

ESTUDO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NO DIESEL S10 E S500 E SEUS EFEITOS NAS PROPRIEDADES DO COMBUSTÍVEL E NA ATOMIZAÇÃO

Roberta de Almeida Carvalho ¹, Roberta M. Teixeira ¹, Maria Letícia Murta Valle²

¹Ipiranga Produtos de Petróleo S.A., ²Universidade Federal do Rio de Janeiro

E-mails: rcarvalho@ipiranga.com.br; robertamt@ipiranga.com.br; murta@eq.ufrrj.br

RESUMO

A preocupação ambiental despertada no último século promoveu a necessidade da evolução dos motores diesel de modo a minimizar a emissão de gases de efeito estufa e particulado pelos veículos que utilizam este combustível. A chegada no mercado dos novos motores Euro V, impulsionou a demanda por diesel com baixo teor de enxofre, contendo no máximo 10% deste elemento.

As alterações nas propriedades do diesel ainda estão sendo estudadas de maneira a correlacionar o efeito que a adição do biodiesel poderia causar ao combustível, quando comparado ao diesel com maior teor de enxofre, o diesel S500. Também se faz necessário estudar o efeito da adição de biodiesel ao diesel, uma vez que o apelo ambiental deste biocombustível cresce a cada dia, indicando uma tendência ao aumento de sua utilização misturado ao diesel.

Neste trabalho foram comparadas as propriedades físico-químicas de blends de biodiesel misto soja/sebo, contendo antioxidante, com diesel S10 e S500 nas proporções volumétricas de 5%, 7%, 15% e 20%. Os parâmetros de atomização foram determinados para cada blend com a finalidade de analisar o efeito do teor de enxofre e do teor de biodiesel na qualidade da atomização do combustível. Os métodos empregados para avaliação das amostras foram: estabilidade oxidativa, viscosidade a 40°C, acidez, massa específica, teor de água e tensão interfacial.

Embora os parâmetros de atomização não tenham apresentado aumento significativo para as blends contendo até 20% v/v de biodiesel, os resultados obtidos indicam uma tendência de aumento, ressaltando a importância e a necessidade de testes comprobatórios em motores.

Palavras-chave: biodiesel, diesel, estabilidade oxidativa, atomização.

INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes de energia e o conceito de sustentabilidade cada vez mais presente e necessário nos dias de hoje, torna a utilização de biocombustíveis não apenas essencial como também, estratégica. A histórica dependência de combustíveis fósseis se tornou crítica em

diversos países, principalmente, naqueles nos quais a quantidade disponível deste tipo de combustível não supre a demanda interna, implicando numa dependência externa.

Por outro lado, nos países em que a disponibilidade do petróleo é suficiente para atender sua demanda e inclusive exportá-lo, a pressão por fontes “limpas” de energia, os impulsiona a desenvolver e procurar por alternativas mais sustentáveis para produção de combustíveis.

Dentre os principais biocombustíveis existentes, atualmente, o biodiesel se destaca por sua semelhança com o diesel e pelo seu apelo ambiental.

Características como lubricidade, biodegradabilidade e similaridade de propriedades em relação ao óleo diesel, tornaram o biodiesel um potencial substituto para este combustível de origem fóssil, possibilitando sua utilização em motores de combustão do ciclo diesel, como aqueles presentes em caminhões, aviões, automóveis, locomotivas entre outros.

Na busca por fontes mais “limpas” de energia, algumas medidas tais como a redução do teor de enxofre do diesel, o aumento do teor de biodiesel no diesel para sua aplicação como combustível e o maior rigor no controle de emissões com o lançamento de novas fases dos programas de controle de emissões, justificam a relevância do tema estudado para a atual realidade do setor energético brasileiro e mundial.

Características como viscosidade, massa específica e tensão superficial são fatores chaves para prever o comportamento do combustível durante o processo de atomização e consequentemente sua eficiência energética. Além disso, para blendas diesel/biodiesel empregadas como combustível, é importante estudar a estabilidade oxidativa de forma a postegar ao máximo sua deterioração e estabelecer limites de especificação para estas blendas e seus efeitos no motor e durante a combustão.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

1.1. Materiais

1.1.1 Biodiesel

O biodiesel utilizado para realização deste trabalho foi do tipo misto soja/sebo (89% soja + 11% sebo bovino), produzido via rota metílica de origem comercial. A amostra de biodiesel continha 50 ppm de antioxidante TBHQ, conforme informado pelo fornecedor. Na Tabela 1 são apresentados os resultados de algumas propriedades do biodiesel avaliado.

Tabela 1 - Características físico-químicas do biodiesel utilizado no trabalho.

Característica	Unidade	Método de Ensaio	Resultado	Limite ANP*
Aspecto a 25°C	-	Visual	LII ⁽¹⁾	LII
Massa específica a 20°C	Kg/m³	NBR 7148	878	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	NBR 10441	4,3	3,0 a 6,0
Teor de água	mg/Kg	EN ISO 12937	289	máx. 350
Contaminação total	mg/Kg	NBR 15995	15	máx. 24
Ponto de fulgor	°C	ASTM D93	158	mín. 100,0
Teor de éster	%	EN 14103	97,3	mín. 96,5
Resíduo de carbono	% massa	ASTM D4530	0,01	máx. 0,050
Cinzas sulfatadas	% massa	NBR 6294	<0,01	máx. 0,020
Enxofre total	mg/Kg	ASTM D5453	1,6	máx. 10
Sódio + Potássio	mg/Kg	NBR 15553	3,99	máx. 5
Cálcio + Magnésio	mg/Kg	NBR 15553	1,57	máx. 5
Fósforo	mg/Kg	NBR 15553	<0,01	máx. 10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	-	NBR 14359	1	máx. 1
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	NBR 14747	2	máx. 14

*Limites de acordo com a Resolução ANP N° 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012.

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura.

A amostra foi coletada em 2013 e, portanto, os valores especificados para cada ensaio são distintos da Resolução ANP atualmente vigente [1]. As análises de teor de água, índice de acidez, massa específica a 20°C, viscosidade a 40°C e estabilidade a oxidação a 110°C foram refeitas no Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade (CTAQ) da Ipiranga Produtos de Petróleo S.A., assim que a amostra foi recebida.

1.1.2 Diesel S10 e Diesel S500

As amostras de diesel A (isentas de biodiesel) foram coletadas na Base da Ipiranga Produtos de Petróleo, localizada no município de Duque de Caxias-RJ. As características físico-químicas destas amostras foram determinadas no CTAQ e são apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Características físico-químicas da amostra de diesel A S10.

