



**Influência do teor de biodiesel no
desempenho do motor diesel:
atomização**

Tamar Roitman

Monografia em Engenharia Química

Orientador:

Prof Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Fevereiro de 2011

Influência do teor de biodiesel no desempenho do motor diesel: atomização

Tamar Roitman

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Eliana Mossé Alhadef, D.Sc.

Estevão Freire, D.Sc.

Maria Antonieta P. Gimenes Couto, D.Sc.

Orientado por:

Maria Leticia Murta Valle, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Fevereiro de 2011

Ficha catalográfica

Roitman, Tamar

Influência do teor de biodiesel no desempenho do motor diesel: atomização / Tamar Roitman. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011

vii, 74 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientador: Maria Leticia Murta Valle

1. Biodiesel. 2. Motor diesel. 3. Atomização. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Maria Leticia Murta Valle. I. Influência do teor de biodiesel no desempenho do motor diesel: atomização.

AGRADECIMENTOS

À Claudia e Silmara, do Laboratório de Avaliação da Estabilidade do Biodiesel pela ajuda nos procedimentos experimentais.

À professora Luciana Spinelli e à técnica Héliida Vieira, do Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo, e ao técnico Bruno, do Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo, pela ajuda nas determinações experimentais.

À Marcileny Porto, do Centro de Pesquisas e Caracterização de Petróleo e Combustíveis, por ceder as amostras de diesel e biodiesel.

À professora Maria Leticia, pela atenção e disponibilidade durante a realização deste trabalho.

Aos professores da Escola de Química, por participarem desta conquista.

À minha mãe, avó e tia, por serem grandes exemplos de vida e pelas suas torcidas.

Ao meu irmão, sempre presente.

À minha família, pelo seu amor.

Ao Marcelo, pelo seu amor, torcida, apoio e carinho em todos os momentos.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau de Engenheiro Químico.

INFLUÊNCIA DO TEOR DE BIODIESEL NO DESEMPENHO DO MOTOR DIESEL: ATOMIZAÇÃO

Tamar Roitman

Fevereiro, 2011

Orientador: Maria Leticia Murta Valle, D.Sc.

O objetivo deste trabalho é investigar os efeitos da adição de biodiesel ao diesel no comportamento do *spray* e nas características da atomização do jato de combustível. Equações teóricas e empíricas foram empregadas na previsão do comportamento do *spray* dentro da câmara de combustão. As propriedades físicas do combustível descritas como sendo as que mais afetam a atomização são: densidade, viscosidade e tensão superficial. As características da atomização das misturas diesel/biodiesel e destes puros foram analisadas em termos da distribuição de diâmetros das gotas, do tempo de ruptura, do alcance e do ângulo de cone. Foram avaliados dois tipos de biodiesel comercial de soja, um obtido pela rota etílica e outro pela rota metílica e misturas contendo até 75% em peso de biodiesel. O biodiesel apresenta valores de densidade, viscosidade e tensão superficial superiores ao óleo diesel. As diferenças estruturais dos dois tipos de biodiesel, decorrentes de diferentes rotas de obtenção e processamento, não representaram diferenças significativas nos resultados. A adição de biodiesel em teores de 25% em peso não implicou em efeitos pronunciados na previsão da qualidade da atomização.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	8
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	12
2.1 ATOMIZAÇÃO	12
2.1.1 Números adimensionais e a previsão da qualidade da atomização	15
2.1.2 Números adimensionais e o regime de desintegração	17
2.1.3 Atomização no injetor diesel	19
2.1.4 Características externas do spray	19
2.1.4.1 Distribuição de diâmetros	20
2.1.4.2 Tempo de ruptura	21
2.1.4.3 Alcance	22
2.1.4.4 Ângulo de cone	24
2.2 MOTOR DIESEL DE 4 TEMPOS	25
2.2.1 Sistemas de injeção	27
2.2.1.1 Injeção indireta	28
2.2.1.2 Injeção direta	29
2.2.1.3 O sistema <i>commom rail</i>	30
2.2.2 Condições operacionais do motor a diesel	31
2.3 BIODIESEL	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 AMOSTRAS UTILIZADAS	39
3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	39
3.2.1 Densidade e Viscosidade Cinemática	40
3.2.2 Tensão Superficial	43

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	44
4.2 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA ATOMIZAÇÃO	48
4.2.1 Diâmetro médio de Sauter	49
4.2.2 Tempo de ruptura	53
4.2.3 Alcance	55
4.2.4 Ângulo de Cone	60
5 CONCLUSÕES	62
6 RECOMENDAÇÕES	64
7 REFERÊNCIAS	66
ANEXO 1 – RESOLUÇÃO ANP	67
ANEXO 2 – DADOS DE TENSÃO SUPERFICIAL	74

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O consumo do diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: o de transportes, representando mais de 75% do total consumido; o agropecuário, representado cerca de 16% do consumo; e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica e corresponde à cerca de 5% do consumo total de diesel. (Revista Biodieselbr, 2011)

O alto percentual correspondente ao setor de transportes pode ser explicado pelo fato de que a principal forma de escoamento da produção brasileira é realizada por rodovias e os veículos de carga são equipados com motores a diesel. Além do transporte de carga, o diesel é utilizado em veículos de transporte de passageiros. No entanto, quantidade desta fração obtida do petróleo brasileiro pelo do refino não é suficiente para atender à demanda, tornando o Brasil extremamente dependente da importação de diesel.

Apesar das vantagens do motor a diesel, como a alta eficiência térmica e o alto desempenho, ele apresenta problemas relacionados à emissão de poluentes: óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC's), monóxido de carbono (CO) e material particulado.

Instituído pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama, em 1986, em âmbito nacional, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - Proconve estabeleceu um cronograma de redução gradual da emissão de poluentes para veículos leves (automóveis) e para veículos pesados (ônibus e caminhões). A primeira fase implantada para os veículos leves (L-1), em 1988, foi caracterizada pela eliminação dos modelos mais poluentes e aprimoramento da produção. Já na segunda fase (L-2), em 1992, foram necessários o desenvolvimento e a introdução de novas tecnologias, em especial a injeção eletrônica de combustível e os conversores catalíticos. Para a terceira fase (L-3), que teve início em 1997, a indústria adicionou aos itens da segunda fase o sensor de oxigênio. Em 2003, teve início a quarta fase (L-4), e está previsto o lançamento da quinta fase (L-5) para 2009. Essas

duas últimas fases visam principalmente à redução de emissões de material particulado, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos (HC). (INEA, 2011)

Os fabricantes de veículos vêm se adequando às exigências legais e, além das características da qualidade do combustível utilizado, o Proconve considerou também a concepção tecnológica do motor com os principais elementos de controle da emissão dos poluentes. Dessa forma, a indústria automobilística trabalha na melhoria do processo de combustão e na busca por novos catalisadores para reduzir emissões, enquanto que a indústria do petróleo trabalha na produção de combustíveis com menores teores de poluentes, como o enxofre.

O biodiesel é um combustível que pode ser obtido por processos como craqueamento, esterificação ou transesterificação a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. Ele pode ser usado em carros ou caminhões, com motores do ciclo diesel, sem grandes modificações, além de ser completamente miscível e apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao óleo diesel mineral.

Por ser um combustível renovável, biodegradável e livre de enxofre e aromáticos, uso do biodiesel apresenta algumas vantagens, como a redução de emissões de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados. No entanto, as desvantagens da sua utilização estão relacionadas ao aumento das emissões de compostos de nitrogênio (NO_x) e aldeídos.

Existem, no Brasil, diversas oleaginosas que podem ser empregadas na produção do biodiesel, como: mamona, girassol, babaçu, amendoim, algodão e soja, dentre outras. A soja é a oleaginosa mais largamente produzida no Brasil e a mais empregada como matéria-prima para o biodiesel.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. (Portal do Biodiesel, 2011)

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. (ANP, 2011)

O motor do ciclo diesel é um motor de combustão interna, em que o ar é comprimido, em alguns casos, a uma razão de 20:1 e o diesel é injetado no momento de maior compressão do ar. Esse motor apresenta como desvantagens os altos níveis de ruídos e vibrações.

Algumas vantagens significativas em relação ao desenvolvimento de motores a diesel mais limpos foram alcançadas ao longo dos últimos anos com o uso de sistemas *common rail*, estratégias de controle de injeção de combustível, como a injeção multi-estágio, turbo compressores, recirculação de gases de exaustão (EGR) e dispositivos de tratamento posterior dos gases de exaustão. (Rakopoulos et al, 2006)

Ao aplicar o sistema de injeção *common rail* a um motor diesel, é possível alcançar alta pressão de injeção de combustível e controle do tempo de injeção e da quantidade injetada para várias velocidades e cargas do motor por meio de um sistema de controle elétrico. (Park et al, 2009a)

As características do spray do combustível representam um papel importante nas características da combustão e no processo de formação das emissões de escape em um motor diesel de injeção direta, em que o spray de combustível é injetado na câmara de combustão. Portanto, as características do spray e da atomização devem ser levadas em consideração para reduzir as emissões de escape e melhorar o desempenho da combustão. (Park et al, 2009b)

O objetivo deste trabalho é analisar os efeitos do emprego do biodiesel como combustível na qualidade da atomização em um motor diesel. Foram utilizadas duas amostras diferentes de biodiesel, sendo um produzido pela rota etílica (Fertibom) e o outro produzido por rota metílica (Shell). As

análises foram realizadas com estes puros e em misturas com diesel. As condições operacionais propostas para o injetor são as empregadas para um sistema de injeção do tipo *common rail*.

Os parâmetros que caracterizam a atomização foram determinados utilizando-se correlações selecionadas na literatura, sendo: o tempo de ruptura, o diâmetro médio de gotas, o ângulo de cone e o alcance do jato de combustível dentro da câmara de combustão.

Esta monografia tem como objetivo complementar o estudo realizado na tese de mestrado de Faria (2004), que analisa a atomização de misturas contendo até 20% v/v de biodiesel. Neste trabalho, são estudadas misturas contendo até 74% v/v de biodiesel.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ATOMIZAÇÃO

Atomização é o rompimento de um filamento de líquido em pequenas gotas, de forma a aumentar a área superficial. Uma atomização adequada melhora a qualidade da mistura e da combustão em um motor de injeção direta e, portanto, é um importante fator na eficiência deste.

Nos motores de combustão interna por compressão, ocorrem os seguintes processos de superfície: transferência de calor e massa, evaporação do combustível e formação da mistura combustível-ar. O aproveitamento do combustível pelo motor será tão mais efetivo quanto maior for a superfície de transferência de massa ou de calor, que por sua vez, depende da intensidade destes processos.

Para um motor diesel de injeção direta, o desempenho da atomização do combustível é altamente importante devido à sua estreita relação com a eficiência do motor e a emissão de poluentes. Em aplicações práticas, a eficiência da combustão é fortemente influenciada pela taxa de vaporização do líquido e as características da vaporização são profundamente dominadas pela atomização do *spray*, uma vez que a área superficial total se torna maior e interage ativamente com o gás (ar) presente no ambiente (câmara de combustão). (Kim et al, 2008)

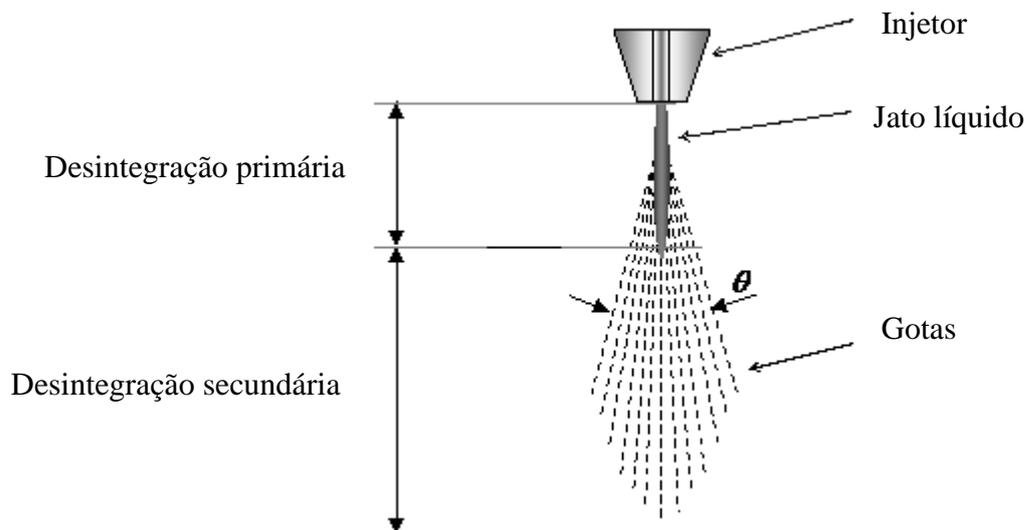
Desse modo, conhecer o mecanismo de atomização é essencial para desenvolver um motor a diesel eficiente ou desenvolver um combustível a ser utilizado neste.

De acordo com Faria (2004), as propriedades físicas de um combustível líquido que afetam a atomização são a densidade, a viscosidade e a tensão superficial. Segundo Shu et al (2008), uma viscosidade alta vai resultar em gotas com maiores diâmetros, causando a desaceleração da taxa de

vaporização e, portanto, atrasando a atomização. Uma tensão superficial alta vai dificultar a formação das gotas, impedindo uma boa atomização. Logo, o combustível adequado para o motor a diesel deve possuir valores equilibrados destes parâmetros, estando de acordo com a especificidade do motor, para que a atomização seja eficiente.

É importante ressaltar que, uma vez que as matérias primas utilizadas para a produção do biodiesel (óleos vegetais ou gordura animal) possuem diferentes estruturas químicas, o produto obtido terá propriedades distintas. Os diferentes processos de produção também vão ocasionar diferenças nas propriedades do biodiesel obtido.

Faria (2004) menciona a proposta de um modelo teórico da forma adquirida pelo *spray* dentro da câmara de combustão. Nesse modelo, o *spray* é identificado como resultado da sequência de dois processos: desintegração primária e desintegração secundária, conforme mostrado no esquema da Figura 2.1.



Fonte: Sir Harry Ricardo Laboratories, 2011-modificado

Figura 2.1- Esquema da desintegração do jato de combustível.

Entende-se por desintegração primária àquela delimitada pelo instante da injeção e o tempo de ruptura. Esta região é denominada como região de *spray* denso. A região subsequente é conhecida como região diluída do *spray*. Ela é formada devido à desintegração secundária e é o produto da interação do *spray* de combustível com o ar. (Faria, 2004)

Convencionou-se chamar de fase contínua o ar presente no interior da câmara de combustão e de fase dispersa o *spray* gerado. Para tornar possível a análise dos agentes da desintegração primária, admite-se que o fluxo de combustível no injetor é caracterizado por um escoamento plenamente desenvolvido em um condutor cilíndrico. (Faria, 2004)

Devido às condições de operação do sistema de injeção, têm-se um escoamento turbulento. É necessário operar nesse regime, pois se reduz o efeito da viscosidade no processo de atomização. O fluxo de combustível é descarregado na câmara através dos furos do injetor e promovem a separação de filamentos do líquido de fluxo principal, ou seja, a desintegração primária. Após o injetor, há uma mudança no perfil de velocidade de fluxo de combustível, provocando instabilidades na superfície do jato. Originam-se, então, os filamentos na superfície líquida que se fragmentam até um diâmetro crítico, encerrando, desta forma, a desintegração primária.

