

KENIA GABRIELA DOS SANTOS

**ESTABILIDADE DE BODIESEL DE BABAÇU E VIABILIDADE TÉCNICA DE
MISTURAS DE BODIESEL DE BABAÇU E ETANOL**

CASCVEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO - 2016

KENIA GABRIELA DOS SANTOS

**ESTABILIDADE DE BIODIESEL DE BABAÇU E VIABILIDADE TÉCNICA DE
MISTURAS DE BIODIESEL DE BABAÇU E ETANOL**

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual do Oeste do
Paraná, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação de
Engenharia em Energia na Agricultura,
para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo
Aparecido Bariccatti

Co-orientador: Prof. Dr. Samuel
Nelson Melegari de Souza

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S235e

Santos, Kenia Gabriela dos
Estabilidade de biodiesel de babaçu e viabilidade técnica de misturas de biodiesel de babaçu e etanol./Kenia Gabriela dos Santos. Cascavel, 2016. 63 p.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Coorientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2016
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na Agricultura

1.Rancimat. 2. Infravermelho. 3. Oxidação. I.Bariccatti, Reinaldo Aparecido. II.Souza, Samuel Nelson Aparecido. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

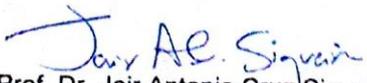
CDD 22.ed. 662.669
CIP – NBR 12899

KENIA GABRIELA DOS SANTOS

"Estabilidade de biodiesel de babaçu e viabilidade técnica de misturas de biodiesel de babaçu e etanol"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador: 
Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel


Prof. Dr. Jair Antonio Cruz Siqueira
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel


Prof. Dr. Luis Fernando Souza Gomes
Universidade Federal do Paraná – UFPR/Palotina

Cascavel, 12 de fevereiro de 2016.

Dedico este trabalho aos meus
pais Luiz Carlos dos Santos e Edineia
Regina de Castro dos Santos

AGRADECIMENTOS

A Deus por conduzir minha vida;

Aos meus pais pelo incentivo, paciência e auxílio ao longo do caminho;

Ao Eduardo De Rossi por contribuir para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos meus avós, Alfeu Loevi dos Santos e Edite Maria dos Santos, que mesmo distantes sempre me apoiaram.

Ao professor orientador Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti pelas orientações e confiança durante a realização deste trabalho.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná *campus* Cascavel e Toledo pelo fornecimento da estrutura laboratorial para desenvolvimento do projeto;

À Faculdade Assis Gurgaz por possibilitar o uso do aparelho Rancimat para a realização do trabalho;

À Capes e à Fundação Araucária pela bolsa de estudo concedida;

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------|---------------------------|
| GEE | Gases de Efeito Estufa |
| IV | Infravermelho |
| PI | Período de Indução |
| h | hora |
| IA | Índice de acidez |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| KOH | Hidróxido de potássio |
| kWh | Quilowatt-hora |
| kW | Quilowatt |
| mL | Mililitro |
| PCI | Poder calorífico inferior |
| PCS | Poder calorífico superior |
| MJ | Megajoules |
| kVA | Kilovoltampere |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Espectro de IV das amostras de biodiesel antes do método Rancimat..... | 14 |
| Figura 2. Espectro de IV das amostras de biodiesel após o Rancimat. | 14 |
| Figura 3. Espectro de infravermelho para o biodiesel de soja aquecido a 110 °C com diferentes tempos de aquecimento. | 18 |
| Figura 4. Espectro de absorção na região do UV/VIS para o biodiesel de soja. | 19 |
| Figura 5. Espectro de absorção na região do UV/VIS para o biodiesel de soja e intensidade de absorção em 233nm para diferentes tempos de termo oxidação..... | 19 |
| Figura 6. Espectro de infravermelho para o biodiesel de babaçu..... | 20 |
| Figura 7. Variação da viscosidade | 38 |
| Figura 8. Variação da densidade..... | 39 |
| Figura 9. Consumo de misturas com etanol hidratado | 51 |
| Figura 10. Consumo de misturas com etanol absoluto | 51 |
| Figura 11. Consumo de misturas com etanol hidratado e absoluto..... | 52 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Propriedades de IA e viscosidade analisadas dos biodieseis de soja, babaçu, gordura suína líquida e sólida..... | 11 |
| Tabela 2. Períodos de indução obtidos pelo Rancimat | 12 |
| Tabela 3. Transesterificação metílica antes e depois da oxidação | 16 |
| Tabela 4. Propriedades dos combustíveis diesel, biodiesel e etanol | 32 |
| Tabela 5. Algumas propriedades da mistura etanol-biodiesel | 32 |
| Tabela 6. Misturas de biodiesel de babaçu e etanol | 34 |
| Tabela 7. Especificações do motor | 36 |
| Tabela 8. Descrição dos tratamentos..... | 36 |
| Tabela 9. Consumo (mL min^{-1}) dos combustíveis analisados | 41 |
| Tabela 10. Consumo médios dos tratamentos testados | 42 |
| Tabela 11. Comparação das quatro amostras com maiores consumos..... | 42 |
| Tabela 12. Carga (W) gerada e seu desvio padrão..... | 43 |

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| LISTA DE SÍMBOLOS..... | v |
| LISTA DE FIGURAS | vi |
| LISTA DE TABELAS | vii |
| SUMÁRIO..... | viii |
| 1. INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| ARTIGO 1 – ESTUDO TERMO-OXIDATIVO DOS BODIESEIS DE SOJA, BABAÇU E GORDURA SUÍNA..... | 3 |
| RESUMO..... | 3 |
| ABSTRACT | 4 |
| 2. INTRODUÇÃO | 5 |
| 2.1. MATERIAL E MÉTODOS | 8 |
| 2.1.1. Obtenção dos biodieseis | 8 |
| 2.1.2. Análises físico-química | 8 |
| 2.1.3. Aplicação do método de estabilidade oxidativa (EN14112) e a técnica espectroscopia de IV na análise de estabilidade dos biodieseis | 9 |
| 2.2. Resultados e Discussão | 11 |
| 2.2.1. Análise da estabilidade oxidativa com o aparelho Rancimat | 12 |
| 2.3. CONCLUSÕES | 21 |
| 2.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 22 |
| ARTIGO 2 – VIABILIDADE TÉCNICA DE MISTURAS DE BODIESEL DE BABAÇU E ETANOL..... | 26 |
| RESUMO..... | 26 |
| ABSTRACT | 27 |
| 3. INTRODUÇÃO | 28 |
| 3.1.1. Biodiesel de babaçu | 30 |
| 3.1.2. Misturas de etanol/diesel e etanol/biodiesel | 31 |
| 3.1.3. Motor ciclo diesel | 33 |
| 3.2. MATERIAL E MÉTODOS | 34 |
| 3.2.1. Obtenção do biodiesel | 34 |
| 3.2.2. Misturas de combustíveis | 34 |
| 3.2.3. Análises físico-químicas | 34 |

| | | |
|--------------|---|----|
| 3.2.4. | Combustão das misturas no motor gerador ciclo Diesel..... | 35 |
| 3.3. | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 38 |
| 3.3.1. | Propriedades físico-química | 38 |
| 3.3.2. | Motor ciclo diesel | 40 |
| 3.4 | CONCLUSÕES | 46 |
| 3.4. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 47 |
| ANEXOS | | 51 |
| Anexo 1..... | | 51 |
| Anexo 2..... | | 51 |
| Anexo 3..... | | 52 |

1. INTRODUÇÃO GERAL

A demanda de energia tem aumentado gradualmente e os recursos de fontes não renováveis são os mais utilizados para suprir essa necessidade. Uma das alternativas para conter o consumo de combustíveis fósseis é a produção e o consumo de biocombustíveis, os quais são considerados alternativas promissoras, pois contribuem para menores emissões de gases de efeito estufa (GEE), diversificam a matriz energética e proporcionam segurança energética ao país (AGARWAL et al., 2015; TAKASE et al., 2015).

A produção de energia renovável tende a diminuir a dependência externa de energia (SAXENA et al., 2013). No Brasil, as principais fontes renováveis de energia são utilizadas para geração de energia elétrica e no setor de transporte, por meio de biocombustíveis, o etanol e o biodiesel. O país detém elevada capacidade para a produção de combustíveis oriundos da biomassa, porém explora menos de um terço de sua área agricultável, permitindo a expansão das fronteiras agrícolas para produção de energia sem competir com a produção de alimentos (PINHEIRO, 2013).

Neste sentido, o biodiesel é um biocombustível promissor do ponto de vista social, econômico e tecnológico. Pode ser gerado com a utilização de diversas matérias-primas como óleos e gorduras vegetais ou animais, viabilizando sua produção em diversas regiões, pois cada uma possui uma vocação diferente (ARANSIOLA et al., 2014). A soja é a mais utilizada para este fim, devido sua disponibilidade no Brasil, entretanto há outras cultivares como o babaçu e a gordura suína que tem se destacado neste meio (MEKHILEF et al., 2011).

Desta forma, objetivou-se com esse trabalho a aplicação dessas três matérias-primas (soja, babaçu e gordura suína) para a obtenção de biodiesel, por meio da realização de um estudo da sua estabilidade. O biodiesel que obteve melhor característica de oxidação foi misturado em concentrações variadas de etanol, absoluto e hidratado, e posteriormente essas misturas foram testadas no motor gerador ciclo diesel.

As seguintes sessões são divididas em dois artigos descritos a seguir:

- Artigo 1 – Estudo termo-oxidativos dos biodieseis de soja, babaçu e gordura suína. Neste artigo apresenta-se a avaliação da oxidação de biodiesel produzido por diferentes matérias-primas: soja, babaçu e gordura suína (líquida e sólida), utilizando-se Rancimat, espectroscopia de ultravioleta/visível (UV/VIS) e espectroscopia de infravermelho (IV) para determinação dessa propriedade.
- Artigo 2 – Viabilidade técnica de misturas de biodiesel de babaçu e etanol. Neste artigo apresenta-se resultados e avaliações das análises das principais propriedades como viscosidade e densidade de misturas variadas de 10, 20 e 30% v/v de etanol hidratado e absoluto ao biodiesel que apresentou melhor característica de estabilidade, e posterior teste no motor gerador ciclo Diesel.

ARTIGO 1 – ESTUDO TERMO-OXIDATIVO DOS BODIESEIS DE SOJA, BABAÇU E GORDURA SUÍNA

SANTOS, Kenia Gabriela dos. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agosto de 2015. **Estudo termo-oxidativo dos biodieseis de soja, babaçu e gordura suína.** Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

RESUMO

A estabilidade dos biocombustíveis é considerada um parâmetro importante nas propriedades do biodiesel, a baixa estabilidade destes combustíveis leva a problemas de funcionamento dos motores e aumento de consumo. Para evitar biocombustíveis de baixa estabilidade são necessários estudos e novas tecnologias para caracterizar o estado de sua conservação. Para isto, este trabalho buscou analisar e comparar biodieseis obtidos de diferentes matérias primas: soja, babaçu e gordura suína por meio do índice de acidez (IA), viscosidade, estabilidade oxidativa, espectroscopia de ultravioleta/visível (UV/VIS) e espectroscopia de infravermelho (IV) com o objetivo de comparar a estabilidade destes biocombustíveis por técnicas clássicas e modernas. Os biodieseis de soja e babaçu revelaram-se estar de acordo com os valores estabelecidos das análises de IA e viscosidade. O biodiesel de gordura suína líquida e sólida estão enquadrados no valor desejado para o IA, porém para ambos a viscosidade estava acima do permitido. Na análise do método estabilidade oxidativa foi observado um período de indução (PI) do biodiesel de babaçu (27,87 h) maior, quando em comparação ao de soja (10,81 h), e os biodieseis de gordura suína sob estado líquido e sólido obtiveram um PI inferior ao descrito na literatura. Em relação ao teste de estabilidade monitorada por espectroscopia de IV, não há observação das bandas características do radical hidroxila de álcool, hidroperóxido e ácido e à medida que ocorre a oxidação observa-se alterações nas bandas de 3500 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} que são associadas a degradação dos biodieseis. O biodiesel de babaçu obteve uma melhor estabilidade que os demais biodieseis e os resultados mostram que a análise de IV quando comparada à estabilidade oxidativa é simples, rápida e utiliza pouca quantidade de amostra.

Palavras-chave: Rancimat, infravermelho, oxidação.

SANTOS, Kenia Gabriela dos. Western Parana State University, August 2014. **Study thermo-oxidative of soy biodiesel, babassu and pork fat.** Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

ABSTRACT

The stability of biofuels is considered an important parameter in biodiesel properties, the low stability of these fuels leads to malfunction of engines and increase in consumption. To avoid low stability biofuels are necessary studies and new technologies to characterize the state of conservation. Therefore, this study aimed to analyze and compare biodiesels obtained from different raw materials: soy, babassu and pork fat through the acid value (IA), viscosity, Rancimat, spectroscopy, ultraviolet /visible (UV/VIS) spectroscopy and infra-Red (IV) in order to compare the stability of these biofuels by classical and modern techniques. The biodiesels soya and babassu proved to be established according to the values of IA and viscosity analyzes. Biodiesel solid and liquid fat are framed in the desired value for the IA, but for both the viscosity was higher than allowed. In analyzing the Rancimat method was observed induction period (IP) babassu biodiesel (27.87 h) higher, when compared to soybean (10.81 h) and porcine tallow biodiesels in liquid and solid They had lower the PI described in the literature. Regarding stability test monitored by IR spectroscopy, no observation of the characteristic bands of the hydroxyl alcohol radical, hydroperoxide and acid and the as oxidation occurs observed changes in the bands of 3500 cm^{-1} and 1750 cm^{-1} that are associated with the degradation of biodiesels. The babassu biodiesel obtained a better stability than the other biodiesels and the results show that IR analysis when compared to the Rancimat is simple, fast and uses a small amount of sample.

Keywords: Rancimat, infrared, oxidation.

2. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível promissor nos setores social, econômico e tecnológico (ARANSIOLA et al., 2014). É uma mistura de ésteres alquílicos com elevado potencial como alternativa ao diesel mineral, utilizando-o parcialmente ao diesel ou puro, pois pode ser aplicado em motores de ignição por compressão sem modificações no motor ciclo diesel. Além disso, possui algumas características semelhantes ao diesel que favorecem ao seu uso (GHANSHYAM et al., 2014; SPERANZA et al., 2015; ALI et al., 2016).

