

## Artigo

## Determinação de Resíduo de Carbono em *Misturas de Diesel/Biodiesel*

Nascimento, D. R.; Neto, O. S.; Conceição, L. R. V.; Costa, C. E. F.; Rocha Filho, G. N.; Zamian, J. R.\*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (4), 911-923. Data de publicação na Web: 12 de junho de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

### Determination of Carbon Microresidue at Mixtures of Diesel/Biodiesel

**Abstract:** This study proposes to evaluate the influence of the addition of biodiesel to diesel in relation the combustion quality of Diesel/Biodiesel mixtures by monitoring the carbon residue. Biodiesel methyl and ethyl esters were synthesized from soybean oil using KOH as catalyst. The diesel and the methyl and ethyl esters were characterized according to official methods. The mixtures were obtained in proportions of 5 %, 10 %, 15 %, 20% and 25% of biodiesel in diesel and were evaluated by analyzes of microresidue carbon, higher heating value and kinematic viscosity. The results show an increase of the carbon residue with the content of biodiesel and also with the increase of the chain of the methyl ester (biodiesel methyl to ethyl biodiesel) which may indicate a greater possibility of carbon residue deposits in the injection system and the engine pistons.

**Keywords:** Biodiesel/diesel; combustion; carbon residue.

### Resumo

Este trabalho se propõe avaliar a influência do teor de biodiesel adicionado ao diesel em relação à qualidade da combustão das misturas de Biodiesel/Diesel, monitorando o resíduo de carbono restante após a queima dos combustíveis. Foram realizadas as sínteses de biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de soja utilizando KOH como catalisador. O diesel e os ésteres metílicos e etílicos sintetizados foram caracterizados de acordo com os métodos oficiais. As misturas foram obtidas em proporções de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de biodiesel em diesel e foram avaliadas através das análises do microrresíduo de carbono, poder calorífico superior e viscosidade cinemática. Os resultados mostram um aumento do resíduo de carbono com o teor de biodiesel e também com o aumento da cadeia do éster (de biodiesel metílico para biodiesel etílico) o que pode indicar uma maior possibilidade de depósito de carbono no sistema de injeção e pistões do motor.

**Palavras-chave:** Misturas biodiesel/diesel; combustão; resíduo carbono.

\* Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC), Rua Augusto Correa Nº 01, Guamá, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

✉ [zamian@ufpa.br](mailto:zamian@ufpa.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140056](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140056)

## Determinação de Resíduo de Carbono em *Misturas de Diesel/Biodiesel*

**Danielly R. Nascimento, Orlando S. Neto, Levyson Rafael V. da Conceição, Carlos Emerson F. da Costa, Geraldo N. da Rocha Filho, José Roberto Zamian\***

Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC), Rua Augusto Correa Nº 01, Guamá, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

\* [zamian@ufpa.br](mailto:zamian@ufpa.br)

*Recebido em 27 de agosto de 2013. Aceito para publicação em 31 de maio de 2014*

### 1. Introdução

### 2. Materiais e Métodos

- 2.1. Obtenção dos ésteres metílicos e etílicos de soja
- 2.2. Preparo e caracterização das misturas diesel/biodiesel

### 3. Resultados e Discussão

- 3.1. Diesel
- 3.2. Biodieseis metílico e etílico de soja
- 3.3. Misturas Combustíveis

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

---

Atualmente, os motores operando com diesel de petróleo fornecem alto torque, são duráveis e eficientes. Como resultado, esses motores dominam os setores agrícola, militar, da construção, da mineração, marítimos, de propulsão e o setor de eletricidade.<sup>1</sup>

Porém, por causa das preocupações relacionadas aos problemas ambientais e à possível escassez de recursos petrolíferos, a sociedade científica tem realizado pesquisas

com o propósito de viabilizar fontes renováveis de energia para uso como combustível, diminuindo assim a dependência do petróleo e contribuindo para a minimização dos efeitos da poluição.

As fontes de energias renováveis fazem parte da diversificação da matriz energética de um país. Em 2007, 46% de toda a oferta de energia no Brasil originou-se de fontes renováveis, onde a biomassa representou aproximadamente 28%. Por isso, o Brasil é tido como um dos países com a matriz energética mais limpa do mundo.<sup>2</sup>

Com a Lei Nº 11.097, de 13/01/2005, o governo brasileiro diversificou ainda mais a matriz energética nacional. Esta lei normatiza a introdução do biodiesel, além de prever o uso de misturas Diesel/Biodiesel. A comercialização opcional teve início com a mistura B2 até o final de 2007, se tornou obrigatória em 2008 e, entre 2008 e 2013, foi implantada a comercialização de misturas com 5% de biodiesel, quando o B5 passou a ser obrigatório.<sup>3</sup>

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, com características de combustão semelhantes à do óleo diesel mineral. É constituído, normalmente, de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos que podem ser obtidos pela transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta, como o metanol ou etanol.<sup>4</sup>

O metanol é mundialmente o álcool mais utilizado na produção de biodiesel, porém esse álcool tem origem principalmente fóssil, sendo mais comumente obtido a partir do gás natural.<sup>5</sup>