A desintegração primária resulta no início da fragmentação, mantendo o centro do jato líquido intacto. Quando o jato penetra na câmara com uma determinada velocidade, a componente principal é fragmentada em diversas direções do campo velocidade, gerando uma resultante menor na direção do escoamento. Em razão disso, o comprimento do centro líquido, ou seja, a extensão alcançada pelo jato por ocasião apenas da desintegração primária, definida como comprimento de ruptura (comprimento de *break up*), deve ser tal que a desintegração mais efetiva, a secundária, ocorra quando a velocidade resultante for suficiente para promover a interação com o ar. Desta forma ocorre a formação de gotas diminutas. Assim, quanto maior for

o comprimento de ruptura, menor será a velocidade do jato de combustível, menor será a interação com a massa de ar presente dentro da câmara de combustão e, conseqüentemente, uma resistência maior será oferecida ao escoamento gerando, portanto, gotas de diâmetro maior.

A desintegração secundária é o resultado da interação do ar com o filamento líquido. Em linhas gerais, a desintegração ocorre como resultado do balanço final entre as forças de manutenção da superfície líquida - viscosidade e tensão superficial-, flutuações e gradientes de velocidade e oscilações de pressão.

Segundo Som e Aggarwal (2009), embora tenham sido feitos extensos estudos sobre os fenômenos da desintegração primária e secundária, os processos fundamentais associados a esse fenômeno ainda não são bem compreendidos. A maioria dos modelos de simulação baseados na fluidodinâmica computacional (CFD) emprega os modelos de instabilidades de Kelvin-Helmholtz (KH) e Rayleigh Taylor (RT). Esses modelos não serão abordados neste trabalho.

2.1.1 Números adimensionais e a previsão da qualidade da atomização

A atomização, desintegração de um filamento líquido em gotas, pode ser representada como função dos números adimensionais de Reynolds, Weber e Ohnesorge. (Faria, 2004)

O número de Reynolds (Re), representado na Equação 2.1, é uma razão entre forças de inércia e forças viscosas e fornece indicações acerca das instabilidades às quais o padrão de fluxo desenvolvido no interior do injetor está sujeito. A grande importância do número de Reynolds é permitir avaliar a estabilidade do fluxo e indicar se o escoamento ocorre de forma laminar ou turbulenta.

O número de Weber (We), Equação 2.2, pode ser visto como uma medida da importância relativa entre a inércia do fluido e sua tensão superficial. Segundo Faria (2004) ele pode ser descrito como uma razão entre as forças aerodinâmicas de ruptura e as forças coesivas de manutenção da superfície do líquido. Desta forma, é possível inferir que, quanto maior o valor deste número, maior será a tendência de ocorrer a desintegração.

O número de Ohnesorge (Oh), Equação 2.3, relaciona as forças viscosas com a força de tensão superficial. O número de Weber em conjunto com o número de Ohnesorge fornece indicação da deformação à qual a gota será submetida assim que formada, em contato com o ar, antes de ocorrer a ruptura em gotas menores. A relação entre esses dois números compreende, portanto, informações das geometrias (diâmetros) presentes ao longo da câmara de combustão.

$$Re = \frac{D v \rho}{\mu} \quad (2.1)$$

$$We = \frac{\rho v^2 d}{\sigma} \quad (2.2)$$

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho d \sigma}} \quad (2.3)$$

Onde:

μ - viscosidade dinâmica do fluido

ρ - massa específica do fluido

σ - tensão superficial do fluido

D - diâmetro do furo do injetor

d - diâmetro da gota

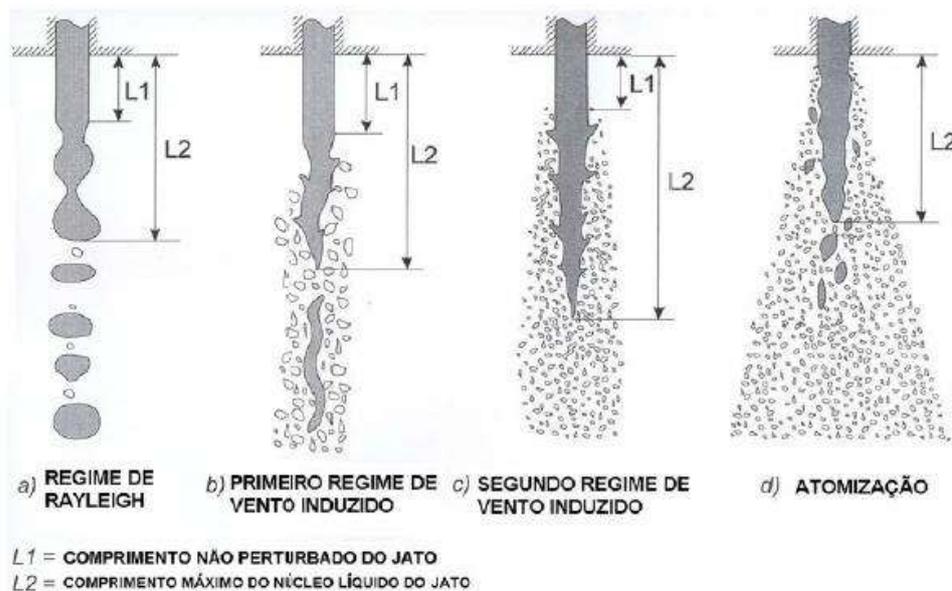
v - velocidade de escoamento do fluido

2.1.2 Números adimensionais e o regime de desintegração

Faria (2004) apresenta uma proposta de classificação para os regimes de desintegração encontrados para o *spray* de diesel, à medida que a velocidade é aumentada.

- 1) Mecanismo de Rayleigh - Diâmetros das gotas excedem o diâmetro do furo do injetor.
- 2) Início das oscilações (ou primeiro regime de vento induzido - traduzido do inglês: *first wind induced*) - Os diâmetros das gotas são aproximadamente da ordem do diâmetro do furo do injetor.
- 3) Propagação das oscilações (ou segundo regime de vento induzido - traduzido do inglês: *second wind induced*) - Os diâmetros das gotas formadas são muito menores do que o diâmetro do furo do injetor.
- 4) Atomização - O jato começa a se desintegrar logo na saída do injetor. As gotas são formadas com diâmetros muito menores do que o diâmetro do furo do injetor.

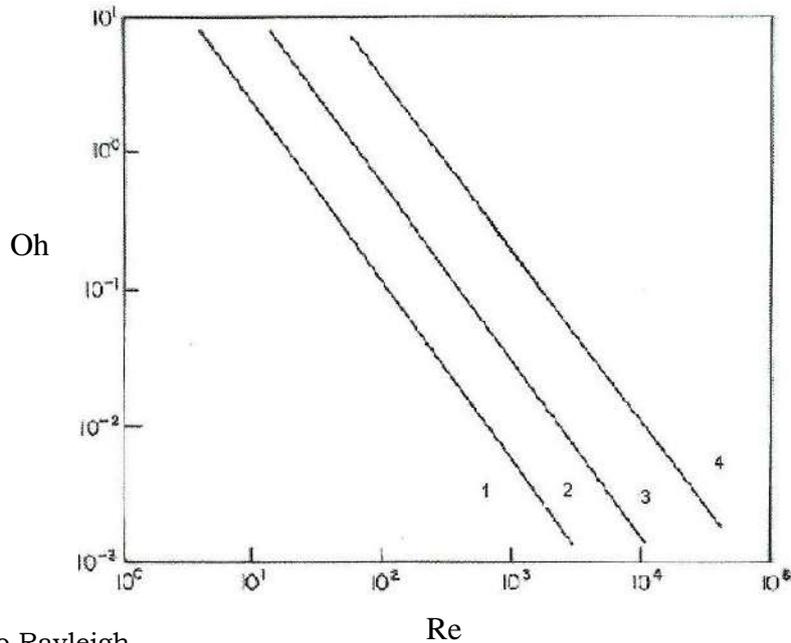
Esses regimes estão esquematizados na Figura 2.2.



Fonte: Herald Silva Couto, Atomização e Sprays

Figura 2.2- Regimes de desintegração.

A Figura 2.3 apresenta a correlação entre os números adimensionais de Reynolds e Ohnesorge na determinação dos regimes de desintegração.



- 1) Mecanismo Rayleigh
- 2) Início das oscilações
- 3) Propagação das oscilações
- 4) Atomização

Fonte: Faria, 2004 - modificado

Figura 2.3- relação entre os números de Re e Oh e os regimes de desintegração.

Utilizando os dados obtidos experimentalmente para o diesel, dispostos no item 3.2.1, o diâmetro do furo do injetor de 0,145 mm e a velocidade de injeção de 200 m/s, reportados por Faria (2004), obtém-se um número de Reynolds igual a $7,5 \times 10^3$ e um número de Ohnesorge igual a $1,9 \times 10^{-1}$. Isto significa que, nas condições de operação (pressão e temperatura) típicas dos injetores diesel, o regime presente é o de atomização, sendo este, o discutido neste trabalho. A viscosidade dinâmica do diesel foi obtida experimentalmente, juntamente com a densidade e viscosidade cinemática, e apresentou o valor de 3,1571 mPa/s.

2.1.3 Atomização no injetor diesel

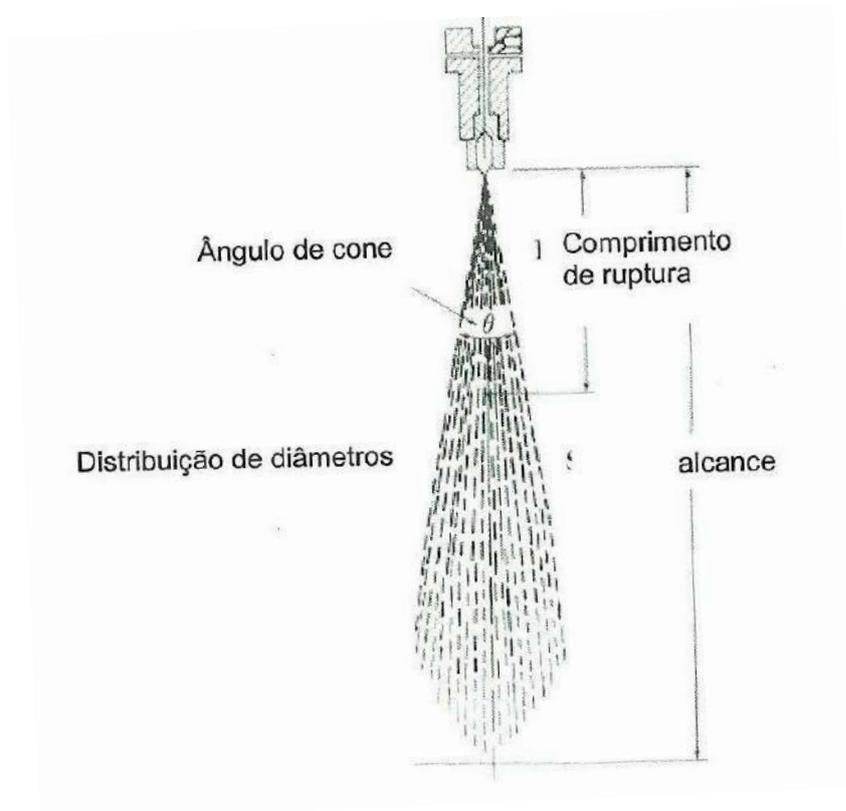
A partir de diversos estudos e experimentos com injetores de orifício plano, usados no motor diesel, Faria (2004) considera que a atomização ocorra de acordo com os seguintes estágios:

- 1) Espalhamento do combustível como uma nuvem com formato cônico, cujo ângulo do vértice depende da velocidade do combustível.
- 2) Interação do ar com o combustível: o ar se entranha no combustível, dividindo-o em sprays concêntricos com velocidades diferenciadas. O spray central é o que possui maior velocidade, embora sofra desaceleração por que é dele que se originam os sprays exteriores.
- 3) Ocorrência de vibrações na superfície do líquido resultantes da turbulência interna.
- 4) Ruptura da superfície em filamentos por ação de arraste, tensão superficial e forças viscosas.
- 5) Desintegração do filamento em gotas: desintegração primária e desintegração secundária.

A qualidade da atomização depende do resultado destes processos, descritos em etapas, que, por sua vez, dependem de tipo de injetor, da velocidade relativa entre o ar e o combustível, das propriedades do combustível, da densidade do ar na câmara, da temperatura e da razão ar-combustível.

2.1.4 Características externas do spray

O regime de atomização produz o formato cônico, esquematizado na Figura 2.4 em termos das características externas do spray plenamente desenvolvido: ângulo de cone, alcance, tempo de ruptura (breakup time) e distribuição de diâmetros ao longo da superfície atomizada, caracterizado pelo diâmetro médio de Sauter (SMD). Essas características serão detalhadas a seguir.



Fonte: Faria, 2004

Figura 2.4- Características externas do spray.

2.1.4.1 Distribuição de diâmetros

O tamanho de gota relevante em estudos de atomização é Diâmetro Médio de Sauter (SMD), que é definido como o diâmetro da gota cuja razão volume/área superficial é igual àquela do spray. De acordo com Ejim (2006), para um estudo analítico da atomização em um motor a diesel envolvendo variações de viscosidade, densidade e tensão superficial, a correlação para o SMD sugerida por Elkotb (Equação 2.4) é aplicável para o biodiesel e suas misturas, já que a correlação foi derivada de análise dimensional, que é um método de dimensionamento padrão em fluxos monofásicos. Ela correlaciona viscosidade, densidade, tensão superficial e condições operacionais em motor a diesel.

$$SMD = 6156 \nu_L^{0,385} \sigma_L^{0,737} \rho_L^{0,737} \rho_a^{0,06} \Delta P^{-0,54} \quad (2.4)$$

Onde:

SMD - Diâmetro Médio de Sauter [μm]

ν_L - viscosidade cinemática do combustível [m^2/s]

σ_L - tensão superficial do combustível [N/m]

ρ_L - massa específica do combustível [kg/m^3]

ρ_a - massa específica do ar [kg/m^3]

ΔP - perda de carga através do orifício [bar]

2.1.4.2 Tempo de ruptura

O tempo de ruptura da gota (*breakup time*) corresponde ao instante de tempo que identifica a transição entre a desintegração primária e a secundária. O comprimento de ruptura, representado na Figura 2.4, compreende ao comprimento alcançado pelo jato de combustível no interior da câmara de combustão entre o início da injeção e o tempo de ruptura.

