



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

AESLEY SOARES NOBRE

**ANÁLISE DE EMISSÕES E DESEMPENHO DE UM MOTOR CICLO DIESEL COM
MISTURAS PARCIAIS ENTRE BIODIESEL DE MAMONA E ÓLEO DIESEL**

FORTALEZA

2016

AESLEY SOARES NOBRE

**ANÁLISE DE EMISSÕES E DESEMPENHO DE UM MOTOR CICLO DIESEL COM
MISTURAS PARCIAIS ENTRE BIODIESEL DE MAMONA E ÓLEO DIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos Equipamentos e Sistemas Para Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. André Valente Bueno.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N671a NOBRE, AESLEY SOARES.

Análise de emissões e desempenho de um motor ciclo diesel com misturas parciais entre biodiesel de mamona e óleo diesel / Aesley Soares Nobre. – 2016.

85 f. : il. Color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2016.

Orientação: prof. Dr. André Valente Bueno.

1. Emissões de combustíveis. 2. Desempenho de motores. 3. Biodiesel de mamona. I. Título.

CDD 620.1

AESLEY SOARES NOBRE

ANÁLISE DE EMISSÕES E DESEMPENHO DE UM MOTOR CICLO DIESEL COM
MISTURAS PARCIAIS ENTRE BIODIESEL DE MAMONA E ÓLEO DIESEL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 27/06/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Valente Bueno (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Leonardo de Almeida Monteiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Aelio e Elizabete.

AGRADECIMENTO

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. André Valente Bueno, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Francisco Nivaldo Aguiar Freire e Leonardo de Almeida Monteiro pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos professores do programa de pós-graduação do Mestrado de Eng. Mecânica da UFC.

Aos meus amigos da Física e Engenharia Mecânica e aos colegas da turma de mestrado, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

Aos meus amigos da Comunidade de Cristo Maranatha: Rafael, Raquel, Viviane, Fiuza, Marcos Paulo, Washington, Liliane, Glauco, Marília, Filho e a todos os outros amigos e colegas que fizeram parte.

Aos meus pais Aelio Nobre de Oliveira e Elizabete A. de Lima Soares.

A minha namorada Nayana Pacifico a minha madrinha Maria Elizaete e meus familiares que estiveram presente nesse momento e deram seu apoio.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório MCI pela cooperação e dedicação na execução dos experimentos.

“Aquele de quem menos esperamos fazem as coisas que nunca imaginamos.”

(Filme – Jogo de imitação.)

RESUMO

Os impactos ambientais e a diminuição das reservas de petróleo são empecilhos ao uso continuado de combustíveis fósseis na matriz energética do Brasil e do mundo. Embora a diversificação das matérias primas para a produção de biocombustíveis possa auxiliar na solução deste problema, a maior parte dos estudos de desempenho e emissões de biodiesel tem se concentrado em ésteres metílicos de baixa viscosidade obtidos de óleos vegetais refinados, como os de soja, canola e girassol. Uma melhor compreensão dos efeitos da utilização de biodieseis de segunda geração, como o de gordura animal e mamona, é necessária para se suprir essa lacuna. Com esse objetivo, estudou-se no presente trabalho os efeitos da utilização de misturas de biodiesel de mamona (*Ricinus communis L.*) em motores diesel. Os experimentos deste estudo foram desenvolvidos em um motor diesel modelo MWM 229T6, com injeção direta e turbo compressor. Utilizaram-se misturas de 10% e 20% em volume de biodiesel de mamona em óleo diesel mineral, empregando-se três variações de carga e mantendo o regime fixo em 1850 rpm. Os efeitos da alta viscosidade do biodiesel de mamona, que é de 14,5 cSt a 40° C, ocasionaram uma queda de até 2,71% na potência entregue pelo motor com a mistura B20. Observou-se para esta mistura combustível uma redução na eficiência térmica de até 5,88%, bem como um aumento no consumo específico de até 9,02%. Além disso, houve um aumento nas emissões de NOx em até 17,43% e, em contrapartida, uma redução de até 10,85% na produção de material particulado. Os resultados obtidos são justificados pela diferença da distância de penetração do jato na câmara de combustão, o que gera desse modo uma combustão mais pobre e o aumento do nível de oxigênio intramolecular na composição da mistura, visto que o biodiesel de mamona possui três átomos de oxigênio em sua cadeia.

Palavras-chave: Emissões de combustíveis. Desempenho de motores. Biodiesel de Mamona.

ABSTRACT

Environmental burdens and the depletion of petroleum reserves are obstacles to the continued use of fossil fuels in the national and global energy markets. Although the diversification of the feedstock to produce biofuels might help on the solution of this problem, the mainstream of performance and biodiesel emission studies has focused on low viscosity methyl esters obtained from refined vegetable oils such as the ones from soy, canola and sunflowers. A better understanding of the effects of using second generation biodiesels, such as tallow and castor oil, is necessary to fill this gap. With that in mind, this work approaches the effects of using mixtures of castor oil biodiesel (*Ricinus communis L.*) in diesel engines. The experiments on this study were developed in a MWM 229T6 engine equipped with direct injection and turbo compressor systems. Three different engine loads and keeping fixed the regimen in 1850 rpm, mixtures of 10% and 20% of biodiesel in diesel, by volume, were used. A thermal efficiency decrease was observed in values up to 5,88%, as well as an increment in specific consumption of up to 9%. However, the effects of these second generation fuels' high viscosity, which is 14.5 cSt at 40 degrees Celsius, generated an engine power decrease of up to 2,71%. Furthermore, there has been an increase in NO_x emissions as high as 17,43% and, in contrast, a reduction of 10,85% on particulate matter production. The results obtained are explained by the difference in the distance of the fuel jet penetration in the combustion chamber, which causes a leaner combustion, and an increase in the intramolecular oxygen ratio of the mixture composition, since the castor oil biodiesel has three oxygen atoms in its chain.

Keywords: Combustion emissions. Performance engine. Castor oil biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1 Evolução Brasileira dos Combustíveis, de 1970 a 2013.</i>	5
<i>Figura 2 Percentuais mínimos de misturas de biodiesel ao diesel.</i>	6
<i>Figura 3 Processo Básico de Transesterificação.</i>	7
<i>Figura 4 Produção Brasileira de Mamona Safra 2013/2014.</i>	9
<i>Figura 5 1º etapa da combustão no motor Diesel.</i>	11
<i>Figura 6 2º etapa da combustão no motor diesel.</i>	12
<i>Figura 7 3º etapa da combustão no motor diesel.</i>	13
<i>Figura 8 4º etapa da combustão no motor diesel.</i>	14
<i>Figura 9 Taxa Aparente da Queima.</i>	15
<i>Figura 10 Adaptada PCI x Fração de biodiesel/diesel.</i>	18
<i>Figura 11 Mecanismos de Formação em Cadeia do NO.</i>	21
<i>Figura 12 Concentração molar de óxidos nítricos próximos à zona de chama em concentração de 10%.</i>	25
<i>Figura 13 Normalização das emissões de NOx pelo índice de iodo.</i>	26
<i>Figura 14 Margem de efeito das emissões pelo percentual de biodiesel.</i>	30
<i>Figura 15 Representação molecular do ácido ricinoleico.</i>	33
<i>Figura 16 Efeito da viscosidade pelo percentual de Biodiesel de Mamona.</i>	35
<i>Figura 17 Efeito da Densidade pelo percentual de Biodiesel.</i>	35
<i>Figura 18 Efeito do PCI com adição de Biodiesel no Diesel.</i>	36
<i>Figura 19 Adaptada Tensão Superficial x Temperatura.</i>	38
<i>Figura 20 Pressão de Vapor x Temperatura.</i>	38
<i>Figura 21 Representação física da Bancada Dinamométrica</i>	43
<i>Figura 22 Diagrama da Bancada Dinamométrica</i>	44
<i>Figura 23 Opacímetro DSL 200 MKIII.</i>	45
<i>Figura 24 Analisadores de gases CO, HC e NOx</i>	46
<i>Figura 25 Consumo específico da mistura Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.</i>	50
<i>Figura 26 Eficiência térmica da mistura Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.</i>	52
<i>Figura 27 Eficiência térmica da mistura Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.</i>	53
<i>Figura 28 Emissões de NOx das misturas Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.</i>	55
<i>Figura 29 Emissões de CO das misturas Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.</i>	56
<i>Figura 30 Emissões de HC das misturas Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.</i>	57

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 Setores de aplicação dos óleos e corpos graxos obtidos a partir da mamona.</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2 PCI e fórmula empírica das misturas de combustível.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 Ésteres de Ácidos Graxos Presentes no Biodiesel Metílico de Mamona.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4 Propriedades dos combustíveis.</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 5 Propriedades críticas e temperatura do ponto de ebulição normal.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 6 Especificações do Motor.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 7 Parâmetros Operacionais da Bancada Dinamométrica de Controle.</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 8 Precisão das Medições e a Incerteza das Variáveis Calculada.....</i>	<i>49</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
AGEITEC	Agência Embrapa de Informação Tecnológica
ANP	Agência Nacional de Petróleo
DA	Óleo diesel mineral 100%
BM10	Óleo diesel mineral com 10% de biodiesel de Mamona
BM20	Óleo diesel mineral com 20% de biodiesel de Mamona
BMEP	Pressão Efetiva Média (Brake Mean Effective Pressure)
BTE	Eficiência térmica (Brake thermal efficiency)
C/H	Razão carbono hidrogênio
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
HC	Hidrocarbonetos
Hf	Entalpia do Combustível
LMCI	Laboratório de Motores Combustão Interna
MM	Massa Molar
NPL	Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
SFC	Consumo específico de combustível
SNA	Sociedade Nacional de Agricultura
UFC	Universidade Federal do Ceará
NC	Número de cetanos
NPL	Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
PNB	Programa Nacional de Biodiesel
PMI	Ponto Morto Inferior
PMS	Ponto Morto Superior

LISTA DE SÍMBOLOS

\$	Dólar
%	Porcentagem
R\$	Real
§	Seção
Kg	Quilogramas
°	Grau
sfc	Consumo específico de combustível
mf	Taxa de massa de combustível
Pb	Potência de frenagem
η	Eficiência térmica
h_f	Entalpia do combustível
PCI	Poder Calorífico Superior
ρ_f	Densidade do combustível
Φ_{total}	Relação de equivalência ar/combustível
dT	Derivada da Temperatura
$dQ/d\theta$	Taxa de transferência de calor
$dmb/d\theta$	Taxa de queima de massa de combustível aparente
dV	Derivada do Volume do cilindro
dQ	Derivada da Quantidade de Calor
∂R	Derivada Parcial da Constante dos Gases
∂P	Derivada Parcial da Pressão
$\partial \phi$	Derivada Parcial da Relação de Equivalência ar/combustível
∂u	Derivada Parcial da Energia Interna

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	Objetivos	3
2.1	<i>Objetivo Geral</i>	3
2.2	<i>Objetivo Especifico</i>	3
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
3.1	Biodiesel	4
3.2	Efeitos de Misturas de Biodiesel de Segunda Geração ao Diesel no Desempenho de Motores	10
3.2.1	<i>Motor Diesel & Combustão</i>	10
3.2.2	<i>Consumo Específico (BSFC)</i>	16
3.2.3	<i>Eficiência Térmica (BTE)</i>	16
3.2.4	<i>Poder calorífico inferior</i>	17
3.2.5	<i>Ponto de ignição</i>	18
3.3	Mecanismos de Formação das Emissões de CO, MP e NOx	18
3.3.1	<i>Mecanismo de Formação de CO</i>	18
3.3.2	<i>Mecanismo de Formação de MP</i>	19
3.3.2.1	<i>Particulados gerados de combustível fóssil</i>	19
3.3.3	<i>Mecanismo de Formação do NOx</i>	19
3.3.3.1	<i>Mecanismo de Zel'dovich</i>	20
3.3.3.2	<i>Mecanismo de Fenimore</i>	21
3.3.3.3	<i>Produção de NO do Fuel-Bound do nitrogênio</i>	23
3.3.3.4	<i>Mecanismo de NO2</i>	23
3.4	Efeito das Emissões para biodieseis de 2º geração	25
3.4.1	<i>Índice de iodo versus adiantamento de injeção</i>	25
3.4.2	<i>NOx versus Índice de iodo</i>	25
3.4.3	<i>O efeito do Nox mesmo em motores CRDI</i>	26
3.4.4	<i>O efeito da viscosidade nas emissões de nox</i>	27
3.4.5	<i>O efeito do oxigênio na molécula do combustível e o material particulado</i>	27
3.4.6	<i>Emissões de Monóxido de carbono CO e Hidrocarbonetos não queimados HC</i>	28
3.4.6.1	<i>Influência das Misturas de Biodiesel nas Emissões de CO e HC no Motor</i>	28

3.4.6.2	<i>Efeito das emissões de CO e HC no tempo de injeção padrão do motor</i>	29
3.4.6.3	<i>Efeito das emissões de CO e HC com o avanço no tempo de injeção do motor</i>	30
3.4.7	<i>Limitações da literatura</i>	30
3.5	Características Singulares do Éster Metílico de Mamona.....	31
3.5.1	<i>Características físico-químicas do biodiesel metílico de mamona e consequências das propriedades singulares do éster metílico de mamona.....</i>	31
3.5.2	<i>Viscosidade e densidade do biodiesel de mamona</i>	33
3.5.3	<i>Baixo poder calorífico (LHV) do biodiesel de mamona</i>	35
3.5.4	<i>Propriedades crítica e temperatura do ponto de ebulição normal</i>	36
3.6	Justificativa Para o Estudo da Mamona	36
3.6.1	<i>Considerações para o consumo específico e eficiência térmica da mamona frente à soja e o diesel</i>	38
3.6.2	<i>O maior teor de oxigênio e a redução do MP frente aos outros biodieseis.....</i>	28
3.6.3	<i>A alta viscosidade, tensão superficial e temperatura crítica da mamona impactam na penetração do spray além de ser suscetível à formação de NOx.....</i>	39
3.6.4	<i>Resultado da interação da emissão de NOx versus o índice de iodo em relação aos outros combustíveis</i>	40
4.0	Materiais e Métodos	41
4.1	Combustíveis Testados	41
4.2	Bancada Dinamométrica	41
5.0	Resultados e Discussão	47
5.1	Desempenho das Misturas Diesel/Biodiesel	47
5.1.1	<i>Consumo específico de combustível</i>	47
5.1.2	<i>Eficiência térmica</i>	48
5.2	Emissões das Misturas Diesel/Biodiesel	49
5.2.1	<i>Emissões de MP</i>	49
5.2.2	<i>Emissões de NOx</i>	51
5.2.3	<i>Emissões de CO</i>	52
5.2.4	<i>Emissões de HC</i>	53
6.0	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

O consumo de petróleo tem crescido ao longo das últimas décadas devido à expansão da industrialização, o que provoca um processo de aceleração do esgotamento das reservas de petróleo e eleva o preço deste. Com o esgotamento das reservas de petróleo e o aumento da conscientização ambiental, os cientistas e as indústrias estão procurando combustíveis alternativos para usar nos motores de ciclo diesel (BHUIYA *et al.*, 2014).

Devido ao crescimento do consumo de diesel, sua utilização nos motores elevou as emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e material particulado. Segundo a ANP (2015), tal fato se deve ao escoamento de mercadorias com uso das rodovias e crescimento da frota dos veículos a diesel. O biodiesel tem atraído muita atenção no mundo por poder ser utilizado puro ou em misturas parciais com o diesel, considerando-se as devidas modificações no motor (DERMIBAS, 2008).

O Brasil se destaca entre os maiores consumidores e produtores de biodiesel do mundo. As produções anuais de 2013, 2014 e 2015 são de 2,9 bilhões, 3,3 bilhões e 3,9 bilhões de litros, respectivamente, havendo um aumento de 15% de 2014 para 2015 (ABIOVE, 2016). O segmento de transporte lidera o crescimento da demanda energética desde 1970. Em 2013 gerou-se 4,1 milhões de TEP (toneladas equivalentes de petróleo), representando um crescimento de 5,2%, sendo a utilização de biodiesel uma parcela de 2,3% do total utilizado (EPE, 2014).

Os biodieseis de primeira geração têm como matéria-prima os óleos comestíveis. Os biodieseis de segunda geração utilizam óleos não comestíveis, óleos residuais de frituras e gordura animal (BHUIYA *et al.*, 2015). Os biodieseis de segunda geração têm despertado maior atenção devido à baixa produção de óleo comestível em muitos países, o que gera a importação desses óleos para suprir a demanda alimentícia, fator que inviabiliza a produção de biodiesel desses materiais. Os biodieseis feitos a partir de sementes não comestíveis não requerem muita manutenção no cultivo, podem ser plantados em terrenos de baixa fertilidade, não necessitam de muita água e não têm impacto na biodiversidade local por se adaptarem bem à multicultura (BHUIYA *et al.*, 2015). Além disso, destacam-se outros fatores similares aos atribuídos aos biodieseis de primeira geração: são biodegradáveis, reduzem em parte os gases de efeito estufa e ajudam no desenvolvimento socioeconômico (ATABANI *et al.*, 2013).

Assim como o diesel, os biodieseis precisam ter uma boa flamabilidade para garantir bom funcionamento dos motores. Entre as propriedades físico-químicas estudadas no presente trabalho, pode-se destacar o poder calorífico, o índice de iodo, a viscosidade cinemática e tensão superficial. As misturas de biodiesel de mamona apresentaram qualidade de vaporização e combustão inferiores às do diesel mineral, o que reduz a potência e a eficiência com que o motor operou.

Quanto às emissões das misturas de biodiesel em relação ao diesel, tem-se uma menor quantidade de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (HC) e material particulado (MP), porém o biodiesel, em comparação ao diesel, produz maior quantidade de óxidos de nitrogênio (NO_x), devido à presença de oxigênio na estrutura molecular e do grupo hidroxila.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar o desempenho e as emissões em um motor de ciclo diesel abastecido com misturas binárias (Diesel + Biodiesel) com uso de percentuais de 10% e 20% em volume de biodiesel ao diesel.

2.2 Objetivos Específicos

- Produção e caracterização do Biodiesel de Mamona.
- Avaliação das misturas no motor diesel, modelo MWM 229T6, estudando-se dados de desempenho, consumo específico e emissões.

