitados em sistemas que entram em contato com os ésteres de óleos vegetais puros ou em misturas de 20 e 30%; além da corrosão, observa-se severa formação de gomas nestes casos. O latão apresentou o mesmo comportamento em menor grau mas seu uso também foi considerado desaconselhável .

Apesar da revisão bibliográfica dos autores ter constatado que os tanques de aço e alumínio não apresentaram deterioração em contato com os ésteres de óleo de soja, o resultado da avaliação de acidez total (Figura 2.22) foi alta tanto para o aço SAE 1010 quanto para os alumínios fundidos A319 e 6061, o que pode propiciar a corrosão de outros componentes do sistema de alimentação de combustível. Este item deve ser melhor investigado para conclusões finais.

3.5 Viabilidade Econômica

Não é objetivo deste trabalho analisar a viabilidade econômica da utilização dos ésteres. Contudo a aplicação do combustível alternativo só será viável caso tenhamos, simultaneamente, sua viabilidade técnica e econômica. Sendo assim, alguns aspectos relativos ao seu potencial econômico são citados e discutidos aqui objetivando uma melhor compreensão do combustível num contexto mais amplo.

Dentro desse contexto, a análise efetuada por Zhang et al. (2003) utilizando simulações para análise de 4 processos contínuos de produção do éster mostrou que todos os processos não demonstraram viabilidade econômica na simulação; apresentaram uma lucratividade e taxa de retorno negativas como apresentado na Tabela 3.4.

Custo Avaliado		Processo I	Processo II	Processo III	Processo IV
		Produção de ésteres à partir da transesterificação de óleo vegetal virgem usando catalise alcalina	Produção de ésteres à partir da transesterificação de óleo de cozinha usado usando catalise alcalina	Produção de ésteres à partir da transesterificação de óleo de cozinha usado usando catalise ácida	Idêntico ao Processo III, exceto utilização de hexano preferencialmente à água de lavagem para evitar formação de emulsões.
Custo de Capital Fixo US\$ x 10 ⁶	Unidade de Pré-tratamento	0	0,76	0	0
	Unidade de Transesterificação	0,33	0,31	0,72	0,72
	Unidade de Separação	0,48	0,57	0,85	1,27
	Total	0,81	1,64	1,57	1,99
Custo de Fabricação US\$ x 10 ⁶	Custo Direto de Fabricação	5,14	4,75	3,28	3,52
	Custo Indireto de Fabricação	0,46	0,83	0,71	0,79
	Custos Gerais	1,14	1,26	0,94	1,03
	Depreciação	0,12	0,23	0,22	0,28
	Total	6,86	7,08	5,15	5,62
Lucratividade	Lucro Líquido Anual US\$ x 10 ⁶	-2,06	-2,28	-0,35	-0,82
	Taxa de Retorno %	-85,27	-51,18	-15,63	-21,48
	Custo "Break-even" US\$/t	857	884	644	702
Custo Óleo de Origem US\$ x 10 ⁶		4,20	1,68	1,65	1,65

Tabela 3.4: Custo de fabricação total e taxa de retorno para os processos de transesterificação simulados (Zhang et al., 2003).

A análise dos autores levou em consideração os custos fixos de capital (custos de construção de uma nova planta) e os custos de fabricação total (custos diários de operação) para determinar a taxa de retorno e o custo “break-even”.

Como uma das conclusões mais relevantes podemos destacar que o Processo I, onde se utiliza catalise alcalina, mais rápida e que exige reatores de menores dimensões, possui o menor custo fixo de capital. Observar que, neste caso, ao se utilizar óleo vegetal virgem, que possui baixo nível de ácidos graxos livres, a necessidade da unidade de pré-tratamento fica reduzida e pode-se utilizar uma menor concentração de hidróxido de sódio; torna-se, então, desnecessário o uso de aço inoxidável em alguns equipamentos do processo.

Outro importante aspecto deste estudo é que ele mostra que o custo do material base (de origem) exerce um importante papel no custo de fabricação total. Esse material representa, segundo os autores, aproximadamente 80% (no caso de óleo sem uso) e 35% (no caso de óleo de cozinha utilizado) do custo de fabricação direto, que por seu lado representa aproximadamente 63-75% do custo de fabricação total. Isto

penaliza a vantagem do Processo I de utilizar processamento por catálise alcalina e torna mais vantajoso o Processo III que utiliza um material de base mais econômico e elimina a necessidade da unidade de pré-tratamento do óleo usado pela utilização de catálise ácida, insensível à presença de ácidos graxos livres. Finalmente, é destacado pelos autores, que a glicerina, subproduto do processo, pode reduzir em aproximadamente 10% o custo total de fabricação para uma planta de 8.000t/ano de capacidade produtiva de éster devido a possibilidade de seu crédito no cômputo geral.

A avaliação de Bender (1999) também mostrou que os custos associados à produção dos ésteres levam a uma inviabilidade econômica após análise de 12 estudos referentes ao assunto. Estes estudos mostram custos projetados de US\$ 0,54/l à US\$0,62/l para os ésteres provenientes de óleos vegetais. Nesse custo já está considerado um crédito de US\$ 0,07/l devido a uma possível comercialização da glicerina. Como o custo do óleo diesel, praticado na época do estudo, era de US\$ 0,18/l nos EUA e de US\$ 0,20/l à US\$0,24/l em alguns países europeus (como França, Alemanha, Itália, Espanha e Inglaterra), o autor concluiu que este biocombustível não era economicamente competitivo.

