UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FABIANO DA SILVA MATOSO

PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE MAMONA (EEOM)

FORTALEZA-CE

2013

FABIANO DA SILVA MATOSO

PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE MAMONA (EEOM)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis.

Orientador: Prof. Dr. André Valente Bueno

FORTALEZA-CE

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

M383p Matoso, Fabiano da Silva.
Predição das propriedades físico-químicas do éster etílico do óleo de mamona (EEOM) / Fabiano da Silva Matoso. – 2013.
56 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

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.

1. Engenharia Mecânica. 2. Biocombustível. 3. Motores. 4. Motores de combustão interna. I. Título.

CDD 620.1

FABIANO DA SILVA MATOSO

PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE MAMONA (EEOM)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis.

Aprovado em: ____/ ____/ _____.

BANCA EXAMINADORA

_____

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

_____

Prof. Dr. Paulo Alexandre Costa Rocha
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

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

A Deus.

Aos meus pais, Wagner e Dolores.

A minha esposa, Ana Clara.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico- pelo apoio financeiro referente à bolsa de estudo.

Ao Prof. Dr. André Bueno pela excelente orientação, parceria e dedicação.

Aos professores José Acácio e Karol Torres por suas contribuições, aos professores do mestrado por seus ensinamentos.

Aos que compõem o grupo de trabalho do laboratório de motores na pessoa do Sr. Laércio e alunos bolsistas por suas contribuições.

Ao Valdi secretário da coordenação pelo apoio.

A Ana Clara por sua dedicação e contribuição.

A todos profissionais, familiares e amigos que, de alguma forma, colaboraram na execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

As propriedades físico-químicas do Éster Etílico do Óleo de Mamona (EEOM) foram estimadas a partir de modelos teóricos e análises experimentais. Por não ser um combustível comercial, o EEOM foi manufaturado por meio de um processo de fabricação denominado (Transesterification Double Step Process) TDPS. Através do método de contribuição de grupos, as propriedades críticas e o ponto de ebulição normal foram estimados. Utilizando os valores das propriedades críticas e correlações matemáticas, estimaram-se a tensão superficial, a entalpia de vaporização, a pressão de vapor, a condutividade térmica, a viscosidade e a densidade. A análise experimental do EEOM foi conduzida utilizando técnicas tradicionalmente associadas à pesquisa de densidade e viscosidade de combustíveis. Na análise experimental de viscosidade utilizou-se um viscosímetro copo Ford. Também foram analisadas experimentalmente as misturas ternárias do EEOM, etanol e diesel comercial em diversas frações volumétricas. A análise das misturas ternárias vem como uma alternativa para amenizar os valores de viscosidade e densidade do EEOM no combustível de uso final, estimando os valores de frações volumétricas que podem atender as normas brasileiras e europeias. Os resultados das propriedades físico-químicas servirão como base para rotinas computacionais de simulação aplicadas ao estudo de emissões de poluentes e formação do jato combustível para o EEOM.

Palavras-chave: Biodiesel de Mamona; Propriedades; Mistura Ternária; Viscosidade e Densidade do Éster Etílico do Óleo de Mamona.

ABSTRACT

The physicochemical properties of the Ethyl Ester of Castor Oil (EECO) were estimated from theoretical models and experimental analysis. As it is not a comercial fuel, the EECO has been manufactured by a special fabrication process denominated (Transesterification Double Step Process) TDPS. Through the group contribution method, critical properties and normal boiling point were estimated. Using the values of the critical properties and mathematical correlations, were surface tension, enthalpy vaporization, vapor pressure, thermal conductivity, viscosity and density estimated. The experimental analysis of EEOM was conducted using techniques traditionally associated with research of density and viscosity of fuel. In the experimental analysis of viscosity it was used a Ford cup viscometer. As an alternative to alleviate the values of viscosity and density of the fuel EECO in ultimate use, as well as analyzed mixtures EECO, ethanol and diesel trade in various volume fractions, estimating the values that can meet the Brazilian and European standards. The results of the physical and chemical properties will serve as a basis for computer simulation routines applied to the study of emissions and formation of jet fuel for EECO.

Keywords: Biodiesel Castor; Properties; Ternary blend; Viscosity and density of the Ethyl Ester of Castor Oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação molecular do ácido ricinoleico.....21

Figura 2 – Fluxograma do processo de produção do óleo de mamona 22

Figura 3 – Representação da reação de catálise básica 24

Figura 4 – Representação da reação de catálise ácida 25

Figura 5 – Representação molecular do éster etílico do ácido ricinoleico 28

Figura 6 – Representação dos grupos de primeira ordem do éster etílico do ácido ricinoleico ..29

Figura 7 – Representação dos grupos de segunda ordem do éster etílico do ácido ricinoleico ..30

Figura 8 – Fluxograma da produção do EEOM 41

Figura 9 – Reator de produção do EEOM 43

Figura 10 – Viscosímetro Copo Ford 43

Figura 11 – Gráficos de entalpia de vaporização para EEOM, EEOS, Diesel convencional e Dodecano 46

Figura 12 – Gráficos de tensão superficial para EEOM, EEOS, Diesel convencional e Dodecano 47

Figura 13 – Gráficos de condutividade térmica para EEOM, EEOS, Diesel convencional e Dodecano 47

Figura 14 – Gráficos de Pressão de vapor para EEOM, EEOS, Diesel convencional e Dodecano 48

Figura 15 – Gráficos de viscosidade cinética para EEOM, EEOS, Diesel convencional e Dodecano 48

Figura 16 – Representação tridimensional da densidade da mistura ternária diesel convencional, biodiesel de mamona e etanol. 50

Figura17 – Representação tridimensional da viscosidade da mistura ternária diesel convencional, biodiesel de mamona e etanol. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporções de ácidos graxos na composição do óleo de mamona (*Ricinus communis*). 20

Tabela 2 – Contribuição de grupos de primeira ordem para as propriedades termofísicas do método de Constantinou e Gani. 29

Tabela 3 – Contribuição de grupos de segunda ordem para as propriedades termofísicas do método de Constantinou e Gani. 30

Tabela 4 – Viscosidade e massa específica do etanol, óleo diesel e biodiesel. 38

Tabela 5 – Proporções macroscópicas dos reagentes para a fabricação do biodiesel de mamona. .. 40

Tabela 6 – Propriedades críticas e ponto de ebulição normal do EEOM 45

LISTA DE SÍMBOLOS

a, n	Parâmetros adimensionais
f	função linear ou não linear
A, A*, B*, Q*	Parâmetros auxiliares das equações
A^+,B^+, C^+, D^+	Parâmetros auxiliares das equações
MM	Massa Molar
Pc	Pressão crítica
Pv	Pressão de vapor
Tb	Temperatura normal de ebulição
Tbr	Temperatura reduzida no ponto de ebulição
Tc	Temperatura crítica
Tr	Temperatura reduzida
Vc	Volume Crítico
α, β, γ	Parâmetros das equações de condutividade térmica
η	Viscosidade cinética
λ	Condutividade térmica
σ	Tensão superficial

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
B10	Óleo diesel mineral com 10% de biodiesel
B20	Óleo diesel mineral com 20% de biodiesel
C/H	Razão carbono hidrogênio
CG	Constantinou e Gani
CAPEC	Computer Aided Process Engineering Center
DTU	Technical University of Denmark
UFC	Universidade Federal do Ceará
UNIFAC	Functional-group Activity Coefficients
LMCI	Laboratório de Motores Combustão Interna
NOx	Óxidos de nitrogênio
PR	Peng-Robinson
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
TDPS	Trasesterification Double Step Process
EEOM	Éster Etílico do Óleo de Mamona
EMOS	Éster Metílico do Óleo de Soja
MM	Massa Molar
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IFRN	Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
NC	Número de carbonos
NLD	Número de ligações duplas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

1.1 Objetivo 15

1.1.1 Objetivo geral 15

1.1.2 Objetivos específicos 15

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

2.1 O Biodiesel como Substituto Parcial para o Óleo Diesel 16

2.2 Misturas Binárias Etanol-Biodiesel 18

2.3 Misturas Ternárias Etano-Biodiesel-Óleo Diesel 19

2.4 Biodiesel de mamona 19

2.4.1 Óleo de mamona *(Ricinus communis)* 19

2.4.2 Produção de biodiesel de mamona na base etílica 23

2.4.2.1 Equações químicas regentes do processo de fabricação do biodiesel de mamona na base etílica. 23

2.4.3 Propriedades do éster etílico do óleo de mamona 25

2.4.3.1 Propriedades críticas. 26

2.4.3.2 Condutividade Térmica. 31

2.4.3.3 Pressão de vapor. 32

2.4.3.4 Entalpia de vaporização. 33

2.4.3.5 Tensão superficial 33

2.4.3.6 Viscosidade 34

2.4.3.7 Densidade 36

2.5 Densidade e viscosidade de combustíveis comerciais. 38

3 METODOLOGIA 39

3.1 Processo de fabricação do biodiesel de mamona 40

3.2 Reator para produção do biodiesel 42

3.3 Processo de medição das propriedades densidade e viscosidade do EEOM e das misturas entre EEOM, diesel convencional e etanol 43

4 RESULTADO E DISCUSSÕES 45

4.1 Propriedades críticas e temperatura do ponto de ebulição normal 45

4.2 Condutividade térmica, pressão de vapor, tensão superficial, viscosidade e entalpia de vaporização 46

4.3 Densidade do EEOM 49

4.4 Viscosidade do EEOM 49

4.5 Densidade e viscosidade das misturas EEOM, etanol e diesel comercial 49

5 CONCLUSÕES 51

REFERÊNCIAS 52

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, cujo modelo de transporte é basicamente rodoviário, tem uma grande necessidade de consumo de óleo diesel. Devido à demanda deste derivado do petróleo, nos últimos anos, tem-se incentivado a pesquisa de uma alternativa viável para o combustível utilizado em motores de ciclo diesel. Segundo Agarwal (2001), o etanol e o biodiesel são combustíveis alternativos promissores para a substituição parcial do óleo diesel em escala global. Sua aplicação como combustíveis suplementares ou alternativos ao diesel mineral em motores de ignição por compressão pode reduzir a poluição atmosférica, fortalecer a economia agrícola e reduzir a demanda pelo refino de óleo diesel.

O biodiesel possui propriedades comparáveis às do óleo diesel convencional. Sua utilização é através da mistura ao óleo diesel e esta já é utilizada em nosso cotidiano, porém a proporção volumétrica do biodiesel incorporada comercialmente ao diesel é mínima e não satisfaz a condição de substituto parcial adequado, pois a demanda é grande e a fonte de óleo diesel mineral é limitada. A produção de biodiesel costuma empregar a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. O processo baseia-se na transformação de um éster de cadeia longa (triglicerídeo), em dois ou mais ésteres de cadeia menor (ésteres de ácidos graxos). Na transesterificação, o tipo de álcool utilizado determina o tipo de éster alquílico produzido. A produção do éster etílico ocorre quando se utiliza como reagente o etanol, já quando produzido com o metanol, denomina-se éster metílico. Quase a totalidade do biodiesel produzido no Brasil, bem como em outras localidades, é de base metílica. Curiosamente, o etanol é o álcool produzido em larga escala no Brasil, de modo que o biodiesel brasileiro poderia se tornar um combustível de natureza agrícola completa e independente do petróleo, substituindo-se o metanol por este etanol em seu processo fabril.

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define o biodiesel como um combustível para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, define os métodos de ensaio para determinação das características do biodiesel, através do Regulamento Técnico ANP nº 07, de 19/03/2008.

Segundo Randazzo (2009), o biodiesel é miscível com o óleo diesel de petróleo em qualquer proporção. Em muitos países, inclusive no Brasil, esta propriedade levou ao uso

de misturas binárias diesel/biodiesel, ao invés do biodiesel puro. Desde 1º de Janeiro de 2010, todo o diesel comercializado no Brasil deve conter 5% de biodiesel em sua composição. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Em 2005, a produção anual B100 era de 736 milhões de litros, em 2009, chegou a 1,6 bilhões de litros, já em 2011, atingiu 2,6 bilhões de litros (ANP, 2012).

O biodiesel, embora tenha propriedades comparáveis ao diesel convencional, ao ser adicionado ao óleo diesel modifica suas propriedades, reduzindo assim o conteúdo energético acarretando em um empobrecimento na combustão e aumentando a viscosidade. Essas modificações no processo de combustão aumentam a irreversibilidade devido à redução da temperatura dos gases do cilindro; e redução das frações da exergia do combustível rejeitadas sob a forma de calor e de exergia de gases de escape (BUENO *et al*., 2004). Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre (LIMA, 2004).

O manuseio do biodiesel e de suas misturas exige cuidados ainda mais rigorosos do que os dispensados ao diesel mineral, uma vez que o biodiesel apresenta maiores higroscopicidade (propensão a absorver água) e biodegradabilidade (degradação por ação de microorganismos), bem como menor estabilidade à oxidação (MELO *et al.,*2009). No Brasil, as alternativas para a obtenção de óleos vegetais são diversas e dependem das espécies cultivadas em cada região. No Nordeste, esses óleos vegetais podem ser obtidos através do babaçu, soja, mamona, dendê, coco entre outras oleaginosas. Quando se trata do biodiesel, as diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para a produção e consumo (PARENTE, 2003).