3 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

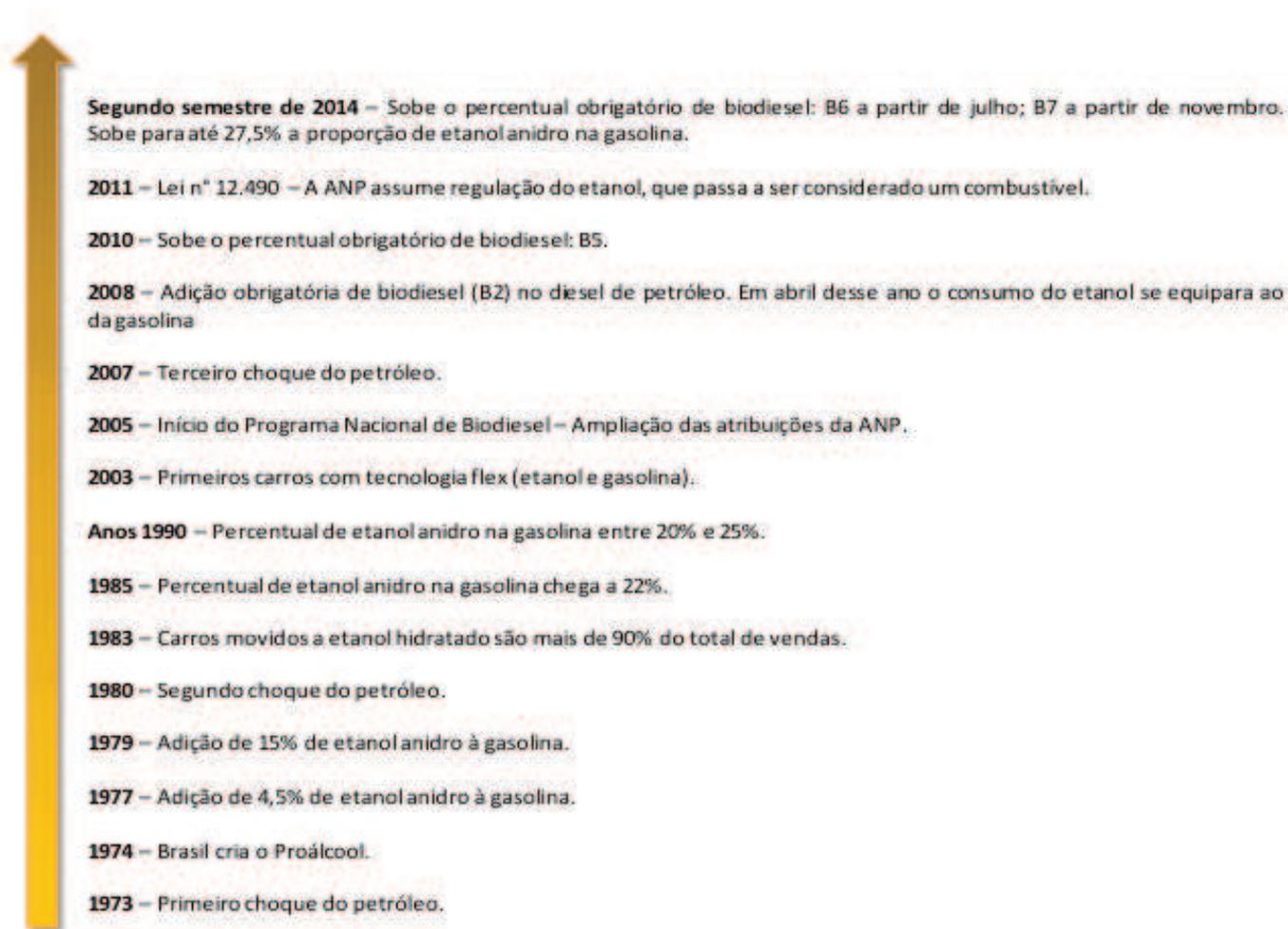
3.1 Biodiesel

O marco inicial da utilização de óleos vegetais em motor de ciclo Diesel foi na França no ano de 1898 por Rudolf Diesel, tendo como intuito a autossuficiência energética e a redução de custos com a importação de carvão e combustíveis líquidos. O óleo utilizado foi o de amendoim em uma exposição em Paris e posteriormente em São Petersburgo com locomotivas, usando-se óleo de mamona e óleos animais. De acordo com (NABI *et al.*, 2009) os resultados com os óleos usados foram significativamente bons com relação ao desempenho no motor.

No decorrer da Segunda Guerra Mundial as exportações de óleo de algodão foram canceladas pelo Brasil, pois esse óleo poderia ser utilizado para fabricar biodiesel. De acordo com (KNOTHE *et al.*, 2006), devido a diversos embargos e reduções nas importações, iniciou-se diversas pesquisas em busca de novas fontes oleaginosas, no entanto, com o preço do petróleo diminuindo por causa do fim da Segunda Guerra, as atividades de pesquisas foram interrompidas.

A busca por fontes alternativas teve início na década de 1970 quando a crise internacional de petróleo esteve em seu ponto crítico. Frente a esse problema, o Brasil lançou o projeto Proálcool em 1974. A Figura 1 Ilustra a Evolução Brasileira dos Combustíveis, de 1970 a 2013.

Figura 1 Evolução Brasileira dos Combustíveis, de 1970 a 2013.



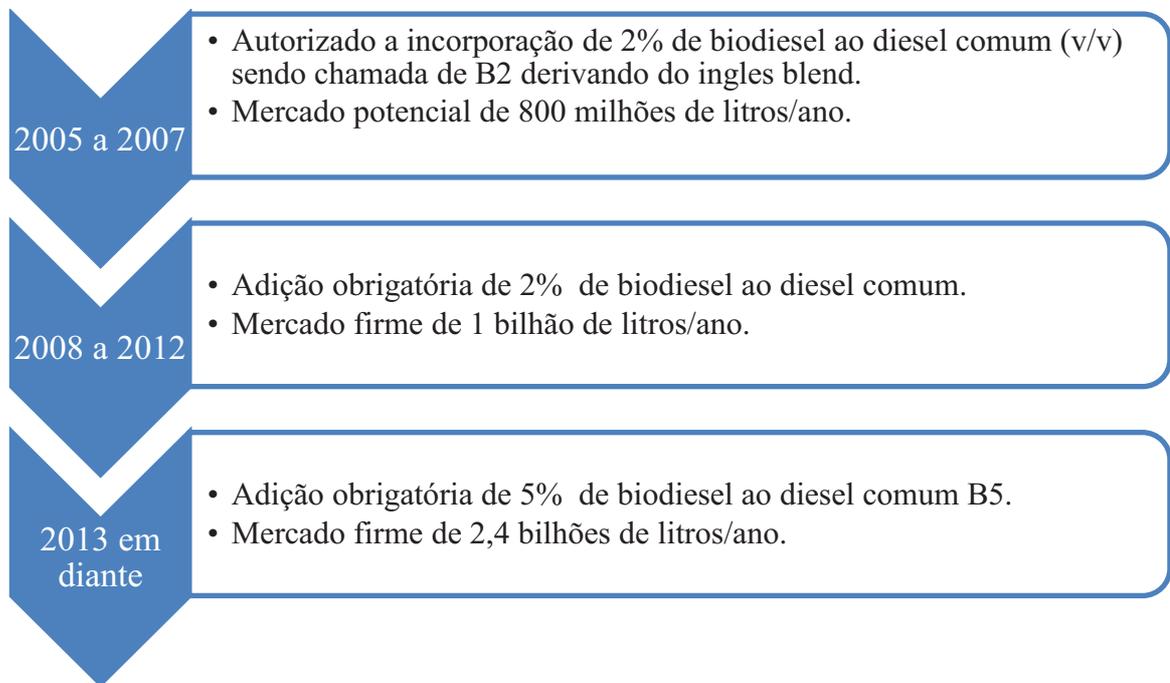
Fonte: Adaptada ANP, 2014

O biodiesel é um combustível do tipo renovável constituído por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos.

A Lei 11.097/05, aprovada pelo Congresso Nacional em 13 de janeiro de 2005, introduz o biodiesel na matriz energética e complementa o marco regulatório do novo segmento dos biocombustíveis. Foi organizado um conjunto de decretos, normas e portarias, que estabelecem um prazo para o cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral.

Na Figura 2 é retratada a evolução dos percentuais mínimos das misturas de biodiesel de 2005 até 2013.

Figura 2 Percentuais mínimos de misturas de biodiesel ao diesel.



Fonte: Autor

Segundo Bhuiya *et al.*, (2014), as matérias-primas dos biodieseis estão categorizadas em quatro grupos:

1. Óleos comestíveis: soja, girassol, coco, milho, dendê, cártamo, colza e amendoim;
2. Óleos não comestíveis: mamona, algodão, jatropha, linhaça, polanga, tabaco, semente de tomate;
3. Óleos residuais de frituras: óleos vegetais saponificados, óleos ácidos, óleos de sementes secas, óleos de bagaços;
4. Gordura animal: sebo bovino, sebo suíno, gordura de frango, gordura de peixes.

Um dos processos utilizados para a obtenção de biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos com álcool de cadeia curta, metanol e etanol (PARENTE *et al.*, 2003). O processo de produção do biodiesel se dá a partir da transesterificação de triglicerídeos ou óleos fixos, sendo necessários: o mínimo de umidade e acidez, o processo de neutralização consiste em lavar com uma solução alcalina de hidróxido de potássio em concentração de 10% molar, sendo por fim usado um processo de secagem (OSAKI *et al.*, 2006).

A reação de transesterificação é a etapa principal que converte o óleo no éster metílico ou etílico de ácidos graxos no biodiesel. Ao terminar a etapa principal de conversão,

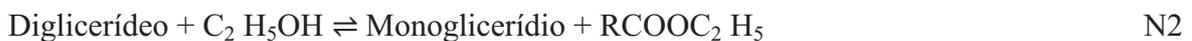
os produtos da reação são constituídos de duas fases, sendo a primeira formada por: glicerina, álcool e água; e a outra fase por éster metílico ou etílico, que podem ser separados por decantação e ou centrifugação. A Figura 3 apresenta as etapas do processo de produção e obtenção do biodiesel por meio do processo da transesterificação.

Figura 3 Processo Básico de Transesterificação.



Fonte: (OLIVÉRIO, 2006)

A seguir temos o esquema da reação química/processo físico da transesterificação dos triglicerídeos em ésteres



Tendo como equação geral da reação orgânica de transesterificação um éster se transformando em outro pela mudança na proporção do grupo alcóxi

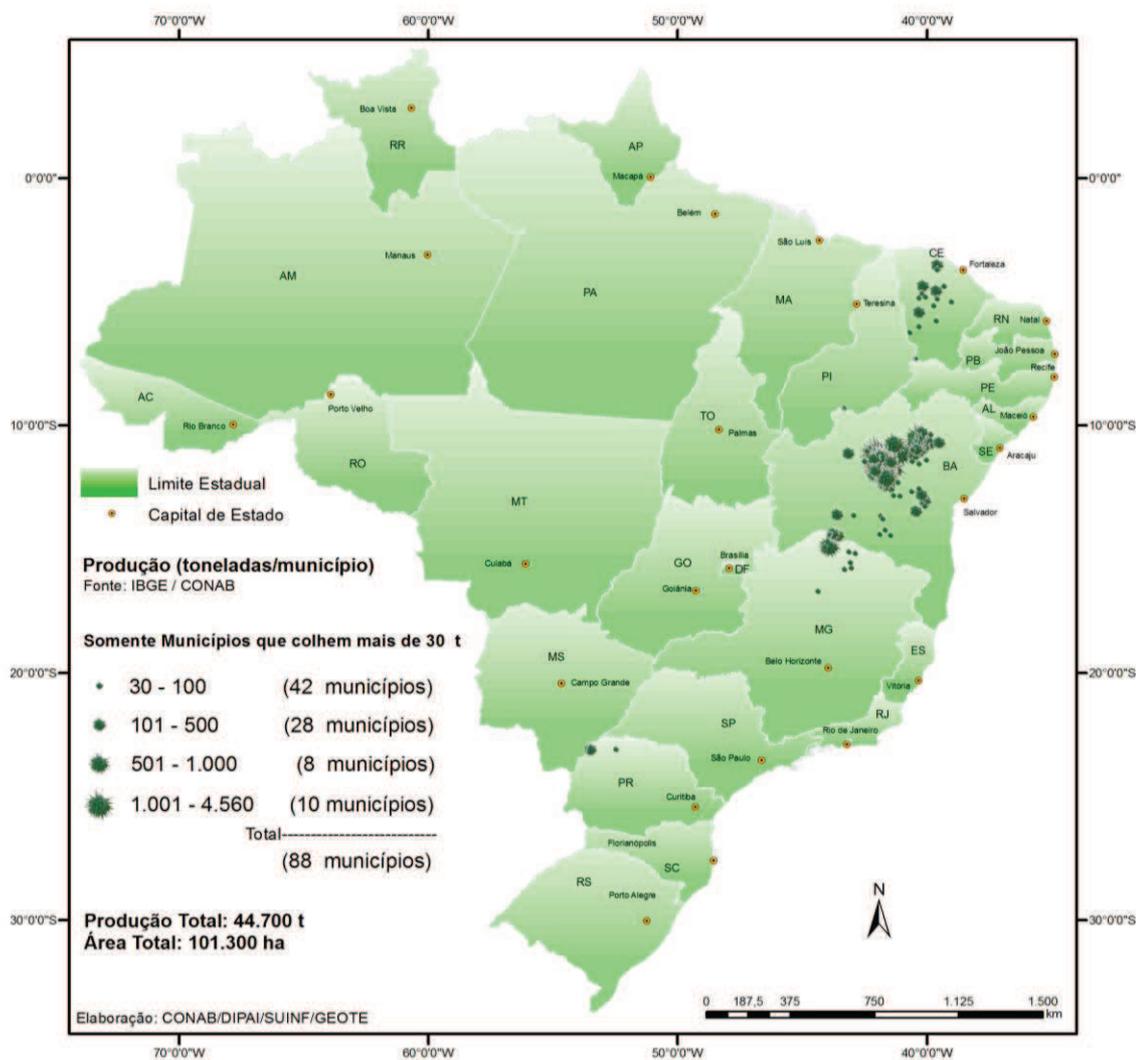


O interesse inicial do Brasil em usar principalmente o biodiesel de mamona sucumbiu devido ao alto custo do óleo, que é de R\$ 6,20/litro, contra R\$ 2,04/litro para o diesel S-10 e R\$ 2,17 para o biodiesel de outras fontes (SNA, 2016). Outro fato importante foi a resolução nº 07/2008 da ANP, que criou critérios para comercializar o biodiesel no Brasil. Os critérios físico-químicos que merecem destaque são viscosidade de 14,5 cSt, um valor bem acima da norma, cujo limite é de até 6 cSt, e densidade de 924 kg.m⁻³, também acima da norma que prevê valores de até 900 kg.m⁻³. A viscosidade, em particular, limita o percentual máximo de adição de biodiesel de mamona a 40% em volume (VALENTE *et al.*, 2010).

Foi registrada uma tendência em 2015 de redução do preço da mamona no mercado internacional e um aumento na produção da mamona no mundo em comparação ao ano de 2014; para o Brasil, foi registrado um aumento de 52% da safra (CONAB e ANP, 2015). Mesmo frente a esses dois fatores positivos, o mercado do biodiesel da mamona ainda é muito ínfimo se comparado ao da produção do biodiesel de soja e do de sebo bovino.

Uma vantagem do cultivo da mamoneira é sua adaptabilidade a condições severas de insolação e aridez, o que contribui para a concentração de produção de mamona no Nordeste do Brasil. A utilização da soja como principal fonte de biodiesel é um problema, pois concorre com a indústria da alimentação, exige um manejo mais cuidadoso do solo e que sejam empregadas técnicas mais elaboradas no manejo da mesma para haver uma maior produção suprir a demanda. Na Figura 4 estão representadas as áreas de cultivo da mamona no Brasil.

Figura 4 Produção Brasileira de Mamona Safra 2013/2014.



Fonte: (CONAB, 2014)*

A Figura 4 não mostra todos os municípios produtores de mamona, só os municípios que tem capacidade de colheita de mais de uma tonelada, sendo totalizados 288 municípios no Brasil.

As sementes da mamona também podem ser usadas para produzir o óleo de rícino, um material versátil utilizado na indústria química para fabricar plásticos, fibras sintéticas, resinas, lubrificantes e mais uma variedade de produtos (EMBRAPA, 2004). Seguem na Tabela 1 os setores de aplicação do óleo e corpo graxo obtidos a partir da semente da

* http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_12_17_16_39_44_brmamona2014.png

mamoneira. Os maiores produtores de mamona no mundo até 2013: Índia, China, Moçambique e o Brasil (CONAB, 2016).

Tabela 1 Setores de aplicação dos óleos e corpos graxos obtidos a partir da mamona.

Óleos e corpos graxos	Aplicações industriais
Ácidos graxos e derivados	Plásticos, agentes de higiene e limpeza, sabões, cosméticos, corantes têxteis, borrachas, lubrificantes, indústrias de couro e papel.
Ésteres metílicos de ácidos graxos	Cosméticos, agentes de higiene e limpeza, biodiesel.
Glicerol e derivados	Cosméticos, pasta dental, produtos farmacêuticos, comestíveis, lacas, plásticos, resinas sintéticas, explosivos e processamento de celulose.
Álcoois graxos e derivados	Agentes de higiene e limpeza, têxteis, cosméticos, indústrias de couro e papel.
Aminas graxas e derivados	Mineração, biocidas, indústrias têxteis e fibras, aditivos para óleos minerais.
Óleos secantes	Lacas, corantes, vernizes.
Derivados de óleos neutros	Sabões.

Fonte: (Freire, 2001).

3.2 Desempenhos de Motores com Misturas de Biodiesel ao Diesel.

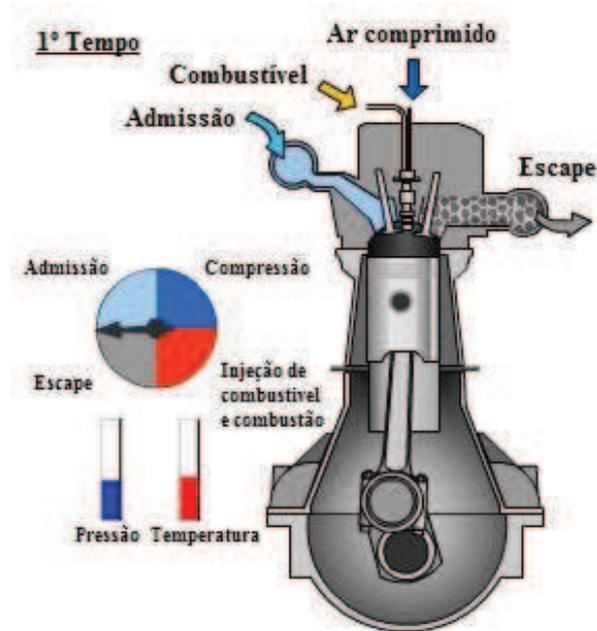
3.2.1. Motor Diesel & Combustão

De acordo com (PENIDO, 1983), os motores térmicos são máquinas que transformam a energia calorífica em energia mecânica que pode ser usada diretamente. Os motores de combustão interna são classificados pela combustão interna processar o próprio fluido operante. Os motores alternativos que possuem combustão por ignição a compressão são chamados de ciclo a Diesel.

Ainda segundo (PENIDO, 1983), o motor que iremos operar é de regime normal cuja rotação varia entre 800 a 2000 RPM, sendo alimentado por meio de injeção direta tipo mecânico.

As fases do motor ciclo Diesel são: aspiração, compressão, combustão (expansão) e exaustão ou descarga. Na admissão o pistão desloca-se do PMS ao PMI aspirando o ar pelas válvulas que estão na direita. Na Figura 5 temos a etapa de aspiração e os processos envolvidos.

Figura 5 1º etapa da combustão no motor Diesel.

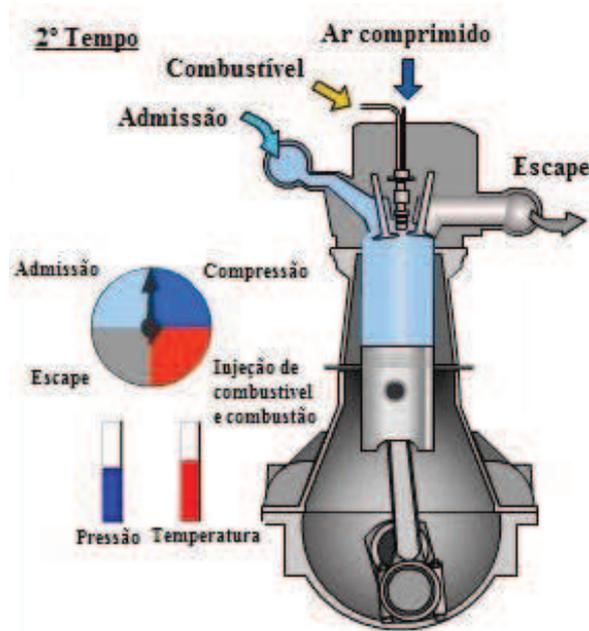


Fonte: Adaptada da página do [takemebeyondthehorizon*](https://takemebeyondthehorizon.com)

Na compressão o pistão desloca-se do PMI ao PMS, nesse momento as válvulas de aspiração são fechadas e se inicia a compressão do ar na câmara de combustão, sendo a temperatura do ar proporcional à taxa de compressão. Na Figura 6 temos a etapa de compressão e os processos envolvidos.

* Disponível em: <<https://takemebeyondthehorizon.wordpress.com/page/5/>> Acesso em Agosto 2015

Figura 6 2º etapa da combustão no motor diesel.

