



**PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA
MECÂNICA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE BAURU

FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU

BRUNO HENRIQUE DA SILVEIRA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO D-LIMONENO COMO ADITIVO AO ÓLEO
DIESEL COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE BIODIESEL EM MOTORES
DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO**

BAURU-SP

2020

BRUNO HENRIQUE DA SILVEIRA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO D-LIMONENO COMO ADITIVO AO ÓLEO
DIESEL COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE BIODIESEL EM MOTORES DE
IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Bauru, no programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, na Área de Projetos Mecânicos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Délson Luiz Módolo

Bauru, SP

2021

Da Silveira, Bruno Henrique.

Estudo da influência do d-limoneno como aditivo ao óleo diesel com altas concentrações de biodiesel em motores de ignição por compressão / Bruno Henrique da Silveira, 2020

86 f. : il.

Orientadora: Délson Luiz Módolo

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2020

1. Biodiesel. 2. D-limoneno. 3. Atraso de ignição. 4. Pressão na câmara de combustão. 5. Aditivo. 6. Gases de exaustão. 7. Eficiência térmica I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE BRUNO HENRIQUE DA SILVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de agosto do ano de 2021, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de BRUNO HENRIQUE DA SILVEIRA, intitulada **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO D-LIMONENO COMO ADITIVO AO ÓLEO DIESEL COM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE BIODIESEL EM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO**. A

Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. DELSON LUIZ MODOLO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. GUSTAVO RODRIGUES DE SOUZA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Ciência Térmicas e dos Fluidos / Universidade Federal de São João del Rei, Prof. Dr. VICENTE LUIZ SCALON (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final **APROVADO!** _ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. DELSON LUIZ MODOLO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, primeiramente a Deus e, por sempre me iluminar com sua sabedoria e amor, posteriormente a minha família, em especial meu pai Reginaldo da Silveira, minha mãe Andrea Aparecida Moreira da Silveira, ao meu irmão Reginaldo da Silveira Junior, meu avô Onofre Machado da Silveira e a minha avó Idalina da Silveira, pois acreditaram em mim e ao meu esforço e empenho. Á vocês, minha família, agradeço pelos ensinamentos para me tornar um homem honrado com meus deveres e obrigações.

Meus pais sempre me apoiaram e me incentivaram em meus estudos. Agradeço também a minha namorada, por sempre me apoiar nas horas difíceis e acreditar também em meu sonho.

Portanto, vocês todos são tudo para mim, eu os amo no fundo do meu coração e quero compartilhar a minha alegria de me formar mestre pela Unesp de Bauru.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre me guiar, me dando força em meu sonho de ser um Mestre em engenharia mecânica na área de ciências térmicas.

Aos meus pais, Reginaldo da Silveira e a minha mãe Andrea Aparecida Moreira da Silveira, ao meu irmão Reginaldo da Silveira Junior, que sempre me auxiliaram nas horas difíceis, dando apoio incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Délon Luiz Módolo, pois sempre me orientou e contribuiu, de maneira correta e precisa, no andamento deste trabalho e também ao Ms. Luiz Eduardo Rodrigues Pereira pela ajuda nas atividades do laboratório e ao meu amigo Filipe que me auxiliou no desenvolvimento deste projeto.

E também agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo apoio financeiro e a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP).

RESUMO

A utilização de biodiesel como combustível relaciona-se positivamente com as energias renováveis. Uma das vantagens de se utilizar este combustível está na diminuição de emissões de poluentes na atmosfera gerada pela combustão. Porém, alguns problemas são gerados pelo uso do biodiesel devido à algumas de suas propriedades e composição química, formando depósitos em várias partes do motor, contribuindo também na saturação dos filtros de combustíveis e dificultando a pulverização do combustível pelo bico injetor. Os biocombustíveis possuem um índice de cetano semelhante e poder calorífico inferior ao do diesel. Diante destes problemas, foi proposto a utilização de um aditivo denominado d-limoneno, proveniente da biomassa, de modo a investigar possíveis melhorias da combustão, do combustível contendo altas concentrações de biodiesel, ao do óleo diesel derivado do petróleo. Com isso, houve a mistura de biocombustível proveniente da soja com d-limoneno em diferentes proporções no diesel comum, e após testes laboratoriais de análises de gases e estudos do comportamento do processo de combustão de cada mistura, escolheu-se a que mais satisfazia todas as condições estabelecidas sobre a emissão de gases e eficiência térmica. Os resultados obtidos mostraram que com a introdução de d-limoneno nas misturas ocasionou um maior atraso de ignição nas três cargas impregadas ao motor, gerando uma menor pressão na câmara de combustão. A taxa de liberação de calor foi maior para as misturas contendo d-limoneno, mostrando a atuação direta do aditivo nas misturas, gerando resultados no consumo específico. Nas emissões de gases, as misturas contendo maiores valores de d-limoneno apresentaram menores valores nas emissões de hidrocarbonetos não queimados, CO e material particulado, porém houve maiores emissões de NOx e CO₂. E o consumo específico foi menor para as misturas contendo d-limoneno.

Palavras-chave: **Biodiesel, D-Limoneno, Atraso de ignição, Pressão na câmara de combustão, Aditivo, Gases de exaustão, Eficiência térmica.**

ABSTRACT

The use of biodiesel as fuel is a key factor in renewable energy. One of the advantages of using this fuel is the reduction of pollutant emissions into the atmosphere generated by combustion. However, some problems are generated by the use of biodiesel due to some of its properties and chemical composition, forming deposits in various parts of the engine, also contributing to the saturation of fuel filters and making it difficult to spray the fuel through the injector nozzle. Biofuels have a similar cetane number and lower calorific value than diesel. Faced with these problems, it was proposed the use of an additive called d-limonene, derived from biomass, in order to investigate possible improvements in combustion, from fuel containing high concentrations of biodiesel, to diesel oil derived from petroleum. Thus, there was a mixture of biofuel from soy with d-limonene in different proportions in common diesel, and after laboratory tests of gas analysis and studies of the combustion process behavior of each mixture, the one that most satisfied all was chosen. the conditions established on the emission of gases and thermal efficiency. The results obtained showed that the introduction of d-limonene in the mixtures caused a longer ignition delay in the three loads applied to the engine, generating a lower pressure in the combustion chamber. The heat release rate was higher for the mixtures containing d-limonene, showing the direct action of the additive in the mixtures, generating results in specific consumption. In gas emissions, the mixtures containing higher values of d-limonene presented lower values in the emissions of unburned hydrocarbons, CO and particulate matter, but there were higher emissions of NO_x and CO₂. And the specific consumption was lower for the mixtures containing d-limonene.

***Keywords:* Biodiesel, D-Limonene, Ignition Delay, Pressure in the combustion chamber, Additive, Exhaust Gases, Thermal efficiency.**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJEETIVO GERAL.....	13
2.1 BIODIESEL.....	13
2.1.1 Transesterificação	16
2.1.2 Preparação da matéria prima	18
2.1.3 Reação de Transesterificação	18
2.1.4 Separação das fases.....	19
2.1.5 Recuperação e desidratação do álcool.....	20
2.2 MOTORES DIESEL	20
2.2.1 Combustão em motores diesel	23
2.2.2 Simulação em alguns projetos de motor do ciclo diesel.....	26
2.2.3 Motores alimentados por combustíveis alternativos	26
2.3 EMISSÕES DE GASES.....	27
2.3.1 Óxidos de nitrogênio (Nox)	28
2.3.2 Monóxido de carbono	29
2.3.3 Hidrocarbonetos não queimados	29
2.3.4 Emissão de material particulado.....	31
2.4 D-LIMONENO	32
3. METODOLOGIA.....	41
3.1 DESCRIÇÃO DA BANCADA DE ENSAIOS	41
3.1.1 Balança	42
3.1.2 Frasco Mariotte.....	43
3.1.3 Válvula Manifold	44
3.1.4 Motor.....	45
3.1.5 Bancada resistiva.....	47
3.1.6 Opacímetro	48
3.1.7 Analisador de gases.....	50
3.2 ENSAIOS REALIZADOS	51

6. RE52

4. RESULTADOS EDISCUSSÕES.....	52
4.1 PRESSÃO NA CÂMARA DE COMBUSTÃO.....	52
4.2 FRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL QUEIMADO.....	58
4.3 TAXA DE LIBERAÇÃO DE CALOR.....	66
4.4 GASES EMTIDOS PARA A ATMOSFERA.....	71
4.5 CONSUMO ESPECÍFICO.....	78
5. CONCLUSÃO.....	79
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplificação das etapas da produção do biodiesel.....	17
Figura 2 - Processo de transesterificação	19
Figura 3 - Corte transversal da parte superior do bloco de um motor do ciclo diesel	21
Figura 4 - Modelo do ciclo diesel	22
Figura 5 - Pulverização do combustível feito pelo bico injetor na câmara de combustão.	24
Figura 6 - Fluxo na câmara de combustão gerando um redemoinho	24
Figura 7 - Corte transversal em um modelo de chama gerado pela combustão	25
Figura 8 - Relação entre a formação de poluentes e ar/combustível	28
Figura 9 – Representação esquemática na formação de HC	31
Figura 10 - Principais componentes presentes no material particulado	32
Figura 11 - Apresentação da estrutura molecular do limoneno	33
Figura 12 - Representação gráfica mostrando o momento da ignição com e sem aditivo	34
Figura 13 - Representação gráfica do resultado da emissão de CO para as misturas contendo aditivo d-limoneno.....	35
Figura 14 - Representação gráfica do resultado da emissão de NOx para as misturas contendo aditivo d-limoneno.....	36
Figura 15 - Representação gráfica do resultado da emissão de PM para as misturas contendo aditivo d-limoneno.....	36
Figura 16 - Pressão na câmara de combustão para as misturas contendo o aditivo d- limoneno em comparação ao diesel.....	37
Figura 17 – Gráfico da taxa de liberação de calor para as misturas contendo o aditivo d- limoneno em comparação ao diesel.	38
Figura 18 - Fluxograma da bancada de ensaios	42
Figura 19 - Balança utilizada para determinar o consumo específico de combustível	43
Figura 20 - Frasco Marriotte utilizado no experimento.	43
Figura 21 - Registros e um engate rápido cituados na saída do frasco	44
Figura 22 – Conjunto de registros situados acima do motor	45
Figura 23 - Modelo de motor utilizado para os ensaios	46
Figura 24 - Disposição dos cabos módulo AVL IFEM Indi 601.....	46
Figura 25 - Bancada resistiva utilizada para os ensaios	48
Figura 26 - Opacímetro da marca Tecnomotor	49
Figura 27 - Sonda do opacímetro instalada na tubulação de escape.....	50
Figura 28 - Analisador de gases	50
Figura 29 - Sistema de tubulação para coleta de gases.....	51

Figura 30 - Conjunto de filtros em série	51
Figura 31- Pressão na câmara de combustão com 11% de biodiesel nas misturas para uma potência de 1500 W.....	53
Figura 32- Pressão na câmara de combustão com 15% de biodiesel nas misturas para uma potência de 1500 W.....	54
Figura 33- Pressão na câmara de combustão com 11% de biodiesel nas misturas para uma potência de 2000 W.....	55
Figura 34- Pressão na câmara de combustão com 15% de biodiesel nas misturas para uma potência de 2000 W.....	56
Figura 35- Pressão na câmara de combustão com 11% de biodiesel nas misturas para uma potência de 2500 W	57
Figura 36- Pressão na câmara de combustão com 15% de biodiesel nas misturas para uma potência de 2500 W.....	57
Figura 37- Fração de combustível queimado para uma potência de 1500 W.....	59
Figura 38- Fração de combustível queimado para 1500 W.....	59
Figura 39- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 1500 W.....	60
Figura 40- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 1500 W.....	60
Figura 41- Fração de combustível queimado para uma potência de 2000 W.....	61
Figura 42- Fração de combustível queimado para uma potência de 2000 W.....	62
Figura 43- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 2000 W.....	62
Figura 44- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 2000W.....	63
Figura 45- Fração de combustível queimado para uma potência de 2500 W.....	64
Figura 46- Fração de combustível queimado para uma potência de 2500 W.....	64
Figura 47- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 2500 W.....	65
Figura 48- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 2500 W.....	65
Figura 49- Taxa de liberação de calor para uma potência de 1500 W.....	66
Figura 50- Taxa de liberação de calor para uma potência de 1500 W.....	67

	xi
Figura 51- Taxa de liberação de calor para uma potência de 2000 W.....	67
Figura 52- Taxa de liberação de calor para uma potência de 2000 W.....	68
Figura 53- Taxa de liberação de calor para uma potência de 2500 W.....	68
Figura 54- Taxa de liberação de calor para uma potência de 2500 W.....	69
Figura 55- Trecho retirado do gráfico da taxa de liberação de calor para uma potência de 1500 W.....	70
Figura 56- Trecho retirado do gráfico da taxa de liberação de calor para uma potência de 2000 W.....	70
Figura 57- Trecho retirado do gráfico da taxa de liberação de calor para uma potência de 2500 W.....	71
Figura 58- Emissão de NOx para uma potência de 1500 W.....	72
Figura 59- Emissão de NOx para uma potência de 2000 W.....	72
Figura 60- Emissão de NOx para uma potência de 2500 W.....	73
Figura 61- Emissão de HC para cada uma das potência.....	74
Figura 62- Emissão de CO ₂ para cada potência.....	74
Figura 63- Emissão de CO para cada potência.....	75
Figura 64- Emissão de oxigênio para cada potência.....	76
Figura 65- Emissão de material particulado para cada potência.....	77
Figura 66- Consumo específico gerado para cada potência.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil.....	14
Tabela 2 - Propriedades do biodiesel	16
Tabela 3 - Variação da porcentagem do d-limoneno para um valor percentual fixo de 11% de biodiesel na mistura.....	52
Tabela 4 - Variação da porcentagem do d-limoneno para um valor percentual fixo de 15% de biodiesel na mistura.....	52

1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia faz parte do cotidiano do ser humano, sendo portanto, essencial para a vida e o desenvolvimento do planeta. No último século a força motriz da economia foi o petróleo, tornando vital para o estilo de vida atual, porém são limitadas suas reservas e o aumento da poluição resulta em sérios problemas ambientais e de saúde (MURPHY E POWERS, 2009).

Com a necessidade de se buscar meios alternativos de combustíveis renováveis, surgiu a necessidade de se encontrar um substituto do óleo diesel para os motores de ignição por compressão. O biodiesel pode ser um substituto, uma vez que possui propriedades semelhantes às do óleo diesel, como por exemplo, a massa específica, o número de cetano, o poder calorífico e a relação estequiométrica ar/combustível. O biodiesel pode ser produzido a partir de gordura animal ou de óleos vegetais. No Brasil existe dezenas de espécies vegetais que podem ser utilizadas para tal finalidade, onde os óleos vegetais depois de submetidos ao processo de transesterificação geram “ésteres de óleos vegetais”, conhecido como biodiesel.

A substituição de derivados do petróleo vem ganhando maior repercussão nos últimos anos. Os problemas inerentes a esses combustíveis, como sua ameaça de escassez e o aumento de poluentes na atmosfera, contribuiu para o desenvolvimento de combustíveis alternativos.

Por conta de suas características físico-químicas, os óleos vegetais *in natura* não podem ser usados diretamente nos motores de ignição por compressão, pois possuem diferentes viscosidades em relação ao diesel, acarretando problemas como a combustão incompleta e prejudicando o funcionamento regular de alguns componentes do sistema de injeção como o entupimento dos bicos injetores e dos filtros de combustível, havendo a necessidade de uma mudança mecânica no motor para receber esse óleo vegetal *in natura* como combustível. Mas o biocombustível possui características similares ao diesel, podendo tornar o biocombustível um substituto direto do diesel.

As propriedades do biodiesel dependem da composição dos ácidos graxos da base de óleo vegetal ou animal. O índice de iodo está ligado justamente às altas concentrações de ácidos graxos insaturados presentes no óleo de soja (principalmente ácido linoléico), quanto maior a insaturação menor o poder calorífico, gerando menores taxas de liberação de calor, resultando em um maior consumo de combustível. Quanto maior concentração de ácido graxo insaturados no combustível, menor o índice de cetano, sendo que quanto menor este índice, maior o atraso de ignição e a emissão de poluentes para a atmosfera, como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material

particulado. O ácido linoleico, presente em grande quantidade no biodiesel de soja e girrasol aumenta a polimerização.

Porém problemas resultantes da maior viscosidade e outros fatores à base do óleo vegetal de origem, acarretam dificuldades na pulverização e conseqüentemente na combustão de pior qualidade em relação ao combustível fóssil, ocasionando à formação de depósitos indesejáveis em diversas partes do motor e também o surgimento de contaminação do óleo lubrificante. Outro problema relacionado ao biodiesel é que ele começa a cristalizar na faixa de temperatura de 0°C até 12°C, acarretando dificuldades no funcionamento do motor, principalmente na partida à frio em regiões mais frias. Devido a estes problemas é oportuna a investigação de aditivos, provenientes da biomassa, que possam produzir uma melhor qualidade de queima de combustível dentro da câmara de combustão em motores diesel.

Um composto utilizado como aditivo são os terpenos, produzidos por diversas espécies vegetais. Entre eles está o limoneno, um monoterpene monocíclico, natural, biodegradável e com pouca toxicidade, extraído de resíduos da produção de cítricos como por exemplo a laranja. O limoneno possui dois isômeros, entre eles os quais o d-limoneno, que será utilizado como aditivo no motor de ciclo diesel utilizado neste trabalho, ajudando em alguns aspectos na *performance* do combustível como o abaixamento da sua temperatura de cristalização (o d-limoneno cristaliza na temperatura de -74°C) e possui um alto poder calorífico.

O objetivo deste trabalho é investigar o processo de combustão do óleo diesel com altas concentrações de biodiesel, aditivado com o d-limoneno, através da análise da pressão na câmara de combustão, taxa de liberação de calor, fração de combustível queimado, consumo específico e emissões de gases e particulados.

Este trabalho se propõe a desenvolver um estudo comparativo realizado em um motor estacionário de ignição por compressão, alimentado por misturas contendo diesel/biodiesel/d-limoneno, em relação ao óleo diesel S10.

Serão avaliadas as curvas de pressão, taxa de liberação de calor e fração de combustível queimado para serem discutidas e comparadas para cada mistura. Assim, também para o consumo específico e os gases de escape e emissões de NO_x, HC, O₂, CO, CO₂ e opacidade para diversas condições de funcionamento do motor. Onde o motor alimentado com óleo S10, comprado no posto de combustível possuindo 11% de biodiesel em sua composição, e misturas preparadas em laboratório, em diferentes proporções de diesel/biodiesel/d-limoneno.

O primeiro capítulo faz uma visão geral do trabalho, falando sobre o biodiesel, motores de ignição por compressão e cita alguns artigos científicos relacionados ao estudo do d-limoneno em motores a diesel. O segundo capítulo aborda a metodologia empregado neste trabalho, mostrando quais dados foram extraídos e seus respectivos

equipamentos que realizaram este procedimento. E o terceiro capítulo fala sobre resultados e discussões, analisando por meio de gráficos, os resultados gerados de cada mistura de combustível, como a pressão na câmara de combustão, taxa de liberação de calor e gases emitidos na atmosfera, comparando seus respectivos resultados. E por fim, o último capítulo é uma conclusão dos resultados obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os principais temas relacionados aos biocombustíveis, motores de ignição por compressão, os principais poluentes emitidos pelo escapamento e o d-limoneno.

2.1 BIODIESEL

Os biocombustíveis renováveis são derivados de biomassa que podem substituir, de forma parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2019).