Dentre as oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, a mamona se destaca por ser abundante no Nordeste e pelo seu alto teor de óleo. Sua utilização proporciona desenvolvimento econômico e social, pois essa atividade permitirá uma melhor qualidade de vida no semiárido e o incentivo da agricultura familiar desta região, visto que a produção de biodiesel de mamona surge como uma promissora alternativa para os pequenos produtores da região, podendo introduzir o plantio de mamona junto à agricultura de subsistência, possibilitando o abastecimento de plantas industriais de biodiesel na região. Além disso, o óleo de mamona pode ser usado na fabricação de lubrificantes, base na manufatura de cosméticos, produtos farmacêuticos e em vários outros processos.

Num cenário otimista, o Brasil potencializa-se para tornar-se o líder mundial de desenvolvimento e de utilização de biocombustíveis num reduzido período de tempo, devido ao seu vasto território e às diversas oleaginosas presentes em sua flora. Assim, é necessária uma maior investigação relacionada à aplicação final dos biocombustíveis já conhecidos, através de ensaios de laboratório e de aplicações a campo, sem reduzir a busca por novas alternativas.

A crescente preocupação mundial com o meio ambiente, com a iniciativa dos governos e das entidades acadêmicas para viabilizar uma série de alternativas para o desenvolvimento sustentável associada aos esforços de redução do consumo excessivo de combustíveis fósseis, mostra o biodiesel como uma das alternativas de utilização de uma biomassa sustentável e renovável. A maior parte das pesquisas envolvendo ensaios com óleos *in-natura* puros, modificados e em misturas com o diesel convencional, tem produzido resultados atrativos em motores de máquinas agrícolas, de ônibus e caminhões. Paralelamente, criou-se um extenso campo de pesquisa cujo tratamento das diferenças existentes entre as propriedades físico-químicas dos ésteres combustíveis, dos óleos *in-natura* e do óleo diesel mineral, seja o objeto principal. Para viabilizar os estudos dos impactos na injeção, combustão e emissões de cada tipo de combustível, é imprescindível a obtenção de dados para possíveis simulações computacionais e ensaios dinamométricos, dentre eles, a predição desses valores é mais viável do que a determinação empírica.

1.1 Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho realizado nessa dissertação e os resultados que nela constam, foi determinar as propriedades físico-químicas do Éster Etílico do Óleo de Mamona (EEOM).

1.2.2. Objetivos específicos

- Produzir o EEOM.
- Determinar experimentalmente densidade e viscosidade do EEOM.
- Determinar as propriedades físico-químicas do EEOM, tais como valores críticos de volume, temperatura e pressão, temperatura do ponto de ebulição, tensão superficial, entalpia de vaporização, pressão de vapor, condutividade térmica, viscosidade e densidade como base de dados para execução das rotinas computacionais de simulações.
- Determinar as concentrações de biodiesel de mamona e etanol em uma mistura com combustível diesel que atendem às especificações para aplicação em motores diesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O Biodiesel como Substituto Parcial para o Óleo Diesel

Os resultados obtidos com a introdução de biodiesel no óleo diesel destacam a importância das modificações introduzidas nas propriedades do combustível, devendo-se ressaltar os efeitos da alteração de composição, da redução de conteúdo energético e do acréscimo de viscosidade, fatores que impactam nos processos de injeção, combustão e emissões.

A combinação entre a redução da relação C/H (carbono/hidrogênio) do combustível, a introdução de oxigênio em sua composição e o aumento de sua viscosidade faz com que a adição de biodiesel ao óleo diesel provoque um empobrecimento na combustão. Essas modificações no processo de combustão costumam ter os seguintes efeitos na distribuição dada à exergia do combustível no interior do cilindro (BUENO *et al*., 2001, 2009):

- aumento da irreversibilidade devido à redução da temperatura dos gases do cilindro;
- redução das frações da exergia do combustível rejeitadas sob a forma de calor e de exergia de gases de escape.

Com a adição de biodiesel em frações inferiores aos 20% em volume, a combinação desses efeitos costuma aumentar a parcela da exergia do combustível transferida como trabalho indicado e, portanto, a eficiência térmica do motor. Desse modo, têm sido reportados dados onde a eficiência térmica do motor é elevada com a adição de biodiesel em baixas concentrações (BUENO *et al*., 2009, 2011; AGARWAL *et al*., 2001) ou se mantém praticamente inalterada (RAKOPOULOS *et al*., 2007). O consumo específico do motor é dado pela razão entre o poder calorífico do combustível e a eficiência térmica do motor, estabelecendo-se para o seu comportamento um compromisso entre o aumento da eficiência térmica e a redução do poder calorífico do combustível com a adição de biodiesel. O melhor compromisso entre esses fatores tem sido alcançado com a adoção das misturas B10 (BUENO *et al*., 2009, 2011) e B20 (AGARWAL *et al*., 2001), com as quais se obtiveram

reduções médias da ordem de 2% no consumo específico de combustível com relação ao óleo diesel.

O uso do biodiesel também modifica os níveis de emissão dos principais poluentes relacionados aos motores diesel: os óxidos de nitrogênio e o material particulado. A utilização de um combustível mais viscoso, eleva a velocidade e a distância de penetração do jato de combustível (CHANG *et al*., 1997). Desta forma, a adição de biodiesel amplifica a parcela da mistura exposta a altas temperaturas na periferia desse jato durante a combustão difusiva, levando a um leve favorecimento à formação de óxidos de nitrogênio com a operação do motor em cargas elevadas (CHOI *et al*., 1999a). Para condições de baixa carga, a combustão pré-misturada passa a ter uma participação importante no desenvolvimento de altas temperaturas no jato combustível, fazendo com que a menor temperatura de chama das misturas contendo biodiesel provoque uma redução nas emissões de óxidos de nitrogênio (CHOI *et al*., 1999b).

A extensão dessas tendências é dependente da tecnologia de formação da mistura aplicada em cada motor que governa a distribuição entre os mecanismos de queima pré-misturada e difusiva em cada regime de operação. A influência da configuração do motor sobre a formação deste poluente foi evidenciada pela Agencia de Proteção Ambiental Estadunidense (United States Environmental Protection Agency, 2002), que efetuou um estudo detalhado dos efeitos da utilização do biodiesel sobre as emissões de exaustão. Para a aplicação da mistura B20, por exemplo, registram-se alterações de -6% a +8% na emissão de óxidos de nitrogênio de acordo com o modelo de motor utilizado (United States Environmental Protection Agency, 2002). A utilização do biodiesel pode contribuir para o abatimento da emissão de material particulado nos grandes centros urbanos. Por apresentar oxigênio em sua composição, o biodiesel introduz um oxidante nas regiões de mistura rica do jato de combustível, fornecendo um caminho alternativo para os percussores de fuligem. Obtém-se, deste modo, uma redução na fração não-solúvel do material particulado que possui forte correlação com a concentração de oxigênio presente no combustível (RAKOPOULOS *et al*., 2006). A restrição obtida na emissão de material particulado também depende da configuração do motor empregado, tendo sido observadas reduções médias de 10,1% a 25% mediante a utilização da mistura B20 (United States Environmental Protection Agency, 2002; RAKOPOULOS *et al*., 2006).

2.2 Misturas Binárias Etanol-Biodiesel

A aplicação em larga escala da mamona para a produção de biodiesel apresenta dois grandes atrativos:

- A fixação de mão de obra no setor agropecuário de regiões com baixo desenvolvimento econômico;
- A possibilidade de se cultivar esta oleaginosa em regiões não utilizadas para o cultivo de alimentos.

Contudo, o biodiesel do óleo de mamona não pode ser adicionado em médias ou altas concentrações ao óleo diesel mineral, o que o torna um substituto limitado para restrição das emissões de gases de efeito estufa decorrentes da utilização dos motores diesel. Isto se deve às propriedades físico-químicas singulares apresentadas pelo biodiesel de mamona.

A viscosidade de 14,51 cSt faz com que apenas as misturas com percentual de adição de até 40% de biodiesel de mamona satisfaçam o limite de viscosidade estabelecido pela ANP para combustíveis de motores diesel (2,5 a 5,5 cSt) (MAIA *et al*., 2006). Contudo, a maior dificuldade para a elevação dos teores de adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel é a massa especifica de 925 kg/m³, um valor superior aos 865 kg/m³ especificado pela ANP como limite máximo para o óleo diesel mineral tipo D (metropolitano). Deste modo, a adição de biodiesel da mamona ao óleo diesel em frações mássicas acima de 20% extrapola o limite superior de densidade permitido pela ANP (MAIA *et al*., 2006). Já o etanol possui uma viscosidade de apenas 1,52 cSt e uma densidade de 789 kg/m^3, ou seja, o etanol possui valores de densidade e viscosidade antagônicos ao do biodiesel de mamona com relação ao óleo diesel. Este comportamento também é observado para o número de cetano, que vale aproximadamente 8 para o etanol, 62 para o biodiesel de mamona e 51 para o óleo diesel mineral.

Este antagonismo serve como motivação e possibilita acreditar que a combinação entre o etanol e o biodiesel de mamona possa resultar em um combustível capaz de substituir adequadamente o diesel mineral, ampliando as possibilidades para a aplicação futura destes biocombustíveis em larga escala. Mediante o mapeamento dos efeitos operacionais desta opção, também será possível averiguar a existência de percentuais de adição de etanol e

biodiesel capazes de favorecer a eficiência do motor, e/ou limitar as emissões de substâncias poluentes.

2.3 Misturas Ternárias Etanol, Biodiesel e Óleo Diesel Mineral

O número de trabalhos direcionados às misturas ternárias etanol, biodiesel e óleo diesel mineral ainda é demasiadamente limitado, de modo que algumas contribuições ainda se fazem necessárias para que se possa prever, com segurança, o impacto operacional da utilização destas misturas em grandes frotas. Observa-se, ainda, que os estudos disponíveis na literatura não abordam a utilização do biodiesel proveniente da mamona, que possui propriedades físicas muito dissimilares às do óleo diesel convencional em relação aos demais tipos de biodiesel.

2.4 Biodiesel de mamona

2.4.1 Óleo de mamona (*Ricinus communis)*

O Brasil apresenta grande potencial de produção de biodiesel, sendo uma das opções de produção mais vantajosa a mamona (*Ricinus communis*), conhecida desde a era colonial. Planta de destacada importância, pois tem baixo custo de implementação e produção, com relativa resistência a estiagem, permitindo que se desenvolva em solos e climas adversos, bem como grande relevância social, sendo a região Nordeste a principal produtora nacional.

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), e à temperatura ambiente possuem uma consistência de líquido para sólido. Podem ter origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, lipídios formados pela ligação de 3 moléculas de ácidos graxos com o glicerol, um triálcool de 3 carbonos, através de ligações do tipo éster. O óleo vegetal é uma gordura extraída de plantas, constituída principalmente de triacilgliceróis, que corresponde a aproximadamente 95% de sua composição, e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis.

Os ácidos graxos, nome dado a um ácido carboxílico que possui uma cadeia carbônica longa, formam a estrutura de um triacilglicerol e são diferentes entre si, em

número de carbonos e geometria espacial. As diferenças entre os ácidos graxos podem ser devidas ao comprimento da cadeia, pelo número e posição de duplas ligações na cadeia carbônica e pela configuração (cis ou trans). Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos e pouca reatividade química, já os insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas na cadeia carbônica, são mais reativos e suscetíveis à oxidação.

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas. Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos, são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas. Os ácidos graxos que participam da composição do óleo de mamona são representados na tabela 1.

Tabela 1- Proporções de ácidos graxos na composição do óleo de mamona (*Ricinus communis*)

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA (NC:NLD)*	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Palmítico	C16:0	01 - 02
Ácido Esteárico	C18:0	0,9 - 02
Ácido Oleico	C18:1	2,9 - 06
Ácido Linoleico	C18:2	03 - 05
Ácido Linolênico	C18:3	0 - 0,5
Ácido Behênico	C22:0	2,1
Ácido Ricinoleico	C18:1 OH	88

Fonte: Tecnologia de fabricação de biocombustíveis II – IFRN

* NC = Número de carbonos, NLD = Número de ligações duplas

O óleo de mamona é basicamente formado por triglicerídeos de ácido ricinoleico, que corresponde a 90% de sua composição. Segundo Kulkarni e Sawant (2003) o óleo de mamona e seus derivados são completamente solúveis em álcoois e possuem viscosidade elevada, podendo exceder em até 7 vezes o valor da viscosidade de outros óleos vegetais.

O ácido ricinoleico, representado na Figura 1, tem fórmula molecular $C_{18}H_{34}O_3$, massa molar (MM) 298.461 g/mol e nome na IUPAC (*R*,*Z*)-12-Hydroxyoctadec-9-enoic acid.

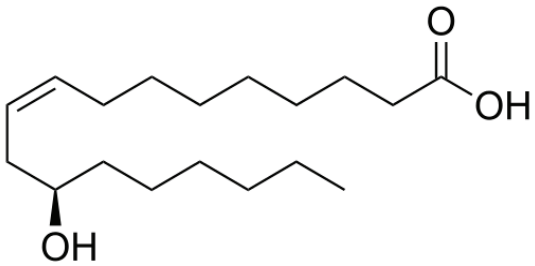

Figura 1 – Representação molecular do ácido ricinoleico

O fluxograma da figura (2) representa todas as etapas do processo de produção do óleo de mamona. Na industrialização da mamona obtém-se o óleo como produto principal (mamona em bagas) e como subproduto a torta, que após tratamento, pode se produzir ração e adubo. O adubo proveniente da mamona é um fertilizante com capacidade de restauração de terras esgotadas.