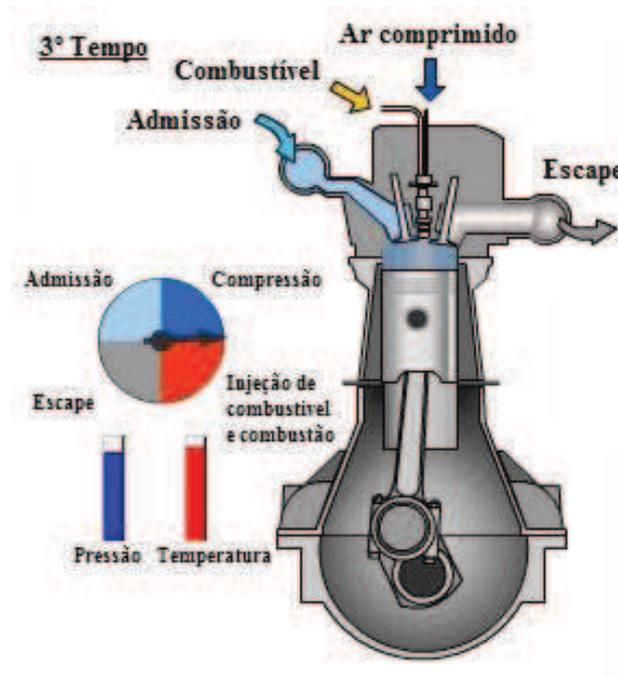


Fonte: Adaptada da página [takemebeyondthehorizon](http://takemebeyondthehorizon.com)*

O tempo da combustão demarca um momento antes do pistão atingir o PMS. Nesse instante, a pressão pode chegar a 45 Kg/cm³ e a temperatura a 700°C, o injetor comprime o combustível para o interior da câmara e este último entra em contato com o ar que está à temperatura e pressão ideal para entrar em ignição espontaneamente, em seguida gerando energia suficiente para empurrar o pistão para o PMI. Na Figura 7 temos a etapa de expansão e os processos envolvidos.

* Disponível em: <<https://takemebeyondthehorizon.wordpress.com/page/5/>> Acesso em Agosto 2015

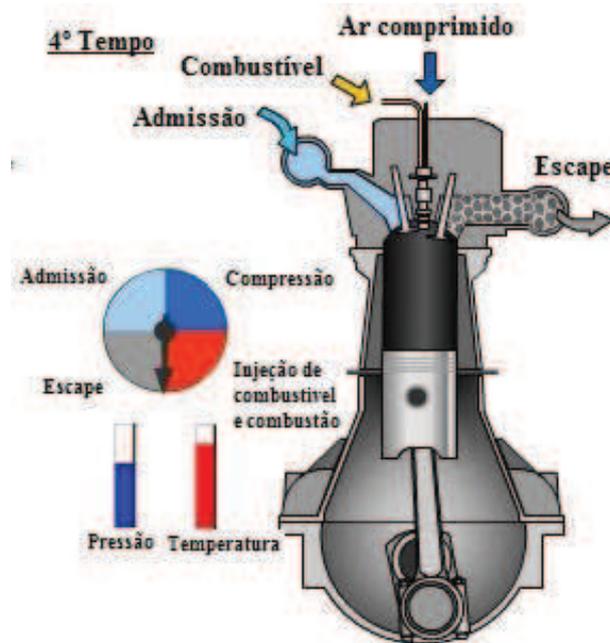
Figura 7 3º etapa da combustão no motor diesel.



Fonte: Adaptada da Página takemebeyondthehorizon

A descarga acontece um pouco antes de o pistão atingir o PMI, o que dá início à abertura de válvulas, permitindo a saída de uma parte dos gases que estão em alta pressão, após o pistão atingir o PMS todos os gases terão saído por completo (PENIDO, 1983). Na Figura 8 temos a etapa de exaustão ou descarga e os processos envolvidos.

Figura 8 4º etapa da combustão no motor diesel.



Fonte: Adaptada da página takemebeyondthehorizon

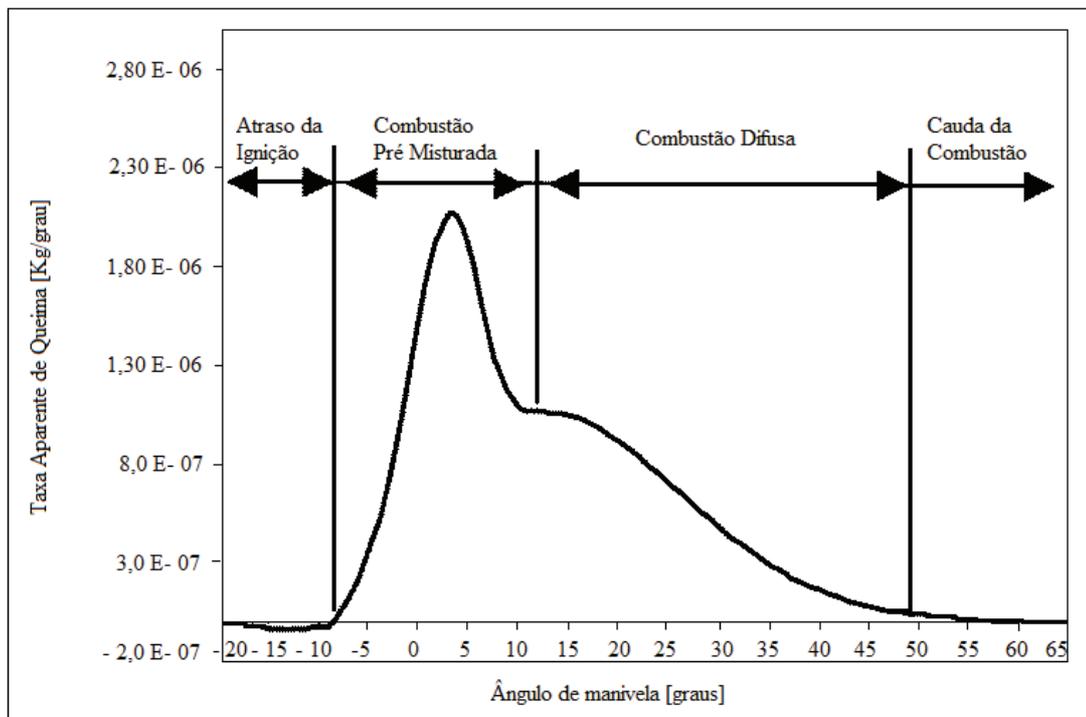
Segundo Whitehouse e Benson (1979), uma das maneiras de se compreender e analisar os eventos da combustão em motores diesel é através do histórico de liberação de energia. A energia liberada no interior do cilindro no motor pode ser definida como: taxa aparente da liberação de energia pela multiplicação da taxa de combustível queimado e a taxa aparente de queima do combustível sobre o conteúdo energético do combustível. (BUENO, 2003). Eventualmente, poderão existir fatores estranhos à combustão propriamente dita, como a evaporação do combustível injetado ou os seus efeitos por julgar a homogeneidade na carga do cilindro, sendo incluídos pela taxa aparente de queima.

A combustão nos motores diesel segue da seguinte forma, segundo (Taylor e Amorelli, 1995, 64): “O ar, diluído por uma pequena fração de gás residual, é comprimido até uma relação de volume de 12 a 20, e o combustível, líquido, é borrifado na forma de spray no cilindro próximo ao ponto morto superior”.

Devido à pressão e a temperatura dos gases de combustão no cilindro estar muito elevada no momento da injeção, após a primeira gota de combustível entrar no cilindro, pode haver o desencadeamento de alguma reação química, porém, tendo em vista que esta reação é tão lenta, o que torna a manifestação da combustão quase imperceptível, é possível somente visualizar a formação da chama ou o aumento de pressão considerável, sendo esse processo chamado de atraso de ignição (TAYLOR e AMORELLI, 1995).

Para a construção de um diagrama de liberação de energia, os valores negativos para a taxa de queima durante o atraso de ignição são remetidos da absorção de energia do sistema através do processo de atomização e vaporização do combustível injetado e a ocorrência de reações endotérmicas que precedem o surgimento dos primeiros focos de combustão. Sendo estes fenômenos caracterizados pela absorção de energia pelo fluido de trabalho e avaliados por modelos de uma zona de combustão (BUENO, 2003). Na Figura 9 temos a taxa aparente da queima do combustível pelo ângulo de manivela.

Figura 9 Taxa Aparente da Queima.



Fonte: Bueno 2003

Os processos após o atraso de ignição são influenciados por fenômenos físico-químicos e pelo tempo transcorrido desta fase. A aparição dos primeiros focos de queima só ocorre após parte do combustível injetado se encontrar dentro dos limites de inflamabilidade estando, portanto, aquecido, vaporizado e misturado com o ar. As frentes de chama, criadas nos primeiros focos de ignição consumirão rapidamente a mistura pronta para entrar em combustão. A velocidade das frentes de chama é regida pela cinética das reações em cadeia, que darão origem à queima homogênea, sendo este o mecanismo da pré-mistura da combustão (BUENO, 2003).

Após a mistura ser preparada antecipadamente e consumida após os limites de flamabilidade, a proporção com que a combustão ocorre começará a cair rapidamente e ficará estabilizada de acordo com a demanda de combustível injetado no sistema e sujeito às condições de queima. Assim a liberação de energia passará a ser influenciada pela velocidade de evaporação do combustível, pela quantidade de oxigênio disponível e pela difusão de seus vapores na reação de queima.

O estágio da combustão em que há esgotamento dos reagentes torna ínfima a liberação de energia, sendo denominada de cauda da combustão, podendo durar até o tempo da abertura da válvula de escape. Nesse estágio da combustão o mecanismo difusivo governa a reação. Para as duas últimas fases da combustão é esperada elevada geração de material particulado e troca térmica por radiação (BUENO, 2003).

3.2.2. Consumo Específico (BSFC)

O BSFC (*brake specific fuel consumption*) é uma medida do consumo de um motor em unidades de massa de combustível consumido por potência produzida. Os biodieseis de segunda geração ainda continuam seguindo um padrão de manter o consumo específico maior que o diesel. Algumas pesquisas mostraram que o BSFC tem aumentado com o uso de misturas de biodiesel/diesel nos motores (MWANGI *et al.*, 2015). Buyukkaya (2010) observou que o BSFC aumentou 2,5% para a mistura B5 e 3% para a mistura B20. Labeckas e Slavinskas (2006) observaram uma redução no consumo específico em 3,2% para a mistura B20 e 1,7% para a mistura B10 de biodiesel/diesel. Segundo estes autores, isso ocorreu devido ao aumento da porcentagem de oxigênio na composição da mistura, o qual foi de 1,45% para a mistura B10 e de 2,5% para a mistura B20, fator que gerou assim uma combustão mais completa. Sahoo *et al.*, (2009) usou misturas B50 e obteve um aumento de consumo de 20% usando biodiesel de polanga. São destacados como motivos de aumento do BSFC: o poder calorífico inferior abaixo de 42,25 MJ/kg, uma densidade acima de 829,9 kg.m⁻³ e viscosidade acima de 2,59 cSt.

3.2.3. Eficiência Térmica (BTE)

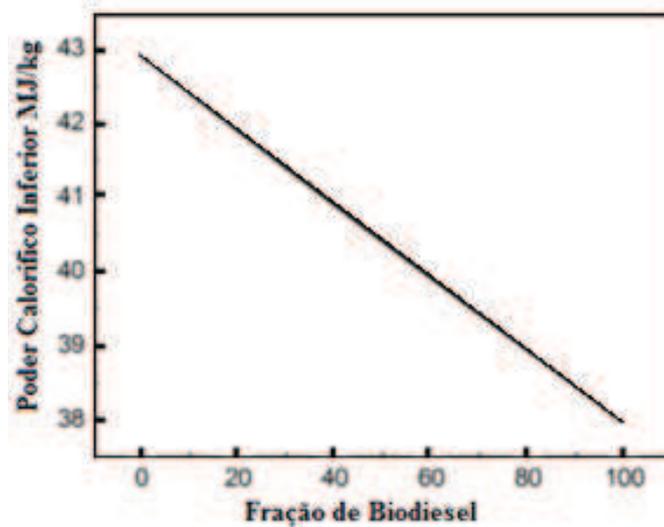
A BTE (*brake thermal efficiency*) é um critério usado para analisar a eficiência do motor, sendo esta definida em função da potência de frenagem dividida pela potência térmica do combustível. Buyukkaya (2010) observou que a eficiência térmica para o biodiesel de colza aumentou 0,47% para a mistura B5 e 0,95% para a mistura B20. Shao *et al.* (2009) utilizaram biodiesel de polanga B100 e obtiveram um ganho de eficiência térmica de 0,1% com carga máxima, enquanto Ramadhas *et al.* (2005) afirmaram que, para baixas concentrações de biodiesel, houve um aumento da BTE em 3%. Labeckas e Slavinskas (2006) observaram um aumento da eficiência com misturas até B10 e uma redução em misturas a partir de B20. Misra e Murthy (2011) afirmaram que o aumento da eficiência térmica foi ocasionado pela influência da quantidade de oxigênio contido na mistura B30, assim como do aumento da viscosidade.

3.2.4. Poder Calorífico Inferior

“O poder calorífico determina a quantidade de energia que está disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, mediante uma reação química. Quanto maior o poder calorífico maior é a energia do combustível.” (ZUNIGA *et al.*, 2011). O poder calorífico de um combustível está relacionado intimamente com a razão C/H e O/C, pois quanto maior a proporção de oxigênio, menor será o poder calorífico do combustível. Tal diminuição pode ser atribuída à menor energia contida nas ligações C-O, quando comparadas com as ligações C-C (AL-KASSIR *et al.*, 2010).

O poder calorífico dos biodieseis de mamona é menor que o do diesel. Tesfa, Mishra e Ball (2013) demonstraram empiricamente que a adição de biodiesel no diesel diminui o poder calorífico inferior. A Figura 10 mostra a perda de poder calorífico com a adição de biodiesel à mistura.

Figura 10 Adaptada PCI x Fração de biodiesel/diesel.



Fonte: TESFA, MISHRA E BALL, 2013

Na Tabela 2 tem-se a fórmula empírica dos combustíveis BM 10, BM 20 e diesel usados como também seu valor do PCI.

Tabela 2 PCI e fórmula empírica das misturas de combustível.

Propriedades	BM10	BM20	BM100	Diesel
PCI (MJ/kg)	41,76	41,27	37,33	42,25
Fórmula empírica	$C_{12,39}H_{23,84}O_{0,188}$	$C_{12,82}H_{24,75}O_{0,391}$	$C_{17,96}H_{35,82}O_{2,86}$	$C_{12}H_{23}$

Fonte: NPL

3.2.4. Ponto de ignição

Ponto de ignição é a temperatura mínima onde o combustível irá inflamar sobre a aplicação da fonte ignitora, variando inversamente com a volatilidade do combustível. O ponto de ignição do biodiesel de mamona é de 200° C, já para o Diesel é de 47° C, o que o faz ser melhor ignitor (SCREENIVAS *et al.*, 2011).

3.3 Mecanismos de Formação das Emissões de CO, MP e NO_x

3.3.1. Mecanismo de Formação de CO

No momento, a cinética detalhada da formação de CO não é plenamente compreendida. Na maioria dos estudos, a oxidação a altas temperaturas do radical metil é considerada a reação intermediária principal (KURO, 2005).



Foi proposto que monóxido de carbono é formado principalmente pelas reações:



3.3.2. Mecanismo de Formação de MP

O poluente chamado material particulado inclui poeira, terra, fuligem, fumaça e gotículas de líquidos emitidos no ar por fontes como fábricas, usinas de energia, carros, atividade de construção, incêndios e poeira carregada naturalmente pelo vento. Partículas formadas na atmosfera por condensação ou transformação de gases emitidos como o SO₂ também são consideradas material particulado. A natureza do material particulado pode ser descrita pelas seguintes especificações:

- Material particulado varia em tamanho, por volta de meio milímetro até dimensões moleculares;
- O material particulado compõe as formas visíveis e óbvias de poluição atmosférica;
- Aerossóis são partículas sólidas ou líquidas de diâmetro inferior a 100 µm;
- Partículas poluentes na faixa entre 0,001 e 10 µm podem ser normalmente encontradas em suspensão no ar próximo a fontes tais como: a atmosfera urbana, instalações industriais, rodovias e usinas de energia.

3.3.2.1 Particulados gerados de combustível fóssil

Os particulados produzidos pela combustão de combustíveis sólidos ou líquidos na fase gasosa são chamados de fuligem. Porém as que se formam a partir da pirólise de hidrocarbonetos líquidos são chamadas de coques ou cenosferas (GLASSMAN e YETTER,

2007). Os particulados de fuligem são geralmente esféricos e pequenos, além de possuírem a tendência de se aglomerar. Sob certas condições as partículas muito pequenas que se formam são oxidadas e não criam uma nuvem de partículas, pois a formação de fuligem está relacionada com o tipo de chama produzida e tipo de escape dos motores diesel. O particulado pode variar em tamanho de 0,005 a 0,2 μm , mas a maior parte se encontra na faixa entre 0,001 e 0,005 μm (KUO, 2005). Tipicamente, eles consistem de grandes quantidades de cristais lamelares que costumam ter entre 5 e 10 camadas contendo por volta de 100 átomos de carbono cada (KUO, 2005).

3.3.3. Mecanismo de Formação do NOx

O primeiro trabalho de grande relevância sobre a cinética do NOx foi feito por Zel'dovich em 1946 abordando o processo térmico de formação do NO, e também conhecido como mecanismo de Zel'dovich. Em 1979, Fenimore propôs o mecanismo imediato do NO (*prompt NO mechanism*) para explicar o excesso de NO produzido pelo mecanismo térmico em chamas de hidrocarbonetos. Estudos mais recentes identificaram diferentes rotas para a formação de NO e outros óxidos de nitrogênio sendo:

1. Rota térmica, mecanismo de Zel'dovich.
2. Rota imediata, mecanismo de Fenimore
3. Rota Fuel-bound (FN) do nitrogênio
4. Rota NO₂

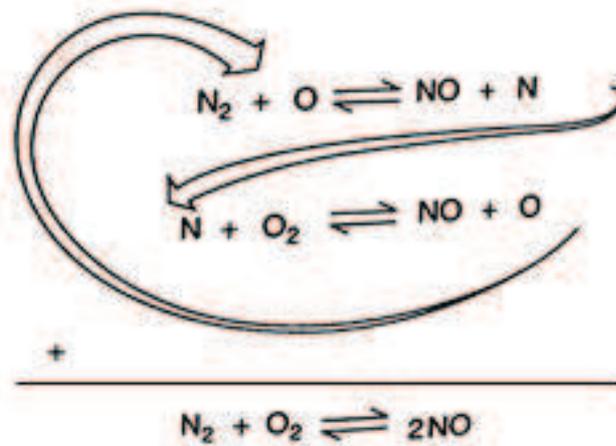
3.3.3.1 Mecanismo de Zel'dovich

Na combustão de combustíveis puros (com ausência de nitrogênio na sua composição) com ar (contém nitrogênio atmosférico) o NO é formado principalmente pelo mecanismo de Zel'dovich. Esse mecanismo consiste de três reações principais (KUO, 2005):



O mecanismo de formação em cadeia natural pode ser observado na figura 8. A reação (N6) possui uma energia de ativação muito alta fazendo com que a reação atinja velocidades relevantes apenas para altas temperaturas. Geralmente, considera-se o NO sendo formado nos gases depois da combustão. Na Figura 11 temos uma ilustração do processo de formação em cadeia do NO.

Figura 11 Mecanismos de Formação em Cadeia do NO.



Fonte: Kuo, 2005.

No geral, esse mecanismo é ligado com a química de combustão do combustível através do O_2 , O e espécies de OH . Sabendo que a taxa de formação do NO é normalmente lenta, comparada com as reações de oxidação do combustível, assumiu-se que as reações de formação de NO podem ser desligadas do processo de oxidação do combustível. Os valores previstos para a concentração de NO não são suficientemente bons se considerarmos a equação N9 em equilíbrio, porque a reação N9 é tão lenta que o equilíbrio é alcançado somente em períodos de tempo bem mais longos que o tempo de residência em altos intervalos de temperatura. Observou-se que a taxa de formação do NO depende da concentração de N_2 e O .