A produção do combustível alternativo em escalas menores pode ter seu custo reduzido, como mostrado na Tabela 3.5, se produzido em comunidades que receberam incentivos governamentais para a produção de grãos para industrialização de óleo em áreas reservadas, como aconteceu na Europa. Pode-se verificar que existe uma grande diferença de custo final em função da oleaginosa de origem e seu respectivo crédito alimentar. Por exemplo, a soja, apesar de possuir o maior custo para o grão também possui o maior crédito alimentar para os subprodutos fazendo com que o custo final caia.

Escala Produtiva	Capacidade Produtiva	Processo	Origem do Óleo	Custo Óleo de Origem	Capital Real Anual	Custo de Operação	Custo de Materiais Químicos	Crédito Glicerina	Crédito Alimentar (subprodutos)	Custo Total
	M/ano									
Comunidade	2	Contínuo	Grãos de Soja	1,74	0,19	0,28	0,02	0,06	1,87	0,30
			Canola	0,63	0,15	0,16	0,02	0,06	0,50	0,40
			Girassol	0,72	0,15	0,16	0,02	0,06	0,36	0,63
			Gorduras Animais	0,26	0,13	0,09	0,02	0,06	--	0,44
Industrial	7,5	Lote	Grãos de Colza	0,70	0,09	0,19	0,08	0,10	0,27	0,69
	12	Contínuo	Gorduras Animais	0,26	0,06	0,09	0,02	0,06	--	0,37
Industrial Alta Produção	115	Contínuo	Gorduras Animais	0,26	0,03	0,07	0,02	0,06	--	0,32

Tabela 3.5: Custos projetados para processamento dos ésteres (Bender, 1999).

Sendo assim, e direcionado pela conclusão dos 2 autores, faz-se necessário na fase inicial da produção dos ésteres em larga escala, que subsídios governamentais sejam requeridos de modo a produzir taxas positivas de retorno dos investimentos, já que, todas as simulações demonstraram taxas negativas de retorno. Bender destaca a importância dos incentivos dados às cooperativas de fazendeiros de Viena (Áustria) no início da produção do éster, que produziram canola numa área reservada e junto com o crédito de seu subproduto minimizou os custos de produção. O material base (óleo de origem) deve ser escolhido levando-se em consideração não somente as suas vantagens técnicas mas também o seu custo.

4. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO

4.1 CONCLUSÃO

O presente trabalho cumpre o seu objetivo primário de disponibilizar informações relevantes envolvidas na aplicação de combustíveis a base de óleos vegetais como substitutos ou aditivos ao óleo diesel em relação, principalmente, às melhorias obtidas na emissão de poluentes. Estas informações, resultantes de experimentos detalhados no Capítulo 2, justificam o grande potencial de utilização deste combustível, principalmente dos ésteres de óleos vegetais e propiciaram as conclusões descritas a seguir.

A utilização dos óleos vegetais, puros ou em misturas com óleo diesel, deve ser direcionada para aplicações emergenciais, para atender necessidades específicas e sazonais, onde a durabilidade do motor e o atendimento da legislação de poluentes não sejam preponderantes. Esta recomendação é fruto dos problemas decorrentes da utilização dos óleos vegetais “in natura” nos motores de ignição por compressão.

Os principais problemas encontrados dizem respeito à formação de depósitos no motor (bicos injetores e câmara de combustão), à redução de durabilidade do motor e à contaminação do óleo lubrificante pelo óleo vegetal resultante de sua queima incompleta. Estes problemas são decorrentes, principalmente, da alta viscosidade e baixa volatilidade apresentada pelos óleos vegetais. O menor poder calorífico dos óleos vegetais contribui com a queda de desempenho do motor. Vale salientar que a utilização dos óleos vegetais “in natura” é menos problemática em motores de injeção indireta e de baixas rotações de funcionamento. Pode-se ainda aumentar a aplicabilidade dos óleos vegetais nestes motores, promovendo seu pré-aquecimento (com o intuito de reduzir sua viscosidade) e efetuar limpezas dos componentes do sistema de injeção com o uso de óleo diesel em períodos que antecedem a interrupção de seu funcionamento e para facilitar as partidas a frio.

Com o intuito de evitar ou minimizar os problemas citados anteriormente, a utilização dos ésteres de óleos vegetais torna-se recomendável, pois suas características físico-químicas são mais próximas das do óleo diesel. Acrescente-se a isto o potencial da redução do nível das emissões gasosas com o uso destes ésteres,

evidenciado em todos os trabalhos avaliados, exceto de NOx. Entretanto, a produção deste poluente pode ser minimizada com o ajuste da injeção, particularmente em motores modernos que dispõem de gerenciamento eletrônico da injeção ou pelo uso de EGR. É conveniente ressaltar, também, que com a redução da produção de MP, torna-se viável o uso de sistemas de pós-tratamento de gases de escapamento (catalisadores de oxidação e de três vias)

Nenhuma das avaliações consideradas neste trabalho tira o mérito da utilização dos ésteres de óleos vegetais como aditivos ao óleo diesel. Mas a utilização em concentrações maiores na mistura com o óleo diesel, levaram em alguns casos, a problemas de depósitos nos bicos injetores e na câmara de combustão, com a conseqüente queda do desempenho do motor. Sua utilização em baixas temperaturas pode ser melhorada pela mistura do éster em baixa concentração (5% em volume) ao óleo diesel e utilização de aditivos. Concentrações maiores de éster tendem a piorar este aspecto. Portanto, a utilização dos ésteres de óleos vegetais puros ou em altas concentrações devem ser melhor avaliadas antes de sua plena utilização.