Característica	Unidade	Método de Ensaio	Resultado	Limite ANP*
Aspecto a 25°C	-	ASTM D4176	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	Kg/m³	ASTM D4052	828,88	820 a 865
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	ASTM D445	3,005	2,0 a 5,0
Teor de água	mg/Kg	ASTM D6304	51,5	máx. 200
Índice de acidez	mg KOH/g	ASTM D974	0,02	-
Enxofre Total	mg/Kg	ASTM D5453	5,272	máx. 10
Estabilidade a oxidação	mg/100 mL	ASTM D5304	9,84	-

*Limites de acordo com a Resolução ANP N° 46, de 20.12.2012 – DOU 21.12.2012

Tabela 3- Características físico-químicas do diesel A S500.

Característica	Unidade	Método de Ensaio	Resultado	Limite ANP*
Aspecto a 25°C	-	ASTM D4176	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	Kg/m³	ASTM D4052	843,14	820 a 865
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	ASTM D445	3,194	2,0 a 5,0
Teor de água	mg/Kg	ASTM D6304	58,1	máx. 200
Índice de acidez	mg KOH/g	ASTM D974	0,07	-
Enxofre Total	mg/Kg	ASTM D5453	341,574	máx. 500
Estabilidade a oxidação	mg/100 mL	ASTM D5304	10,8	-

*Limites de acordo com a Resolução ANP N° 46, de 20.12.2012 – DOU 21.12.2012

Para a caracterização das amostras de diesel não foram realizados todos os ensaios que constam na especificação de diesel rodoviário segundo a Resolução ANP n° 50/2013[2], apenas aqueles apresentados nas Tabelas 2 e 3.

1.1.3 Blendas BX avaliadas

As blendas avaliadas neste estudo foram preparadas utilizando-se o biodiesel misturado ao diesel S10 e ao diesel S500 nas proporções volumétricas de 5%, 7%, 15% e 20%. As amostras foram identificadas como B5 S10 (5% v/v de biodiesel em diesel S10), B5 S500 (5% v/v de biodiesel em diesel S500) e assim sucessivamente. Todas as blendas foram preparadas em provetas calibradas de 1000 mL e logo em seguida analisadas. Apenas para o teste de estabilidade oxidativa as amostras

permaneceram armazenadas em geladeira, a 9°C por se tratar de um ensaio mais demorado. Foram realizadas as seguintes análises nas blends: ASTM D974 – Índice de acidez [3], ASTM D445 – Viscosidade a 40°C [4], ASTM D4052 – Massa específica a 20°C [5], EN 15751 – Estabilidade à oxidação a 110°C [6], ASTM D971 – Tensão Superficial [7] e ASTM D6304 – Determinação do teor de água por Karl Fischer [8].

1.2. Métodos

1.2.1. Estabilidade à oxidação de blends diesel/biodiesel

Este teste foi realizado segundo a norma EN 15751, que é uma modificação do ensaio EN14112, para avaliação de blends diesel/biodiesel contendo no mínimo 2% em volume de biodiesel. A limitação em 2% em volume de biodiesel para atendimento a este método de ensaio ocorre, pois, quantidades de biodiesel inferior a este percentual torna o método impreciso e ineficiente devido à maior vaporização da amostra, que acaba se degradando e evaporando antes que o período de indução possa ser determinado. Este método emprega o equipamento denominado Rancimat e utiliza o período de indução do biodiesel como variável de medida para determinação de sua estabilidade oxidativa. Período de indução é o tempo, medido em horas, que se passa desde o período inicial do processo de oxidação, relativamente lento, de determinada amostra até o momento em que os produtos de oxidação começam a aumentar rapidamente. Ácidos de cadeia curta, principalmente o ácido fórmico, são formados e ocasionam o aumento da condutividade da água e o período de indução é indicado pelo tempo decorrido até que ocorra um repentino aumento da condutividade da água. Na Figura 1 é representado o esquema de funcionamento do ensaio.

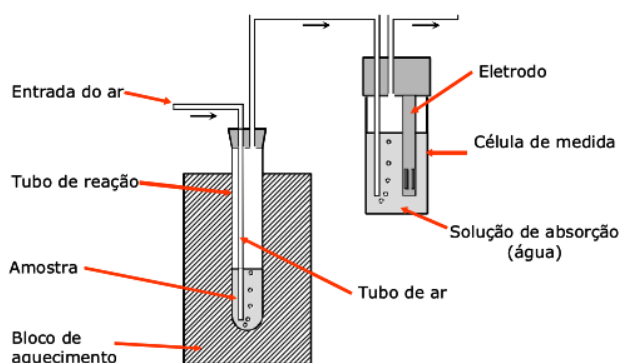


Figura 1 - Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat

Fonte: Metrohm Instruments

Para a realização deste teste, 7,5 gramas de amostra de BX são pesados em um tubo de vidro. Este tubo contendo a amostra é posicionado em uma cavidade do equipamento Rancimat, onde é aquecido até a temperatura de 110°C. Uma corrente de ar purificado com fluxo de 10 litros por hora é borbulhada através da amostra e os vapores desprendidos durante o processo de oxidação são transferidos através de um

capilar e recolhidos em um frasco contendo 60 mL de água destilada altamente purificada (condutividade abaixo de 3 μS). Neste frasco há um eletrodo que realiza a medição da condutividade da água durante o processo.

O eletrodo da célula de condutividade fica conectado a um computador, onde o final do período de indução é determinado pelo aumento repentino da condutividade da água presente no frasco. Este aumento repentino na condutividade da água ocorre devido à dissociação de ácidos orgânicos voláteis que são produzidos durante o processo de oxidação e em seguida absorvidos pela água, provocando o aumento súbito de sua condutividade. Simultaneamente à realização do ensaio, é gerado um gráfico do período de indução da amostra. Um exemplo de curva gerada pelo ensaio Rancimat é apresentado na Figura 2.

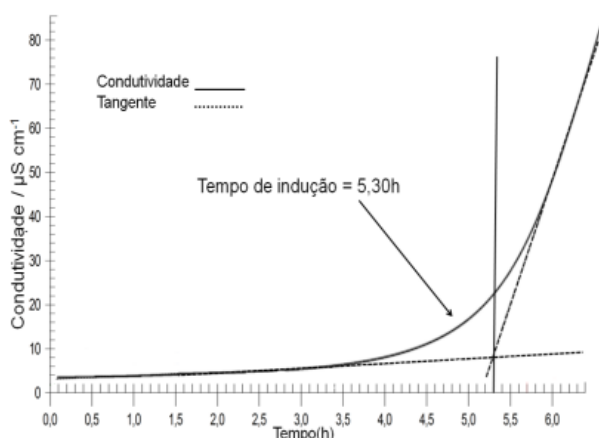


Figura 2 - Curva do período de indução de uma amostra de B100

Fonte: SANTOS *et al.*, 2011.