A adoção da rota etílica tem ganhado força em países com elevado potencial de produção e beneficiamento da cana de açúcar, como é o caso do Brasil. Vantagens como a baixa toxicidade, a importante redução das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) aliadas à grande disponibilidade de matéria-prima, representam as principais justificativas para a implantação da rota etílica no país. Além destas vantagens, o biodiesel produzido com etanol obtido a partir da biomassa é classificado como um combustível totalmente renovável.<sup>5</sup>

Uma grande vantagem do biodiesel é que ele pode ser misturado em qualquer proporção ao diesel de petróleo, formando misturas que podem manter os padrões de qualidade exigidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural, e Biocombustível (ANP)<sup>6</sup> e, assim, as misturas podem ser utilizadas nos motores a diesel, praticamente sem modificações.

Os motores de combustão interna funcionam transformando a energia

calorífica, oriunda da queima de uma mistura ar/combustível, seguida da expansão dos gases resultantes, devido ao calor liberado.<sup>7</sup>

Para que ocorra uma combustão de elevada qualidade em um cilindro de um motor, vários fatores são decisivos. Por exemplo, é fundamental que o combustível injetado forme uma névoa com gotículas extremamente pequenas (atomização) que assegure sua perfeita vaporização, levando a uma queima homogênea da mistura ar/combustível.<sup>8</sup> Por isso, propriedades como a viscosidade cinemática e a tensão superficial, influenciam decisivamente na atomização do combustível e são fatores determinantes para a qualidade da combustão.<sup>4</sup>

No motor diesel, conhecido também como motor de ignição por compressão, o ar entra na câmara de combustão através de uma válvula de admissão. Este ar é comprimido por um pistão elevando sua pressão e temperatura. Nessas condições o combustível é injetado, ocorre a vaporização do mesmo e a ignição espontânea ou autoignição da mistura, gerando gases aquecidos que se expandem, forçando o pistão para baixo.<sup>9</sup> Esse ciclo básico se repete continuamente, transformando a energia química da mistura ar/combustível em mecânica, resultando no movimento do veículo.

Como nos motores a diesel não há possibilidade de misturas perfeitas e de combustões completas, na câmara de combustão ocorrem oxidações parciais, levando a formação de fragmentos orgânicos de elevado peso molecular e de particulados (fuligem), que são formados em regiões da câmara de combustão onde as temperaturas são elevadas e a mistura ar/combustível é rica em combustível (fração rica em carbono), ambos liberados no escapamento.

O uso de misturas diesel/biodiesel normalmente resulta na diminuição da fuligem emitida, possivelmente pela presença de átomos de oxigênio na composição do biodiesel.<sup>10</sup> Porém, a presença de biodiesel pode aumentar a fração orgânica composta

de hidrocarbonetos de elevada massa molar que são liberados.<sup>11</sup> Pode ser que justamente essa fração de compostos orgânicos não queimados acabe formando depósitos nas paredes da câmara de combustão. Esse aumento pode estar associado à menor volatilidade do biodiesel comparada ao diesel. Assim, a viscosidade e o teor de resíduo de carbono são dois parâmetros importantes para se estudar a tendência da formação de depósitos na câmara de combustão.

A viscosidade é uma medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoa sobre outra. Alta viscosidade afeta a pulverização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e, em última análise, contribui para a combustão incompleta e a formação de depósitos no motor. Para o biodiesel, a viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e com aumento do grau de saturação. Isto também é influenciado pelo álcool empregado na reação, porque a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente superior àquela dos ésteres metílicos.<sup>9</sup> Desse modo, há, de fato, uma faixa ideal de viscosidade para o combustível utilizado em motores diesel, de forma a se evitar problemas.

A determinação do resíduo de carbono envolve a pirólise do combustível e a vaporização dos produtos formados sob atmosfera inerte, em condições controladas de temperatura. A quantidade de material carbonáceo residual é medida em termos do percentual em massa do resíduo em relação à da amostra. A presença de contaminantes no combustível pode aumentar o valor do resíduo medido.<sup>12</sup> O valor do resíduo de carbono é um parâmetro de grande importância, pois ele correlaciona o resíduo de carbono obtido para um determinado combustível com a possibilidade de formação de depósitos no injetor e câmara de combustão do motor.<sup>13</sup>

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar microrresíduo de

carbono oriundos da queima de misturas de diesel e biodiesel metílico de soja (DBM) e diesel e biodiesel etílico de soja (DBE), em diferentes proporções, visando avaliar a influência das proporções de biodiesel nesta propriedade.

## 2. Métodos

### 2.1. Obtenção dos Ésteres Metílicos e Etílicos

Para a reação de transesterificação utilizou-se o Óleo de Soja Comercial. Os reagentes químicos utilizados nas sínteses, secagem e lavagem do biodiesel foram: Álcool Etílico (99,5%), Álcool Metílico (99,5%), Hidróxido de Potássio (85%) e Sulfato de Sódio Anidro (99%).