O processamento deste combustível alternativo, via transesterificação do óleo vegetal, é considerado plenamente dominado utilizando a rota metálica; a rota etílica ainda incorpora algumas dificuldades a serem superadas. Uma alternativa à transesterificação a ser levada em conta em estudos futuros é a produção via craqueamento catalítico ou térmico que possui a vantagem de não produzir a glicerina que tende a se caracterizar como um subproduto da transesterificação por seu consumo industrial limitado.

O aspecto da compatibilização dos materiais também não constitui obstáculo sendo plenamente factível termos os sistemas de alimentação e armazenamento de combustível adaptados para operações com os ésteres de óleos vegetais. . Outro aspecto dos ésteres de óleos vegetais que merece estudos está relacionado à sua baixa estabilidade à oxidação.

O aspecto sensível nesta aplicação é, sem dúvida, a necessidade de incentivos governamentais, na fase inicial de sua implementação, levando em conta seus custos ainda elevados em comparação com o óleo diesel.

É fundamental, também, que a introdução do biodiesel como combustível seja acompanhada de metódica avaliação quanto às exigências impostas em sua especificação e quanto à sua real condição de equilibrador de balança comercial, para que uma conjuntura adversa não seja criada, dificultando seu crescimento como componente importante da matriz energética nacional.

4.2 RECOMENDAÇÃO

A utilização de combustíveis de fontes de recursos renováveis como fonte alternativa de energia aos combustíveis derivados do petróleo vem sendo estudada desde as primeiras crises de abastecimento decorrentes da disparada da cotação do preço do barril de petróleo na década de 70.

O Brasil, através do desenvolvimento e comercialização do álcool hidratado e álcool anidro e também das experiências realizadas com diversos tipos de óleos vegetais (como a mamona, babaçu, colza e soja) e seus ésteres dentro do Projeto OVEG I, está plenamente capacitado a fomentar o desenvolvimento dos ésteres de óleos vegetais dentro de uma base sustentável.

Devemos, entretanto, evitar que o impulso neste desenvolvimento não esteja atrelado às oscilações do preço do petróleo no mercado internacional de modo a não abandoná-lo, em função das vantagens realçadas a seguir, caso o preço do petróleo esteja em patamares aceitáveis, como já aconteceu no início da década de 80.

Verificou-se através dos resultados dos experimentos analisados que a efetividade do combustível alternativo como agente redutor do nível de emissões gasosas e de material particulado se dá a partir da concentração do éster de aproximadamente 20% em volume na mistura com óleo diesel. Abaixo disso não há variação significativa na redução. Porém, o atendimento das legislações futuras referentes às emissões gasosas veiculares, cada vez mais restritivos, podem levar ao emprego de novas tecnologias de combustão e de pós-tratamento dos gases de escape, assim como podem exigir a utilização de óleo diesel de melhor qualidade com a redução da concentração de enxofre. Neste caso, a mistura do éster de óleo vegetal ao óleo diesel, mesmo em baixa concentração, será extremamente vantajosa pois melhorará a lubricidade do combustível.

A importância do desenvolvimento dos ésteres de óleos vegetais está sustentada em 3 aspectos principais: o aspecto social, o econômico/estratégico e o tecnológico detalhados a seguir.

Aspecto Social: O desenvolvimento dos ésteres pode favorecer a inclusão social das famílias de agricultores rurais das regiões menos favorecidas, que recebendo

incentivos para a produção das oleaginosas nativas da região, pode promover a fixação do homem ao campo, evitando a migração e conseqüente desertificação dessas áreas rurais. A produção de metanol para operacionalizar pequenas unidades de produção de ésteres de óleos vegetais à partir da biomassa não deve ser considerada em regiões florestais pois promoverá também a desertificação local.

Aspecto Econômico / Estratégico: Segundo Sousa (2001) a importação de óleo diesel no ano de 2000 foi de 15,2% do consumo interno, o que representou um gasto de US\$ 1,25 bilhões para as divisas do país (Vide Figura 4.1)

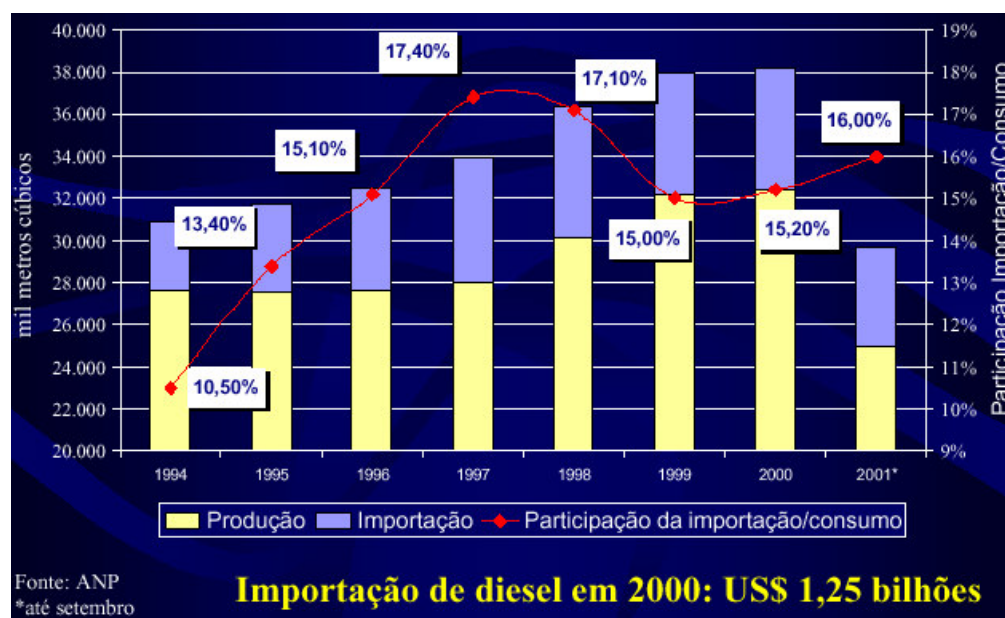


Fig 4.1: Comparativo entre a produção e importação de óleo diesel no Brasil e indicativo da participação da importação no consumo total (Sousa, 2001).