1.2.2. Índice de acidez

Para determinação do índice de acidez de blendas, a ANP recomenda a utilização da norma ASTM D974, que consiste numa titulação colorimétrica da amostra. O titulante utilizado neste método é a solução de hidróxido de potássio 0,1 mol.L⁻¹ e o solvente empregado contém álcool isopropílico e tolueno, além de água e indicador para-naftolbenzoína.

1.2.3. Viscosidade cinemática a 40°C

O ensaio de viscosidade consta na especificação da ANP para o biodiesel e segue a norma ASTM D445, para determinação da viscosidade à 40 °C. De acordo com a Resolução ANP 45/2014, o limite aceitável para esta propriedade do biodiesel situa-se na faixa de 3,0 a 6,0 mm²/s.

1.2.4. Massa específica a 20°C

Para determinação da massa específica das amostras analisadas a 20°C, foi empregada a norma ASTM D4052. O densímetro digital, modelo Geração M, do fabricante Anton Paar, utilizado para execução deste ensaio.

1.2.5. Teor de água

A norma ASTM D6304 é empregada para determinação do teor de água em biodiesel, conforme estabelecido pela ANP. Este ensaio consiste na titulação coulométrica da amostra, fornecendo o resultado em mg /Kg de água. O equipamento utilizado para este ensaio foi o modelo KF 756 acoplado a forno modelo 783 da Metrohm. O detalhe do frasco de titulação é apresentado na Figura 3.

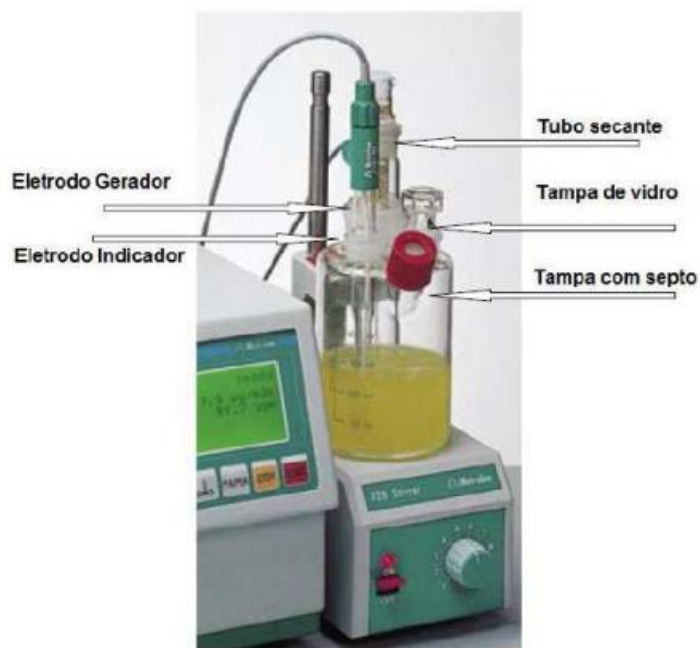


Figura 3 - Detalhe do frasco de titulação coulométrica Karl Fischer

Fonte: Metrohm Instruments.

Na titulação coulométrica, a água proveniente da amostra é dissolvida no reagente Karl Fischer dentro do frasco de titulação. Este reagente contém dióxido de enxofre, iodeto, um álcool de cadeia pequena, e uma base orgânica. O eletrodo gerador, promove a eletrólise do reagente e desta forma o iodeto presente no reagente é oxidado, formando iodo que reage com a água na proporção estequiométrica 1:1. Ou seja, para cada 1 mol de iodo gerado, 1 mol de água é consumido.

Para este ensaio, as amostras foram diretamente pesadas em vials utilizando-se balança analítica. Em seguida, os vials contendo as amostras foram lacrados e posicionados no forno. Uma agulha de dupla cavidade foi utilizada para perfurar o septo dos vials e através dela, um fluxo de 60 mL/s de nitrogênio seco, utilizado como gás de arraste, passou pelas amostras transportando a água presente, para o frasco de titulação onde a reação de Karl Fischer ocorre. Neste ensaio, quando toda a água presente no meio reacional é consumida, o excesso de iodo provoca um súbito aumento da corrente elétrica no meio que é percebido pelo eletrodo indicador, indicando então o final da titulação.

Tanto o tempo quanto o fluxo de corrente requeridos para atingir o ponto final da titulação são medidos pelo equipamento. O produto corrente versus tempo é

diretamente proporcional à quantidade de iodo gerado e, assim, a quantidade de água é determinada. É importante ressaltar que a utilização do forno neste ensaio, reduz a possibilidade de ocorrerem reações paralelas durante a titulação, já que, neste caso, a amostra não entra em contato diretamente com o reagente de titulação.

1.2.6. Tensão superficial

Para determinação da tensão superficial das blendas BX foi utilizado o tensiômetro do fabricante KSV Instruments, modelo Sigma 702. As análises foram realizadas em triplicata, segundo a metodologia ASTM D971.

1.2.7. Equações utilizadas nos cálculos dos parâmetros da atomização

Para estudar melhor os efeitos causados pela adição do biodiesel ao diesel durante o processo de atomização, foram realizados alguns cálculos para tentar avaliar o comportamento das diferentes blendas BX preparadas durante este trabalho e seus efeitos no processo de atomização do combustível em um injetor diesel do tipo *common rail*.

- Diâmetro médio de Sauter (SMD)

Existem muitas correlações para determinação do SMD, porém neste trabalho será utilizada a Equação de Elkholtz [9], apresentada na Equação 1, por ser a mais recomendada pelos profissionais do setor automotivo [10].

$$SMD = 6156 \nu^{0,385} * \sigma^{0,737} * \rho_L^{0,737} * \rho_a^{0,06} * \Delta P^{-0,54} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

SMD = diâmetro médio de Sauter (SMD) [m]

ν = viscosidade cinemática do combustível [m²/s]

σ = tensão superficial do combustível [N/m]

ρ_L = massa específica do combustível [kg/m³]

ρ_a = massa específica do ar no interior da câmara de combustão [kg/m³]

ΔP = perda de carga através do furo do injetor [bar]

Esta equação possui a facilidade de não ter sua aplicação restrita, podendo ser utilizada em qualquer condição operacional.