Diversas matérias-primas podem ser utilizadas para a produção desse biocombustível, e cerca de 75% de todo o biodiesel produzido no Brasil no ano de 2014, foi proveniente de óleo de soja (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS, 2014). Essa produção utilizando este óleo caracteriza o biodiesel como uma cadeia produtiva bem estruturada frente às outras matérias-primas, que podem ser utilizadas para a obtenção do biodiesel. Contudo, o fato da soja ser considerada importante no setor alimentício ocasiona um menor interesse de estudos deste biocombustível (GHAZAVI et al., 2013; PINZI et al., 2014).

Com isso, os óleos e gorduras animais que são derivadas principalmente de subprodutos de processamento de carne de animais são consideradas alternativas para a obtenção do biodiesel. Segundo Tavares (2013), o biodiesel proveniente de dessas fontes possuem algumas vantagens como o índice de cetano, favorecendo seu funcionamento no motor, além de menor emissão de poluentes (GÜRÜ et al., 2009). Alternativamente tem-se também o óleo de babaçu, *Orbignya martiniana*, uma palmácea que se destaca, principalmente, por ser uma das culturas com maior produção de óleo não comestível (TEIXEIRA, 2008). A composição do óleo é atrativa, sendo os principais ácidos graxos: o láurico (43,5%), o mirístico (17,7%), o oleico (14,1%) e o palmítico (10%), essa composição proporciona ao biodiesel de babaçu maior resistência à oxidação (OLIVEIRA et al., 2012).

Essa é uma propriedade muito importante para um óleo combustível, pois a qualidade é um fator decisivo para a sua comercialização (WAZILEWSKI et al., 2013). Dentre as características a serem testadas do biodiesel, tem-se o índice de acidez (IA) e a viscosidade. Quanto maior o tamanho da cadeia carbônica a viscosidade também será maior, de forma genérica, ocasionando problemas na eficiência de

atomização na câmara de combustão, gerando também depósitos sob o motor. Também deve-se controlar a acidez, principalmente, durante a estocagem do combustível, pois quando elevada promove danos ao motor, além da possível saponificação no meio. Ambas as propriedades interferem na estabilidade do biodiesel (FATTAH et al., 2013).

Segundo Yaahkob et al. (2014) essa estabilidade está relacionada também à oxidação do biodiesel, sendo que uma das principais influências nessa característica é o tipo de matéria-prima envolvida na produção do biodiesel devido a sua estrutura molecular: quantidade e localização de duplas ligações. As reações de oxidação também podem ocorrer devido a exposição ao ar, luz, metais, umidade, entre outros. Essa deterioração promove a geração de hidroperóxidos, peróxidos e ácidos carboxílicos como produtos principais. O processo de oxidação pode ocorrer por auto-oxidação, onde estão envolvidos uma série de radicais livres, que desencadeiam produtos primários, secundários e terciários que são indesejáveis (VIEIRA; PASQUINI, 2014).

A estabilidade à oxidação do biodiesel é mais baixa em relação ao diesel, devido a sua composição química em que a presença de ésteres insaturados que são facilmente oxidados, como o ácido linoléico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3) (DANTAS et al., 2011; DWIVEDI; SHARMA, 2015) propicia ao processo de oxidação. Esta oxidação influencia diretamente a qualidade da combustão (PRUCOLE et al., 2014), alterando também outros parâmetros de qualidades como a viscosidade cinemática (WAZILEWSKI et al., 2013). Os produtos indesejáveis formados podem danificar e corroer os motores, enquanto que reações de polimerização conduzem à formação de borras que entopem os filtros ou o sistema de injeção.

A estabilidade oxidativa é o método mais utilizado para medir a estabilidade do biodiesel, sendo considerado o método oficial para determinação da oxidação de óleos, gorduras e biodiesel. Contudo, há algumas limitações em relação ao seu uso: a temperatura máxima permitida é de 110°C, pois temperaturas iguais ou superiores a esta podem induzir reações paralelas no meio; a corrente de ar borbulhada através da amostra durante a análise pode promover a auto-oxidação e com isso a determinação é comprometida (VIEIRA; PASQUINI, 2014).

Alguns autores como Dantas et al. (2011), Canha et al. (2012) e Orozco et al. (2013) estudaram técnicas alternativas à oxidação oxidativa, tais como análise

térmica, técnicas espectroscópicas na região Ultravioleta/Visível, ultrassom acelerado e espectroscopia de IV como métodos alternativos no monitoramento da oxidação do biodiesel. Esta última é uma alternativa econômica, simples e rápida para monitorar a estabilidade do biodiesel (LIRA et al., 2010; VIEIRA; PASQUINI, 2014). A análise se baseia no uso de onda eletromagnética para analisar as propriedades e concentração de substâncias presentes no biodiesel, bem como produtos oriundos da oxidação; a intensidade do feixe de ondas eletromagnética é baixa o suficiente para inviabilizar processos fotoquímicos (TREVISAN; POPPI, 2006).

Além disso, uma das possíveis alternativas para simular o método estabilidade oxidativa é a oxidação termocatalítica utilizando-se temperatura de 110 °C em estufa, estudando sua oxidação acelerada ou a sua redução de oxidação aplicando-se substâncias antioxidantes ao biodiesel, cuja função é a redução dos hidroperóxidos e intermediários de oxidação, aumentando a estabilidade à oxidação do biodiesel em estudo.

Desta forma, objetivou-se com esse trabalho avaliar o biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas como: óleo de soja, óleo de babaçu, gordura suína líquida e sólida, sem a presença de antioxidantes, caracterizar o biodiesel por índice de acidez e viscosidade cinemática para comparação dos biodieseis em estudos com parâmetros de qualidade. Estudar a estabilidade oxidativa pelo método clássico, de estabilidade oxidativa com o aparelho Rancimat, e técnicas alternativas, espectroscopia de infravermelho e UV/VIS, comparando essas técnicas para determinação e monitoramento da oxidação do biodiesel e verificar qual a matéria-prima obtém maior estabilidade.

2.1. MATERIAL E MÉTODOS

2.1.1. Obtenção dos biodieseis

As reações para a produção de biodiesel foram realizadas por transesterificação metílica básica com 1% de catalisador e relação álcool/óleo 1/3, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *campus* Toledo-PR. Foram utilizadas matérias-primas como óleo de soja, óleo de babaçu, gordura suína no estado líquido e sólido, álcool metílico absoluto e catalisador hidróxido de sódio P.A. O procedimento de produção dos ésteres foi conduzido sob agitação mecânica constante a 60 °C e tempo reacional de 3 horas. Em seguida as misturas foram transferidas para funis de separação, removida a fase decantada e lavada com um terço do volume da fase orgânica com água destilada a 80 °C. O procedimento de lavagem foi repetido até que a fase aquosa obtida não alterasse a cor do indicador de fenolftaleína. Em seguida, os ésteres metílicos obtidos foram colocados na estufa a 70 °C por 12 horas para remover o excesso de água.

2.1.2. Análises físico-química

Realizou-se o processo de caracterização das amostras de biodiesel de soja, babaçu e gordura suína sólida e líquida por meio da determinação do índice de acidez (IA) e viscosidade, essas caracterizações foram baseadas nas normas estabelecidas pela Resolução N° 45, de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. O IA é definido pela massa de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar 1,0 g dos ácidos graxos livres da amostra. Para a determinação foram pesados 2 g de amostra num frasco de Erlenmeyer, e em seguida, adicionou-se 25 mL de éter-etanol (2:1) e duas gotas de indicador fenolftaleína. As amostras foram tituladas com solução de NaOH 0,1 M, até o aparecimento de cor-de-rosa. Para o cálculo do IA, utilizou-se a Equação 1.

$$IA = \left(\frac{V.F.5,61}{m} \right)$$

Equação 1

Em que: IA = índice de acidez, V = volume (mL) de NaOH 0,1 M gasto na titulação da amostra, M = molaridade do NaOH 0,1 M, F = fator de correção de solução de hidróxido de sódio 0,1 M, m = massa (g) da amostra (biodiesel).

Para a determinação da viscosidade utilizou-se um viscosímetro Cannon-Fenske submetido a um banho a 40 °C, contendo amostra de biodiesel, anotando-se o tempo necessário de escoamento. Para o cálculo da viscosidade foi utilizado a equação 2.

$$\nu = C \cdot t$$

Equação 2

Em que: ν corresponde a viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$); C é a constante capilar do viscosímetro; e t é o tempo (s). O valor da constante é 0,008.

2.1.3. Aplicação do método de estabilidade oxidativa (EN14112) e a técnica espectroscopia de IV na análise de estabilidade dos biodieseis

Utilizou-se um equipamento de Rancimat 873 Methrom de acordo com a norma EN 14112. Todas as análises foram realizadas em duplicatas. As condições da EN14112 foram: velocidade de fluxo de ar 10 L h^{-1} e 3 g de amostra submetida a temperatura de 110 °C. (JAIN; SHARMA, 2010). Essa análise foi realizada na Faculdade Assis Gurgaz. A análise consiste na submissão da amostra do biodiesel a um tratamento térmico a temperatura citada e em seguida ocorre a inserção de ar na amostra por meio de borbulhamento. Isso resulta na liberação de alguns gases (ácido fórmico, ácido acético entre outros) que é encaminhado para a água deionizada em um balão no sistema. O balão contém um eletrodo que está ligado a um dispositivo para a medição da condutividade, sendo esta a responsável pela disponibilização do período de indução (PI) (JAIN; SHARMA, 2010).

Para a análise no espectro de IV, as amostras foram analisadas na região do infravermelho entre 4000 e 700 cm^{-1} com reflectância total atenuada (ATR) e por transmissão em janelas de KBr, resolução de 2 cm^{-1} e 20 varreduras sucessivas em

um espectrofotômetro FTIR da Pelkin Elmer, modelo Frontier.

2.1.4. Análise Cromatográfica

A determinação da conversão de biodiesel antes e após a análise no Rancimat também foi realizada com o intuito de verificar a quantificação dos ésteres antes e após ser induzidos à oxidação. Utilizou-se o cromatógrafo a gás Perkin Elmer (Clarus 680), equipado com um detector de ionização de chama (FID) a 250 °C com uma razão de 1:50 para volume de injeção de 2 µL. A vazão do gás de arraste foi de 1,5 mL.min⁻¹. Utilizou-se uma coluna capilar (Perkin Elmer – Elite Wax, 30 m x 0,25 mm x 0,5 µm) programada a uma temperatura inicial de 120 °C, aumentando para 180 °C, a uma taxa de 15 °C min⁻¹, e para 240 °C a 5 °C min, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos.

2.1.5. Oxidação térmica dos biodieseis

As amostras foram colocadas em estufa a 110 °C, em frasco de vidro 250 mL contendo um volume de 20 mL de biodiesel, foram retiradas alíquotas de 0,5 mL em intervalos de 1 hora, por um período de 6 horas para o monitoramento por técnica de espectroscopia de IV e UV-Vis. Nas amostras de espectroscopia de UV/Vis as amostras foram diluídas em n-hexano na proporção de 1:2500.

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das análises de IA e viscosidade cinemática das misturas ésteres dos diferentes tipos de matérias-primas analisadas. Os resultados das amostras foram comparados por análise de variância (ANOVA) e as análises de IA e viscosidade cinemática a hipótese nula foi descartada, pois o F-crítico são significativamente diferentes do F, sendo estes maiores que o F-crítico, indicando que mesmo no biodiesel de gordura suína teria propriedades diferentes em relação ao de soja e babaçu.

Tabela 1. Propriedades de IA e viscosidade analisadas dos biodieseis de soja, babaçu, gordura suína líquida e sólida

| Biodiesel | Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹) | Viscosidade (mm ² s ⁻¹) |
|-----------------|--|--|
| Soja | 0,0542±0,0004 | 4,29±0,0172 |
| Babaçu | 0,0269±0,0004 | 3,40±0,015 |
| Gordura líquida | 0,160±0,0021 | 30,98±0,396 |
| Gordura sólida | 0,108±0,0004 | 44,38±0,668 |

Todas as amostras de biodiesel produzidas e posteriormente analisadas estão enquadradas no permitido pelo método ASTM D664 que é 0,50 mg KOH.g⁻¹. O IA é uma das propriedades que contribui para a oxidação do biodiesel, quando o resultado não está de acordo com o valor padrão estabelecido. Na reação de transesterificação etílica do óleo de babaçu Oliveira et al. (2012) obteve IA de 0,65 mg KOH g⁻¹ e Lima et al. (2007) com o uso de metanol o IA foi de 0,224 mg KOH g⁻¹. Teixeira (2010) avaliou diferentes amostras com as mesmas matérias-primas testadas neste trabalho (soja, babaçu e gordura suína) e ambos também estavam de acordo com o limite permitido, confirmando que a síntese do biodiesel leva a um produto cuja características ácidas se enquadram na norma.

Em relação a viscosidade das amostras, o limite permitido é de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹ logo, observa-se na Tabela 1 os valores da viscosidade obtidas, que apenas o biodiesel de soja e babaçu estão dentro do limite estabelecido. A viscosidade do babaçu condiz com alguns trabalhos como o de Almeida et al. (2015). O valor da viscosidade do babaçu encontrado é característico de oleaginosa composta com predominância de ácidos graxos saturados, possibilitando maior facilidade de

organização em cristais e devido as atrações de van der Waals que são fortes e o seu ponto de fusão é relativamente elevado. Em relação à presença de insaturações na molécula, a configuração cis interfere na organização cristalina, provoca menor atração de van der Waals, reduzindo o ponto de fusão.

Os valores para o biodiesel de gordura suína (líquida e sólida) permaneceram acima do permitido. O controle da viscosidade visa manter as características de lubricidade e atomização do biodiesel. Quando acima do valor permitido pode ocasionar problemas operacionais, como depósitos no motor e atraso na autoignição. O biodiesel de gordura suína é composto principalmente por compostos saturados como ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico, e esses ácidos graxos saturados sob temperaturas baixas tendem a solidificar. A obtenção do biodiesel foi realizada com clima frio, o que pode ter influenciado na determinação de sólidos presentes no biodiesel.