A mistura de 5% do éster no óleo diesel, portanto, pode representar uma economia aproximada de US\$ 62,5 milhões anuais em importações, e esta economia pode tornar-se mais expressiva à medida que forem aprovadas concentrações maiores do éster na mistura com o óleo diesel. Este montante pode ser revertido na geração de empregos internos necessárias à produção do éster.

Segundo o relatório do Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica (2003), o aumento médio anual de consumo do óleo diesel no país nos últimos 10 anos foi de aproximadamente 5%, índice que pode crescer em função da crise de energia. Levando em consideração também que 65% das reservas mundiais de petróleo estão localizadas no Oriente Médio (Lovatelli, 2001), numa região de grande instabilidade política, torna-se importante reduzir a dependência energética do país com uma matriz energética mais limpa ambientalmente e menos dependente das transformações e contingências da economia global.

Aspecto Tecnológico: Em função das vantagens que os ésteres podem trazer relativos a melhora de lubricidade do combustível e redução das emissão de alguns gases, esta alternativa torna-se bastante atrativa. A restrição à utilização de alguns materiais no sistema de alimentação e armazenamento de combustível não tira o potencial desta alternativa. Os filtros de particulados regenerativos, necessários ao atendimento das futuras legislações de emissões, podem apresentar uma maior durabilidade pela utilização dos ésteres de óleos vegetais quando comparado com o óleo diesel, constituindo-se em uma vantagem adicional. Finalmente, o aperfeiçoamento tecnológico advindo do desenvolvimento deste novo combustível, auxiliará no fortalecimento de uma base sustentável para sua implementação.

Pelas vantagens apresentadas, a utilização dos ésteres de óleos vegetais em baixas concentrações podem ser prontamente liberadas para aplicação nos motores de ignição por compressão. Esforços devem ser efetuados para que as limitações apresentadas para uso deste combustível em concentrações maiores na mistura com óleo diesel ou mesmo puros devam ser minimizadas . As principais limitações são a formação de depósitos de carbono e goma na câmara de combustão e nos bicos injetores dos motores.

Como recomendação final, segundo Ma; Hanna (1999), os ésteres de óleos vegetais devem ser considerados como suplementos para outras formas de energia, pois necessitam de terras para cultivo de vegetais com área suficiente para atender as duas demandas (alimentos e combustíveis).

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Não foram abordados alguns aspectos, que apesar de importantes para o tema em questão, ou não estão diretamente relacionados com o objetivo proposto neste trabalho ou ainda não possuem dados suficientes para uma conclusão. Estes itens são descritos aqui como sugestão a futuros trabalhos a serem desenvolvidos nesta área.

5.1 Revisão da especificação do biodiesel levando em consideração a importância da origem do óleo vegetal.

Levando em consideração que as insaturações de alguns óleos vegetais podem aumentar a possibilidade de ocorrência de depósitos no motor, o controle do número do iodo deve ser considerado numa revisão da especificação brasileira. Este parâmetro, por exemplo, é limitado pela especificação europeia prEN 14214 (2002).

5.2 Aplicação das gorduras animais e óleos vegetais residuais de frituras puros ou de seus ésteres:

Alguns experimentos realizados apresentaram resultados promissores para estas aplicações desde que cuidados sejam tomados principalmente no refino dos óleos residuais e no auxílio a partida a frio e na manutenção periódica dos bicos injetores e câmara de combustão dos motores.

5.3 O real potencial de atendimento das futuras legislações regulamentadoras dos limites de emissões de poluentes veiculares somente pelo uso dos ésteres de óleos vegetais.

5.4 A relação limite entre a concentração de éster e óleo diesel na mistura de modo a não prejudicar a durabilidade dos componentes do sistema de injeção de combustível. A redução prevista na concentração de enxofre, para as próximas fases da legislação de poluentes, diminuirá a lubricidade do óleo diesel que poderá ser compensada pela aditivação com éster.

5.5 O potencial de aumento da concentração de éster na mistura com óleo diesel levando em consideração o seu desempenho pelo uso de tanques e filtros com dispositivos aquecedores do combustível para operação a baixas temperaturas.

5.6 Avaliação do combustível obtido a partir dos óleos vegetais utilizando-se processamento via craqueamento térmico ou catalítico em motores de ignição por compressão.

5.7 Avaliação da baixa estabilidade à oxidação dos ésteres de óleos vegetais.

5.8 Avaliação do impacto do biodiesel no aquecimento global levando-se em consideração não somente os produtos de sua combustão, mas também os decorrentes das emissões geradas no ciclo total de sua produção e consumo.

ANEXO B: Composição média dos ácidos graxos e constituintes de óleos vegetais e algumas constantes (Góes, 1979).