Inicialmente o óleo foi aquecido a uma temperatura de 50 °C para diminuir a sua viscosidade e aumentar a sua miscibilidade com a solução alcoólica. A razão molar álcool/óleo adotada na rota metílica foi 6:1 e a quantidade de catalisador (KOH) fixada em 1% em relação à massa de óleo. A solução alcoólica foi preparada dissolvendo-se o KOH no respectivo álcool, sob agitação constante até homogeneização completa. Neste processo de dissolução foi obtido o metóxido de potássio. Na rota etílica utilizou-se uma razão molar 9:1 (álcool/óleo).

A solução de KOH metanólica formada foi adicionada ao óleo aquecido dando início à reação, que foi mantida em aquecimento sob refluxo e agitação intensa por um período de 2 horas para a rota metílica e de 4 horas para a rota etílica, nas temperaturas de ebulição dos respectivos alcoóis. Desse modo, na rota metílica o sistema foi mantido em torno de 60 °C, enquanto que na rota etílica foi mantido a 80 °C, aproximadamente.

Na síntese do biodiesel pela rota metílica, após o término da reação a mistura foi mantida em repouso em um funil de decantação de 1000 mL por 1 hora. Após esse

tempo, ocorreu a separação das fases com a formação de uma fase inferior escura e mais densa (glicerina) e outra fase superior clara e menos densa composta majoritariamente de ésteres metílicos de soja.

Na rota etílica, após o término da reação, observou-se que as fases éster e glicerol não sofreram separação espontânea. Sendo assim, foi necessário submeter o conteúdo de reação a um processo de destilação simples do etanol. Em seguida a mistura foi mantida em repouso em um funil de decantação de 1000 mL por 1 hora e após esse tempo foi observado nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, composta majoritariamente de ésteres etílicos e a outra mais escura e densa, rica em glicerina.

Nas duas rotas, a glicerina foi removida e o biodiesel bruto foi lavado com água a uma temperatura de aproximadamente 80 °C para remover traços de glicerina e sabões e, secado com sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) anidro, com uma massa de 5% em relação à massa de biodiesel.

As amostras foram estocadas em um recipiente com tampa, sob atmosfera inerte, que foi obtida borbulhando-se de gás nitrogênio por 10 minutos.

## 2.2. Preparo e caracterização das misturas diesel/biodiesel

Foram preparadas 50 mL das misturas com biodiesel metílico e com biodiesel etílico (5%, 10%, 15%, 20%, 25%) utilizando-se dispensador automático para dosagem da quantidade de biodiesel. Todas as misturas foram preparadas com a mesma velocidade de agitação por 30 minutos, sob atmosfera de nitrogênio.

A caracterização físico-química do diesel (isento de biodiesel) foi conduzida de acordo com os métodos: aspecto a 25 °C (ABNT NBR 14954); cor ASTM (ABNT NBR 14483), com o auxílio de um colorímetro modelo Orberco-Hellige Daylite Comparator Illuminator; massa específica (ABNT NBR 14065), usando um densímetro automático modelo DA-500 da

marca KEM; ponto de fulgor (ABNT NBR 14598), usando um Ponto de Fulgor Automático Pensky-Martens da marca Tanaka modelo APM 7; microrresíduo de carbono (ASTM D 4530) foi realizado com o auxílio de um Analisador de Microrresíduo de Carbono da marca ALCOR modelo MCRT-160; viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D 445), utilizando um analisador automático de viscosidade da marca ISL modelo VH1; teor de biodiesel (EN 14008), usando um Espectrofotômetro da marca Thermo Electron Corporation modelo IR 100; teor de enxofre (ASTM D 5453) foi realizado com auxílio de um Espectrofotômetro de Fluorescência por Ultravioleta da marca Thermo Scientific modelo TS 3000; curva de destilação (ABNT NBR 9619), utilizando um destilador da marca ISL modelo AD86 5G2; poder calorífico superior (ABNT NBR 8628), utilizando uma Bomba Calorimétrica da marca IKA WORD modelo C2000.

Os testes para verificar a qualidade do biodiesel produzido foram realizados de acordo com as normas: aspecto a 25 °C (ABNT NBR 14954); índice de acidez (EN 14104); teor de éster (EN 14103), com o auxílio de um cromatógrafo com autoinjeter CP 3800 Varian equipado com Detector de Ionização de Chama (FID); viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D 445) utilizando um analisador automático de viscosidade da marca ISL modelo VH1; microrresíduo de carbono (ASTM D 4530) com o auxílio de um Analisador de Microrresíduo de Carbono da marca ALCOR modelo MCRT-160; poder calorífico superior (ABNT NBR 8628) utilizando uma Bomba Calorimétrica da marca IKA WORD modelo C2000.

As misturas de diesel e biodiesel metílico e etílico foram submetidas aos testes de acordo com os métodos: viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D 445), utilizando um analisador automático de viscosidade da marca ISL modelo VH1; microrresíduo de carbono (ASTM D 4530), com o auxílio de um Analisador de Microrresíduo de Carbono da marca ALCOR modelo MCRT-160; poder calorífico superior (ABNT NBR 8628), utilizando uma Bomba Calorimétrica da

marca IKA WORD modelo C2000.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Diesel

Os resultados das análises físico-químicas do diesel estão apresentados na Tabela 1.