O biodiesel possui alguns benefícios tais como menor emissão de gases tóxicos ao meio ambiente, pois não possui compostos do elemento enxofre, que são um dos fatores responsáveis pelo agravamento de problemas ambientais, como por exemplo o aquecimento global, efeito estufa e a chuva ácida.

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas. Incluindo os óleos vegetais, sendo os mais comuns vindos da soja, amendoim, canola, girassol dentre outros. Há também os óleos vegetais de origem animal, por exemplo o sebo bovino e os óleos de descarte, aqueles usados em frituras.

A escolha da matéria prima para a produção de biodiesel depende diretamente de fatores geográficos e econômicos do local, ou seja, qual matéria esta mais disponível na região seja ela de origem vegetal, como por exemplo a soja ou de origem animal como o sebo bovino (KNOTHE, 2006).

Os principais recursos energéticos atuais consistem na energia que pode ser derivado da biomassa e fenômenos naturais como a energia solar e a eólica. As duas últimas descritas compreendem as maiores fontes de energias renováveis, porém são variáveis e intermitentes. Já a biomassa constitui a terceira fonte de energia primária depois do carvão e do petróleo (MEHER, 2004).

Somente o éster pode ser comercializado como biodiesel, após alguns processos de purificação para sua adequação de qualidade, o qual será destinado principalmente a aplicação em motores de ignição por compressão.

A mistura do biodiesel comum teve início em 2003 no Brasil, em caráter

experimental e somente nos anos de 2005 e 2007 houve a adição de 2%, porém não sendo de obrigatoriedade. Somente com o artigo 2º da lei 11097/2005 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, somente em janeiro de 2008 entrou em vigor a mistura obrigatória de biodiesel no diesel fóssil de 2% (B2) (ANP, 2019).

Segundo a resolução ANP nº 42 de 24/11/2004 definiu-se o biocombustível como sendo um “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” e criou normas e especificações para o biocombustível, a fim de que suas características físicoquímicas sejam semelhantes ao diesel mineral.

Abaixo se encontra uma tabela descrevendo o aumento de biocombustível acrescentado no diesel comum no Brasil, sendo que atualmente se encontra com 11%.

Tabela 1- Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil.

Data	Quantidade de biodiesel (%)
2003	Facultativo
Janeiro de 2008	2%
Julho de 2008	3%
Julho de 2009	4%
Janeiro de 2010	5%
Agosto de 2014	6%
Novembro de 2014	7%
Março de 2018	10%

Fonte: Agência nacional do petróleo, 2020

O biodiesel possui várias vantagens em relação ao diesel comum, o qual pode-se destacar (KNOTHE, 2005):

- Redução na emissão de poluentes para a atmosfera devido a sua combustão em motores do ciclo diesel;
- Biodegradabilidade;
- Adicionando o biocombustível em níveis baixos (2% a 3%) ajuda a restaurar a lubrificação.

Os ésteres (biodiesel), se caracterizam pelas suas propriedades físicas como o ponto de névoa, ponto de fluidez, poder calorífico e o teor de cinzas. Por ter um poder calorífico menor ao óleo diesel, o biodiesel apresenta um maior consumo de combustível em relação ao diesel (BALA, 2005).

O ponto de névoa é a temperatura inicial da cristalização do óleo, sendo um problema para o sistema de alimentação do motor, podendo gerar o entupimento dos filtros de combustíveis. Para Chiu *et al.* (2004), o ponto de névoa ocorre quando os

hidrocarbonetos de cadeia longa como do óleo diesel iniciam a sua formação em pequenos cristais e se uma quantidade desses cristais excederem o diâmetro de 0,5 µm, ocorrerá o processo de precipitação.

Para Knothe (2006), o biodiesel apresenta o ponto de névoa superior ao do biodiesel e para evitar este efeito, necessita-se utilizar aditivos apropriados para reduzir essa temperatura do ponto de névoa. Os compostos de ácidos graxos saturados possuem ponto de fusão relativamente mais altos do que a dos ácidos graxos insaturados. Como o biodiesel é derivado de óleos ou gordura animal, tendo grandes quantidades de ácidos graxos saturados, conseqüentemente possuirá o ponto de névoa e fluidez mais elevados.

Segundo Balen (2012) o ponto de fluidez corresponde à temperatura abaixo na qual o óleo apresenta dificuldades para fluir, tornando as propriedades reológicas do petróleo com características de uma substância semi-sólida. Esta mudança está associada a formação e ao desenvolvimento de parafina no petróleo.

Já o número de cetano é um parâmetro de qualidade do combustível, esta atrelado com o tempo de retardo da ignição. Quanto maior o número de cetano, menor o atraso de ignição e conseqüentemente melhores são as propriedades de ignição (RAMOS *ET AL.*, 2009).

O poder calorífico é a quantidade de energia química disponível e liberada por um combustível por unidade de massa na hora da combustão. Para Martins (2006) o poder calorífico se divide em superior e inferior, sendo o superior a soma da energia libertada na forma de calor e na vaporização da água formada na reação de oxidação. O poder calorífico inferior despreza a energia gasta no processo de valorização da água. Sendo assim, o poder calorífico do biodiesel é menor que o do diesel fóssil.

O teor de cinzas representa a fração de matéria inorgânica, presente na biomassa, que não se queima no processo de combustão e conseqüentemente não há a liberação de energia. Portanto, quanto maior o teor de cinzas, menor a quantidade de materiais disponíveis para a combustão, acarretando em uma menor quantidade de energia liberada. A tabela 2 mostra os valores dos principais óleos *in natura*.

A tabela 2- Propriedades dos óleos *in natura*.

Características	Tipos de óleos				
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Óleo diesel
Poder calorífico (kcal)	8913	9049	8946	9421	10950
Ponto de Névoa (°C)	10	26	31	13	0
Índice de Cetano	nd	38	38-40	36-39	40
Densidade a 25°C	0,9578	0,9153	0,9118	nd	0,8497
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	2,0-4,3
Destilação a 90% (°C)	nd	349	359	370	338
Teor de cinzas (%)	nd	0,03	0,01	nd	0,014
Cor (ASTM)	1	0,5	1	nd	2
Resíduo de carbono Conradson sobre 10% do resíduo seco (%)	nd	0,28	0,54	0,54	0,35

nd- não determinado

Fonte: Knothe *et al.* (2006)

Segundo Knothe (2006) para se obter o biodiesel o óleo vegetal ou a gordura animal são submetidos a uma reação química chamada transesterificação. Neste processo, o óleo vegetal ou a gordura animal reagem com um catalizador, geralmente o metanol, para ter como resultado ésteres alquílicos, ou para metanol os ésteres metílicos.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), define o biodiesel como um combustível renovável obtido do processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos que estão contidos nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando o éster e a glicerina (ANP, 2019).

2.1.1 Transesterificação

Conforme dito acima, na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido, o qual produzirá uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol.

Para haver uma transesterificação estequiometricamente completa, é necessária uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo. Porém, devido à reação ser reversível, o agente transesterificante (álcool) geralmente é introduzido em excesso acarretando aumento do rendimento do éster e permitindo a separação do glicerol formado (PARENTE, 2003).

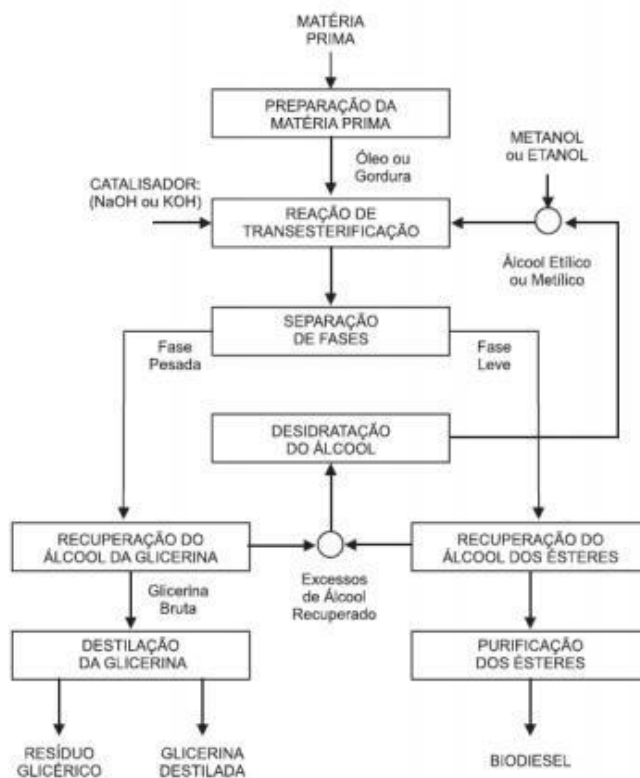
Há uma grande variedade de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Os mais conhecidos são: óleos de soja, girassol, palma, amêndoa e babaçu. E a composição diversificada de seus ácidos graxos é um fator que influencia nas propriedades na produção do biodiesel (MEHER, 2004).

O agente transesterificante, ocorre principalmente com álcoois de baixa massa molecular como por exemplo, o metanol e o etanol. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e às suas vantagens físicas e químicas. Por ser um álcool de cadeia mais curta, sua reação é mais rápida com o triglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico e também permite a separação simultânea do glicerol (PARENTE, 2003).

Este processo pode ser realizado tanto em meio ácido como em meio básico e também utilizando enzimas. Entre os catalisadores básicos estão os hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos, mas pode-se usar outros catalisadores básicos não iônicos na transesterificação dos triacilglicerídeos, ajudando a evitar a formação de subprodutos indesejáveis como os sabões, entre eles trietilamina, piperidina e as guanidinas. Já nos catalisadores ácidos usa-se o ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos e ácido clorídrico (MODI, 2006).

A figura 1 exemplifica a produção de biodiesel por meio da transesterificação, o qual envolve etapas que são desde a preparação da matéria prima, reação, separação das fases, recuperação e desidratação do álcool e purificação dos ésteres e da glicerina (PARENTE, 2003).

Figura 1– Exemplificação das etapas da produção do biodiesel.



Fonte: Parente (2003)

Do ponto de vista técnico, o óleo transesterificado possui as seguintes características (MÓDOLO, 1998):

- O motor não necessita ser modificado, podendo assim trabalhar com ésteres, diesel ou uma mistura;
- Menor emissão de poluentes para a atmosfera;
- Pode ser usado puro ou misturado com o óleo diesel;
- As características básicas são muito semelhantes às do diesel e variam muito pouco em função do vegetal;
- Isento de enxofre;

Embora existam muitas vantagens e benefícios pela substituição do óleo diesel pelos ésteres de óleos vegetais, infelizmente também ocorrem inúmeros inconvenientes. Entre eles pode-se citar:

- Menor poder calorífico;
- Maior consumo específico;
- Acúmulo de resíduos sólidos em bicos injetores, pistões e anéis resultantes de uma combustão incompleta devido aos problemas consequentes da maior viscosidade cinemática em relação ao óleo diesel;
- Alteração nas características do óleo lubrificante principalmente em motores de injeção direta quando estes não são otimizados para esse tipo de combustível;
- Alterações na composição dos gases de exaustão, com aumento na quantidade de óxidos de nitrogênio.

2.1.2 Preparação da matéria prima

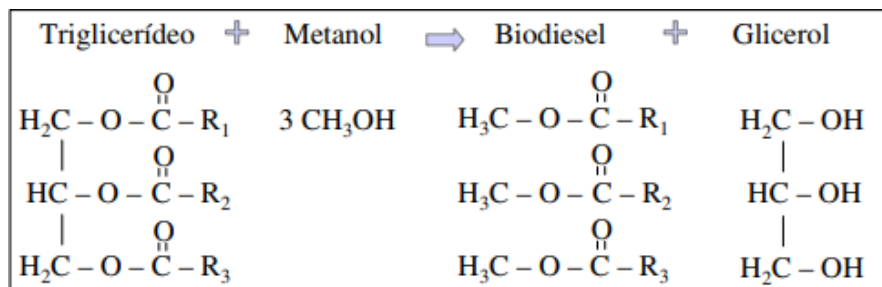
Para a produção de biodiesel, os óleos devem ser processados com baixo teor de ácidos graxos livres e também uma baixa umidade para evitar a formação de produtos saponificados que diminuem eficiência de conversão. Há uma etapa de preparação antes da reação para que a matéria prima se adeque em alguns parâmetros de umidade e acidez (BENDER, 1999).

Nessa etapa, a matéria prima é neutralizada por meio de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, logo após ocorre uma operação de desumidificação (PARENTE, 2003).

2.1.3 Reação de Transesterificação

A figura 2 ilustra o processo de transesterificação, onde o triglicerídio reage com um álcool simples, sendo metanol ou etanol, ocasionando na formação de ésteres metílico ou etílico, que constituem o biodiesel e o glicerol.

Figura 2- Processo de transesterificação.



Fonte: Bender, 1999

Adiciona-se álcool em excesso para permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para uma maior produção de biodiesel, por ser uma reação reversível.

Os agentes catalizadores podem ser base (NaOH, KOH) carbonatos ou alcóxidos, ácidos (HCl, H₂SO₄ e HSO₃-R) ou enzimas (lipases). O processo ocorre mais rápido com um catalizador alcalino do que o catalisador ácido, dando maior rendimento e menores problemas de corrosão nos equipamentos. Sendo o KOH e NaOH os catalisadores mais eficientes (ENCARNAÇÃO, 2008).

Apesar de a razão molar estequiométrica de álcool e óleo na reação ser de 3:1 (três mols de álcool para um mol de óleo), um amplo excesso de álcool, usualmente 6:1 ou 12:1, é utilizado como forma de deslocar o equilíbrio químico da reação na direção de formação dos produtos.

Ao final da reação, os produtos obtidos são separados por centrifugação sendo uma fase composta de biodiesel e outra de glicerol com o excesso do álcool que não foi consumido na reação, que será posteriormente recuperado.

A molécula do éster de óleo de soja, por exemplo, possui um terço do peso da molécula do óleo de origem, resultando em uma viscosidade muito menor (ENCARNAÇÃO, 2008). As moléculas do éster assemelham-se às do óleo diesel, embora possuam dois átomos de oxigênio.

2.1.4 Separação das fases

O produto da reação possui duas fases, sendo que a mais pesada é composta por glicerina e a mais leve pelo biodiesel. As duas contêm água, álcool e catalizador em excesso. Portanto, a glicerina e o biodiesel são separados por decantação e centrifugação.

2.1.5 Recuperação e desidratação do álcool

O álcool é recuperado no final do processo da produção do biodiesel e glicerina, sendo reutilizado no processo. Após a sua recuperação, o álcool ainda contém quantidades significativas de água, precisando ser desidratado pelo processo de destilação (ENCARNAÇÃO,2008).

2.2 MOTORES DIESEL

Os motores do ciclo diesel são máquinas térmicas alternativas, sendo que a energia química do combustível, óleo diesel, é transformada em trabalho mecânico de rotação (LORA; NASCIMENTO, 2004).

Motores de ignição por compressão, normalmente injetam seu combustível no seu final de curso de compressão e esta combustão é controlada pelo processo de difusão (MERCKER, 2012).

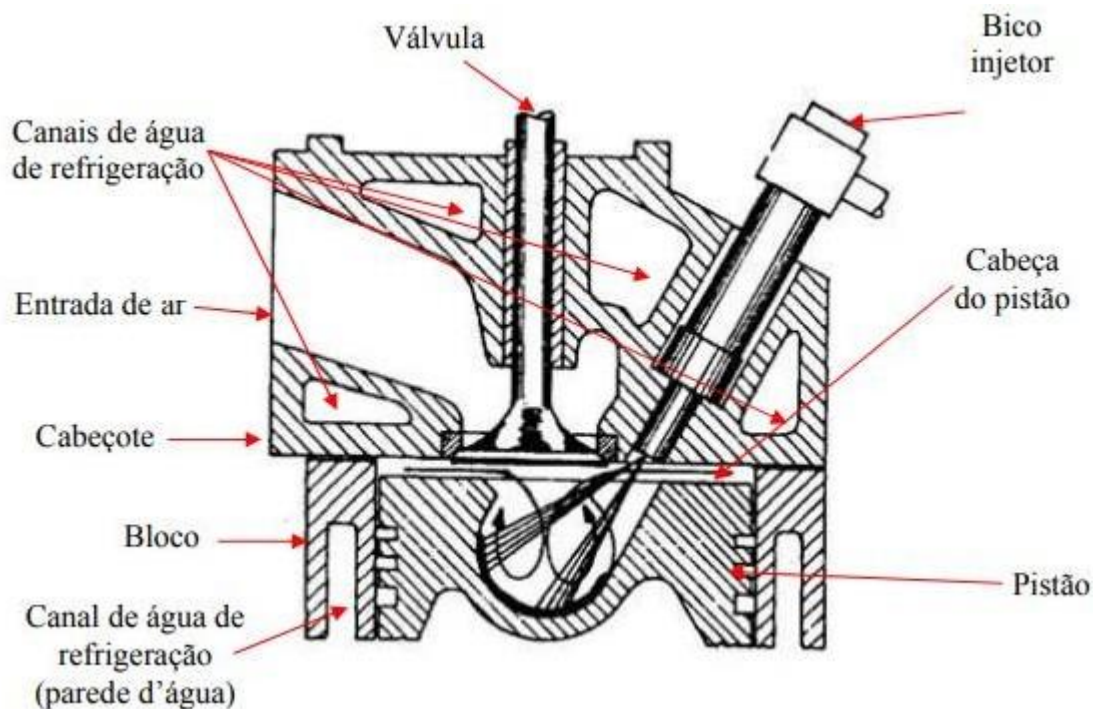
Outras formas de combustíveis podem ser usados ao invés do diesel como biodiesel, gás natural, gás liquefeito do petróleo (GLP), biogás, misturas dos gases anteriores com diesel ou biodiesel e até álcool como combustível e misturas de diesel com álcool (GRACIANO, 2012).

O primeiro motor criado e que funcionou de forma eficiente data do dia 10 de agosto de 1893, feito por Rudolf Diesel, em Augsburg, Alemanha. Em 1898 o motor foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris, França. O combustível usado era o óleo de amendoim (GRACIANO, 2012).

Entre os anos de 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irá se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente” (GRACIANO, 2012).

Segundo Graciano (2012) a figura 3 ilustra um corte de um motor do ciclo diesel arrefecido à água, ilustrando parte do bloco com o pistão montado, os anéis, cabeçote com a válvula e o bico injetor:

Figura 3 – Corte transversal da parte superior do bloco de um motor do ciclo diesel.



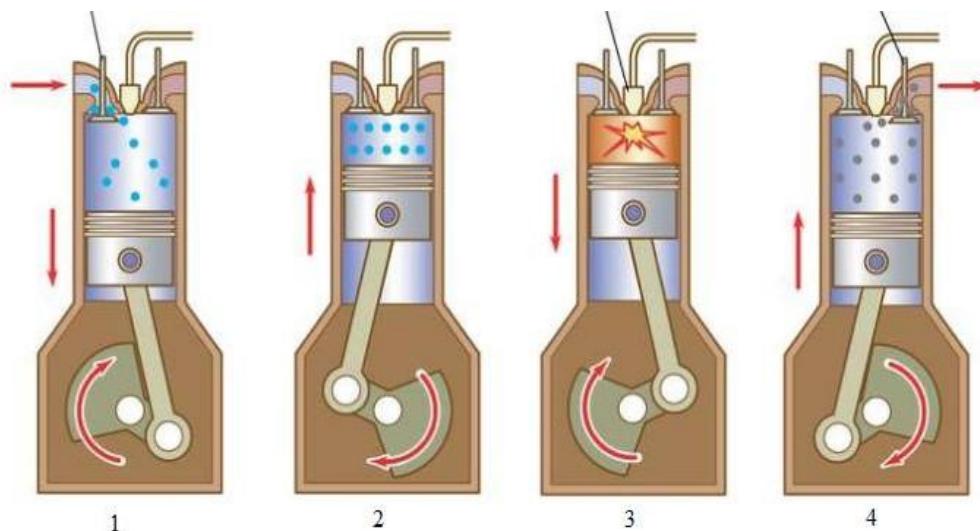
Fonte: Santos, 2004

Existem alguns conceitos necessários para o entendimento de um motor diesel que são (GRACIANO 2012):

- Ponto Morto Superior (PMS): Onde se encontra o ponto mais elevado que atinge o êmbolo, no movimento dentro do cilindro;
- Ponto Morto Inferior (PMI) : Local onde se situa o ponto mínimo que atinge o êmbolo, no movimento interno do cilindro;
- Curso do êmbolo: Diferença entre os valores do PMS e do PMI;
- Cilindrada: É o volume do cilindro que se compreende entre o PMS e o PMI;
- Diâmetro do cilindro: É o diâmetro do círculo que se encontra na secção ortogonal em relação ao eixo do cilindro;
- Volume da câmara de combustão: É o volume do cilindro quando o êmbolo se encontra na posição de PMS;
- Razão de compressão: Relação entre a cilindrada e o volume da câmara de combustão.