- Alcance

A correlação mais relevante para determinação do alcance segundo a literatura é a correlação de Dent, representada na Equação 2 e que será utilizada para os cálculos na condição de plena carga do motor. A Equação 3 é a Equação de Sitikei [11] e será utilizada para as condições de baixa e moderada carga.

$$S = 3,01 \left[\left(\frac{\Delta P_L}{\rho_a} \right)^{0,5} d_0 t \right]^{0,5} \left(\frac{295}{T_A} \right)^{0,25} \quad (\text{Equação 2})$$

$$S = 0,2d_0 * \left(\frac{U_L t}{d_0}\right)^{0,48} \left(\frac{U_L d_0}{\nu_L}\right)^{0,3} \left(\frac{\rho_L}{\rho_a}\right)^{0,35} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

S = alcance [m]

d0 = diâmetro do orifício do injetor[m]

UL= velocidade do jato de combustível dentro da câmara de combustão [m/s]

νL= viscosidade cinemática do combustível [m²/s]

t = tempo decorrido a partir do início da injeção de combustível [s]

ρL = massa específica do combustível [kg/m³]

ρa = massa específica do ar no interior da câmara de combustão [kg/m³]

ΔPL= perda de carga através do furo do injetor [bar]

TA = temperatura do ar no interior da câmara de combustão [K]

- Ângulo de cone

Atualmente, as correlações mais utilizadas para o cálculo do ângulo de cone são as de Abramovitch e Hiroyasu & Arai [12]. Ambas correlações podem ser utilizadas em qualquer condição operacional (baixa, moderada ou plena carga), entretanto para utilização da correlação de Hiroyasu & Arai é necessário ter informações acerca do comprimento e diâmetro do injetor. Portanto, neste trabalho foi utilizada a equação de Abramovitch (Equação 4) para o cálculo do ângulo de cone das amostras avaliadas.

$$\tan \theta = 0,13 \left(1 + \frac{\rho_a}{\rho_L}\right) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

θ = ângulo de cone, em graus.

ρL = massa específica do combustível [kg/m³]

ρa = massa específica do ar [kg/m³]

- Comprimento e tempo de ruptura

A Equação proposta por Hiroyasu & Arai (Equação 5) foi utilizada no presente trabalho para o cálculo do tempo de ruptura das amostras analisadas.

$$t_b = 28,65 \rho_L d_0 (\rho_a \Delta P_L)^{-0,5} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

tb= tempo de ruptura [s]

ρL= massa específica do combustível [kg/m³]

ρa= massa específica do ar no interior da câmara de combustão [kg/m³]

d0 = diâmetro do furo do injetor [m]

ΔPL= perda de carga através do furo [bar]

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Teor de água por Karl Fischer

Apesar da pequena diferença de teor de água para as duas amostras de diesel, com base nos resultados apresentados no Gráfico 1, percebe-se que as blendas com diesel S500 apresentam maiores valores de teor de água para todas as proporções de mistura, quando comparadas às blendas preparadas com diesel S10. Estes resultados confirmam que a capacidade de absorção de água em misturas diesel/biodiesel aumenta com o aumento do teor de biodiesel, como já era esperado.

A menor sensibilidade das blendas com diesel S10 à presença de água pode ser explicada pelo fato deste combustível passar por um processo severo de hidro- tratamento, que além de reduzir o teor de enxofre também remove compostos polares. Por conta desta característica, o diesel S10 tem menor capacidade de incorporar água quando comparado com diesel S500. Em trabalho realizado por Teixeira e Cortás [13] foi demonstrada a maior afinidade do diesel S500 pela água e a maior facilidade do diesel S10 em separar-se desta.

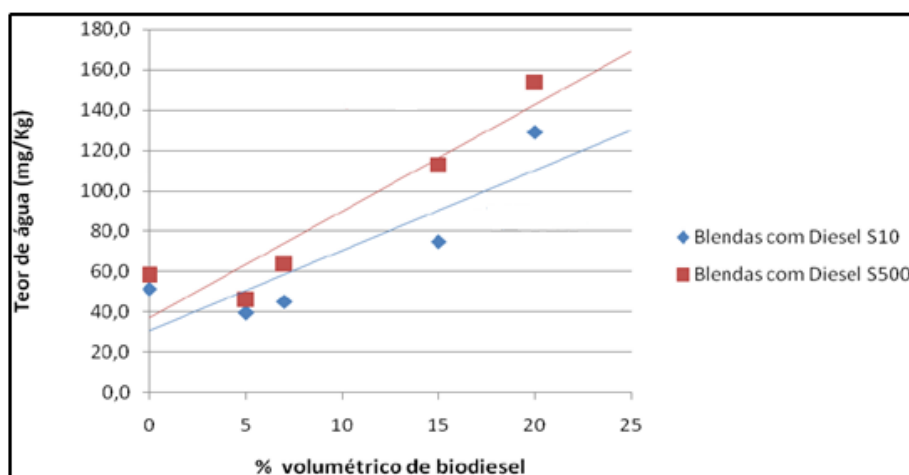


Gráfico 1- Teor de água das blendas diesel/biodiesel.

2.2. Estabilidade Oxidativa

Os resultados da análise de estabilidade oxidativa das blendas são apresentados no Gráfico 2.

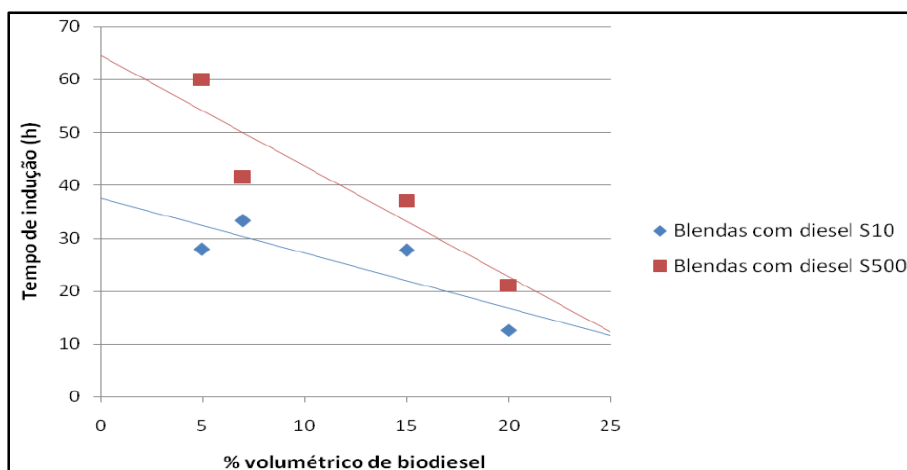


Gráfico 2 - Resultados da estabilidade oxidativa a 110°C das blendas diesel/biodiesel.

Levando-se em conta os resultados apresentados no Gráfico 2, as blendas com diesel S500 apresentam maior estabilidade oxidativa a 110 °C do que as blendas preparadas com diesel S10. Entretanto, deve-se ter cautela ao analisar estes resultados, pois algumas características do diesel podem mascarar o resultado final desta análise. Quando há uma quantidade muito grande de diesel na blenda analisada, os resultados podem não ser confiáveis, uma vez que o diesel por ser mais volátil que o biodiesel, acaba sendo perdido durante o ensaio[14].