O diesel apresentou-se límpido e isento de impurezas (LII) ou materiais em suspensão. A cor ASTM do diesel atendeu a norma da ANP apresentando um valor igual a 1,0, sendo que o valor máximo é 3,0. Este resultado indica

que não houve alteração na qualidade do combustível provocada por problemas no processo produtivo ou ainda pela sua contaminação ou degradação.

A massa específica do diesel apresentou um valor igual a  $834,8 \text{ kg/m}^3$ , estando em concordância com a norma, cujo valor está situado entre 820 e  $850 \text{ kg/m}^3$ . Isto sugere que, em um motor, este combustível não apresentará problemas relacionados à massa de combustível injetada e, por consequência, levando a uma mistura ar/combustível adequada, evitando assim o aumento da emissão de poluentes, tais como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado.<sup>14</sup>

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do diesel

Propriedade (Unidade)	Diesel	
Aspecto a 25 °C	LII	
Cor ASTM	1,0	
Massa específica ( $\text{kg/m}^3$ )	834,8	
Ponto de fulgor (°C)	58,0	
Resíduo de Carbono (%)	0	
Viscosidade Cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	2,1	
Teor de Biodiesel	0	
Teor de Enxofre (ppm)	7,0	
Destilação (°C)	10%	195,1
	50%	256,9
	85%	312,8
	90%	324,3
	95%	339,9
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	45,7	

O ponto de fulgor do diesel apresentou um valor de 58 °C, estando de acordo com a norma cujo valor mínimo é 38 °C. Este resultado indica que o diesel não é inflamável nas condições normais em que ele é

normalmente transportado, manuseado e armazenado.

A viscosidade cinemática do diesel foi igual a  $2,1 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Este resultado atende a especificação da ANP, cujo valor admitido



está entre 2,0-4,5 mm<sup>2</sup>/s. Isso sugere que o diesel não apresentará problemas relacionados, por exemplo, à má atomização do combustível na câmara com consequente combustão inadequada.

O diesel apresentou um valor de microrresíduo de carbono nulo. Este valor atende a norma, a qual estabelece um valor máximo de 0,050%. Isso indica que este combustível tem uma menor tendência na formação de depósitos na câmara de combustão. Esta menor tendência provavelmente está associada, entre outras coisas, à complexa mistura de compostos que compõe o diesel, muitos deles voláteis, como refletido pelo ponto de fulgor de 58 °C. No método ASTM D-4530 a baixa formação de resíduos associa a eficiência da pirólise com a facilidade da formação de voláteis, além do nível de contaminação do combustível.

O diesel utilizado neste trabalho é isento de biodiesel. E isto é confirmado pela análise do teor de biodiesel, a qual indicou ausência de biodiesel. O teor de enxofre do diesel foi de 7,0 ppm e atende a norma (valor máximo 10 ppm). Este resultado o classifica como Diesel A tipo S10.

As frações destiladas do diesel estão em concordância com a norma, pois na porcentagem de 10% de destilado a temperatura foi de 195,1 °C (valor mínimo 180 °C); na porcentagem de 50% em que a temperatura foi igual a 256,9 °C (estando de acordo com o intervalo de 245-295 °C); e na porcentagem de 95%, a temperatura

verificada foi de 339,9 °C (valor máximo 370 °C). Estes resultados indicam que o diesel proporcionará um bom desempenho do motor quando este se encontrar em regime normal de funcionamento e nas eventuais retomadas de velocidade.

O diesel utilizado apresentou poder calorífico superior de 45,7 MJ.kg<sup>-1</sup>. Este valor é justificado pela mistura complexa de hidrocarbonetos (parafínicos, olefínicos e aromáticos) que constituem o diesel de petróleo. Esses hidrocarbonetos exibem em suas fórmulas estruturais ligações do tipo C=C, as quais apresentam entalpia de ligação em torno de 600 kJ/mol.<sup>15</sup>

Todos os parâmetros de qualidade foram determinados para o diesel com o objetivo de assegurar que resultados posteriormente obtidos nas misturas não seriam influenciados por um diesel de baixa qualidade.

### 3.2. Biodieseis Metílico e Etílico de Soja

A Tabela 2 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas do biodiesel metílico (BM) e etílico (BE) empregados neste estudo.

O biodiesel metílico e etílico apresentaram-se lípidos e isentos de impurezas (LII) ou materiais em suspensão, isso sugere que os processos de lavagem e secagem foram eficientes.

**Tabela 2.** Caracterização físico-químicas do Biodiesel

Propriedade (Unidade)	BM	BE
Aspecto a 25 °C	LII	LII
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,46	0,38
Teor de Éster (%)	99,8	99,1
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	3,8	4,2
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	39,7	39,8
Resíduo de Carbono (%)	0,013	0,029

BM: biodiesel metílico; BE: biodiesel etílico

Os valores de índice de acidez para o BM (0,46 mg KOH/g) BE (0,38 mg KOH/g) estão abaixo do limite permitido (0,50 mg KOH/g). Estes resultados indicam que ambos os tipos de biodiesel devem conter baixos níveis de ácidos graxos livres, diminuindo a possibilidade de corrosão química de componentes do motor.