A concentração de N_2 pode ser medida ou estimada se consideramos como um processo quase estático e equilíbrio nos gases queimados. Para processos suficientemente longos considera-se N_2 , O_2 , O , e OH em equilíbrio. Porém, em processos rápidos, Warnatz *et al.*, (1999) recomendaram assumir o processo como parcialmente em equilíbrio, bem como afirmaram que para átomos de O resulta-se em uma estimativa de concentração mais precisa, confirmada empiricamente.

3.3.3.2 Mecanismo de Fenimore

Fenimore descobriu que NO era produzido na zona da chama ou nas chamas pré-misturadas laminares (*laminar premixed flames*), muito antes de ter tempo para se formar o NO pelo mecanismo de Zel'dovich, pois a taxa de produção de NO era maior do que a prevista (KUO, 2005). O NO imediato (prompt) na presença de hidrocarbonetos em chamas, é

formado principalmente pela sequência de reação rápidas dos radicais derivados de hidrocarbonetos (CH, CH₂, C₂, C₂H, C) e a molécula de nitrogênio. O resultado das reações dos hidrocarbonetos com nitrogênio propicia a formação de aminas ou ácido cianídrico (HCN) que posteriormente reagem formando NO. As reações principais são:



A equação N12 é a primeira etapa e o passo que limita a taxa de formação na sequência, sua energia de ativação, é bem inferior a do mecanismo térmico, entre 75 e 92 kJ/mol.

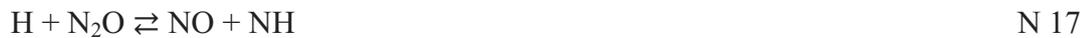
A reação N13 e N14 são endotérmicas e possuem uma energia de ativação bem elevadas, 356 e 330,5 kJ/mol, respectivamente, tornando-as pouco significativas para a formação imediata do NO. Experimentos mostraram que a reação N15 tem menor relevância para a formação de NO, mas não insignificante. Sabendo que ela é altamente endotérmica, sua importância em relação à reação N12 aumenta junto com a temperatura.

No geral, a formação NO imediato envolve três distintas questões da cinética:

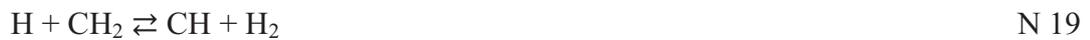
1. A concentração de CH e como ele é estabelecido;
2. A taxa de fixação da molécula de nitrogênio;
3. A taxa de interconversão entre os fragmentos de nitrogênio fixados.

Miller e Bowman (1989) descobriram que a reação (N12) é um limitador na produção de NO, HCN e TFN (*Total fixed nitrogen*, TFN = NO + HCN + NH₃) em diversas condições testadas. A reação citada possui coeficientes sensíveis para misturas ricas. Em misturas pobres, com $\phi < 0,8$, a formação do NO é totalmente relevante na reação. O mecanismo de Zel'dovich permanece dominante na faixa de ϕ entre 0,8 e 1,0.

A reação à baixa temperatura com $\phi < 0,8$ propiciam fortemente a formação de NO (KUO, 2005):



O CH é formado da reação de metileno (CH_2) com H e OH, sendo considerado como um intermediário na fase de frente da chama e levemente depende do combustível. As reações são dadas abaixo por N 17 e N 18 (KUO, 2005).



O CH_2 pode ser formado do radical metilo (CH_3) ou do acetileno, para $\phi < 1,5$. O CH_3 é a fonte dominante, entretanto, não foi usado nos testes do motor $\phi > 1$, sendo desconsiderado do estudo os fatores de combinação e conversão do HCN e outras espécies químicas para NO com $\phi > 1,2$.

3.3.3.3 Produção de NO do *Fuel-Bound* do nitrogênio

Algumas pesquisas mostram que as condições onde o combustível se localiza (temperatura e condições de reações estequiométricas) influenciam na conversão das ligações de nitrogênio no combustível em NO, também como o nível inicial dos compostos nitrogenados na mistura combustível-ar.

Os gases cianídrico (HCN) e amônia (NH_3) são derivados da reação do combustível na fase gasosa com nitrogênio pela rápida conversão dos compostos nitrogenados do combustível. A oxidação do HCN se mostrou um produto principal quando o combustível é ligado em um anel aromático, NH_2 quando o nitrogênio do combustível se encontra em forma de amina. Portanto, o mecanismo de produção de NO é essencialmente o mecanismo de oxidação do HCN e NH_3 (KUO, 2005).

3.3.3.4 Mecanismo de NO_2

Observa-se que NO_2 pode ter uma concentração significativa em certas condições de combustão, especialmente próximos à zona da chama. Cálculos de cinética têm

indicado que a formação e destruição de NO_2 nas chamas podem ocorrer de acordo com seguinte sequência, (KURO, 2005):

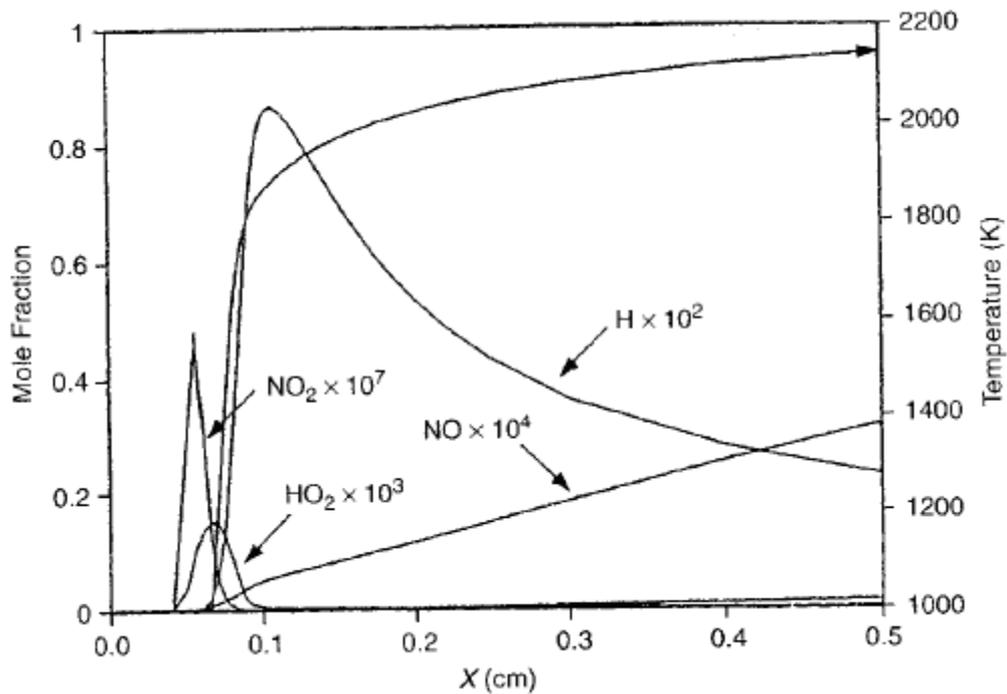


Nas regiões de baixa temperatura da chama, significantes concentrações de HO_2 podem reagir com NO formado nas regiões de alta temperatura. As reações de remoção do NO_2 são rápidas, e na presença de altas concentrações de radicais, NO_2 se converterá de volta rapidamente para NO . A reação mais importante para a formação do NO_2 é a N21. Sabendo que a taxa dessa reação depende da concentração de HO_2 , formação de NO_2 é também sensível às reações de formação e remoção do HO_2 . A seguinte reação é a mais importante para a formação de HO_2 em regiões de baixas temperaturas da chama. [...]. (KURO, 2005, p. 268, tradução nossa).



A produção de HO_2 é fortemente ligada aos átomos de H , sendo o H um delimitador para sua geração, pois os átomos de H necessários nessa reação são transportados das regiões de alta temperatura por difusão de moléculas. Por outro lado, a formação de NO_2 é sensível à reação com $\phi = 1,2$. Esse fenômeno pode ser observado na Figura 12: Próximo da zona de chama que tem-se a estrutura da chama com grande concentração de óxido nítrico, sendo está chama com concentração de 10% de metano em ar e em pressão atmosférica, além disso, também é mostrando os perfis de H , NO e HO_2 . O principal passo na remoção do NO_2 é a reação N22 enquanto a reação N23 não é tão relevante.

Figura 12 Concentração molar de óxidos nítricos próximos à zona de chama em concentração de 10%.



Fonte: Kuo, 2005.

3.4 Efeitos das Emissões para biodieseis de 2^o geração

3.4.1. Índice de iodo versus adiantamento de injeção

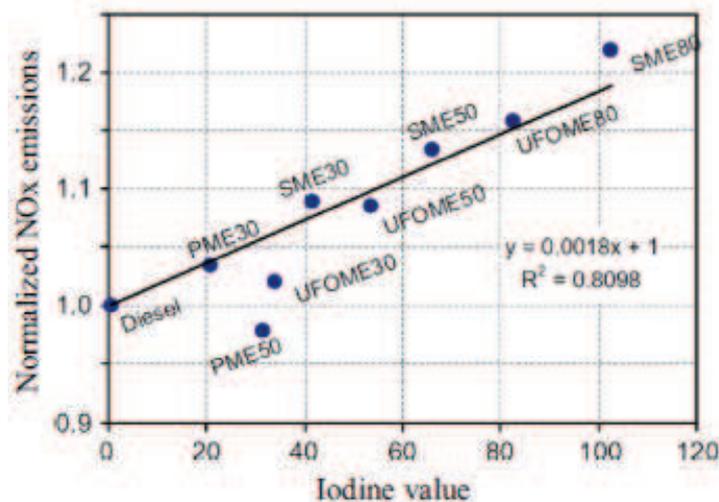
O índice de iodo indica a concentração de ácidos graxos insaturados presentes no óleo, sendo medidos pela quantidade de iodo, em gramas, absorvido por 100 gramas de óleo. Esta medida reflete a estabilidade química do biodiesel contra a oxidação. Seu valor para o biodiesel de mamona é de 90; para o biodiesel de soja é aproximadamente 95,97 (AMORIM *et al.*, 2012). Costuma-se associar um adiantamento da injeção ao aumento do índice de iodo, pois ele também é um indicativo do módulo de compressibilidade do combustível, ou seja, um combustível com alto índice de iodo possui, além de insaturações, um maior valor de módulo de compressibilidade e, portanto, maior velocidade do som e facilidade para a transmissão dos pulsos mecânicos que ocasionam a abertura dos bicos injetores. Um avanço no ângulo de início da injeção de até 1° é reportado em motores com linha de alta pressão no sistema de injeção (PLN), devido ao aumento no módulo de compressão para o biodiesel de soja, por exemplo. O módulo de volume é proporcional à densidade e se correlaciona positivamente

com a massa específica do ácido graxo. Assim, o biodiesel com maior quantidade de insaturações no ácido graxo ocasionará um maior avanço da injeção (LANJEKAR e DESHMUKH, 2016).

3.4.2. *NOx versus Índice de iodo*

O aumento na emissão de NOx costuma estar relacionado com o avanço de injeção, com a combustão pré-misturada, com a disponibilidade de oxigênio e com a temperatura de chama. O avanço de injeção está ligado diretamente ao módulo de volume e velocidade do som, que, por sua vez, dependem do grau de insaturação e comprimento da cadeia do ácido graxo, estando o índice de iodo também ligado à combustão pré-misturada, pois depende da temperatura de chama da combustão. Além disso, estes fatores são dependentes das características químicas do combustível, como densidade e viscosidade, que, por sua vez, estão diretamente correlacionados com o índice de Iodo (LANJEKAR e DESHMUKH, 2016). Na Figura 13 apresenta-se resultados obtidos por He (2016) acerca do comportamento linear das emissões de NOx com relação ao índice de iodo, usando-se diesel e biodieseis de soja, óleo de frituras e palma.

Figura 13 Normalização das emissões de NOx pelo índice de iodo.



Fonte: He, 2016*

* Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.093>.> Acesso em março de 2016

3.4.3. O efeito da emissão de NOx mesmo em motores CRDI

Segundo Prabhakar e Boehman (2012), a novidade dos motores CRDI (*Common-rail Direct Injection*), em relação ao TDI (*Turbocharged Direct Injection*), foi definir a pressão de injeção e controlar as características do *spray* de combustível no processo de combustão, proporcionando uma melhor combinação do combustível com o ar e, conseqüentemente, uma menor perda de combustível. As emissões de NOx aumentaram com o uso de biodiesel tanto nos motores CRDI quanto nos motores TDI, mas com um efeito menos acentuado naqueles.

Chou *et al.*, (2014) utilizaram um motor CRDI e observaram que o biodiesel acarreta um atraso de ignição menor em relação ao diesel, devido ao maior número de cetano. Para contornar o problema, estes autores usaram a estratégia de retardo de injeção para melhorar a potência entregue pelo motor e, com isso, reduziram as emissões de NOx.

Islam *et al.*, (2015) apontaram resultados de aumento nas emissões de NOx em 5% para baixa carga e 10% para alta carga na mistura B20, além de reafirmar que o aumento de porcentagem de biodiesel no diesel aumenta as emissões de NOx, por causa do aumento da temperatura de chama adiabática e da taxa de combustão pré-misturada.

3.4.4. O efeito da viscosidade nas emissões de NOx

A viscosidade cinemática influencia a lubricidade e a atomização do combustível injetado na câmara de combustão. Baixos valores de lubricidade podem causar um mau funcionamento da bomba de injeção, ocasionando desgaste, enquanto valores altos geram gotículas maiores, o que favorece a combustão incompleta e conseqüentemente o aumento da quantidade de fumaça no gás de escape. De acordo com Palash *et al.* 2013, a queima tardia do combustível durante a fase de combustão controlada pela mistura gera um aumento na temperatura dos gases de escape por conta do peso molecular mais elevado do combustível; conseqüentemente, tem-se um aumento na pressão no cilindro, assim como um avanço no tempo de ignição e na alta quantidade de combustível injetado. Desse modo, a maior viscosidade do biodiesel leva a um aumento nas emissões de NOx.

3.4.5. O efeito do oxigênio na molécula do combustível e o material particulado

Segundo He (2016), a emissão de material particulado (MP) está ligada diretamente à estrutura do éster metílico do biodiesel. As características físico-químicas, como viscosidade, tensão superficial, insaturação e o tamanho da cadeia, que influenciam a atomização e a qualidade da ignição, são fatores que têm efeito nas emissões de MP.

Estudos sobre redução das emissões do MP foram realizados por Giakoumis (2012), com o uso de misturas de biodiesel e diesel usando uma bancada de testes, sendo observado que, ao aumentar a porcentagem de biodiesel, há uma redução nas emissões de MP, HC e CO.

Segundo Xue, Grift e Hansen (2011), muitos autores atribuem a redução das emissões de MP ao maior teor de oxigênio no biodiesel, o que provoca uma combustão mais completa e ainda promove uma maior oxidação da fuligem. Ainda em relação à oxidação do material particulado, observou-se que o prolongamento do tempo deste em um ambiente com alta temperatura ocasiona a sua oxidação na presença do oxigênio.

Segundo Suh e Lee (2016), a redução da formação de fuligem na câmara de combustão diminui a quantidade de calor perdido pela ausência do processo de oxidação de tal material particulado, ocasionando um aumento na temperatura de combustão.

3.4.6. Emissões de Monóxido de carbono CO e Hidrocarbonetos não queimados HC.

Segundo Walsh (2011), a emissão de monóxido de carbono gera sérios problemas a saúde dos seres humanos, pois o gás CO tem maior afinidade com a hemoglobina do que o gás oxigênio, podendo causar a morte ou morbidez por asfixia. O monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro e insípido que tem densidade de 1,25g/L em pressão e temperatura ambientes. “O CO é emitido principalmente por carros de passageiros e fontes relacionadas ao tráfego (~22%)” (KUO, 2005).

A emissão de CO é principalmente um produto da combustão incompleta do conteúdo de carbono no combustível em regiões de mistura rica. Catalizadores de oxidação são tradicionalmente utilizados de forma efetiva para reduzir emissões de HC e CO. Esses dispositivos consistem de substratos porosos cobertos de catalizadores que permitem a passagem de gases de exaustão e beneficiam a oxidação de CO em CO₂ e HC em H₂O. Os catalisadores utilizados são metais preciosos como platina e paladium [...]. (MWANGI *et al.*, 2015, p. 228).

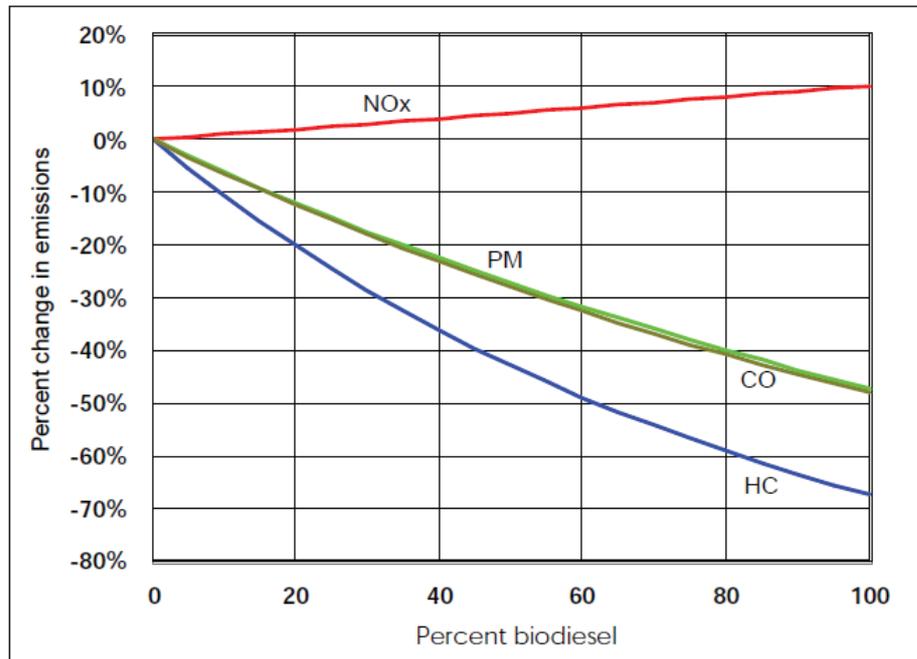
Os hidrocarbonetos não queimados se formam no motor devido à combustão incompleta do combustível e também por causa da interação dos componentes hidrogênio e carbono quando estão na fase gasosa/liquida (AGARWAL *et al.*, 2008).

3.4.6.1 Influência das Misturas de Biodiesel nas Emissões de CO e HC no Motor.

Segundo Wang *et al.* (2012), observou-se uma redução nas emissões de HC e CO, sendo que para o CO foi verificado um abatimento de 31% tendo-se utilizado misturas de biodiesel de colza ao diesel. As emissões de CO diminuíram com o aumento da velocidade do motor utilizando-se biodiesel de colza para baixas velocidades, as emissões de CO do B5, B20, são 12%, 25%, menores que as do diesel, respectivamente (ROSKILLY *et al.*, 2008). As maiores emissões de CO foram obtidas com rotação de 1000 rpm para o Diesel. Em mesma rotação para as demais misturas obteve-se uma redução da emissão de CO (RAHEMAN e PHADATARE, 2004).

Foi observado por Hwang *et al.* (2013), uma redução de 61% na emissão de HC. Tal redução foi atribuída o maior teor de oxigênio, sendo ela inferior à razão ar/combustível assim como o menor teor de hidrogênio e carbono no combustível. Para a emissão de CO, também foi atribuído o maior teor de oxigênio do biodiesel e uma melhor penetração do spray de combustível devido à alta viscosidade. As emissões de HC não queimados foram desprezíveis para todos os combustíveis. As emissões de HC para as misturas B20, B70 e B100 foram menores que para o diesel mineral, tal comportamento pode ser explicado pela elevação da temperatura do gás de escape e o maior número de cetano do combustível. As temperaturas mais altas dos gases queimados preveniu a condensação dos hidrocarbonetos mais pesados na linha de coleta, sugerindo condições adequadas para análise de emissões de HC. (MONYEM A, VAN GERPEN e CANAKCI, 2001). A figura 14 mostra o benefício da adição gradativa de biodiesel ao diesel e o comportamento das emissões de CO, HC, MP e NOx em um motor ciclo diesel.

Figura 14 Margem de efeito das emissões pelo percentual de biodiesel.