O Ciclo Diesel possui quatro tempos e pode ser descrito conforme a figura 4 (FERGUSON, 2016):

Figura 4 – Modelo do ciclo diesel.



Fonte: Britannica (2020)

- 1- Admissão: O curso do pistão se movimentando para baixo força a entrada de ar para dentro do cilindro, por meio da válvula de admissão, saindo do PMS e indo para o PMI;
- 2- Compressão: Após passar pelo PMI, já com ambas as válvulas fechadas, o pistão volta a subir, ocorrendo o processo de compressão, o qual elevará a temperatura do ar acima da temperatura de auto-ignição do combustível. No final do período de compressão, próximo ao PMS, o diesel é injetado pulverizado à alta pressão no cilindro;
- 3- Expansão: O óleo diesel pulverizado, ao entrar em contato com o ar quente comprimido, sofre auto ignição e dá início ao processo de combustão e expansão do gás , gerando trabalho;
- 4- Exaustão: Após completar o processo de combustão, ocorre a liberação de gases e nessa etapa os gases são expelidos passando pela válvula de escape, pelo o movimento de subida do pistão, havendo o deslocamento do pistão do ponto PMI até o PMS.

O aumento da população mundial e a busca por melhores qualidades de vida, estão ligados diretamente à oferta de energia. O consequente aumento do consumo de combustíveis fósseis fez com que houvesse, novamente, uma preocupação com a produção de combustível alternativa para a produção de energia (GRACIANO, 2012).

Com essa linha de raciocínio, pensando sempre na melhoria do sistema energético, é importante ocorrer a redução das perdas nos vários processos de produção de um produto desejado. Para Lora e Nascimento (2004), diminuindo as perdas, o consumo de combustível se reduz também e conseqüentemente haverá uma diminuição em todos os efeitos associados como emissão de poluentes, impactos ambientais e exploração de recursos.

Os motores a diesel começaram a ser usados para outras finalidades, não somente para produzir potência de eixo, mas também aproveitando a energia térmica existente nos gases de exaustão e na água do sistema de arrefecimento. Com isso, surgiu a cogeração de energia.

2.2.1 Combustão em motores diesel

Em motores diesel o processo de combustão é caracterizado pela formação de uma combustão hererogênea de mistura. Em motores modernos o diesel é injetado com uma alta pressão, normalmente logo após o ponto morto superior, na câmara de combustão.

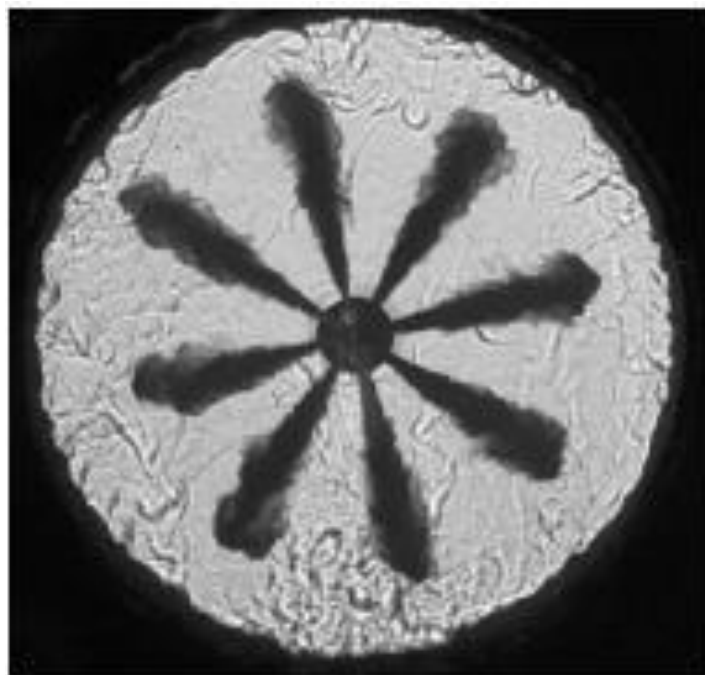
O combustível entra na câmara de combustão em pequenas gotículas, devido ao bico injetor, sendo vaporizado e misturado com o ar, deixando uma mistura heretogênea de ar/combustível. A combustão se inicia devido a altas temperaturas que o ar se encontra dentro da câmara de combustão pois está sendo comprimido pelo pistão, ocasionando a sua alto-ignição (MERCKER, 2012).

Em motores a diesel há um tempo muito reduzido para a formação da mistura. Portanto, uma injeção rápida de combustível e uma atomização boa são pré-requisitos para uma boa mistura ar/combustível e conseqüentemente uma melhor combustão.

O combustível pode ser injetada em uma pré-câmara, ou diretamente na câmara de combustão. O diesel é injetado por um bico de vários orifícios, disposto centralmente e quanto maior a pressão e menor for o diâmetro do orifício do bico, melhor resultará em uma formação de mistura.

Para Mercker (2012), o combustível injetado não pode colidir com a parede do pistão, pois este se encontra mais frio, favorecendo a formação de hidrocarbonetos não queimados. Sabe-se também que a injeção direta possui algumas diferenças em relação a indireta como um consumo específico mais baixo de combustível. A figura 5, exemplifica o funcionamento de um bico no momento de sua pulverização do combustível.

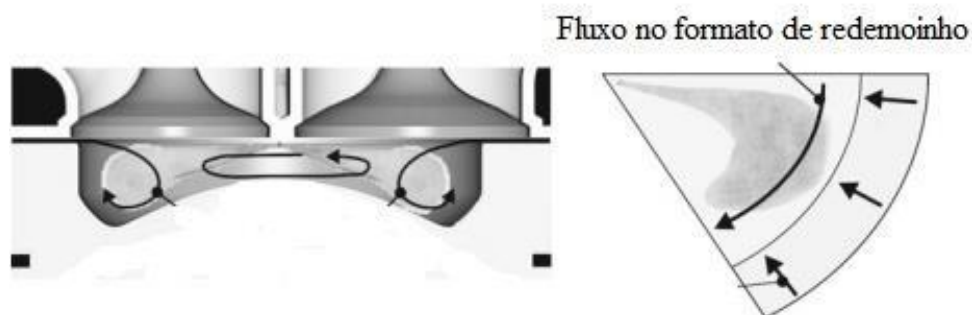
Figura 5 – Pulverização do combustível feito pelo bico injetor na câmara de combustão.



Fonte: Mercker (2009)

Outra representação esquemática de como é o fluxo da combustão na câmara de combustão está mostrado na figura 6, ilustrando como é importante a sua geometria para uma melhor combustão.

Figura 6 – Fluxo na câmara de combustão gerando um redemoinho.



Fonte: Mercker (2012)

O bico injetor representa a ligação entre o sistema de injeção e a câmara de combustão. O combustível sai do bico em alta velocidade através de orifícios de 0,12 milímetros.

O *spray* gerado durante a injeção divide-se em duas regiões. A primeira região se encontra na saída do bico, com um jato mais denso e a outra região se encontra mais

abaixo do fluxo gerando um *spray* mais fino.

O período de tempo entre a injeção de combustível e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Os principais processos físicos são a atomização do combustível, vaporização e a mistura de vapor do combustível com o ar, ocasionando uma mistura inflamável. O atraso de ignição pode ser controlado pela temperatura e pressão no início no processo de injeção. Também há outros parâmetros que podem influenciar o atraso de ignição como a geometria do bico injetor e o número de cetano do combustível (MERCKER, 2012).

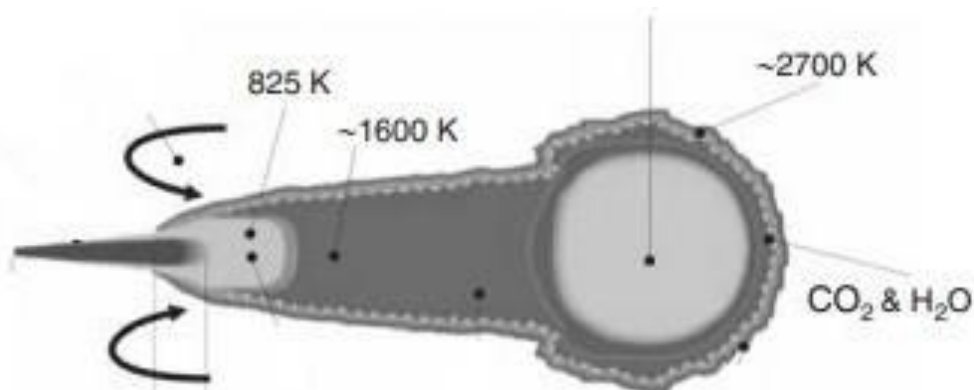
Segundo Marcker (2012) a combustão do motor a diesel pode ser dividida em três fases:

1ª Fase: A primeira fase ocorre logo após a ignição, o qual o combustível injetado durante o atraso de ignição se mistura com o ar na câmara de combustão, formando uma mistura homogênea e reativa, queimando rapidamente. A velocidade da reação química e a quantidade de ar/combustível controla a taxa de calor liberado nesta fase de combustão e o aumento da temperatura, ocasiona a diminuição do atraso de ignição.

2ª Fase: Nesta segunda fase a liberação de calor é controlada pelo processo turbulento entre o combustível e o ar. Nesta etapa as gotículas se evaporam e se misturam com o ar, ocorre nesta fase também a formação dos poluentes.

A figura 7 mostra um corte transversal em um modelo de chama gerado pelo processo de combustão do combustível diesel.

Figura 7 – Corte transversal em um modelo de chama gerado pela combustão.



Fonte: Mercker (2012)

O combustível pulverizado penetra na câmara de combustão aquecida pelo ar comprimido pelo pistão a uma temperatura de 350 K. Como o ar é comprimido pelo pistão ocorre a combustão. A jusante do comprimento de penetração da mistura rica de ar/combustível, se forma uma zona de mistura levando a oxidação do diesel que chegam

a temperaturas de 1600 K. Nesta região há a formação de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e partículas. Cerca de 15% de todo o calor gerado é liberado nesta zona. Ao final da chama, com temperaturas que chegam a 2700 K, ocorre a formação de óxido de nitrogênio, dióxido de carbono e água (MERCKER, 2012).

3ª Fase: Esta etapa é o final do processo de combustão, onde o pistão começa a se deslocar para o ponto morto inferior e com isso as temperaturas da câmara de combustão irão diminuindo, assim como as taxas de reação da combustão.

Esta fase é muito importante para a oxidação da fuligem, que foi gerada anteriormente. A temperatura nessa etapa não pode ser muito baixa, pois a oxidação da fuligem é muito lenta (cerca de 1300 K).

3.2.2 Simulação em alguns projetos de motor do ciclo diesel

O código KIVA que é um aplicativo dentro da linguagem Fortran baseado em Dinâmica dos Fluidos Computacional. Nele, pode-se simular complexos fluxos de ar e combustível e o comportamento dos gases na ignição, na combustão e no processo de formação de gases poluentes em motores. Algumas empresas já o utilizam como a Cummins que reduziu o tempo de desenvolvimento e o seu custo entre 10 % a 15% para desenvolver o motor diesel ISB6.7-L, o qual é considerado nos dias de hoje como uma referência em termos de baixa emissão de gases poluentes (CO, NO_x). O KIVA é um código tridimensional para analisar fluxos de reagentes químicos no interior do cilindro, utilizando o método de volumes finitos (Los Alamos National Laboratory – LANL, 1982).

Segundo Graciano (2012) uma pesquisa realizada por Lebevedas et al. (2011), desenvolveram um trabalho que analisa parâmetros complexos de processos internos ao cilindro e a carga térmica em pistões de motores diesel. Permitindo escolher uma combinação ótima de parâmetros que estão relacionados com o funcionamento do pistão em motores de ignição por compressão, resultando em um nível admissível de tensão térmica no cilindro juntamente com um menor consumo de combustível.

2.2.3 Motores alimentados por combustíveis alternativos

Os estudos realizados por Bueno *et al.* (2011) para se saber a liberação de calor e performance de um motor do ciclo diesel alimentado por uma mistura de óleo de soja e diesel, iniciando com 5% de óleo de soja variando até 30% no diesel. Utilizou-se um modelo matemático simples para os ciclos mecânicos e um mais sofisticado para se

determinar o calor liberado na combustão. O motor utilizado foi do ciclo diesel de injeção direta, 6 cilindros, com 4.200 cm³ de cilindrada total. Os parâmetros mais importantes foram a razão de equivalência e a temperatura da combustão. E o percentual que melhor apresentou os resultados foram a mistura com 10% de óleo de soja no diesel, pois resultou em uma maior potência efetiva e menor consumo específico.

Segundo Graciano (2012) o estudo realizado por Castellaneli (2008), mostrando um trabalho sobre o uso do éster etílico (biodiesel) em motores diesel, trabalhando com um motor ciclo diesel, de injeção direta com quatro cilindros, sem adaptações. Modelo CUMMINS 4BTA 3.9 aspirado, normalmente utilizado em caminhões, tendo como parâmetros de análise: torque, potência e consumo específico de combustível. Usou-se um dinamômetro e um sistema de aquisição de dados, onde foram avaliados os desempenhos de torque efetivo, potência efetiva e consumo específico de combustível para misturas diesel/éster etílico de soja, B2, B5, B10, B20, B50, B75 e B100. Os resultados apontaram a mistura B20 com o melhor desempenho, dando uma potência máxima de e 47,3 kW a 2.333 rpm, sendo que o diesel apontou uma potência máxima de 45,8 kW a 2.333 rpm.

Morón-Villarreyes et al. (2008) desenvolveram um trabalho sobre as propriedades físicas e suas relações com motores de combustão, mostrando um método para determinar a proporção volumétrica de biodiesel, que permita uma eficiente combustão em motores diesel. Foram usados uma misturas de biodiesel variando de B0 (sem adição de biodiesel) até o B100 (biodiesel puro), para analisar as propriedades relativas a qualidade de ignição. Este método poder ser usado tanto para biodiesel de origem animal quanto para origem vegetal. No resultado final o B100 e as misturas de B2 até B30, satisfizeram a qualidade de injeção.

2.3 EMISSÕES DE GASES

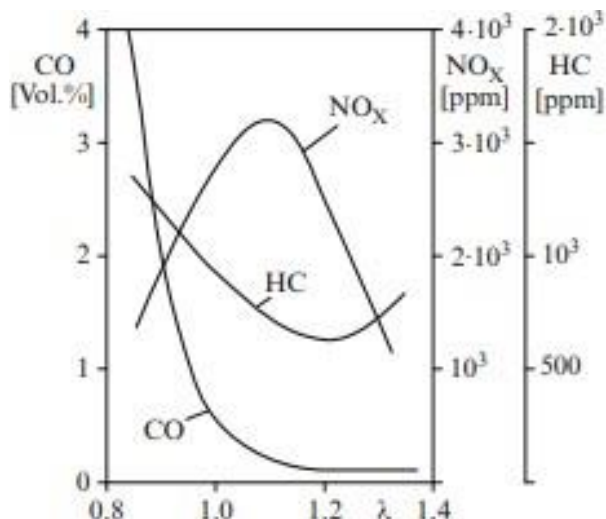
Os gases de combustão são produzidos através do processo de combustão completa do interior do cilindro do motor, sendo que esses gases possuem diferentes características de combustão e alguns deles são caracterizados como poluentes.

Para Ferguson (2016) as principais emissões de motores de combustão interna incluem óxido de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (HC), material particulado e aldeídos. Esses produtos de combustão são uma fonte significativa de poluição do ar, acarretando para problemas adversos à saúde do ser humano. Com isso, estudos comprovaram a relação dos níveis de poluição do ar com problemas de saúde como a tosse, asma e irritação ocular.

A relação ar/combustível e a temperatura de operação faz variar a formação de

CO, NO_x e HC. Para CO e HC o seu aumento ocorre em razão de uma combustão incompleta em misturas mais ricas, já a formação de NO_x é maior em altas temperaturas com maiores quantidades de oxigênio. A figura 8 mostra a composição dos gases de exaustão de um motor de ignição por compressão. Pode-se observar na imagem que em misturas mais pobres ($\lambda > 1,2$), excesso de oxigênio, ocasiona em níveis mais baixos de CO e NO_x e uma tendência de alta no HC.

Figura 8 – Relação entre a formação de poluentes e ar/combustível.



Fonte: Merker (2012)

2.3.1 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

Segundo Ming-Ho (2005), o nitrogênio pode ser encontrado na atmosfera em seis formas: óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), óxido nitroso (N₂O), trióxido de nitrogênio (N₂O₃), tetróxido de nitrogênio (N₂O₄) e pentóxido de nitrogênio (N₂O₅). Destas seis formas, os emitidos pelos motores são NO e NO₂, os quais são tradicionalmente conhecidos como (NO_x).

Uma das principais fontes de emissão de NO_x em locais urbanos provém de veículos automotores à diesel, pois dentro da câmara de combustão ocorrem grandes pressões e temperaturas que favorecem a formação destes elementos (ÁLVARES *ET AL.*, 2002).

No processo de combustão, encontram-se baixas concentrações de NO₂, predominando o NO, porém em contato com o oxigênio da atmosfera, logo se converte em NO₂.

O NO₂ é um precursor do ácido nítrico, ajudando na formação de chuva ácida, juntamente com o SO₂. Os NO_x acarretam outros problemas como o *Smog*, uma reação fotoquímica. É um fenômeno que engloba outros poluentes secundários como o ozônio

troposférico (O_3), o nitrato de peroxiacetila (PAN) e outros agentes oxidante (SCHNELLE *ET AL.*, 2002).

Nos gases de escape do motor o óxido nítrico (NO) sai na proporção de 100 ppm (partícula por milhão) e a concentração do NO_2 na ordem de 10 ppm. Na atmosfera o óxido nítrico oxidará, entrando em reação com o oxigênio da atmosfera e se tornando um dióxido de nitrogênio (NO_2). Ao final, reagirá com os hidrocarbonetos não queimados na presença da luz solar, formando a fumaça (FERGUSON, 2016).

Ainda, Ferguson (2016) relata que existe três principais mecanismos para a formação de NO, sendo: o mecanismo de Zeldovich, mecanismo de Fenimore e a combustão do nitrogênio ligado ao combustível. Mas para motores de combustão interna o mais importante é o mecanismo de Zeldovich, onde a formação ocorre no contato do nitrogênio atmosférico com os produtos da combustão em altas temperaturas.