Para uma boa atomização, é necessária uma grande velocidade relativa entre o jato de líquido injetado e o ar presente na câmara de combustão. À medida que o spray avança, a velocidade do jato diminui e, conseqüentemente, essa velocidade relativa também diminui, levando à formação de gotas maiores. Dessa forma, quanto maior for o comprimento de ruptura (e, portanto, maior será o tempo de ruptura), maiores serão as gotas formadas durante a desintegração secundária, implicando em uma atomização menos eficiente.

Uma correlação empírica (Equação 2.5) para estimar o tempo de ruptura é apresentada por Suh et al (2006), Park et al (2009) e Kostas et al (2008).

$$t_b = \frac{28,65 \rho_L D}{(\rho_a \Delta P)^{0,5}} \quad (2.5)$$

Onde:

t_b – tempo de ruptura [s]

D - diâmetro do furo do injetor [m]

ρ_L - massa específica do combustível [kg/m³]

ρ_a - massa específica do ar [kg/m³]

ΔP – perda de carga através do orifício [Pa]

2.1.4.3 Alcance

O alcance (S) é a máxima distância alcançada pelo *spray* quando injetado na câmara de combustão. Este parâmetro é função do projeto do motor e é afetado pela velocidade de injeção e pela resistência fornecida ao escoamento do combustível pelo ar presente no interior da câmara de combustão. Um valor acima do desejado para o alcance pode causar o contato do combustível com a parede da câmara, fazendo com que o líquido perca calor para a parede. Essa fração do combustível não será vaporizada e, portanto, não se misturará ao ar. Isso implica em um maior consumo de combustível.

O cálculo do alcance é essencial no projeto do motor. Algumas correlações estão presentes na literatura. A correlação descrita em Faria (2004), Equação 2.6, é satisfatória para a situação operacional de baixa carga (situação caracterizada por baixo torque do motor diesel). A Equação 2.7, é

considerada satisfatória para todas as condições, exceto para pressões no interior da câmara de combustão acima de 10 MPa (100 bar). (Faria, 2004) As correlações empíricas descritas por Suh et al (2006), Park et al (2009) e Kostas et al (2008), Equações 2.8 e 2.9, descrevem o alcance dividindo-o em duas situações, quando o tempo de injeção é maior ou menor do que o tempo de ruptura, descrito no item anterior.

$$S = 0,2 D \left(\frac{u_L t}{D} \right)^{0,48} \left(\frac{u_L D}{\nu_L} \right)^{0,3} \left(\frac{\rho_L}{\rho_a} \right)^{0,35} \quad (2.6)$$

$$S = 3,01 \left[\left(\frac{\Delta P}{\rho_a} \right)^{0,5} D t \right]^{0,5} \left(\frac{295}{T_a} \right)^{0,25} \quad (2.7)$$

$$S = 0,39 \sqrt{\frac{2 \Delta P}{\rho_L}} t \quad t < t_b \quad (2.8)$$

$$S = 2,95 \left(\frac{\Delta P}{\rho_a} \right)^{0,25} (Dt)^{0,5} \quad t \geq t_b \quad (2.9)$$

$$t_b = \frac{29 \rho_L D}{(\rho_a \Delta P)^{0,5}} \quad (2.5)$$

Onde:

S - alcance [m];

D - diâmetro do furo do injetor [m];

ρ_L - massa específica do combustível [kg/m³]

ρ_a - massa específica do ar [kg/m³]

ν_L - viscosidade cinemática do combustível [m²/s]

u_L - velocidade de injeção do combustível [m/s]

t - tempo decorrido entre a injeção e o instante de tempo considerado [s]

t_b - tempo de ruptura [s]

ΔP - perda de carga através do orifício [Pa]

T_a - temperatura do ar no interior da câmara de combustão [K]

2.1.4.4 Ângulo de cone

O jato no interior da câmara assume um formato cônico. O ângulo de cone representa o grau de espalhamento do spray em relação à direção principal do escoamento. Há algumas definições para este, como o ângulo entre duas linhas retas formadas pelo bico do injetor e os pontos mais externos do jato. Usualmente, esse parâmetro é determinado empregando métodos fotográficos ou a fluidodinâmica computacional (CFD). O seu valor ótimo depende do projeto do motor.

As correlações que permitem uma estimativa para o ângulo de cone descritas por Faria (2004) são as Equações 2.9, 2.10, 2.11 e 2.12. Todas estas apresentam o ângulo de cone como função da densidade do ar no interior da câmara de combustão.

$$\tan\theta = 0,13 \left(1 + \frac{\rho_a}{\rho_L}\right) \quad (2.9)$$

$$\theta = 0,0676 Re_L^{0,64} \left(\frac{l_0}{D}\right)^{-n} \left[1 - e^{(-0,023 \frac{\rho_L}{\rho_a})}\right]^{-1} \quad (2.10)$$

$$\text{onde } n = 0,0284 \left(\frac{\rho_L}{\rho_a}\right)^{0,39}$$

$$\tan\theta = \frac{2\pi}{\sqrt{3}A} \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_L}} \quad (2.11)$$

$$\theta = 0,025 \left(\frac{\rho_a \Delta P D^2}{\mu_a^2} \right)^{0,25} \quad (2.12)$$

Onde:

θ – ângulo de cone [°]

ρ_L – massa específica do combustível [kg/m³]

ρ_a – massa específica do ar [kg/m³]

D – diâmetro do furo do injetor [m]

Re_L – número de Reynolds do combustível

l_0 – comprimento do orifício [m]

μ_a – viscosidade dinâmica do ar [kg/(m s)]

ΔP – perda de carga através do orifício [Pa]

A – razão entre o comprimento e o diâmetro do injetor

2.2 MOTOR DIESEL DE QUATRO TEMPOS

Os motores de combustão interna são classificados, de acordo com o modo de queima do combustível, em: motores com ignição por centelha e motores com ignição por compressão. Os motores movidos a gasolina ou a álcool são exemplos do primeiro tipo. Neste caso, a queima de combustível é iniciada com uma centelha fornecida pela vela de ignição, que é um componente

instalado na superfície superior do cilindro, na parte chamada de cabeçote do cilindro. Os motores a diesel funcionam segundo o princípio da compressão. Nestes motores, a ignição é iniciada pela injeção de combustível no cilindro através de bicos injetores e a combustão se dá de maneira espontânea, estimulada por elevadas pressão e temperatura da mistura ar/combustível no cilindro.

Os motores também podem ser classificados como de quatro tempos ou dois tempos. Quando o ciclo do motor é feito ao tempo em que o pistão executa quatro movimentos, dois para cima e dois para baixo, o motor é chamado de quatro tempos. Quando o pistão realiza somente dois movimentos durante o ciclo, um para cima e um para baixo, o motor é chamado de dois tempos. As etapas do ciclo de quatro tempos podem ser descritas da seguinte forma:

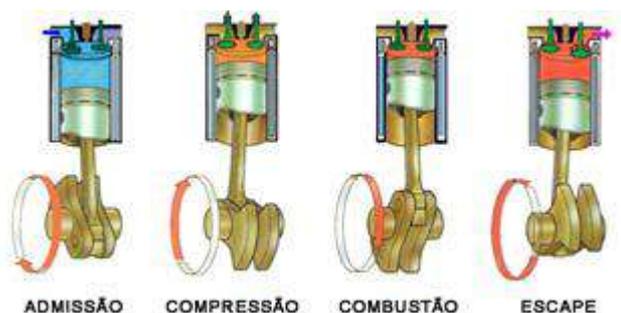
1º Tempo – Admissão: O ciclo inicia-se com o pistão Ponto Morto Superior (PMS) e a válvula de admissão de ar é, então, aberta. O pistão se desloca para o Ponto Morto Inferior (PMI), percorrendo a cilindrada unitária. Devido ao vácuo criado pelo deslocamento do pistão, o ar entra no cilindro. Ao atingir o PMI, a válvula de admissão se fecha, encerrando o primeiro tempo do ciclo.

2º Tempo – Compressão: Nesse momento, o pistão retorna ao PMS, com as válvulas de admissão e de descarga fechadas. O ar é comprimido gradualmente e, pouco antes de atingir o PMS, o combustível é injetado. Este é o intervalo de tempo necessário para que o combustível se misture com o ar e se inflame quando o pistão atingir o PMS.

3º Tempo – Combustão e Expansão: o combustível, ao ser injetado e entrar em contato com o ar previamente comprimido e em alta temperatura, se inflama. O gás se expande e empurra o pistão para baixo, até este atingir o PMI.

4º Tempo – Exaustão: no instante em que o pistão atinge o PMI, a válvula de descarga é aberta. Os gases da combustão são expulsos e a pressão no interior da câmara diminui bruscamente. (Faria, 2004)

O ciclo do motor de combustão interna por compressão, diesel de 4 tempos, encontra-se esquematizado na Figura 2.5.



Fonte: Clube do Diesel, 2011

Figura 2.5-Ciclo de funcionamento do motor diesel 4 tempos.

O sistema de combustão do motor compreende a câmara de combustão, o sistema de injeção e o mecanismo de admissão de ar. A concepção desse sistema influencia no aproveitamento energético do combustível e na composição e quantidade das emissões.

Pela análise das emissões gasosas é possível verificar a qualidade da combustão, sendo estas funções das propriedades físico-químicas do combustível, como a densidade, a viscosidade e a tensão superficial, que estão diretamente ligadas à sua composição química, do sistema de combustão e da qualidade da atomização.

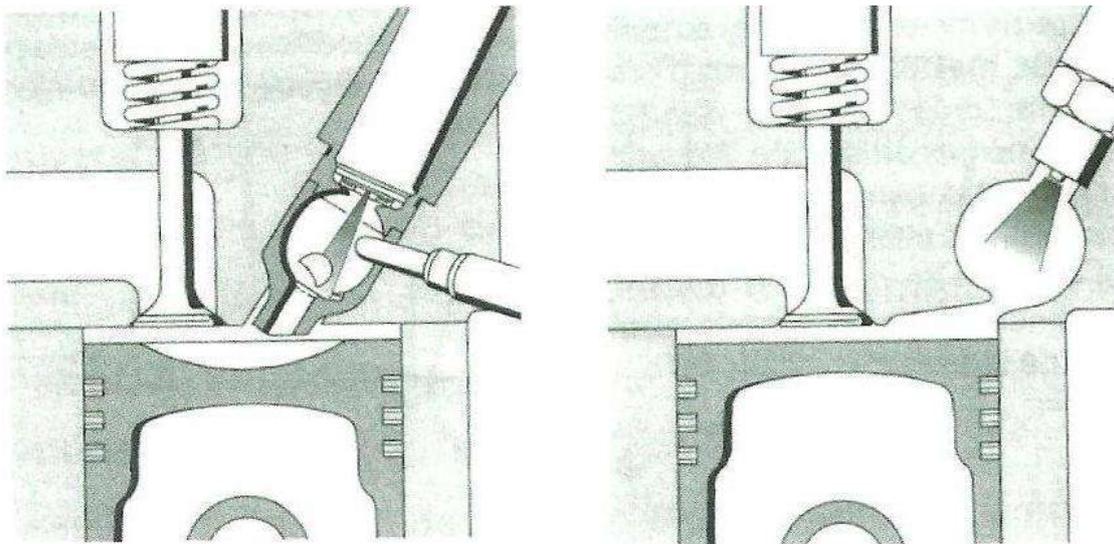
2.2.1 Sistemas de injeção

O processo de injeção pode ser realizado de duas formas: injeção direta ou indireta. Os motores a diesel de injeção direta necessitam de sistemas de injeção mais sofisticados, devido a elevadas pressões de injeção. Já os

motores de injeção indireta, apesar de apresentarem menor rendimento térmico, tornam-se vantajosos para algumas aplicações.

2.2.1.1 Injeção indireta

Nestes tipos de motores, a combustão tem início em uma câmara secundária, propagando-se para a câmara principal. Grande parte da energia decorrente da queima quase instantânea do combustível acumulado durante o período de retardo é absorvida na pré-câmara. Na injeção indireta, existem dois tipos de processos: com presença de antecâmara ou com câmara de turbilhonamento, ilustrados na Figura 2.6.



Sistema com antecâmara

Sistema com câmara de turbilhonamento

Fonte: Faria, 2004

Figura 2.6-Câmaras de injeção indireta.

No sistema de combustão com presença de antecâmara, o funcionamento baseia-se na injeção de combustível sob pressão em uma antecâmara, onde o combustível injetado encontra uma superfície quebra-jato e esta promove a mistura combustível-ar. Com a antecâmara previamente aquecida, têm-se início uma pré-combustão e a mistura parcialmente queimada é impulsionada em direção ao pistão, promovendo a combustão principal. A

antecâmara atua de forma a amortecer a pressão do injetor, diminuindo o ruído.

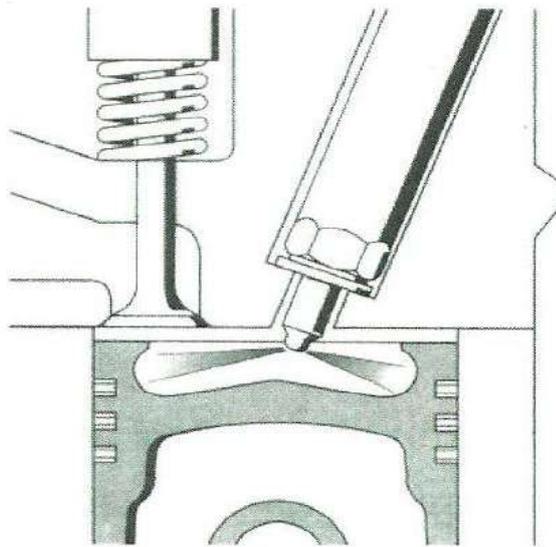
No sistema de câmara com turbilhonamento, a combustão inicia-se numa câmara secundária, onde, no momento da compressão, o ar que entra no canal de admissão é turbilhonado e o combustível é injetado verticalmente ao turbilhão, transpassando-o. Este sistema promove uma eficiente mistura entre o ar e o combustível.

2.2.1.2 Injeção direta

Nesse sistema, o combustível é introduzido diretamente na câmara de combustão. No momento da injeção, pouco antes do pistão atingir o PMS, há uma grande diferença de pressão entre o injetor e o interior do cilindro, exatamente para promover a fina atomização do combustível. Após a injeção do combustível na câmara, iniciam-se os processos de atomização e de mistura com o ar. É desejável que a mistura ar-combustível alcance a temperatura de auto-ignição quanto o pistão estiver próximo do PMS. Desta forma, obtém-se o aproveitamento máximo da cilindrada (espaço entre o PMI e o PMS).