Fonte: (EPA, 2002)

3.4.6.2 Efeito das emissões de CO e HC no tempo de injeção padrão do motor.

As emissões de CO de *poon oil* foram 33% mais elevadas que as do diesel em plena carga, podendo ser atribuído à qualidade do jato de combustível que, por sua vez, tal resultado depende da viscosidade do combustível (DEVAN e MAHALAKSHMI, 2009). O aumento da fração de óleo de turpentina na mistura reduziu as emissões de CO, devido ao combustível ter elevado seu conteúdo de oxigênio com a adição do óleo de turpentina, o que proporcionou uma combustão completa (ANAND, SARAVANAN e SRINIVASAN, 2010). As misturas B50, B75 e B100 mostraram uma redução para as emissões de CO, tendo isso como possível causa o maior conteúdo de oxigênio disponível para a combustão (AYDIN e BAYINDIR, 2010). Alta viscosidade e gravidade específica causam aumento das emissões de CO assim como uma combustão deficiente para concentrações acima de 60% com misturas do biodiesel de *pongamia pinnata* (SURESHKUMAR, VELRAJ e GANESAN, 2008). Em suma, concentrações maiores de oxigênio na mistura combustível favorecem diminuição das emissões de CO.

As emissões de HC para todos os biodieseis foram menores e aumentaram a temperatura dos gases [44]. As emissões de HC para as misturas de *palm oil* e *coconut oil* em

5%, separadamente, diminuíram em 23% e 17%, respectivamente, comparados ao diesel com o tempo de injeção padrão, este alcançado devido ao alto grau de saturação de suas cadeias moleculares (KALAM *et al.*, 2011). As emissões de HC reduziram com o uso do biodiesel de karanja, sendo menores que as do diesel, em cargas baixas, e maiores, em carga alta. Isso pode ter ocorrido pela falta de oxigênio disponível quando grandes quantidades de combustível foram injetadas em plena carga (AGARWAL e RAJAMANO HARAN, 2009).

3.4.6.3 *Efeito das emissões de CO e HC com o avanço no tempo de injeção do motor.*

As emissões de CO reduziram em 15,55% com o uso do adiantamento do ponto de injeção, enquanto seu atraso as aumentou em 59,1% (SAYIN, USLU e CANAKCI, 2008). Para injeção atrasada temos o resultado oposto do adiantamento do ponto de injeção. Em suma, com o retardo da injeção, as emissões de CO são menores se comparando com o tempo de injeção padrão. Nas mesmas condições de teste, um avanço na injeção diminui as emissões de HC em 18,8%, enquanto um atraso as aumentou em 51,2% (SAYIN, USLU e CANAKCI, 2008). O avanço no tempo de injeção gerou uma redução de 20,12% na emissão de HC, e o retardo no tempo de ignição proporcionou um aumento de 19,23% em mesmas condições de operação (SAYIN *et al.*, 2009). A justificativa para esse comportamento em ocasiões de injeção adiantada é que as maiores temperaturas no cilindro causam um início mais rápido da combustão e conseqüentemente aumentam a velocidade de reação entre as moléculas de carbono e oxigênio na câmara de combustão (SAYIN, USLU e CANAKCI, 2008). O retardo no tempo de injeção resultou numa combustão incompleta e numa queima tardia, gerando assim um aumento nas emissões de CO e HC (GANAPATHY, GAKKHAR e MURUGESAN, 2011).

3.4.7. *Limitações da literatura.*

Não há pesquisas na literatura referentes a emissões de MP, que tragam dados, tabelas ou gráficos para misturas do biodiesel de mamona ao diesel, fator que torna propício o estudo desse tópico para a pesquisa, dada a necessidade do uso de biocombustíveis em misturas com o diesel.

Valente *et al.* (2010) perceberam que o consumo específico diminuiu com o aumento da carga no motor; já com a adição de biodiesel no diesel, observou-se uma elevação do consumo específico, sendo afirmado que o consumo específico do biodiesel de mamona e de soja apresentaram um comportamento similar em misturas até B2.

Bapjay e Das (2014) também afirmaram que os biodieseis de jatropha e karanja apresentaram o mesmo comportamento do biodiesel de mamona em mesmas concentrações em volume com o diesel, apresentando alto consumo em misturas acima de B80.

Bapjay e Das (2014) fizeram testes para os biodieseis de jatropha, mamona e karanja, derivados de éster metílicos e etílicos em porcentagem de eficiência térmica. Notou-se que, com o aumento da carga, os biodieseis e o diesel aumentaram a eficiência térmica. Verificou-se uma leve diminuição no consumo específico, para a baixa e alta carga, com o B20 metílico em relação ao diesel e o biodiesel de base etílica da mamona.

Panwar *et al.* (2010) afirmaram em seus estudos que a mistura B10 do biodiesel de mamona apresentou maior eficiência térmica em alta e média carga. Já em baixa carga, os autores observaram que o biodiesel de mamona apresentou menor eficiência térmica em relação ao diesel.

Panwar *et al.* (2010) notaram que as emissões de NOx diminuem com o aumento da carga. Esse efeito está também relacionado com o aumento ou a redução de temperatura dos gases ocasionada pelo aumento da proporção de biodiesel no diesel. A emissão do NOx produzido na queima dos biocombustíveis de origem vegetal acontece porque estes possuem uma pequena quantidade de nitrogênio em sua composição. As emissões de NOx foram menores para o B10 de mamona em alta carga e maiores para o B05 e o B20.

Para Bapjay e Das (2014), a redução da emissão de NOx foi atribuída à quantidade de combustível que passa na câmara de combustão em alta carga, o que faz a mistura passar menos tempo na câmara de combustão e, conseqüentemente, tendo menos tempo para elevar sua temperatura. O NOx depende da temperatura de combustão, da quantidade de oxigênio disponível no momento da reação da queima de combustível com o nitrogênio, da taxa de compressão e da razão ar/combustível.

3.5 Características do éster metílico de mamona.

3.5.1. Características físico-químicas do biodiesel metílico de mamona e consequências das propriedades singulares do éster metílico de mamona

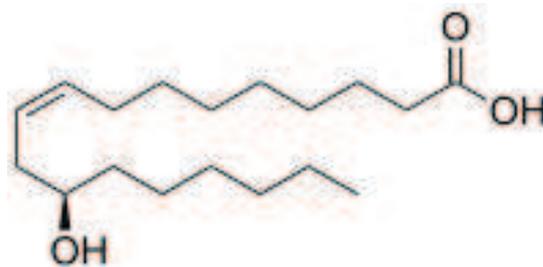
A Tabela 3 contém dados da caracterização dos ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel metílico de mamona, sendo este de fabricação do próprio laboratório, analisado pelo Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL). Nota-se que o éster de óleo de mamona possui em sua composição 86,51% de ácido ricinoleico, 6,9% de ácido linoleico, 4,9% de

ácido oleico e 1,69% de ácidos graxos saturados de palmitato. A fórmula molecular do ácido ricinoleico, o principal constituinte do óleo de mamona, é $C_{18}H_{34}O_3$ e sua nomenclatura na IUPAC é (R,Z) Hydroxyoctadec-9-enoicacid de massa molar 298.461 g/mol.

A Figura 15 ilustra a representação molecular do ácido ricinoleico e a Tabela 3 os ésteres de ácidos graxos presentes no Biodiesel Metílico de Mamona. O ácido ricinoleico possui 18 átomos de carbono, sendo três deles altamente reativos. Há um grupo carbonila no 1º carbono, uma dupla ligação ou insaturação no 9º carbono, e um grupo hidroxila no 12º carbono. O ácido ricinoleico é considerado de cadeia longa, assim como o diesel, o que faz dele um combustível de alto poder energético quando comparado a outros combustíveis de cadeia curta, como gás natural e gasolina. No entanto, o ácido graxo ricinoleico possui insaturações e um oxigênio a mais na cadeia, características que irão influenciar negativamente no poder calorífico e na combustão. Como consequência, a potência gerada no motor será menor e o consumo específico da mistura biodiesel/diesel será maior.

Segundo Sánchez *et al.*, 2015, o elevado teor de ácido ricinoleico que possui o grupo hidroxila é a razão pela qual o óleo de mamona tem elevada viscosidade e densidade. O óleo de rícino é também caracterizado pela alta estabilidade, altamente higroscópico, baixo número de iodo e alta solubilidade em álcool, o que ajuda a fazer a reação de transesterificação em baixas temperaturas.

Figura 15 Representação molecular do ácido ricinoleico.



Fonte: Página do Wikipédia ácido ricinoleico

Tabela 3 Ésteres de Ácidos Graxos Presentes no Biodiesel Metílico de Mamona.

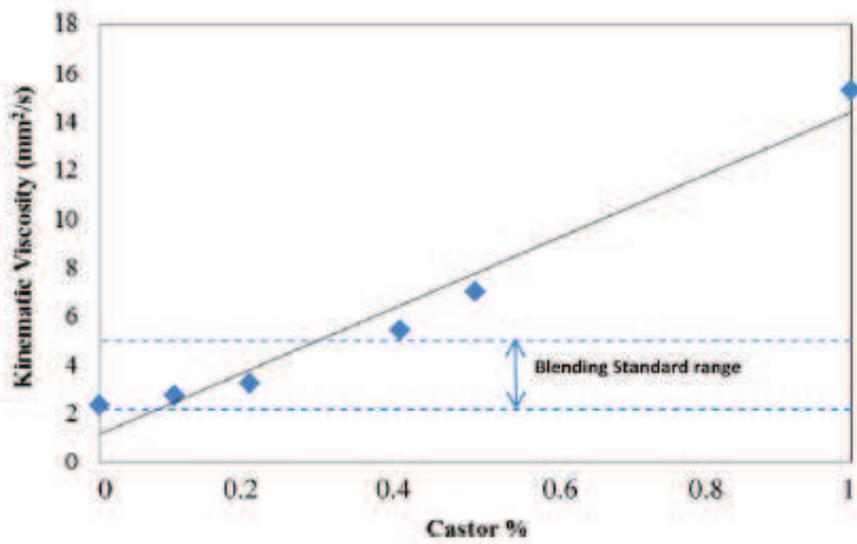
Nº de Carbonos*	Ésteres de ácidos graxos	Fórmula molecular**	percentual (%)
C16:0	palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	1,69
C18:3	linolenato de metila	$C_{19}H_{32}O_2$	0,00
C18:2	linoleato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$	6,90
C18:1	oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	4,90
C18:1-OH	ricinoleato de metila	$C_{19}H_{36}O_3$	86,51
C18:0	estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	0,00
C20:0	eicosanoato de metila	$C_{21}H_{40}O_2$	0,00
C24:1	nervonato de metila	$C_{25}H_{48}O_2$	0,00
C24:0	lignocerato de metila	$C_{25}H_{50}O_2$	0,00

Fonte: Autor

3.4.2. Viscosidade e densidade do biodiesel de mamona

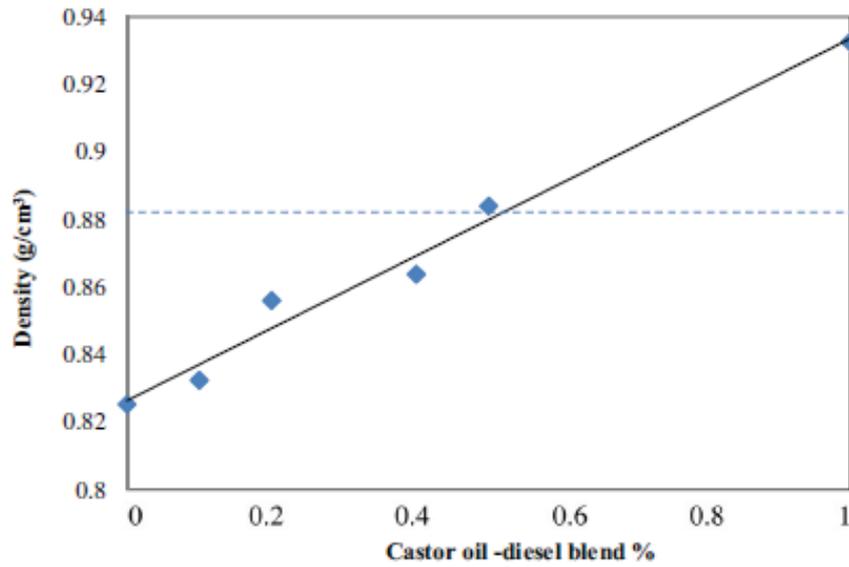
O grupo hidroxila é responsável por elevar as propriedades coligativas: viscosidade e densidade. Tais propriedades podem levar a uma combustão incompleta e formar depósitos no bico injetor (DASARI, BORUGADDA E GOUD, 2016). A densidade afeta a massa de combustível injetada no motor e, conseqüentemente, a razão ar/combustível. Isso ocorre devido às bombas injetoras dosarem o combustível em volume, e não em massa. Além disso, sabendo-se que o biodiesel de mamona possui uma maior quantidade de massa na câmara de combustão do que o diesel convencional, isso afetará a razão ar/combustível, favorecendo a formação de fuligem e prejudicando a potência entregue pelo motor (ALPTEKIN E CANAKCI, 2008). A viscosidade influencia a lubrificação do injetor e na atomização do combustível, de modo que o combustível com alta viscosidade tende a formar gotículas maiores, podendo gerar uma combustão incompleta e um aumento de fumaça no escape. A Figura 16 representa o efeito da viscosidade *versus* o percentual de biodiesel de mamona. Já a Figura 17 representa o efeito da densidade *versus* o percentual de biodiesel mamona.

Figura 16 Efeito da viscosidade pelo percentual de Biodiesel de Mamona.



Fonte: (Amin, 2016)

Figura 17 Efeito da Densidade pelo percentual de Biodiesel



Fonte: (Amin, 2016)

A Tabela 4 apresenta as propriedades dos combustíveis no que se refere à viscosidade e massa específica para as misturas em 100% de diesel, de biodiesel de soja e de mamona.

Tabela 4 Propriedades dos combustíveis.

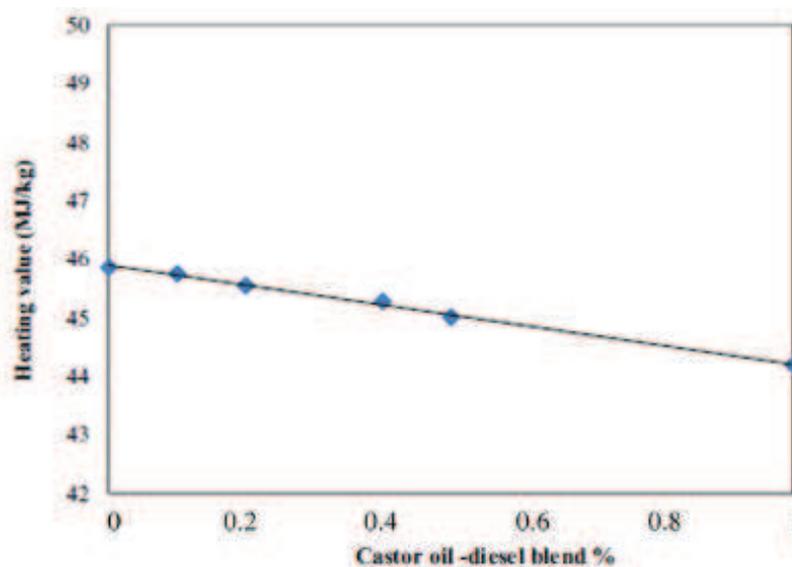
Propriedade	BS100	BM100	DIESEL
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	4,16	14,5	2,5271
Massa específica (kg.m ⁻³)	882,90	924,40	829,9

Fonte: NPL

3.4.3. Baixo poder calorífico LHV do biodiesel de mamona

Segundo Xue, Grift e Hansen (2011), o poder calorífico dos combustíveis é uma medida importante por mostrar a quantidade de energia liberada disponível para realizar trabalho. O baixo poder calorífico do biodiesel é atribuído à maior quantidade de oxigênio presente no combustível, que afeta diretamente o PCI, reduzindo o seu valor e, conseqüentemente, a potência entregue pelo motor. O valor do PCI calculado pelo laboratório para o Diesel foi 42,25 MJ.kg⁻¹, para a mistura BM 100 foi 37,34 MJ.kg⁻¹, e para o BS100 foi de 40,48 MJ.kg⁻¹. O biodiesel de mamona possui três oxigênios na cadeia, o que gera um PCI menor que o de soja, que possui apenas dois. Devido ao PCI menor do biodiesel, as misturas com diesel também apresentam PCI menor que o do diesel mineral puro. A Figura 18 representa a redução do poder calorífico com a adição do biodiesel de mamona no diesel, tendo sido esse comportamento observado por Amin (2016) e Nguyen (2015).

Figura 18 Efeito do PCI com adição de Biodiesel no Diesel.



Fonte: (Amin, 2016)

3.4.4. Propriedades críticas e temperatura do ponto de ebulição normal

Os métodos de contribuição de grupos são utilizados extensivamente para calcular as propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos, tais como as propriedades críticas. Para Melo-Espinosa *et al.* (2014), a tensão superficial (TS) é uma das principais propriedades para a caracterização da qualidade do processo de atomização do combustível na sua utilização em um motor de ciclo diesel. Essa é uma propriedade que está ligada à estrutura molecular. O comprimento da cadeia dos hidrocarbonetos e o número de insaturações irá afetar a tensão superficial. O aumento da cadeia aumenta a tensão superficial (MELO-ESPINOSA *et al.*, 2014). Matoso (2013) afirma que para calcular a TS do biodiesel de mamona, foi utilizada a correlação desenvolvida por Brock e Bird para líquidos apolares como o biodiesel.

O valor obtido na Tabela 4 para a tensão superficial foi encontrado por Melo-Espinosa *et al.* (2014) sendo usado o modelo ANNs de predição que consistia em usar uma rede neural artificial e regressão linear múltipla como método matemático e uma base de dados das propriedades na literatura para extrapolação. A temperatura de ebulição normal (T_n), a temperatura de vapor, a temperatura crítica e o volume crítico do biodiesel estão relacionados também com a qualidade da ignição, pois influenciam na vaporização do combustível. Seguindo o método utilizado por Matoso (2013) foram obtidos os valores listados na Tabela 5.

Tabela 5 Propriedades críticas e temperatura do ponto de ebulição normal.

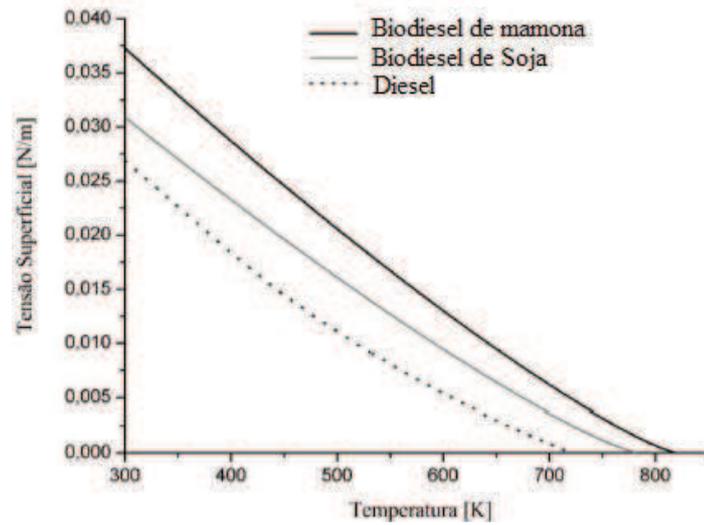
Propriedade	BM100
Tensão superficial (mN/m)	39,15
Temperatura do ponto de ebulição normal [K]	924,40
Temperatura crítica [K]	819,45

Fonte: (Matoso, 2013)

Empregando os valores das propriedades críticas achados pelos métodos de contribuição de grupos, Matoso (2013) apresentou gráficos para a tensão superficial e pressão de vapor para o diesel e os biodieseis de mamona e soja expostos nas Figuras 19 e 20,

respectivamente. Os valores usados para o diesel foram retirados do banco de dados do Kiva 3 VR2.