Composição média de ácidos graxos e constituintes de óleos vegetais e algumas constantes (Góes 1979*)													
		Coco	Palma	Azeitona	Algodão	Milho	Amendoim	Amendoim (abia)	Soja	Girassol	Linhaça	Mamona	Tungue
Ácidos Saturados	Caproico	0,2											
	Caprílico	8,0											
	Cáprico	7,0											
	Láurico	48,0											
	Mirístico	17,5	1,0	traços	0,5								
	Palmitico	8,8	42,5	9,0	21,0	7,5	7,0	12,5	6,5	3,5	5,0		4,0
	Esteárico	2,0	4,0	2,3	2,0	3,5	5,0	3,7	4,5	3,0	3,5	2,0	1,5
	Araquídico			0,2	traços	0,5	4,0	1,3	0,7	0,6	traços		
	Behénico							4,0					
Lignocérico					0,2	3,0	1,0	traços	0,4				
Ácidos Insaturados	Miristoleico												
	Palmitoleico												
	Oleico	6,0	43,0	82,5	33,0	46,3	60,0	43,8	33,5	34,0	5,0	8,6	15,0
	Linoleico	2,5	9,5	6,0	43,5	42,0	21,0	33,7	52,5	58,5	61,5	3,5	
	Elaeostearico												79,5
	Ricinoleico											85,9	
	Linolénico								2,3		25,0		
	C ₂₀ insaturado												
C ₂₂ insaturado													
Constantes	Índice de saponificação	251 - 264	196 - 206	185 - 200	192 - 200	188 - 193	185 - 192		189 - 194	189 - 194	189 - 196	175 - 183	189 - 195
	Índice de iodo	8 - 10	48 - 58	74 - 94	100 - 115	116 - 130	83 - 95		124 - 148	120 - 136	179 - 204	82 - 86	160 - 170

Anexo C: Razão de liberação de calor para vários combustíveis avaliados em dinamômetro (Trielli; Nigro,1983)

Condição de teste	Combustível	Parâmetros						
		Angulo FI_0	DQ_{max}	Q_{20}	Q_{60}	P_{max}	DP_{max}	$Rend_{te}$
		(° vir.)	($J/cm^3/rad$)	(%)	(%)	(bar)	(bar/° vir.)	(%)
2000 rpm a 50% de carga	Diesel	-2	5,9	67	96	62	5,6	34,3
	EEOS (33°C)	-4	5,5	67	93	61	4,9	34,2
	EEOS (75°C)	-3	5,3	68	94	62	4,8	33,8
	EEOS + 0,5% DNTEG	-5	4,0	67	93	61	4,3	-
	EEOB	-4	5,6	73	96	64	5,3	35,1
	Gasolina / Diesel + 0,5% NTHF	-3 (sinais a -5)	6,0	74	98	60	5,2	34,2
2000 rpm a plena carga	Diesel	-3	6,5	57	90	70	6,0	35,3
	EEOS (33°C)	-7	4,0	60	92	69	3,3	36,2
	EEOS (75°C)	-4	4,2	60	93	67	3,9	36,7
	EEOS + 0,5% DNTEG	-5 (sinais a -10)	4,3	59	92	70	4,2	-
	EEOB	-4	4,9	65	96	69	5,0	38,2
	Gasolina / Diesel + 0,5% NTHF	-3 (sinais a -6)	6,1	61	93	70	5,6	35,7
2800 rpm sem carga	Diesel	+2	2,8	74	102	43	-	-
	EEOS (33°C)	-1	3,1	68	95	48	2,2	-
	EEOS (75°C)	+1	3,2	73	100	48	2,1	-
	EEOS + 0,5% DNTEG	-1 (sinais a -4)	3,0	71	97	49	2,1	-
	EEOB	0	3,0	81	105	49	2,0	-
	Gasolina / Diesel + 0,5% NTHF	+4	2,2	67	101	42	-	-
2800 rpm a plena carga	Diesel	0	7,1	58	91	68	6,0	31
	EEOS (33°C)	-3	5,7	59	92	67	4,9	32,1
	EEOS (75°C)	-2	5,9	59	94	66	4,7	32,2
	EEOS + 0,5% DNTEG	-4	4,5	59	92	67	4,3	-
	EEOB	-2	6,5	63	96	69	5,6	33,7
	Gasolina / Diesel + 0,5% NTHF	0 (sinais a -3)	7,0	61	94	69	5,7	32,6
Angulo FI_0	Ângulo de início da liberação rápida de calor : indica a maior facilidade de um combustível iniciar sua auto-inflamação no motor							
DQ_{max}	Razão máxima de liberação de calor : Está relacionada a quantidade de combustível queimado na fase de combustão rápida, e quanto menor o seu valor a combustão será mais suave.							
Q_{20}	Fração do calor liberado até 20° do virabrequim depois do ponto morto superior: pode ser relacionado aproximadamente com a quantidade de calor liberada nas fases rápida e lenta da combustão							
Q_{60}	Fração do calor liberado até 60° do virabrequim depois do ponto morto superior: relacionado com o calor liberado em todas as fases da combustão, e um valor baixo deste item pode estar relacionado com a contaminação do óleo lubrificante por fuligem ou combustível parcialmente queimado							
P_{max}	Pressão máxima na câmara de combustão							
DP_{max}	Razão de elevação da pressão : relacionado à geração de ruídos no motor e também à solicitação mecânica do motor na forma de um fator de choque.							
$Rend_{te}$	Eficiência térmica efetiva do motor no dinamômetro : relacionado à eficiência global da conversão de energia térmica em energia mecânica.							