Para a produção do diesel S10, o combustível diesel original passa pelo processo de hidrotratamento, para redução do teor de enxofre. Neste processo, acarga (neste caso o diesel com alto teor de enxofre) reage com hidrogênio a altatemperatura. Em seguida, esta mistura é introduzida no reator catalítico onde ascondições reacionais são ajustadas de maneira a evitar o hidro-craqueamento. Aofinal do processo, não ocorre apenas a redução do teor de enxofre do combustível,mas também, a maior saturação da cadeia carbônica, a remoção de compostospolares e também a remoção de componentes amínicos e fenólicos.

A remoção de compostos fenólicos e amínicos (que podem atuar comoantioxidantes) podem contribuir para redução da estabilidade oxidativa docombustível. A menor quantidade de componentes polares no diesel S10, devido aoprocesso de hidro-tratamento, quando comparado ao diesel S500 também poderiaexplicar a diferença de resultados de estabilidade oxidativa entre as blendas umavez que a leitura de condutividade da água é afetada pela presença de compostospolares/ácidos. Pode-se perceber que os gráficos das blendas preparadas comdiesel S10 apresentam curvas mais suaves que os gráficos das blendas preparadascom diesel S500, conforme apresentado nas Figuras 7 a 10. No caso da blenda B5com diesel S500 observa-se que há vaporização dos compostos voláteis do diesel,prejudicando o resultado da análise. Este comportamento não é observado nasblendas com o diesel S10. Quando o teor de biodiesel é aumentado, estavaporização é menos significativa.

Durante o teste Rancimat, pode ocorrer a formação de indolifenalenos que emseguida podem reagir com os compostos ácidos gerados pela degradação dobiodiesel e com isso retardar a transferência dos ácidos para o frasco de água, onde a condutividade será medida. Este efeito pode explicar porque os resultados de estabilidade oxidativa para as blendas com diesel S500 apresentam maior tempo de indução, uma vez que a maior quantidade de espécies reativas no diesel S500 reagem durante mais tempo no tubo de ensaio.

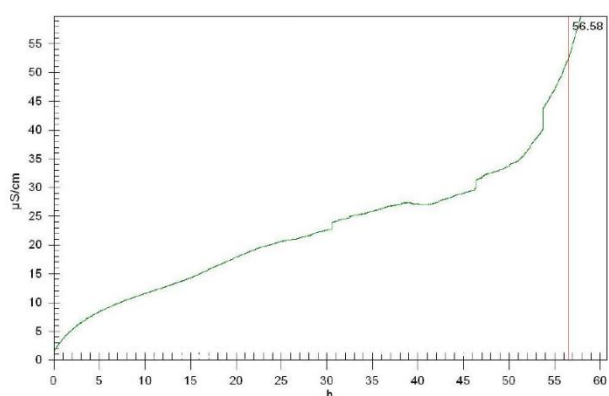


Figura 7 - Período de indução para a blenda B5 com diesel S500.

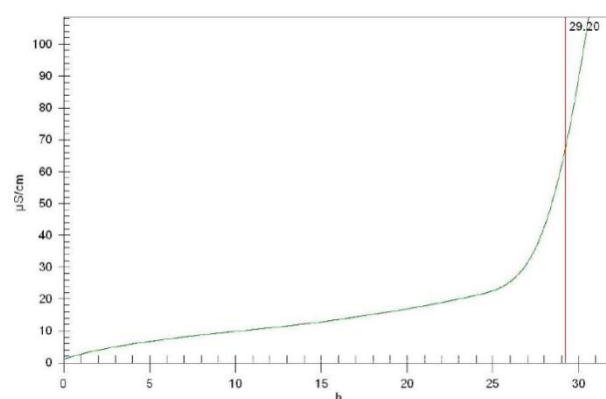


Figura 8 - Período de indução para a blenda B5 com diesel S10.

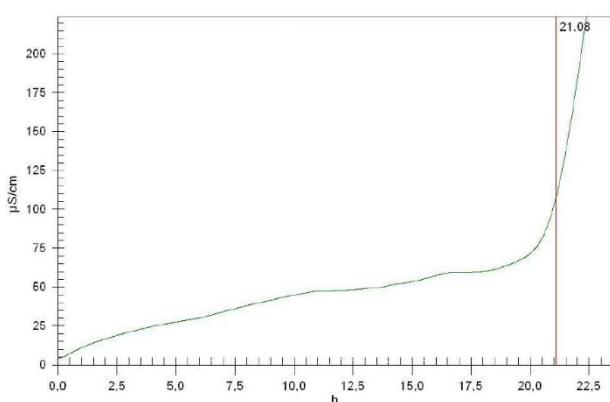


Figura 9 - Período de indução para a blenda B20 com diesel S500.

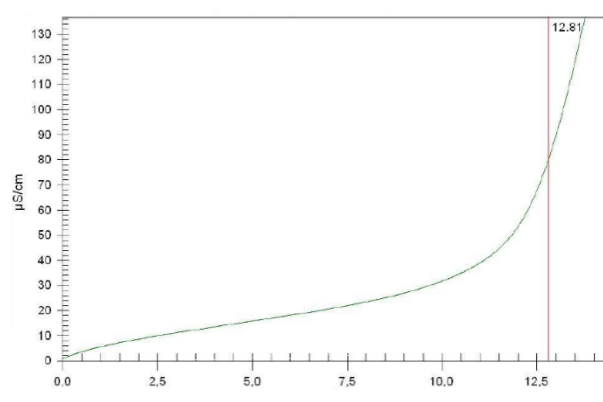


Figura 10 - Período de indução para a blenda B20 com diesel S10

2.3. Índice de acidez

Os resultados obtidos para a acidez das blendas, segundo a ASTM D974, são apresentados na Tabela 4, juntamente com os valores de repetibilidade.

Tabela 4- Resultados da análise de acidez (ASTM D974) das blendas diesel/biodiesel.

Teor de biodiesel (%)	Índice de acidez (mg KOH/g)	
	diesel S10	diesel S500
0	0,02 ± 0,03	0,07 ± 0,03
5	0,06 ± 0,03	0,10 ± 0,03
7	0,09 ± 0,05	0,09 ± 0,03
15	0,13 ± 0,05	0,13 ± 0,05
20	0,12 ± 0,05	0,14 ± 0,05
100	0,51 ± 0,08	

Para todas as proporções das blendas analisadas, as amostras preparadas com diesel S500 e S10 apresentaram o mesmo resultado, levando-se em consideração a repetibilidade determinada para esta análise.