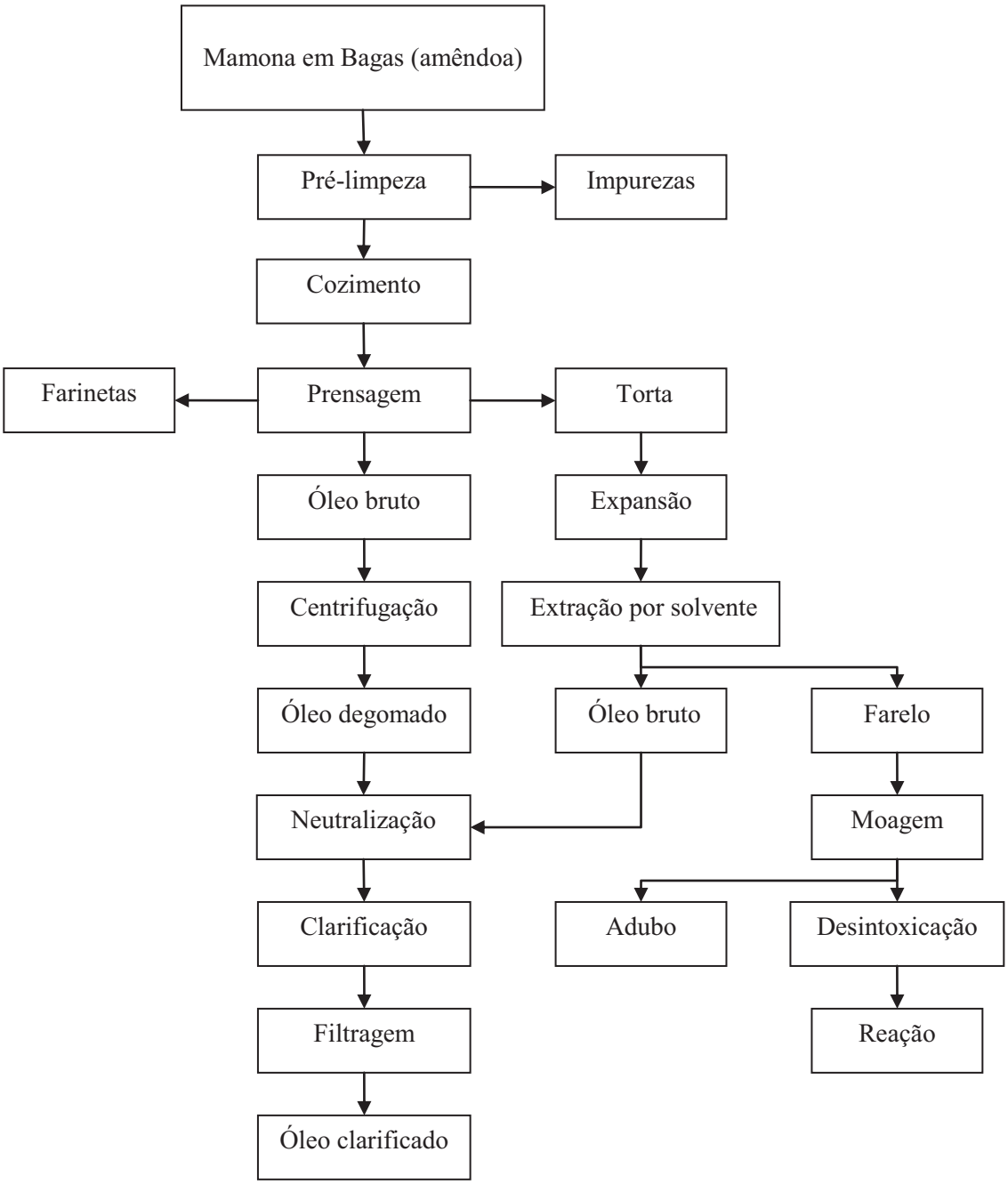

Figura 2 – Fluxograma do processo de produção do óleo de mamona

Fonte: Freire (2001)

2.4.2 Produção de biodiesel de mamona na base etílica.

A produção de biodiesel tem como processo a transesterificação, que é basicamente a transformação de um triglicerídeo, ésteres de cadeia longa, em dois ou mais ésteres de cadeias menores. A principal limitação da produção de biodiesel de mamona está relacionada à presença de ácidos graxos livres em sua composição que possibilitam o aumento da viscosidade e a formação de sabões. A transesterificação na base etílica tem com reagente o etanol. O etanol (CH_3CH_2OH) é uma biomassa de origem agrícola e renovável, substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, é o mais comum dos álcoois, e sua volatilização pouco expressiva, devido ao seu grupo de ligações químicas. Pode ser biodegradado por micro-organismos através do mecanismo de oxidação-redução.

No Brasil, uma de suas várias utilizações está na área de combustíveis para motores de combustão interna. Por ser totalmente miscível em água e em outras substâncias, e por praticamente não sofrer adsorção, o etanol em uma mistura pode aumentar a solubilidade de um segundo composto. Em casos onde o etanol está misturado com outras substâncias, por exemplo, no óleo combustível, ele causa mudanças nas características termofísicas como: densidade e viscosidade.

2.4.2.1 Equações químicas regentes do processo de fabricação do biodiesel de mamona na base etílica.

O TDPS (Transesterification Double Step Process) é um dos processos de fabricação do biodiesel onde a reação ocorre em dois passos: o primeiro denominado de catálise básica, onde o catalisador utilizado é o hidróxido de potássio (KOH); e o segundo catálise ácida, esse tem como catalisador utilizado o ácido sulfúrico (H_2SO_4), as reações são mostradas na Figura 3 (D. SAMIOS *et al.;* 2009).

A Figura 3 mostra o primeiro passo da reação onde o óleo de mamona é representado pelo triglicerídeo do ácido ricinoleico, que corresponde a cerca de 90% na formação do óleo, que reage com o radical ativo da catálise básica. Na reação o álcool reage com uma base forte sob aquecimento, por volta de 60ºC, para formar o catalisador. O álcool utilizado é o etanol, formando o radical etóxido. O radical ativo formado reage com os carbonos das ligações duplas, resultando na formação de glicerol, saponáceos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres.

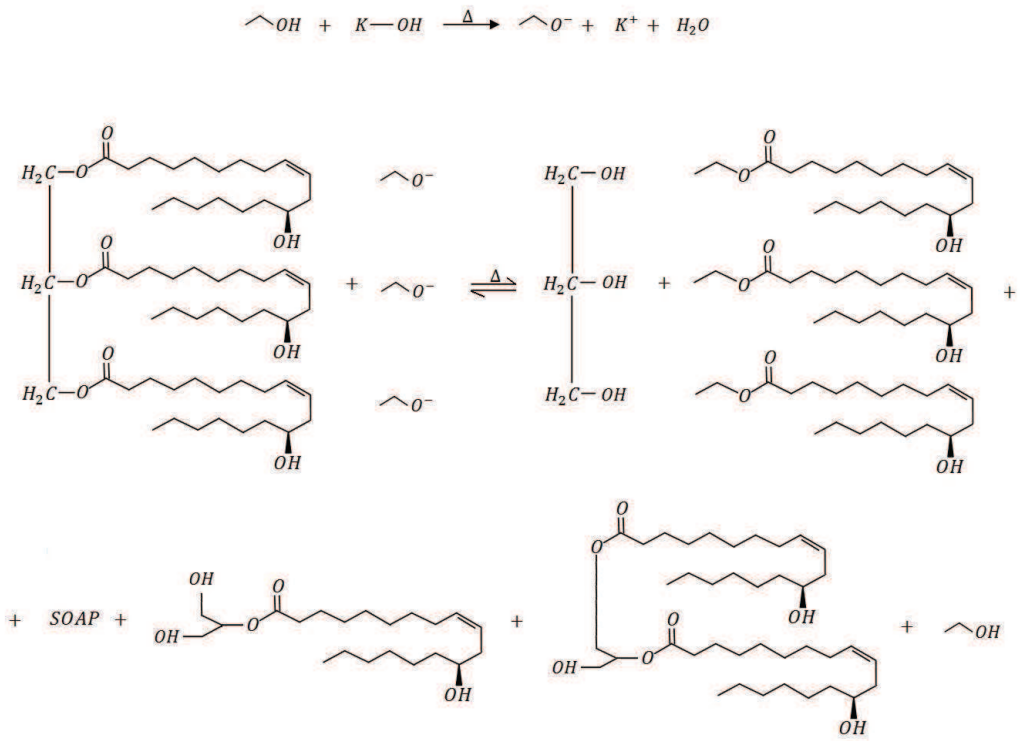

Figura 3 – Representação da reação de catálise básica

Para que todos os grupos com reação inacabada possam ser transformados, procede-se o passo dois com a catálise ácida.

A Figura 4 mostra o segundo passo que tem como catalisador o ácido sulfúrico, que reage com o álcool sob aquecimento com temperatura por volta de 80ºC, formando o radical ativo $C_2H_5^+$. Usou-se novamente o etanol.

O radical formado reage com o óleo que não reagiu e todos os glicerídeos provenientes do primeiro passo, tendo como produto da reação o glicerol, o Éster Etílico do Óleo de Mamona e álcool que apresenta-se em excesso na reação.

Após o processo de transesterificação, ocorre a decantação gravitacional, por um período de 8h, para serem nítidas as duas fases e assim a retirada do glicerol proveniente da reação. No entanto, o biodiesel deve ser lavado com água destilada para a retirada de impurezas e álcool remanescente.

O processo de lavagem deve ocorrer por agitação e decantação até que as impurezas e o álcool sejam retirados, restando somente EEOM.

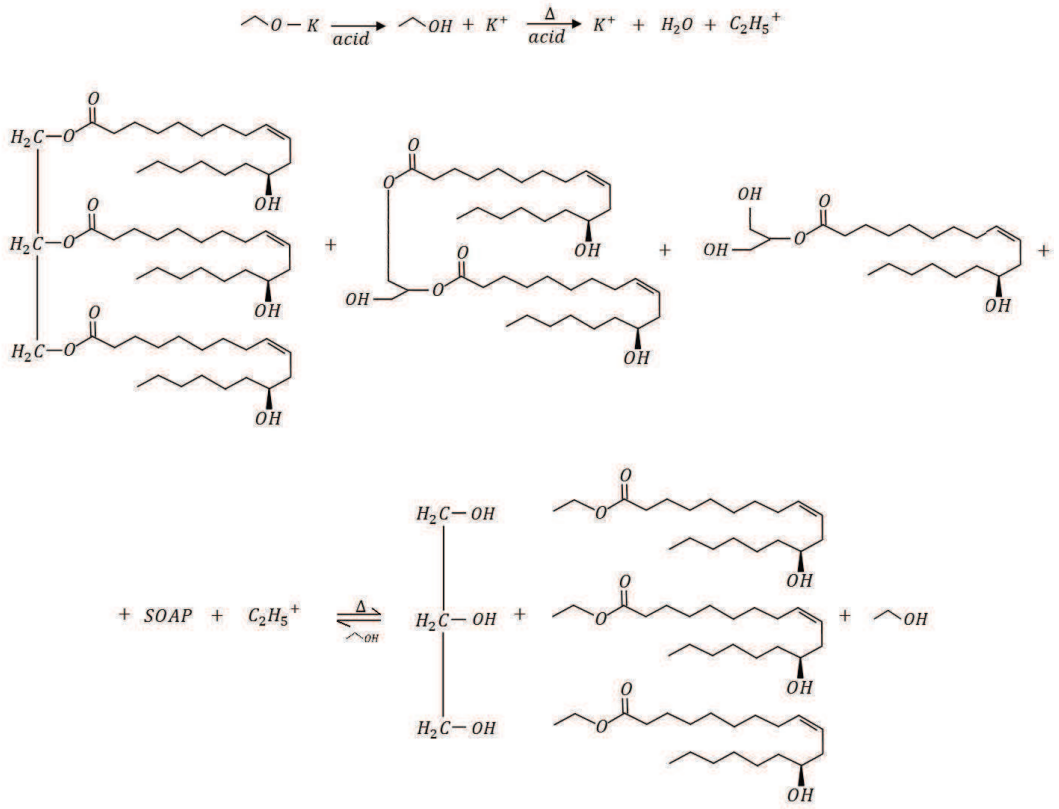

Figura 4 – Representação da reação de catálise ácida

2.4.3 Propriedades do éster etílico do óleo de mamona.

Para que se possa efetuar um estudo detalhado sobre o desempenho do biodiesel adicionado aos combustíveis convencionais, deve-se desenvolver um modelo computacional com o qual se possa estimar o que ocorre na câmara de combustão de um motor, os gases de escape e as taxas de emissões. Para que tais modelos se aproximem das condições reais, é necessário determinar as propriedades físico-químicas que serão utilizadas nas rotinas computacionais e, então, comparar os dados empíricos com aqueles obtidos por meio das simulações.