Anexo D : Qualidade mínima para óleo diesel comercial (CONAMA 321/03, 2003)

Propriedades		Método de ensaio ASTM	Especificações				Unidade
			Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D	
Aparência:	Aspecto	Visual	Límpido e isento de impurezas				
	Cor ASTM, máx	D 1500	3,0				
Composição	Enxôfre, máx	D 1552, D2622 ou D 4294	0,10	0,20	0,35	0,50	% massa
Volatilidade	Destilação: 50% recuperados	D 86	245-320	245-320	245-310	245-310	°C
	Destilação: 85% recuperados		-	-	370	370	
	Destilação: 90% recuperados		360	360	-	-	
	Ponto de Fulgor, min	D 93	-	-	-	-	
	Densidade a 20°C / 4°C	D 1298 ou D 4052	0,8200 a 0,8600	0,8200 a 0,8700	0,8200 a 0,8800	0,8200 a 0,8800	
Fluidez	Viscosidade a 40°C	D 445	1,6 - 6,0	1,6 - 6,0	1,6 - 6,0	1,6 - 6,0	cSt
	Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	IP 309	Conforme região e meses do ano, vide valores abaixo nesta tabela				°C
Corrosão	Corrosividade ao cobre (3 h a 50°C), máx	D 130	2				
Combustão	Cinzas, máx	D 482	0,20				% massa
	RCR, nos 10% finais da destilação, máx	D 524	0,25				% massa
	Número de cetano, mín	D 613	42 (1)	42 (1)	40 (1)	40 (1)	
	Índice de cetano calculado mín	D 4737	45				
Contaminantes	Água e sedimentos	D 1796	0,05				% volume
Ponto de entupimento de filtros a frio (°C), máx	Unidades da Federação	DF-GO-MG-ES-RJ	SP-MT-MS	PR-SC-RS			
	Jan-Fev-Mar-Dez	13	12	11			
	Abr-Out-Nov	11	9	8			
	Mai-Jun-Jul-Ago-Set	7	5	2			

(1) No caso de refinarias brasileiras que não possuem motor CFR, é dispensada a determinação do número de cetano. Entretanto, o óleo diesel deverá ter número de cetano assegurado conforme especificações.

Anexo E : Propriedades dos combustíveis utilizados na avaliação dos elastômeros avaliados (Bessee; Fey, 1997)

Propriedades	Método de ensaio ASTM	Combustível									
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Densidade, 15°C [kg/l]	D 1298	0,8064	0,8839	0,8509	0,8494	0,8566	0,8613	0,8597	0,8603	0,8218	0,8310
Ponto de fulgor [°C]	D 93	47,5	163,5	74,0	75,5	76,0	78,5	79,5	82,5	50,0	51,5
Ponto de névoa [°C]	D 2500	-55,5	-4,2	-17,9	-9,4	-16,1	-14,9	-8,7	-8,4	-27,2	-22,1
Ponto de fluidez [°C]	D 97	-69	-9	-27	-18	-24	-30	-27	-30	-45	-33
Ponto congelamento [°C]	D 2386	-53,2	+5,9	-14,8	-5,9	-12,7	-11,3	-5,7	-5,2	-16,9	-11,1
Viscosidade cinemática, 40°C [cSt]	D 445	1,30	4,00	2,48	2,90	2,77	2,92	3,11	3,20	1,62	1,87
Cor	D 1500	0,5	0,5	<0,5	<0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Número de cetano	D 613	47,7	49,3	51,3	52	52,5	53,6	52,9	54,1	52,3	53
Hidrogênio [% peso]	D 5291	13,91	11,77	12,94	13,00	12,82	12,66	12,83	12,64	15,35	13,19
Carbono [% peso]	D 5291	85,97	76,99	86,84	86,33	84,64	83,86	84,38	83,27	83,96	82,75
Enxofre [% peso]	D4294	0,05	<0,01	0,04	0,37	0,03	0,03	0,28	0,23	0,04	0,03
Poder calorífico [MJ/kg]	D 240	42,99	37,26	42,73	42,59	41,52	41,06	41,52	40,95	41,77	41,01
Poder calorífico [BTU/lb]		18481	16017	18372	18309	17851	17651	17852	17605	17956	17632
Acidez [TAN]	D 664	0,01	0,15	0,01	0,05	0,07	0,11	0,09	0,12	0,04	0,09
Água, Karl Fischer [ppm]	D 4928	44	639	46	104	122	167	147	206	114	157
Total de aromáticos por SFC [% peso]	D 5186	20,2	-	29,9	27,6	29,9	30,0	28,0	27,7	20,3	20,4
Monoaromáticos		17,7	-	20,4	16,3	20,5	20,6	16,6	16,7	17,8	17,9
Diaromáticos		2,5	-	8,9	10,2	8,8	8,8	10,2	9,9	2,5	2,5
Poliaromáticos		0,02	-	0,6	1,1	0,6	0,6	1,2	1,1	<0,1	<0,1
Início destilação [°C]	D 86	159	317	188	205	193	193	205	204	163	161
10% destilado [°C]		180	334	215	237	221	226	244	247	183	186
50% destilado [°C]		204	337	259	271	277	290	287	296	215	228
90% destilado [°C]		236	348	317	321	332	335	335	338	334	338
95% destilado [°C]		246	347	332	340	339	341	344	345	339	340
Final [°C]		260	347	344	357	346	346	352	350	343	343
Resíduo [% peso]		1,0	0,0	1,9	1,5	1,3	1,3	1,3	2,1	1,2	1,2

LISTA DE REFERÊNCIAS

ANP 255/03. **Portaria N°. 255, de 15 Set 2003.** Estabelece a especificação do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo, na proporção de no máximo 20% em volume, para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico. Agência Nacional do Petróleo. Publicado no Diário Oficial da União – Dou n° 179 de 16 Set 2003.