2.2.1. Análise da estabilidade oxidativa com o aparelho Rancimat

Para esses biodieseis produzidos não houve adição de antioxidantes. A estabilidade de oxidação do biodiesel foi relativamente elevada para o biodiesel de babaçu, essa alta estabilidade já era esperada devido à presença predominante de ácidos graxos saturados, tornando-o menos propenso à oxidação. Os tempos de indução das diferentes amostras de biodiesel podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Períodos de indução obtidos pelo Rancimat

| Biodiesel | Período de Indução (h) |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Soja | 10,61±7,59 |
| Babaçu | 27,87±0,005 |
| Gordura suína líquida | 0,6±0,02 |
| Gordura suína sólida | 0,5±0,03 |

A especificação estabelecida pelo método EN14112 indica que o período de indução deve ser superior a 8 h, a 110 °C. O controle dessa característica é fundamental, pois visa manter a integridade das propriedades químicas e físicas do biodiesel. A estabilidade do biodiesel de soja foi menor que a do biodiesel de babaçu, esse menor resultado é devido à presença de mais insaturações na sua composição,

como ésteres metílicos linoleico e linolênico. Esses tipos de ligações conferem uma reatividade maior que conseqüentemente, diminuem a sua estabilidade.

Com relação ao biodiesel de gordura suína líquida e sólida não houve diferença em relação ao tempo de indução; o PI foi muito baixo (0,6 e 0,5 h) em comparação com outros trabalhos desenvolvidos. Esse resultado difere dos trabalhos descritos na literatura como o de Tavares (2013) e Nadaleti (2014) que analisaram a estabilidade do biodiesel de gordura suína e obtiveram tempos de indução de 16 a 20 h. O PI elevado desse biodiesel é resultante da sua composição que confere menor tendência a oxidação.

Essa estabilidade poderia ser melhorada com a aplicação de antioxidantes, e de acordo com Adewale (2015) essa matéria-prima possui elevada estabilidade em comparação com outras. O biodiesel proveniente desse resíduo é uma alternativa viável para a obtenção desse biodiesel, porém, neste trabalho o tempo de indução não foi satisfatório. Esses resultados podem ser devido a contaminação dos materiais utilizados na análise ou a matéria prima possui substâncias de baixa estabilidade oxidativa, mascarando o período de indução do biodiesel de gordura suína.

2.2.2. Análise da estabilidade oxidativa pelo método de espectrofotometria de IV

A análise de infravermelho pode ser utilizada para a determinação da estabilidade do biodiesel, proporcionando redução do tempo, menor consumo da amostra e simplicidade operacional. Na Figura 1 observa-se os resultados das análises por meio deste método. Na região 3010 cm^{-1} observa-se uma banda estreita característica de grupos alquenos, esta banda se encontra ausente no biodiesel de babaçu pois possui baixa concentração destes grupos em sua composição. A banda em 3468 cm^{-1} é atribuída ao segundo harmônico da banda de 1740 cm^{-1} da carbonila e a banda em 3530 cm^{-1} é atribuída a grupos hidroxilas de álcool, água ou hidroperóxido. Assim, esta região pode monitorar simultaneamente alterações na composição da ligação dupla, formação de grupos carbonílicos e grupo OH. As intensidades das bandas em 3468 e 3530 cm^{-1} são baixas e pode-se concluir que os biodieseis tanto de soja quanto de babaçu foram purificados e secos de forma adequada, não evidenciando a presença significativa de álcool e água. Esse resultado é importante, pois quando se tem água no biodiesel pode ocorrer a degradação por

meio da hidrólise dos ésteres, alterando a composição do biodiesel (FATTAH et al., 2013).

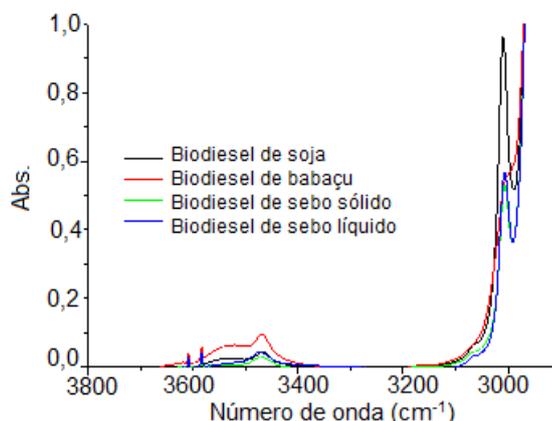


Figura 1. Espectro de IV das amostras de biodiesel antes do método Rancimat.

Na Figura 2 é possível observar os resultados do monitoramento do IV nas amostras que foram submetidas ao Rancimat. À medida que ocorre a oxidação observa-se que esta banda, 3530 cm⁻¹, sofre aumento para o biodiesel de soja e babaçu enquanto para o biodiesel de gordura suína não se observa esta alteração de forma acentuada.

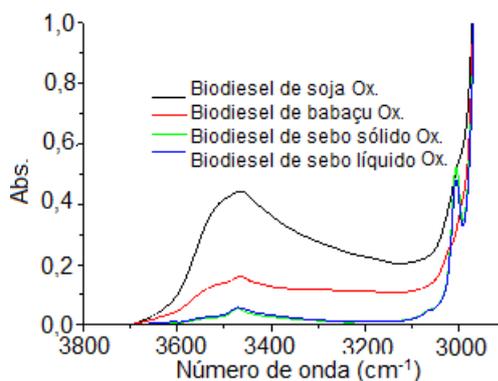


Figura 2. Espectro de IV das amostras de biodiesel após o Rancimat.

Observa-se que na ausência de oxidação das bandas 3500 cm⁻¹ e overtone de 1750 cm⁻¹ são de baixa intensidade e com a oxidação ocorre um aumento considerável destas bandas para os biodieseis de soja e babaçu e menos acentuada para o biodiesel de gordura suína sólida e líquida (Figura 2). Observa-se que com o aumento do grau de oxidação ocorre a formação de grupos OH, hidroperóxido,

cetonicos e/ou ácidos que alteram a absorbância nesta região, esta alteração é menos acentuada para o biodiesel de gordura suína, indicando que este não oxidou ou tem uma estabilidade oxidativa maior que os demais biodieseis, não concordando com os resultados obtidos pelo Rancimat. Também, observa-se que o biodiesel de babaçu sofre uma menor alteração quando comparado ao de soja, indicando uma baixa reatividade deste biodiesel em relação ao de soja. Esta baixa reatividade se deve à ausência de ligações duplas, segundo Kodali a velocidade de oxidação do ácido linoleico é 10 vezes maior que a do ácido oleico (18:1) e a do ácido linolênico (18:3) é 20 vezes maior que o ácido oleico (KODALI, 2002).

Após análise de Rancimat, é possível observar o aumento dessa banda, devido a formação de grupos carbonil e/ou hidroxila. Segundo Fattah et al. (2013) é possível de se reduzir esta oxidação com o uso de aditivos, vários trabalhos têm estudado essa alternativa para melhora da estabilidade, como os desenvolvidos pelos autores: Kivevele et al. (2011), Fernandes et al. (2012) e Souza et al. (2013)

Outro fato interessante é que a banda associada à ligação dupla do biodiesel de soja, que aparece em 3010 cm^{-1} na Figura 1, ela é extinta com a oxidação causada pelo Rancimat não mais observando-a na Figura 2; indicando que esta ligação é atacada e extinta no processo de oxidação via Rancimat.

A não oxidação dos biodieseis provenientes de suíno líquido e sólido justifica o baixo período de indução observado no Rancimat, que pode ser resultado de erro na condutividade durante a análise ou presença de interferentes no biodiesel de gordura suína. Segundo Dittmar et al. (2004) uma das principais limitações do método de estabilidade oxidativo com o uso do aparelho Rancimat é o fluxo de ar que ocorre através da amostra que visa a liberação de gases voláteis do biodiesel, neste momento pode ocorrer o transporte de compostos voláteis oriundos de outras fontes afetando a medição do PI.

Existe uma excelente correlação significativa entre os métodos Rancimat e as alterações observadas no FT-IR (LIRA et al. 2010; VIEIRA; PASQUINI 2014). A partir do momento em que se obtém o espectro dos biodieseis este pode ser utilizado como parâmetro para o grau de oxidação do biodiesel. Araújo et al. (2011) em estudos comparativos entre o Rancimat e o PetroOXY pela técnica de FT-IR verificou que a variação da banda atribuída à carbonila, em 1740 cm^{-1} , aumenta de forma semelhante para ambas as técnicas estudadas. Correlacionando as alterações em 1740 cm^{-1} com

a porcentagem de oxidação, observou-se um aumento na área da banda de cerca de 5,8 vezes ao se oxidar o biodiesel de soja pelas duas técnicas comparadas. Nesse trabalho realizado observou-se um aumento de 5,2 vezes, entretanto, observamos que a região de 3500 cm^{-1} forma uma banda mais larga, que pode ser atribuída a outros grupos que absorvem nesta região. Segundo Kerkering e Andersson (2015) a alteração espectral nesta região indica, além da formação de grupos carbonil, a formação de grupos OH (KERKERING; ANDERSSON, 2015).

2.2.3. Conversão dos biodieseis

Com relação a conversão dos biodieseis, obtido por cromatografia gasosa (CG), os resultados indicaram que a transesterificação do óleo de soja obteve maior conversão frente ao óleo de babaçu. Na Tabela 3 observa-se os resultados da conversão da reação de transesterificação metílica antes e depois da análise de oxidação do Rancimat para os biodieseis de soja e babaçu.

Tabela 3. Transesterificação metílica antes e depois da oxidação

| Biodiesel | Conversão de ésteres (%) | Conversão de ésteres após o Rancimat (%) |
|------------------|---------------------------------|---|
| Soja | 94,79 | 88,66 |
| Babaçu | 83,64 | 70,89 |

A conversão dos biodieseis de soja e babaçu não estão de acordo com a Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 EM 14214 (96,5%). Possivelmente, os valores obtidos podem estar relacionados a agitação do meio reacional que é considerada uma das variáveis de maior influência na reação, contribuindo para o maior contato do catalisador com os demais reagentes envolvidos no meio reacional. Comparando os valores das conversões obtidos com outros trabalhos, verifica-se que Lima et al. (2007) obtiveram conversão de 67% em ésteres, utilizando-se o babaçu como matéria-prima na reação de transesterificação, com temperatura ambiente; e Almeida et al. (2015) cerca de 90% utilizando o processo de esterificação e transesterificação de biodiesel de babaçu.

Para o biodiesel de soja, após a aplicação do Rancimat, a redução de ésteres foi de 6,47%, para o biodiesel de babaçu a redução foi de 15,2%, cerca de 2,35 vezes maior que a soja. Assim, segundo a análise de FTIR o biodiesel de soja possui maior

tendência de formar grupos oxidados em sua estrutura, já o biodiesel de babaçu possui uma menor tendência de formar estes grupos, mas uma maior capacidade de sofrer a quebra da cadeia, reduzindo a porcentagem de ésteres metílico obtidos na análise de CG, ou o produto de degradação no biodiesel de soja é totalmente arrastado pelo fluxo de oxigênio ao passo que no biodiesel de babaçu este é retido no biodiesel, alterando a composição relativa dos ésteres.

Para as amostras de biodiesel de gordura suína líquida e sólida não foi possível a realização da análise de conversão de ésteres metílicos, pois o biodiesel estava com um aspecto muito denso e uma massa sólida de baixa densidade que se formava ao redor de 10 °C. Outros trabalhos como o desenvolvido por Jubilut (2010) obteve conversão de 73,79% e 84,37% com concentrações etanol:óleo de 6:1 e 10:1, respectivamente. Nadaletti (2014) obteve-se a conversão de 88,91% para a gordura suína. Segundo o observado a síntese do biodiesel de gordura suína não atinge rendimento superiores a 90% e a baixa temperatura da região (10 °C) favorece a formação de gordura suína sólida dispersa no biodiesel dificultando sua análise. Uma maneira de viabilizar o biodiesel de gordura suína líquida e sólida é uma purificação mais elaborada e a adição de biodiesel ou co-solvente de baixa viscosidade, reduzindo sua viscosidade e melhorando seu ponto de entupimento, evitando os problemas observados neste estudo.

2.2.4. Espectroscopia de IV e UV-Vis para biodieseis submetidos à oxidação térmica

Para esta análise apenas os biodieseis de soja e babaçu foram estudados, devido às dificuldades associadas ao uso do biodiesel de gordura suína. Segundo a Figura 3 é possível verificar um aumento da absorbância do espectro infravermelho do biodiesel de soja na região de 3500 cm^{-1} com o aumento do tempo do tratamento térmico. Esta alteração pode ser associada à formação de grupos OH de ácidos, álcool ou hidroperóxidos que aumentam sua concentração com aumento do tempo de termotratamento.

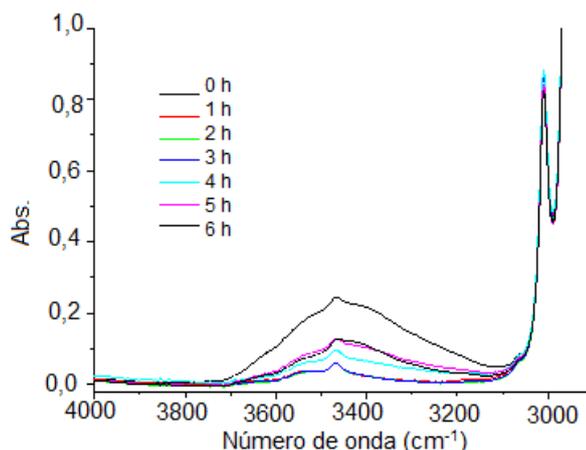


Figura 3. Espectro de infravermelho para o biodiesel de soja aquecido a 110 °C com diferentes tempos de aquecimento.

Na Figura 4 observa-se os espectros eletrônicos de absorbância para o biodiesel de soja, na figura 5 a variação de intensidade de absorção em 233 nm. Nestes estudos verificou-se que o termotratamento causa o aumento das absorbâncias das bandas em 195 nm e 233 nm. A região onde ocorre o aumento é característico de absorção da ligação dupla conjugada. Segundo os resultados mostrados na figura 5, esta banda aumenta de 0,022 por hora de tratamento térmico.