O teor de éster para o BM foi de 99,8% e para o BE 99,1% o que revela, nas condições de síntese utilizadas, uma boa conversão dos triglicerídeos em ésteres, pois o limite mínimo é de 96,5%. Indica ainda que a formação de resíduo será minimamente influenciada por outros produtos que não ésteres.

O aumento da cadeia carbônica, quando se compara os ésteres metílicos com os ésteres etílicos, influenciam diversas propriedades, como a viscosidade, o poder calorífico e o resíduo de carbono. O detalhamento desse comportamento é dado a seguir.

As viscosidades cinemáticas encontradas para o BM e BE foram 3,8 mm<sup>2</sup>/s e 4,2 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente, contudo ainda encontram-se dentro da faixa aceitável.<sup>9</sup> Ambos os resultados estão em dentro dos limites estabelecidos pela ANP (3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s), sugerindo que estes biocombustíveis não apresentarão maiores problemas, como por exemplo, o aumento do trabalho da bomba de combustível, a qual poderia trabalhar forçadamente e com maior desgaste.<sup>14</sup> Cadeias com maiores áreas superficiais permitem interações intermoleculares, como as forças de van der Waals, mais intensas, influenciando as propriedades físico-químicas.

Os calores de combustão encontrados para o BM e para o BE foram 39,7 MJ/kg e 39,8 MJ/kg, respectivamente. O BE possui calor de combustão ligeiramente maior, o que é esperado, desde que há somente um carbono a mais em sua cadeia que podem sofrer oxidação.<sup>9</sup> Nota-se também que tais valores são menores que os do diesel puro. Isso pode ser devido ao fato que no biodiesel,

que é composto quase que exclusivamente de ésteres, há uma maior quantidade de ligações C–O. Esses carbonos já estão parcialmente oxidados.

Os resíduos de carbono para o BM (0,013%) e para o BE (0,023%) apresentaram valores condizentes com a norma, cujo valor máximo é 0,050%. O BE apresentou um teor de resíduo maior que o BM. Não há uma explicação simples e direta, mas o que pode ocorrer é que o BE tenha menor volatilidade e, assim, uma maior dificuldade na formação de voláteis no processo pirólise. Por exemplo, vários autores, como Mittelback e Enzelsberger<sup>16</sup> assinalam o aumento no conteúdo de várias impurezas, como os ácidos graxos livres, mono- di- e triglicerídeos, elevam o resíduo de carbono. Porém, há vários resultados apresentados na literatura que contrariam essa proposta. Nos trabalhos de Krohn *et al.*<sup>17</sup> e Haas *et al.*<sup>18</sup> o resíduo de carbono aumenta enquanto a glicerina total (que reflete os teores de mono-, di-, triglicerídeos presentes) diminui.

Os valores obtidos para os parâmetros monitorados para os tipos de biodiesel puros asseguram que o biodiesel utilizado no preparo das misturas combustíveis é de elevada qualidade, minimizando a influência de contaminantes ou subprodutos da reação, tais como ácidos graxos livres, mono-, di-, ou triglicerídeos, sabões, sobre os resultados das propriedades monitoradas nas misturas.

### 3.3. Misturas Combustíveis

De acordo com a Figura 1, à medida que há o acréscimo de biodiesel (metílico ou etílico) no diesel ocorre uma diminuição gradual do calor de combustão da mistura. Como já comentado, isso pode ser atribuído, principalmente, ao fato do biodiesel, diferentemente do diesel, ser um éster alquílico e, portanto, conter em sua estrutura uma maior quantidade de átomos de oxigênio ligados a átomos de carbono.



Por isso, tais carbonos já estão parcialmente oxidados e, desse modo, os ésteres metílicos ou etílicos fornecem menores calores de combustão do que o diesel de petróleo. Também, estima-se que o maior número de ligações simples C-C nas cadeias carbônicas destes ésteres contribua para os calores de combustão inferiores. Ligações simples possuem entalpia de ligação em torno 350 kJ/mol. No diesel, que tem

como constituintes, além dos de hidrocarbonetos parafínicos, hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, há um maior número de ligações do tipo C=C, as quais apresentam entalpia de ligação em torno de 600 kJ/mol.<sup>18</sup>

As viscosidades cinemáticas das misturas de ésteres metílicos e etílicos com diesel estão apresentadas na Figura 2.