A atomização, aquecimento, evaporação do combustível e a sua mistura ocorrem em frações de segundo, impondo exigências quanto à maneira de distribuição do combustível e alimentação do ar na aspiração. Durante a admissão do ar, devido ao formato especial do canal de admissão, é produzida uma turbulência, que aumenta substancialmente com a compressão. A configuração da superfície do pistão e o formato da câmara contribuem para a turbulência ao final do curso da compressão.

A Figura 2.7 ilustra a câmara de injeção direta.



Fonte: Faria, 2004

Figura 2.7-Câmara com injeção direta.

A distribuição geometricamente uniforme do jato, combinada ao turbilhonamento, favorece a obtenção de uma mistura satisfatória do combustível com o ar. O uso de bicos injetores com orifícios menores e mais numerosos é uma tendência atual, uma vez que a área de abrangência é maior.

A injeção direta tem sido mais empregada, devido à economia de combustível proporcionada, a durabilidade dos componentes do sistema de injeção (pistão, anéis de vedação e cilindro), uma vez que trabalha a temperaturas menos severas.

2.2.1.3 O sistema *common rail*

Esse sistema de injeção direta de combustível diesel sob alta-pressão em motores de combustão interna foi criado pela Fiat italiana e, posteriormente, desenvolvido e patenteado pela Bosch alemã, que o licenciou para vários fabricantes mundiais de veículos automotores.

Hoje, quase todos os motores de ciclo diesel usam o sistema de injeção eletrônica *common rail*, tanto em veículos leves quanto pesados. Com esse

sistema, os motores evoluíram pelo lado mecânico (aumentando a pressão de injeção) e na eletrônica (com o gerenciamento da injeção de combustível, que foram acompanhados pela evolução das capacidades de memórias das CPUs, centrais eletrônicas). (Clube do Diesel, 2007)

Nesse sistema, o combustível é primeiramente transportado do tanque aos filtros. Os filtros vão reter impurezas que possam danificar o sistema de injeção. No circuito de alta pressão, têm-se um trilho comum a todos os injetores funcionando como reservatório. A quantidade de combustível a ser injetada é definida por um controle eletrônico chamado ECU – Electronic Control Unit. Ele é responsável, entre outras coisas, pelo funcionamento do sistema de injeção e consiste, basicamente, de uma malha fechada onde os sensores, que estão localizados em diversas partes do veículo, captam as condições de funcionamento do motor. Estes valores são processados pelo sistema e o sinal-resposta, convertido em sinal eletrônico, é transmitido aos atuadores (injetores de combustível), informando-os sobre a quantidade de combustível a ser injetado e o momento exato para o início da injeção.

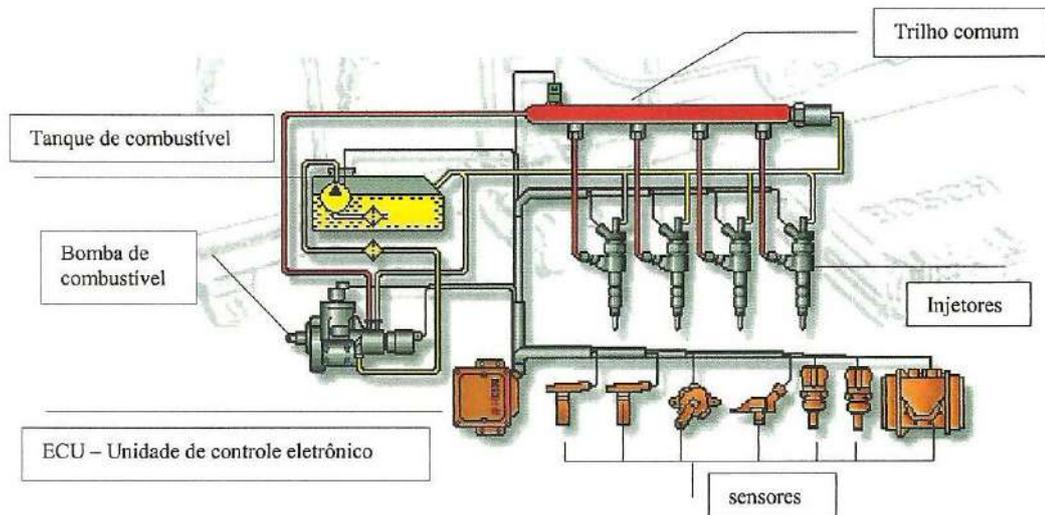
Os princípios empregados na concepção deste injetor, como dosagem precisa de combustível, alta pressão de injeção e avanço ou atraso do momento da injeção, apontam as tendências do mercado automotivo.

A Figura 2.8 representa esse sistema descrito.

2.2.2 Condições operacionais do motor a diesel

Em relação às condições operacionais, pode-se destacar três situações particulares: partida, baixa carga e plena carga. Cada um destes casos impõe ao motor uma solicitação diferente, ocasionando um consumo diferenciado de combustível. O consumo de combustível pode ser descrito como a quantidade de combustível utilizada para suprir as perdas de eficiência características do motor e as demandas das três condições

operacionais. Assim, qualquer aumento de consumo em uma das situações operacionais, refletirá num aumento do consumo global.



Fonte: Faria, 2004

Figura 2.8-Sistema de injeção *common rail*.

A situação operacional de partida compreende os processos de ignição e aceleração até o funcionamento espontâneo. A temperatura no interior da câmara de combustão deve ser próxima da de ignição do diesel. No entanto, o motor inicialmente está frio. Nesse caso, para contornar esta situação desfavorável, o combustível é aquecido, um volume maior de combustível é admitido para compensar possíveis perdas e há o adiantamento do início da injeção.

A marcha lenta (carga parcial baixa) é outra situação crítica para o motor diesel, devido aos ruídos provocados pelo atraso da ignição do combustível. Nesta condição operacional do motor, a câmara de combustão encontra-se relativamente fria, quando comparada à situação de plena carga (mesmo com o motor aquecido) o motor opera e fora das condições ideais de funcionamento, favorecendo a combustão incompleta.

A plena carga ocorre quando o motor atinge metade da sua rotação nominal e nesta situação o torque é máximo. Esse é o momento em que se tem o

pedal do acelerador em seu curso máximo. Isso implica em uma admissão maior de combustível e na mudança da rotação do sistema de turboalimentação de ar, fazendo com que uma maior massa de ar seja admitida. A densidade do ar nesta situação é maior do que na situação de baixa carga.

Faria (2004) atribui valores aos extremos operacionais do motor, admitindo para as situações de baixa carga e plena carga, respectivamente, temperaturas de 700 K e 1300 K e densidade do ar no interior da câmara de 3,6 kg/m³ e 59 kg/m³. Para os motores de caminhões pesados, na situação de carga moderada considera-se os valores de temperatura e de densidade do ar, respectivamente, como sendo 1000 K e 14,8 kg/m³.

2.3 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível constituído de ésteres de alquila usualmente produzidos através da reação de transesterificação de um triacilglicerol com álcool, geralmente metanol ou etanol anidro, na presença de catalisador ácido ou básico. A reação catalisada por bases, utilizando o NaOH ou KOH, apresenta a vantagem de poder ser realizada à temperatura ambiente e, ainda assim, é mais rápida do que a reação empregando catalisadores ácidos, que necessita de aquecimento. A reação empregando a rota metílica está representada na Figura 2.9.

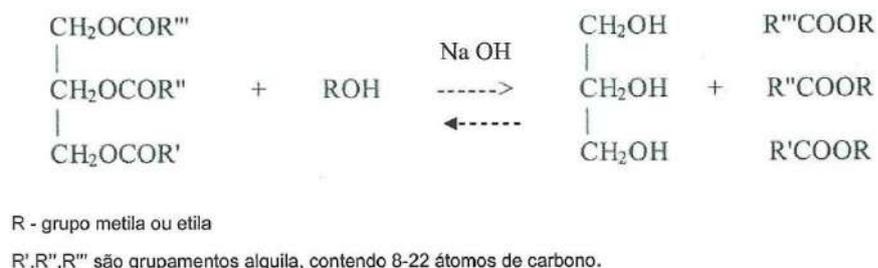


Figura 2.9- Reação de transesterificação com catalisador básico.

O principal produto secundário da reação de transesterificação é a glicerina, que é praticamente imiscível no biodiesel, exceto para o biodiesel de mamona. Devido a essa imiscibilidade, apesar da reação ser teoricamente reversível, na prática isto não ocorre. Além da glicerina, são formados mono e diésteres, resultantes da esterificação parcial dos triglicerídeos e sabões, resultantes da reação de saponificação (Figura 2.10).

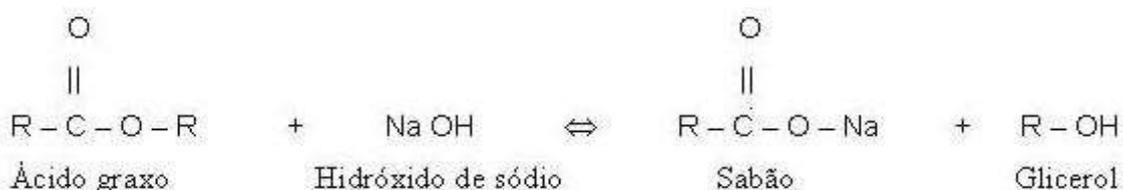
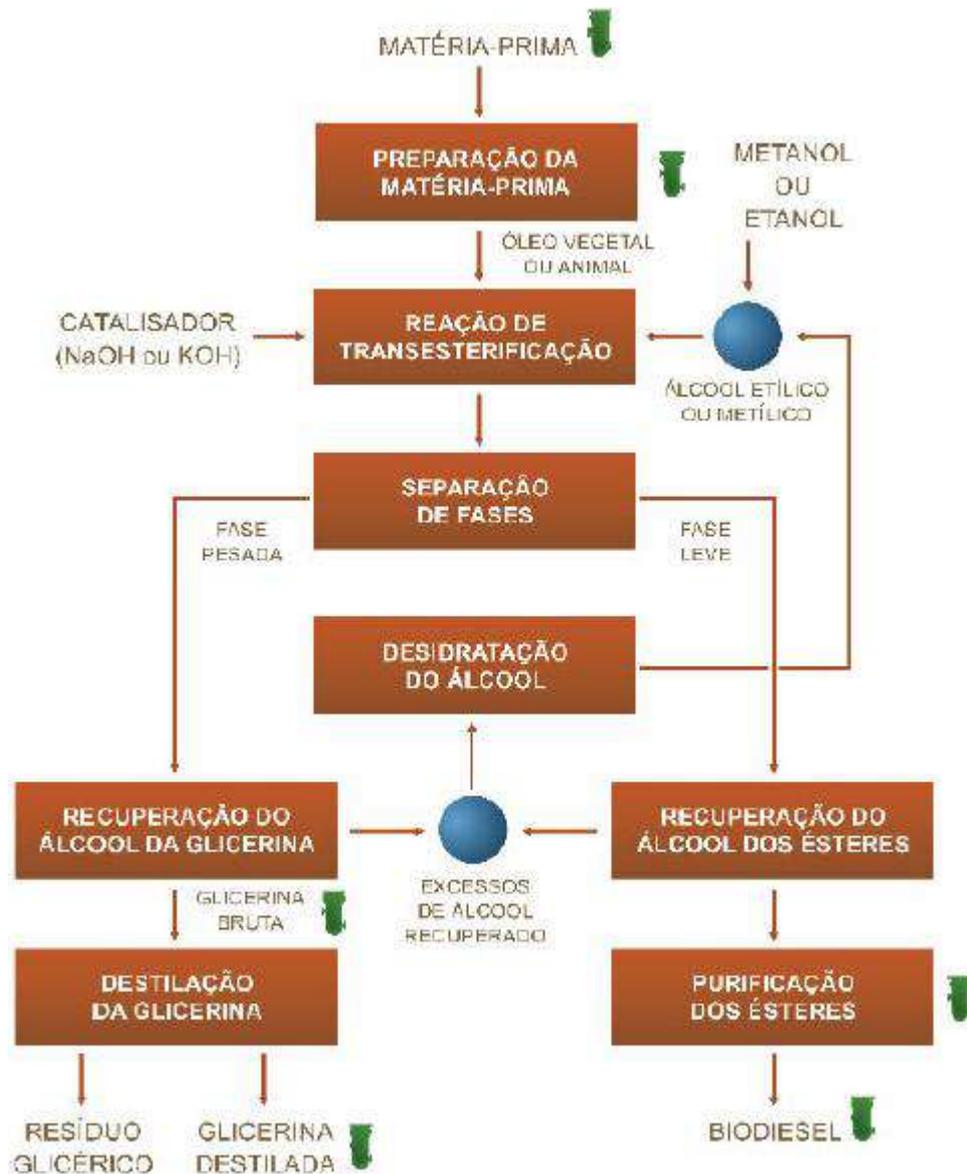


Figura 2.10- Reação de saponificação.

Como se trata de uma reação de equilíbrio, o uso de excesso de álcool ou a retirada de um dos produtos favorece a produção do biodiesel. O tempo de reação, a quantidade de álcool e a quantidade de catalisador empregados dependem do triglicerídeo e do álcool utilizados.

Somente álcoois simples, como metanol, etanol, propanol e butanol podem ser usados nesta reação, mas quanto maior a cadeia carbônica do álcool, menor a sua reatividade. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico), além de permitir a separação simultânea do glicerol. No Brasil o uso de etanol é vantajoso, pois este é produzido em larga escala, além de este ser menos tóxico do que o metanol. No entanto, a mesma reação usando etanol é mais complicada, pois é necessário que o álcool esteja isento de água, o que é mais difícil de se alcançar com o etanol, pois este forma azeótropo com a água.

A Figura 2.11 apresenta um esquema de produção industrial do biodiesel.



Fonte: Meio Filtrante, 2011.

Figura 2.11-Esquema de produção industrial do biodiesel.

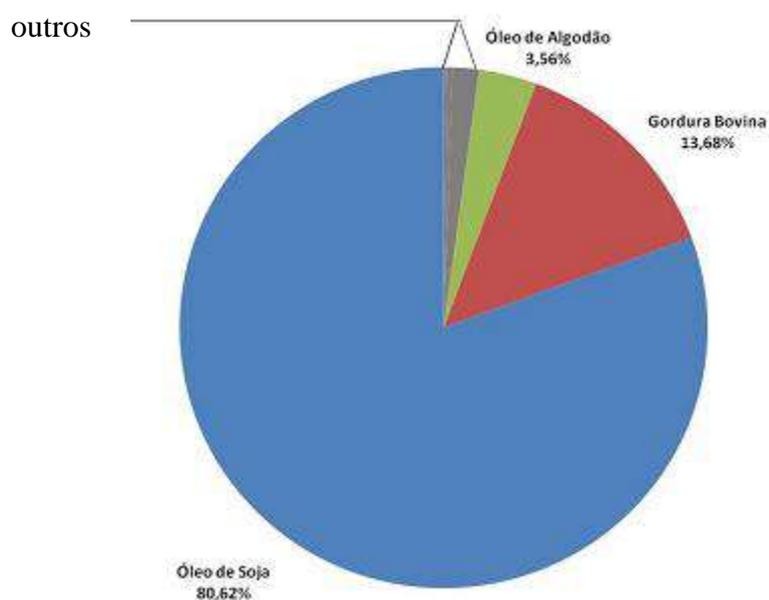
A etapa de preparação da matéria prima (óleo bruto) envolve processos de condicionamento, neutralização, lavagem e secagem. Nesse momento são removidos ácidos graxos livres e o óleo sai isento de umidade.