Levando-se em conta os resultados de acidez obtidos para o biodiesel e para o S10 e o S500 puros, foi construída a Tabela 5, em que são apresentados os valores de acidez teóricos calculados para cada blenda comparativamente com os resultados obtidos experimentalmente.

Tabela 5- Valores teóricos versus valores medidos para a acidez das blendas

Teor de biodiesel (%)	Índice de acidez (mg KOH/g)			
	diesel S10		diesel S500	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
0	0,02	-	0,07	-
5	0,06	0,04	0,10	0,09
7	0,09	0,05	0,09	0,10
15	0,13	0,09	0,13	0,14
20	0,12	0,12	0,14	0,16
100	0,51 ± 0,08			

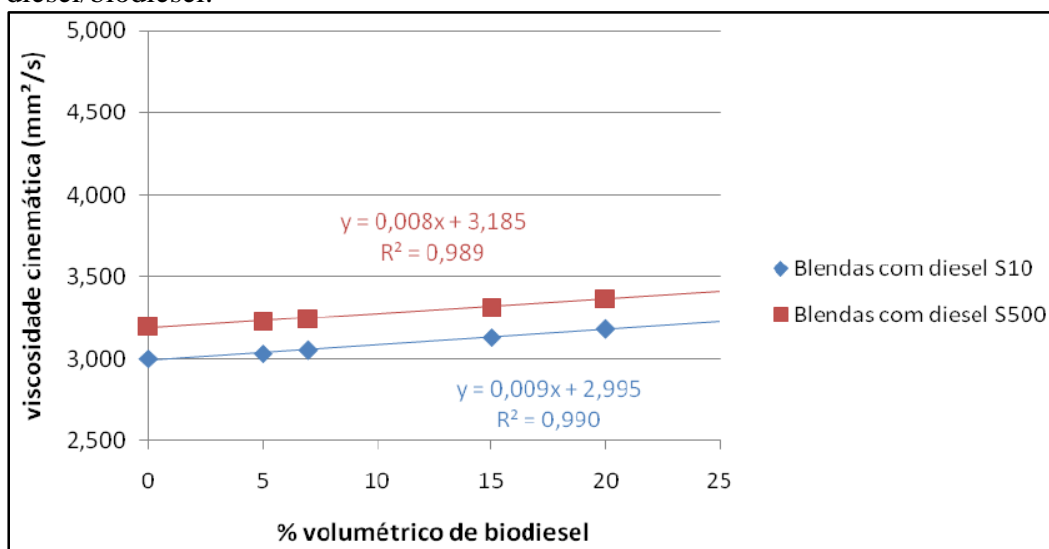
Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 5, percebe-se que os valores medidos são compatíveis com os valores teóricos calculados para as blendas, portanto, a técnica mostra-se adequada para determinação da acidez das blendas analisadas.

Não existe limite de acidez para utilização do diesel rodoviário atualmente. Porém, considerando o limite de 0,50 mgKOH/g para o biodiesel, pode-se concluir que os valores de acidez determinados para as blendas não implicariam na redução da qualidade do combustível não acarretando, portanto, problemas em sua utilização.

2.4. Viscosidade a 40°C

Os resultados de viscosidade cinemática obtidos para as blendas são apresentados no Gráfico 3. As blendas preparadas com diesel S500 apresentaram maior viscosidade do que as blendas preparadas com diesel S10 para todas as proporções de mistura analisadas.

Gráfico 3- Resultados da viscosidade cinemática a 40 °C para as blendas diesel/biodiesel.

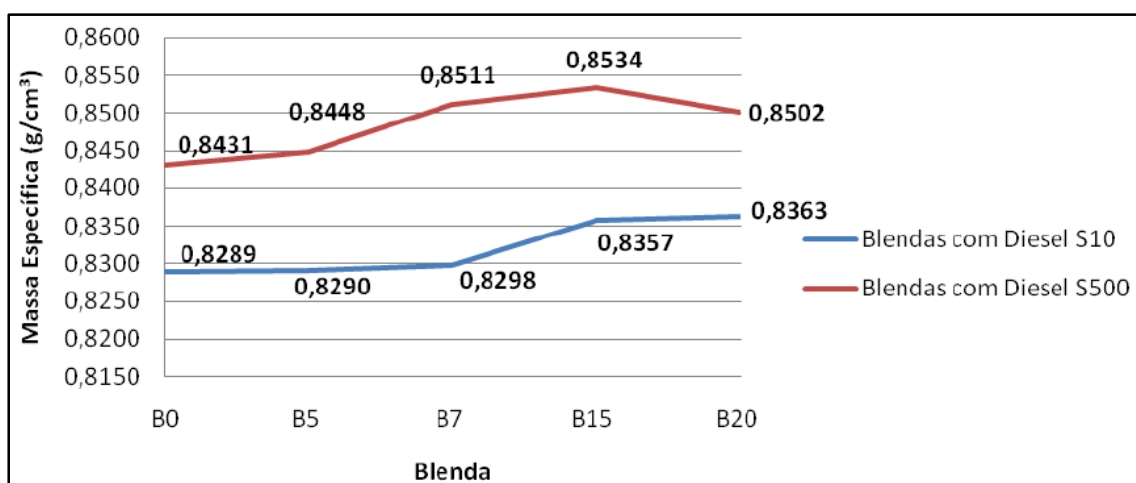


Os resultados obtidos para o ensaio de viscosidade cinemática a 40°C das blendas diesel/biodiesel, tanto as blendas preparadas com diesel S10 quanto as blendas preparadas com diesel S500 comprovam que quanto maior o teor de biodiesel, maior a viscosidade do combustível final.

2.5. Massa específica a 20°C

Os resultados de massa específica a 20 °C obtidos para as blendas preparadas são apresentados no Gráfico 4.

Gráfico 4 - Resultados de massa específica a 20 °C para as blendas diesel/biodiesel.



Os resultados de massa específica para todas as proporções de mistura preparadas com diesel S10 apresentaram valores inferiores aos das misturas preparadas com diesel S500. Isto pode ser explicado pelo fato do processo de hidro-tratamento para produção do diesel

de menor teor de enxofre, promover a maior saturação do diesel e redução de compostos polares, resultando em um combustível com menor massa específica quando comparado ao diesel S500. Para o ensaio de massa específica, a repetibilidade é de $\pm 0,00011$ e, portanto, o resultado de massa específica da blenda B20 com S500 está dentro da repetibilidade do método.

2.6. Tensão superficial

Os resultados de tensão superficial obtidos para as blends preparadas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de Tensão Superficial para as blends diesel/biodiesel.