Para a Figura 2 observamos que a ação do rancimat causa uma degradação da ligação dupla do biodiesel de soja. Eliminando a absorção em 3008 cm^{-1} , entretanto, na ausência de oxigênio (sem borbulhamento de O_2) a intensidade desta banda não sofreu alteração acentuada (Figura 3). Na Figura 3 a banda em 3500 cm^{-1} aumentou em 50% do valor observado na Figura 2, mas a banda em 3008 cm^{-1} na Figura 3 sofreu pouca alteração. Assim, o efeito térmico não parece afetar a ligação dupla, em um primeiro momento, em ambiente pobres em O_2 , mas apenas aumentar grupos polares na molécula do biodiesel que intensifica a absorção na região do UV característico de alquenos conjugados (efeito auxocromo).

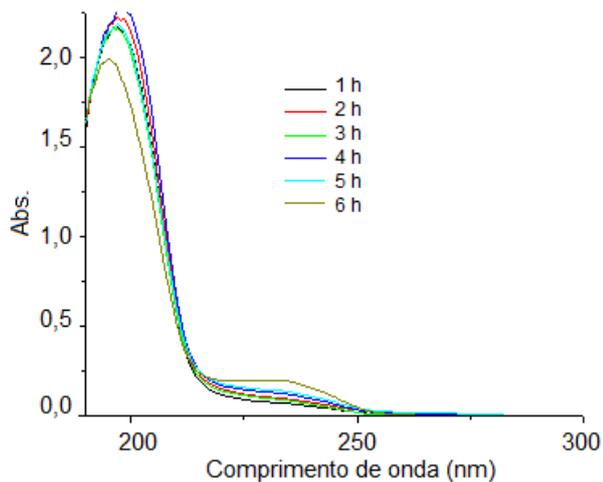


Figura 4. Espectro de absorção na região do UV/VIS para o biodiesel de soja.

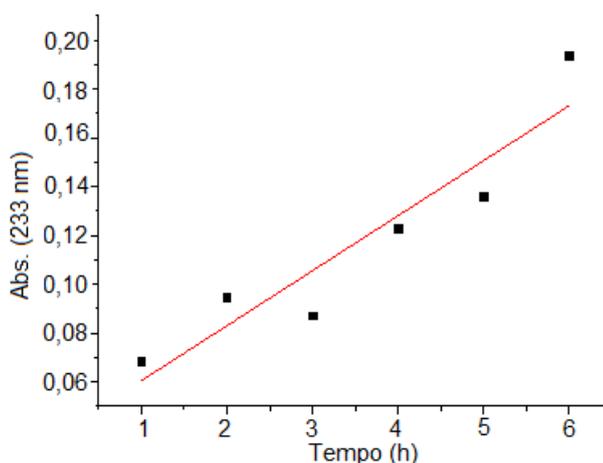


Figura 5. Espectro de absorção na região do UV/VIS para o biodiesel de soja e intensidade de absorção em 233nm para diferentes tempos de termo oxidação

Na Figura 6 observa-se os espectros de infravermelho para o biodiesel de babaçu, segundo estes espectros, a alteração observada em 3500 cm^{-1} é pouco intensa. Indicando baixa reatividade deste biodiesel, quando comparado com o biodiesel de soja. Observou se que a alteração na região de 3500 cm^{-1} é 2,57 vezes menos intensa que a observada para o biodiesel de soja.

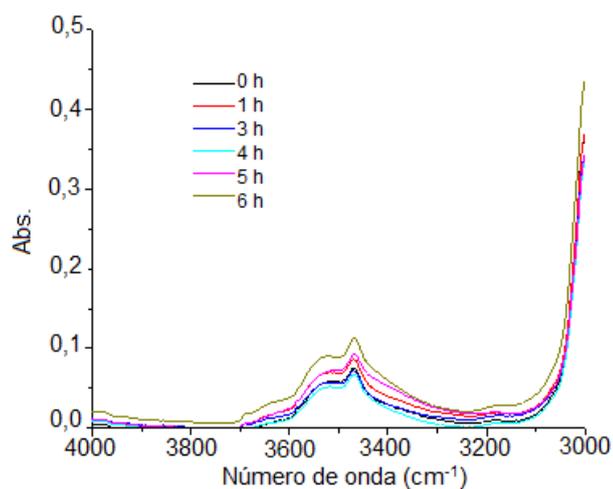


Figura 6. Espectro de infravermelho para o biodiesel de babaçu

Para o espectro eletrônico na região do UV a comparação entre os espectros de absorção do biodiesel de soja e de babaçu indicam que a banda em 234 nm para a soja é associada as ligações duplas que se encontram na composição do óleo de soja, pois o biodiesel de óleo de babaçu possui pouca insaturação em sua composição, não apresentando esta banda. As alterações nesta região para o biodiesel de babaçu são pouco intensas e sem tendência acentuada.

2.3. CONCLUSÕES

Os biodieseis de soja e babaçu revelaram-se estar de acordo com os valores estabelecidos das análises de IA e viscosidade. O biodiesel oriundo de gordura suína líquida e sólida estão enquadrados no valor desejado para o IA, porém para ambos a viscosidade estava acima do permitido pelos padrões Brasileiros.

Com relação a análise da estabilidade pelo equipamento Rancimat, o biodiesel de babaçu obteve o maior resultado de PI de 27,87 h devido a maior quantidade de ácidos graxos saturados, diferente do biodiesel de soja em que o PI foi de 10,61, que mesmo atendendo as especificações possui esse valor devido a presença de mais ácidos graxos insaturados. Para os biodieseis de gordura suína, o PI não foi satisfatório e segundo os espectros de FTIR esta baixa estabilidade é associado a interferentes na análise no Rancimat.

Ao realizar a análise de espectroscopia de IV dos biodieseis antes e após a submissão ao Rancimat notou-se que, o estresse térmico e oxidativo provocado por esse método, o grau de oxidação é perceptível com a formação de grupos OH de álcool, hidroperóxido e ácido, bem como alteração na banda associada à carbonila, porém para os de gordura suína não foi observado essa alteração. Com esse resultado acredita-se que não ocorreu a oxidação indicada pelo Rancimat e devido a interferentes verificou a alteração no valor da condutividade durante a análise.

Na conversão dos ésteres metílicos, tanto o biodiesel de soja quanto o de babaçu não atenderam as especificações estabelecidas, porém notou-se que na oxidação com o equipamento Rancimat do biodiesel de soja causou uma redução de 6,47% dos ésteres metílico e para o biodiesel de babaçu de 15,2%. Assim, segundo o CG, a composição dos ésteres metílicos é menor no biodiesel de babaçu quando comparado ao biodiesel de soja após o uso do Rancimat.

A espectroscopia de IV é vantajosa devido à redução no tempo da análise, ao menor consumo da amostra e à simplicidade operacional. A parametrização dos dados do IV antes e após o método da estabilidade oxidativa no aparelho Rancimat torna atrativo um novo método para determinação da oxidação do biodiesel.

2.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A.K.; GUPTA, T.; SHUKLA, P.C.; DHAR, A. Particulate emissions from biodiesel fuelled CI engines. **Energy Conversion and Management**, v.94, p. 311-330, 2015.

ARANSIOLA, E.F.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA, O.O.; MADZIMBAMUTO, T.F.; IKHU-OMOREGBE, D.I.O.A. Review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2014.

ALI, O.M.; MAMAT, R.; ABDULLAH, N.R.; ABDULLAH, A.A. Analysis of blended fuel properties and engine performance with palm biodiesel–diesel blended fuel. **Renewable Energy**, v. 86, p. 59-67, 2016.

FATTAH, I.R.; MASJUKI, H.; LIAQUAT, A.; RAMLI, R.; KALAM, M.; RIAZUDDIN, V. Impact of various biodiesel fuels obtained from edible and non-edible oils on engine exhaust gas and noise emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 552-567, 2013.

MEKHILEF, S.; SIGA, S.; SAIDUR, E. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1937–1949, 2011.

PINHEIRO, M. C. **Etanol - o papel do governo e do mercado. Jornal do Estado de São Paulo**. 2013. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/noticias/impresso,etanol-o-papel-do-governo-e-do-mercado-,1032650,0.htm>> Acesso em: 06/10/2014.

SAXENA, P.; JAWALE, S.; JOSHIPURA, M.H.A. Review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 395–402, 2013.

TAKASE, M.; ZHAO, T.; ZHANG, M.; CHEN, Y.; LIU, H.; YANG, L.; WU, C. An expatiate review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.43, p. 495-520, 2015.

VIERA, F.S.; PASQUINI, C. Determination of the oxidative stability of biodiesel using near infrared emission spectroscopy. **Fuel**, v.117, p. 1004–1009, 2014.

WAZILEWSKI, W.T.; BARICCATTI, R.A.; MARTINS, G.I.; SECCO, D.; SOUZA, S.N.M.; ROSA, H.A.; CHAVES, L.I. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 207-212, 2013.

YAAHKOB, Z.; NARAYANAN, B.N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI, S.K.; AKBAR, M.P. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, 2014.

ADEWALE, P.; DUMONT, M.J.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574-588, 2015.

ALMEIDA, V.F.; GARCÍA-MORENO, P.J.; GUADIX, A.; GUADIX, E.M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 152-160, 2015.

ARANSIOLA, E.F.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA, O.O.; MADZIMBAMUTO, T.F.; IKHU-OMOREGBE, D.I.O.A. Review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS – ABIOVE. 2014. Produção de biodiesel por matéria-prima – Brasil. Disponível em: < <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=> > Acesso em: 19 fev 2015.

CANHA, N.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J.C.; CORREIA, J.N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. **Fuel**, v. 97, p. 352-357, 2012.

DANTAS, M.B.; ALBUQUERQUE, A.R.; BARROS, A.K.; RODRIGUES FILHO, M.G.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; SINFRÔNIO, F.S.M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L.E.B.; SANTOS, I.M.G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 773-778, 2011.

DITTMAR, T.; ONDRUSCHKA, B.; HAUPT, J.; LAUTERBACH, M. Improvement of the oxidative stability of fatty acid methyl esters with antioxidants – limits of the Rancimat test. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 76, p. 1167-1170, 2004.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M.P. Application of Box–Behnken design in optimization of biodiesel yield from Pongamia oil and its stability analysis. **Fuel**, v. 145, p. 256-262, 2015.

FERNANDES, D.M.; SERQUEIRA, D.S.; PORTELA, F.M.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; MUNOZ, R.A.A.; TERRONES, M.G.H. Preparation and characterization of methyl and ethyl biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p. 658-661, 2012.

GHANSHYAM, P.; SAURABH, P.; KUMAR, N. Biofuel as green energy source: a review. **International Journal Engineering Technical Research**, v. 2, p. 124-126, 2015.

GHANSHYAM, P.; SAURABH, P.; KUMAR, N. Biofuel as green energy source: a review. **International Journal Engineering Technical Research**, v. 2, p. 124-126, 2015.

GÜRÜ, M.; ARTUKOGLU, B.D.; KESKIN, A.; KOCA, A. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 498-502, 2009

JAIN, S.; SHARMA, M.P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1937-1947, 2010.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; Jr. SANTOS, J.R.; MOURA, E.M.; MOURA, V.V.R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n.3, p. 600-604, 2007.

LIRA, L.F.B.; ALBUQUERQUE, M.S.; PACHECO, J.G.A.; FONSCECA, T.M.; CAVALCANTI, E.H.S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M.F. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. **Microchemical Journal**, v. 96, n.1, p. 126-131, 2010.

NADALETI, W.C.; BARICCATTI, R.A.; ALVES, H.J.; SOUZA, S.N.M.; ANTONELLI, J.; CREMONEZ, P.A.; FILHO BELLI, P.; JUNIOR MARI, A. Factorial planning and surface response methodology in oxidative stability evaluation of biodiesel blends from soybean, crambe, babassu and swine fat. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v.12, n.2, p.1030-1032, 2014.

OLIVEIRA, L.E.; GIORDANI, D.S.; PAIVA, E.M.; DE CASTRO, H.F.; DA SILVA, M.L.C.P. Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p.507-515, 2012.

PINZI, S.; LEIVA, D.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; Redel-Macías, M.D.; Dorado, MP. Latest trends in feedstocks for biodiesel production Biofuels. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.8, p. 126-143, 2014.

PRUCOLE, E.S.; PINTO, R.R.C.; VALLE, M.L.M. Use of biodiesel in marine fuel formulation: A study of combustion quality. **Fuel Processing Technology**, v. 122, p. 91-97, 2014.

SOUZA, F.H.N.; MAIA, F.J.N.; MAZZETTO, S.E.; NASCIMENTO, T.L.; DE ANDRADE, N.C.; DE OLIVEIRA, L.N.F.; RIOS, M.A.S. Oxidative stability of soybean biodiesel in mixture with antioxidants by thermogravimetry and rancimat method. **Chemical & Biochemical Engineering Quarterly**, v. 27, p. 327–334, 2013

SPERANZA, L.G.; INGRAM, A.; LEEKE, G.A. Assessment of algae biodiesel viability based on the area requirement in the European Union, United States and Brazil. **Renewable Energy**, v. 78, p. 406-417, 2015.

TAVARES, J. Resíduo de alta performace. **BiodieselBr**, v. 6, 2013.

TEIXEIRA, G.A.A. Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. 134f. 2010.

TEIXEIRA, M.A. Babassu-A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n.9, p. 857-864, 2008.

TREVISAN, M.G.; POPPI, R.J. Química analítica de processos. **Quím. Nova**, v. 29, n.5, p. 1065-1071, 2006.

VIEIRA, F.S.; PASQUINI, C. Determination of the oxidative stability of biodiesel using near infrared emission spectroscopy. **Fuel**, v. 117, p. 1004-1009, 2014.

WAZILEWSKI, W.T.; BARICCATTI, R.A.; MARTINS, G.I.; SECCO, D.; SOUZA, S.N.M.; ROSA, H.A.; CHAVES, L.I. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 207-212, 2013.

KODALI, D.R. High performance ester lubricants from natural oils. **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 54, p. 165-170, 2002.

KERKERING, S.; ANDERSSON, J. T. Influence of Different Compound Classes on the Formation of Sediments in Fossil Fuels During Aging. **Energy Fuels**, v. 29, p. 849-857, 2015.