A reação de transesterificação gera duas fases imiscíveis, onde a fase mais densa é a glicerina e a fase menos densa contém o éster impuro. Segue-se, então a etapa de separação das fases, que pode ser realizada por decantação

ou centrifugação. O tempo necessário para essa etapa vai depender da rota escolhida.

Após estas etapas, a glicerina e o álcool vão ser recuperados e o álcool retornará ao processo.

Como já foi mencionado anteriormente, o óleo bruto pode ser obtido de diferentes oleaginosas ou de gordura animal. A escolha do grão a ser produzido vai depender de diversos fatores, como: produtividade do grão por hectare, produção total de grãos, rendimento alcançado na extração do óleo, entre outros. De acordo com o gráfico a seguir (Figura 2.12), o óleo de soja é a principal matéria-prima para produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ANP (Mês de referência: Novembro/2010)-modificado

Figura 2.12-Gráfico das matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.

A soja não é a matéria prima mais rentável em termos de óleo nem apresenta a maior produtividade, no entanto pode-se explicar a predominância da sua produção por fatores, como por exemplo: a cadeia produtiva é bem estruturada, conta com tecnologias de produção bem definidas e modernas, seu cultivo é tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional. As características de algumas culturas de oleaginosas encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Características da produção de diferentes oleaginosas

Espécie	Teor de Óleo (%)	Demanda de área média cultivada (ha) para produzir 1.000 t de óleo	Meses de Colheita/ano	Rendimento (t óleo/ha)
Dendê/Palma	22,0	200	12	3,0 a 6,0
Coco	55,0 a 60,0	550	12	1,3 a 1,9
Babaçu	66,0	8.900	12	0,1 a 0,3
Girassol	38,0 a 48,0	1.090	3	0,5 a 1,9
Colza/Canola	40,0 a 48,0	1.430	3	0,5 a 0,9
Mamona	45,0 a 50,0	1.400	3	0,5 a 0,9
Amendoim	40,0 a 43,0	1.420	3	0,6 a 0,8
Soja	18,0	2.850	3	0,2 a 0,4
Algodão	15,0	6.250	3	0,1 a 0,2

Fonte: Brasil (2005) e Anuário Brasileiro da Agroenergia (2006), adaptado pelos autores

A composição do óleo, que depende do grão a partir do qual ele foi obtido, vai determinar a composição do biodiesel, ou seja, os ésteres que terão aplicação como combustível.

A matéria prima empregada, bem como o teor de insaturações presentes no óleo e o processo de produção utilizado na fabricação do biodiesel constituem dados importantes acerca da estabilidade deste. Os principais constituintes do óleo de soja são o ácido oléico, que contém 18 átomos de carbono e uma insaturação, e o ácido linoléico, com 18 átomos de carbono e duas insaturações. As composições médias típicas dos principais óleos vegetais estão apresentadas na Tabela 2.2, onde o número antes dos dois pontos indica o número de carbonos e o número seguinte equivale ao número de insaturações presentes na molécula.

A presença de duplas ligações confere à molécula um alto nível de reatividade com o oxigênio, principalmente, quando em contato com o ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo ambientes contaminados por microorganismos. Assim, o armazenamento do biodiesel por períodos prolongados pode levar à degradação das suas propriedades comprometendo a qualidade do combustível. (Silva, 2010)

Tabela 2.1-Composição de alguns óleos vegetais

ÓLEO	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS (% P/P)									
	Caprílico 8:0	Láurico 12:00	Mirístico 14:0	Palmitico 16:0	Esteárico 18:0	Oléico 18:1	Linoleico 18:2	Linolênico 18:3	Erúcido 22:1	Ricínolêico 18:1
Amendoim	0,0	0,0	0,0	10,4	8,9	47,1	32,9	0,5	0,2	0,0
Colza	0,0	0,0	0,0	2,7	2,8	21,9	13,1	8,6	50,9	0,0
Canola	0,0	0,0	0,1	3,9	3,1	60,2	21,1	11,1	0,5	0,0
Mamona ⁽¹⁾	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,9	4,4	0,6	0,0	90,5
Milho	0,0	0,0	0,0	9,9	3,1	29,1	56,8	1,1	0,0	0,0
Dendê	0,1	0,9	1,3	43,9	4,9	39,0	9,5	0,3	0,0	0,0
Girassol	0,0	0,0	0,1	6,0	5,9	16,0	71,4	0,6	0,0	0,0
Soja	0,0	0,0	0,1	10,3	4,7	22,5	54,1	8,3	0,0	0,0
Algodão	0,0	0,0	0,8	22,9	3,1	18,5	54,2	0,5	0,0	0,0

Fonte: Faria, 2004

Na implantação do PNPB, foi estruturado um mercado regulado e específico para o biodiesel, uma vez que o biodiesel é mais caro do que o diesel e, se estes fossem competir livremente, não haveria espaço para o primeiro.

Os leilões de biodiesel realizados pela ANP funcionam como balizadores de preço e garantem a oferta deste produto. A ANP realiza, desde 2005, os leilões de biodiesel. Nos leilões, refinarias compram o biodiesel para misturá-lo ao diesel derivado do petróleo. O objetivo inicial dos leilões foi gerar mercado e, desse modo, estimular a produção de biodiesel em quantidade suficiente para que refinarias e distribuidores pudessem compor a mistura (BX) determinada por lei. Os leilões continuam sendo realizados para assegurar que todo o óleo diesel comercializado no país contenha o percentual de biodiesel determinado em lei. A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel (ANP, 2011). BX é o nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual em volume, de biodiesel, por exemplo: o óleo diesel contendo 5% em volume é denominado B5.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS UTILIZADAS

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de biodiesel comercial de soja, um obtido pela rota metílica e o outro pela rota etílica. Por serem produtos comerciais, considerou-se que estes estavam dentro das especificações e não foram feitas análises de caracterização.

O biodiesel etílico foi produzido pela Fertibom Indústrias Ltda e o metílico foi produzido pela Shell (Refinaria de Cubatão). O óleo diesel utilizado, isento de biodiesel, e foi cedido pelo Centro de Pesquisas e Caracterização de Petróleo e Combustíveis (COPPEComb/PEQ/COPPE/UFRJ)

As misturas biodiesel/diesel foram preparadas no Laboratório de Análise de Estabilidade de Biodiesel (LAEB/UFRJ). Em função da disponibilidade de equipamentos no laboratório, as soluções foram preparadas de forma a conter 5%, 10%, 25%, 50% e 75% em peso de biodiesel. Foi utilizada balança analítica de quatro casas decimais. Os valores correspondentes em volume foram calculados utilizando os valores de densidade encontrados pelas determinações experimentais. Foi preparada uma amostra para cada mistura e para o óleo diesel e os dois tipos de biodiesel puros, a partir da qual todas as propriedades foram determinadas.

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

As propriedades determinadas experimentalmente foram aquelas mencionadas anteriormente como as que mais afetam a atomização, ou seja, a densidade, a viscosidade e a tensão superficial. Esses valores foram obtidos a 40°C por ser a temperatura definida como representativa do sistema de injeção, sendo a temperatura que consta nas especificações da ANP. As densidades e viscosidades foram medidas, também, nas

temperaturas de 60°C e 82,2°C por permitir verificar a estabilidade da amostra e ser uma informação obtida simultaneamente. As especificações da ANP para o óleo diesel e para o biodiesel encontram-se no Anexo 1 (Resolução ANP nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008).

Os métodos utilizados na determinação destas propriedades serão detalhados a seguir.

3.2.1 Densidade e Viscosidade Cinemática

As determinações da densidade e da viscosidade cinemática foram realizadas de acordo com os métodos da American Society for Testing and Materials (ASTM), que constam na Resolução ANP nº 7, de 19/03/2008, que se encontra no Anexo 1.

A densidade foi determinada segundo o método ASTM D4052 – “Densidade e densidade relativa de líquidos em densímetro digital” e a viscosidade pelo método ASTM D445 – “Viscosidade cinemática de líquidos transparentes e opacos (e cálculo da viscosidade dinâmica)”. Esses dois parâmetros foram obtidos, simultaneamente, no aparelho Viscosímetro Anton Paar – SVM 3000, no Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM), localizado no Centro de Tecnologia na UFRJ. Para cada amostra foi realizada uma leitura.

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam, respectivamente, os valores obtidos para a densidade das amostras de biodiesel da Fertibom e da Shell; e as Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os valores de viscosidade cinemática. Os valores de densidade encontrados para o diesel puro, nas temperaturas de 40°C, 60°C e 82,2°C respectivamente, foram 0,8198, 0,8062 e 0,7907 g/cm³ e os valores de viscosidade foram 3,8510, 2,6329 e 1,8701 mm²/s. A Tabela 3.5 apresenta a correlação entre os valores de %p/p e %v/v calculados com os valores de densidade.

É importante ressaltar que, apesar das determinações fornecerem valores com quatro casas decimais, nos cálculos das características do *spray* (ângulo de cone, alcance, tempo de ruptura e distribuição de diâmetros) a densidade foi empregada com três casas decimais e a viscosidade com uma, conforma esses valores são apresentados na especificação da ANP (Anexo 1).

Tabela 3.1-Densidade (g/cm³) das amostras de biodiesel da Fertibom nas temperaturas de 40°, 60° e 82,2°C

MISTURA (FERTIBOM)	DENSIDADE (g/cm ³)			
	% p/p	40°C	60°C	82,2°C
5		0,8219	0,8081	0,7926
10		0,8239	0,8100	0,7945
25		0,8291	0,8152	0,7995
50		0,8399	0,8257	0,8099
75		0,8509	0,8365	0,8205
100		0,8621	0,8475	0,8313

Tabela 3.2-Densidade (g/cm³) das amostras de biodiesel da Shell nas temperaturas de 40°, 60° e 82,2°C

MISTURA (SHELL)	DENSIDADE (g/cm ³)			
	% p/p	40°C	60°C	82,2°C
5		0,8219	0,8081	0,7927
10		0,8242	0,8103	0,7948
25		0,8305	0,8166	0,8009
50		0,842	0,8278	0,812
75		0,8528	0,8386	0,8226
100		0,8666	0,8520	0,8358

Tabela 3.3-Viscosidade cinemática (mm²/s) das amostras de biodiesel da Fertibom nas temperaturas de 40°, 60° e 82,2°C

MISTURA (FERTIBOM)	VISCOSIDADE (mm ² /s)			
	% p/p	40°C	60°C	82,2°C
5		3,8243	2,5902	1,8279
10		3,8081	2,5871	1,8373
25		3,8475	2,6283	1,8754
50		4,0776	2,8101	2,0167
75		4,2803	2,9670	2,1400
100		4,6365	3,2432	2,3476

Tabela 3.4-Viscosidade cinemática (mm²/s) das amostras de biodiesel da Shell nas temperaturas de 40°, 60° e 82,2°C

MISTURA (SHELL)	VISCOSIDADE (mm ² /s)			
	% p/p	40°C	60°C	82,2°C
5		3,758	2,5568	1,8146
10		3,7741	2,565	1,8239
25		3,7899	2,594	1,8511
50		3,8982	2,6957	1,9399
75		4,1009	2,8526	2,0632
100		4,2395	2,9645	2,1459

Tabela 3.5-Relação entre as porcentagens em peso e em volume das amostras

% p/p	% v/v	
	FERTIBOM	SHELL
5	4,8	4,7
10	9,6	9,5
25	21,9	24,0
50	48,7	48,6
75	74,0	73,8
100	100,0	100,0

3.2.2 Tensão superficial

A Resolução nº 42 da ANP (Anexo 1) não faz menção à determinação da tensão superficial e esse parâmetro não consta nas especificações estabelecidas para o diesel.

Para a determinação da tensão superficial, foi utilizado o aparelho tensiômetro K10ST, em que os valores para a tensão superficial são determinados pela força no anel causada pela superfície, assim como pelo peso do volume de líquido da lamela na parte inferior do anel. Os valores medidos devem ser corrigidos por um fator de correção a ser multiplicado pelo valor medido e que leva em consideração o peso do líquido levantado pelo anel. A Tabela A2 do Anexo 2 apresenta valores para esse coeficiente.

As análises foram realizadas no Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Para cada amostra foram feitas duas leituras e o valor médio entre elas foi empregado nos cálculos. Os resultados das determinações, sem a correção, encontram-se na Tabela A1 do Anexo 2.

Os valores médios de tensão superficial das amostras, após a correção, estão na Tabela 3.6. O diesel puro apresentou o valor de 25,9 mN/m.

Tabela 3.6-Tensão superficial (mN/m) das amostras à 40°C

MISTURA % p/p	TENSÃO SUPERFICIAL (mN/m)	
	FERTIBOM	SHELL
5	25,9	25,9
10	25,9	25,9
25	26,2	26,5
50	26,5	27,3
75	27,3	28,0
100	28,3	28,9

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Primeiramente, foi feita uma análise das diferenças entre as propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade cinemática e tensão superficial) do óleo diesel, dos dois tipos de biodiesel e das misturas diesel/biodiesel, comparando os valores encontrados nos itens 3.2.1 e 3.2.2. A densidade está relacionada com a capacidade calorífica do combustível e aumenta com o número de carbonos na molécula (comparando uma mesma família, por exemplo, parafinas). A viscosidade e a tensão superficial são propriedades referentes à estrutura da molécula, na medida em que o comprimento da cadeia, as ramificações e o número de insaturações afetam diretamente os seus valores.

Diferenças nos valores destas propriedades podem influenciar significativamente a qualidade do spray formado e da sua combustão. Padrões ruins de atomização estão associados à uma alta viscosidade, causando um aumento na formação depósitos na câmara de combustão e na introdução de combustível não queimado no sistema de óleo lubrificante.

Pelo gráfico a seguir (Figura 4.1), é possível observar que ambas as mostras de biodiesel puro possuem densidades maiores do que a do diesel, sendo o biodiesel da Shell o mais denso. O biodiesel da Fertibom apresenta um valor densidade 5% superior ao do diesel, enquanto que o da Shell é 5,7% superior, em todas as temperaturas. A variação linear com a temperatura indica que as amostras apresentaram um comportamento estável, não havendo perda nem degradação do material. Embora os dois tipos de biodiesel apresentem diferenças estruturais, eles não apresentam diferença significativa de densidade.