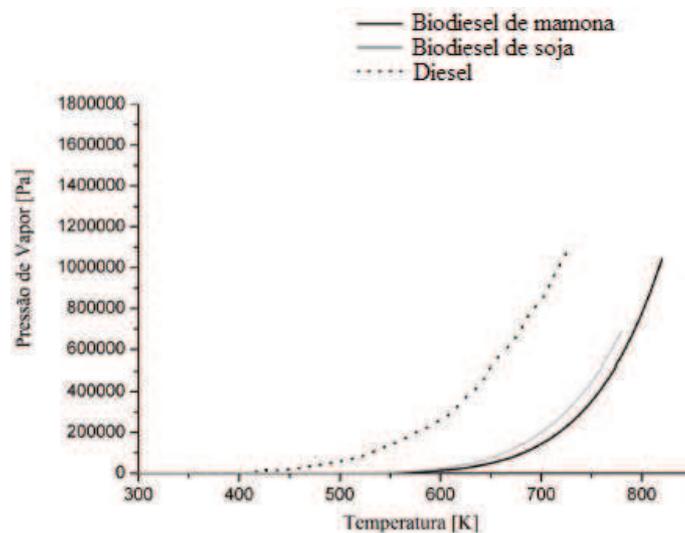
Figura 19 Adaptada Tensão Superficial x Temperatura.



Fonte: (Matoso, 2013)

Foi observado na Figura 19 e 20 que o Biodiesel de mamona possui uma maior tensão superficial e maior pressão de vapor, esses dados podem ser atribuídos a sua estrutura molecular, que conta com três oxigênios em sua cadeia, além das suas insaturações e uma cadeia longa evidenciando as propriedades citadas.

Figura 20 Pressão de Vapor x Temperatura.



Fonte: (Matoso, 2013)

3.5. Justificativa para estudo da mamona

3.5.1. Considerações para o consumo específico e eficiência térmica da mamona em comparação com a soja e o diesel

Como se observa na seção de consumo específico e eficiência térmica, muitos artigos científicos retratam operações com motores em relação ao tópicos e o uso de ésteres metílicos de diferentes origens, como a soja, o sebo, a girassol e a karanja. Os resultados obtidos indicam um aumento de consumo específico e estão associados às propriedades do combustível que é oxigenado, à redução do conteúdo energético e ao aumento da viscosidade. Tais modificações nas propriedades do combustível provocam aumento da eficiência térmica e do consumo de combustível e exigem que se chegue a um compromisso entre esses efeitos quando se utilizam misturas de diesel e biodiesel. Misturas B10 de soja e mamona em comparação ao diesel puro mostraram uma redução do consumo específico em até 2%, o que tornou viável o uso de biodiesel em motores (Monteiro *et al.*, 2013).

3.5.2 O maior teor de oxigênio pode contribuir para a redução das emissões de MP, CO e HC frente aos outros biodieseis.

Devido à ausência de estudos para comparar resultados do material particulado *versus* a influência do oxigênio no motor para o biodiesel de mamona, a discussão deve se basear nos dados obtidos experimentalmente. Foi observado que a emissão de material particulado sofreu aumento em comparação ao diesel puro e ao biodiesel de soja, diferentemente do esperado. Em posse do que foi tratado nos tópicos anteriores, podemos associar esse aumento de MP à alta viscosidade, à densidade, à tensão superficial, a uma atomização deficiente e ao avanço de ignição. A alta viscosidade ocasionou uma lubrificação ineficiente para a bomba de injeção, injetando massa de combustível em excesso. Como consequência disso, ocorreu uma combustão incompleta, o que produziu hidrocarbonetos não queimados. Segundo Suh e Lee (2016), uma adição de biodiesel ao diesel promove uma elevação na massa do combustível entre 11-15%, devido ao oxigênio do biodiesel, o que promove uma eficiente combustão e uma possível redução nas emissões de CO, HC e MP, além de reduzir outros poluentes derivados da combustão. A concentração das emissões de CO e HC diminuíram com o aumento da porcentagem da mistura como decorrência disso,

houve um aumento no conteúdo de oxigênio, sendo observado um deslocamento da distribuição das partículas de MP em direção às partículas de tamanho menor.

3.5.3 A alta viscosidade, tensão superficial e temperatura crítica da mamona impactam na penetração do spray além de ser suscetível à formação de NOx

Alguns estudos mostram que há elevação da emissão de NOx na queima de biodiesel em comparação com o diesel. Para o biodiesel de mamona, esse comportamento pode ser originado por causa da presença do grupo hidroxila e dos oxigênios na cadeia, pois estes contribuem para o aumento da viscosidade e da tensão superficial, além de prejudicarem o *spray* de combustível, por gerarem gotículas muito grandes, de difícil queima no motor. O oxigênio presente no biodiesel aumenta a temperatura de combustão e o excesso de hidrocarbonetos oxidados, o que provoca um aumento na emissão de NOx. O aumento da emissão está relacionado com o avanço de injeção e a temperatura de chama. O avanço na injeção impacta no módulo de pressão e na velocidade do som, pois estes são dependentes do grau de insaturação e do comprimento da cadeia do ácido graxo, haja vista que a combustão pré-misturada depende da temperatura de chama da combustão. Segundo Suh e Lee, (2016) além desses problemas inerentes à combustão do combustível existem dificuldades derivadas das propriedades do combustível, como falhas na bomba de combustível, entupimento de injetores e adesão de partes móveis. Uma solução para contornar esse problema técnico é a instalação de um sistema de injeção e um tanque de estocagem para melhorar o fluxo de combustível no motor.

3.5.4 Resultado da interação da emissão de NOx versus o índice de iodo em relação aos outros combustíveis

Muitos estudos comprovaram que os efeitos da emissão de NOx estão relacionados ao número de insaturações no biodiesel, sendo observado que as emissões de NOx diminuem quanto menor for o grau de insaturações da molécula (SZYBIST *et al.*, 2005). Além disso, como a insaturação da molécula influencia no avanço de ignição e na temperatura de chama, o que faz com que a formação de NOx no motor se alavanque. Podemos observar com os resultados que, quanto maior o índice de iodo, mais elevada a emissão de NOx. O biodiesel de mamona se destaca possuindo a maior emissão de NOx

frente ao diesel. As características físico-químicas do biodiesel de mamona e suas dissimilaridades de propriedades com relação aos outros biodieseis já seriam um bom motivo para estudar o seu comportamento no motor. Esta é a motivação do presente trabalho, que tem por objetivo determinar o impacto da adição do éster metílico de mamona ao óleo diesel mineral sobre o desempenho e as emissões de um motor diesel turbo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Combustíveis Avaliados

Utilizou-se o éster metílico do óleo de mamona como substituto parcial para o combustível diesel, em concentrações de até 20% em volume. O combustível de base empregado foi o diesel mineral com baixo teor de enxofre S-10. As propriedades químicas e físicas relevantes do combustível de teste foram mostradas no Capítulo 3.

4.2. Bancada Dinamométrica de testes

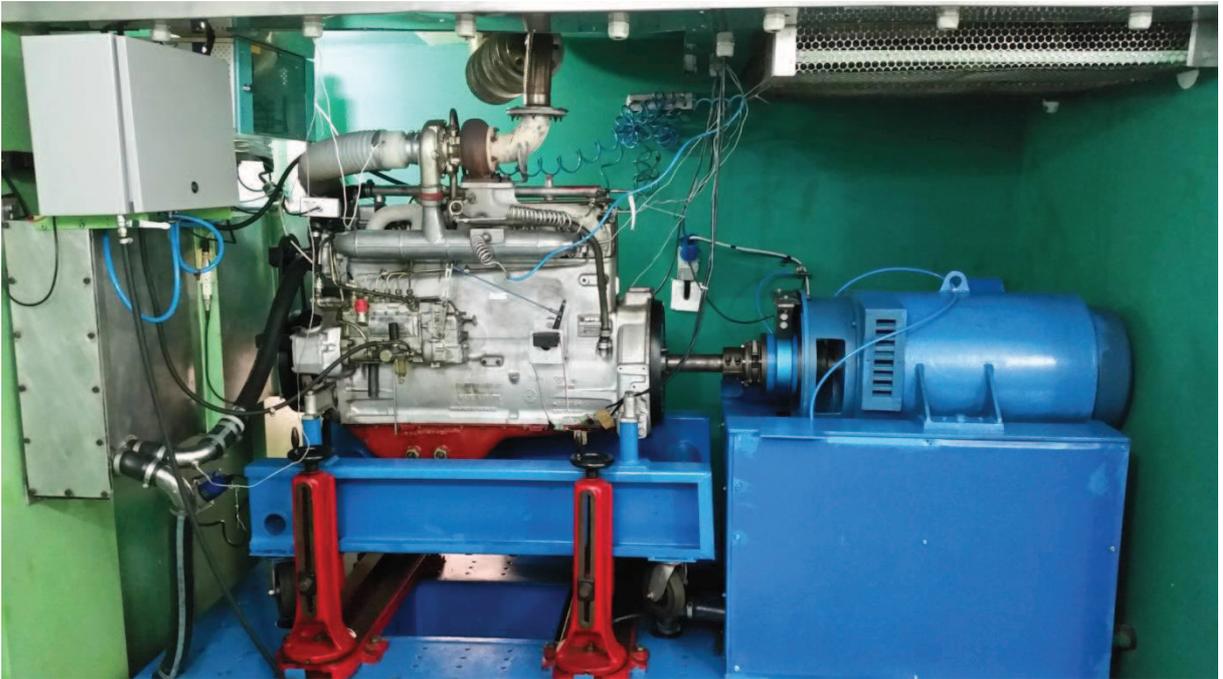
Os experimentos deste estudo foram desenvolvidos em um motor diesel modelo MWM 229T6, com injeção direta, turbo compressor, com as especificações que estão apresentadas na Tabela 6. Foi utilizado um dinamômetro AC associado a uma bancada dinamométrica automatizada para o controle do motor e da faixa operacional dos parâmetros relevantes. Na Figura 21 é observada uma representação física da bancada. Uma ilustração esquemática da configuração da bancada dinamométrica é apresentada na figura 22.

Tabela 6 Especificações do Motor.

Configuração	4 Tempos de injeção
Controle do turbo compressor	Flutuante
Número de cilindros	6
Válvula por cilindro (admissão/exaustão)	1/1
Bomba injetora de combustível	Bosch bomba em linha
Injetores de combustível	4 Furos
Formato de coroa do pistão	Reentrante

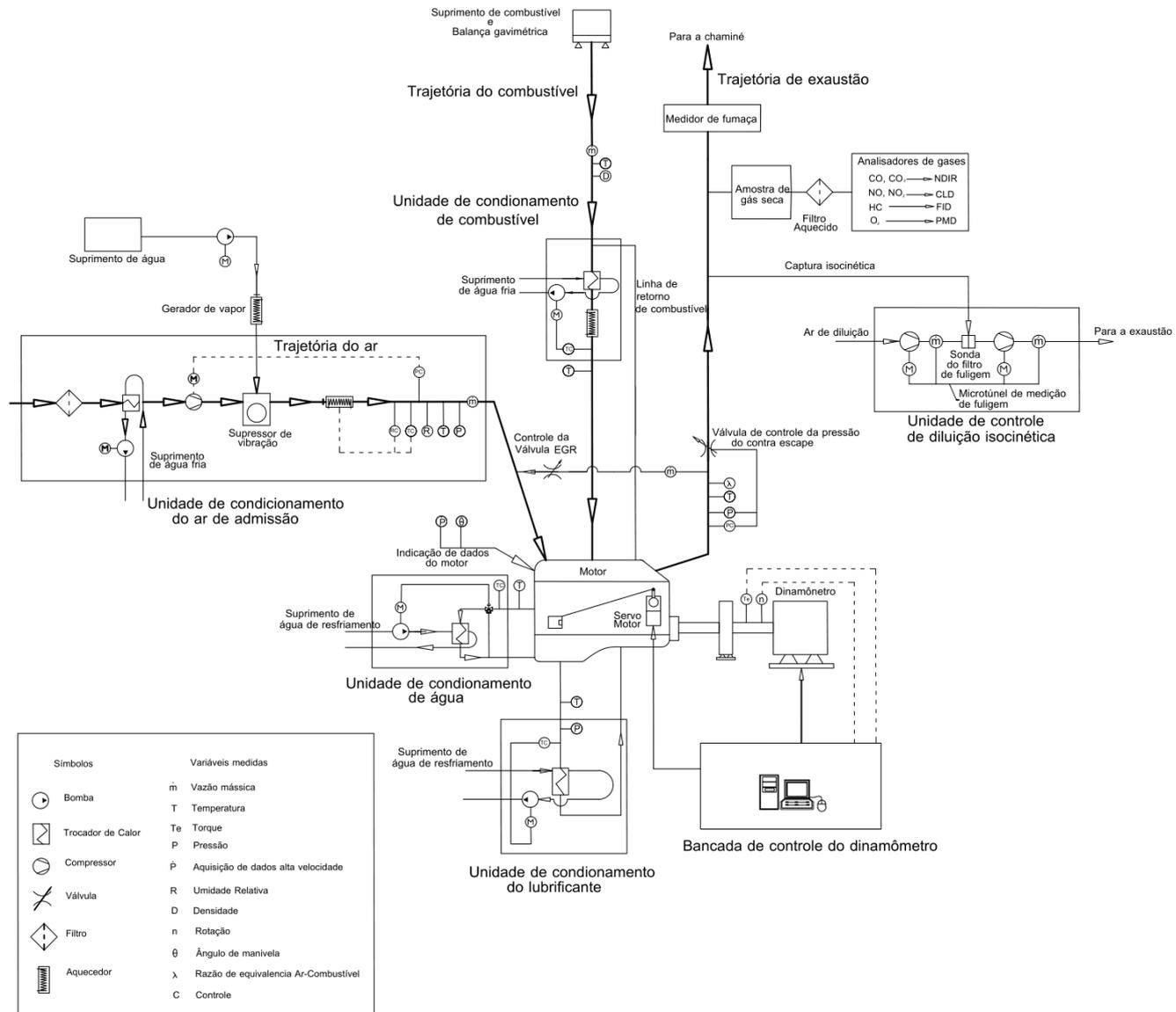
Fonte: Material do Laboratório MCI

Figura 21 Representação física da Bancada Dinamométrica



Fonte: Material do Laboratório MCI

Figura 22 Diagrama da Bancada Dinamométrica



Fonte: Material do Laboratório MCI

Um sensor de fluxo por efeito Coriolis foi usado para medir o consumo de combustível. A admissão de ar do motor foi conectada com um tanque que controla o fluxo de admissão por compressão, sendo o método de verificação do sensor pelo deslocamento positivo do ar de entrada.

A concentração de material particulado nos gases de escape foi medida por um opacímetro que utiliza um sensor com arranjo transmissor/receptor de luz para medir a passagem de luz. O sensor transmissor emite a luz e mede a intensidade de luz recebida, de modo que o aumento da densidade do material particulado faz a intensidade luminosa cair e uma redução da emissão de material particulado faz a intensidade aumentar. O sensor do opacímetro verifica essa variação na intensidade luminosa e apresenta o valor da opacidade em percentual. Sendo representado na Figura 23 o opacímetro que mede a concentração de material particulado.

Figura 23 Opacímetro DSL 200 MKIII



Fonte: Material do Laboratório MCI

Foram utilizados analisadores de gás paramagnético aquecido por meio de infravermelho não dispersivo, detectores de ionização de chama e cheminumiliscence foram aplicados para determinar as concentrações de oxigênio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados (equivalente de propano) e óxidos de hidrogênio, respectivamente, entre os gases de escape. Segue a Figura 24 com os analisadores de hidrocarbonetos, oxigenio e NOx.

Figura 24 Analisadores de gases CO, HC e NOx



Fonte: Material do Laboratório MCI

O motor precisa ser operado sob circunstâncias controladas, pois os impactos operacionais durante uma bateria de testes prolongada podem levar a uma perda de potência, além de variações não desejadas nas emissões do escape. Caso as circunstâncias experimentais, como ar de admissão ou combustível, não estejam parametrizadas durante um

longo teste do motor, o aquecimento poderá acarretar uma redução de até 5% na concentração no uso de biodiesel. O controle da umidade do ar de admissão é particularmente importante para garantir uma boa reprodutibilidade das medições de NO_x, por exemplo. A fim de evitar tais problemas, estabilizaram-se as condições de funcionamento para melhorar a repetitividade das medições, o ar de admissão e os fluidos do motor para unidades automatizadas cujas estratégias de controle e precisão estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7 Parâmetros Operacionais da Bancada Dinamométrica de Controle.

Parâmetros operacionais	Método de controle de malha fechada	Setpoint/ Precisão
Pressão de exaustão	Válvula borboleta + transdutor de pressão indutivo	Manufac. data ± 0.5 kPa
Temperatura de admissão do ar	Unidade de ventilação + aquecimento elétrico + transdutor RTD	24 ± 0.25 °C
Pressão de admissão do ar	Compressor com velocidade variável + transdutor de pressão indutiva	101.3 ± 0.8 kPa
Umidade do ar de admissão	Injeção de vapor de água + transdutor RH	$20 \pm 2.5\%$
Temperatura de arrefecimento do motor	Trocador de calor e tubo + bomba com velocidade variável + transdutor RTD	82 ± 0.5 °C
Temperatura do óleo lubrificante	Trocador de calor casco e tubo + bomba com velocidade variável + Transdutor RTD	105 ± 5 °C
Temperatura do combustível	Trocador de calor casco e tubo + bomba com velocidade variável + Transdutor RTD	40 ± 0.25 °C
Carga do Motor	Servomotor + codificador de ângulo ótico	$\pm 1^\circ$ alavanca de controle de carga
Carga do dinamômetro	Controle ativo eletrônico + transdutor de torque	± 1.2 Nm

O sfc (consumo específico de combustível) é dado por medições de potência de frenagem (P_b) e a taxa de massa de combustível (\dot{m}_f):

$$sfc = \frac{\dot{m}_f}{P_b} \quad (1)$$

A eficiência térmica (η) constitui um parâmetro mais fundamental para as comparações de diferentes combustíveis, tendo-se em conta as diferenças entre os valores de calor destes combustíveis:

$$\eta = \frac{P_b}{\dot{m}_f PCI} \quad (2)$$

Sendo que o PCI é o poder calorífico inferior do combustível estudado aqui (ver seção 3.1). O consumo específico e a eficiência térmica indicada são utilizados para caracterizar o impacto da adição de biodiesel na eficiência do motor. Combinando-se as equações (1) e (2), é possível expressar o consumo específico volumétrico de combustível e obter uma relação do poder calorífico e da eficiência térmica:

$$sfc_v = \frac{P_b}{\eta \rho_f PCI} \quad (3)$$

Sendo ρ_f a densidade do combustível. A precisão das medições e a incerteza das variáveis calculadas, utilizadas aqui, são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 Precisão das Medições e a Incerteza das Variáveis Calculada.