ARTIGO 2 – VIABILIDADE TÉCNICA DE MISTURAS DE BIODIESEL DE BABAÇU E ETANOL

SANTOS, Kenia Gabriela dos. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agosto de 2014. **Viabilidade técnica de misturas de biodiesel de babaçu e etanol**. Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

RESUMO

A estabilidade de um combustível é fundamental para proporcionar melhor desempenho do motor. O biodiesel proveniente oriundo do babaçu destaca-se em relação a essa característica. Com isso, buscou-se neste trabalho avaliar comparativamente os efeitos da mistura do etanol hidratado e etanol absoluto com biodiesel em proporções variadas de 10, 20 e 30% de etanol (absoluto e hidratado), em volume, no desempenho no motor gerador ciclo diesel de injeção direta e sobre algumas características físico-químicas. Dentre estas, analisaram-se propriedades como a viscosidade e densidade que são características que influenciam na ignição. E além destas, o poder calorífico das misturas também foi determinado. Posteriormente, as misturas de biodiesel/etanol hidratado e biodiesel/etanol absoluto com concentrações de 10%, 20% e 30%, biodiesel 100% de babaçu e diesel foram testados no motor de ciclo Diesel, em que foram avaliados o consumo dos combustíveis (mL), consumo volumétrico, carga gerada e eficiência energética com variações de cargas resistivas de 1,5, 3 e 4,5 kW. As propriedades físico-químicas do biodiesel contribuem para a avaliação dos parâmetros estabelecidos para melhor qualidade do biodiesel. E as análises de viscosidade e densidade são influenciadoras na combustão das misturas no motor. O poder calorífico superior (PCS) para todos os tratamentos com o consumo de cada um, conclui-se que o PCS não influenciou no consumo. A variação da carga resistiva causou uma mudança no comportamento do motor e do sistema motor gerador como um todo. A maior eficiência obtida para as misturas foi resultante na carga efetiva de 4,5 kW para as misturas de B80EH20 (12% menos eficiente que o biodiesel) e B80EA20 (10% menos eficiente que o biodiesel). A aplicação do etanol com um aditivo ao biodiesel favorece a redução do uso de combustíveis fósseis.

Palavras-chave: Motor, etanol absoluto, etanol hidratado.

SANTOS, Kenia Gabriela dos. Western Parana State University, August 2014.
Technical feasibility of biodiesel and ethanol blends. Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza.

ABSTRACT

The stability of a fuel is critical to providing better engine performance. The biodiesel derived from babassu stands out in relation to this feature. Thus, we sought in this study comparing the effects of the mixture of hydrated ethanol and absolute ethanol with biodiesel in variable proportions of 10, 20 and 30% ethanol (absolute and hydrated) by volume performance in the motor generator diesel cycle direct injection and on some physical and chemical characteristics. Among these, they analyzed properties such as viscosity and density, which are characteristics that influence the spark. And beyond these, the calorific value of the mixtures was also determined. Subsequently, biodiesel blends/hydrous ethanol and biodiesel/anhydrous ethanol to concentrations of 10%, 20%, 30%, 100% biodiesel babassu oil and diesel fuel were tested in diesel cycle engine, which evaluated the consumption of fuels (mL), volumetric consumption, generated load and energy efficiency with variations of resistive loads of 1.5, 3 and 4.5 kW. The physicochemical properties of biodiesel contribute to the assessment of the established parameters for better quality biodiesel. And the viscosity and density analysis is influential on the combustion of mixtures in the engine. The high calorific value (PCS) for all treatments with the use of each, it follows that the PCS no influence on consumption. The variation of the resistive load caused a change in motor behavior and motor generator system as a whole. The highest efficiency obtained for mixtures was resulting in effective charge of 4.5 kW for mixtures of B80E20 (hydrated ethanol: 12% less efficient than biodiesel) and B80E20 (absolute ethanol: 10% less efficient than biodiesel). The application of ethanol with an additive to biodiesel helps reduce the use of fossil fuels.

Keywords: Motor, absolute ethanol, hydrous ethanol.

3. INTRODUÇÃO

A busca pela redução de emissões de gases nocivos ao meio ambiente tem proporcionado esforços para obtenção de melhorias no setor de energia, principalmente pela substituição de combustíveis oriundos de fontes fósseis. O biodiesel é uma alternativa, e a sua cadeia produtiva tem sido estudada, com o intuito de viabilizar e maximizar financeiramente sua produção. O tipo de matéria-prima é uma das etapas mais importantes, pois a mesma corresponde a cerca de 70-80% de todo o custo do processo. Além disso, a escolha da fonte para a produção do biodiesel influencia na estabilidade deste, sendo uma característica importante para o desempenho do biocombustível no motor (SILITONGA et al., 2013).

O biodiesel é caracterizado como um combustível renovável, atóxico e biodegradável, não tem compostos aromáticos, e possui um número elevado de cetano, alto ponto de fulgor e também um desempenho excelente de lubricidade (QI, et al., 2010). Entretanto, o uso de biodiesel puro, ou alta percentagem de biodiesel em diesel ocasiona uma atomização pobre e de combustão incompleta, depósitos de carbono ou o entupimento das linhas de combustível. Com isso, há a limitação de sua proporção em misturas de diesel (QI et al., 2010).

No Brasil, atualmente, a porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel é obrigatoriamente 7%. Essa mistura é considerada adequada e um combustível promissor para utilização em motor diesel, pois as propriedades presentes nesse biocombustível são semelhantes ao diesel (GOGOI; BARUAH, 2010), melhorando propriedades do diesel como a lubricidade (SHAHABUDDIN et al., 2013).

O uso de biodiesel em motores de combustão é uma alternativa que visa a redução das emissões de gases nocivos ao meio ambiente e diminuição da dependência energética de fontes não renováveis. O motor ciclo diesel é considerado um método de aproveitamento de energia eficiente e econômica. Sendo geralmente utilizados no setor do transporte, devido a sua durabilidade (LI et al., 2016).

Estudos realizados referente à caracterização das misturas de biodiesel/diesel visa a melhoria do uso dessa mistura, podendo contribuir também para o uso de outros combustíveis alternativos ao motor ciclo Diesel (SILITONGA et al. 2013). Além de biodiesel, álcoois inferiores, principalmente metanol e etanol, em combinação com o combustível diesel, têm sido amplamente investigados como aditivo ao biodiesel (QI

et al., 2010). Algumas características desvantajosas do biodiesel tendem a melhorar com a presença do etanol, e a mesma afirmação é válida para as dificuldades associadas ao álcool. Por exemplo, a volatilidade baixa dos álcoois e o baixo número de cetano são compensados com as propriedades opostas do biodiesel; e o aumento de oxigênio, proveniente do etanol, na mistura melhora a combustão (TOSUN et al., 2014; NA et al., 2015).

Segundo Liaquat et al. (2010) os combustíveis mais limpos e viáveis são os biocombustíveis, sendo o biodiesel e o etanol os que mais se destacam, estes proporcionam redução da poluição ambiental e dependência do uso de combustíveis fósseis. De acordo com Yasin et al. (2014) a adição do etanol ao biodiesel ocasiona redução do material particulado e aumento da emissão de monóxido de carbono. Entretanto, Lapuerta et al. (2008) estudaram a mistura diesel-etanol aplicada em motor diesel e verificaram que tende a haver uma redução na emissão de partículas, sem o aumento de outras emissões gasosas.

O etanol é caracterizado como um biocombustível de baixo custo e pode ser obtido por processo de fermentação a partir de diversas fontes como cana-de-açúcar, beterraba, mandioca, sorgo entre outras. Pode ser utilizado como aditivo oxigenado promissor, e este pode ser adicionado ao diesel, porém para que essa mistura aconteça é preciso a presença de um estabilizador de combustível. Com isso, o biodiesel pode ser utilizado como estabilizador, devido ao caráter polar que possui na extremidade de sua molécula logo, não ocorre a separação do etanol do diesel (DI et al., 2009; ARMAS et al., 2013).

Diversos trabalhos avaliaram as misturas de diesel/biodiesel/etanol como os desenvolvidos por Hu et al. (2015), Tse et al. (2015), Avulapati et al. (2016) e Mofijur et al. (2016). Porém, outros autores como Aydin e Ilkiliç (2010), Torres-Jimenez et al. (2010), Labeckas et al. (2014) e An et al. (2015) tem estudado a mistura apenas de biodiesel/etanol, por ser considerada uma mistura mais renovável.

Desta forma, objetivou-se com esse trabalho avaliar misturas de biodiesel de babaçu com concentrações variadas de etanol (10, 20 e 30% v/v) absoluto e hidratado por meio de características físico-químicas como densidade e viscosidade, sendo essas análises escolhidas baseadas no trabalho desenvolvido por Torres-Jimenez et al. (2010). Posteriormente essas amostras foram submetidas ao motor ciclo Diesel, a fim de determinar consumo dos combustíveis (mL), consumo volumétrico, carga

gerada e eficiência energética com variações de cargas resistivas de 1,5, 3 e 4,5 kW. Além destas, determinou-se também o poder calorífico de cada mistura. O objetivo deste estudo é obter informações relevantes sobre o comportamento das misturas de biodiesel de babaçu/etanol como combustível para motores diesel.

3.1.1. Biodiesel de babaçu

O babaçu é uma palmácea com significativa importância econômica (VINHAL et al. 2014), pois seu óleo possui diversas finalidades, tais como: produção de sabões, tintas, vernizes, cosméticos entre outras. Além disso, o óleo de babaçu tem potencial para produção de biodiesel sendo objetivo de estudo de alguns autores como Paiva et al. (2013) e Zarska et al. (2014) visando melhorar as propriedades deste biocombustível. Além de proporcionar altos rendimentos de biodiesel, essa matéria-prima contribui para a geração de empregos em regiões com baixo desenvolvimento, como em algumas cidades da região norte e nordeste do Brasil (TEIXEIRA, 2008).

Os maiores produtores de babaçu no Brasil localizam-se na região norte e nordeste (TEIXEIRA, 2008). Sendo o Maranhão o maior estado produtor, com cerca de 54,6% da produção nacional em 2010. Em 2011, a produção foi de 102,5 mil toneladas, e 94% deste valor foi gerado neste mesmo estado (IBGE, 2010; IBGE, 2011).

No biodiesel de babaçu predomina o ácido láurico e o oleico, tornando-o mais estável em relação a outras matérias-primas para sua destinação como biocombustível (LIMA et al., 2007). A estabilidade é uma característica importante do biodiesel, influenciando na eficiência do funcionamento em motores. De acordo com Torres-Jimenez et al. (2010) a adição de etanol no biodiesel melhora as propriedades do combustível relacionada com o processo de injeção, e com o trabalho desenvolvido por esses autores concluiu que a adição de 15% de etanol ao biodiesel de colza é recomendado quando o combustível for aplicado em motor ciclo diesel. Logo, foi verificado que o etanol melhora as propriedades do biodiesel, fazendo-se necessário confirmar isso aplicando-se a mistura no motor ciclo diesel.

3.1.2. Misturas de etanol/diesel e etanol/biodiesel

O etanol é um combustível renovável utilizado em motores ciclo Otto visando a redução de emissão de poluentes. É obtido da biomassa principalmente milho, cana-de-açúcar e beterraba, via fermentação alcoólica, podendo ser produzido o etanol de primeira e segunda geração: fermentação de açúcar e utilização de bagaço, palha, entre outros.

Com a crise do petróleo, na década de 70, o etanol passou a fazer parte da economia brasileira, sendo o Brasil um dos pioneiros no desenvolvimento de biocombustíveis, estimulando a inovação neste setor (JOHNSON; SILVEIRA, 2014). Foi a partir da década de 80 e 90 que o mercado brasileiro de etanol se estruturou, mas o maior estímulo foi com o lançamento da tecnologia combustível-flex (2003-2004), proporcionando inovação e expansão (GEE; MCMEEKIN, 2011).

Nos últimos anos tem ocorrido um aumento no interesse em utilizar o etanol com outros combustíveis. No Brasil, o etanol adicionado à gasolina corresponde a 27,5% v/v, sendo essa aplicação responsável pelo dinamismo do consumo de combustíveis. Outra mistura que tem sido estudada é diesel/etanol, porém essa mistura é limitada, pois o etanol contém baixo número de cetano, baixa lubrificidade, alta volatilidade, baixa temperatura de ignição e baixa miscibilidade com o diesel, gerando preocupações com a armazenagem de diesel/etanol (SHAHIR et al., 2015).

Uma mistura alternativa e mais renovável, com maior miscibilidade entre os combustíveis envolvidos é a mistura de biodiesel/etanol (SHAHIR et al. 2014). Segundo Torres-Jimenez et al. (2010) esta mistura, a adição do etanol ao biodiesel melhora as propriedades viscosidade e densidade, facilitando o processo de injeção. A qualidade do combustível determina a sua comercialização e as propriedades variam com a composição química, que conseqüentemente podem afetar o desempenho do motor. Desta forma, faz-se necessária a realização de análises de suas propriedades. Na Tabela 4 observa-se algumas das características analisadas dos combustíveis: diesel, biodiesel e etanol. E na Tabela 5 têm-se algumas propriedades da mistura de etanol/biodiesel de óleo de colza, obtidas por Torres-Jimenez (2010).

Tabela 4. Propriedades dos combustíveis diesel, biodiesel e etanol

| Propriedades | Diesel | Biodiesel | Etanol |
|----------------------------------|--------|-----------|--------|
| Densidade (kg/m ³) | 837 | 864 | 789 |
| Número de cetano | 59,5 | 54,6 | 8 |
| Ponto de fulgor | -11 | 135 | 15°C |
| Viscosidade (mm ² /s) | 3,424 | 4,5 | 1,1 |
| Poder calorífico (kJ/kg) | 45,856 | | 26,95 |
| Índice de acidez (mg KOH/g) | 0,051 | 0,24 | >0,01 |

Tosun et al. (2014), Silitonga et al. (2013), Mofijur et al. (2013), Azad et al. (2012)

Tabela 5. Algumas propriedades da mistura etanol-biodiesel (TORRES-JIMENEZ et al., 2010)

| Propriedades | Biodiesel 100% | Etanol-Biodiesel % (v/v) | | |
|---------------------------------------|----------------|--------------------------|------|------|
| | | 5 | 10 | 15 |
| Viscosidade 20°C (kg m ³) | 3,0 a 6,0 | 4,04 | 3,51 | 3,25 |
| Densidade A 20°C (kg m ³) | 850 a 900 | 871 | 868 | 862 |

De acordo com Fattah et al. (2013) a viscosidade e a densidade são capazes de influenciar nas características de injeção do combustível. Quando a viscosidade é elevada, ou seja, acima do limite permitido pelas normas, há um menor desempenho do combustível. A densidade influencia na eficiência da atomização e combustão do combustível; caso seja elevada, provoca maior resistência ao fluxo de combustível que resulta em maior viscosidade (LABECKAS et al., 2014). Segundo Shahir et al. (2014) o sistema de injeção de combustível para motores diesel mede o combustível em volume, com isso a variação da densidade de combustível afeta a potência do motor na saída devido a uma alteração em massa de combustível injetado.