2.3.2 Monóxido de carbono

A formação de CO é a uma das principais reações na combustão de hidrocarbonetos, caracteriza-se por ser um subproduto resultante da combustão incompleta de combustíveis que consiste na decomposição do combustível em CO. Sendo que a maior parte de liberação de calor para o processo de combustão ocorre durante a oxidação do CO, onde o parâmetro mais importante que influencia os níveis de monóxido de carbono é a relação ar/combustível durante a combustão. O monóxido de carbono oxidará na presença de radicais hidroxila ou hidropoxila, pelo processo de combustão, se tornando dióxido de carbono. Este processo químico acontece durante o processo de autoignição, pois estes radicais estão presentes em maior concentração (FERGUSON, 2016).

O monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro e insípido em condições ambientes de temperatura e pressão. Ele faz reduzir a capacidade do ser humano de absorver oxigênio no sangue. Inalar ar com uma concentração volumétrica de 0,3% de CO pode provocar a morte por asfixia em 30 minutos (BOSCH, 2005).

2.3.3 Hidrocarbonetos não queimados

Os hidrocarbonetos não queimados se originam de zonas que não estão completamente envolvidas na combustão, composta por diversos componentes do combustível que não foram queimados ou possuem uma parcela de oxidação (MERKER, 2012).

Os hidrocarbonetos (HC) são originados por uma combustão incompleta, tanto

por falta ou excesso de oxigênio na mistura. Alguns resquícios de combustíveis podem ficar no óleo lubrificante do motor ou em partes que são presas nas folgas entre o pistão e o cilindro durante a compressão (HEYWOOD, 1988).

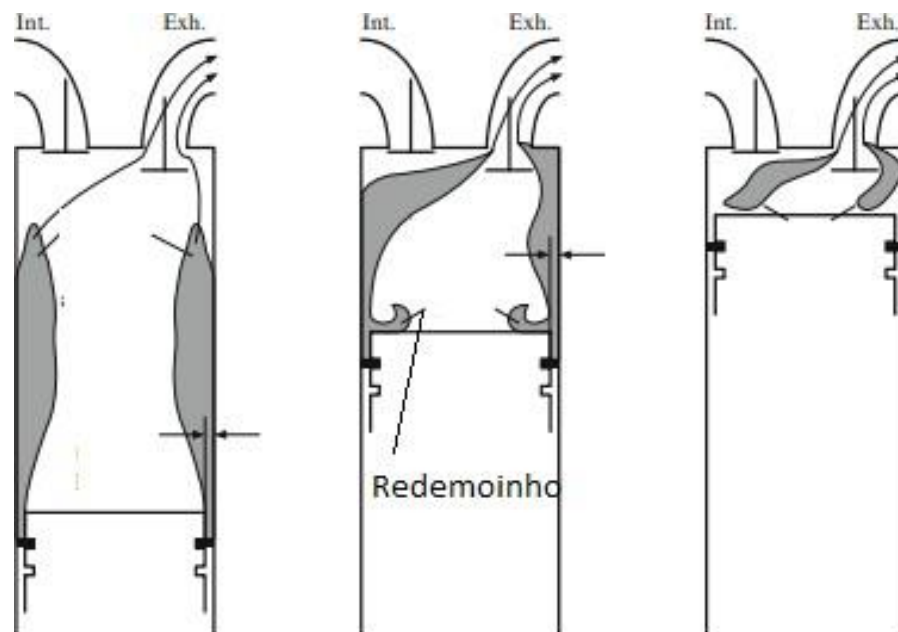
Os motores emitem a maior parte de hidrocarbonetos não queimados já na fase de partida a frio, pois a temperatura da câmara de combustão esta baixa, ocorrendo pouca oxidação (MERKER, 2012).

Além disso há outras fontes de formação de hidrocarbonetos não queimados em motores do ciclo diesel como:

- Vazamento de combustível pelos bicos injetores quando se realiza sua partida;
- Aderência do combustível nas paredes do cilindro, impedindo que ele seja consumido devido as temperaturas baixas para sua oxidação;
- A área interna do *spray* emitido pelo bico injetor, por ser uma mistura muito rica, impede que seja totalmente oxidado;
- Em sistemas com injeção de combustível feita por bomba, acionamento mecânico, pode ocorrer uma injeção com um atraso de combustível, ocasionando grandes gotas de combustíveis que se evaporam e queimam lentamente.

No início da combustão, parte do combustível se aloja entre as folgas do anel com o pistão e essa parcela não é consumida pela combustão inicialmente. Essa mistura de combustível não queimada retornará para câmara de combustão quando o pistão subir novamente, para ocorrer outra etapa de compressão, mas encontrará um parte dessa mistura em forma de gás residual na câmara. Essas parcelas de combustíveis podem ser oxidadas após outro ciclo de combustão, caso não haja, os hidrocarbonetos não queimados sairão pela válvula de escape juntamente com os gases da combustão. A figura 9 mostra esse processo, o qual o movimento de redemoinho presente na imagem auxilia na saída dos hidrocarbonetos (MERCKER, 2012).

Figura 9 – Representação esquemática da formação de HC.



Fonte: Merker (2012)

2.3.4 Emissão de material particulado

A Agência Nacional de Proteção ambiental dos Estado Unidos da América define material particulado (MP) como qualquer substância, não sendo água, que pode ser coletada, por meio do processo de filtragem dos gases de escape e serem diluídos com uma temperatura igual ou inferior a 325 K. Esse material coletado classifica-se em duas formas. A primeira em carbono sólido ou fuligem e a outra classificação em uma fração orgânica constituída de hidrocarbonetos e seus produtos de uma oxidação parcial que se condensaram no filtro (FERGUSON,2016).

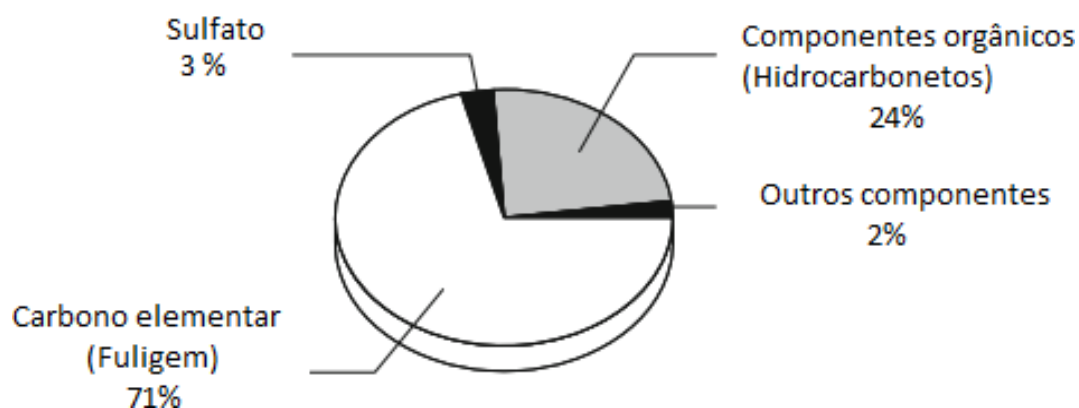
Ainda para Carvalho et al. (2003), o material particulado é basicamente constituído por aglomerados de núcleo de carbono, hidrocarbonetos, enxofre e água. Podendo ser subdividido em duas fases. A primeira sendo insolúvel apresentando uma forma sólida, contendo carbono e espécies orgânicas (sulfatos e metais) resultante do desgaste dos componentes do motor e dos aditivos do óleo lubrificante e a segunda como uma solúvel, sendo formada por hidrocarbonetos dos combustíveis e do óleo lubrificante.

A formação de material particulado ocorre devido a queima incompleta do combustível, sob altas temperaturas e em regiões da câmara de combustão onde a mistura está rica, sendo mais predominante em motores do ciclo Diesel.

Os principais componentes presentes que saem dos gases de escape estão

mostrados na figura abaixo:

Figura 10 – Principais componentes presentes no material particulado.



Fonte: Merker (2012), adaptado.

Com 71%, o carbono elementar ou conhecido como fuligem, apresenta maior concentração na formação do material particulado, seguido dos componentes orgânicos (hidrocarbonetos) com 24%, em seguida do sulfato com 3% e outros componentes com 2%. Esses valores podem variar devido ao processo de combustão (MERKER, 2012).

Observando a fuligem por meio de um microscópio eletrônico, revela-se que são aglomerados de partículas esféricas. Esse aglomerado representa um risco à saúde, pois algumas partículas podem se depositar nos pulmões, por serem muito pequenas, podendo chegar até nos bronquíolos e alvéolos (MERKER, 2012).

2.4 D-LIMONENO

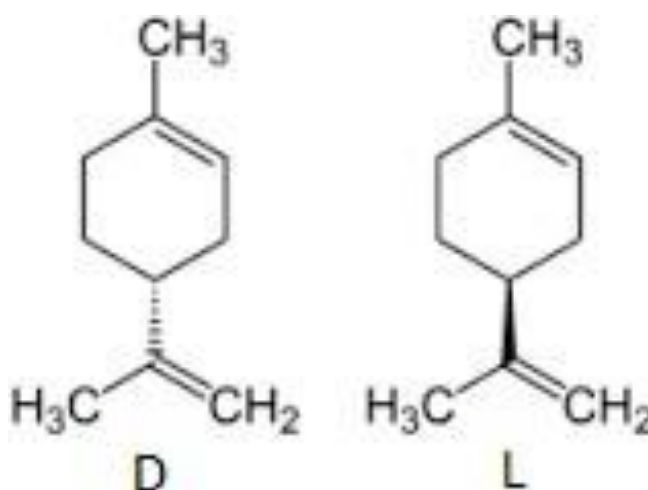
Os terpenos ou terpenóides são compostos produzidos por muitas espécies de vegetais, como por exemplo o limoneno, o qual é um monoterpene monocíclico. O limoneno é um subproduto provindo da casca da laranja, sendo conhecido comercialmente por 1-etil-4-prop-1-en-2-il ciclohexeno.

Os terpenos são substâncias derivadas de uma unidade básica denominada isopreno. Este apresenta cinco átomos de carbono que se condensam dando origem ao terpeno. A estrutura química dos terpenos foi criada por Wallach em 1887, conhecida como a regra do isopreno. Os terpenos são constituídos por unidades básicas de isopreno, correspondendo a fórmula $(C_5H_8)_n$. Portanto, limoneno é um monoterpene, constituído por duas unidades de isopreno e 10 átomos de carbono $(C_5H_8)_2$ (Erhan, 1985).

Possuindo um centro quiral, ou seja, um carbono assimétrico, apresenta uma isomeria óptica. O limoneno possui dois isômeros, sendo eles o r-limoneno (como d-limoneno), sendo o mais abundante na natureza, este isômero desvia o plano da luz polarizada no sentido horário e o s-limoneno (l-limoneno) desviando o plano da luz na direção oposta.

As duas substâncias apresentam as mesmas características visuais, deixando difícil a sua identificação, mas em relação ao olfato, pode-se identificar que o d-limoneno possui o odor característico às laranjas e mexericas, enquanto o l-limoneno é responsável pelo odor de pinheiros e também de laranja, porém mais balsâmico e com um toque de terebintina, outro modelo de terpeno. A figura 11 exemplifica esses dois modelos de limoneno (BREITMAIER, 2006).

Figura 11 – Apresentação da estrutura molecular do limoneno.

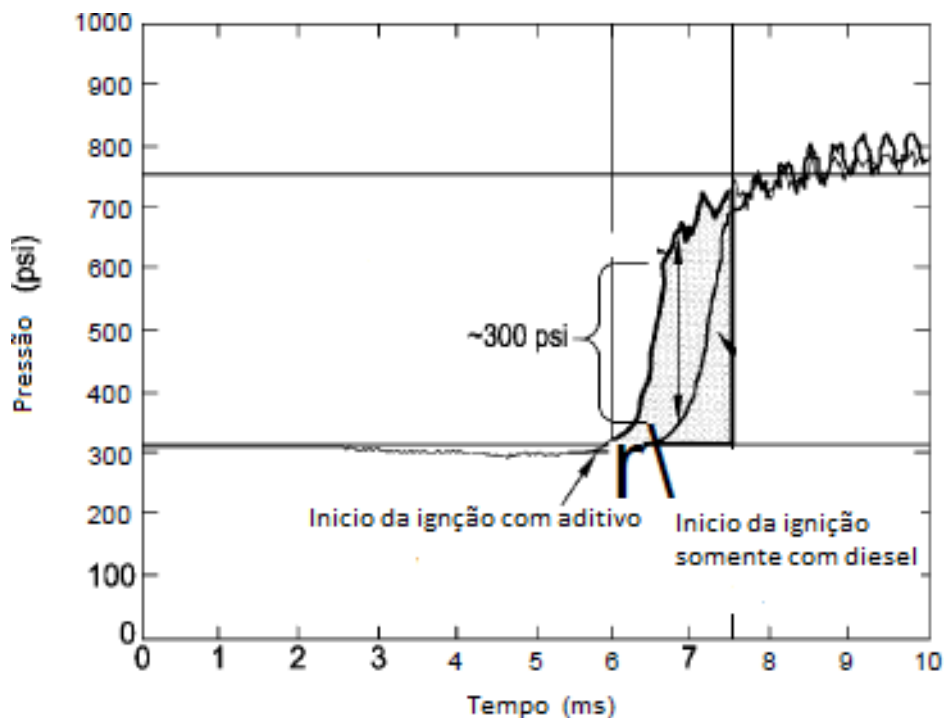


Fonte: Breitmaier (2006)

Segundo um trabalho patentado por Paggi (2012), verificou-se que ao usar o d-limoneno, que possui uma alta octanagem, pode melhorar de forma significativa o baixo consumo de combustível e reduzir a emissão de poluentes pelo escape do motor. Descobriu-se que o d-limoneno, utilizado no diesel juntamente com um outro aditivo o etil-hexilnitrato em diversas proporções, diminui o atraso de ignição e a redução da emissão de NOx. O d-limoneno possui um ponto de inflamação entre 113° F a 124° F dependendo da pureza do material, quando exposto à câmara de combustão, onde as temperaturas são superiores a 1000° F, o d-limoneno se divide, formando dois mols de gás isopreno. Esse gás ajuda na expansão do *spray* de combustível, gerando na reação um produto conhecido como peróxido, possuindo uma característica de ser alto explosivo. A figura 12 mostra o momento da ignição utilizando uma mistura com aditivos e a outra somente o diesel e pode-se observar que ao utilizar os aditivos o atraso

de ignição é menor em relação a utilização somente do diesel.

Figura 12 – Representação gráfica mostrando o momento da ignição com e sem aditivo.

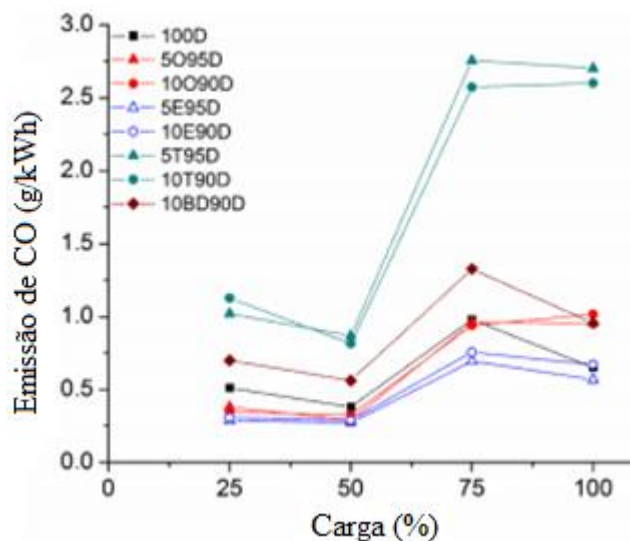


Fonte: Paggi, (2012), adaptado

Um estudo apresentado por Rahman et al. (2019) onde foram misturados 5% e 10% de d-limoneno em um diesel comercial, juntamente com 10% de biodiesel. Mostrou-se que houve uma redução de material particulado e CO, mas aumentou a formação de NOx em 33,5 %. Esses resultados ocorreram devido a presença de oxigênio no d-limoneno e uma maior taxa de liberação de calor na pré-mistura na fase da combustão. O experimento foi realizado em um motor turbo de seis cilindros, sendo acoplado em um dinamômetro hidráulico para controlar sua carga. O motor funcionou em uma rotação de 1500 rpm, condição de torque máximo, com cargas de 25%, 50%, 75% e 100%.

A imagem 13 ilustra o resultado da emissão de CO do artigo mencionado anteriormente.

Figura 13 – Representação gráfica do resultado da emissão de CO para as misturas contendo aditivo d-limoneno.



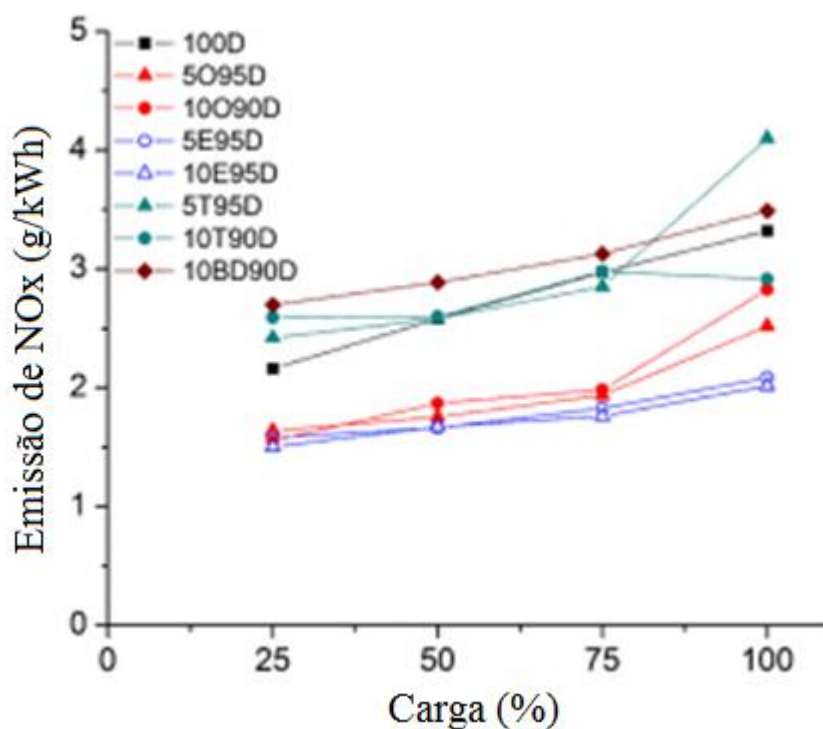
Fonte: Rahman et al.,(2019), adaptado

O gráfico acima representa as várias misturas estudadas no trabalho anterior, sendo a 5095D e o 10090D as misturas com 5% e 10% de d-limoneno respectivamente, as quais são de maior interesse.

O combustível contendo o óleo de laranja apresentou um dos menores valores para a emissão de CO, por causa da sua menor viscosidade em relação ao diesel comercial (100D), ocasionando uma melhor mistura ar/combustível no cilindro e ocorrendo uma combustão mais completa, emitindo menos CO (RAHMAN ET AL.,2019).