Medição	Precisão de medição da escala completa
Potência de frenagem	$\pm 0,32$ kW
Consumo de combustível (taxa de fluxo massa)	± 80 g/h
Consumo de ar (taxa de fluxo volumétrica)	± 6 m ³ /h
Pressão indicada	$\pm 0,67$ bar
Concentração de MP	± 1 g/m ³
Concentração de NOx	$\pm 0,5$ ppm
Variáveis Calculadas	Incerteza das variáveis calculadas
Poder calorífico inferior do combustível	$\pm 0,31\%$
Razão total ar/combustível	$\pm 0,0107$
Eficiência térmica	$\pm 0,0039$
Volumétrico específico do consumo de combustível	$\pm 1,84$ ml/kWh
Eficiência térmica bruta indicada	$\pm 0,0048$
Emissões específicas MP	$\pm 0,0026$ g/kWh
Emissões específicas NOx	$\pm 0,0595$ g/kWh
Emissões específicas CO	$\pm 0,0144$ g/kWh
Emissões específicas HC	$\pm 0,0155$ g/kWh

Fonte: Material do Laboratório MCI

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

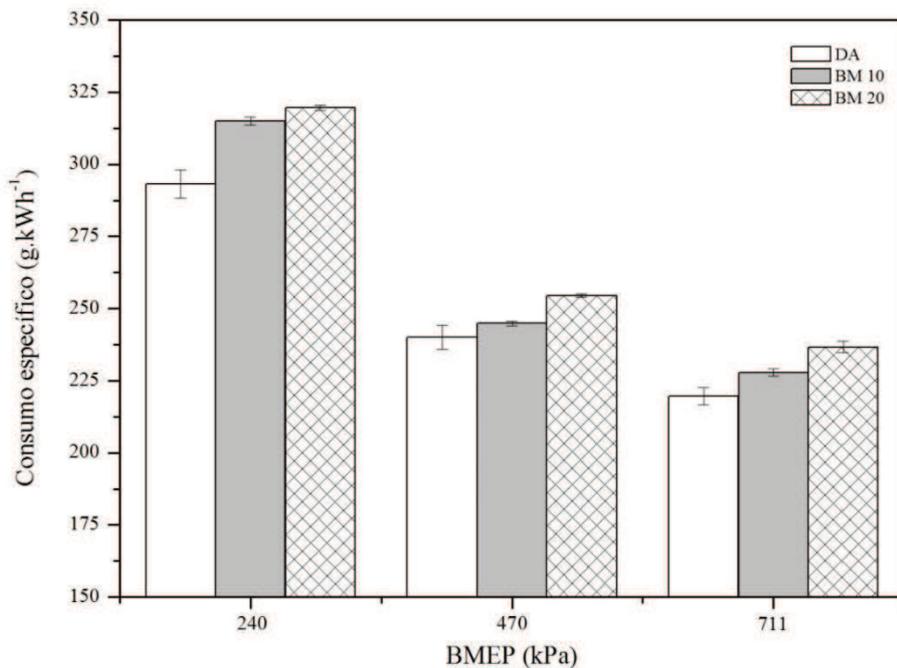
Os resultados do trabalho estarão divididos nos seguintes tópicos: desempenho das misturas Diesel/Biodiesel e emissões. Sendo a escala da BMEP dividida em: baixa carga com 240kPa, média carga com 470kPa e alta carga com 711kPa, tendo um regime fixo de 1850rpm.

5.1. Desempenho das misturas Diesel/Biodiesel

5.1.1. Consumo específico de combustível

O consumo específico com que um motor opera é dado pela Equação 1, sendo tal consumo inversamente proporcional ao poder calorífico e à eficiência térmica. Um aumento de consumo específico para as misturas contendo biodiesel de mamona pode ser notado na Figura 22. Este aumento também se manifestou de forma gradual com relação à adição de biodiesel ao óleo diesel mineral. Este resultado já era esperado, pois se sabe que o biodiesel de mamona possui poder calorífico menor que o do diesel mineral e, ainda, provoca uma redução na eficiência térmica do motor.

Figura 25 Consumo específico da mistura Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.



Fonte: autor

Segundo Panwar *et al.* (2010) e Orkun *et al.* (2014), o consumo específico de motores operando com misturas Diesel/Biodiesel aumenta com o teor de biodiesel. De fato, a mistura BM 10 proporcionou um menor aumento do consumo específico com relação ao diesel mineral, quando comparada a BM20, cujo desvio máximo com relação ao diesel mineral foi de +9%, em condição de baixa carga.

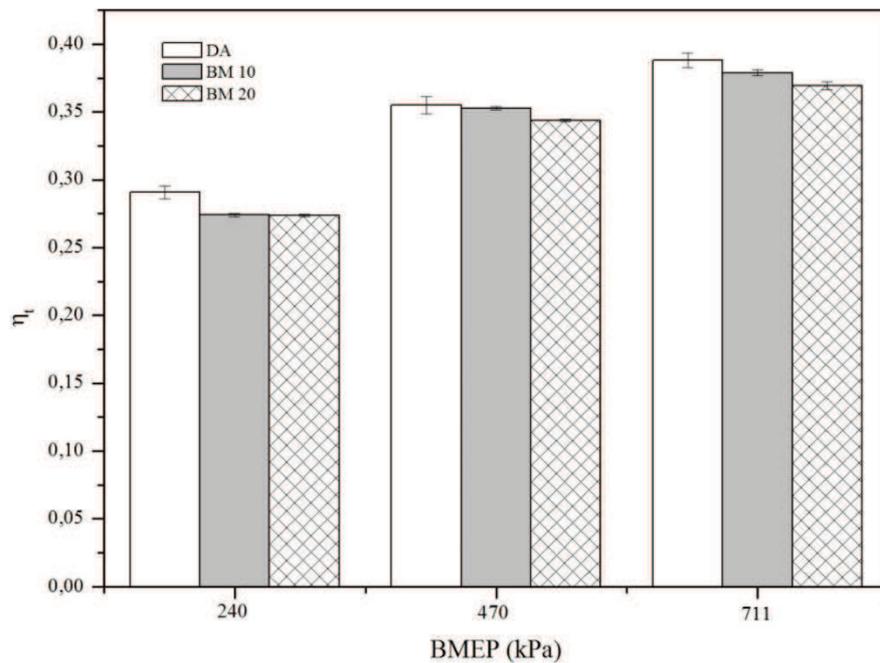
Uma justificativa usada por Chen *et al.* (2008) para o maior consumo das misturas contendo biodiesel e diesel foi o menor poder calorífico dos combustíveis oxigenados em relação ao diesel. BUENO (2006) relata que após a adição de biodiesel ao diesel nas misturas a partir de BM10, essas apresentaram uma deterioração do consumo específico e redução do seu conteúdo energético.

5.1.2. Eficiência térmica

Os resultados obtidos para a eficiência térmica do motor foram apresentados na Figura 23. Nota-se que a adição do biodiesel de mamona provocou uma redução na eficiência térmica com que o motor operava em todas as condições de carga e, além disso, que esta redução foi acentuada para a mistura B20 com relação à mistura B10. Os testes da bancada mostraram uma redução máxima de 5,88% na eficiência térmica no BM 20 e de 5,74% para a mistura BM10 em baixa carga.

Os resultados de eficiência térmica são altamente dependentes do motor empregado em cada teste. Panwar *et al.* (2010), afirmaram que a mistura B10 do biodiesel de mamona apresentou maior eficiência térmica em alta e media carga. Já em baixa carga estes autores observam que o biodiesel de mamona apresentou menor eficiência térmica em relação ao diesel.

Figura 26 Eficiência térmica da mistura Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.



Fonte: autor

5.2. Emissões das misturas Diesel/Biodiesel

5.2.1. Emissões de MP

O material particulado formado na combustão diesel pode ser dividido em duas principais frações: uma fração sólida e insolúvel, a qual é abundante em carbono e formada a partir da aglomeração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em regiões de chama rica. E outra fração solúvel constituída por hidrocarbonetos não-queimados que se condensam ao redor da fração sólida insolúvel.

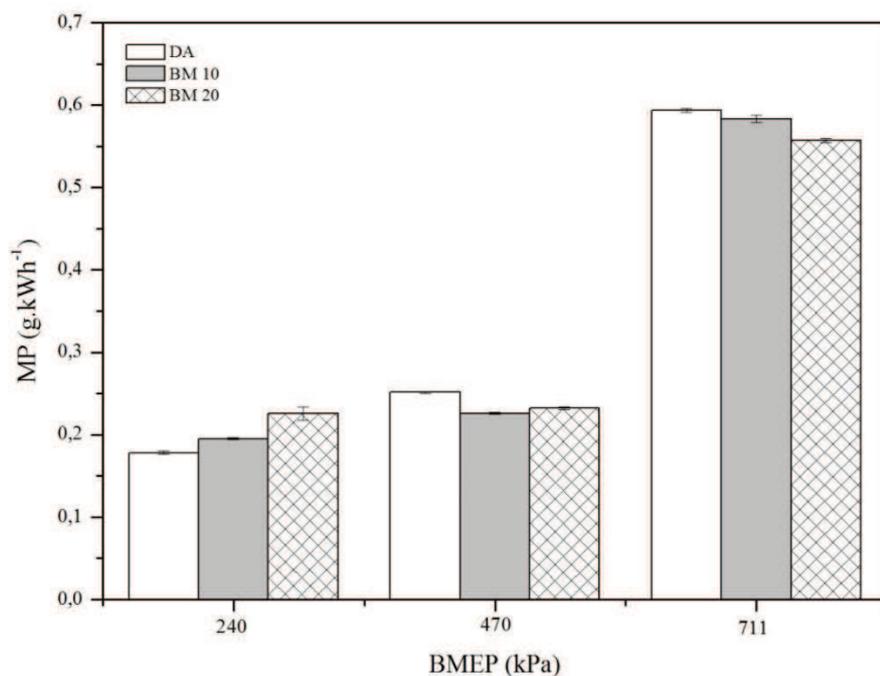
Sabe-se que, por conter oxigênio em sua formulação, os biodieseis fornecem um caminho alternativo para a oxidação e destruição dos hidrocarbonetos precursores da fuligem nas regiões ricas do jato em combustão e, dessa forma, atenuam a produção da fração sólida de material particulado. Já para a fração solúvel, o caso pode ser diferente, pois dificuldades de atomização devido a altos valores de viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor e temperatura crítica dos biodieseis, favorecem a formação do combustível não-queimado que compõe esta parcela do material particulado.

Os resultados reportados para as emissões específicas de material particulado na Figura 24 refletem muito bem este compromisso. Em média e alta cargas, regimes que contam

com alta pressão de injeção e fácil atomização e vaporização das gotículas de combustível, houve supressão do material particulado e aumento do teor de biodiesel no combustível. Nestas condições, acredita-se que a fração solúvel não constitui um problema para as emissões totais de material particulado, as quais devem ter sido abatidas em sua forma predominante: a fração sólida.

Já em baixa carga, na qual a fração solúvel ganha importância devido às baixas pressões de injeção e temperatura de combustão, as dificuldades de atomização e vaporização do biodiesel de mamona impuseram um aumento na fração total de material particulado. Provavelmente, a redução obtida na fração insolúvel, ou sólida, do material particulado por conta do teor de oxigênio do biocombustível não foi suficiente para compensar o aumento na fração solúvel, formada pelos hidrocarbonetos condensados.

Figura 27 Eficiência térmica da mistura Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.



Fonte: autor

Não há dados com resultados gráficos ou tabelas disponíveis na literatura com relação à emissão de material particulado para o biodiesel de mamona, porém, podemos tomar como base outros estudos. Os testes mostraram uma redução da emissão de material particulado entre 2,44 a 16,5%, usando-se até 20% de biodiesel em volume. Chang e Van Gerpen (1998) encontraram uma redução de até 11%. Muncrief *et al.* (2008) obtiveram uma

redução de até 25% nas emissões de material particulado, o que corroborou os resultados do experimento.

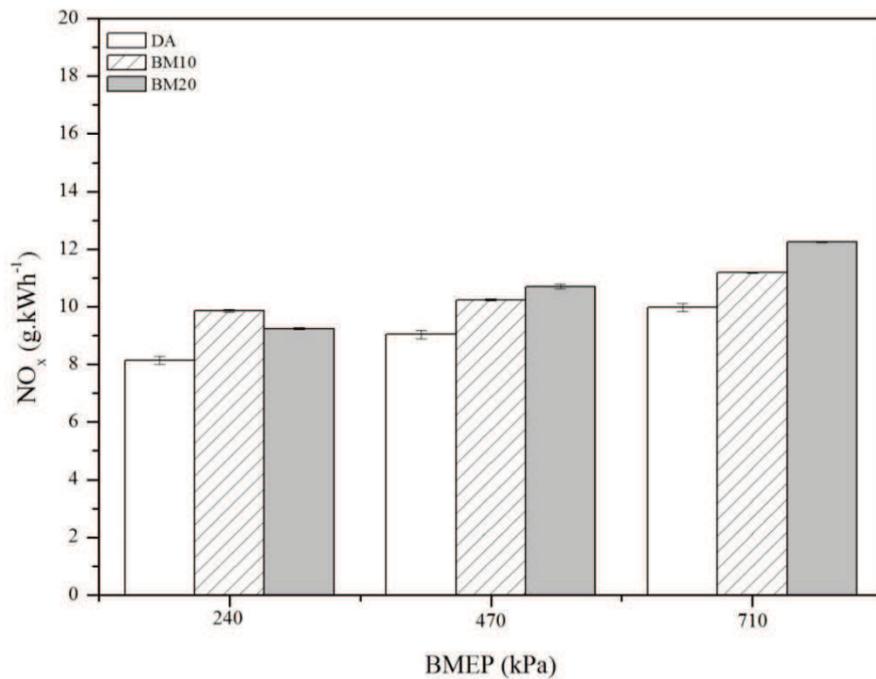
5.2.2. Emissões de NOx

O mecanismo térmico predomina na formação de óxidos de nitrogênio em motores diesel, sendo favorecido pelos seguintes fatores: alta temperatura e disponibilidade de oxigênio ou chama pobre. Na combustão diesel, a fase pré-misturada apresenta estas duas características e costuma-se associar um favorecimento das emissões de NOx mediante o aumento da magnitude deste mecanismo de combustão. Flynn *et al.* (1999) já durante a fase de combustão controlada pela mistura os óxidos de nitrogênio são formados na periferia do jato combustível, onde também prevalecem condições de alta temperatura e disponibilidade de oxigênio.

O biodiesel de mamona possui baixo poder calorífico, o que, por si só, leva a uma redução nas temperaturas observadas na zona de combustão. Contudo, este combustível também disponibiliza três oxigênios por molécula e, por conta de sua difícil atomização, leva a um aumento significativo na distância de penetração do jato combustível e, portanto, na área periférica disponível para a formação de NOx (BUENO *et al.*, 2010).

Os resultados obtidos para as emissões específicas de óxidos de nitrogênio são apresentados na Figura 25. As emissões para as misturas B10 e B20 superaram as correspondentes ao diesel mineral em todas as condições de operação, obtendo-se um aumento de até 9,85%, em baixa carga, e de 17%, em alta carga. Portanto, observa-se que o aumento da área periférica e a disponibilidade de oxigênio oferecida pelo biodiesel de mamona penalizaram as emissões de óxidos de nitrogênio em todos os regimes experimentais considerados. Estes resultados estão indo de acordo com os reportados por Islam *et al.* (2015) que mostraram um aumento nas emissões de NOx em 5% para baixa carga e 10% para alta carga com a mistura B20.

Figura 28 Emissões de NO_x das misturas Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.



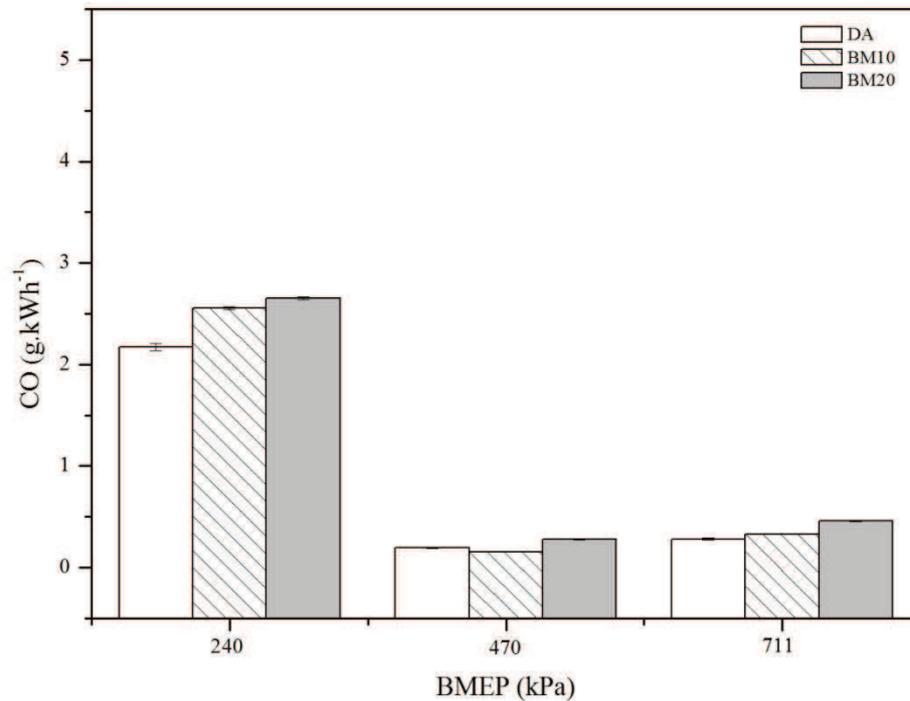
Fonte: autor

5.2.3. Emissões de CO

Foram observadas na Figura 26 as emissões de CO pela carga. O aumento de emissão de CO do biodiesel de mamona em relação à emissão do diesel de petróleo em baixa carga foi de 9,14% para a mistura BM 10 e de 16,4% para o BM 20; em média carga, houve uma redução de 18,92% para BM10 e aumento de 39,76% para o BM20. Para alta carga, houve um aumento de 17,88% e 58,08% para o BM10 e o BM 20, respectivamente.

Valente *et al.* (2010) observaram que há um aumento na emissão de CO conforme se acrescenta biodiesel ao diesel, bem como foi observado uma redução das emissões com o aumento da carga. Esse autor ressalta que a alta densidade das misturas ocasiona um aumento na quantidade de combustível injetado, o que dificulta a atomização do mesmo e gera uma combustão incompleta, favorecendo assim um aumento na emissão de CO.

Figura 29 Emissões de CO das misturas Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.



Fonte: autor

O aumento das emissões de CO observado com as misturas BM10 e BM20 pode ser atribuído à maior quantidade de combustível injetado e à difícil atomização em baixa carga.

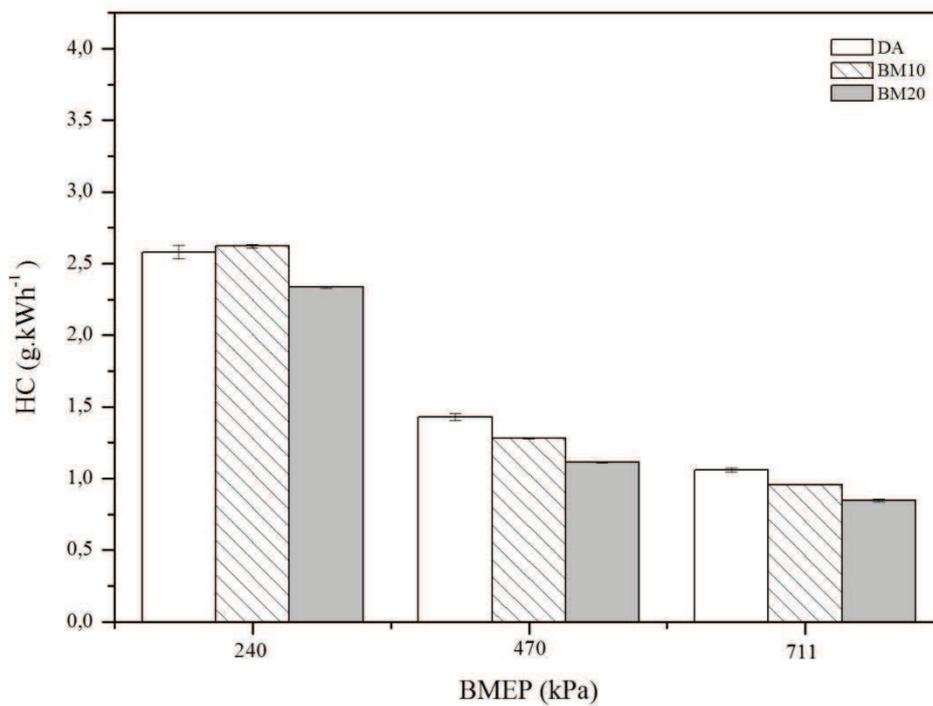
5.2.4. Emissões de HC

As emissões de HC das misturas do biodiesel de mamona ao diesel em relação à emissão do diesel de petróleo em alta carga reduziram em 4,3% para a mistura BM 10 e aumentaram 3,57% para o BM 20; em média carga houve uma redução de 8,11% e 0,5% para o BM10 e BM20 respectivamente. Para baixa carga, houve uma redução de 11,55% e 7,25% para o BM10 e o BM 20, respectivamente.