As propriedades físico-químicas como viscosidade, densidade, propriedades críticas, tensão superficial, entalpia de vaporização, poder calorífico, entropia e calor específico do combustível são imprescindíveis para realização de simulações computacionais do jato de combustível formado em motores de injeção direta. Os modelos teóricos que são utilizados para determinação das propriedades do biodiesel de mamona correspondem: a contribuição dos grupos de Constantinou e Gani, para a previsão da temperatura crítica, temperatura do ponto de ebulição normal, pressão crítica e volume crítico; método teórico de

Riedel para a entalpia de vaporização; a correlação desenvolvida por Brock e Bird para líquidos, para tensão superficial; o modelo de Baroncini para condutividade térmica; método de Sastri e Rao para a viscosidade.

As propriedades do biodiesel de mamona são aproximadas pelas do éster etílico do ácido ricinoleico, o qual corresponde a 90% de sua composição. O éster etílico do ácido ricinoleico possui a seguinte fórmula $C_{20}H_{38}O_3$ (ETHIYL RICINOLEATE) e de acordo com a nomenclatura IUPAC ethyl (9Z,12R)-12-hydroxyoctadec-9-enoate e massa molar (MM) 326,5159 g/mol.

2.4.3.1 Propriedades críticas.

Em qualquer método de contribuição de grupo, a ideia básica é que, enquanto existem milhares de compostos químicos, o número de grupos funcionais que os constituem é muito menor. Portanto, se for adotado que uma propriedade física de um fluido é a soma das contribuições feitas por grupos funcionais que constituem a molécula, obtém-se uma técnica possível para correlacionar as propriedades de um número muito grande de fluidos, em termos de um número muito menor de parâmetros de contribuições de grupos individuais que os caracterizam.

Qualquer método de contribuição de grupo é necessariamente uma aproximação, pois a contribuição de um dado grupo de uma molécula não é necessariamente o mesmo que o de outra molécula. O pressuposto fundamental de um método de contribuição de grupo é a aditividade: a contribuição feita por um grupo de uma molécula é considerado independente do que é produzido por qualquer outro grupo na molécula. Esta suposição é válida apenas quando a influência de qualquer grupo da molécula não é afetada pela natureza de outros grupos na molécula.

Métodos de contribuição de grupos são utilizados amplamente para estimar propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos tais como as propriedades críticas. Um dos primeiros métodos de contribuição de grupos bem sucedidos foi desenvolvido por Lyderson (1955), posteriormente surgiram os métodos de Ambrose (1978; 1979; 1980), e Fedors (1982), mas eles não parecem ser tão precisos. Desde então, técnicas estatísticas mais eficazes têm sido desenvolvidas com validações em valores experimentais, que permitem determinação de parâmetros otimizados para contribuições de grupos.

O método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (1994) para valores de propriedades críticas como temperatura crítica (Tc), temperatura do ponto de ebulição normal (Tb), pressão crítica (Pc) e volume crítico (Vc) é bastante confiável.

Constantinou e Gani (CG) desenvolveram um método de contribuição de grupo avançado que supera uma dos primeiros métodos de contribuição de grupo amplamente utilizados, o método UNIFAC, onde o valor de cada propriedade é obtido com a soma das contribuições de simples grupos de Primeira Ordem. O método CG possui funções mais sofisticadas das propriedades desejadas e também com contribuições em um nível de Segunda Ordem. As funções de Primeiro Ordem são mais flexíveis para as correlações, enquanto as funções de Segundo Ordem superam parcialmente as limitações do método UNIFAC em que não consegue distinguir entre as configurações especiais, tais como os seus isômeros, os vários grupos localizados próximos uns dos outros, e as estruturas de ressonância.

A formulação geral do método CG propõe que uma dada propriedade F, onde *f* pode ser uma função linear ou não linear, seja função do somatório das parcelas dos grupos de primeira ordem (F_{1k}) rotulado 1k para a propriedade especificada F, e de segunda ordem (F_{2j}) rotulado 2j para a propriedade especificada F, tendo como N_k o número de grupos de primeira ordem do tipo k e M_j o número de grupos de segunda ordem do tipo j presentes na molécula. O valor de W é definido zero para cálculos somente com grupos de primeira ordem e igual a unidade para cálculos com contribuições de segunda ordem.

$$F = f\left[\sum_k N_k F_{1k} + W.\sum_j M_j F_{2j}\right] \tag{1}$$

Tem-se as seguintes correlações para temperatura crítica (Tc), temperatura do ponto de ebulição normal (Tb), pressão crítica (Pc) e volume crítico (Vc) utilizando o método das contribuições de Grupos de Constantinou e Gani.

$$Tc = 181{,}128 \ln\left[\sum_k N_k t_{c1k} + W.\sum_j M_j t_{c2j}\right] \tag{2}$$

$$Tb = 204{,}359 \ln\left[\sum_k N_k t_{b1k} + W.\sum_j M_j t_{b2j}\right] \tag{3}$$

$$Pc = \left[\sum_K N_k P_{c1k} + W.\sum_J M_j P_{c2j} + 0{,}10022\right]^{-2} + 1{,}3705 \tag{4}$$

$$Vc = -0{,}00435 + \left[\sum N_k v_{c1k} + W.\sum M_j v_{c2j}\right] \tag{5}$$

O éster etílico do ácido ricinoleico possui a seguinte fórmula molecular $C_{20}H_{38}O_3$ e a representação molecular está presente na figura 5.

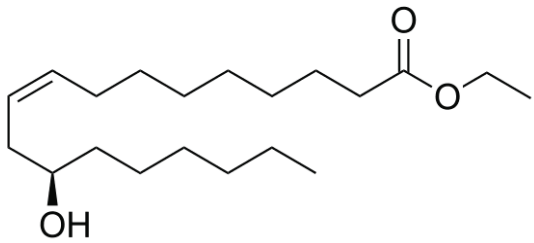

Figura 5 – Representação molecular do éster etílico do ácido ricinoleico

Na figura 6 estão representadas as contribuições de primeira ordem para o EEOM e na tabela 2 a contribuição de grupo para cada propriedade termofísica. Os dados foram retirados das tabelas C-2 do livro “The Properties of Gases and Liquids”.

Tabela 2 - Contribuição de grupos de primeira ordem para as propriedades termofísicas do método de Constantinou e Gani

Grupo k	N_k	$N_k(t_{b1k})$	$N_k(t_{c1k})$	$N_k(p_{c1k})$	$N_k(v_{c1k})$
CH_3	2	0,8894	1,6781	0,0199	0,075
CH_2	14	0,9225	3,492	0,0106	0,0558
CH	3	0,6033	4,033	0,0013	0,0315
C	1	0,2878	4,8823	-0,0104	-0,0003
$CH=CH$	1	1,8433	7,3691	0,0179	0,0954
OH	1	3,2152	9,7292	0,0051	0,039
CH_2CO	1	3,8967	14,6273	0,0178	0,1119
CH_2COO	1	3,3953	3,8116	0,0218	0,1364
$\sum_{k=1}^{8} N_k F_k$		29,142	96,0688	0,2329	1,272

Fonte: “The Properties of Gases and Liquids” (2001)

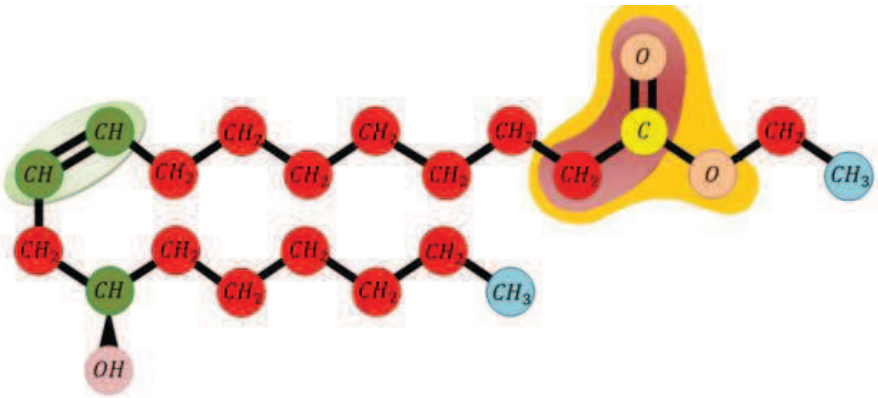

Figura 6 – Representação dos grupos de primeira ordem do éster etílico do ácido ricinoleico

Na figura 7, estão representadas as contribuições de segunda ordem para o EEOM, e na tabela 3 a contribuição de grupo para cada propriedade termofísica. Os dados foram retirados das tabelas C-3 do livro “The Properties of Gases and Liquids”

Tabela 3 - Contribuição de grupos de segunda ordem para as propriedades termofísicas do método de Constantinou e Gani

Grupo M	M_j	$M_j(t_{b2j})$	$M_j(t_{c2j})$	$M_j(p_{c2j})$	$M_j(v_{c2j})$
$CHOH$	1	-0,5385	-2,8035	-0,00439	-0,00777
$CH_2 - CH = CH$	2	-0,1406	-0,5231	0,003538	0,00281
$\sum_{k=1}^{2} M_j F_j$		-0,8197	-3,8497	0,002686	-0,00215

Fonte: "The Properties of Gases and Liquids" (2001)

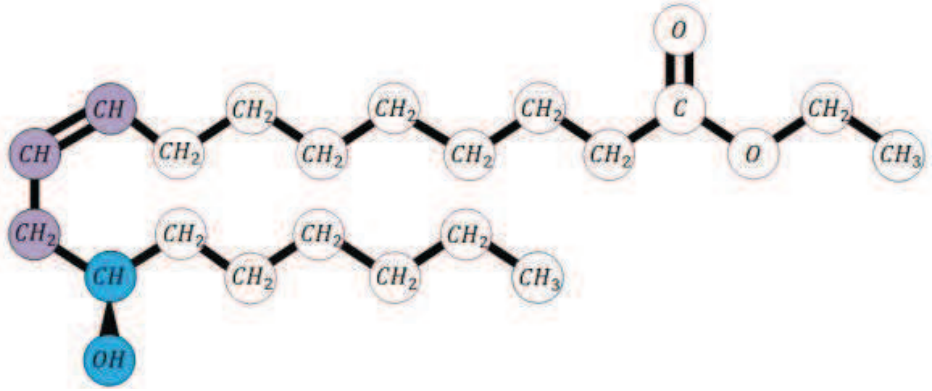

Figura 7 – Representação dos grupos de segunda ordem do éster etílico do ácido ricinoleico

A tabela de contribuição de grupos de Constantinou e Gani foi montada com adicional assistência do Dr. Jens Abildskov, Departamento de Engenharia Química, Técnico da Universidade da Dinamarca, incluindo o uso do software de computador da Computer Aided Process Engineering Center (CAPEC), liderado em conjunto pelos Dr. Rafiqui Gani e Sten Bay Jørgensen da Technical University of Denmark (DTU).

2.4.3.2 Condutividade Térmica.

Os líquidos viscosos têm uma maior condutividade térmica. Latini *et al*.(1977) e seus colaboradores sugerem que o cálculo da condutividade térmica dos líquidos pode ser determinada de acordo com a correlação: (Baroncini, *et al*., 1980, 1981, 1981a, 1983, 1983a, 1984).

$$\lambda = \frac{A(1-Tr)^{0,38}}{Tr^{1/6}} \tag{6}$$

Onde λ é a condutividade térmica dada em W/(m.K), Tr é a temperatura reduzida obtida através da razão entre a temperatura e a temperatura crítica Tc. O fator A é dado em função do ponto de ebulição nominal Tb em K a 1 atm, da temperatura crítica Tc e da massa molar MM (g/mol).

$$A = \frac{A^{*}Tb^{\alpha}}{MM^{\beta} \cdot Tc^{\gamma}} \tag{7}$$

Os parâmetros A*, α, β e γ são dados na Tabela 10-4 do livro "The Properties of Gases and Liguids" Poling *et al*.(2001). Para os ésteres, os valores utilizados são A* = 0,0415;α = 1,2; β = 1,0; γ = 0,167.

Segundo Sastri (1998), o método recomendado para o cálculo da condutividade térmica pode ser determinado pela correlação:

$$\lambda_L = \lambda_b a^m \tag{8}$$

$$m = 1 - \left(\frac{1-T_r}{1-T_{br}} \right)^n \tag{9}$$

Onde λ_b pode ser determinado por contribuição de grupos cujos valores correspondentes a cada contribuição e pode ser encontrado na Tabela 10-5 do livro "The Properties of Gases and Liguids", o parâmetro adimensional $a = 0{,}16$ e $n = 0{,}2$. Sastri (1998) relata um desvio médio de 8% para pontos que foram testados.