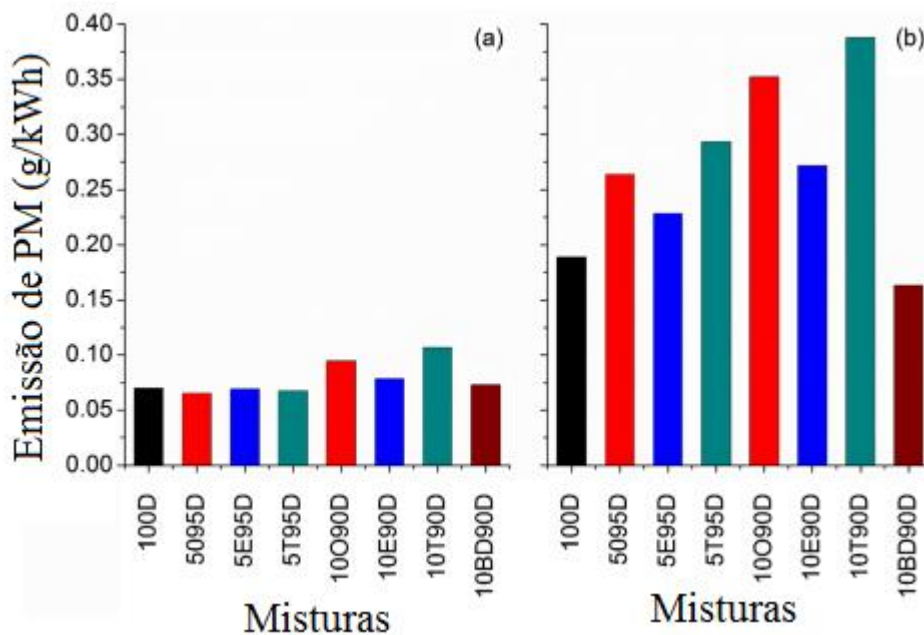
Ainda Rahman et al. (2019), para o gráfico de formação de NO_x, as menores emissões foram para as misturas contendo óleo de laranja, esse fato pode ser atribuídas as propriedades do combustível, como uma menor viscosidade e densidade, juntamente com um índice de cetano menor comparado ao biodiesel e ao diesel comercial. Já para a formação de material particulado para todas as misturas de combustível, suas emissões foram mais baixas nas cargas 25% e 75% do valor aplicado ao motor, onde havia uma quantidade suficiente de oxigênio para uma combustão mais completa. O biodiesel apresentou maior teor de oxigênio do que o diesel comercial, o que resultou em uma maior oxidação de partículas durante a combustão e, portanto, levou a menores emissões de material particulado. Como o biodiesel apresenta um índice de cetano mais alto, resultou em um menor atraso de ignição. Assim, os produtos da combustão tiveram um maior tempo de permanência em temperaturas mais altas, que também reduziu a formação de material particulado. As figuras 14 e 15 mostram os gráficos que representam a formação de Nox e material particulado respectivamente.

Figura 14 – Representação gráfica do resultado da emissão de NOx para as misturas contendo aditivo d-limoneno.



Fonte: Rahman et al.,(2019), adaptado

Figura 15 – Representação gráfica do resultado da emissão de PM para as misturas contendo aditivo d-limoneno.



Fonte: Rahman et al.,(2019), adaptado

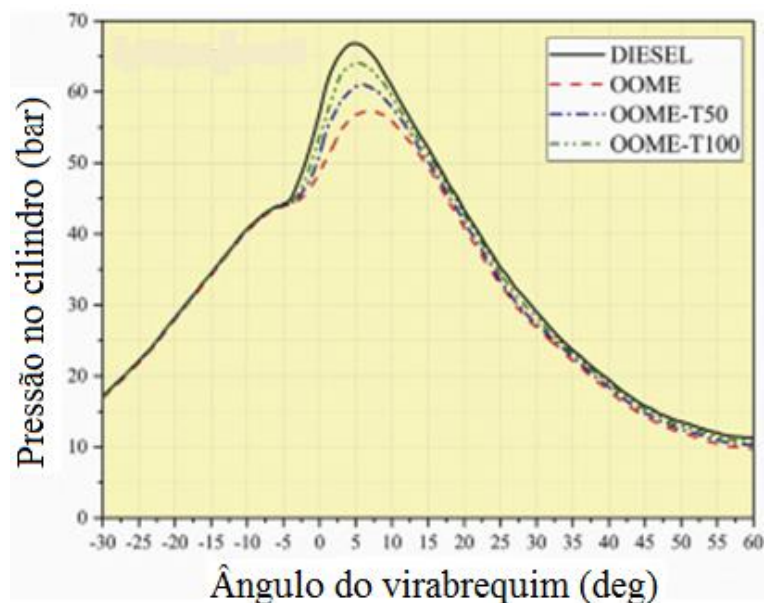
Sendo que o gráfico A representa uma carga imposta ao motor em 25% e o gráfico B com uma carga de 75%.

Outro estudo descrevendo o uso de d-limoneno em motores diesel, foi realizado por Kumar et al. (2020), onde comparou-se uma mistura contendo éster

metílico de óleo de laranja OOME puro (100%), onde foi comparada os seus resultados juntamente com o diesel e outras duas misturas denominadas éster metílico de óleo de laranja com 50 ppm de nanoemulsão de dióxido de nitrogênio (OOME- T50) e a éster metílico de óleo de laranja com 100 ppm de nanoemulsão de dióxido de nitrogênio (OOME- T100). Onde foram observados os valores de emissão dos gases como o CO, NOx e o material particulado. Para as emissões de CO utilizando o óleo de laranja pura como combustível (OOME), podê-se observar que em comparação ao diesel houve uma menor emissão deste poluente sendo de 0,55%, onde para o diesel foi de 0,58%. Já para a formação de NOx, a mistura OOME, obteve a maior quantidade, pois como apresenta um menor índice de cetano, resultou em um maior atraso de ignição, com isso há um acúmulo de combustível no atraso de ignição, quando ocorrer a combustão com todo esse combustível presente, acarretará em um aumento na taxa de liberação de calor, aumentando a temperatura de dentro da câmara de combustão ocasiona uma maior emissão de NOx para todas as condições de carga.

Ainda Kumar et al. (2020) observaram que para a pressão na câmara de combustão, quanto maior o número de cetano menor será o atraso de ignição. O qual o diesel obteve o menor atraso de ignição, já o combustível de óleo de laranja em concentração de 100% (OOME), gerou o maior atraso de ignição. A figura 16 mostra este resultado das pressões na câmara de combustão para cada mistura.

Figura 16 – Pressão na câmara de combustão para as misturas contendo o aditivo d-limoneno em comparação ao diesel.

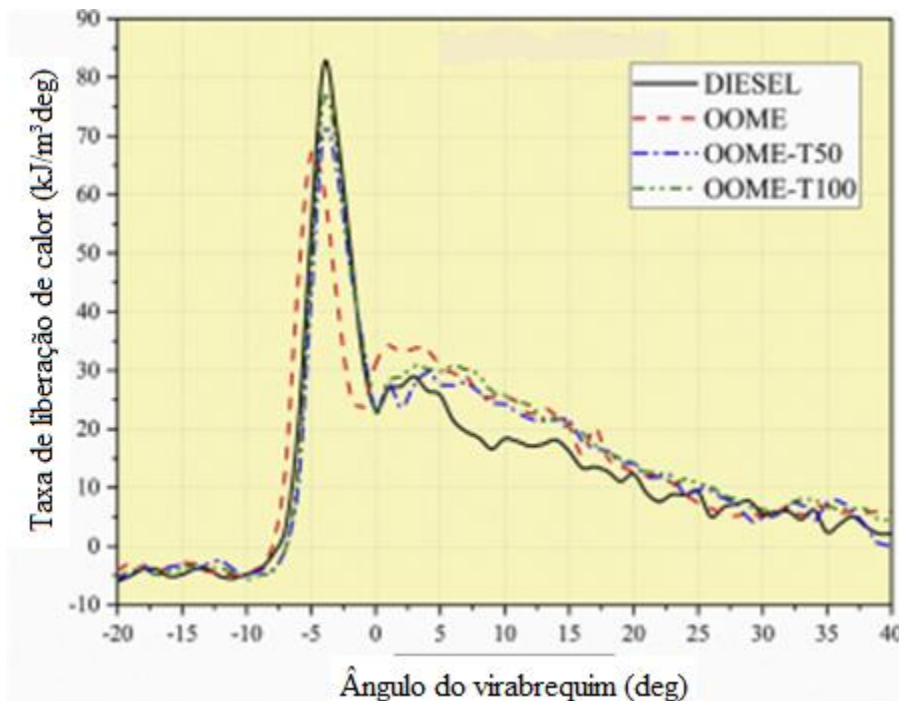


Fonte: Kumar et al. (2019), adaptado

A taxa de liberação de calor para uma mistura contendo óleo de laranja foi observado na figura abaixo, onde o número de cetano esta novamente correlacionada com esta taxa, sendo que quanto maior este índice menor será o atraso de ignição, onde

haverá menor quantidade de combustível queimado no estágio da pré mistura, resultando em uma menor taxa de liberação de calor. Com isso, a mistura OOME mostra uma menor taxa de liberação de calor em relação ao diesel KUMAR ET AL (2019).

Figura 17 – Gráfico da taxa de liberação de calor para as misturas contendo o aditivo d-limoneno em comparação ao diesel.



Fonte: Kumar et al. (2019), adaptado

Em outra investigação feita por Sheriff et al. (2020), onde usaram nanotubos de carbono e de óxido de cério em misturas de biocombustíveis de óleo de casca de laranja e limão em um motor diesel de quatro tempos, chamado Kirloskar TV1 de 0,66 L monocilíndrico. Foi utilizado o óleo de casca de laranja e limão na proporção de 20% em volume com diesel, onde as nanopartículas são adicionadas em duas concentrações (50 e 100 ppm) e aplicou-se uma carga de 50% e 100% no motor. Observaram que a mistura de óleo de casca de limão com óxido de cério em 50 ppm resultou em uma redução de 16,4% no consumo específico em relação ao diesel. Já as misturas contendo óleo de laranja exibem maior taxa de liberação de calor gerando maior pressão no cilindro. Isso se deve ao óleo de laranja apresentar uma maior quantidade de oxigênio, acarretando em uma combustão completa e também por possuir um maior poder calorífico. Além disso, o óxido de cério no óleo de laranja na concentração de 50 ppm ocasionou uma redução de 53,8% na emissão de monóxido de carbono. Observou-se que para o atraso de ignição do óleo de laranja é ligeiramente superior ao diesel durante o processo de combustão, que é devido ao menor número de cetano do óleo de limão, o que resulta em um maior atraso de ignição. Entre as misturas de biocombustíveis, a

mistura de óleo de laranja possuiu os maiores picos de pressão comparada à mistura de óleo de limão porque as temperaturas mais altas foram obtidas durante sua combustão, que é o resultado de uma maior quantidade de oxigênio no óleo de laranja. Para a emissão de CO, podê-se observar que conforme a carga do motor é aumentada, as emissões de CO também aumentou e isso se deve ao menor tempo disponível para injeção de combustível e saída de gases de exaustão, resultando em uma combustão incompleta. Entre os biocombustíveis, o alto índice de cetano do óleo de laranja levou a uma ignição mais precoce e uma menor duração da combustão, ocasionando menores emissões de CO do que o óleo de limão. Já para os dados gerados de HC, conforme a carga é aumentada, a emissão de hidrocarbonetos não queimados aumentou gradualmente devido ao menor tempo disponível para a combustão. O diesel geralmente tem mais emissões de HC do que os óleos de laranja e limão porque eles possuem pequenas porcentagens de oxigênio em suas estruturas moleculares em comparação a esses óleos, o que leva à combustão incompleta. E para a formação do NOx, concluiu que para cargas baixas o diesel tem uma menor formação de NOx, devido ao menor atraso na ignição e também a presença de oxigênio extra molecular nas misturas de biocombustíveis fizeram com que aumentasse a taxa de reações químicas e, portanto, aumentou-se os níveis de óxidos de nitrogênio gerados para o óleo de laranja e de limão.

Outro trabalho observado foi o do Reddy (2019), o qual foram feitas três misturas em 10%, 30% e 50% em volume de óleo de laranja, misturado com diesel comercial, onde foram investigadas as características de emissão de poluentes em um motor diesel de um único cilindro, quatro tempos. Ao aumentar a mistura de óleo de laranja reduziu os valores para HC e o nível de CO, comparado ao óleo diesel. O nível de material particulado foi menor para óleo de laranja para a mistura em 30%, mas para o seu valor de NOx aumentou. Esse aumento do NOx ocorreu devido ao aumento do nível de oxigênio das misturas de óleo de laranja.

Outro estudo feito por Purushothaman et al. (2009), onde foram utilizados misturas com d-limoneno nas concentrações de 10%, 30%, 50% e 100% (mistura contendo somente d-limoneno) para serem comparados as emissões de poluentes como HC, NOx e CO com o diesel comercial. Sendo que os resultados mostraram que a emissão de CO e HC diminuíram, enquanto o NOx aumentou para as misturas contendo d-limoneno. A emissão de NOx é maior para todas as misturas contendo o aditivo, sendo maior para mistura 100% de d-limoneno em comparação com o óleo diesel. Isso se deve à presença de oxigênio no óleo de laranja. E outra razão provável para o aumento de NOx pode ser devido à maior intensidade da taxa de liberação de calor na fase de pré-mistura da combustão. Já para a diminuição de emissão de CO ocorreu em maior quantidade para as misturas contendo d-limoneno, sendo maior para 100% de d-

limoneno. Ocorrendo devido a razão pela qual o d-limoneno contém cerca de 3% de oxigênio em massa que resulta em uma combustão mais completa, reduzindo assim as emissões de CO. Assim, também ocasionou uma menor emissão de HC para as misturas contendo d-limoneno, isso se deve à mistura homogênea do óleo de laranja no óleo diesel, o que faz com que haja uma maior taxa de liberação, resultando em uma combustão completa. O uso de 100% de d-limoneno como combustível, gerou alguns problemas como dificuldade na partida a frio devido à sua alta temperatura de destilação e menor número de cetano, gerando altas taxas de admissão de óleo de laranja e um aumento nos níveis de NOx. Uma melhoria no atraso de ignição seria usar um combustível com um alto nível de cetano juntamente com o d-limoneno, onde melhoraria a ignição de partida a frio, diminuindo a duração da combustão.

Ainda neste mesmo artigo feito por Purushothaman et al. (2009), realizaram um estudo da taxa de liberação de calor e a pressão na câmara de combustível para as misturas citadas anteriormente. Para este teste foi usado um motor estacionário movido a diesel em rotação de 1500 rpm, com uma carga aplicada de 100%. Foi observado que para as misturas contendo o aditivo, ocasionaram maior pressão de pico em relação ao diesel comercial. Isso pode ser devido a presença de oxigênio no d-limoneno, onde leva a uma combustão completa e, portanto, maior a pressão de pico. Sendo o valor de pressão de pico maior para a mistura contendo 100% de d-limoneno no valor de 78 bar, já o diesel em 71 bar. Para a taxa de liberação de calor, os maiores valores observados foram para as misturas contendo d-limoneno, pois possui um maior poder calorífico, sendo que os maiores valores foram para as misturas contendo d-limoneno 30% e 50% com o diesel, onde um maior número de cetano do combustível resultaria em melhorar as características de ignição da mistura contendo d-limoneno, acarretando em uma maior taxa de liberação de calor.

Ainda Purushothaman et al. (2009) desenvolveram um outro trabalho sobre as características de emissão e combustão de um motor diesel operando com óleo laranja puro. Foi utilizado um motor diesel estacionário com um único cilindro, resfriado a ar com injeção direta, com uma carga nominal de 4,4 kW e uma rotação de 1500 rpm. Para este ensaio utilizou-se um combustível com 100% de óleo de laranja, este é formado em maior parte por d-limoneno, para ser comparado ao diesel comercial. Observou-se que o óleo de laranja exibe uma pressão do cilindro mais alta em comparação com o óleo diesel, este fato ocorre devido a uma maior velocidade de chama na combustão, levando a uma combustão completa do óleo de laranja, gerando maiores picos de pressão. Onde também foi observado que para a mistura contendo somente óleo de laranja, houve um aumento do atraso de ignição e quanto maior esse atraso, maior foi a quantidade de combustível queimado na pré-mistura na fase da combustão, gerando maiores picos de pressão. A taxa de liberação de calor é maior para a mistura com o aditivo, devido a um

maior atraso de ignição da mistura 100% de óleo de laranja em relação ao diesel. Além disso, o oxigênio presente no óleo de laranja faz com que haja um aumento dessa taxa. As emissões de CO são mais baixas para o óleo de laranja em todas as condições de carga em comparação com o combustível diesel devido à menor viscosidade e combustão completa do óleo de laranja, pois as menores gotículas de combustível se misturaram completamente em toda a câmara de combustão. Já para a emissão de HC o óleo de laranja apresentou os menores valores, isso pode ser devido à combustão completa. Normalmente existem algumas regiões dentro da câmara de combustão de um motor alimentado com diesel onde a mistura é muito pobre ou muito rica para inflamar o combustível parcialmente decomposto e oxidado no escapamento. Estas espécies não queimadas são conhecidas coletivamente como hidrocarbonetos não queimados. Conforme o período de atraso de ignição aumenta, devido a uma redução no número de cetano do combustível, uma proporção da mistura ar/combustível pode ficar pobre, podendo ocorrer no perímetro do spray de combustível, onde o combustível vaporizado pode ser removido para fora e levado pelo ar. Onde este pode ser o motivo para a redução na emissão de HC do óleo de laranja. E para o NOx houve um aumento nas emissões de NOx devido à presença de oxigênio no óleo de laranja, aumentando assim a combustão e resultando em maior temperatura de combustão.

3. METODOLOGIA

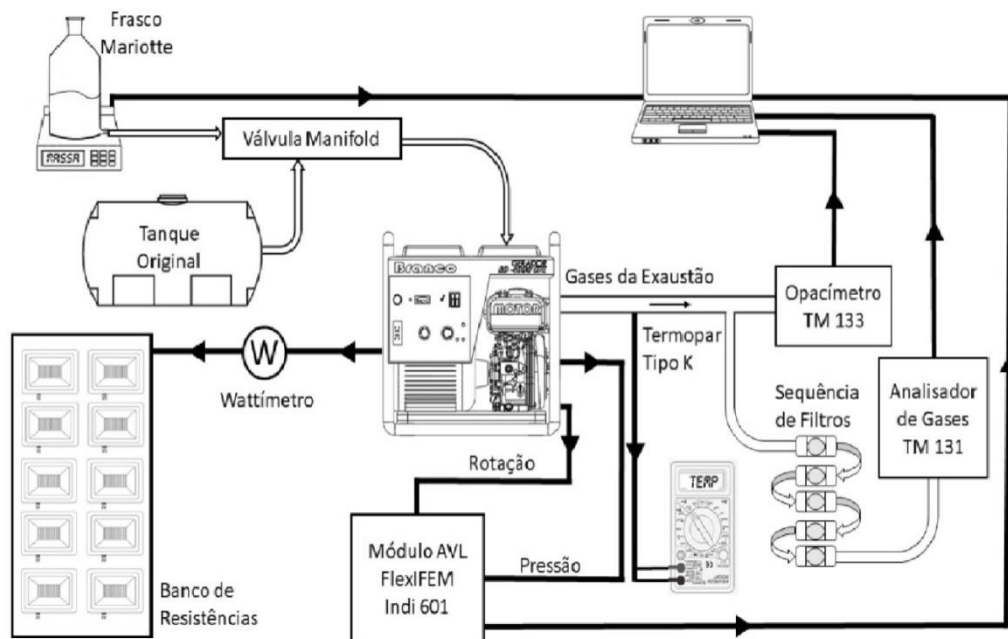
Os equipamentos utilizados para os ensaios experimentais deste trabalho estão situados no Laboratório de Motores e Biocombustíveis (LAMOBI), do departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da UNESP, na cidade de Bauru.

Neste capítulo é apresentada a descrição dos equipamentos utilizados e dos procedimentos adotados durante o trabalho.

3.1 Descrição da bancada de ensaio

Abaixo se encontra um fluxograma da bancada de ensaios, onde se encontra disposto cada equipamento para a obtenção dos resultados.

Figura 18- Fluxograma da bancada de ensaios.