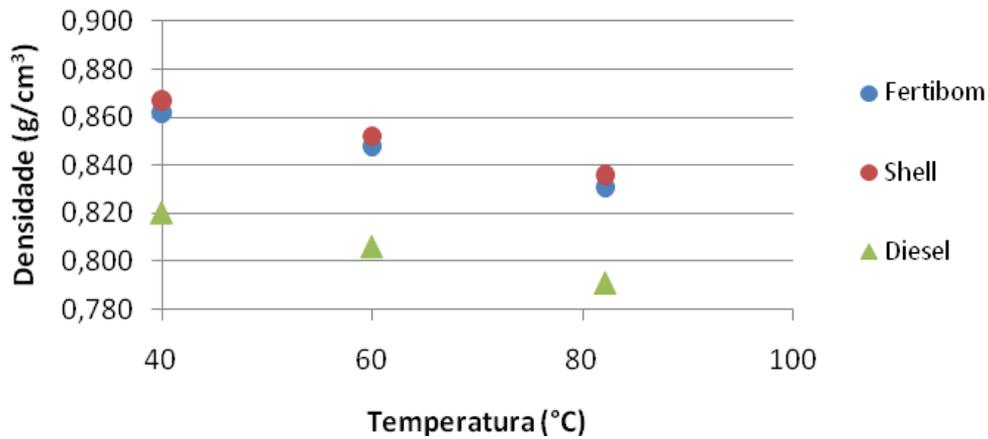


Figura 4.1-Comparação entre os valores de densidade do diesel e do biodiesel puros.

A Figura 4.2 mostra o comportamento da densidade com o teor de biodiesel na mistura, descrito por uma reta. Sabe-se que a densidade é uma propriedade aditiva, portanto o comportamento linear está de acordo com o esperado.

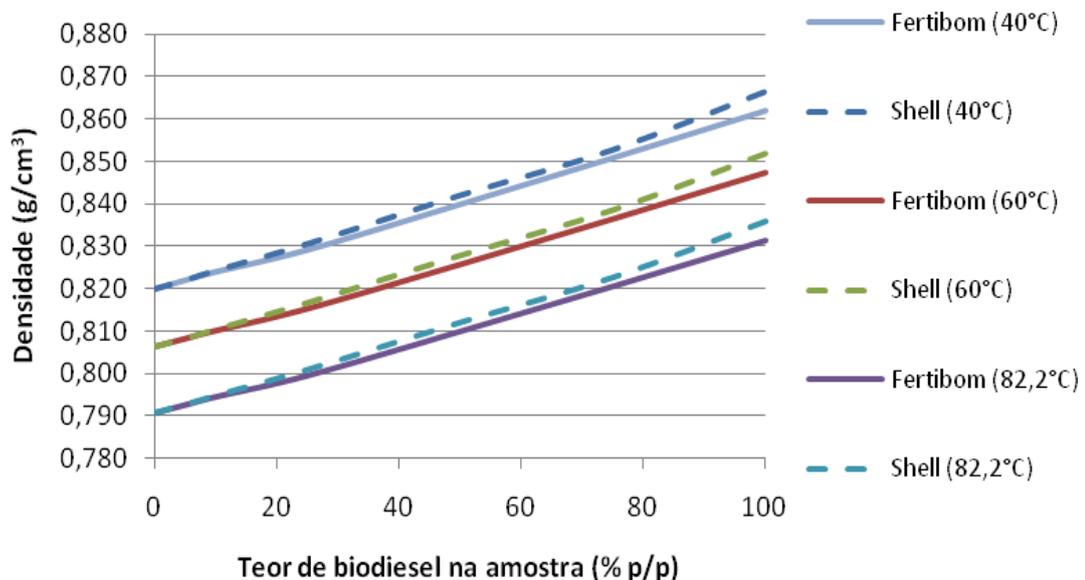


Figura 4.2-Influência do teor de biodiesel na densidade.

Na figura 4.3, pode-se perceber que, conforme esperado, as amostras de biodiesel puro apresentam viscosidade cinemática maior do que do diesel,

sendo o biodiesel da Fertibom o mais viscoso. A 40°C, o biodiesel da Shell tem um valor 7,6% superior ao diesel, enquanto que o da Fertibom é 18% superior. É interessante notar que, à medida que a temperatura aumenta, a diferença entre os valores de viscosidade do diesel e do biodiesel diminui. Logo, quanto maior for a temperatura de trabalho no motor, menor será a influência do teor de biodiesel na viscosidade do combustível.

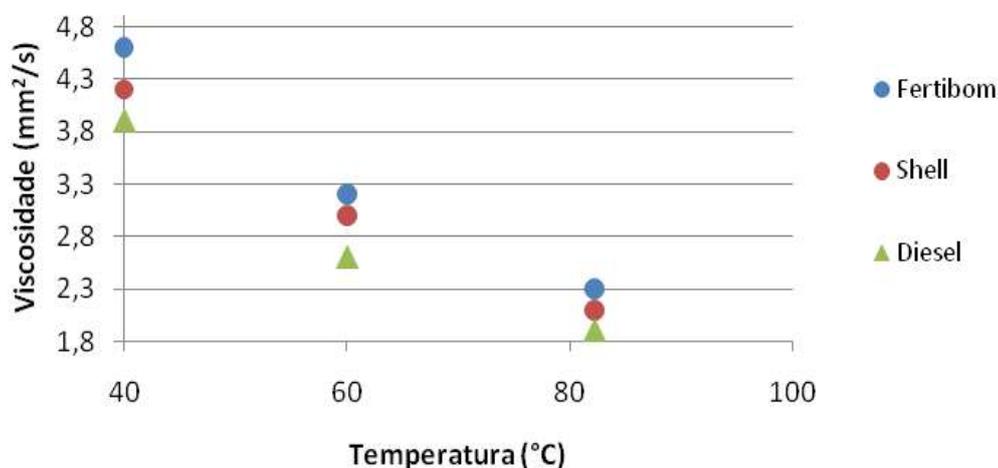


Figura 4.3-Comparação entre os valores de viscosidade cinemática do diesel e do biodiesel puros.

O comportamento da viscosidade cinemática com o teor de biodiesel na amostra é representado na Figura 4.4. Pode-se perceber que, em todas as temperaturas, essa variação não é linear. Além disso, nas misturas com até 25% (p/p) de biodiesel (Shell e Fertibom) o valor encontrado foi menor do que para o diesel puro. Isso decorre do fato de que a viscosidade cinemática depende fortemente das interações das moléculas e não somente da proporção volumétrica da mistura.

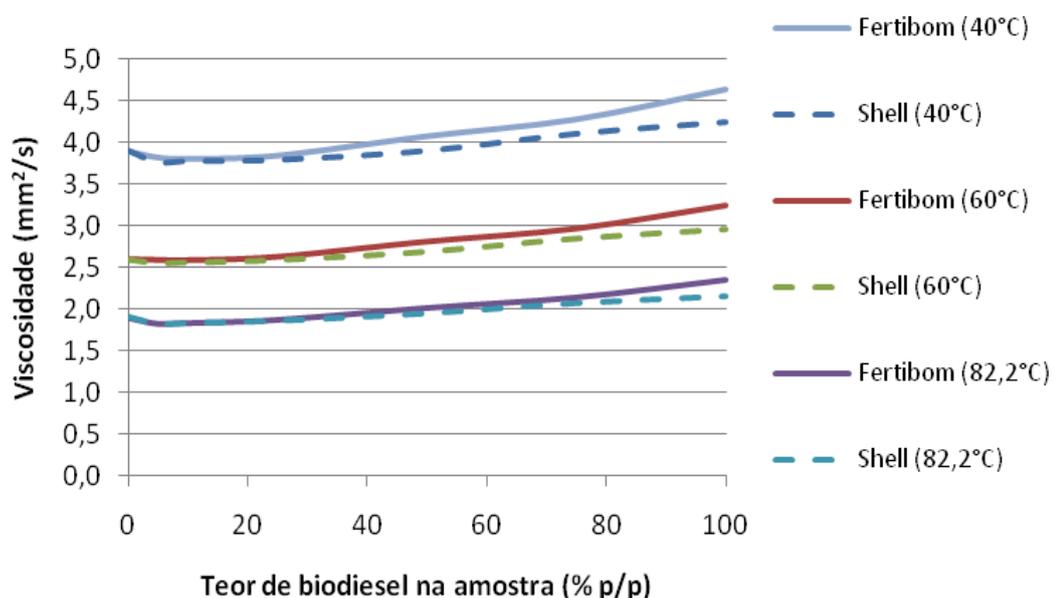


Figura 4.4-Influência do teor de biodiesel na viscosidade cinemática.

A Figura 4.5 apresenta a variação da tensão superficial com o teor de biodiesel nas amostras. O valor desta propriedade mantém-se constante e igual ao do diesel puro quando são adicionados até 10% em peso de biodiesel no diesel. Os valores encontrados para o biodiesel da Fertibom e para o da Shell são 9% e 12% superiores ao diesel puro, respectivamente.

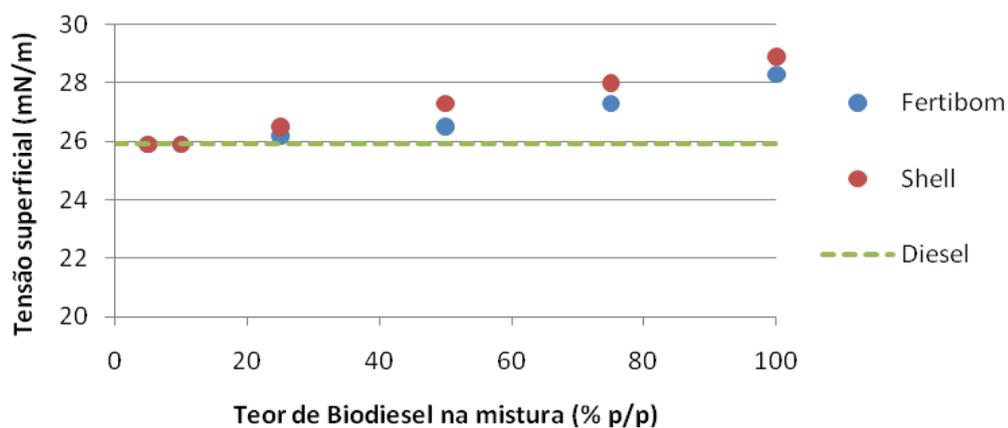


Figura 4.5-Influência do teor de biodiesel na tensão superficial.

É importante destacar que os valores de densidade e viscosidade cinemática encontrados para ambas as amostras de biodiesel encontram-se dentro dos padrões estabelecidos pela especificação da ANP (Anexo 1). A tensão

superficial, embora seja uma propriedade importante na avaliação do combustível, não consta nas especificações para o óleo diesel ou para o biodiesel.

4.2 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA ATOMIZAÇÃO

A previsão da qualidade da atomização das amostras foi avaliada, para um motor diesel do tipo *common rail*, em termos dos seguintes parâmetros: diâmetro médio de Sauter (SMD), tempo de ruptura, alcance do jato e ângulo de cone.

As diferenças entre as situações de baixa carga, carga moderada e plena carga são representadas por diferenças na quantidade de combustível injetado e na quantidade de ar admitido no sistema. As condições operacionais utilizadas nos cálculos para representar essas situações estão explicitadas na Tabela 4.1. Foram utilizados os limites das faixas de operação para cada situação, reportados por Faria (2004).

Tabela 4.1- Condições operacionais de motores a diesel de injeção direta

CONDIÇÃO OPERACIONAL DO MOTOR	TEMPERATURA (K)	ρ (kg/m ³)
baixa carga	700	3,6
carga moderada	1000	14,8
plena carga	1300	59

Para o cálculo das características do spray, foram utilizadas as mesmas condições consideradas por Faria (2004), conforme o objetivo de complementar o trabalho desenvolvido na sua tese de mestrado. Foram utilizados os valores de velocidade de injeção de combustível de 200 m/s e o tempo de injeção de 0,2 ms. Faria considera o sistema de injeção *common rail* operando a uma pressão de injeção de 900 bar e com o diâmetro do furo

do injetor igual a 0,145 mm. A pressão no interior da câmara de combustão do momento da injeção é considerada igual a 30 bar. A perda de carga (ΔP) através do furo do injetor foi determinada pela diferença entre a pressão de injeção (900 bar) e a pressão no interior da câmara de combustão no momento da injeção (30), sendo, portanto, igual a 870 bar.

Todos os parâmetros foram calculados utilizando os valores das propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade e tensão superficial) na temperatura de 40°C.

4.2.1 Diâmetro médio de Sauter

Para o cálculo do SMD, foi utilizada a equação de Elkobt, descrita no item 2.1.4.1.

$$SMD = 6156 \nu_L^{0,385} \sigma_L^{0,737} \rho_L^{0,737} \rho_a^{0,06} \Delta P^{-0,54} \quad (2.4)$$

Os valores obtidos para esse parâmetro nas situações de baixa carga, carga moderada e plena carga estão apresentados nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente. Os mesmos resultados são representados na forma gráfica, nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8. Os valores encontrados para o diesel puro foram 13,5, 14,7 e 16 μm , nas condições de baixa carga, carga moderada e plena carga, respectivamente.

Tabela 4.2-Valores de SMD (μm) a baixa carga

MISTURA	SMD (μm)	
	%p/p	FERTIBOM
5	13,4	13,4
10	13,4	13,4
25	13,6	13,7
50	14,3	14,3
75	15,0	15,0
100	16,0	15,7

Tabela 4.3-Valores de SMD (μm) a carga moderada

MISTURA	SMD (μm)	
	%p/p	FERTIBOM
5	14,6	14,6
10	14,6	14,6
25	14,8	15,0
50	15,5	15,6
75	16,3	16,4
100	17,4	17,1

Tabela 4.4-Valores de SMD (μm) a plena carga

MISTURA	SMD (μm)	
	%p/p	FERTIBOM
B5	15,9	15,9
B10	15,9	15,9
B25	16,1	16,3
B50	16,9	17,0
B75	17,7	17,8
B100	18,9	18,6

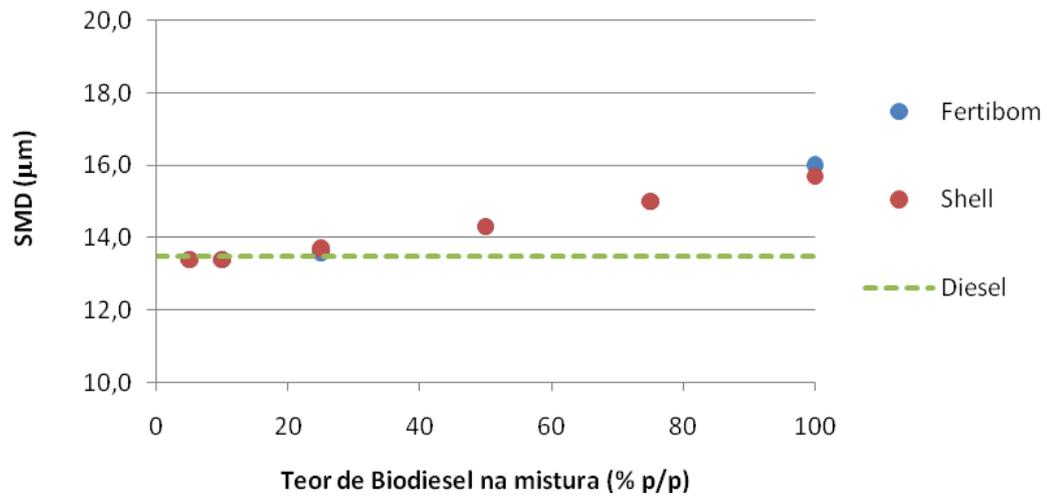


Figura 4.6-Influência do teor de biodiesel no SMD a baixa carga.