O biodiesel possui baixo ponto de congelamento, caracterizando um desempenho de arranque a frio pobre; o etanol não cristaliza facilmente a baixas temperaturas, embora possua um índice de cetano baixo e alta volatilidade em relação ao biodiesel. Essas características citadas tornam o estudo da mistura desses dois biocombustíveis atraente, pois juntos podem formar uma mistura com melhores propriedades físico-químicas (PARK et al. 2010). O etanol utilizado pode ser aquele denominado absoluto, que atualmente é adicionado à gasolina como aditivo e possui maior grau de pureza; e o etanol hidratado caracterizado pela presença de água, sendo sua composição entre 95,1 e 96% de etanol e é utilizado como combustível em motores de ciclo Otto.

3.1.3. Motor ciclo diesel

O motor ciclo diesel foi desenvolvido por Rudolph Diesel, que inicialmente utilizou óleo de amendoim e posteriormente diversos outros óleos vegetais. Uma das preocupações em relação ao uso de biodiesel em substituição ao diesel neste motor foi quanto a necessidade de modificações no motor para que permitisse o uso do biodiesel. Porém, não são necessárias muitas modificações nos motores para o uso deste biocombustível. De acordo com Nietiedt et al. (2011) o aumento de biodiesel ocasiona menor potência no motor devido ao menor poder calorífico do biodiesel. Além disso, o biodiesel é caracterizado com maior viscosidade e isso prejudica a sua atomização.

O ciclo diesel é muito utilizado atualmente, essa disseminação ocorreu devido algumas vantagens do seu uso, tais como durabilidade, alta eficiência e baixo custo do combustível, além de possuir vida útil cerca de 10 vezes maior que um motor ciclo Otto. Cada tipo de motor térmico requer características específicas de um combustível para o melhor desempenho (NG et al., 2011).

O etanol é um combustível utilizado no funcionamento do motor ciclo Otto, que se baseia na vaporização do combustível e sua mistura com o ar atmosférico, e em seguida introduzido na câmara de combustão, onde ocorre a reação de oxidação do combustível por meio de uma centelha elétrica. Isso faz com que as exigências para que o combustível possua alta volatilidade e capacidade de resistir a compressão sem entrar em autoignição (MENEZES, 2009). Em relação ao motor Diesel, o ar é admitido e comprimido na câmara de combustão, resultando num aumento da temperatura e pressão. O diesel é inserido na câmara sob estado líquido, e posteriormente inicia-se a autoignição do combustível sem o centelhamento (MENEZES, 2009).

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Obtenção do biodiesel

No artigo anteriormente apresentado foi avaliado a estabilidade oxidativa de diferentes matérias-primas, e com isso, este estudo utilizou o biodiesel de babaçu devido ao melhor resultado de estabilidade.

3.2.2. Misturas de combustíveis

Para as misturas estudadas de biodiesel de babaçu/etanol foram utilizados etanol absoluto e etanol hidratado. O etanol foi adicionado às amostras de biodiesel de babaçu em concentrações variadas, sendo estas descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Misturas de biodiesel de babaçu e etanol

| Composição combustível (v/v %) | Descrição |
|---------------------------------------|----------------------------|
| B100 | 100% biodiesel |
| B90E10 | 90% biodiesel + 10% etanol |
| B80E20 | 80% biodiesel + 20% etanol |
| B70E30 | 70% biodiesel + 30% etanol |

3.2.3. Análises físico-químicas

As misturas biodiesel/etanol foram caracterizadas por meio da determinação da viscosidade, densidade e poder calorífico superior (PCS), essas caracterizações foram baseadas nas normas estabelecidas pela Resolução N° 45, de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Para a determinação da viscosidade utilizou-se um viscosímetro Cannon-Fenske submetido a um banho a 40 °C, contendo amostra de biodiesel, anotando-se o tempo necessário de escoamento. Para o cálculo da viscosidade foi utilizado a equação 2.

$$\nu = C \cdot t$$

Equação 2

Em que: ν corresponde a viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C é a constante capilar do viscosímetro; e t é o tempo (s). O valor da constante é 0,008.

Para a análise da densidade utilizou-se densímetro convencional de leitura direta, próprio para combustíveis líquidos, aferido pela ANP. Como auxílio de proveta, estabilizou-se a temperatura do biodiesel em 20°C utilizando sistema de banho termostaticado. O densímetro foi então submerso no biodiesel e efetuada a leitura após a estabilização do mesmo.

O PCS dos combustíveis foi determinado com a utilização de calorímetro de bomba modelo E2K, em que se pesou aproximadamente 0,4 g de biodiesel em recipiente adiabático apropriado, que em seguida foi pressurizado a 3,04 MPa, sendo também acoplado um fio de ignição, conforme descrito por Silva et al. (2012). Levou-se o recipiente ao calorímetro, o qual, após a adequada programação, fornece o valor do poder calorífico superior (PCS) do combustível em MJ Kg^{-1} . O poder calorífico inferior (PCI) foi calculado segundo a Equação (3), descrita por Volpato et al. (2009)

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 3,052$$

Equação 3

Onde:

PCI: poder calorífico inferior (MJ Kg^{-1}); e

PCS: poder calorífico superior (MJ Kg^{-1}).

3.2.4. Combustão das misturas no motor gerador ciclo Diesel

Este experimento foi conduzido no Laboratório de Gaseificação e Micro Geração de Eletricidade da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *campus* Cascavel. O conjunto motor gerador utilizado é da marca Branco, modelo BD 6500CF, monofásico, com 7,36 kW (10 cv) de potência, 5,0 kVA de potência nominal e tensão de saída 110/220 V. Outras especificações do motor são observadas na Tabela 7.

Tabela 7. Especificações do motor

| | |
|-------------------------------|----------------------|
| Cilindrada (cm ³) | 406 |
| Taxa de compressão | 19:1 |
| Potência máxima | 10,0 cv a 3600 rpm |
| Potência contínua | 9,0 cv a 3600 rpm |
| Torque máximo | 2,70 kgfm a 2000 rpm |
| Peso (PM/PE) | 46/51 kg |
| Consumo (L h ⁻¹) | 2,15 |
| Capacidade do tanque (L) | 4,5 |

Conforme pode ser visualizado na Tabela 8, os tratamentos utilizados foram o diesel de petróleo, biodiesel de babaçu 100% e biodiesel de babaçu com concentrações variadas de etanol absoluto e hidratado (10, 20 e 30%), em conjunto motor-gerador, com alternância de cargas resistiva de 1,5, 3 e 4,5 kW, feitas em triplicata para cada carga.

Tabela 8. Descrição dos tratamentos

| Cargas (kW) | Tratamentos |
|--------------------|--------------------------|
| 1,5 3,0 4,5 | T1: Diesel |
| | T2: Etanol hidratado 10% |
| | T3: Etanol hidratado 20% |
| | T4: Etanol hidratado 30% |
| | T5: Biodiesel |
| | T6: Etanol absoluto 10% |
| | T7: Etanol absoluto 20% |
| | T8: Etanol absoluto 30% |

3.2.4.1. Parâmetros avaliados

Os valores obtidos das amostras analisadas foram os valores médios, sendo escolhido para cada análise os melhores tratamentos para comparação entre médias dos tratamentos utilizando o teste de Tukey. Para esta análise estatística utilizou-se o software livre Assistat versão 7.7.

i. Consumo dos combustíveis (mL)

As medições dos volumes das misturas foram realizadas por meio de uma proveta graduada, para um determinado intervalo de tempo de operação do motor. Para as medições de tempo, foi utilizado um cronômetro.

ii. Consumo volumétrico (C_v)

Para o cálculo do volume de combustível consumido por hora foram utilizados os valores de volume e tempo obtidos no item i, os quais foram inseridos na Equação (4), adaptado de Yanai et al. (1999).

$$C_v = \frac{(V_f - V_i)}{t} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

C_v = consumo horário volumétrico (mL min^{-1});

V_f = volume de combustível na alimentação (mL);

V_i = volume de combustível no retorno (mL);

t = tempo de duração da repetição (s);

iii. Carga gerada

Para as medições da carga gerada foi utilizado um multímetro digital da marca Instrutherm, modelo AE 200, medição True RMS, com precisão de análise de corrente e tensão de $\pm 0,5\%$. Dentre várias grandezas elétricas avaliadas, observou-se especificamente a potência elétrica gerada pelo conjunto motor-gerador, avaliada em Watt (W). O motor gerador foi acoplado às cargas resistivas variáveis, as quais proporcionaram a variação da potência de 1,5, 3 e 4,5 kW.

iv. Eficiência energética

Para o cálculo da eficiência energética, foi utilizado a Equação (5), adaptada de Soranso et al. (2008) e Silva et al. (2012).

$$EE = \frac{Pot}{PCI \times CC} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

EE = eficiência energética (%);

PCI = Poder calorífico inferior do combustível (MJ Kg^{-1});

CC = Consumo do combustível (Kg s^{-1});

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Propriedades físico-química

Para melhor comparação das misturas de combustível, calculou-se a média dos valores obtidos em cada ensaio. Segundo Yasin et al. (2014) a finalidade do álcool como um aditivo de combustível é o de melhorar a viscosidade e densidade na mistura de biodiesel. Os valores médios obtidos da viscosidade do biodiesel de babaçu puro e as misturas com etanol são observadas na Figura 7. A viscosidade do biodiesel obtida neste estudo foi de $3,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, e no trabalho desenvolvido por Torres-Jimenez et al. (2010) o biodiesel de colza obteve viscosidade de $3,40 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e o etanol de $1,1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Caso essa propriedade seja elevada tende a ocasionar depósitos no motor, dificuldade de atomização do combustível e conseqüentemente a perda de potência na ignição; e a baixa viscosidade facilita o bombeamento do combustível.

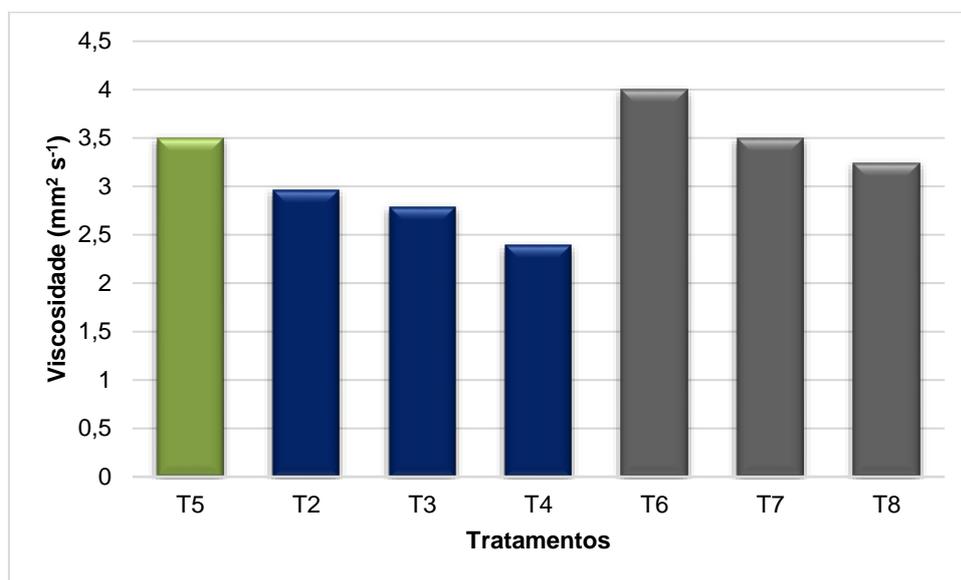


Figura 7. Variação da viscosidade

Verificou-se que com o aumento da concentração de etanol, a viscosidade diminui proporcionalmente. As amostras que estão de acordo com o parâmetro estabelecido ABNT NBR ($3,0$ a $6,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) são: B100 e todas as misturas com o etanol absoluto; as demais ficaram abaixo do valor desejado. O mesmo foi observado no trabalho desenvolvido por Torres-Jimenez et al. (2010) com o uso de etanol

absoluto, que sendo segundo esses autores, com o aumento do etanol a viscosidade do etanol-biodiesel aproxima-se da viscosidade do diesel puro.

A densidade é outro parâmetro importante para o desempenho do motor. Na Figura 8 observa-se a variação da densidade para o biodiesel puro e para as misturas de biodiesel/etanol absoluto e biodiesel/etanol hidratado. As amostras que se encontram dentro do valor estabelecido pela EM 14214 (0,86-0,9 g cm³) são o biodiesel puro de babaçu, 10% de etanol absoluto e hidratado e 20% de etanol hidratado.

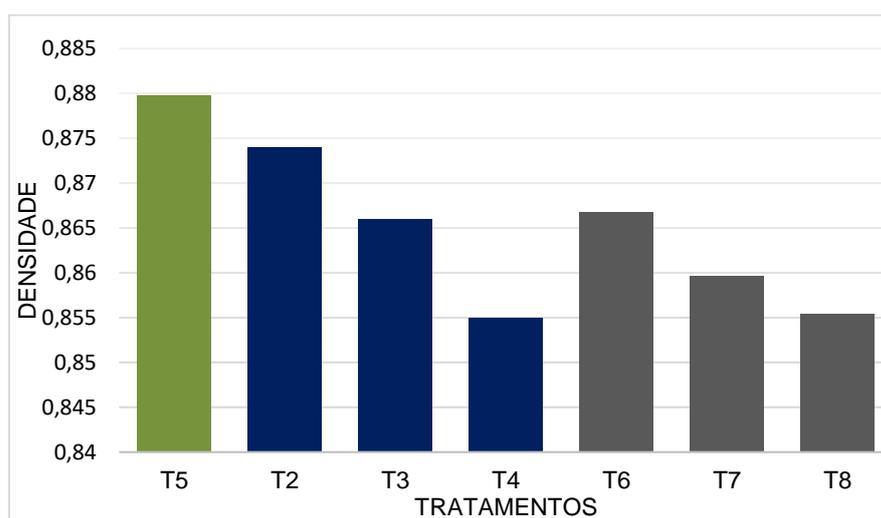


Figura 8. Variação da densidade

Densidade óleo de babaçu literatura 0,9153 g cm³ Biodiesel de babaçu nesse trabalho foi 0,8798 g cm³. À medida que o etanol, tanto o absoluto quanto o hidratado, foi adicionado ao biodiesel verificou-se diminuição na densidade. A mistura com etanol absoluto possui uma densidade menor em relação ao hidratado, isso pode ser pelo fato de que a mistura deste último apresenta uma quantidade de água maior em sua fórmula. Logo a densidade é mais elevada. Randazzo e Sodré obtiveram uma densidade no valor de 0,8614 para mistura de diesel/biodiesel/etanol hidratado (78:20:2) e 0,8596 para a proporção de 75:20:5.