2.4.3.3 Pressão de vapor

O método de Riedel é uma aproximação amplamente utilizada para determinação da pressão de vapor. As equações do modelo de Riedel são retirados do livro "The Properties of Gases and Liquids". A pressão de vapor reduzida é determinada pela seguinte correlação:

$$\ln Pvp_r = A^+ - \frac{B^+}{T_r} + C^+ \ln T_r + D^+ T_r^6 \tag{10}$$

Onde T_r é a temperatura reduzida e T_r^6 é o termo que descreve a correção da curva de pressão de vapor.

$$A^+ = -35Q \tag{11}$$

$$B^+ = -36Q \tag{12}$$

$$C^+ = 42Q + \alpha_c \tag{13}$$

$$D^+ = -Q \tag{14}$$

$$Q = K(3{,}758 - \alpha_c) \tag{15}$$

Onde α_c é α no ponto crítico. Riedel atribui a K o valor 0,0838.

$$\alpha_c = \frac{3{,}758 k\psi_b + \ln(P_c / 1{,}01325)}{k\psi_b - \ln(T_{br})} \tag{16}$$

$$\psi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42 \ln T_{br} - T_{br}^6 \tag{17}$$

2.4.3.4 Entalpia de vaporização

A entalpia de vaporização, também chamada de calor latente de vaporização, é a diferença de entalpia entre o estado líquido saturado e o estado de vapor saturado. A entalpia de vaporização à temperatura do ponto de ebulição normal (ΔH_{vb}) pode ser estimada a partir de relações com a pressão de vapor. Sendo R a constante universal dos gases ideais, T_c temperatura crítica e T_{br} temperatura reduzida no ponto de ebulição (MAJER, 1989).

$$\Delta H_{vb} = 1{,}093 R T_c T_{br} \frac{\ln P_c - 1{,}013}{0{,}93 - T_{br}} \tag{18}$$

A variação da entalpia de vaporização em função da temperatura é obtida pela correlação de Watson a partir de um valor de entalpia já conhecido, onde T_{r1} refere-se a temperatura onde a entalpia de vaporização foi calculada para T_{br} e T_{r2} onde a entalpia deve ser calculada.

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \tag{19}$$

2.4.3.5 Tensão superficial

Para determinação da tensão superficial σ, será utilizada a correlação desenvolvida por Brock e Bird para líquidos apolares como o biodiesel (BROCK, 1955).

$$\sigma = Pc^{2/3} Tc^{1/3} Q (1 - Tr)^{11/9} \tag{20}$$

$$Q = 0{,}1196\left[1 - \frac{T_{br}\ln\frac{P_c}{1{,}01325}}{1 - T_{br}}\right] - 0{,}279 \qquad (21)$$

Onde Pc pressão crítica, Tc temperatura Crítica, Tr temperatura reduzida e Q é um parâmetro da equação.

2.4.3.6 Viscosidade

A viscosidade é uma medida da resistência oferecida pelo fluido ao escoamento, é influenciada por sua formação molecular como tamanho da cadeia carbônica e insaturações, e está diretamente ligada ao tipo de óleo vegetal.

A formação do jato de combustível e a modelagem da vaporização exigem informações sobre a viscosidade que vão desde as temperaturas mais baixas nas quais o combustível é injetado até a temperatura crítica.

Espera-se que a viscosidade elevada do biodiesel de mamona afete a dinâmica do jato, pois combustíveis mais viscosos aumentam a penetração e velocidade devido à sua quantidade de movimento. Este aumento na quantidade de movimento também intensifica a energia cinética turbulenta disponível no jato, o que causa um efeito positivo na taxa de queima durante a combustão (CHMELA *et al*. 1999).

Valores de viscosidade abaixo da faixa recomendada, além de modificarem as características do jato de combustível, ocasionam a combustão incompleta e aumentam a emissão de fumaça. Podem levar ao desgaste dos componentes do motor, como vazamento na bomba de combustível, trem de engrenagens, eixo do comando de válvulas e danos na câmara de combustão e pistão.

No entanto, as correlações de baixa temperatura de viscosidade geralmente assumem um comportamento logarítmico funcional com a temperatura absoluta, uma relação que não é válida acima das temperaturas reduzidas de cerca de 0,7. Por conseguinte, o método de Sastri e Rao (1992) é aqui utilizado para estimar o éster etílico do óleo de mamona em temperaturas inferiores a 570 K, enquanto o método de Sastri (1998) é aplicado em temperaturas mais elevadas.

Sastri e Rao (1992) estimam que para baixas temperaturas a viscosidade depende da pressão de vapor e contribuição de grupos:

$$\eta = \eta_B P_{vp}^{-N} \tag{22}$$

Onde P_{vp} é a pressão de vapor em atm e η_B é a viscosidade na temperatura de ebulição T_b em mPa.s. A correlação a seguir da pressão de vapor é usada por Sastri e Rao por contribuição de grupos para η_B e N, que é usado exclusivamente para determinação da viscosidade.

$$\ln P_{vp} = (4{,}5398 + 1{,}0309 \ln T_b) \times \left(1 - \frac{(3 - 2T/T_b)^{0{,}19}}{T/T_b} - 0{,}38(3 - 2(T/T_b)\ln(T/T_b) \right) \tag{23}$$

A correlação para a viscosidade no ponto de ebulição é dada por:

$$\eta_B = \sum \Delta\eta_B + \sum \Delta\eta_{Bcor} \tag{24}$$

$$N = 0{,}2 + \sum \Delta N + \sum \Delta N_{cor} \tag{25}$$

As contribuições de grupos presentes nos somatórios da Equação (24) e Eq. (25) são tabulados para cadeia linear e hidrocarbonetos cíclicos contendo halogênio, oxigênio, nitrogênio, hidroxila e grupos de enxofre. Imprecisões inferiores a 15% são esperados na maioria dos casos para o líquido de viscosidade calculado com o método descrito.

Para elevados valores de temperatura, Sastri (1998) recomenda:

$$\ln \eta = \left[\frac{\ln \eta_B}{\ln(\alpha \eta_B)} \right]^{\phi} \ln(\alpha \eta_B) \tag{26}$$

$$\phi = \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \tag{27}$$

2.4.3.7 Densidade

De uma forma indireta, em ensaios dinamométricos tanto quanto na utilização doméstica é essencial conhecer as características do combustível, pois tem um grande impacto no desempenho do motor. Uma dessas propriedades é a densidade, que está ligada à pressão de injeção e influencia na partida do motor, além da pulverização do combustível de modo a interferir no desempenho do motor de combustão e na emissão de gases, pois altas densidades podem gerar fumaça negra e emissão excessiva de material particulado (BAHADUR *et al*., 1995). Segundo Alptekin e Canakci (2008), as características de performance como número de cetano e calor de combustão estão intimamente relacionadas à densidade. Os sistemas de injeção de diesel medem o combustível em volume. Então, a potência do motor ficará comprometida se houver grande variação na densidade devido às diferenças na massa de combustível injetado (BAHADUR *et al*., 1995).

A densidade de um fluido depende diretamente da temperatura, e seus valores podem ser determinados por meios empíricos e/ou correlações. De um modo geral, as equações 28 e 29 mostram que a densidade de uma substância composta ou de uma mistura, pode ser calculada através da média ponderada das densidades dos componentes desta mistura, mas os fenômenos de interações entre os átomos e moléculas podem afetar estes cálculos, sendo necessário um conjunto de equações e parâmetros dependentes da temperatura, massa molar, pressão, entre outros para sua determinação.

$$\rho = \sum_i \rho i \tag{28}$$

$$\rho = \sum_i \rho i \cdot \frac{V_i}{V} \tag{29}$$

Segundo Smith *et al.* (2007), a Equação de Estado de Peng-Robinson (PR) apresenta bons resultados para predizer a densidade do biodiesel . A intenção de escolher uma equação de estado cúbica foi poder representar de forma simplificada e geral o comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) do líquido e do vapor de biodiesel em uma larga faixa de temperatura e pressão.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\varepsilon b)(V+\xi b)} \tag{30}$$

$$b = 0{,}0778\frac{RT_c}{P_c} \tag{31}$$

$$\varepsilon = 1-\sqrt{2} \tag{32}$$

$$\xi = 1+\sqrt{2} \tag{33}$$

A dependência do parâmetro $a(T)$ com a temperatura introduziu um novo parâmetro à equação de PR, o fator acêntrico (w). Esta dependência foi adicionada à equação para que fosse possível reproduzir a pressão de vapor dos hidrocarbonetos com a equação de estado (REID *et al*. 1987).

O fator acêntrico aumenta com o aumento do peso molecular dos hidrocarbonetos, bem como com a polaridade. Normalmente, o w é muito usado como um parâmetro para medir a complexidade de uma molécula no que diz respeito à geometria e polaridade. Quando o fator acêntrico de um composto é necessário e não é conhecido, tem de ser estimado utilizando as constantes críticas (Tc e Pc) através do método de Lee-Kesler (REID *et al*., 1987). Para calcular o fator acêntrico foi utilizada a equação 34.

$$w = \frac{-\ln P_c - 5{,}97214 + \dfrac{6{,}09648}{T_r} + 1{,}28862\cdot\ln T_r - 0{,}169347\cdot T_r^6}{15{,}2518 - \dfrac{15{,}6875}{T_r} - 13{,}4721\cdot\ln T_r - 0{,}43577\cdot T_r^6} \tag{34}$$

Onde P_c é a pressão crítica e T_r a temperatura reduzida.

$$a(T) = \frac{0{,}45724R^2T_c^2}{P_c}\left[1+(0{,}48+1{,}574w-0{,}176w^2)\cdot(1-T_r^{0,5})\right]^2 \tag{35}$$

$$A_1\rho^3 + A_2\rho^2 + A_3\rho - P = 0 \tag{36}$$

$$A_1 = \left[-\xi\varepsilon Pb^3 - RT\xi\varepsilon b^2 + ab\right] \tag{37}$$

$$A_2 = \left[RT\xi b - RT\varepsilon b - a + \xi Pb^2 - \varepsilon Pb^2 + P\xi\varepsilon b^2\right] \tag{38}$$

$$A_3 = \left[RT + Pb - P\xi b + P\varepsilon b\right] \tag{39}$$

Com os parâmetros da equação de estado de PR estimados, é possível predizer a densidade para a temperatura desejada.

2.5 Densidade e viscosidade de combustíveis comerciais.

A viscosidade e massa específica dos combustíveis etanol, óleo diesel mineral (S50) e biodiesel(B100) segundo a ANP, estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Viscosidade e massa específica do etanol, óleo diesel e biodiesel.

Combustível	Resolução	Viscosidade a 40°C (mm^2/s)	Massa específica a 20°C (kg/m^3)
Etanol anidro combustivel (AEAC)	ANP n° 36, de 6.12.2005	1,36	791,5
Óleo diesel mineral (S50)	ANP n° 32, de 17.07.2007	2-5	820-850
Biodiesel (B100)	ANP n° 7, de 19.03.2008	3-6	850-900

Fonte:ANP 2005, 2007 e 2008

3. METODOLOGIA

No tópico 3.1 é descrita a composição do óleo de mamona, através dos ácidos graxos que o compõem. O modo de obtenção do óleo *in-natura* desde a amêndoa até o óleo clarificado é mostrado através de um fluxograma.

O biodiesel de mamona na base etílica utilizado para esta pesquisa não é encontrado comercialmente, tendo assim a necessidade de sua produção. O processo de fabricação do biodiesel de mamona é descrito detalhadamente no tópico 3.1.2.

As alterações impostas pela aplicação do biodiesel e do etanol na morfologia do jato combustível e na formação de poluentes podem ser estudadas através de simulações multidimensionais. A descrição detalhada do combustível é imprescindível para a execução das rotinas computacionais em motores. Para tanto é necessária a disponibilização de dados referentes às propriedades físico-químicas do combustível aplicado, tais como as propriedades críticas, viscosidade, tensão superficial, condutividade térmica, pressão de vapor e calor latente de vaporização. Descrições detalhadas da maneira com que se pretende estimar cada uma dessas propriedades do éster etílico do óleo de mamona são apresentadas no item 3.1.4. Em 3.1.4.1 as propriedades críticas são estimadas por método de contribuição de grupos, em 3.1.4.2 a condutividade térmica é determinada pelas correlações de Sastri, em 3.1.4.3 a pressão de vapor é calculada pelas equações do modelo de Riedel, em 3.1.4.4 a entalpia de vaporização é determinada pela correlação de Watson utilizando os dados de pressão crítica e temperatura reduzida do ponto de ebulição, em 3.1.4.5 a tensão superficial é estimada pela correlação de Brock e Bird, em 3.1.4.6 a viscosidade é determinada pelas correlações de Sastri para temperaturas mais elevadas e Sastri e Rao para baixas temperaturas, em 3.1.4.7 a densidade é estimada pela equação de estado de Peng-Robinson.

No tópico 3.1.5 as discussões e os resultados são descritos através da tabela com as propriedades críticas do éster etílico do óleo de mamona e dos gráficos contendo valores para EEOM e EEOS, diesel convencional e dodecano.

Através das análises de viscosidade e densidade, pretende-se estabelecer as concentrações aceitáveis de biodiesel de mamona e etanol em uma mistura com combustível diesel, conforme o padrão brasileiro e europeu, descritos na seção 3.1.6.

3.1 Processo de fabricação do biodiesel de mamona

Para a reação em um nível macroscópico, foram utilizadas as seguintes proporções de reagentes, mostradas na Tabela (5):

Tabela 5 - Proporções macroscópicas dos reagentes para a fabricação do biodiesel de mamona

Passos da reação	Reagentes	Quantidades de reagentes
Primeiro passo da reação (catálise básica)	ÓLEO	100,0 mL
	KOH	2,0 g
	ÁLCOOL	80,0 mL
Segundo passo da reação (catálise ácida)	H_2SO_4	1,0 mL
	ÁLCOOL	40,0 mL

O fluxograma da figura 8 representa as etapas de fabricação EEOM.