ANP 310/01. **Portaria N°. 310, de 27 Dez 2001.** Estabelece as especificações para comercialização do óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel-B2, automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Agência Nacional do Petróleo. Publicado no Diário Oficial da União de 28 Dez 2001 e modificado pela Resolução ANP N°. 12/05 publicado no Diário Oficial da União de 23 Mar 2005.

ASTM D 6751. **Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels.** ASTM International. Feb 2002.

Babu, A.K.; Devaradjane, G. Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines: An overview. **Society of Automotive Engineers**, SAE 2003-01-0767, 2003 / Apresentado a SAE 2003 World Congress, Detroit, March 2003.

Bender, M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. **Bioresource Technology**, v.70, p. 81-87, Jan 1999.

Bessee, G. B.; Fey, J. P. Compatibility of elastomers and metals in biodiesel fuel blends. **Society of Automotive Engineers**, SAE 971690, 1997, p. 221-232.

Boldo, C.; Wahnfried, C.; Massagardi, M.A. A experiência europeia com RME (efeitos nos sistemas de injeção). In: SEMINÁRIO : BIODIESEL, 1., São Paulo, 2001. **Anais**. São Paulo: AEA, 2001. 1 CD-ROM.

Bünger, J.; Krahl, J.; Franke, H.U.; Munack, A.; Hallier, E. Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. **Mutation Research**, v.415, p.13-23, February 1998.

Chiu, C.-W.; Schumacher, L.G.; Suppes, G.J. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. **Biomass and Bioenergy**, In Press, Corrected Proof. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em : 08 de out. 2004.

CONANA 08/93. Resolução N^o. **8, de 31 Ago 1993**. Estabelece os limites máximos das emissões de poluentes dos motores destinados aos veículos pesados novos, nacionais e importados. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Publicado no Diário Oficial da União de 31 Dez 1993.

CONAMA 15/95. Resolução N^o. **15, de 13 Dez 1995**. Estabelece nova classificação dos veículos motorizados com propósito de controle das emissões gasosas, evaporativas e de material particulado veiculares. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Publicado no Diário Oficial da União – Dou n^o 249 de 29 Dez 1995.

CONAMA 226/97. Resolução N^o. **226, de 20 Ago 1997**. Especificações do óleo diesel comercial, bem como das regiões de distribuição. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Publicado no Diário Oficial da União – Dou n^o 166 de 29 Ago 1997.

CONAMA 315/02. Resolução N^o. **315, de 29 Out 2002**. Dispõe sobre a nova etapa do Programa de Controle de Emissões Veiculares – PROCONVE. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Publicado no Diário Oficial da União – Dou n^o 224 de 20 Nov 2002.

CONAMA 321/03. Resolução N^o. **321, de 29 Jan 2003**. Alteração da Resolução CONAMA 226/97 referente às especificações do óleo diesel comercial, bem como

das regiões de distribuição. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Publicado no Diário Oficial da União – Dou nº 53 de 18 Mar 2003.

Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. **O Biodiesel e a inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2003. 24p. : il.- (série estudos científicos e tecnológicos; n.1).

Cunha Pinto, R.R.; Fachetti, A.M.; Perin, C. Caracterização do biodiesel para uso automotivo. In: SEMINÁRIO : BIODIESEL, 1., São Paulo, 2001. **Anais**. São Paulo: AEA, 2001. p. 1-13. 1 CD-ROM.

EMA 2003-03-07 Engine Manufacturers Association. Chicago. **EMA technical position on use of biodiesel position statement**. Disponível em :
< <http://www.enginemanufacturers.org/admin/library/upload/297.pdf>>.
Acesso em : 31 de maio 2003.

EPA. **A Comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions**. United States: Environmental Protection Agency - Office of transportation and air quality, Oct. 2002. (Draft technical report, EPA420-P-02-001)

Feltre, R. **Química orgânica**. São Paulo: Moderna, 2000. v.3. Cap.22., p.432-438: Lipídios.

Fernandes, F.R.; Falcon, A. M.; Pischinger, G. Utilização de óleos vegetais “in natura” adicionados ao óleo diesel em motores ciclo-diesel de injeção direta. In: Simpósio da Engenharia Automotiva, 2.; Encontro dos Centros de Apoio Tecnológico, 12. **Anais**. Brasília: STI/MIC, 1985. p. 365-377.

Fonseca, M.A.N. Pesquisa de óleo vegetal como combustível em motores diesel. In: Simpósio da Engenharia Automotiva, 2.; Encontro dos Centros de Apoio Tecnológico, 12. **Anais**. Brasília: STI/MIC, 1985. p. 23-40.

Góes, J.R. **Uso de óleos vegetais em motores diesel**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A – IPT, Agosto 1979. (Relatório técnico, Relatório Parcial N° 12.703)

Gonzalez, W.A.; Nunes, P.P.; Ferreira, M.S.; Martins, E.P.; Reguera, F.M.; Pastura, N.M.R. Biodiesel a partir de óleos vegetais. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Proceedings online...** Disponível em : <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttex&pid=MSC0000000022000000200047&Ing=em&nrm=abn>. Acesso em : 09 de setembro de 2004.