3.3.1.1. Poder calorífico

O poder calorífico é a quantidade de calor liberada em sua queima por unidade de massa ou de volume. Os valores médios do poder calorífico superior (PCS) estão

descritos na Tabela 13. O biodiesel 100% de babaçu apresentou PCS de 39,75 MJ Kg⁻¹ no trabalho de Cavalcante et al. (2012) relataram o valor de 35,70 MJ Kg⁻¹ para o biodiesel de palma. Além disso, o PCS do óleo de babaçu descrito em torno de 37,86 MJ Kg⁻¹. O diesel apresenta maior PCS cerca de 40,38 MJ.Kg⁻¹, já o valor do PCS do diesel do trabalho desenvolvido por Cavalcante et al. (2012) foi de 45,24 MJ.Kg⁻¹.

Tabela 13. Valores do poder calorífico superior (PCS)

| Combustível | | PCS (MJ Kg ⁻¹) |
|----------------------------|-----|----------------------------|
| Diesel | | 40,38 |
| Biodiesel Puro | | 39,75 |
| Biodiesel/Etanol absoluto | 10% | 36,94 |
| | 20% | 33,02 |
| | 30% | 32,43 |
| Biodiesel/Etanol hidratado | 10% | 34,88 |
| | 20% | 32,98 |
| | 30% | 31,61 |

É possível observar que as misturas com o etanol absoluto o PCS é maior em relação às misturas com etanol hidratado. E para ambas, à medida que há o aumento da adição do etanol ao biodiesel, o PCS é reduzido. Conseqüentemente, um menor poder calorífico promove maior consumo de massa do combustível para proporcionar a mesma quantidade de energia gerada. Os valores do PCS das amostras são diferentes do diesel e biodiesel puro, porém esta diferença não está afetando o consumo e a geração de energia quando se aplica 1,5 kW e mistura com 10% de álcool.

3.3.2. Motor ciclo diesel

3.3.2.1. Consumo e consumo médio (mL min⁻¹) das misturas estudadas

O consumo médio (mL min⁻¹) dos combustíveis analisados ao longo de todo o tratamento pode ser observado na Tabela 9, esta abordagem tenta simular o uso do motor em diferentes regimes de potências geradas. É possível verificar que consumo utilizando diesel (T1) foi de 18,9 mLmin⁻¹; para o biodiesel (T5) de 20,94 mLmin⁻¹ essa diferença já era esperada devido as diferenças físico-químicas e calorimétricas do

biodiesel. Segundo esses resultados a diferença entre os poderes caloríficos destes combustíveis (Tabela 13) é pequena, influenciando pouco o consumo do biodiesel puro em comparação ao diesel.

As misturas de biodiesel/etanol absoluto e biodiesel/etanol hidratado mais pobres de álcool tiveram seus valores de consumo próximo ao diesel.

Tabela 9. Consumo (mL min^{-1}) dos combustíveis analisados

| Tratamentos | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 | T7 | T8 |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| Consumo (mL) | 18,9 | 18,13 | 18,89 | 21,1 | 20,94 | 18,58 | 19,86 | 21,45 |
| | $\pm 0,63$ | $\pm 0,26$ | $\pm 0,19$ | $\pm 0,33$ | $\pm 0,5$ | $\pm 0,31$ | $\pm 0,35$ | $\pm 0,66$ |

O trabalho desenvolvido por Randazzo e Sodré (2011) a adição de 2% de etanol não influenciou de forma significativa o consumo de combustível. Ferreira et al., (2013) também obtiveram uma relação de que a maior presença de etanol promove maior redução no consumo com 9 e 15% de etanol à mistura diesel/biodiesel. Na Tabela 10 tem-se o consumo médio (mL.min^{-1}) das amostras para cada carga e na Tabela 11 a comparação das amostras com maiores consumo analisadas por teste de Tukey.

Na tabela 10 tem-se o consumo instantâneo, ou seja, quando as cargas de 1,5; 3 e 4,5 KW estavam ligadas. Nota-se que o consumo do biodiesel é próximo do consumo do diesel para diferentes cargas aplicadas, como o PCS destes combustíveis são próximo era de se esperar que não houvesse diferenças muito grandes entre estas variáveis.

As misturas com etanol, tanto o hidratado quanto o absoluto, possuem um consumo maior que o biodiesel puro na maior parte do experimento. Os tratamentos T1, T3, T5 e T8 utilizado a carga de 4,5 W, apresentaram maior consumo que as demais cargas, com isso esses valores foram comparados por meio do teste de Tukey (Tabela 11).

Tabela 10. Consumo médios dos tratamentos testados

| Carga | Volume (mL.min ⁻¹) | | | | | | | |
|------------|--------------------------------|----------|----------|----------|--------|----------|--------|----------|
| | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 | T7 | T8 |
| 0 | 12,7±0,2 | 14,4±0,3 | 18±0,6 | 19,5±0,4 | 13±1,7 | 13±1,7 | 17±1,7 | 20±0,5 |
| 1,5 | 15,6±0,3 | 18,9±0,3 | 19,5±0,4 | 20±1,2 | 20±0,5 | 20±0,5 | 23±1,7 | 16,5±2,4 |
| 3 | 21,2±1 | 18,5±0,9 | 17,3±0,2 | 21±2,1 | 20±0,5 | 16±1,4 | 20±0,5 | 23±1,7 |
| 4,5 | 23,5±0,9 | 19,6±1,3 | 22,5±1,4 | 22,6±0,6 | 26±1,4 | 21,5±0,9 | 17±1,7 | 27±1,7 |

O biodiesel com etanol hidratado não são estatisticamente diferentes, mas o que possui 30% tem tendência em aumentar. Etanol absoluto 10% e 20% tem consumo baixo e quase que constante. O biodiesel com 30% de etanol absoluto é diferente, não recomendando-se que utilize essa mistura. Comparando-se o biodiesel e o diesel, o ponto diferente é 1,5. O consumo do biodiesel é maior que o do diesel estatisticamente (Anexos 1, 2 e 3).

Tabela 11. Comparação das quatro amostras com maiores consumos

| Misturas | Carga gerada |
|----------|--------------|
| T1 | 23,33a |
| T4 | 21a |
| T5 | 26,67a |
| T8 | 26,67a |

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Analisando a comparação das amostras da Tabela 11 por teste de Tukey os tratamentos descritos não se diferem significativamente entre si. Na Tabela 10 verificou-se que quanto maior a concentração de etanol maior é o consumo das misturas, isso está relacionado ao menor poder calorífico. Randazzo e Sodré (2011) que analisaram a mistura de diesel, biodiesel de soja (3, 5, 10 e 20%) e etanol (2 e 5%) e relataram que o consumo de combustível foi maior para a mistura com maior quantidade de etanol (5%), relacionado também ao PCS. Os valores da Tabela 11 indicam que as amostras com 30% de etanol hidratado e absoluto não são significativamente diferentes.

3.3.2.2. Carga gerada (W)

As cargas geradas é função do poder calorífico do combustível e da queima eficiente deste combustível. Um combustível com alto poder calorífico, mas uma pobre atomização pode levar a redução da eficiência do motor e perda de potência. Observa-se pela Tabela 12 que a geração de carga pelo diesel se assemelha a geração do biodiesel dado que o poder calorífico e as propriedades físicas e químicas de ambos combustíveis são semelhantes.

O aumento da composição de álcool no biodiesel de babaçu leva à redução da carga gerada, esta redução pode ser associada à redução do poder calorífico, pois pelos valores da Tabela 13 há uma redução de 10 a 20% no poder calorífico dependendo da mistura utilizada, refletindo na potência do motor e reduzindo a carga gerada.

Tabela 12. Carga (W) gerada e seu desvio padrão

| Carga (W) | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 | T7 | T8 |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 1,5 | 1346,7 ±15,8 | 1342,2 ±17,9 | 1204,4 ±63,1 | 611,1 ±122,9 | 1333,3 ±14,1 | 1271,1 ±43,7 | 1186,7 ±26,5 | 833,3 ±45,8 |
| 3,0 | 2648,9 ±14,5 | 1593,3 ±107,0 | 1362,2 ±50,4 | 1282,2 ±56,1 | 2582,2 ±74,5 | 1586,7 ±174,9 | 2097,8 ±141,2 | 1335,6 ±68,4 |
| 4,5 | 3300,0 ±15,0 | 1921,1 ±50,6 | 1955,6 ±72,0 | 1888,9 ±79,4 | 2953,3 ±220,9 | 1797,8 ±162,0 | 1988,9 ±51,1 | 1791,1 ±50,1 |

3.3.2.3. Eficiência Energética

A eficiência energética foi calculada e os resultados são mostrados na Tabela 14, semelhante ao que foi discutido anteriormente a eficiência energética para as misturas possui uma tendência de reduzir com o aumento da composição de álcool.

Para a carga de 1,5 W a eficiência foi menor que 15%, como pode ser observado na Tabela 14 e quanto ao desempenho das misturas verifica-se que um aumento nos valores de EE diretamente proporcional ao aumento da carga resistiva. No trabalho desenvolvido por Silva et al., (2012) que avaliou a mistura de diesel/biodiesel no motor gerador ciclo diesel o desempenho do conjunto para cargas abaixo de 1,5 kW mostrou-se menor, devido a redução na eficiência do conjunto motor gerador para a faixa de potência. Segundo Acevedo e Mantilla (2001) a eficiência

tende a aumentar com o aumento da carga aplicada devido à redução na perda de calor e aumento na potência desenvolvida com o aumento da carga.

Tabela 14. Eficiência energética (%) dos combustíveis por carga resistiva (kW)

| Carga | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 | T7 | T8 |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1,5 | 10,90 | 14,54 | 13,40 | 6,43 | 10,96 | 12,83 | 12,63 | 8,40 |
| | ±0,44 | 0,58 | 0,54 | 0,26 | 0,44 | 0,51 | ,051 | 0,34 |
| 3,0 | 21,44 | 17,26 | 15,15 | 13,49 | 21,15 | 16,02 | 22,33 | 13,47 |
| | ±0,85 | ±0,69 | ±0,60 | ±0,54 | ±0,85 | ±0,64 | ±0,89 | 0,54 |
| 4,5 | 26,70 | 20,80 | 21,75 | 19,88 | 24,20 | 18,15 | 21,17 | 18,06 |
| | ±1,06 | ±0,83 | ±0,88 | ±0,80 | ±0,96 | ±0,72 | ±0,84 | ±0,72 |

As maiores eficiência obtidas com a carga efetiva de 4,5kW foi de 26,70% para o diesel, 24,50% para o biodiesel, e 21,75% e 21,17% para as misturas com 20% de etanol hidratado e absoluto, respectivamente. Os valores próximos dessas duas misturas indicam que mesma com uma maior quantidade de água presente no etanol hidratado, a eficiência é semelhante. Torres-Jimenez et al. (2010) realizaram um estudo baseado em concentração de etanol até 15% v/v, pois valores superiores a este apresentaria problemas de ignição no motor diesel, minimizando sua potência. Observa-se uma perda de potência e eficiência alta para a mistura de 30%.

De acordo com Barbosa et al. (2008) e eficiência do biodiesel é inferior em relação ao diesel. Para os valores obtidos com biodiesel de babaçu esta redução não é elevada e se encontra próximo ao erro obtido, como pode ser verificado na Tabela 14. Com o aumento do teor de etanol na composição do combustível a eficiência tende a reduzir, porém com as concentrações de 10 e de 20% de etanol a EE são próximas entre si e para a carga de 1,5 kW tem uma eficiência de 15 a 32% melhor que o biodiesel de babaçu puro. Para as cargas de 3,0 e 4,5 kW a eficiência da mistura foram menores que o biodiesel puro, segundo os dados da Tabela 14 a uma perda de eficiência de 10 a 28%, quando comparado com o biodiesel puro.

Segundo Ferreira et al. (2013) a redução da eficiência ocorreu devido ao baixo número de cetano do etanol (cerca de 6 para o etanol, 51 para o biodiesel e maior que 51 para o diesel). Outro fator que pode ter influenciado na baixa EE das misturas com etanol hidratado pode estar associado ao conteúdo de água, que deve ser analisada

e controlada, porque a concentração excessiva de água nas misturas tem várias consequências, tais como a separação de fases, a corrosão e o crescimento de microrganismos. Devido à natureza higroscópica do etanol, uma especial atenção deve ser dada para evitar a absorção de água a partir da umidade do ambiente, caso ocorra, pode deteriorar a estabilidade da mistura, provocar corrosão e crescimento de microrganismos (TORRES-JIMENEZ et al., 2010).

3.4 CONCLUSÕES

Com o uso de etanol absoluto as proporções analisadas (10, 20 e 30%) a viscosidade para todos encontram-se dentro do parâmetro estabelecido. Porém para o hidratado todas as proporções ficaram abaixo do valor desejado. Já para a densidade apenas a proporção com 10% para ambas misturas com etanol, absoluto e hidratado, e 20% para a com etanol hidratado obtiveram valores enquadrados no valor estabelecido.

Comparando-se os valores do PCS para todos os tratamentos com o consumo de cada um, conclui-se que o PCS não influenciou no consumo do diesel em relação ao biodiesel.

No consumo para as diferentes cargas analisada, a carga de 4,5 kW foi o que apresentou maior consumo com concentração de 10% etanol, os resultados com etanol hidratado e absoluto não possuem consumo significativamente diferentes.