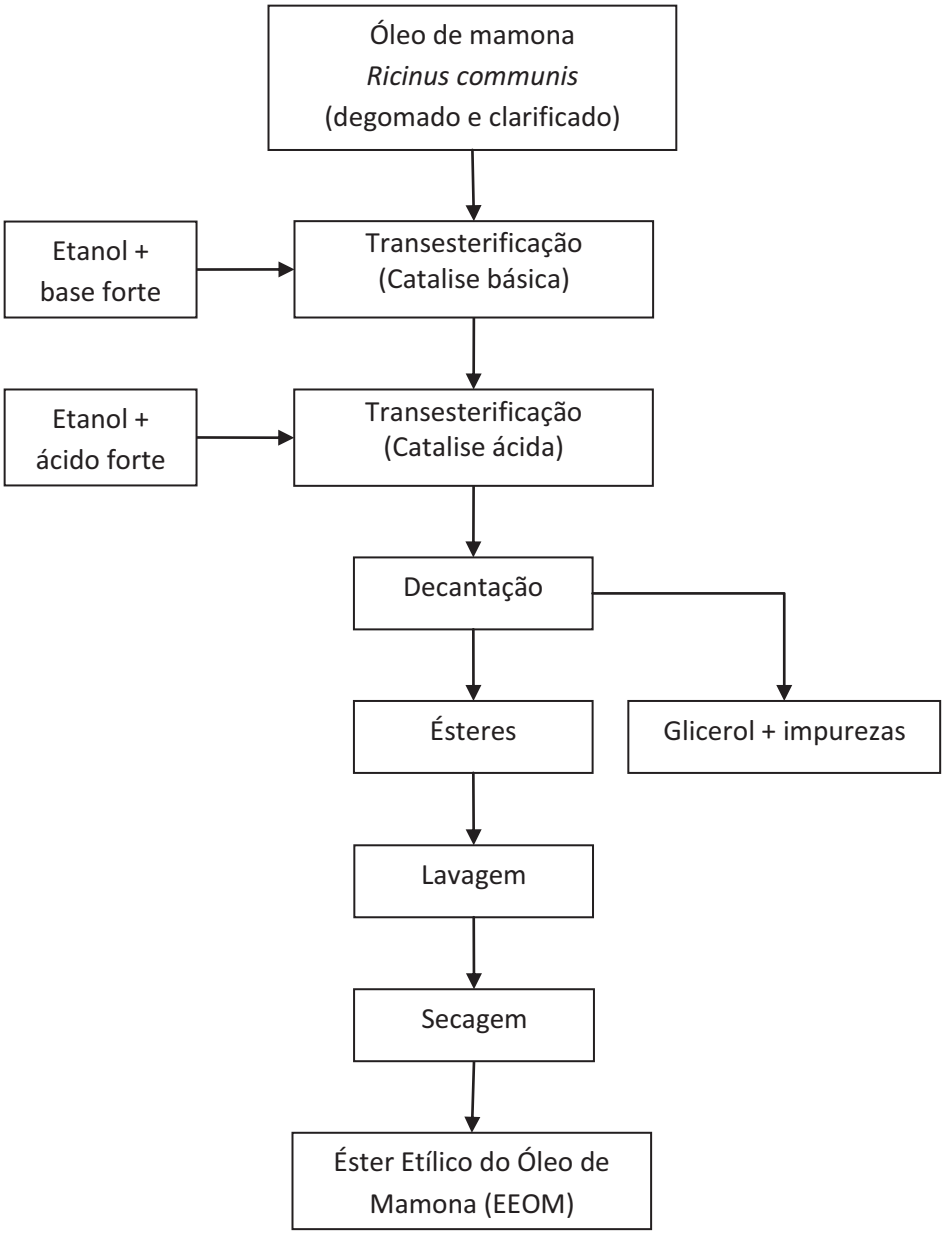

Figura 8 – Fluxograma da produção do EEOM

O primeiro passo corresponde à catálise básica. A produção do radical etóxido, o álcool utilizado é o etanol, utiliza-se 2g de base forte (KOH) e 80mL de etanol para cada 100mL de óleo de mamona. Logo, a proporção para a formação do reagente etóxido é de 2g(KOH)/80mL(etanol), que deve ser dissolvido sob agitação e com a temperatura mantida em 60ºC até toda a base ser dissolvida. O radical ativo formado reage com os carbonos das

ligações duplas, resultando na formação de glicerol, saponáceos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres. Adiciona-se lentamente o etóxido nas proporções adequadas ao óleo de mamona degomado, previamente aquecido a 60ºC, mantendo constante agitação por um intervalo 30 min.

Decorrido o processo de transesterificação sob catalise básica inicia-se o segundo passo que corresponde à catálise ácida. Utiliza-se 1mL de um ácido forte (H_2SO_4) e 40mL de etanol para cada 100mL de óleo de mamona utilizado no primeiro passo, mantendo-se a temperatura da mistura em 80ºC. Após a lenta adição do ácido e do etanol, mantém agitação constante em um tempo de 2 horas e meia.

O processo de decantação do glicerol resultante do processo de transesterificação em dois passos pode demorar entre 6 e 8 horas, uma vez que é gravitacional e lento.

Após a retirada do glicerol, inicia-se a lavagem do biodiesel com água destilada a uma temperatura elevada e com bastante agitação, para que as impurezas e o álcool remanescente sejam retirados. Esse processo deve ser repetido até que a água, após o processo de agitação e decantação, tenha uma aparência cristalina.

Para retirar a umidade proveniente da lavagem, o biodiesel deve ser aquecido.

3.2 Reator para produção do biodiesel

Devido à não existência do Éster Etílico do Óleo de Mamona para venda, foi necessário sua produção, e desse modo, a confecção de uma miniusina de produção composta por um reator e um tanque de estocagem. O reator, na figura 9, tem a capacidade de produção de 30L de EEOM por batelada, é constituído de um recipiente em aço inox, agitador, resistência de aquecimento controlada por termostato e uma bureta graduada para inserção dos catalisadores.

Figura 9 – Reator de produção do EEOM – L.M.C.I. UFC.

3.3 Processo de medição das propriedades de densidade e viscosidade do EEOM e das misturas entre EEOM, diesel convencional e etanol

Para a medição da viscosidade do EEOM foi utilizado o método do copo Ford, um viscosímetro de fácil manuseio, no qual a viscosidade está relacionada com o tempo de esvaziamento de um copo de volume conhecido que tem um orifício calibrado em sua base. O copo Ford utilizado é em inox, com um conjunto de orifícios-padrão (giglê) feitos de latão polido. Os orifícios de número 2, 3 e 4 são utilizados para medir líquidos de baixa viscosidade, na faixa de 20 a 310 cSt; os de número 5, 6, 7 e 8 para líquidos de viscosidade superior a 310 cSt.

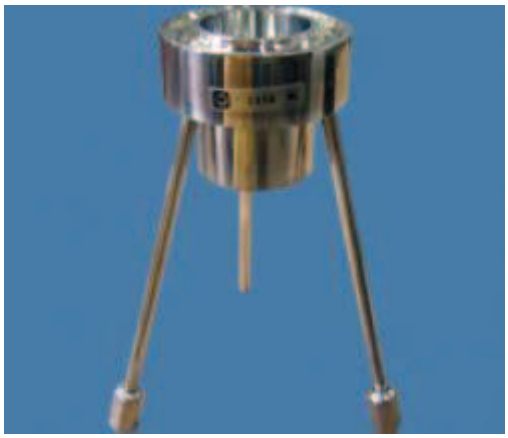

Figura 10 – Viscosímetro Copo Ford

Fonte: http://www.pro-analise.com.br

A amostra deverá ser adicionada no copo Ford com a temperatura de realização do teste. O teste deverá ser realizado em local sem corrente de ar e sem mudanças rápidas de temperatura. Para uma maior precisão, as temperaturas das medições devem ser iguais.

O procedimento de medição compreende selecionar o número do copo Ford adequado, de acordo com a estimativa de viscosidade e tempo de escoamento. Nivelar o Copo no tripé com auxílio do nível de bolha e do vidro. Fechar o orifício, com o dedo, encher o copo até o nível máximo com a amostra. Remover o excesso do produto com a placa de vidro plana. Colocar o termômetro no recipiente de coleta da amostra. Liberar o orifício e acionar simultaneamente o cronômetro. Parar o cronômetro quando ocorrer a primeira interrupção do fluxo da amostra. Anotar o tempo em segundos, o número do Copo Ford utilizado, a temperatura da amostra e dados referentes ao preparo da amostra. Calcular a viscosidade em cSt conforme as correlações indicadas pelo fabricante.

Para as medições de viscosidade do EEOM foi utilizado o copo Ford número 3, calibrando com líquidos de viscosidade conhecida, Etanol Anidro cuja viscosidade de 1,3 cSt a 40ºC e o Éster Metílico do Óleo de Soja (EMOS) com viscosidade 4,25 cSt a 40ºC. Por interpolação dos valores foi estimado o correspondente para o EEOM.

Para medição da densidade do EEOM foi necessário aferir sua massa e em seguida determinar cuidadosamente o seu volume através de uma bureta, observando a posição do menisco formado. Segundo Henriksson (2004), a leitura correta do menisco deve ser feita na perpendicular, para evitar os erros de paralaxe. O ponto máximo ou mínimo da curvatura do menisco é que deve ser usado como referência para a leitura da magnitude do volume que está sendo medido.

Para determinação da densidade e viscosidade das misturas etanol, EEOM e diesel comercial foram realizadas medições em frações volumétricas que seguiram o seguinte padrão 3% de EEOM com diesel S50 dando origem ao B3, 5% B5, 10% B10, 15% B15, 20% B20, 30% B30, 40% B40, 60% B60, 80% B80 e 100% B100. Para cada mistura citada, analisou-se proporções volumétricas de etanol de A0, A3, A5, A10, A15, A20, A30 e A40, seguindo a mesma regra de proporção anteriormente descrita.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste trabalho são apresentados divididos nos seguintes tópicos: propriedades críticas e temperatura do ponto de ebulição normal; condutividade térmica, pressão de vapor, tensão superficial, viscosidade e entalpia de vaporização; densidade do EEOM; viscosidade do EEOM; densidade e viscosidade das misturas EEOM, etanol e diesel comercial.

4.1 Propriedades críticas e temperatura do ponto de ebulição normal

A temperatura crítica (Tc), temperatura do ponto de ebulição normal (Tb), pressão crítica (Pc) e volume crítico(Vc) para o Ester Etílico do Óleo de Mamona são determinados pelo método de contribuições de grupos de Constantinou e Gani com os valores das contribuições retirados das Tabelas C-2 e C-3 do livro "The Properties of Gases and Liquids" e aplicados às Eq(2), Eq(3), Eq(4)e Eq(5). Os valores obtidos para cada uma das propriedades consideradas estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades críticas e temperatura do ponto de ebulição normal do EEOM

Propriedade	*Valor obtido através do método CG*
Temperatura crítica [K]	819,4534
Temperatura do ponto de ebulição normal [K]	683,3049
Pressão crítica [bar]	10,238447
Volume crítico [m^3/kmol]	1,2655

4.2 Condutividade térmica, pressão de vapor, tensão superficial, viscosidade e entalpia de vaporização

Para determinação da condutividade térmica, pressão de vapor, tensão superficial, viscosidade e entalpia de vaporização, empregam-se valores das propriedades críticas e os métodos de contribuição de grupos já descritos. Os valores obtidos estão representados nos gráficos abaixo, calculados em um intervalo de temperatura de 300K à temperatura crítica 819,45K. Os dados do Dodecano e Diesel Model (diesel convencional) foram retirados do banco de dados do software KIVA 3 VR2.

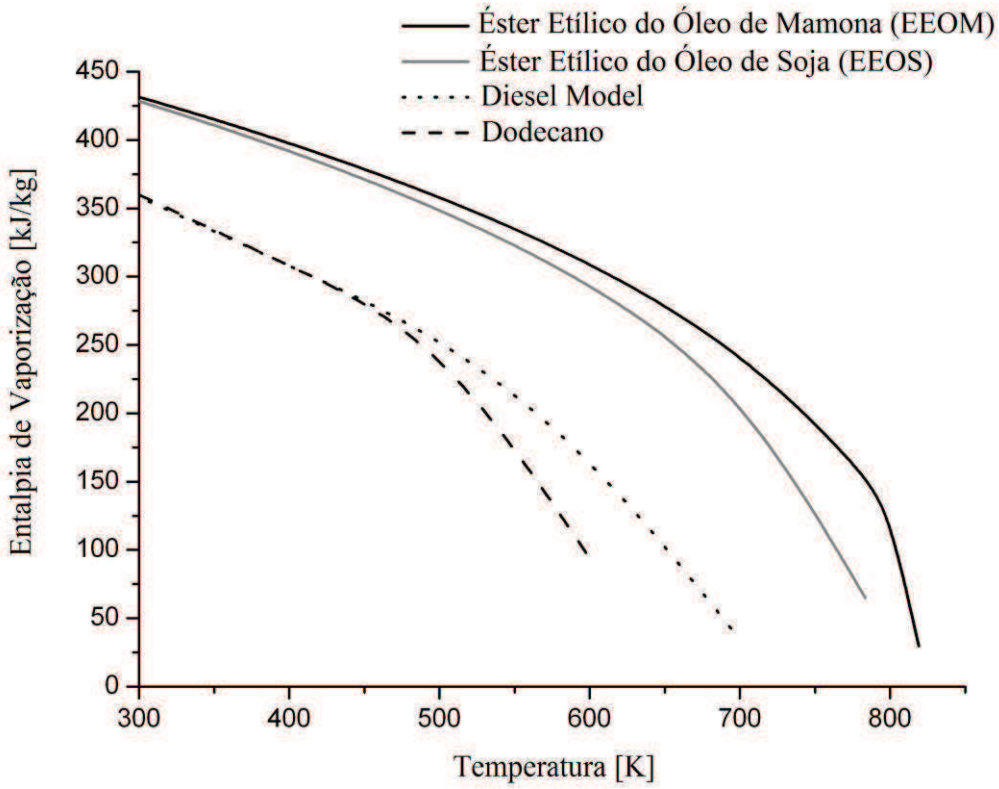

Figura 11 – Gráficos de entalpia de vaporização para EEOM, EEOS, diesel convencional e Dodecano.