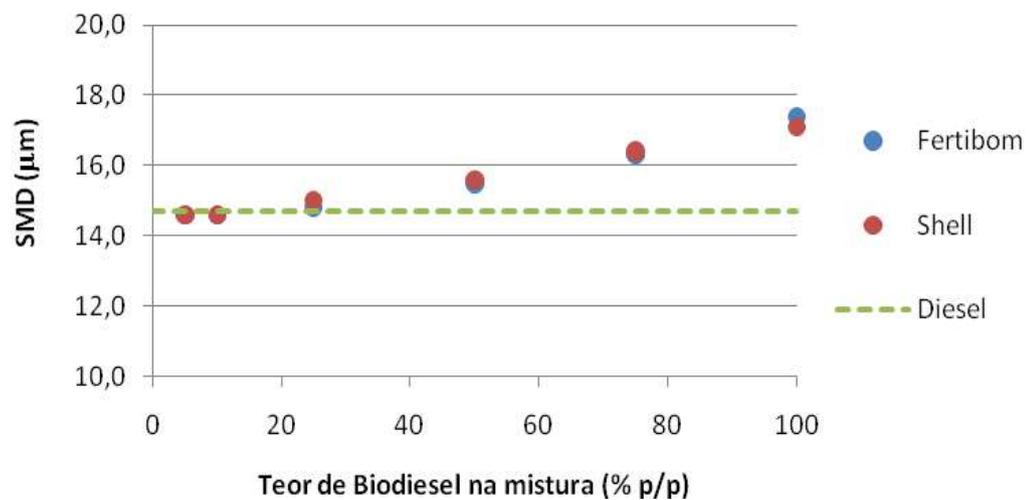


Figura 4.7-Influência do teor de biodiesel no SMD a carga moderada.

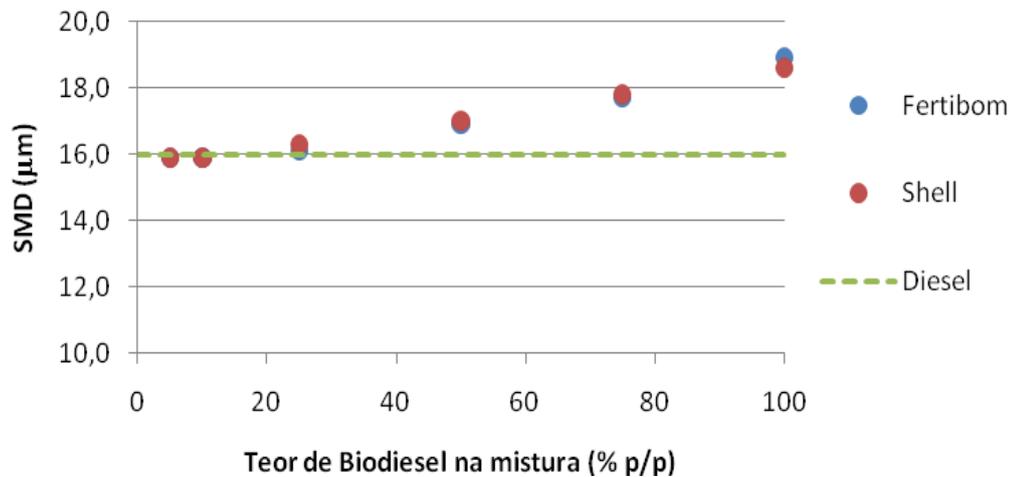


Figura 4.8-Influência do teor de biodiesel no SMD a plena carga.

Como já foi mencionado, o aumento da área superficial da gota implica em uma melhor atomização do combustível, uma vez que permite uma mistura mais efetiva com o ar e a vaporização do líquido. Desse modo, quanto menor for o SMD mais eficiente será o processo de atomização.

É possível verificar uma tendência de aumento dos valores de SMD à medida que aumenta o teor de biodiesel na amostra. Isso ocorre porque os valores de densidade, viscosidade e tensão superficial do biodiesel são superiores aos do óleo diesel. O biodiesel da Fertibom e o da Shell puros apresentam valores de SMD, respectivamente, 18% e 16% superiores ao encontrado para o diesel puro, em todas as situações de carga.

Nas misturas com até 10% em peso de biodiesel, o valor de SMD é menor do que o do diesel puro. Nas misturas contendo 25% p/p do biocombustível, a variação é menor do que 2% em relação ao diesel puro e nas misturas com 50% p/p o SMD aumenta cerca de 6% (em todas as condições operacionais e para ambas as amostras de biodiesel).

O aumento da pressão do ar no interior da câmara de combustão também implica em aumento do SMD, uma vez que esse diâmetro médio é

inversamente proporcional à diferença entre a pressão de injeção e a pressão do ar (ΔP), visto pela Equação 2.4. O aumento da pressão do ar torna menor essa diferença de pressão, aumentando o SMD. A diminuição da pressão do ar no interior da câmara de combustão seria, portanto, uma forma de obter diâmetros de gota equivalentes ao do óleo diesel puro. No entanto, essa menor pressão do ar implicaria em menor quantidade de oxigênio para promover a combustão, diminuindo a eficiência do motor.

4.2.2 Tempo de ruptura

O tempo que demarca o fim da desintegração primária foi calculado pela correlação empírica proposta por Suh et al (2006), Park et al (2009) e Kostas et al (2008), descrita no item 2.1.4.2 para todas as condições operacionais.

$$t_b = \frac{28,65 \rho_L D}{(\rho_a \Delta P)^{0,5}} \quad (2.5)$$

Os resultados encontram-se nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7. Os valores obtidos para o diesel puro nas condições de baixa carga, carga moderada e plena carga, respectivamente, foram: 0,193, 0,095 e 0,048 milisegundos.

Tabela 4.5-Valores do tempo de ruptura (ms) a baixa carga

MISTURA %p/p	TEMPO DE RUPTURA (ms)	
	FERTIBOM	SHELL
5	0,193	0,193
10	0,193	0,193
25	0,195	0,195
50	0,197	0,198
75	0,200	0,200
100	0,202	0,204

Tabela 4.6-Valores do tempo de ruptura (ms) a carga moderada

MISTURA %p/p	TEMPO DE RUPTURA (ms)	
	FERTIBOM	SHELL
5	0,095	0,095
10	0,095	0,095
25	0,096	0,096
50	0,097	0,097
75	0,099	0,099
100	0,100	0,100

Tabela 4.7-Valores do tempo de ruptura (ms) a plena carga

MISTURA %p/p	TEMPO DE RUPTURA (ms)	
	FERTIBOM	SHELL
5	0,048	0,048
10	0,048	0,048
25	0,048	0,048
50	0,049	0,049
75	0,049	0,049
100	0,050	0,050

O tempo de ruptura do jato de combustível tende a diminuir desde a partida até a plena carga, visto que a densidade do ar do ar no interior da câmara de combustão aumenta, representando uma maior resistência ao líquido.

Conforme discutido no item 2.1.4.2, quanto maior for o tempo de ruptura, maior será o comprimento da primeira desintegração e menor será a interação com a massa de ar presente dentro da câmara de combustão, já que a desintegração mais efetiva é a secundária. Consequentemente serão formadas gotas de diâmetro maior e a atomização será menos eficiente. Isso implica que, durante a partida (baixa carga), a combustão é menos eficaz do que na situação de plena, o que resulta em maior emissão de poluentes.

É possível observar que nas amostras contendo até 10% em peso de biodiesel (cargas baixa e moderada) ou até 25% (carga plena), o tempo de ruptura mantém-se igual ao do diesel puro. Nas misturas com teores maiores de biodiesel, o aumento do percentual em peso de biodiesel ocasiona um aumento no tempo de ruptura. Na situação de baixa carga, tanto o biodiesel da Fertibom quanto o da Shell apresentam esse valor em torno de 5% superior ao óleo diesel puro. Na situação de média carga essa diferença se mantém e a plena carga ela diminui para 4%.

4.2.3 Alcance

O alcance foi calculado utilizando as correlações empregadas por Faria (2004), nas condições de baixa carga e carga moderada (Equação 2.6) e plena carga (Equação 2.7), e também as equações empíricas apresentadas por Suh et al (2006), Park et al (2009) e Kostas et al (2008), Equações 2.8 e 2.9, que são diferenciadas de acordo com o tempo de ruptura e não com as situações operacionais. Estas últimas são correlações mais recentes e foram empregadas nas mesmas três condições de carga para efeito de comparação com as descritas por Faria. O tempo de ruptura é aquele calculado no item anterior.

$$S = 0,2 D \left(\frac{u_L t}{D} \right)^{0,48} \left(\frac{u_L D}{v_L} \right)^{0,3} \left(\frac{\rho_L}{\rho_a} \right)^{0,35} \quad (2.6) \quad (\text{carga baixa e moderada})$$

$$S = 3,01 \left[\left(\frac{\Delta P}{\rho_a} \right)^{0,5} Dt \right]^{0,5} \left(\frac{295}{T_a} \right)^{0,25} \quad (2.7) \quad (\text{carga plena})$$

$$S = 0,39 \sqrt{\frac{2 \Delta P}{\rho_L}} t \quad t < t_b \quad (2.8) \quad (\text{todas as situações operacionais})$$

$$S = 2,95 \left(\frac{\Delta P}{\rho_a} \right)^{0,25} (Dt)^{0,5} \quad t \geq t_b \quad (2.9) \quad (\text{todas as situações operacionais})$$

Os valores obtidos para o alcance nas situações de baixa carga e carga moderada, pela equação 2.6, estão apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9, respectivamente. Os mesmos resultados são representados na forma gráfica, nas Figuras 4.9 e 4.10. O alcance na situação de plena carga foi calculado com a equação 2.7, que é independente das características físico-químicas do combustível. O valor constante para todas as misturas e para o diesel e o biodiesel puros nessa condição foi igual a 12,3 mm. Para do diesel puro nas situações de carga baixa e moderada, foram encontrados os valores de 41,7 e 25,4 milímetros, respectivamente.

Tabela 4.8-Valores de alcance ($\times 10^3$ m) a baixa carga utilizando a Equação 2.6

MISTURA %p/p	ALCANCE ($\times 10^3$ m)	
	FERTIBOM	SHELL
5	42,1	42,1
10	42,1	42,1
25	42,2	42,3
50	41,5	42,1
75	41,1	41,7
100	40,4	41,6

Tabela 4.9-Valores de alcance ($\times 10^3$ m) a carga moderada utilizando a Equação 2.6

MISTURA %p/p	ALCANCE ($\times 10^3$ m)	
	FERTIBOM	SHELL
5	25,7	25,7
10	25,7	25,7
25	25,7	25,8
50	25,3	25,7
75	25,0	25,4
100	24,6	25,4

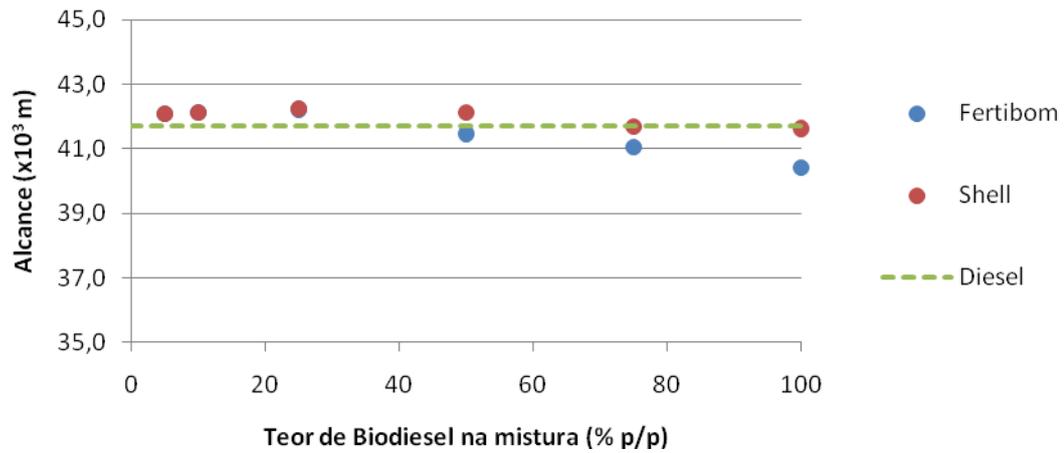


Figura 4.9-Influência do teor de biodiesel no alcance a baixa carga (pela Equação 2.6).

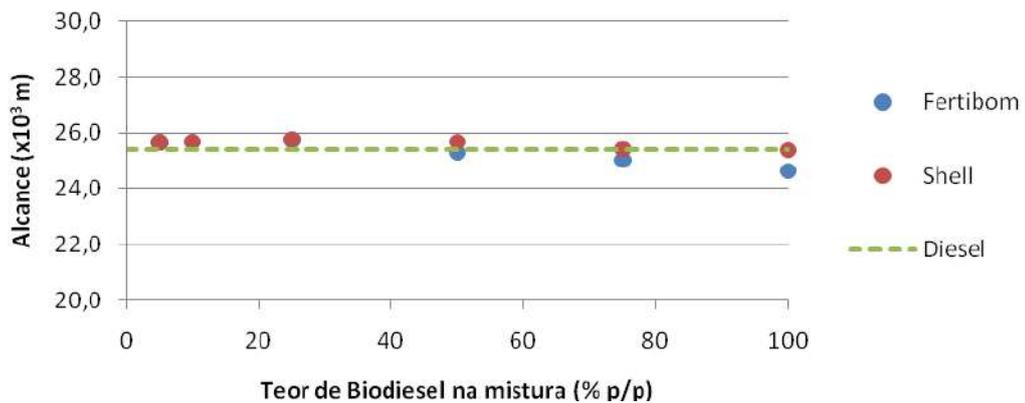


Figura 4.10-Influência do teor de biodiesel no alcance a carga moderada (pela Equação 2.6).