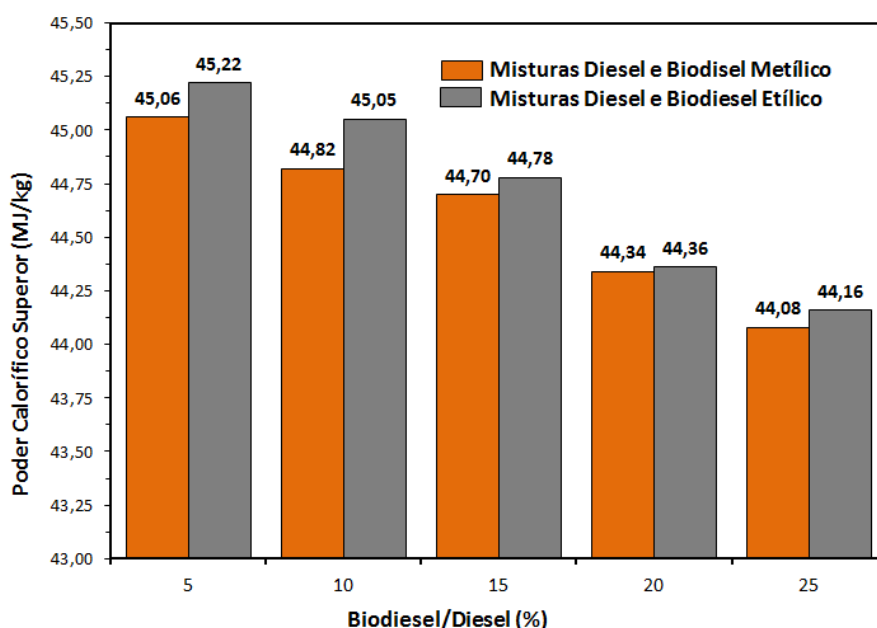


Figura 1. Calores de Combustão das misturas de diesel e biodiesel metílico e etílico

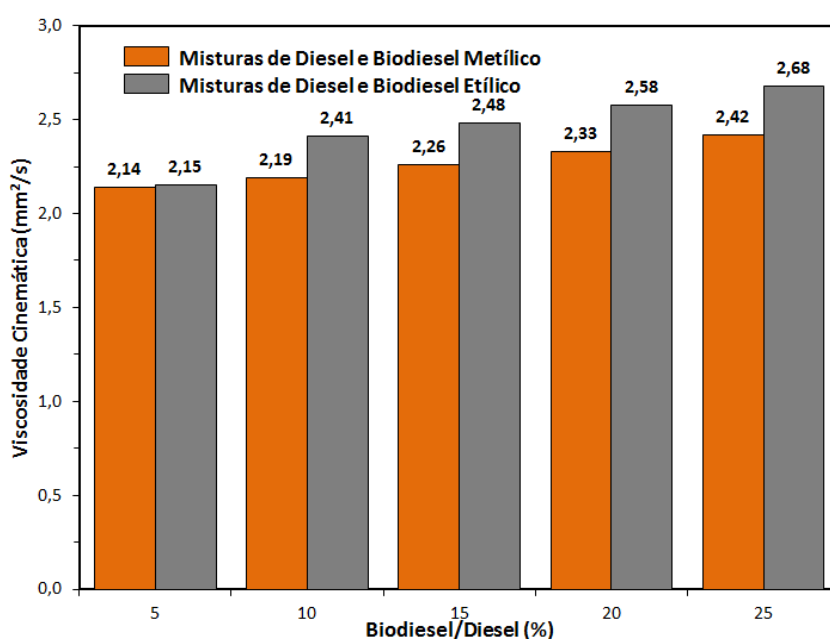


Figura 2. Viscosidades cinemáticas das misturas de diesel e biodiesel metílico e etílico

Inicialmente, os resultados mostram que à medida que há o acréscimo de biodiesel (metílico ou etílico) no diesel há, como esperado, um aumento proporcional da viscosidade cinemática da mistura. Esses resultados são coerentes, já que a viscosidade do diesel de petróleo é menor que aquela encontrada para o biodiesel e, assim, quanto maior for a proporção de biodiesel no diesel maior será a viscosidade cinemática da mistura.

O efeito do tamanho da cadeia faz-se notar claramente na viscosidade das misturas

estudadas. De imediato nota-se que os valores de viscosidade cinemática foram ligeiramente mais elevados para as misturas de diesel e biodiesel etílico do que para as respectivas misturas de diesel e biodiesel metílico.

As Tabelas 3 e 4, mostram que à medida que há o acréscimo de biodiesel metílico ou biodiesel etílico no diesel ocorre, também, o aumento significativo de microrresíduo de carbono formado.

**Tabela 3.** Microrresíduo de Carbono para as misturas de diesel e biodiesel metílico

Amostra	Microrresíduo de Carbono (%)
Diesel Puro	0
B5	0
B10	0,0020
B15	0,0040
B20	0,0050
B25	0,0070
B100	0,0130

Mesmo considerando as condições distintas em que se dão a determinação do microrresíduo de carbono e a combustão do combustível na presença de um comburente em um motor de combustão interna ciclo Diesel, a porcentagem de microrresíduo de carbono correlaciona-se com a quantidade de depósitos que podem ser deixados pelo combustível na câmara de combustão.<sup>13</sup>

O biodiesel é pouco volátil e, por isso, uma pequena quantidade de combustível não queima durante a combustão.<sup>9</sup> Desse modo, quanto maior o teor de biodiesel metílico ou etílico na mistura, tanto maior será o valor de resíduo de carbono, como mostram as Figuras 3 e 4. Em consequência, a

possibilidade de formação de depósitos câmara de combustão do motor aumenta com o teor de biodiesel na mistura.