Tensão superficial (mN/cm)		
Teor de biodiesel (% mássico)	diesel S10	diesel S500
0	26,68	26,92
5	26,59	26,91
7	26,69	26,87
15	26,77	26,71
20	26,66	27,13
100	29,67	29,67

Os resultados para o ensaio de tensão superficial apresentados na Tabela 6 mostram que, considerando a repetibilidade do método de análise, todas as blends apresentaram o mesmo valor de tensão superficial. O biodiesel, entretanto, apresenta valor de tensão superficial 10% e 9% superior ao diesel S10 e ao diesel S500, respectivamente.

2.7. Parâmetros da atomização

2.7.1. Diâmetro Médio de Sauter (SMD)

Para os cálculos dos parâmetros utilizados neste trabalho para avaliação da qualidade da atomização das blends estudadas foram utilizadas as condições operacionais de um motor diesel *common-rail* reportados por HIGGINS *et al.* [15] apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições operacionais dos motores diesel de injeção direta

Condição operacional do motor diesel	Temperatura [K]	Massa específica do ar no interior da câmara de combustão [Kg/m³]
Baixa carga	700	3,6
Carga moderada	1000	14,8
Plena carga	1300	59

Fonte: HIGGINS *et al.*, 1999 [15].

Para os cálculos das características do spray, foram utilizados os dados reportados por ALLOCA *et al.* [16], relacionados a seguir:

- Velocidade de injeção do combustível = 200 m/s
- Tempo de injeção = 0,2 ms
- Pressão de injeção = 900 bar
- diâmetro do furo do injetor = 0,145 mm

A perda de carga através do furo do injetor reportada por ALLOCA foi de 870 bare corresponde a diferença entre a pressão de injeção, de 900 bar, e a pressão no interior da câmara de combustão, de 30 bar. Esta pressão de 30 bar é representativa da pressão encontrada no interior da câmara de combustão no momento da injeção [15]. Os resultados obtidos para as blendas são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Valores do diâmetro médio de Sauter (SMD)

	Blenda	Baixa carga[μm]	Carga moderada[μm]	Plena carga[μm]
Diesel S10	B0	12,60	13,71	14,90
	B5	12,62	13,73	14,92
	B7	12,69	13,81	15,01
	B15	12,91	14,05	15,27
	B20	12,96	14,1	15,32
Diesel S500	B0	13,15	14,31	15,55
	B5	13,21	14,38	15,63
	B7	13,29	14,47	15,72
	B15	13,38	14,57	15,83
	B20	13,58	14,78	16,06
Biodiesel		16,48	17,94	19,49

Observando os resultados apresentados na Tabela 8, verifica-se o aumento do SMD à medida que o teor de biodiesel aumenta, em todas as condições operacionais. Esta tendência pode ser explicada pelos maiores valores de viscosidade e massa específica do biodiesel em relação ao diesel S10 e S500.

O SMD calculado para o diesel S500 é 4,18 % maior que o calculado para o diesel S10. O diesel utilizado como combustível nas rodovias brasileiras recebe, atualmente, a adição de um percentual em volume de 7% de biodiesel. De acordo com os dados obtidos experimentalmente para as blendas B7, observa-se um aumento de 0,71% do SMD para as blendas com diesel S10 (em relação do diesel S10 puro) e 5,48% para as blendas com diesel S500 (em relação do diesel S500 puro). Isto demonstra que a utilização do diesel S10 representa menor impacto na qualidade da atomização quando comparada ao diesel S500, uma vez, que quanto maior o diâmetro das gotículas de combustível, menos eficiente é a atomização. Isto pode refletir em aumento da emissão de material particulado e hidrocarbonetos não queimados, bem como um aumento de consumo de combustível.

A utilização de biodiesel puro impacta, significativamente, no SMD, para as condições operacionais estudadas. Os valores calculados para SMD a baixa carga, carga moderada e plena carga, foram 30,79%, 30,85% e 30,81% respectivamente

superiores aos obtidos para o diesel S10 puro e 25,32%, 25,37% e 25,34% superiores para o diesel S500 puro.

Levando-se em consideração este parâmetro apenas, pode-se confirmar que a qualidade da atomização é reduzida conforme se aumenta o teor de biodiesel no diesel, embora esta diferença não seja muito significativa.

Para melhorar a qualidade da atomização e, conseqüentemente, do processo de combustão de maneira geral, os novos sistemas de injeção *common-rail* trabalham com pressões de injeção cada vez mais elevadas[17].

2.7.2. Alcance

Na Tabela 9 são apresentados os valores obtidos para o alcance nas condições de baixa carga e carga moderada. Para a condição de plena carga, o alcance apresentou valor constante e igual a 0,693 mm, pois a correlação de Dent é função apenas do sistema de combustão utilizado e não das propriedades do combustível utilizado.

Tabela 9 - Valores de alcance calculados para as diferentes condições operacionais

	Blenda	Baixa carga $\times 10^{-3}[\text{m}]$	Carga moderada $\times 10^{-3}[\text{m}]$
Diesel S10	B0	45,296	27,617
	B5	45,168	27,539
	B7	45,103	27,499
	B15	44,866	27,354
	B20	44,668	27,234
Diesel S500	B0	44,737	27,276
	B5	44,643	27,219
	B7	44,696	27,251
	B15	44,425	27,085
	B20	44,156	26,922
Biodiesel		41,314	25,189

Comparando-se os resultados obtidos para todas as condições operacionais, nota-se uma tendência à diminuição do alcance conforme o regime se desenvolve. Isto ocorre, pois, a massa de ar no interior da câmara de combustão aumenta propiciando, assim, maior resistência ao escoamento do combustível. Avaliando-se o efeito da adição do biodiesel ao diesel S10 e ao S500, percebe-se, em ambos os casos, uma ligeira redução do alcance à medida que o teor de biodiesel aumenta. As misturas contendo 7% em volume de biodiesel no diesel S10 e S500 apresentaram redução de 64% quando passaram do regime a baixa carga para carga moderada.

A redução do alcance tanto a baixa carga quanto a carga moderada para a blenda B7 do diesel S10 em relação à blenda B7 com diesel S500 foi de 0,91%. Ou seja, comparando-se as blendas com mesmo teor de biodiesel, porém, com tipo de diesel diferente, não foram observadas diferenças significativas. Neste caso, o teor de biodiesel é que teve maior efeito sobre o alcance do combustível na câmara de combustão. Para efeitos da qualidade da atomização, quanto maior o alcance do combustível maior é a possibilidade de o combustível atingir as paredes mais frias

do motor, ocasionando, assim, uma redução da eficiência da combustão e consequentemente do desempenho do motor. Deste ponto de vista, pode-se inferir que o aumento do teor de biodiesel poderia proporcionar maior eficiência da queima do combustível.