Fonte: Ribeiro,2020

3.1.1 Balança

Uma balança foi utilizada juntamente com um *software* chamado RealTerm. Este, por sua vez, foi responsável pela aquisição dos dados referente ao consumo e com isso, pôde-se obter o consumo específico para cada mistura. Abaixo se encontra uma imagem da balança utilizada:

Figura 19- Balança utilizada para determinar o consumo específico de combustível.



Fonte: Do autor, 2020.

3.1.2 Frasco Mariotte

Para realizar todos os ensaios com diferentes proporções de misturas, utilizou-se um frasco Mariotte, com capacidade de dez litros, usado como um tanque de combustível. Neste caso o tanque do motor foi isolado, por meio de um registro. Este procedimento foi incorporado para um melhor controle e observação do consumo de combustível. A imagem abaixo mostra o modelo de frasco Mariotte utilizado.

Figura 20- Frasco Marriotte utilizado no experimento.

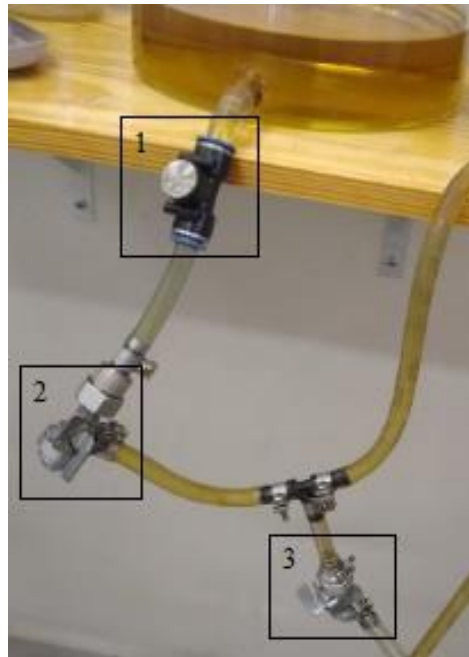


Fonte: Do autor, 2020.

Abaixo deste frasco, na saída do combustível para o motor, se encontram dois registros. O primeiro é responsável pela alimentação de combustível para o motor, estando conectado por meio de um engate rápido. Já o segundo registro, conectado a uma mangueira na saída de uma conexão logo após o primeiro registro, serve para retirar as bolhas de ar da linha de alimentação, resultando em um consumo mais

homogêneo. A figura 21 ilustra esses registros.

Figura 21- Registros e um engate rápido cituados na saída do frasco.



Fonte: Do autor, 2020.

Onde:

- 1- Engate rápido
- 2- Registro de alimetação para o motor
- 3- Registro de retirada de ar da mangueira de combustível

3.1.3 Válvula Manifold

Esta válvula é caracterizada por um conjunto de quatro registros localizados na parte superior do motor, mostrado na figura 21. O primeiro é responsável pela entrada do combustível ao motor, permanecendo sempre aberto na realização do experimento. O segundo e o terceiro registro são, respectivamente, para as mangueiras de retorno na parte inferior e superior do tanque do motor. Estas por sua vez, permaneceram fechadas uma vez que o tanque está isolado.

Figura 22- Conjunto de registros situados acima do motor.



Fonte: Do autor, 2020.

3.1.4 Motor

O motor utilizado no experimento faz parte de um conjunto motogerador da marca Branco, modelo BD- 4000-CFE, monocilíndrico de ciclo diesel de 7,0 cv (5,12kW) de potência nominal e 0,296 L de deslocamento volumétrico (72 mm de diâmetro e 62 mm de curso e o comprimento de biela é de 102 mm), com uma taxa de compressão de 20:1. Estes valores dimensionais da geometria do motor foram incorporados ao *software* da AVL para a aquisição de alguns dados importantes por causa do processo de combustão, o qual será explicado mais adiante na metodologia.

O motor possui um sistema de injeção direta, com um sistema de arrefecimento a ar e com partida elétrica. A figura 23 exemplifica o modelo de motor utilizado.

Figura 23- Modelo de motor utilizado para os ensaios.



Fonte: Do fabricante, 2020.

Acoplado diretamente ao eixo do motor se encontra um gerador elétrico

monofásico com tensões de saída de 127/220 V, com frequência de 60Hz, possuindo uma potência máxima de 3300 W e nominal no valor de 3000 W.

O motor foi totalmente instrumentado para obter resultados pertinentes para este trabalho, possuindo três sensores para a obtenção e análise dos dados.

O primeiro sensor a ser descrito se localiza logo após a válvula de escape do motor, tendo como finalidade medir a temperatura de saída dos gases formados no processo de combustão. Quando a temperatura se estabilizar, pode-se concluir que o sistema entrou em regime permanente, servindo esse parâmetro como um *start* para início do ensaio.

Outro sensor presente, esta situado dentro da câmara de combustão, realizando aferições de pressão. Esses dados obtidos serão passados por meio de cabos para um módulo da AVL IFEM Indi 601 que estará interligado ao computador. Outro sensor conectado a esse módulo é o de rotação do motor, que atua em conjunto com uma roda fônica adaptada no eixo do motor, para auxiliar na obtenção dos dados de rotação. A imagem 24 ilustra este dispositivo.

Figura 24- Disposição dos cabos módulo AVL IFEM Indi 601.



Fonte: Do autor, 2020.

Onde:

- 1- Cabo de rede que transmitirá os dados obtidos pelo módulo para o computador;
- 2- Cabo que coleta os dados de rotação do motor;
- 3- Cabo de alimentação de energia do aparelho;
- 4- Cabo de coleta de pressão da câmara de pressão.

Com os dados extraídos da pressão e rotação do motor, pode-se gerar os seguintes gráficos do trabalho por meio de um *software* instalado da AVL no computador:

- Pressão na câmara de combustão em relação a posição do pistão medido através do ângulo do virabrequim (dado em graus);
- Taxa de liberação de calor;
- Fração de combustível queimado

O gráfico plotado da pressão na câmara de combustão em relação a posição do pistão medido por meio do ângulo do virabrequim dado em graus é de extrema importância, pois nele pode-se observar o atraso de ignição, assim como o comportamento da pressão dentro da câmara, dada em unidade de bar.

A taxa de liberação de calor representa quanto de energia está sendo liberado no processo de combustão. Este gráfico está atrelado ao mencionado anteriormente, pois quanto maior a taxa de liberação de calor, maior a pressão na câmara.

A fração de combustível queimado está relacionado ao consumo e pode-se observar por ele o início da combustão.

Todos esses gráficos foram gerados para cada mistura de óleo diesel com biodiesel a base de soja e d-limoneno. Com isso, pode-se observar diferentes valores de pressão da câmara de combustão, assim como o comportamento do atraso de ignição para cada mistura. E quanto menor o atraso de ignição e maior a taxa de liberação de calor, melhor será a eficiência térmica. Por isso a necessidade de se chegar em uma mistura satisfatória.

3.1.5 Bancada Resistiva

Para simular o motor em uma condição real, houve a necessidade de se utilizar uma bancada resistiva constituída por dez lâmpadas halógenas de 500 W cada, com capacidade total de 5 kW. Porém foram utilizadas, para preservar o motor contra algum risco de acidente, cargas de 1500 W (3 lâmpada), 2000 W (4 lâmpadas), 2500 W (5 lâmpadas), sendo acionadas por meio de um controle. A figura 25 mostra a bancada resistiva utilizada para os ensaios.

Figura 25- Bancada resistiva utilizada para os ensaios.



Fonte: Do autor, 2020.

Com a utilização do multímetro, foi possível realizar a leitura da corrente para cada lâmpada em funcionamento e sabendo a tensão que o motor gera para cada acionamento de um conjunto de lâmpadas, conseguiu-se calcular a potência efetiva. Com o valor da potência, juntamente com os dados coletados pelo programa RealTerm de consumo, a razão deste consumo sobre a potência efetiva dará o consumo específico. A equação abaixo foi utilizada para a obtenção da potência efetiva.

$$P=V.I \quad (1)$$

Onde:

P= Potência efetiva em watts (W)

V= Tensão em volts (V)

I= Corrente em ampère (A)

3.1.6 Opacímetro

Outro fator estudado são os gases de exaustão do motor, para saber qual mistura de combustível teve a menor emissão de poluentes. Com isso, houve a

necessidade de se utilizar um opacímetro, sendo sua função medir as quantidades de material particulado, através da opacidade dos gases de exaustão, por meio de uma sonda instalada na tubulação de escape do motor com uma acuracidade de 2%.

O uso do opacímetro permite uma avaliação precisa da situação do motor, a partir das leituras feitas no equipamento. Ele realiza a medição do nível de opacidade de fumaça emitida pelo motor diesel, por meio da sonda no escapamento, sendo que ela envia os sinais coletados da fumaça, para um monitor, onde são transformados em valores percentuais, sendo que o 0 (zero), equivale ao ar limpo e 100%, à fumaça totalmente saturada, que impede a passagem de qualquer luz.

O equipamento é da marca Tecnomotor, modelo TM 133 mostrado na figura 25, possuindo um programa para a aquisição de dados chamado Igor, sendo do mesmo fabricante. Para cada mistura de combustível foram gerados gráficos com diferentes cargas aplicadas ao motor e a partir desses gráficos plotados, pode-se observar quais misturas apresentaram maiores emissões de material particulado.

Figura 26- Opacímetro da marca Tecnomotor.



Fonte: Do autor, 2020.

Já a figura 27 mostra como a sonda do opacímetro realiza a coleta dos dados na saída da tubulação de escape do motor. Sendo seu formato em gatilho para ajudar na sua fixação.

Figura 27- Sonda do opacímetro instalada na tubulação de escape.



Fonte: Do autor, 2020.

3.1.7 Analisador de Gases

Outro equipamento para a medição dos gases de exaustão utilizado foi o analisador de gases da marca TECNOMOTOR modelo TM 131, com capacidade para medir as emissões de monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados oxigênio e óxidos de nitrogênio. Após a obtenção destes valores, gerou-se gráficos comparativos para cada misturas de combustíveis em diferentes cargas aplicadas ao motor. Este equipamento é ilustrado na figura 28.

Figura 28- Analisador de gases.



Fonte: Do fabricante, 2020.

Para a coleta dos gases, utilizou-se um sistema de tubulação instalado no motor com um registro como mostrado na figura 29.

Figura 29- Sistema de tubulação para coleta de gases.



Fonte: Do autor.

Para proteger o equipamento contra o material particulado, criou-se um conjunto de cinco filtros em série, antes da entrada nos gases de exaustão no analisador, mostrado na figura abaixo.

Figura 30- Conjunto de filtros em série



Fonte: Do autor.

3.2 Ensaio realizados

Para todos os ensaios realizados, utilizando os equipamentos descritos anteriormente, foram gerados gráficos para facilitar as análises obtidas da combustão e dos gases de exaustão. Principalmente os resultados obtidos na câmara de combustão, onde plotou-se gráficos um sobreposto ao outro para se observar o atraso de ignição, assim como os valores de fração de combustível queimado e a taxa de liberação de calor na câmara de combustão.

A seguir, são mostrados todos estes gráficos obtidos nos ensaios laboratoriais em cada um dos seus respectivos equipamentos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios para cada uma das misturas de combustíveis serão apresentados neste capítulo.

Utilizando-se o módulo da AVL, extraiu-se os dados do motor para gerar os gráficos que representam a taxa de liberação de calor, fração de combustível queimado e a pressão na câmara de combustão.

O óleo diesel utilizado foi o S10, adquirido em um posto de combustíveis da rede BR Distribuidora com 11% de biodiesel. A partir desse óleo, realizou-se as demais misturas de d-limoneno e biodiesel, sendo que para cada mistura foi preparado um volume total de dois litros para serem usados no motor em cada ensaio experimental efetuado. A tabela 3 mostra as porcentagens utilizadas de d-limoneno contendo 11% de biodiesel nas misturas e uma outra possuindo somente 12 % de biodiesel.

Tabela 3- Variação da porcentagem do d-limoneno para um valor percentual fixo de 11% de biodiesel na mistura.

Nome da mistura	D-limoneno (%)	Biodiesel (%)
12%B	0	12
11%B10%D	10	11
11%B15%D	15	11
11%B20%D	20	11

Fonte: Do autor (2020).

Já para a tabela 4, o valor fixado de biodiesel foi de 15%, variando somente a porcentagem do d-limoneno.

Tabela 4- Variação da porcentagem do d-limoneno para um dado valor percentual fixo de 15% de biodiesel na mistura.

Nome da mistura	D-limoneno (%)	Biodiesel (%)
15%B10%D	10	15
15%B15%D	15	15
15%B20%D	20	15

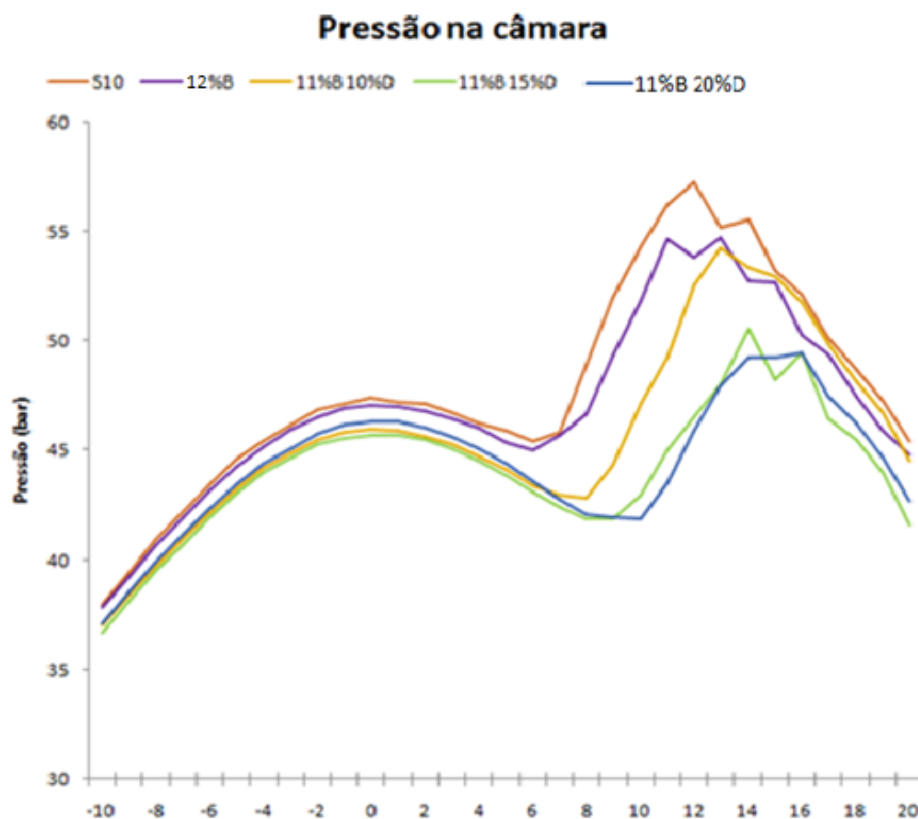
Fonte: Do autor (2020).

4.1 PRESSÃO NA CÂMARA DE COMBUSTÃO

O primeiro processo a ser analisado foi a pressão na câmara de combustão para as potências de 1500 W, 2000 W e 2500 W.

A figura abaixo representa a pressão na câmara de compressão para as misturas S10, 12%B, 11%B10%D, 11%B15%D, 11%B20%D para uma potência de 1500 W.

Figura 31- Pressão na câmara de combustão com 11% de biodiesel nas misturas para uma potência de 1500 W



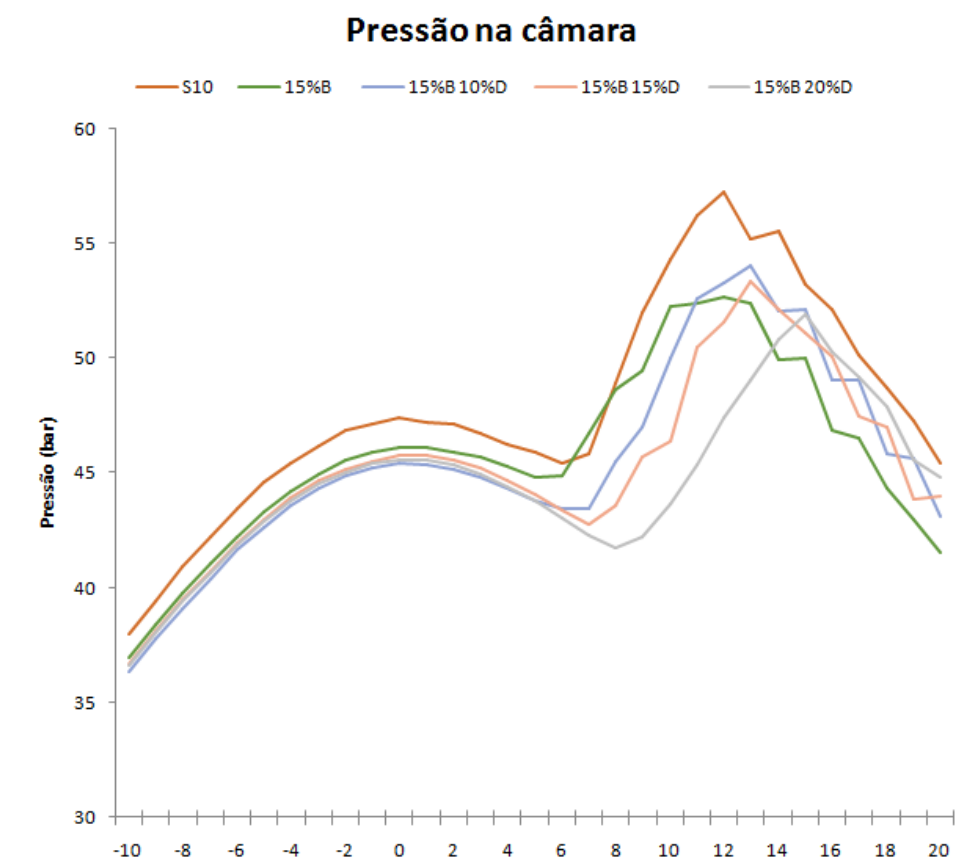
Fonte : Do autor, 2020

Pode-se observar no gráfico acima que o combustível S10 teve o maior valor de pressão dentre as misturas acima com um valor aproximado de 57 bar, utilizando uma potência de 1500 W.

As demais misturas contendo um valor fixo de 11% de biodiesel e variando somente a concentração de d-limoneno nos valores de 10%, 15% e 20% no combustível, foi verificado que com o aumento do d-limoneno a pressão na câmara de combustão diminuiu e também pôde-se notar um aumento no atraso de ignição.

Com uma alteração no valor da concentração de biodiesel passando agora a ser de 15% na mistura, plotou-se outro gráfico para estudar também a pressão na câmara. O gráfico abaixo mostra estes resultados.