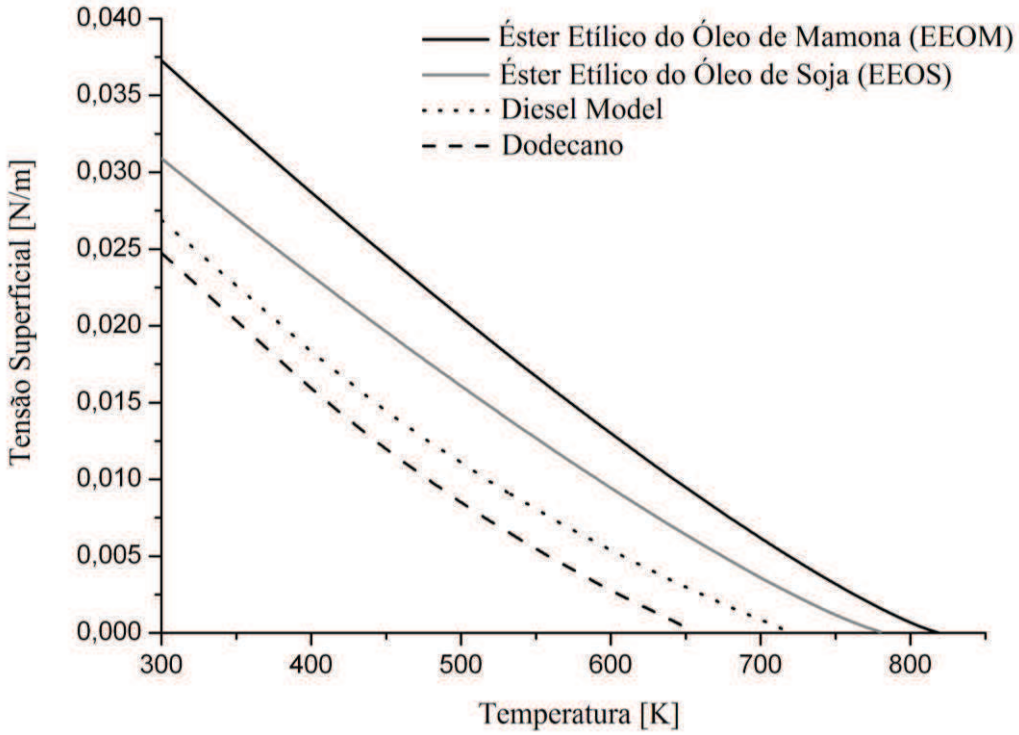

Figura 12 – Gráficos de tensão superficial para EEOM, EEOS, diesel convencional e Dodecano.

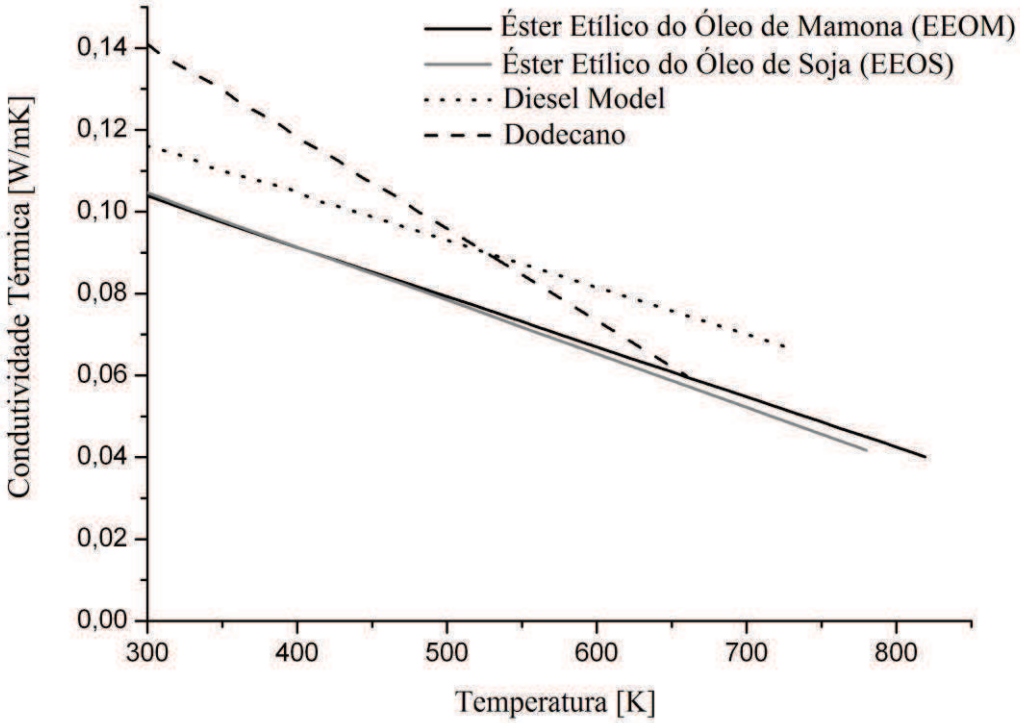

Figura 13 – Gráficos de condutividade térmica para EEOM, EEOS, diesel convencional e Dodecano.

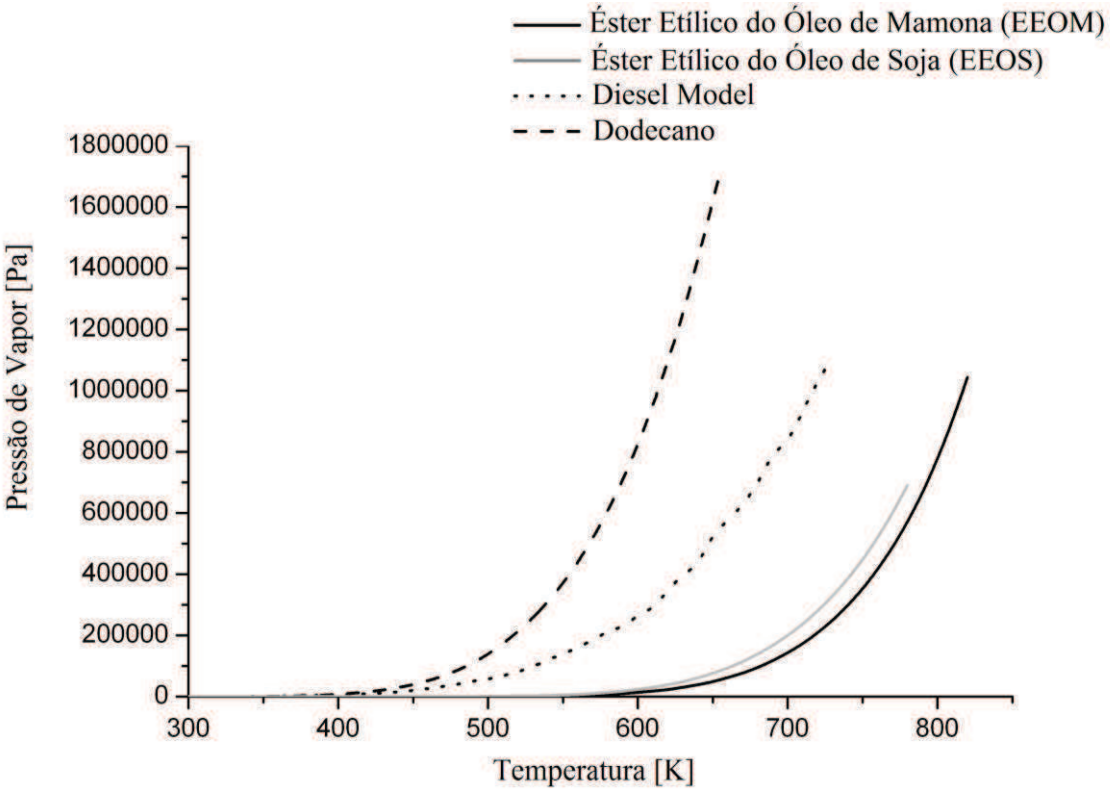

Figura 14 – Gráficos de pressão de vapor para EEOM, EEOS, diesel convencional e Dodecano.

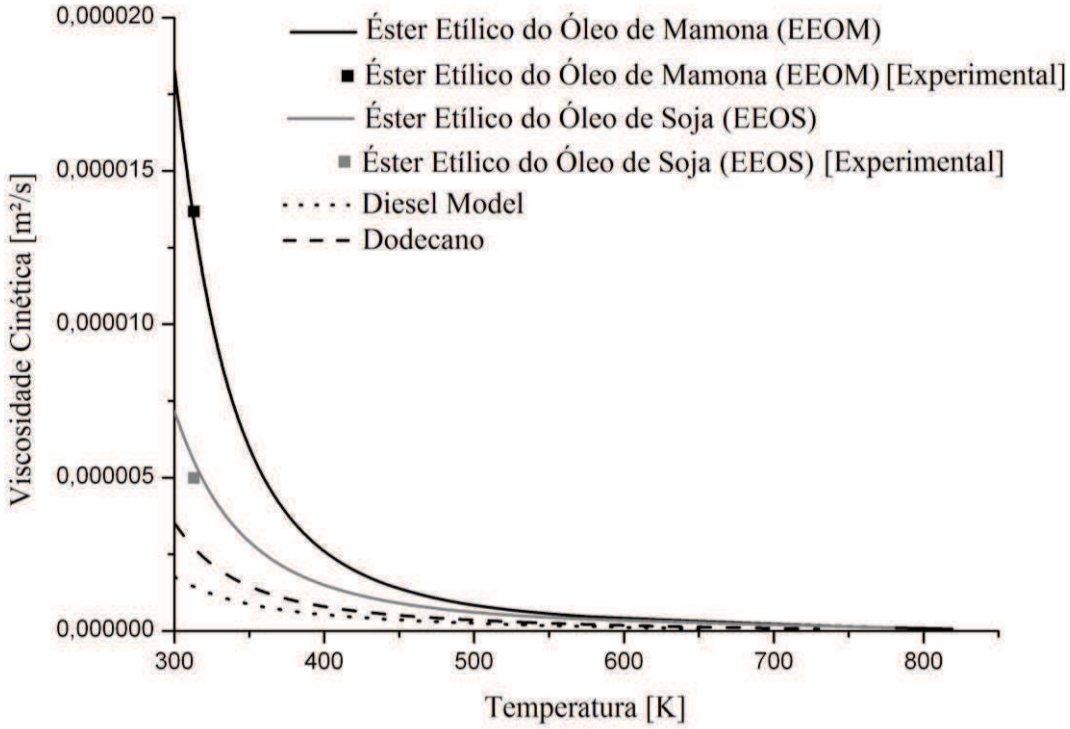

Figura 15 – Gráficos de viscosidade cinética para EEOM, dado experimental de EEOM, EEOS, dado experimental do EEOS, diesel convencional e Dodecano.

Comparando-se as viscosidades dos combustíveis descritos, nota-se a alta viscosidade do biodiesel, propriedade que influencia nas características de formação e penetração do jato de combustível. Devido à maior velocidade, o jato penetra mais a câmara de combustão, o que acarreta em maior tempo de exposição do jato, maiores temperaturas e possível elevação da produção do óxido nitroso.

A vaporização das gotas de combustíveis é governada pela transferência de calor e pelo transporte de vapor de combustível no cilindro. A entalpia de vaporização, a tensão superficial e a condutividade térmica contribuem para a vaporização das gotas. A baixa condutividade térmica, a elevada tensão superficial e entalpia de vaporização dificultam a vaporização das gotas.

4.3 Densidade do EEOM

Utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PR), a densidade predita tem o valor de 892,66 Kg/m³ a 310K, o valor medido experimentalmente corresponde a 888,00 Kg/m³ a uma temperatura de 310K, obtendo-se um erro de 0,52%.

4.4 Viscosidade do EEOM

Utilizando o viscosímetro obteve-se o valor de 13,67 cSt a 40ºC. A viscosidade do óleo de mamona *in natura* é de 245,84 cSt. A viscosidade predita pelo método de Satri apresenta a 40°C um desvio de 0,54 cSt com relação ao dado experimental, o que corresponde a um desvio relativo de 3,97%.