Os valores médios de microrresíduo de carbono são mais elevados nas misturas de diesel com biodiesel etílico do que nas misturas de diesel com biodiesel metílico. Isso se justifica, em parte, pelo aumento do tamanho da cadeia dos ésteres etílicos. Além disso, as misturas com ésteres etílicos exibem maior viscosidade do que as misturas com ésteres metílicos e isso poderá influenciar na qualidade da queima da mistura ar/combustível, o que reforçaria a formação de depósitos em consequência de uma combustão incompleta.

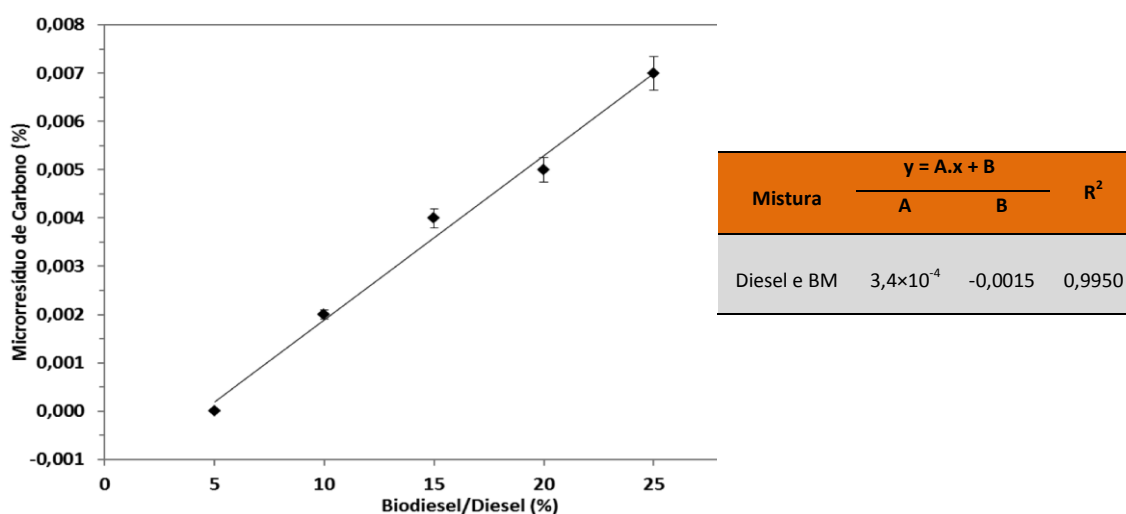
**Tabela 4.** Microrresíduo de Carbono para as misturas de diesel e biodiesel etílico.

Amostra	Microrresíduo de Carbono (%)
Diesel Puro	0
B5	0
B10	0,0030
B15	0,0130
B20	0,0140
B25	0,0160
B100	0,0290

As misturas com ésteres metílicos exibem uma relação aproximadamente linear com o microrresíduo de carbono (%), cujo coeficiente de correlação foi elevado e igual a 0,9950 (Figura 3). Já as misturas de diesel e biodiesel etílico apresentaram um coeficiente de correlação igual a 0,9456 (Figura 4). Esses resultados indicam que as misturas preparadas com ésteres etílicos não apresentam um comportamento semelhante ao das *misturas* preparadas com ésteres metílicos com relação ao processo de combustão, indicando que o modo de queima da mistura deve diferir entre um tipo de mistura e outro. O baixo valor do

coeficiente de correlação sugere ainda que a relação entre a mistura com biodiesel etílico e o microrresíduo de carbono (%) pode não ser conduzida por relação linear.

De acordo com a literatura a substituição do diesel pelo biodiesel implica em uma minimização dos impactos ambientais devido à menor emissão de carbono na atmosfera.<sup>19</sup> Porém, os resultados apresentados indicam, do ponto de vista da qualidade do processo de combustão, que a adição de biodiesel ao diesel aumentaria a possibilidade de depósitos na câmara de combustão, como indicado pelo aumento do valor do microrresíduo de carbono.