Figura 32- Pressão na câmara de combustão com 15% de biodiesel nas misturas para uma potência de 1500 W



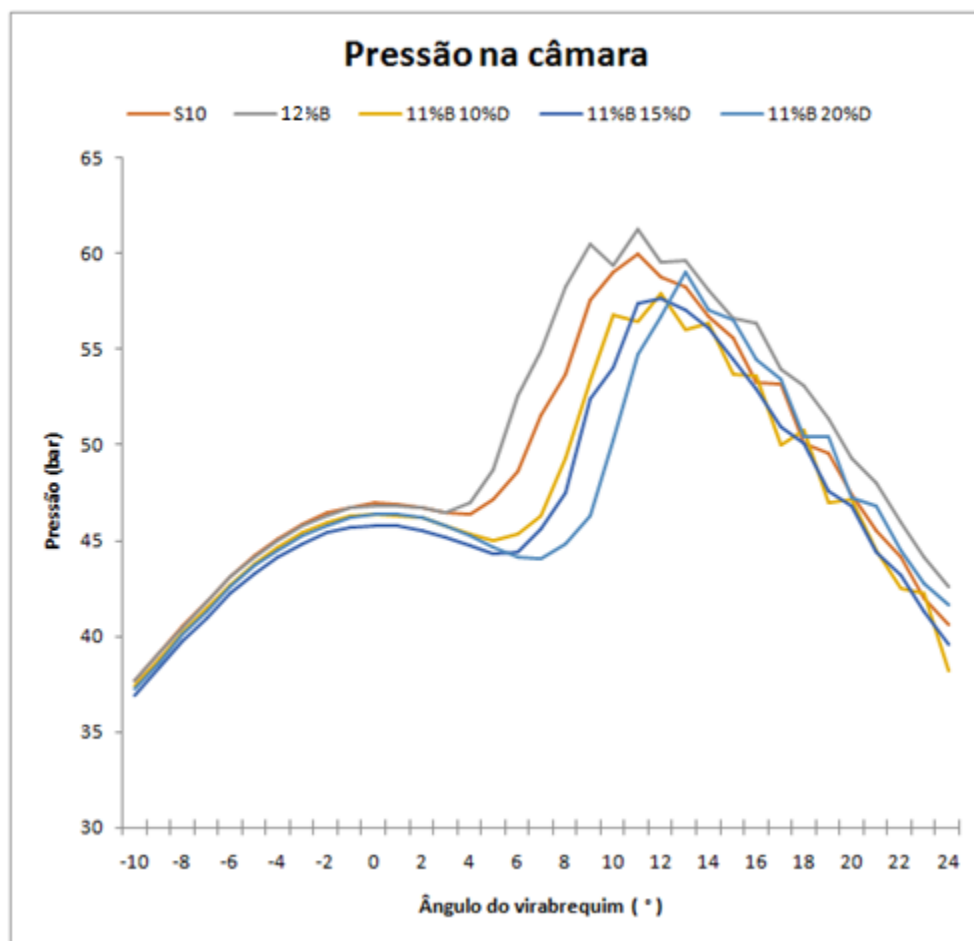
Fonte: Do autor, 2020

Novamente observou-se que com o aumento do d-limoneno nas misturas a pressão na câmara de combustão diminuiu e o atraso de ignição aumentou conforme se eleva a concentração desse aditivo, utilizando o combustível S10 como referência.

Comparando esses dois gráficos, a mistura que corresponde a uma menor pressão na câmara e um maior atraso de ignição é a 11%B20%D. Iniciando a sua ignição em aproximadamente 10° e a pressão na câmara sendo inferior a 52 bar. Neste caso a introdução de d-limoneno na mistura se tornou maléfica.

Para uma potência de 2000W, foram gerados gráficos como anteriormente. O gráfico abaixo representa os valores obtidos da pressão na câmara para as misturas citadas na legenda contendo 11% de biodiesel.

Figura 33- Pressão na câmara de combustão com 11% de biodiesel nas misturas para uma potência de 2000 W

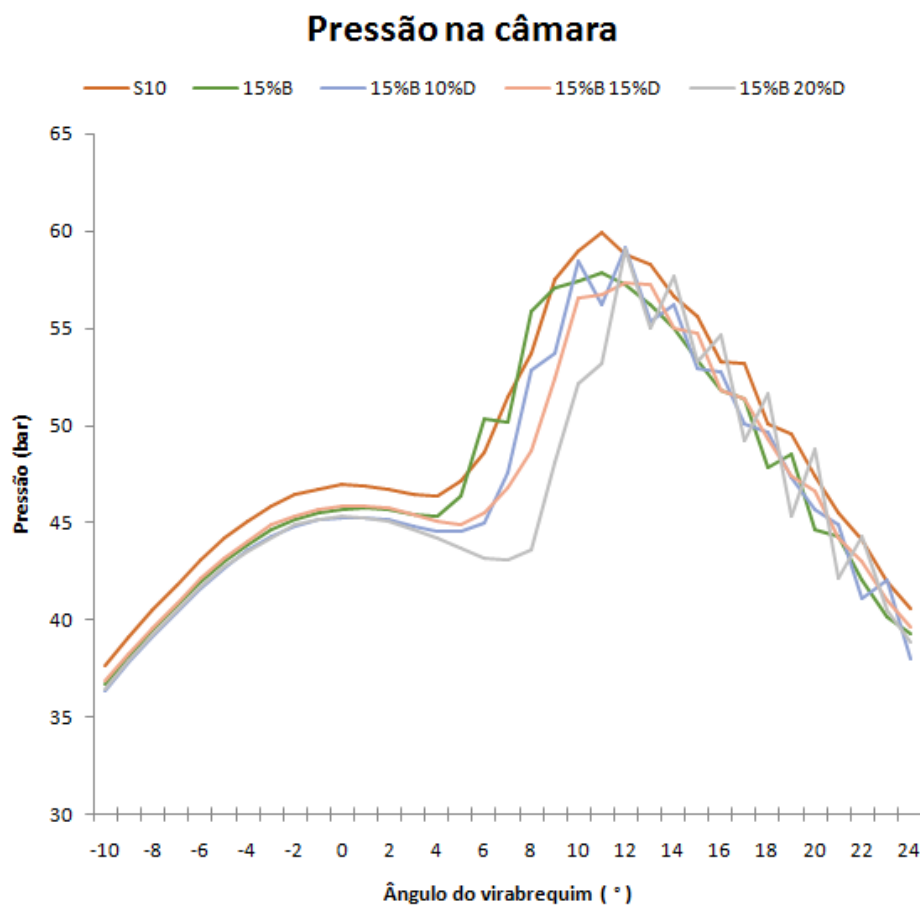


Fonte : Do autor, 2020

Neste caso a maior pressão foi para a mistura de 12% de biodiesel(12%B). Com o aumento da concentração do aditivo nas misturas, pode-se notar um aumento do atraso de ignição, sendo o maior atraso para a mistura contendo 11%B20%D.

O gráfico a seguir representa uma mistura de 15% de biodiesel com as mesmas porcentagens do aditivo.

Figura 34- Pressão na câmara de combustão com 15% de biodiesel nas misturas para uma potência de 2000 W



Fonte : Do autor, 2020

Nesta caso predominou-se como a maior pressão a da mistura do S10, e o maior atraso de ignição a mistura contendo 20% de d-limoneno (B15%D20%).

Dentre os dois gráficos gerados para uma carga de 2000W, as misturas 11%B20%D e 15%B20%D obtiveram resultados inferiores em relação ao atraso de ignição e a uma menor pressão na câmara, tendo o início da ignição em aproximadamente 7°. Os gráficos 35 e 36 representam os dados gerados para uma carga de 2500W.

Figura 35- Pressão na câmara de combustão com 11% de biodiesel nas misturas para uma potência de 2500 W

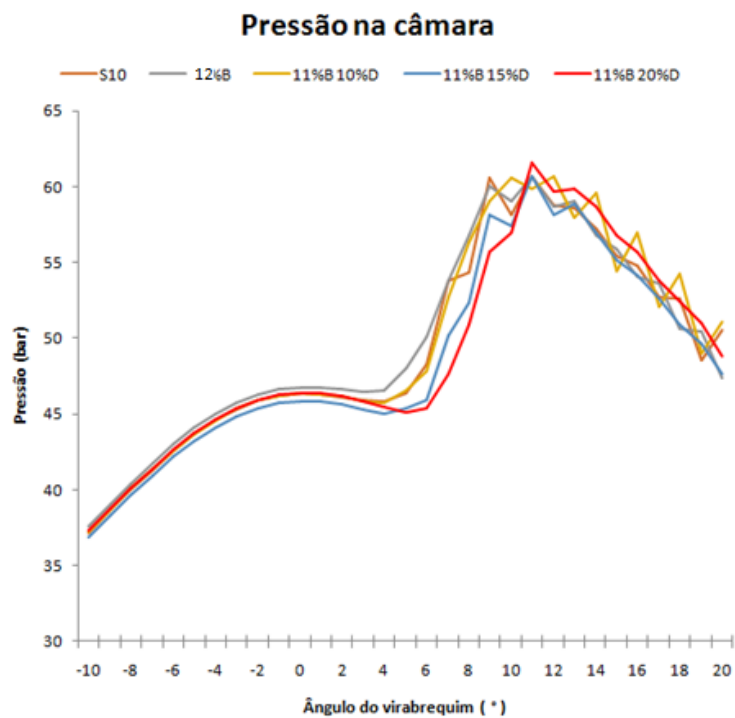
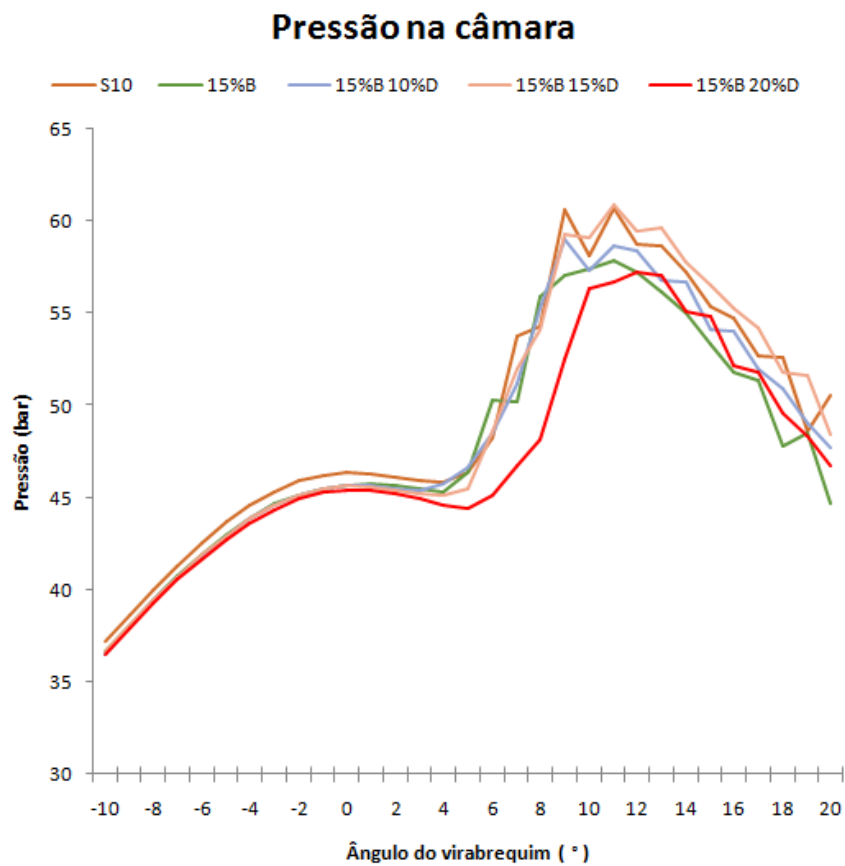


Figura 36- Pressão na câmara de combustão com 15% de biodiesel nas misturas para uma potência de 2500 W



Neste mesmo caso novamente ocorreu um aumento no fenômeno do atraso de ignição para altas concentrações de d-limoneno nas misturas. Sendo que a mistura 11%B20%D apresentou resultados de maior atraso de ignição e menor pressão na câmara.

O problema gerado das pressões baixas para as misturas contendo o d-limoneno esta relacionado ao atraso de ignição, pois elevando a concentração deste aditivo aumentou-se o atraso de ignição, ocasionado menores pressões na câmara de combustão, o qual ocorreu para as três cargas impostas ao motor (1500W, 2000W e 2500W). Uma solução para este problema seria o adiantamento do ponto de injeção do combustível, onde geraria maiores valores para a pressão na câmara de combustão.

Com os gráficos gerados de pressão na câmara de combustão em relação ao ângulo do virabrequim, pode-se notar que quanto maior a concentração do d-limoneno na mistura, maior o atraso de ignição, pois o d-limoneno possui um índice de cetano inferior ao diesel e ao biodiesel. O número de cetano está relacionado com o tempo entre a injeção de combustível e o início da combustão, sendo que uma boa combustão acontece quando uma ignição seguido por uma rápida combustão completa e uniforme do combustível. Com um número de cetano mais elevado, há um menor atraso da ignição e uma melhor qualidade de combustão.

O uso de carga baixa no motor, de 1500 W, também implicou em um maior atraso de ignição devido à menor temperatura na câmara de combustão, comparando com cargas de 2000 W e 2500 W, fazendo com que o tempo levado pelo combustível para começar a queimar seja maior, acarretando no aumento do atraso de ignição.

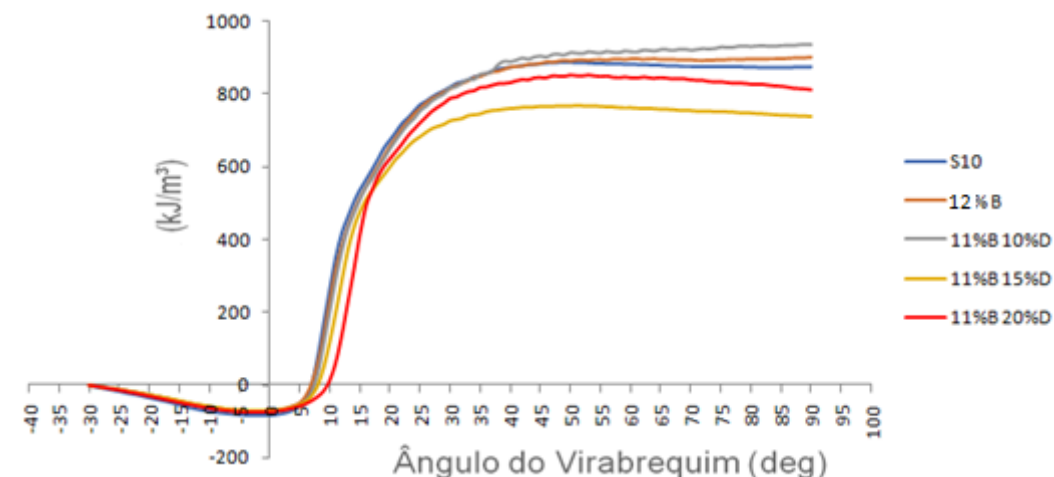
4.2 FRAÇÃO DE COMBUSTÍVEL QUEIMADO

Outro dado analisado foi a fração de combustível queimado, o qual foram gerados gráficos para as três cargas impostas ao motor.

O início da combustão e a sua duração são dois aspectos importantes da combustão, pois impacta diretamente nas emissões de poluentes e no desempenho geral do motor. Estes aspectos da combustão podem ser representados pelo perfil da fração de combustível queimado.

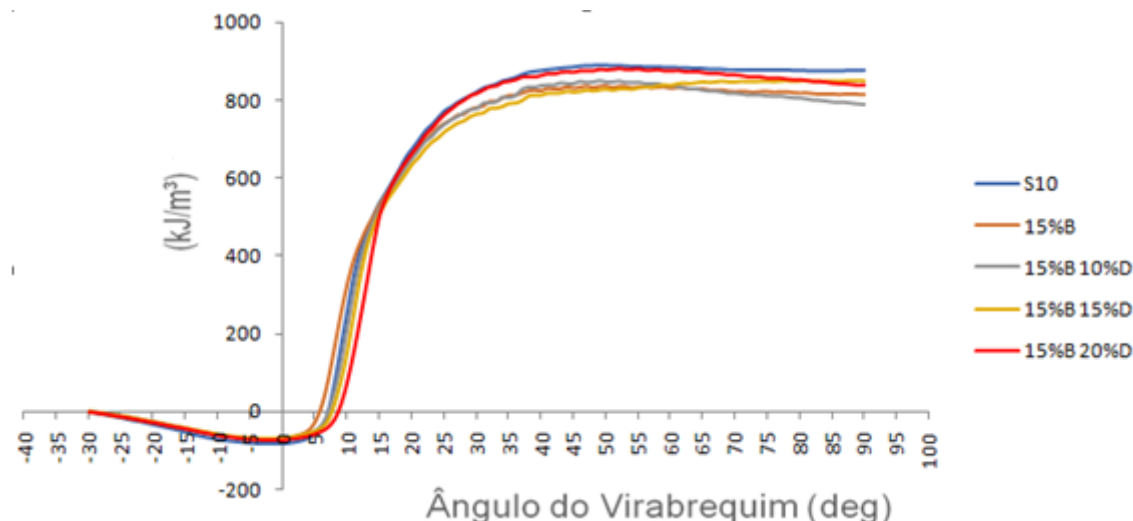
Para uma carga de 1500W a imagem 37 e 38 ilustram o gráfico que representa a fração de combustível queimado, tendo o S10 como referência em ambos os gráficos.

Figura 37- Fração de combustível queimado para uma potência de 1500 W



Fonte : Do autor, 2020

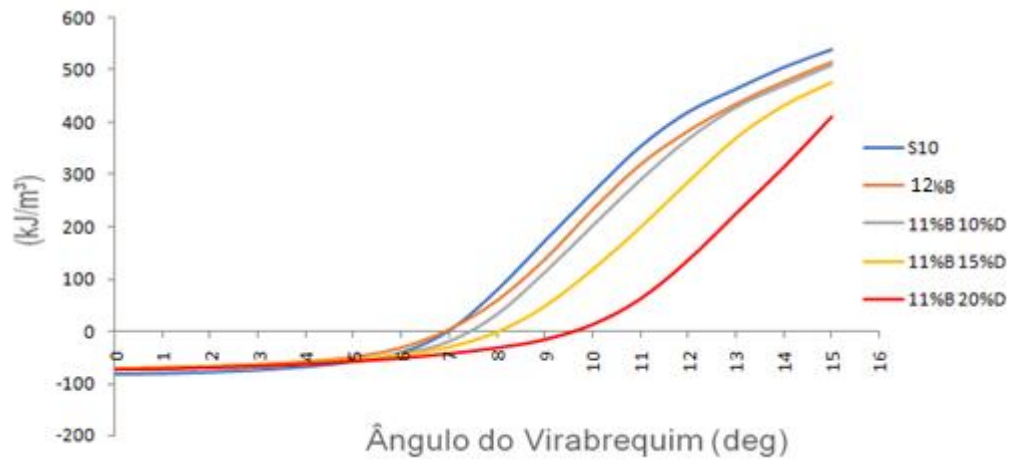
Figura 38- Fração de combustível queimado para 1500 W



Fonte : Do autor, 2020

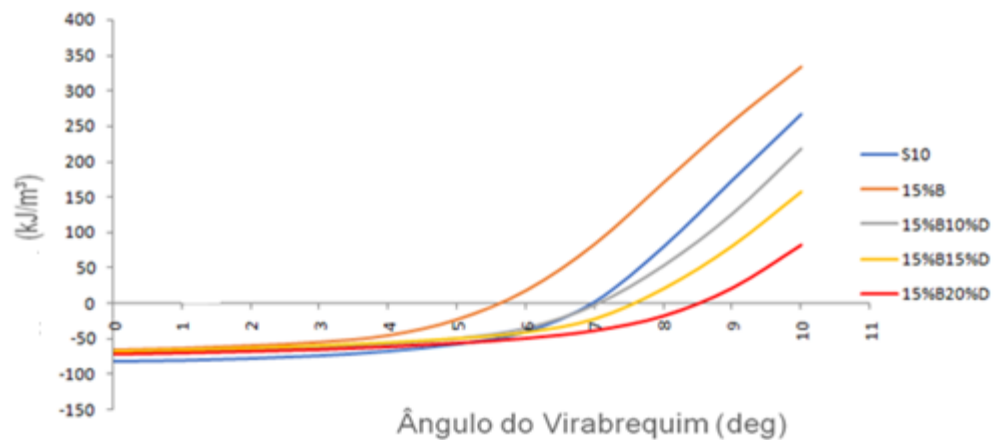
O início na combustão é quando a linha de cada gráfico cruza o eixo x. Com isso, quanto maior o deslocamento da intersecção no eixo x para a direita, maior será o atraso de ignição. Pode-se observar melhor esses resultados para a potência de 1500 W nas imagens 39 e 40, onde se fez um corte nas linhas do gráfico no instante de sua passagem no eixo x.