Com base nos ensaios realizados, pode-se concluir que a variação da carga resistiva causou uma variação no comportamento do motor e do sistema motor gerado como um todo. A adição de etanol teve um aumento da eficiência em relação ao biodiesel puro para as soluções de 10 e 20% do álcool com carga de 1,5 kW, para as cargas de 3,0 e 4,5kW observou-se uma perda de eficiência entre 10 a 28%, quando comparado ao biodiesel puro. A solução com 30% de álcool foi a que obteve piores resultados em consumo e eficiência.

A maior eficiência obtida para as misturas foi resultante na carga efetiva de 4,5 kW para as misturas T3 (12% menos eficiente que o biodiesel) e T7 (10% menos eficiente que o biodiesel), com 20% de etanol hidratado e absoluto, respectivamente. Para a carga de 3,0 kW e 20% de etanol absoluto tivemos uma eficiência semelhante a carga de 4,5 kW com um aumento de 5% na eficiência energética em relação ao biodiesel puro.

3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, H.; MANTILLA, J. Performance and emissions of a heavy duty diesel engine fuelled with palm oil biodiesel and premium diesel. **Dyna** v. 78, n. 170, p. 152-158, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 – Retificada DOU 14.4.2011. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml> Acesso em: 10 maio 2015.

AN, H.; WANG, W.N.; LI, J. Effects of ethanol addition on biodiesel combustion: A modeling study. **Applied Energy**, v. 143, p. 176-188, 2015.

ARMAS, O.; GOMEZ, A.; MATA, C.; RAMOS, A. Particle size distributions from a city bus fuelled with ethanol-biodiesel-diesel fuel blends. **Fuel**, v. 111, p. 393-400, 2013.

AVULAPATI, M.M.; GANIPPA, L.C.; XIA, J.; MEGARITIS, A. Puffing and micro-explosion of diesel-biodiesel-ethanol blends. **Fuel**, v. 166, p. 59-66, 2016.

AYDIN, H.; İKILIÇ, C. Effect of ethanol blending with biodiesel on engine performance and exhaust emissions in a CI engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n.10, p. 1199-1204, 2010.

AZAD, A.K.; UDDIN, S.M.A.; MUSTARD, M.M.A. Oil, an alternative fuel: an experimental investigation of bio-diesel properties with and without Trans-esterification reaction. **Global Advanced Research Journal of Engineering, Technology and Innovation**, v. 1, n. 3, p. 75-84, 2012

BARBOSA, R.L.; SILVA, F.M.; SALVADOR, N.; VOLPATO, C.E.S. Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n. 5, p. 1588-1593, 2008.

CAVALCANTE, M.S.; CANCEIÇÃO, L.R.V.; BASTOS, R.R.C.; COSTA, A.C.G.; ROCHA FILHO, G.N.; ZAMIAN, J.R. Poder calorífico e aumento da cadeia de ésteres etílicos. In: 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Recife-PE, 2012.

DI, Y.; CHEUNG, C.S.; HUANG, Z. Experimental study on particulate emission of a diesel engine fuelled with blended ethanol-dodecanol-diesel. **Journal of Aerosol Science**, v. 40, p. 101-102, 2009.

FATTAH, I.R.; MASJUKI, H.; LIAQUAT, A.; RAMLI, R.; KALAM, M.; RIAZUDDIN, V. Impact of various biodiesel fuels obtained from edible and non-edible oils on engine exhaust gas and noise emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 552-567, 2013.

FERREIRA, V.P.; MARTINS, J.; TORRES, E.A.; PEPE, I.M.; SOUZA, J.M.S.R. Performance and emissions analysis of additional ethanol injection on a diesel engine

powered with A blend of diesel-biodiesel. *Energy for Sustainable Development*, v. 17, n.6, p. 649-657, 2013.

GEE, S.; McMEEKIN, A. Eco-innovation systems and problem sequences: the contrasting cases of US and Brazilian biofuels. In: *Industrial Innovation*, v. 18, n. 3, p. 301-315, 2011.

GOGOI, T.K.; BARUAK, D.C. A cycle simulation model for predicting the performance of a diesel engine fuelled by diesel and biodiesel blends. *Energy*, v. 35, n.3, p. 1317-1323, 2010.

HU, N.; TAN, J.; WANG, X.; ZHANG, X.; YU, P. Volatile organic compound emissions from an engine fueled with an ethanol-biodiesel-diesel blend. *Journal of the Energy Institute*, 2015.

IBGE. *Produção da extração vegetal e da silvicultura*, 2011.

IBGE. *Produção da extração vegetal e da silvicultura*, v. 25, 2010.

JOHNSON, F.X.; SILVEIRA, S. Pioneer countries in the transition to alternative transport fuels: Comparison of ethanol programmes and policies in Brazil, Malawi and Sweden. *Environmental Innovation and Societal Transitions*, v. 11, p. 1-24, 2014.

LABECKAS, G.; SLAVINSKAS, S.; MAZEIKA, M. The effect of ethanol–diesel–biodiesel blends on combustion, performance and emissions of a direct injection diesel engine. *Energy Convers Manage*, v. 79, p. 698-720, 2014.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p. 198–223, 2008.

LI, Y.; ZHANG, C.; YU, W.; WU, H. Effects of rapid burning characteristics on the vibration of a common-rail diesel engine fueled with diesel–methanol dual-fuel. *Fuel*, v. 170, p. 176-184, 2016.

LIAQUAT, A.M.; KALAM, M.A.; MASJUKI, H.H.; JAYED, M.H. Potential emissions reduction in road transport sector using biofuel in developing countries. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 3869-3877, 2010.

MENEZES, E.W. **Produção de trabalho, geração de contaminantes e tratamento pós-combustão em motores ciclo diesel**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande Sul, 2009.

MOFIJUR, M.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; ATABANI, A.E.; SHAHABUDDIN, MPALASH, S.M.; HAZRAT, M.A. Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 28, p. 441-455, 2013

MOFIJUR, M.; RASUL, M.G.; HYDE, J.; AZAD, A.K.; MAMAT, R.; BHUIYA, M.M.K. Role of biofuel and their binary (diesel–biodiesel) and ternary (ethanol–biodiesel–

diesel) blends on internal combustion engines emission reduction. **Review Article Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 265-278, 2016.

NA, H.; YANG, W.M.; LI, J. Effects of ethanol addition on biodiesel combustion: A modeling study. **Applied Energy**, v. 143, p. 176-188, 2015.

NG, J.H.; NG, H.K.; GAN, S. Engine-out characterisation using speed-load mapping and reduced test cycle for a light-duty diesel engine fuelled with biodiesel blends. **Fuel**, v. 90, n.8, p. 2700-2709, 2011.

NIETIEDT, G.H.; SCHLOSSER, J.F.; RIBAS, R.L.; FRANTZ, E.G.; RUSSINI, A. Desempenho de motor de injeção direta sob misturas de biodiesel metílico de soja. **Ciência Rural**, v. 41, n. 7, p. 1177-1182, 2011.

PAIVA, E.J.M.; SILVA, M.L.C.P.; BARBOZA, J.C.S.; OLIVEIRA, P.C.; CASTRO, H.F.; GIORDANI, D.S. Non-edible babassu oil as a new source for energy production—a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n.3, p. 833-838, 2013.

PARK, S.H.; CHA, J.; LEE, C.S. Impact of biodiesel in bioethanol blended diesel on the engine performance and emissions characteristics in compression ignition engine. **Applied Energy**, v. 99, p. 334-343, 2012.

QI, D.H.; CHEN, H.; GENG, L.M.; BIAN, Y.Z.H.; REN, X.C.H. Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled engine. **Applied Energy**, v. 87, p. 1679-1686, 2010.

RANDAZZO, M.L.; SODRÉ, J.R. Cold start and fuel consumption of a vehicle fuelled with blends of diesel oil-soybean biodiesel-ethanol. **Fuel**, v. 90, p. 3291-3294, 2011

SHAHABUDDIN, M.; LIAQUAT, A.; MASJUKI, H.; KALAM, M.; MOFIJUR, M. Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 623-632, 2013.

SHAHIR, S.A.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; IMRAN, A.; FATTAH, I.M.R.; SANJID, A. Feasibility of diesel-biodiesel-ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: An assessment of properties, material compatibility, safety and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 379-395, 2014.

SILITONGA, A.S.; MASJUKIA, H.H.; MAHLIAC, T.M.I.; ONGA, H.C.; CHONGA, W.T.; BOOSROHE, M.H. Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 346-360, 2013.

SILVA, M.J.; SOUZA, S.N.M.; SOUZA, A.A.; MARTINS, G.H.; SECCO, D. Motor gerador ciclo diesel sob cinco proporções de biodiesel com óleo diesel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 320-326, 2012.

SORANSO, A.M.; GABRIEL FILHO, A.; LOPES, A.; SOUZA, E.G.; DABDOUB, M.J.; FURLANI, C.E.A.; CAMARA, F.T. Desempenho dinâmico de um trator agrícola

utilizando biodiesel destilado de óleo residual. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 5, p. 553-559, 2008.

TEIXEIRA, M.A. Babassu-A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n.9, p. 857-864, 2008.

TORRES-JIMENEZ, E.; SVOLJS`AK-JERMAN, M.; GREGORC, A.; LISEC, I.; DORADO, M.P.; KEGL, B. Physical and chemical properties of ethanol – biodiesel blends for diesel engines. **Energy Fuels**, v. 24, n.3, p. 2002–2009, 2010.

TOSUN, E.; YILMAZ, A.C.; OZCANLI, M.; AYDIN, K. Determination of effects of various alcohol additions into peanut methyl ester on performance and emission characteristics of a compression ignition engine. **Fuel**, v. 126, p. 38-43, 2014.

TSE, H.; LEUNG, C.W.; CHEUNG, C.S. Investigation on the combustion characteristics and particulate emissions from a diesel engine fueled with diesel-biodiesel-ethanol blends. **Energy**, v. 83, p. 343-350, 2015.

VINHAL, J.O.; LIMA, C.F.; BARBOSA, L.C.A. Analytical pyrolysis of the kernel and oil of babassu palm (*Orbignya phalerata*). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 73-81, 2014.

VOLPATO, C.E.S. Desempenho de motor diesel quatro tempos alimentado com biodiesel de óleo de soja (B100). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. 4, p. 1125-1130, 2009.

YASIN, M.H.M.; YUSAF, T.; MAMAT, R.; YUSOP, A.F. Characterization of a diesel engine operating with a small proportion of methanol as a fuel additive in biodiesel blend. **Applied Energy**, v. 114, p. 865-873, 2014.

ZARSKA, M.; BARTOSZEK, K.; DZIDA, M. High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil. **Fuel**, v. 125, p. 144-151, 2014.

ANEXOS

Anexo 1

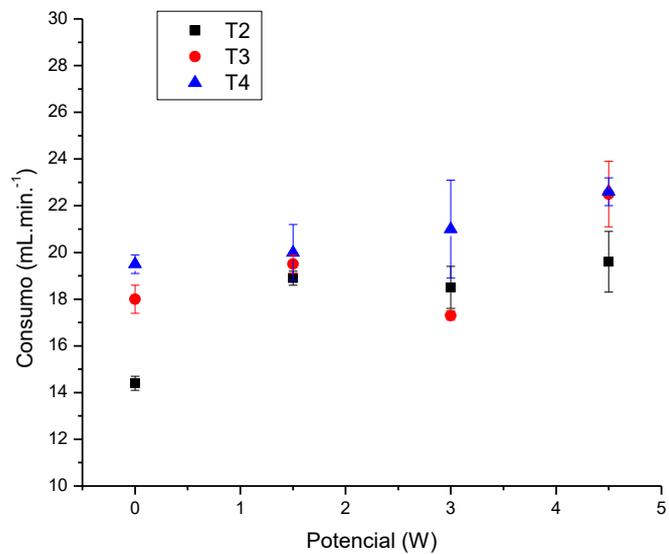


Figura 9. Consumo de misturas com etanol hidratado

Anexo 2

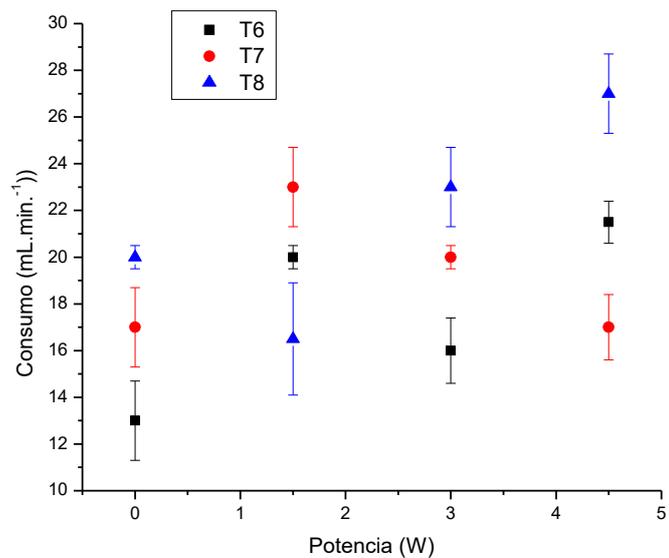


Figura 10. Consumo de misturas com etanol absoluto

Anexo 3

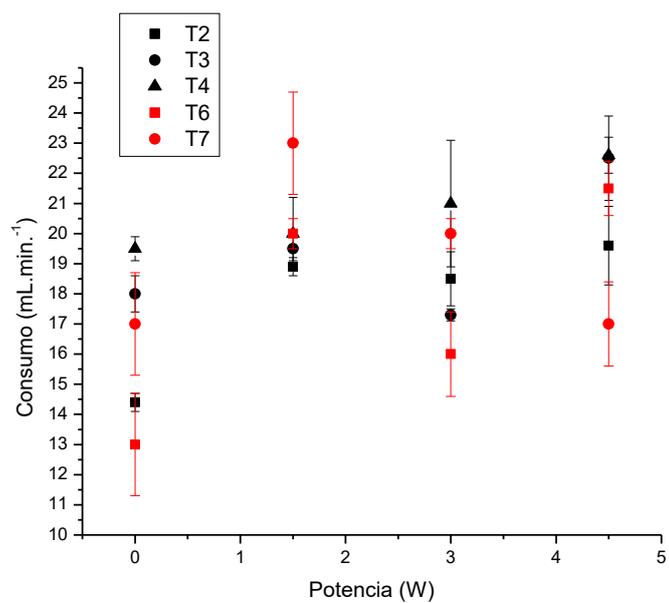


Figura 11. Consumo de misturas com etanol hidratado e absoluto