4.5 Densidade e viscosidade das misturas EEOM, etanol e diesel comercial.

Na figura abaixo, está representado o gráfico Densidade x Proporção de Biodiesel de Mamona (EEOM) x Proporção de Etanol. As duas linhas em destaque correspondem aos padrões brasileiros a 20ºC (azul) e europeus a 15ºC (rosa) para o mínimo valor da densidade do biodiesel de mamona, em 850g/L. O valor máximo, para ambos os padrões, é 900g/L.

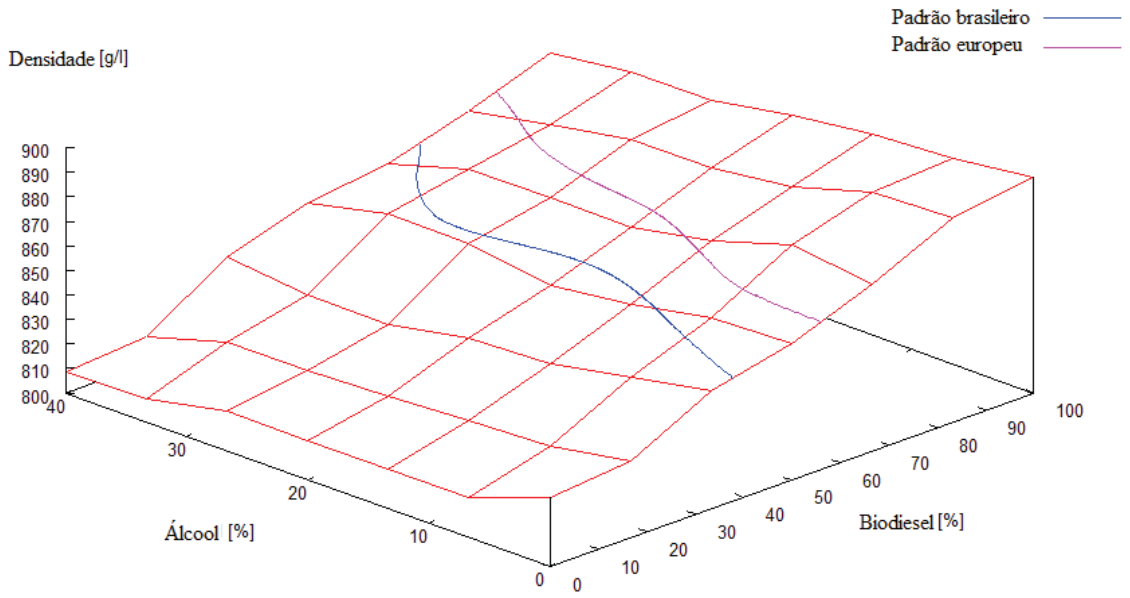

Figura 16 – Representação tridimensional da densidade da mistura ternária diesel convencional, biodiesel de mamona e etanol

A figura 17 mostra o gráfico Viscosidade x Proporção de Biodiesel de Mamona (EEOM) x Proporção de Etanol. As linhas em destaque correspondem aos padrões brasileiros (azul) e europeus (rosa) para as viscosidades máximas do biodiesel de mamona (em cSt).

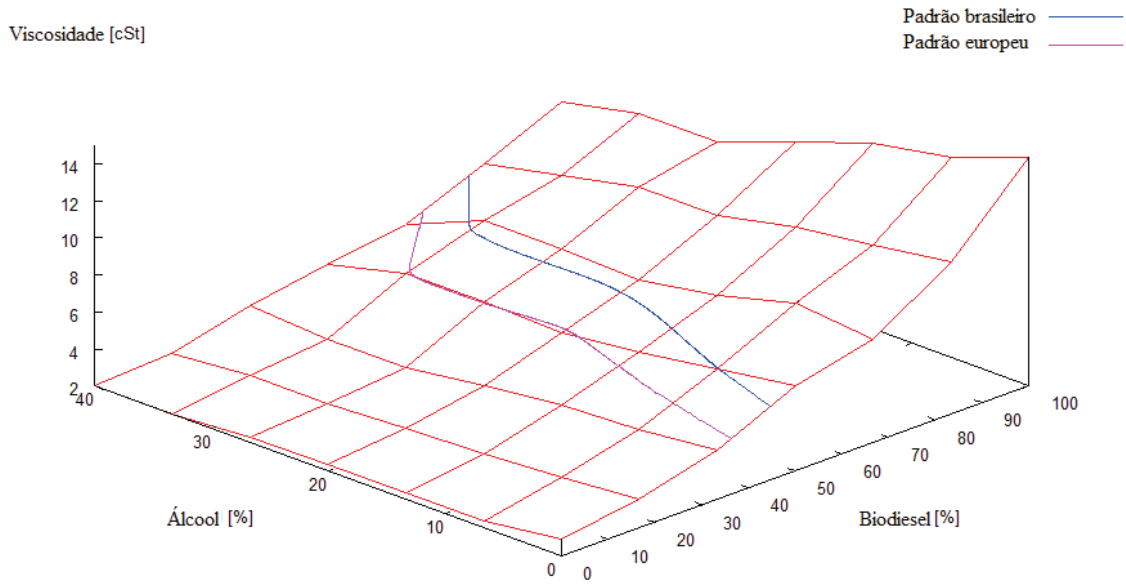

Figura 17 – Representação tridimensional da viscosidade da mistura ternária diesel convencional, biodiesel de mamona e etanol

5. CONCLUSÕES

A produção do EEOM em um processo de dois passos foi executada com sucesso, obtendo uma proporção de conversão de 98% dos ésteres. Os valores experimentais de densidade e viscosidade do EEOM foram determinados obtendo os valores de 888,00 Kg/m³ e 13,67 cSt, respectivamente.

O método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani foi utilizada para predição dos valores críticos de temperatura, pressão, volume e temperatura de ebulição.

Utilizando os valores estimados das propriedades críticas, temperatura de ebulição do EEOM e regra de mistura de Lee-Kesler, foram determinados:

- A condutividade térmica pelos métodos de Latini e Sastri.

- A pressão de vapor pelo método de Riedel.

- A entalpia de vaporização pela correlação de Watson.

- A tensão superficial pela correlação de Brock e BIRD.

- A densidade pela equação de Peng-Robinson.

As características físico-químicas do EEOM foram estimadas com os métodos de contribuição de grupos e validadas com os valores experimentais de viscosidade e densidade registrando um erro de 3,97% para viscosidade e de 0,52% para densidade.

Os valores estimados para as propriedades do EEOM podem ser utilizados como base de dados para simulações computacionais de combustão, formação do jato combustível e emissões.

O estabelecimento de concentrações aceitáveis de biodiesel de mamona e etanol em uma mistura combustível diesel segundo as normas brasileiras e européias. Apresentando novas perspectivas para o uso do biodiesel de mamona, possibilitando a incorporação de um mistura de combustíveis de base renovável para motores diesel.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, A., K., **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines**, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33 (2007) 233–271.

AGARWAL, A.K. and DAS, L.M., **Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines**, *Transactions of the ASME*, 123 (2001) 440-447.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS ANP:

Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

Resolução ANP Nº 42, de 10.12.2012 - DOU 11.12.2012

ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. **Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends**. Renewable Energy, v. 33, p. 2623–2630, 2008.

AMSDEN, A. A., **KIVA III: A KIVA Program with Block Structured Mesh for Complex Geometries**, Los Alamos report LA-12503-MS (1993).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6601: veículos rodoviários automotores:** Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro, 2005.

BAHADUR, N. P., BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K. **Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties**. Energy & Fuels, v. 9, p. 248-256, (1995).

BARONCINI, C., FILIPPO, P., LATINI, G., PACETTI, M., **Organic Liquid Thermal Conductivity: A Prediction Method in the Reduced Temperature Range 0.3 to 0.8**, Int. J. of Thermophysics, Vol. 2, No 1, p. 21-38, (1981).

BARONCINI, C., FILIPPO, P., LATINI, G., PACETTI, M., **An improved correlation for the calculation of liquid thermal conductivity Intern. J. Thermophys.,** International Journal of Thermophysics, Vol. 1, No 2: p. 159 - 175 (1980).

BARONCINI, C., FILIPPO, P., LATINI, G.: **"Comparison Between Predicted and Experimental Thermal Conductivity Values for the Liquid Substances and the Liquid Mixtures at Different Temperatures and Pressures,"** paper presented at the Workshop on Thermal Conductivity Measurement, IMEKO, Budapest, March 14‑16, 1983.

BROCK, J. R., BIRD, R. B., **Surface Tension and the Principle of Corresponding States**, AIChE J., Vol. 1, pp. 174-177, 1955.

BUENO, A. V, VELÁQUEZ, J., MILANEZ, L. F., **Effect of soybean oil ethyl éster / diesel fuel blend on engine efficiency, Special Issue on Combustion, Fuels and Emission Control in Internal Combustion Engines**, *International Journal of Vehicle Design*, 50 (2009a) 229-257.

BUENO, A. V, VELÁQUEZ, J., MILANEZ, L. F., **A New Engine Indicating Measurement Procedure for Combustion Heat Release Analysis**, *Applied Thermal Engineering*, 29 (2009b) 1657-1675.

BUENO, A. V, VELÁQUEZ, J., MILANEZ, L. F., **Exergy Based Diagnosis of In-Cylinder Diesel Engine Processes**. SAE Technical Paper, 2004-01-32, (2004) p. 2004-01-3258.

BUENO, A. V, VELÁQUEZ, J., MILANEZ, L. F.,. **Heat release and engine performance effects of soybean oil ethyl ester blending into diesel fuel**. *Energy* (Oxford), 36 (2011) 3907-3916.

CHANG, C., FARREL, P., **A study on the effects of fuel viscosity and nozzle geometry on high injection pressure diesel spray characteristics**, SAE Technical Paper 970353, (1997).

CHMELA, F.G., ORTHAMBER, G.C., **Rate of Heat Release and its Prediction for Direct Injection Diesel Engines Based on Purely Mixing Controlled Combustion**, Society of Automotive Engineers, SAE Paper 1999-01-0186, 1999.

CHOI, C. Y., REITZ, R. D., **A numerical analysis of the emissions characteristics of biodiesel blended fuels**, *J. of Engineering for Gas Turbines and Power*, 121 (1999a) 31-43.

CHOI, C. Y., REITZ, R. D., **An Experimental Study on the Effects of Oxygenate Fuel Blends and Multiple Injection Strategies on DI Diesel Engine Emissions**, *Fuel*, 78 (1999b) 1303-1327.

D. SAMIOS, F. PEDROTTI, A. NICOLAU, Q.B. REIZNAUTT, D.D. MARTINI, F.M. DALCIN. **"A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides"** - Fuel Processing Technology 90 (2009) 599–605.

FREIRE, R. M. M. Ricinocultura. In: AZEVEDO, D. M. P. e LIMA, E. F (Eds) **O Agronegócio da Mamona no Brasil**, Ed. Embrapa, Brasília, DF. (2001)

HENRIKSSON, U.; ERIKSSON, J.C., **"Thermodynamics of capillary rise: Why is the meniscus curved?"**, J. Chem. Educ., 2004, 81: 150-154.

KULKARNI, M. G.; SAWANT, S. B. **Eur. J. Lipid Sci**. Technol. 2003, 105, 214-218.

LIMA, P.C.R. **"O Biodiesel e a Inclusão Social"** Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, Brasília, 2004.

LATINI, G., and M. PACETTI: **Thermal Conductivity**, vol. 15, p. 245 (1977); pub. 1978.

LATINI, G., F. MARCOTULLIO, P. PIERPAOLI, and A. PONTICIELLO: **Thermal Conductivity**, vol. 20, p. 205, Plenum Pr., New York, 1989.

MAIA, A. C. S.; TEIXEIRA, J. C.; LIMA, S. M.; FERREIRA, C.V.; STRAGEVITCH, L., **Estudo da adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a massa específica e viscosidade cinemática**, (2006).

MAJER, V., SVOBODA, V., PICK, J., **Heats of Vaporization of Fluids**, Studies in Modern Thermodynamics 9, Elsevier, 1989.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel - Uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza, 66 p., 30 mar. 2003.

POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P., **The Properties of Gases and Liquids**, 5ed., New York: McGraw Hill, 2001.

RAKOPOULOS C.D., ANTONOPOULOS K.A., RAKOPOULOS D.C., **Multi-zone modeling of diesel engine fuel spray development with vegetable oil, bio-diesel or diesel fuels**, *Energy Conversion and Management*, 47 (2006) 1550–1573.

RAKOPOULOS, C.D., RAKOPOULOS, D.C., HOUNTALAS, D.T., GIAKOUMIS, E.G. and ANDRITSAKIS, E.C., **Performance and emissions of bus engine using blends of diesel fuel with bio-diesel of sunflower or cottonseed oils derived from Greek feedstock**, *Fuel*, 87 (2007) 147-157.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B. E.; **The properties of Gases and Liquids**, 4ª Edição. McGraw-Hill, New York, 1987.

SASTRI, S. R. S., RAO, K. K., **A New Group Contribution Method for Predicting Viscosity of Organic Liquids**, Chem. Eng. J., Vol. 50, pp. 9-25, 1992.

SASTRI, S. R. S.: **Personal communication**, Regional Research Laboratory, Bhubaneswar (1998).

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. I**ntrodução à Termodinâmica de Engenharia Química.** 7ª Edição. LTC, Rio de Janeiro, 2007.

United States Environmental Protection Agency (EPA), A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, Draft Technical Report EPA420-P-02-001, (2002).