**Figura 3.** Microrresíduo de carbono das misturas de diesel e biodiesel metílico.

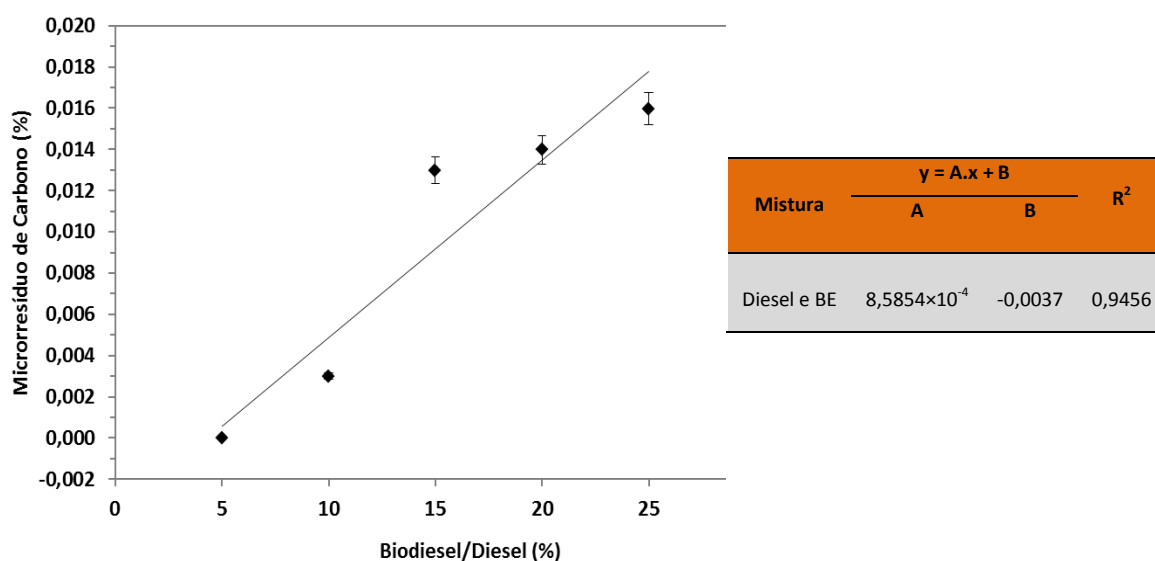


Figura 4. Microrresíduo de carbono das misturas de diesel e biodiesel etílico

#### 4. Conclusões

Neste trabalho mostrou-se de forma quantitativa a relação entre a adição de biodiesel (metílico e etílico) ao diesel e o aumento de resíduos de carbono ao final da combustão.

As misturas do tipo B5, que é o percentual de biodiesel atualmente presente no diesel no Brasil, para os dois tipos de biocombustíveis aplicados, praticamente não apresentaram alterações nos valores de microrresíduo de carbono e poder calorífico superior e, desse modo, em relação a esses aspectos, pouco devem afetar o estado, o desempenho e a eficiência do motor.

Os calores de combustão das misturas diesel/biodiesel avaliadas decresceram à medida que se aumentou a proporção biodiesel na mistura, tanto metílico quanto etílico, o que é atribuído principalmente à maior presença de átomos de oxigênio nas estruturas moleculares que compõem o biodiesel.

As misturas de diesel e biodiesel etílico apresentaram aumentos de resíduo de carbono mais expressivos do que as misturas diesel e biodiesel metílico, provavelmente

em função do tamanho da cadeia alquílica.

Embora a adição de biodiesel ao diesel reduza as emissões de gases tóxicos e de material particulado para o meio ambiente, a adição de biodiesel ao diesel acima da proporção de 5%, poderá implicar, a longo prazo, na necessidade de um maior investimento na manutenção dos motores para que os mesmos operem de modo eficiente por um longo período de tempo.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC), FINEP e CNPq por financiamento das pesquisas.

#### Referências Bibliográficas

- Ozener, O.; Yuksek, L.; Ergenç, A. T., Ozkan, M. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. *Fuel* **2012**, *115*, 875. [CrossRef]

- <sup>2</sup> Ministério da Minas e Energia, Plano Nacional de Energia 2030. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/pne\\_2030/8\\_Biomassa.pdf](http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/pne_2030/8_Biomassa.pdf)>. Acesso: 22 julho 2013.
- <sup>3</sup> Campos, L. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- <sup>4</sup> Parente, E. J. S.; *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*, 1a. ed., Unigráfica: Fortaleza, 2003.
- <sup>5</sup> O Futuro da Indústria: biodiesel. Disponível em: <[http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl\\_1201279825.pdf](http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1201279825.pdf)>. Acesso: 09 agosto 2013.
- <sup>6</sup> Gondim, A. D.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.
- <sup>7</sup> Brunelli, R. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- <sup>8</sup> Heywood, J. B.; *Internal Combustion Engine Fundamentals*, 1a. ed., Mc Graw-Hill: New York, 1988.
- <sup>9</sup> Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; *Manual de Biodiesel*, 1a. ed., Edgard Blucher: São Paulo, 2006.
- <sup>10</sup> Rakopoulos, C. D., Antonopoulos, K. A., Rakopoulos, D. C., Hountalas, D. T., Giakoumis, E. G. Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energy Conversion and Management* **2006**, *47*, 3272. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Ng, J. H.; Ng, H. K.; Gan, S. Development of emissions predictor equations for a light-duty diesel engine using biodiesel fuel properties. *Fuel* **2012**, *95*, 544. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; Jiménez, F. J. L. Testing Waste Olive Oil Methyl Ester as a Fuel in a Diesel Engine. *Energy & Fuel* **2003**, *17*, 1560. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of American Oil Chemists Society* **1984**, *61*, 1638. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Especificações do Combustível. Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/especifici.htm>>. Acesso em: 20 de junho 2013.
- <sup>15</sup> Andrade, R. D. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, 2009.
- <sup>16</sup> Mittelbach, M.; Enzelsberger, H. Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel. *Journal of American Oil Chemists Society* **1999**, *76*, 545. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Krohn, B. J.; Mcneff C. V.; Yan, B., Nowlan, D. Production of algae-based biodiesel using the continuous catalytic Mcgyan<sup>®</sup> process. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 94. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>18</sup> Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L. Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 1207. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Machado, P. R. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, 2008.