Valente et al., (2010) relata que as emissões de HC e CO mantiveram comportamento similar quanto à redução das suas emissões mediante o aumento da carga e percentual de mistura ao diesel. Foi observado ainda no trabalho de Valente *et al.* (2010) uma tendência de redução na concentração de HC nas emissões de escape com aumento de carga,

sendo mantidas até atingir um mínimo por volta de 2/3 da potência máxima do gerador. Pode-se ressaltar que esse comportamento também é similar ao do consumo específico do combustível, de forma que a formação dos hidrocarbonetos é devido à queima lenta do combustível e/ou interrupção da chama no motor. Para altas cargas a mistura ar/combustível é maior e a queima do combustível é melhorada, porém pode ocorrer a extinção da chama em virtude do resfriamento do gás no cilindro devido a uma exagerada taxa de evaporação de combustível. Sendo observado esse comportamento da emissão de HC na Figura 27.

Figura 30 Emissões de HC das misturas Diesel/Biodiesel de mamona pela BMEP.



Fonte: autor

6 CONCLUSÕES

Estudaram-se as características de desempenho e emissões poluentes das misturas BM 10 e BM 20 por meio de ensaios em bancada dinamométrica conduzidos em três carga distintas e regime fixo de 1850 rpm. As seguintes tendências foram obtidas para as misturas usadas, com relação à operação do motor com o óleo diesel mineral:

- O uso da mistura BM 10 em média carga mostrou uma redução em 18,9% para emissão de CO, porém, nas demais cargas, elevou-se;
- O uso de misturas BM20 e BM10 em baixa carga teve um maior impacto negativo a eficiência térmica em 5,88% e até 5,74% respectivamente.
- Os maiores consumos específicos encontrados foi no regime de baixa carga com percentuais de 7 a 9% de aumento para BM10 e BM20 respectivamente.
- A emissão poluente de material particulado em alta carga variou -10,85% para a mistura BM 20; em média carga, foi observada a mesma redução para ambas as misturas;
- O uso da mistura BM 20 elevou a produção de óxidos de nitrogênio na faixa de 9 a 17,43% com relação ao óleo diesel mineral.

REFERÊNCIAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE= Biodiesel: matérias-primas para produção>>; Acessado em 22 Fev.2016>

AGARWAL D, KUMAR L, AGARWAL A K, **Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine**, Renewable Energy, Volume 33, Issue 6, June 2008, Pages 1147-1156, ISSN 0960-1481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2007.06.017>.

AGARWAL A. K., RAJAMANOCHARAN K., **Experimental investigations of performance and emissions of Karanja oil and its blends in a single cylinder agricultural diesel engine**, Applied Energy, Volume 86, Issue 1, January 2009, Pages 106-112, ISSN 0306-2619, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.04.008>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS ANP: Resolução ANP N° 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.
Resolução ANP N° 42, de 10.12.2012 - DOU 11.12.2012

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis – panorama geral**. 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em 30 de fev de 2015.

AL-KASSIR A., GAÑÁN-GÓMEZ J., MOHAMAD A.A., CUERDA-CORREA E.M., **A study of energy production from cork residues: Sawdust, sandpaper dust and triturerated wood**, Energy, Volume 35, Issue 1, January 2010, Pages 382-386, ISSN 0360-5442, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2009.10.005>.

ALPTEKIN E., CANAKCI M., **Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends**, Renewable Energy, Volume 33, Issue 12, December 2008, Pages 2623-2630, ISSN 0960-1481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.020>.

AMIN A., GADALLAH A., EL-MORSI A. K., EL-IBIARI N. N., EL-DIWANI G. I., **Experimental and empirical study of diesel and castor biodiesel blending effect, on kinematic viscosity, density and calorific value**, Egyptian Journal of Petroleum, Available online 4 January 2016, ISSN 1110-0621, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.11.002>.

AMORIM, T. M, CANESIN, E. A, SOUZA, N. E, SUZUKI, R. M, TONIN, LILIAN T. D. **Síntese de biodiesel metílico a partir de óleo de soja residual utilizando catálise ácida e básica 2012** <<https://docente.ifrn.edu.br/edsonmesquita/pfrh/catalise-acida> > Acessado em 28 ago.2015.

ANAND B. P., SARAVANAN C.G., SRINIVASAN C. A., **Performance and exhaust emission of turpentine oil powered direct injection diesel engine**, Renewable Energy,

Volume 35, Issue 6, June 2010, Pages 1179-1184, ISSN 0960-1481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2009.09.010>.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>; Acessado em 25 mar.2015.>

ATABANI A.E., SILITONGA A.S., ONG H.C., MAHLIA T.M.I., MASJUKI H.H., BADRUDDIN I. A., FAYAZ H, **Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 18, February 2013, Pages 211-245, ISSN 1364-0321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>.

AYDIN H, BAYINDIR H, **Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine**, Renewable Energy, Volume 35, Issue 3, March 2010, Pages 588-592, ISSN 0960-1481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.009>.

BAJPAI S., DAS L. M., **Experimental Investigations of an IC Engine Operating with Alkyl Esters of Jatropha, Karanja and Castor Seed Oil**, Energy Procedia, Volume 54, 2014, Pages 701-717, ISSN 1876-6102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.311>.

BHUIYA M.M.K., RASUL M.G., KHAN M.M.K., ASHWATH N., AZAD A.K., HAZRAT M.A., **Second Generation Biodiesel: Potential Alternative to-edible Oil-derived Biodiesel**, Energy Procedia, Volume 61, 2014, Pages 1969-1972, ISSN 1876-6102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.054>.

BHUIYA M.M.K., RASUL M.G., KHAN M.M.K., ASHWATH N., AZAD A.K. **Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 55, p. 1109-1128, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004335> >.

BUENO, A. V. **Análise de Liberação de Energia em Motores Diesel Operando com Combustíveis Alternativos**. 2003. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Campinas, Brasil.

BUENO, A. V., **Análise da operação de motores diesel com misturas parciais de biodiesel** / André Valente Bueno.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

BUENO, A. V.; ROCHA, D. S. ; PIANOVSKI, G. Jr. ; VELÁSQUEZ, J. . **Análise do Desempenho de um Motor Diesel Turboalimentado Operando com Mistura Diesel-Biodiesel**. In: CONEM 2010, 2010. Anais do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica

BUYUKKAYA E., **Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics**, Fuel, Volume 89, Issue 10, October 2010, Pages 3099-3105, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.034>.

CHANG DY, VAN GERPEN JH. **Determination of particulate and unburned hydrocarbon emissions from diesel engines fueled with biodiesel.** SAE Technical Paper 982527; 1998.

CHEN H, WANG J, SHUAI S, CHEN W, **Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine,** Fuel, Volume 87, Issues 15–16, November 2008, Pages 3462-3468, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.034>.

CHOU C. C., LIN Y. W., CHIANG C. J., KU Y. Y, **Experimental Analysis of a Turbo-charged Common-rail Diesel Engine Fueled with Biodiesel,** Energy Procedia, Volume 61, 2014, Pages 1167-1170, ISSN 1876-6102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.1045>.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento brasileiro de safra de grãos,** v. 1 - Safra 2013/14, n. 12 - Décimo Segundo Levantamento, set. 2014 Disponível em:

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_03_26_11_37_18_brmamona2012.png> Acessado em 30 mar.2015

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_12_17_16_39_44_brmamona2014.png> Acessado em 19 Abril.2016

DASARI S.R., BORUGADDA V.B., GOUD V.V., **Reactive extraction of castor seeds and storage stability characteristics of produced biodiesel,** Process Safety and Environmental Protection, Volume 100, March 2016, Pages 252-263, ISSN 0957-5820, <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.019>.

DEMIRBAS A., **Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels,** Fuel, Volume 87, Issues 8–9, July 2008, p. 1743-1748, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.08.007>.

DEVAN P.K., MAHALAKSHMI N.V., **Performance, emission and combustion characteristics of poon oil and its diesel blends in a DI diesel engine,** Fuel, Volume 88, Issue 5, May 2009, Pages 861-867, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.005>.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Produtos Agrícolas. **Tecnologias de Produção de Soja Região Central do Brasil 2004** Disponível em:

<<http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>> Acessado em 28 mar.2015

EPA – United States Environmental Protection Agency. **A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions.** Draft Technical Report, EAPA420-P-02-001. 2002. Disponível em:

<<https://www3.epa.gov/otaq/models/analysis/biodsl/p02001.pdf>> Acesso em 28 abr.2016

EPE – Balanço Energético Nacional. **Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional 2014** 6, 24, 54. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese2014.aspx>> Acesso em: 25 mar.2015.

FLYNN, P., DURRETT, R., HUNTER, G., ZUR LOYE, A. **"Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics, And Empirical Validation,"** SAE Technical Paper 1999-01-0509, 1999, doi:10.4271/1999-01-0509.

FREIRE, R.M.M. Ricinoquímica. In: AZEVEDO, D.M.P. e LIMA, E.F. (Orgs.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa, 2001. p. 295-335

GIAKOUMIS E. G., **A statistical investigation of biodiesel effects on regulated exhaust emissions during transient cycles**, Applied Energy, Volume 98, October 2012, Pages 273-291, ISSN 0306-2619, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.037>.

GLASSMAN I., YETTER, R. A. **Combustion**. 4nd Academic press, 2008.

HE B. H., **Advances in emission characteristics of diesel engines using different biodiesel fuels**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 60, July 2016, Pages 570-586, ISSN 1364-0321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.093>.

HWANG, J., QI, D., JUNG, Y., AND BAE, C., **"Effect of Injection Parameters on the Combustion and Emission Characteristics in a Compression Ignition Engine Fuelled with Waste Cooking Oil Biodiesel,"** SAE Technical Paper 2013-01-2662, 2013, doi:10.4271/2013-01-2662.

ISLAM M. A., RAHMAN M. M., HEIMANN K., NABI N. M. D., RISTOVSKI Z. D., DOWELL A., THOMAS G., FENG B., ALVENSLEBEN N. V., BROWN R. J., **Combustion analysis of microalgae methyl ester in a common rail direct injection diesel engine**, Fuel, Volume 143, 1 March 2015, Pages 351-360, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.063>.

KALAM M.A., MASJUKI H.H., JAYED M.H., LIAQUAT A.M., **Emission and performance characteristics of an indirect ignition diesel engine fuelled with waste cooking oil**, Energy, Volume 36, Issue 1, January 2011, Pages 397-402, ISSN 0360-5442, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.026>.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P.; **Manual de Biodiesel**, 2006, 8. Ed. Edgard Blücher

KUO, K. K. Y., ACHARYA, R. **Principles of Combustion**. 2nd edition. John Wiley & Sons, 2005.

LABECKAS G., SLAVINSKAS S., **The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions**, Energy Conversion and Management, Volume 47, Issues 13–14, August 2006, Pages 1954-1967, ISSN 0196-8904, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2005.09.003>.

LANJEKAR R.D., DESHMUKH D., **A review of the effect of the composition of biodiesel on NOx emission, oxidative stability and cold flow properties**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 54, February 2016, Pages 1401-1411, ISSN 1364-0321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.034>.

MATOSO, F.S **“PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÉSTER ETILÍCO DO ÓLEO DE MAMONA (EEOM)**. 2013. 56f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2013.

Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. André Valente Bueno.

MELO-ESPINOSA E. A., BORROTO Y. S., ERRASTI M., RODRÍGUEZ R. S., SIERENS R., RIBA J. R., HANSEN A. C., **Surface Tension Prediction of Vegetable Oils Using Artificial Neural Networks and Multiple Linear Regression**, Energy Procedia, Volume 57, 2014, Pages 886-895, ISSN 1876-6102, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.298>.

MILLER J. A. e BOWMAN C. T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion," Prog. In Energy and Comb. Sci. 15, 287-338, 1989.

MISRA R.D., MURTHY M.S., **Jatropha—The future fuel of India, Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 15, Issue 2, February 2011, Pages 1350-1359, ISSN 1364-0321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.011>.

MONTEIRO, L. de A., JUNIOR G. P., VELASQUEZ J. A., ROCHA D. S., BUENO A. V., **Performance impact of the application of castor oil biodiesel in diesel engines**. Eng. Agríc., Jaboticabal, v. 33, n. 6, p. 1165-1171, Dec. 2013. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010069162013000600009&lng=en&nrm=iso>. Access on 29 Mar. 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162013000600009>

MONYEM A, VAN GERPEN JH, CANAKCI M. **The effect of timing and oxidation on emissions from biodiesel-fueled engines**. ASAE 2001;44:35–42.

MWANGI J. K., LEE W., CHANG Y., CHEN C., WANG L., **An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines**, Applied Energy, Volume 159, 1 December 2015, Pages 214-236, ISSN 0306-2619, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.084>.

MUNCRIEF R. L, ROOKS C. W., CRUZ. M, HAROLD M.P., **Combining biodiesel and exhaust gas recirculation for reduction in NOx and particulate emissions**. EnergyFuels 2008;22:1285–96.

NABI, M. N.; RAHMAN, M. M.; AKHTER, M. S.; **Appl. Thermal Engineering** 2009, 29, 2265.

NGUYEN V. H., PHAM P. X., Biodiesels: **Oxidizing enhancers to improve CI engine performance and emission quality**, Fuel, Volume 154, 15 August 2015, Pages 293-300, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.004>.

PENIDO F. P. **Os motores a combustão interna**. Belo Horizonte: Hemi, 1983.

OLIVÉRIO, J. L.; BARREIRA, S. T.; RANGEL, S. C. P, "INTEGRATED BIODIESEL PRODUCTION IN BARRALCOOL SUGAR AND ALCOHOL MILL", p.662. In Luis Augusto Barbosa Cortez (Coord.). Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2014

ORKUN Ö, LEVENT Y., ALP T. E, MUAMMER Ö, **Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics**, Fuel, Volume 115, January 2014, Pages 875-883, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.081>.

- OSAKI, M and BATALHA, M.O, “**Produção de Biodiesel e Oleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafios**” In: XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia Administrativa e Sociedade Rural. 5. 2006, Rio Branco. **Paletas...** Rio Branco: SOBER, 2006. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/9/171.pdf>> Acesso em: 14 mar.2015.
- OSMANO S. V., PASA V. M. D., BELCHIOR C. R. P., SODRÉ J. P., **Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends**, Fuel, Volume 90, Issue 4, April 2011, Pages 1700-1702, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.045>.
- PALASH S.M., KALAM M.A., MASJUKI H.H., MASUM B.M, RIZWANUL FATTAH I.M., MOFIJUR M. **Impacts of biodiesel combustion on NOx emissions and their reduction approaches**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 23, July 2013, Pages 473-490, ISSN 1364-0321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.003>.
- PANWAR N.L; HEMANT Y; SHRIRAME RATHORE NS; SUDHAKAR JINDAL; KURCHANIA A.K. **Performance evaluation of a diesel engine fueled with methyl ester of castor seed oil**. Appl Therm Eng 2010, 30, 245 – 9.
- PARENTE, E.J.S., **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado, Rede Baiana de Biocombustíveis**, Salvador -BA, 2003.
- PRABHAKAR, B. AND BOEHMAN, A., "Effect of Common Rail Pressure on the Relationship between Efficiency and Particulate Matter Emissions at NOx Parity," SAE Technical Paper 2012-01-0430, 2012, doi:10.4271/2012-01-0430.
- RAMADHAS A.S., MURALEEDHARAN C., JAYARAJ S., **Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil**, Renewable Energy, Volume 30, Issue 12, October 2005, Pages 1789-1800, ISSN 0960-1481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2005.01.009>.
- RAHEMAN H., PHADATARE A.G., **Diesel engine emissions and performance from blends of karanja methyl ester and diesel**, Biomass and Bioenergy, Volume 27, Issue 4, October 2004, Pages 393-397, ISSN 0961-9534, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.03.002>.
- ROSKILLY A.P., NANDA S.K., WANG Y.D., CHIRKOWSKI J., **The performance and the gaseous emissions of two small marine craft diesel engines fuelled with biodiesel**, Applied Thermal Engineering, Volume 28, Issues 8–9, June 2008, Pages 872-880, ISSN 1359-4311, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.07.007>.
- SAHOO P.K., DAS L.M., BABU M.K.G., ARORA P., SINGH V.P., KUMAR N.R., VARYANI T.S., **Comparative evaluation of performance and emission characteristics of jatropha, karanja and polanga based biodiesel as fuel in a tractor engine**, Fuel, Volume 88, Issue 9, September 2009, Pages 1698-1707, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.015>.
- SÁNCHEZ N., SÁNCHEZ R., ENCINAR J. M., GONZÁLEZ J. F., MARTÍNEZ G., **Complete analysis of castor oil methanolysis to obtain biodiesel**, Fuel, Volume 147, 1 May 2015, Pages 95-99, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.062>.

SAYIN C., USLU K., CANAKCI M., **Influence of injection timing on the exhaust emissions of a dual-fuel CI engine**, Renewable Energy, Volume 33, Issue 6, June 2008, Pages 1314-1323, ISSN 0960-1481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2007.07.007>.

SAYIN C., ILHAN M., CANAKCI M., GUMUS M., **Effect of injection timing on the exhaust emissions of a diesel engine using diesel–methanol blends**, Renewable Energy, Volume 34, Issue 5, May 2009, Pages 1261-1269, ISSN 0960-1481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.10.010>.

SREENIVAS, P. M., VENKATA R., SEKHAR K. CHANDRA. **Development of biodiesel from castor oil**. International Journal of Energy Science, v. 1, n. 3, 2011.

SNA – SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. Disponível em: <<http://sna.agr.br/producao-de-biodiesel-cresce-15-no-brasil-em-2015/> Acesso em: 22 Fev. 2016>

SUH H. K., LEE C. S., **A review on atomization and exhaust emissions of a biodiesel-fueled compression ignition engine**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 58, May 2016, Pages 1601-1620, ISSN 1364-0321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.329>.

SURESHKUMAR K., VELRAJ R., GANESAN R., **Performance and exhaust emission characteristics of a CI engine fueled with Pongamia pinnata methyl ester (PPME) and its blends with diesel**, Renewable Energy, Volume 33, Issue 10, October 2008, Pages 2294-2302, ISSN 0960-1481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2008.01.011>.

SZYBIST J. P., BOEHMAN A. L., TAYLOR J. D, MCCORMICK R. L., **Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO_x effect**, Fuel Processing Technology, Volume 86, Issue 10, 25 June 2005, Pages 1109-1126, ISSN 0378-3820, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.006>.

TAYLOR, Charles F; AMORELLI, Mauro Ormeu Cardoso. Analise dos motores de combustao interna. Sao Paulo: Edgard Blücher, 1995. 2v.

TESFA B., GU F., MISHRA R., BALL A.D., **LHV predication models and LHV effect on the performance of CI engine running with biodiesel blends**, Energy Conversion and Management, Volume 71, July 2013, Pages 217-226, ISSN 0196-8904, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.005>.

VALENTE O.S., SILVA M.J., PASA V.M.D, BELCHIOR C.R.P., SODRÉ J.R, **Fuel consumption and emissions from a diesel power generator fuelled with castor oil and soybean biodiesel**, Fuel, Volume 89, Issue 12, December 2010, Pages 3637-3642, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.041>.

WALSH M. P., **Mobile Source Related Air Pollution: Effects on Health and the Environment**, In *Encyclopedia of Environmental Health*, edited by J.O. Nriagu., Elsevier, Burlington, 2011, Pages 803-809, ISBN 9780444522726, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00184-7>.

WANG, X., CHEUNG, C. S., DI, Y., & HUANG, Z., **Diesel engine gaseous and particle emissions fueled with diesel–oxygenate blends**. *Fuel*, v. 94, p. 317-323, 2012.

WARNATZ J E, DIBBLE R. W., **Combustion: Physical and chemical fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation**, 2nd ed., springer-verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1999.

WHITEHOUSE, N. D. e BENSON, R. S. *Internal combustion engines*. 1979.

XUE J., GRIFT T. E., HANSEN A. C., **Effect of biodiesel on engine performances and emissions**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 15, Issue 2, February 2011, Pages 1098-1116, ISSN 1364-0321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.016>.

ZUNIGA A. D. G.; PAULA M. M.; COIMBRA J. S. D. R.; MARTINS. E. C. A.; SILVA D. X. D.; ROMERO J. T. **Revisão: Propriedades físico-químicas Do biodiesel** *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez. 2011