Os valores encontrados para o alcance utilizando as Equações 2.8 e 2.9 em carga baixa encontram-se na Tabela 4.10. A Equação 2.9 não é função das propriedades do combustível, mas somente das condições em que o motor opera. Portanto, sua utilização implica na obtenção de um valor constante para uma mesma condição operacional. Na situação de baixa carga, somente as amostras de biodiesel puro apresentaram um tempo de ruptura maior do que o tempo de injeção, portanto nesse cálculo foi utilizada a Equação 2.8.

A Equação 2.9 foi empregada para as misturas e para o diesel puro, resultando em um valor constante igual a 36,8 mm. Nas situações de carga moderada e plena, os tempos de ruptura para todas as misturas e para os combustíveis puros são menores do que o tempo de injeção e os valores encontrados para o alcance nessas condições (Equação 2.9) foram, respectivamente, 25,8 e 18,3 mm.

Tabela 4.10-Valores de alcance ($\times 10^3$ m) a baixa carga utilizando as Equações 2.8 e 2.9

MISTURA %p/p	ALCANCE ($\times 10^3$ m)	
	FERTIBOM	SHELL
5	36,8	36,8
10	36,8	36,8
25	36,8	36,8
50	36,8	36,8
75	36,8	36,8
100	35,0	34,9

A análise destes resultados mostra que, para os dois conjuntos de equações, o alcance do jato de combustível dentro da câmara de injeção diminui à medida que o motor passa de baixa carga para plena carga. Isso resulta da maior densidade do ar dentro da câmara oferecendo maior resistência ao líquido.

Nas condições de carga baixa e moderada calculadas pela Equação 2.6, verifica-se uma tendência do alcance aumentar nas misturas contendo até 25% de biodiesel da Fertibom e nas contendo até 50% de biodiesel da Shell, em relação ao alcance do diesel puro, e de diminuir após esses percentuais. Esse resultado é interessante, uma vez que ambos os tipos de biodiesel analisados apresentam valores de alcance menores do que o diesel. No entanto, o alcance máximo, nas duas situações de carga, não ultrapassou em 2% o valor do diesel puro.

Na situação de baixa carga calculada empregando as Equações 2.8 e 2.9, o alcance diminui para as misturas contendo 75% ou mais de biodiesel e estes puros apresentam alcance 5% inferior ao óleo diesel.

A Tabela 4.11 apresenta a comparação entre os resultados encontrados pelos dois conjuntos de equações para o óleo diesel e os dois tipos de biodiesel puros. A notação C1 refere-se às correlações das Equações 2.6 e 2.7, enquanto C2 refere-se às correlações das Equações 2.8 e 2.9. É possível notar que esses conjuntos de equações apresentam resultado semelhante na situação de carga moderada. Em relação às outras condições, as diferenças nos modelos são significativas, o que indica que medidas experimentais do alcance, pelo uso de fotografia digital ou sistemas de simulação, são necessárias para a avaliação deste parâmetro.

Tabela 4.11-Comparação entre os valores de alcance obtidos pelas diferentes correlações

SITUAÇÃO DE CARGA	DIESEL		BIODIESEL FERTIBOM		BIODIESEL SHELL	
	C 1	C 2	C 1	C 2	C 1	C 2
BAIXA	41,7	36,8	40,4	35,0	41,6	34,9
MODERADA	25,4	25,8	24,6	25,8	25,4	25,8
PLENA	12,3	18,3	12,3	18,3	12,3	18,3

Aparentemente, uma redução no alcance significaria um melhor desempenho do motor, visto que reduziria a possibilidade do jato de combustível atingir as paredes da câmara. Por outro lado, o alcance ótimo é função de projeto do motor.

Pelos cálculos utilizando o modelo proposto por Faria (2004), os valores de alcance para as misturas apresentam valores superiores ao diesel em, no máximo, 5%. Os valores encontrados pelo modelo reportado por Suh et al (2006), Park et al (2009) e Kostas et al (2008) somente apresentaram diferenças em relação ao diesel na situação de baixa carga e para as

amostras de biodiesel puro, devido aos valores do tempo de ruptura em todos os outros casos encontrarem-se abaixo do tempo de injeção considerado nesse trabalho.

4.2.4 Ângulo de cone

Para esse cálculo foi utilizada a Equação 2.9, descrita no item 2.1.4.4, uma vez que é válida para a estimativa do ângulo de cone em qualquer condição operacional e os valores necessários ao cálculo estão disponíveis.

$$\tan\theta = 0,13 \left(1 + \frac{\rho_a}{\rho_L} \right) \quad (2.9)$$

Os valores encontrados para ângulo de cone das misturas foram praticamente constantes para cada situação, apresentando diferenças na segunda ou terceira casa decimal. Esses resultados encontram-se nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14. Pode-se verificar que esse parâmetro praticamente não foi alterado pela adição de biodiesel.

Tabela 4.12- Valores do ângulo de cone a baixa carga

MISTURA %p/p	ÂNGULO DE CONE (°)	
	FERTIBOM	SHELL
5	7,439	7,439
10	7,439	7,439
25	7,439	7,439
50	7,438	7,438
75	7,438	7,438
100	7,438	7,437

Tabela 4.13- Valores do ângulo de cone a carga moderada

MISTURA %p/p	ÂNGULO DE CONE (°)	
	FERTIBOM	SHELL
5	7,539	7,539
10	7,538	7,538
25	7,538	7,537
50	7,536	7,536
75	7,534	7,534
100	7,533	7,532

Tabela 4.14- Valores do ângulo de cone a plena carga

MISTURA %p/p	ÂNGULO DE CONE (°)	
	FERTIBOM	SHELL
5	7,932	7,932
10	7,931	7,931
25	7,928	7,926
50	7,921	7,920
75	7,914	7,913
100	7,908	7,905

5 CONCLUSÕES

A adição de biodiesel ao óleo diesel comercial típico brasileiro apresentou os seguintes efeitos sobre nas características relativas à qualidade da atomização do combustível em motores do ciclo diesel com sistemas de injeção do tipo *common rail*:

- Em relação ao diâmetro de gotas, representado pelo diâmetro médio de Sauter (SMD), a adição de biodiesel em quantidades superiores 50% em peso resultou em aumento um deste parâmetro, o que pode resultar em uma transferência de massa menos eficiente, causando aumento do consumo de combustível e maior emissão de hidrocarbonetos não queimados e de material particulado. Nas misturas contendo até 25% em peso de biodiesel, o efeito nesse parâmetro não foi pronunciado.
- O tempo de ruptura não foi afetado para as amostras contendo até 10% em peso de biodiesel, nas situações de carga baixa e moderada, e até 25%, na situação de plena carga. A adição de biodiesel em quantidades superiores apresentou aumento do tempo de ruptura, o que pode acarretar em um menor comprimento da desintegração secundária e, portanto, na formação de gotas com maior diâmetro.
- O alcance, no caso do modelo apresentado por Faria (2004), aumenta para as amostras contendo até 25% em peso de biodiesel da Fertibom e até 50% em peso de biodiesel da Shell. Esse aumento pode fazer com que o jato de combustível atinja a parede da câmara, impedindo a vaporização total do líquido e reduzindo a eficiência da combustão. No caso do outro modelo usado, como o tempo de injeção considerado foi maior do que os tempos de ruptura em quase todos os casos, nada se pode concluir. A comparação dos dois modelos indica que a previsão do alcance pelo uso de correlações pode não corresponder à realidade.

- O ângulo de cone não foi afetado significativamente.
- Os efeitos da adição do biodiesel foram pouco pronunciados nas misturas contendo até 25% em peso de biodiesel. Apesar do alcance destas amostras ter aumentado em relação ao diesel, a diferença não foi superior a 2%.
- As diferenças estruturais dos dois tipos de biodiesel, decorrentes das rotas de obtenção e processamentos diferentes, não representaram diferenças significativas nas propriedades físico-químicas e nas características representativas da atomização. Isso representa um fator positivo no caso do projeto de um motor, que poderia utilizar diferentes tipos de biodiesel sem que a eficiência seja afetada.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Devido à introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, estabelecida em 5% em volume pela legislação vigente, e pela previsão do aumento deste teor, torna-se necessária a avaliação do efeito da sua adição ao óleo diesel.

A partir dos resultados obtidos para o diâmetro médio de Sauter, o tempo de ruptura, o alcance e o ângulo de cone, são recomendados:

- A investigação do comportamento do *spray* com a utilização de sistemas que óticos ou sistemas de simulação, como a fluidodinâmica computacional.
- A realização de testes em motores com o objetivo de analisar o efeito das misturas diesel/biodiesel no desempenho do motor e nos níveis de emissão de gases poluentes e material particulado.
- A realização de estudos sobre a qualidade da atomização em outros sistemas de injeção existentes para motores a diesel.
- A análise da influência de outros tipos de biodiesel (dendê ou algodão, por exemplo) na atomização.

7 REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: www.anp.gov.br

CLUBE DO DIESEL. Disponível em: www.clubedodiesel.com.br, acesso em janeiro/2011

EJIM, C.E.; FLECK, B.A.; AMIRFAZLI, A. **Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects**. Fuel, v.86, p.1534–1544, 2006. Disponível em: www.sciencedirect.com

FARIA, M.D.C. **Influência das propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel na etapa de atomização de combustível em motores diesel de injeção direta**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2004.

INEA – Portal do Instituto Estadual do Ambiente. Nota sobre o PROCONVE. Disponível em: www.inea.rj.gov.br

KIM, S.; HWANG, J.W.; LEE, C.S. **Experiments and modeling on droplet motion and atomization of diesel and bio-diesel fuels in a cross-flowed air stream**. International Journal of Heat and Fluid Flow, v.31, p.667–679, 2010. Disponível em: www.elsevier.com

KOSTAS, J.; HONNERY, D.; SORIA, J. **Time resolved measurements of the initial stages of fuel spray penetration**. Fuel, v.88, p.2225–2237, 2009. Disponível em: www.elsevier.com

PARK, S.H.; KIM, H.J.; LEE, C.S. **Comparison of experimental and predicted atomization characteristics of high-pressure diesel spray under various fuel and ambient temperature**. Journal of Mechanical Science and Technology, v.24, p.1491~1499, 2010.

PARK, S.H.; SUH, H.K.; LEE, C.S. **Effect of Bioethanol-Biodiesel Blending Ratio on Fuel Spray Behavior and Atomization Characteristics**. Energy & Fuels, v. 23, p.4092–4098, 2009.

PARK, S.H.; KIM, H.J.; LEE, C.S. **Numerical Investigation of Combustion and Exhaust Emissions Characteristics Based on Experimental Spray and Atomization Characteristics in a Compression Ignition Diesel Engine**. Energy Fuels, v.24, p.2429–2438, 2010.

PORTAL DO BIODIESEL. Nota sobre o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em: www.biodiesel.gov.br

RAKOPOULOS, C.D. et al. **Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins.** Energy Conversion and Management, v.47, p.3272–3287, 2006.

Disponível em: www.sciencedirect.com

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, v.47, p.1550–1573, 2006. Disponível em: www.sciencedirect.com

REVISTA BIODIESELBR. Disponível em: www.biodieselbr.com, acesso em janeiro/2011.

SILVA, S.F. da; DIAS, C.C.; VALLE, M.L.M. **Influência de metais e de antioxidantes na estabilidade do biodiesel de soja.** Revista de Química Industrial, ano 78, n° 726, p.23-28, 1° trimestre de 2010.

SOM, S.; AGGARWAL, S.K. **Effects of primary breakup modeling on spray and combustion characteristics of compression ignition engines.**

Combustion and Flame, v.157, p.1179–1193, 2010.

Disponível em: www.elsevier.com

SUH, H.K.; PARK, S.W.; LEE, C. S. **Atomization Characteristics of Dimethyl Ether Fuel as an Alternative Fuel Injected through a Common-Rail Injection System.** Energy & Fuels, v.20, p.1471-1481, 2006.

ANEXO 1 – RESOLUÇÃO ANP

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº [11.097](#) de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a 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;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado;

e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5%, em volume, a partir de 1º de janeiro de 2010.

(Nota)

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP nº [31](#) de 21 de outubro de 2008.

(Nota)

§ 5º (Revogado).

(Nota)

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de

cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº [9.847](#), de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº [2.953](#), de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº [42](#), de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº [42](#), de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash

3987	
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

ANEXO 2 – DADOS DE TENSÃO SUPERFICIAL

Tabela A1- Valores das duas leituras para a tensão superficial

Mistura % p/p	tensão superficial (mN/m)	
	Fertibom	Shell
5	28,5 / 27,5	27,3 / 27,4
10	27,4 / 27,4	27,3 / 27,4
25	27,8 / 27,8	28,1 / 28,1
50	28,1 / 28,1	29,0 / 28,8
75	29,0 / 28,9	29,8 / 29,4
100	29,9 / 29,9	30,6 / 30,5

O diesel apresentou os seguintes valores: 28,3/28,3.

Tabela A2- Fatores de correção para a leitura da tensão superficial (retirado do manual do tensiômetro K10ST)

(D - d)	0.65	0.8	1.0	1.2	1.4
σ^* [mN/m]	F_k	F_k	F_k	F_k	F_k
100	1.070	1.049	1.026	1.011	0.998
97	1.065	1.043	1.023	1.008	0.995
94	1.063	1.040	1.020	1.005	0.993
91	1.058	1.037	1.018	1.003	0.991
88	1.054	1.034	1.014	1.000	0.988
85	1.052	1.031	1.012	0.998	0.986
82	1.049	1.029	1.009	0.995	0.984
79	1.043	1.024	1.006	0.991	0.980
76	1.040	1.023	1.003	0.988	0.977
73	1.037	1.018	1.000	0.986	0.974
70	1.033	1.014	0.996	0.982	0.972
67	1.028	1.011	0.993	0.979	0.968
64	1.023	1.006	0.990	0.976	0.964
61	1.019	1.003	0.985	0.973	0.960
58	1.015	0.999	0.982	0.969	0.956
55	1.012	0.996	0.978	0.964	0.953
52	1.007	0.990	0.974	0.959	0.950
50	1.004	0.988	0.972	0.957	0.945
48	1.001	0.985	0.967	0.954	0.943
46	0.998	0.980	0.964	0.951	0.941
44	0.994	0.978	0.960	0.948	0.938
42	0.990	0.975	0.957	0.944	0.935
40	0.987	0.972	0.954	0.941	0.931
38	0.981	0.968	0.951	0.938	0.929
36	0.979	0.963	0.946	0.935	0.923
34	0.975	0.958	0.942	0.931	0.919
32	0.970	0.954	0.940	0.926	0.915
30	0.964	0.950	0.935	0.921	0.911
28	0.959	0.944	0.930	0.916	0.906
26	0.954	0.940	0.924	0.911	0.904
24	0.949	0.935	-	-	-
22	0.942	0.929	-	-	-
20	0.937	0.921	-	-	-
19	0.933	0.918	-	-	-
18	0.930	0.914	-	-	-
17	0.924	0.911	-	-	-
16	0.920	0.906	-	-	-
15	0.915	0.902	-	-	-