Grimaldi, C.N.; Postriotti, L.; Battistoni, M.; Millo, F. Common Rail HSDI diesel engine combustion and emissions with fossil / bio-derived fuel blends. **Society of Automotive Engineers**, SAE 2002-01-0865, 2002. / Apresentado a SAE 2002 World Congress, Detroit, March 2002.

Heywood, J. B. **Internal combustion engine fundamentals**. New York: McGraw-Hill, 1988. Chapter 10, p.491-566: Combustion in compression-ignition engines. Chapter 11, p.567-667: Pollutant formation and control.

Iwai, T.; Furui, K.; Yoshida, A.; Tashiro, M. Measurement of irritating odor from direct injection diesel engines and its reduction methods. **Society of Automotive Engineers**, SAE 765020, 1976 / Apresentado a 16th FISITA Congress, Tokyo, 1976.

Loos, E.A.; Nobre, J.I.T.; Stivi, J. Misturas de óleo diesel com óleos vegetais como combustíveis para motores do ciclo diesel. In: Simpósio da Engenharia Automotiva, 2.; Encontro dos Centros de Apoio Tecnológico, 12. **Anais**. Brasília: STI/MIC, 1985. p. 341-364.

Lovatelli, C. F. M. **Situação do biodiesel em nível mundial**. In: SEMINÁRIO : BIODIESEL, 1., São Paulo, 2001. **Anais**. São Paulo: AEA, 2001. 1 CD-ROM.

Ma, F.; Hanna, M.A. **Biodiesel production : a review**. Bioresource Technology , v.70, p. 1-15, Feb. 1999.

Maxson, T.; Logan, B.; O'Brien, S. Performance in diesel and biodiesels of fluorosilicone rubber materials used for automotive quick connector fuel line orings and other sealing applications. **Society of Automotive Engineers**, SAE 2001-01-1124, 2001. / Apresentado a SAE 2001 World Congress, Detroit, March 2001

MCT 702/02. **Portaria Nº. 702, de 30 Out 2002**. Institui o programa brasileiro de desenvolvimento tecnológico de biodiesel – PROBIODIESEL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Publicado no Diário Oficial da União – Dou nº 212 de 31 Out 2002.

National Biodiesel Board. Jefferson City. **Biodiesel production and quality**. March 2002. Disponível em: <http://www.biodiesel.org/pdf_files/prod_quality.pdf>. Acesso em : 08 de mar. 2003.

Nigro, F.E.B. A experiência brasileira: Tecnologia e impacto ambiental. In: SEMINÁRIO : BIODIESEL, 1., São Paulo, 2001. **Anais**. São Paulo: AEA, 2001. 1 CD-ROM.

Postrioti, L.; Battistoni, M.; Grimaldi, C.N.; Millo, F. Injection strategies tuning for the use of bio-derived fuels in a common rail HSDI diesel engine. **Society of Automotive Engineers**, SAE 2003-01-0768, 2003. / Apresentado a SAE 2003 World Congress, Detroit, March 2003.

prEN 14214. **Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods**. European Committee for Standardization. 2002. Final draft.

Pryde, E.H. **Vegetable oils as diesel fuels: Overview**. The Journal of the American Oil Chemist's Society, v.60, n.8, p.1557-1558, Aug. 1983.

Sedlacek, F.; Silva Jr, J. P.; De Martin, R. T. O desafio da redução do material particulado em motores diesel. **Society of Automotive Engineers**, SAE 2000-01-3257, 2000, p. 1-11.

Sousa, E.L.L. **Viabilidade econômica do uso em veículos**. In: SEMINÁRIO : BIODIESEL, 1., São Paulo, 2001. **Anais**. São Paulo: AEA, 2001. 1 CD-ROM.

Streck, R. **4.07 TCA EURO II performance and emissions evaluation with RME fuel**. São Paulo: MWM Motores Diesel Ltda, Dec 1996. (Technical report , Report N° TR 025-96 – confidential).

Trielli, M. A ; Nigro, F.E.B. Determinação da razão de liberação de calor durante a combustão de ésteres de óleos vegetais em motores diesel. In: Simpósio da Engenharia Automotiva, 1. **Anais**. Brasília: STI/MIC, 1983. p. 385-405.

U.S. Department of Energy. **Biodiesel handling and use guidelines**. Oak Ridge: Office of Scientific and Technical Information, Nov 2004. (Report DOE/GO-102004-1999). Disponível em: <<http://www.nrel.gov/vehiclessandfuels/npbf/pdfs/tp36182.pdf>>. Acesso em : 05 de abr. 2005.

Van Gerpen, J.H.; Hammond, E.G.; Yu, L.; Monyem, A. Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. **Society of Automotive Engineers**, SAE 971685, 1997 / Apresentado a International Spring Fuels & Lubricants Meeting, Dearborn, May 1997.

Vieira, S.M.M. Bate Papo Programado: As mudanças climáticas e o protocolo de Quioto. Dezembro 2002. Lista mantida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, São Paulo. Disponível em : <<http://www.ipt.br/tecnologia/chat/?ARQ=68>>. Acesso em : 08 de janeiro 2004.

Zelenka, P.; Egert, M.; Cartellieri, W. Ways to meet future emission standards with diesel engine powered sport utility vehicles (SUV). **Society of Automotive Engineers**, SAE 2000-01-0181, 2000. / Apresentado a SAE 2000 World Congress, Detroit, March 2000.

Zhang, Y.; Dubé, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v.90, p. 229-240, May 2003.