É importante ressaltar que durante o projeto do motor, o alcance é otimizado e uma alteração deste parâmetro poderá ocasionar perda de desempenho do motor a baixa carga e carga moderada, mas não a plena carga já que neste caso, o alcance independe do combustível utilizado.

2.7.3. Ângulo de cone

Para as condições de baixa carga, carga moderada e plena carga os valores calculados para o ângulo de cone foram $7,4^\circ$, $7,5^\circ$ e $7,9^\circ$, respectivamente. Os valores calculados para o ângulo de cone foram os mesmos para todas as blendas e também para o biodiesel, diferindo apenas de uma condição operacional para outra.

2.7.4. Tempo de ruptura

Os resultados obtidos para o tempo de ruptura das blendas estudadas são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Valores calculados para o tempo de ruptura

	Blenda	baixa carga $\times 10^{-3}$ [s]	carga moderada $\times 10^{-3}$ [s]	plena carga $\times 10^{-3}$ [s]
Diesel S10	B0	61,53	30,34	15,20
	B5	61,54	30,35	15,20
	B7	61,60	30,38	15,22
	B15	62,03	30,60	15,32
	B20	62,08	30,62	15,34
Diesel S500	B0	62,59	30,87	15,46
	B5	62,71	30,93	15,49
	B7	63,18	31,16	15,61
	B15	63,35	31,24	15,65
	B20	63,11	31,13	15,59
Biodiesel		65,40	32,25	16,15

Os valores obtidos mostram uma tendência do aumento do tempo de ruptura conforme o teor de biodiesel aumenta. Mesmo assim, os aumentos não são muito significativos com relação às amostras de diesel puro, tanto para o S10 quanto para o S500. O tempo de ruptura diminui de uma maneira geral ao passar do regime de baixa carga para os regimes de carga moderada e plena carga.

Em condição de baixa carga, o diesel S500 apresenta tempo de ruptura 1,69 % maior que o diesel S10. Já para as condições de carga moderada e plena carga este valor é 1,72% e 1,68 % maior, respectivamente.

Para a condição de baixa carga, o aumento do tempo de ruptura do diesel S10 em relação a sua respectiva blenda B20 é de apenas 0,89% e para as condições de carga moderada e plena carga é de 0,92%.

Já para o diesel S500 o tempo de ruptura a baixa carga aumenta 1,21% na blenda B15 e para as condições de carga moderada e plena carga o aumento é de 1,20% e 1,23%, respectivamente, com relação ao diesel puro. Baseando-se nestes resultados, pode-se considerar que o tempo de ruptura não é significativamente afetado pela presença de biodiesel, pelo menos para blends contendo até 20% em volume de biodiesel.

CONCLUSÃO

A estabilidade oxidativa decresce com o aumento do teor de biodiesel. As blends com diesel S500 apresentaram uma maior estabilidade quando comparadas às blends com diesel S10. Entretanto, o método EN 15751, específico para blends, não se mostrou eficiente para as misturas com teor de 5% de biodiesel para o S10 e o S500.

A acidez do diesel S10 é ligeiramente inferior à do diesel S500 e, até 20% de biodiesel, não foi observado nenhum aumento significativo no valor da acidez. Por outro lado, a acidez do biodiesel (0,50 mgKOH/g) é muito superior à do S10 (0,02 mgKOH/g) e a do S500 (0,07 mgKOH/g). Embora a tensão superficial do biodiesel (29,67 mN/cm) seja superior à do diesel (S10= 26,68 mN/cm e S500=26,92 mN/cm) não há um aumento significativo nos valores observados para as blends contendo até 20% em volume de biodiesel.

Os resultados das análises físico-químicas das blends analisadas, obtidos em laboratório, foram utilizados para simular a qualidade da atomização por meio de equações e correlações disponíveis na literatura. Embora os resultados observados não apresentem aumento significativo dos parâmetros de atomização para as blends contendo até 20% v/v de biodiesel, este indicam uma tendência de aumento. Neste caso, é importante ressaltar a necessidade da realização de testes comprobatórios em motor.

3. REFERÊNCIAS

- [1] RESOLUÇÃO ANP nº 45 de 25/08/2014. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 16/10/2014.
- [2] RESOLUÇÃO ANP nº 50 de 23/12/2013. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 16/10/2014.
- [3] ASTM D974 - Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration.
- [4] ASTM D445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
- [5] ASTM D4052 - Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.
- [6] EN 15751, Automotive Fuels, Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Fuel and blends with Diesel Fuel – Determination of Oxidation Stability by Accelerated Oxidation Method.

- [7] ASTM D971- Standard Test Method for Interfacial Tension of Oils Against Water by the Ring Method.
- [8] ASTM D6304 - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating oils, and additives by Coulometric Karl Fischer Titration.
- [9] ELKOBT, M.M. Fuel atomization for spray modeling. **Progress in Energy Combustion Science**. Great Britain, v.8 p. 61-91, 1982.
- [10] FARIA, M.D.C.; Influência das propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel na etapa de atomização de combustível em motores diesel de injeção direta. Rio de Janeiro, UFRJ, 2004.
- [11] LEFEBVRE, A.H. Atomization and sprays. Indiana: Taylor & Francis, p. 421. 1988.
- [12] HIROYASU, H.; ARAI, M. Structures of fuel sprays in diesel engines, **SAE Technical Paper**, 900475. 1990.
- [13] TEIXEIRA, R.M.; CORTÁS, L.C.; Impact of biodiesel on filterability and cold flow properties of diesel BX. 13th International Symposium on Stability, Handling and use of liquid fuels. Rhodes, Grécia, Outubro/2013.
- [14] BERTHIAUME, D.; TREMBLAY, A.; Study of the Rancimat Test Method in Measuring the Oxidation Stability of Biodiesel Ester and Blends. Oleotek Inc., NRCan project CO414 CETC-327, 2006.
- [15] HIGGINS, B. S.; MUELLER, C. J.; SIEBERS, D. L. Measurements of fuel effects on liquid-phase penetrations in DI sprays. Detroit: **Society of Automotive Engineers - SAE Technical Papers Series** 1999-01-0519, 1999.
- [16] ALLOCA, L.; CORCIONE, F.E; COSTA, M. Numerical and experimental analysis of multiple injection diesel sprays. França: **Society of Automotive Engineers**, SAE Technical Papers Series 2004-01-1879, 2004.
- [17] FARIA, M.D.C; PINTO, R.R.C.; VALLE, M.L.M., Efeito do Biodiesel na Atomização do Combustível em Motores Diesel de Injeção Direta, Revista de Química Industrial, 2º. Trimestre de 2010.