Figura 39- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 1500 W



Fonte : Do autor, 2020

Figura 40- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 1500 W



Fonte : Do autor, 2020

Observando os gráficos descritos acima, as misturas contendo d-limoneno foram as que apresentaram maior ângulo do início da combustão, sendo o combustível 11%B20%D com aproximadamente 10° , em seguida a mistura 15%B20%D com 9° . Isso já se esperava pois a fração queimada na fase de combustão é diretamente dependente do atraso de ignição. Portanto, para um maior atraso de ignição o valor do ângulo da fração queimada também aumenta. Onde foi observado no gráfico de pressão que os maiores atrasos de ignição foram para as misturas que possuíam d-limoneno, sendo elas 11%B20%D e 15%B20%D.

A mistura que apresentou um menor ângulo do início da ignição foi o combustível que possui somente biocombustível na sua mistura com a maior

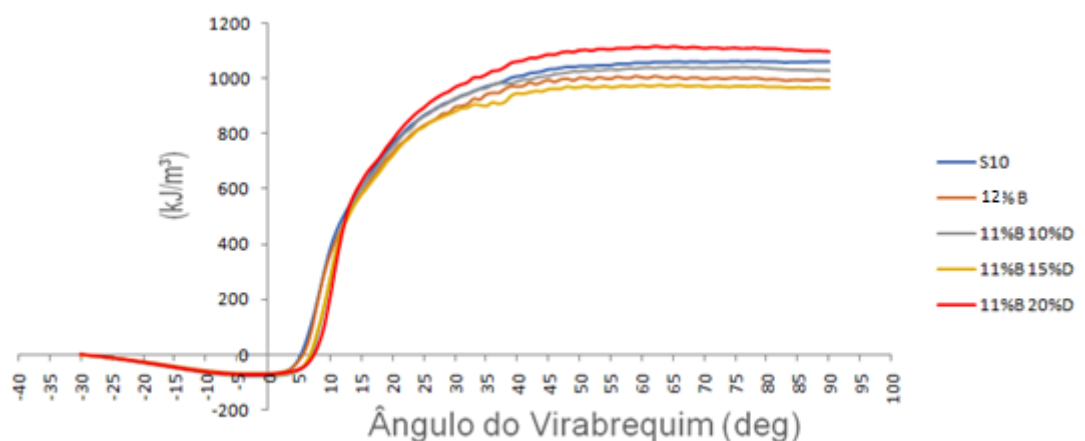
porcentagem 15% (B15%). Isso aconteceu devido ao fato do biodiesel possuir alta viscosidade e massa específica em comparação ao diesel e ao d-limoneno, elevando consideravelmente a quantidade de movimento, a penetração e a velocidade do jato, resultando em uma maior quantidade de combustível injetado. (Rocha, 2011). E o índice de cetano do biodiesel nesse caso, também é igual ou superior ao diesel, o que pelo menos não prejudicaria o atraso de ignição.

Para (Oo, 2015) um maior atraso de ignição e uma maior penetração do spray produzem uma maior taxa de liberação de energia, conseqüentemente uma maior fração queimada de combustível na combustão.

Esse resultado obtido para uma carga de 1500W, pode ser observado para as demais cargas de 2000 W e 2500 W.

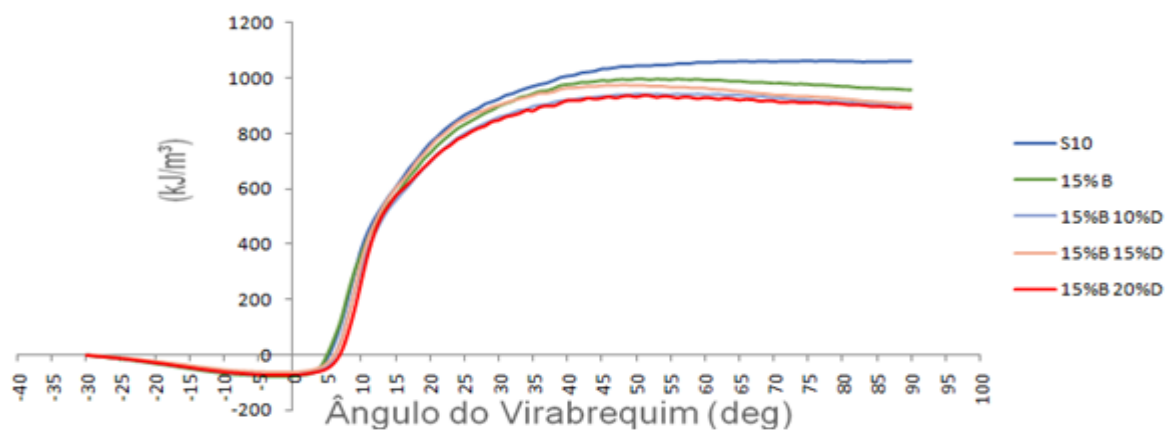
As imagens 41 e 42 representam a fração de combustível queimado utilizando uma carga de 2000W.

Figura 41- Fração de combustível queimado para uma potência de 2000 W



Fonte : Do autor, 2020

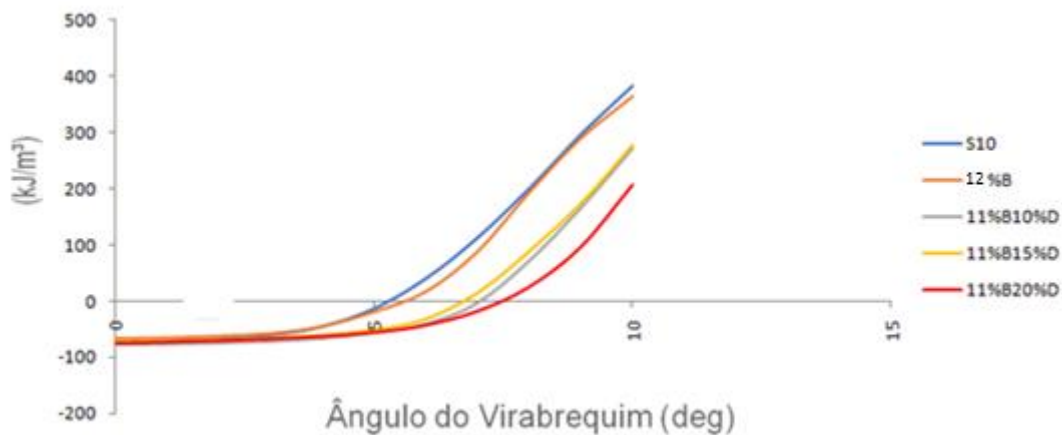
Figura 42- Fração de combustível queimado para uma potência de 2000 W



Fonte : Do autor, 2020

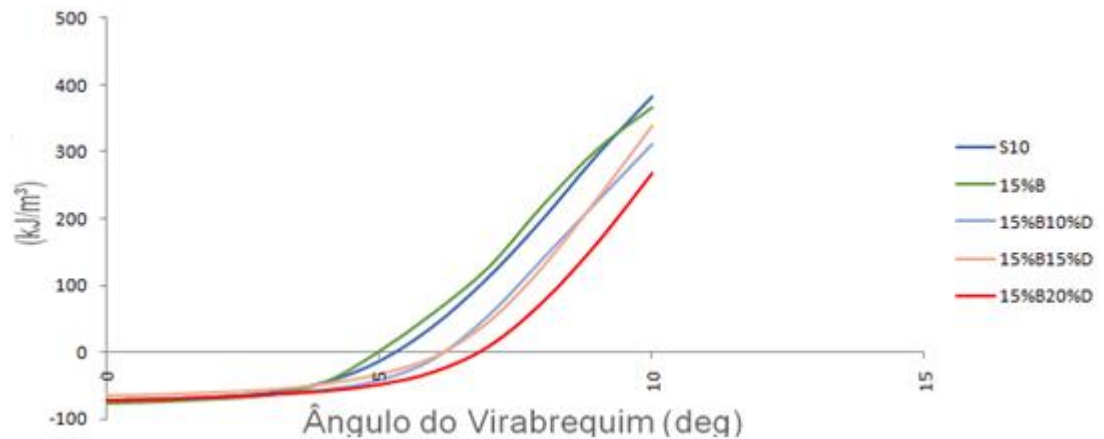
As imagens 43 e 44 mostram a intersecção no eixo x para as cargas de 2000 W.

Figura 43- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 2000 W



Fonte : Do autor, 2020

Figura 44- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 2000 W.



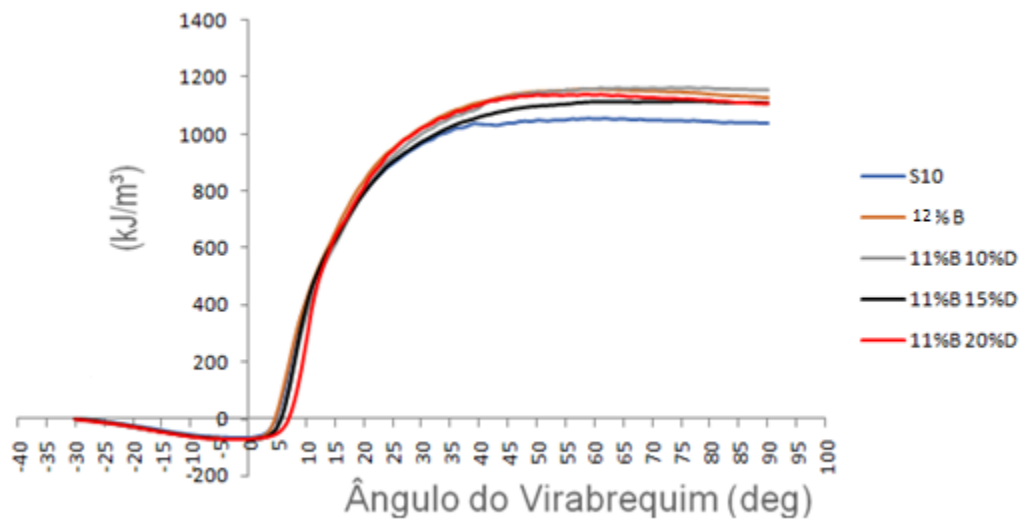
Fonte : Do autor, 2020

Como observado anteriormente, para uma carga de 1500W, as misturas que apresentaram o maior ângulo para início da combustão foram com o aditivo, sendo que para 2000W a mistura 11%B20%D, aproximadamente 7°. Sendo o menor ângulo da mistura 15%B. A mistura 15%B também teve o menor ângulo para uma carga de 2500W.

Os ângulos para o início da combustão de 2000 W são menores para 1500 W, pois com regimes mais altos de carga, faz com que se eleve a temperatura e a pressão interna do cilindro deixando que a autoignição ocorra mais cedo em relação aos regimes de carga inferior, resultando em um menor atraso de ignição e fração de combustível queimada.

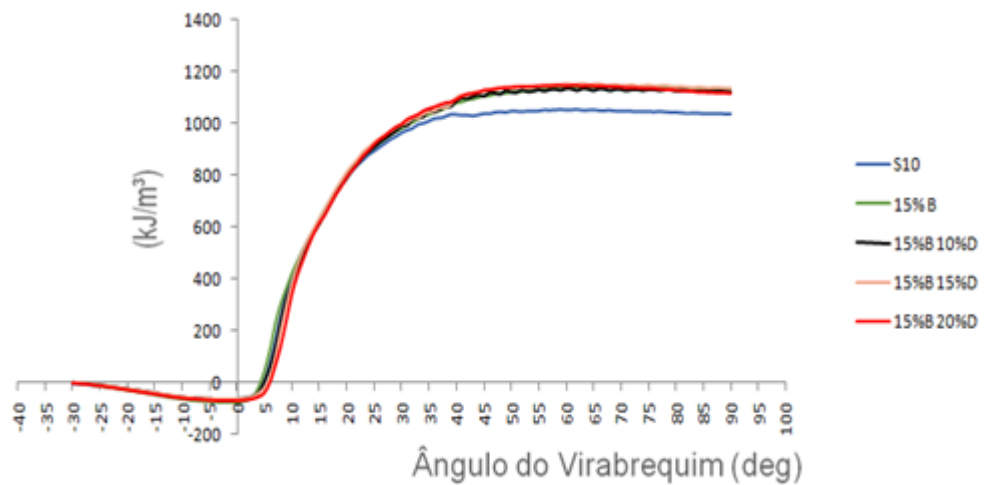
Nas figuras 45 e 46 tem-se os resultados obtidos da fração de combustível queimado para uma potência de 2500 W.

Figura 45- Fração de combustível queimado para uma potência de 2500 W



Fonte : Do autor, 2020

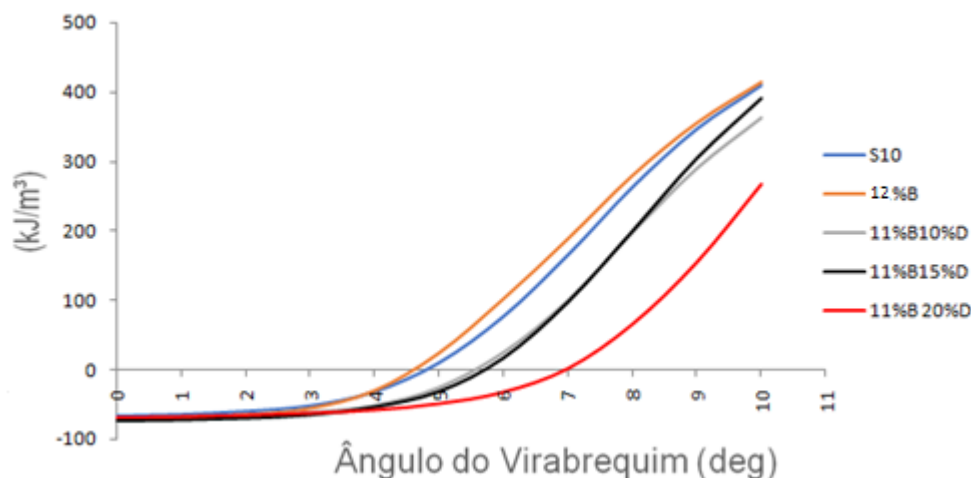
Figura 46- Fração de combustível queimado para uma potência de 2500 W



Fonte : Do autor, 2020

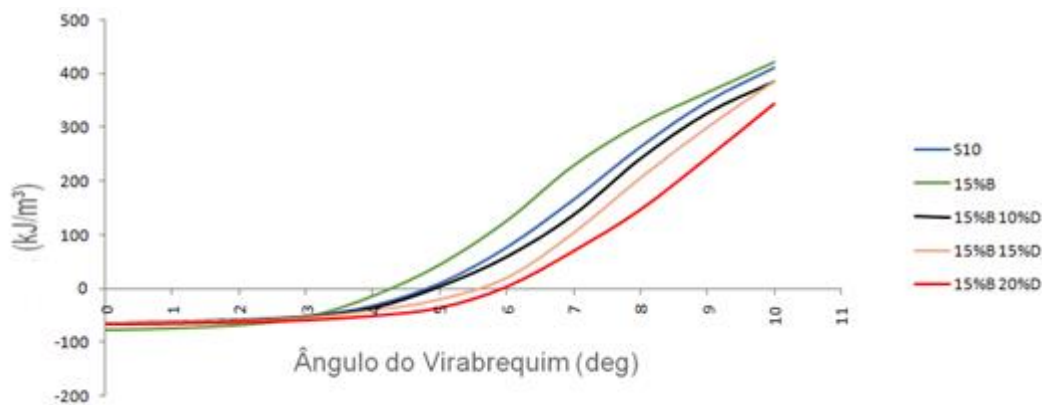
Como descrito anteriormente, quanto maior a carga menor será o ângulo do início da combustão. As imagens 47 e 48 demonstram os ângulos do início da combustão para todas as misturas.

Figura 47- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 2500 W



Fonte : Do autor, 2020

Figura 48- Aproximação do eixo x do gráfico da fração de combustível queimado para se observar o início da combustão de cada mistura em uma potência de 2500 W



Fonte : Do autor, 2020

Pode-se observar que com o aditivo presente na mistura o ângulo do virabrequim para o início da combustão é maior do que sem a presença do aditivo, como observado nas cargas anteriores. Sendo o combustível 11%B20%D, o que possui maior ângulo que se começa a combustão, cerca de 7° e a mistura contendo 15% de biodiesel (15%B) com o menor ângulo, próximo de 4°.

Com isso, analisando os resultados para todas as cargas, pode-se dizer que para a menor potência empregada ao motor de 1500 W, consumindo a mistura que contem a maior quantidade de d-limoneno com 11% de biodiesel (11%B20%D), observou-se que

houve o maior atraso de ignição. E para a carga de 2500 W utilizando o combustível 15%B, demonstrou o menor atraso de ignição dos ensaios.

4.3 TAXA DE LIBERAÇÃO DE CALOR

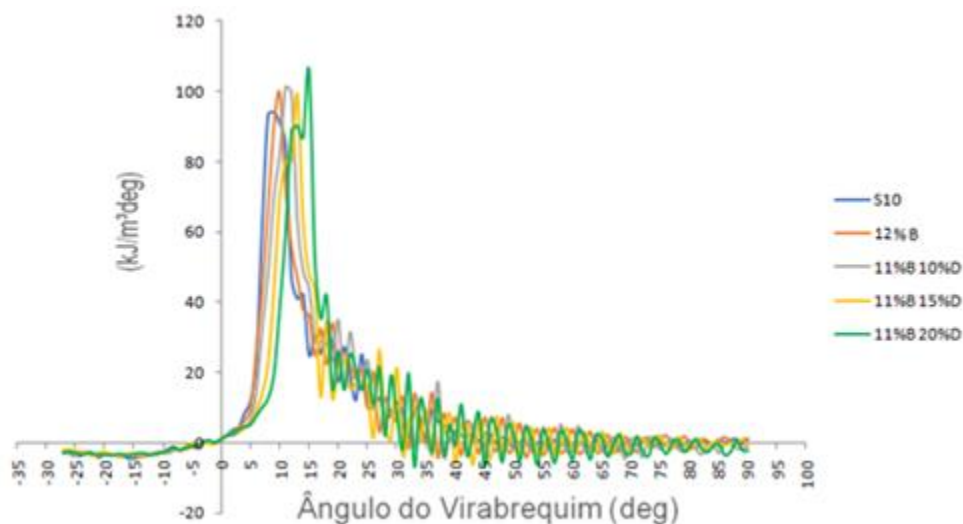
Quando se inicia o processo de ignição, um pouco depois do 0°, a taxa de liberação de calor começa a se desenvolver gradualmente até chegar ao seu pico, sendo o seu momento de maior energia gerada no processo. Após chegar a seu valor máximo, a taxa de liberação de calor começa a cair, pois o pistão começa a se deslocar até o seu ponto morto inferior. O ângulo que ocorre o pico da taxa de liberação de calor, esta bem próximo do ângulo em que se encontra o pico da pressão na câmara de combustão gerado pelo processo de ignição.

O ângulo 0° representa o ponto morto superior, sendo assim, logo após dele ocorre a ignição. E as propriedades de cada elemento na mistura no combustível (biodiesel e d-limoneno) irão ditar em qual momento ocorrerá a combustão. Com isso, poderá observar em qual mistura houve um maior atraso na ignição.

Para cada carga imposta ao motor de 1,5kW, 2,0kW e 2,5kW, plotou-se gráficos da taxa de liberação de calor para cada mistura para assim serem comparados.

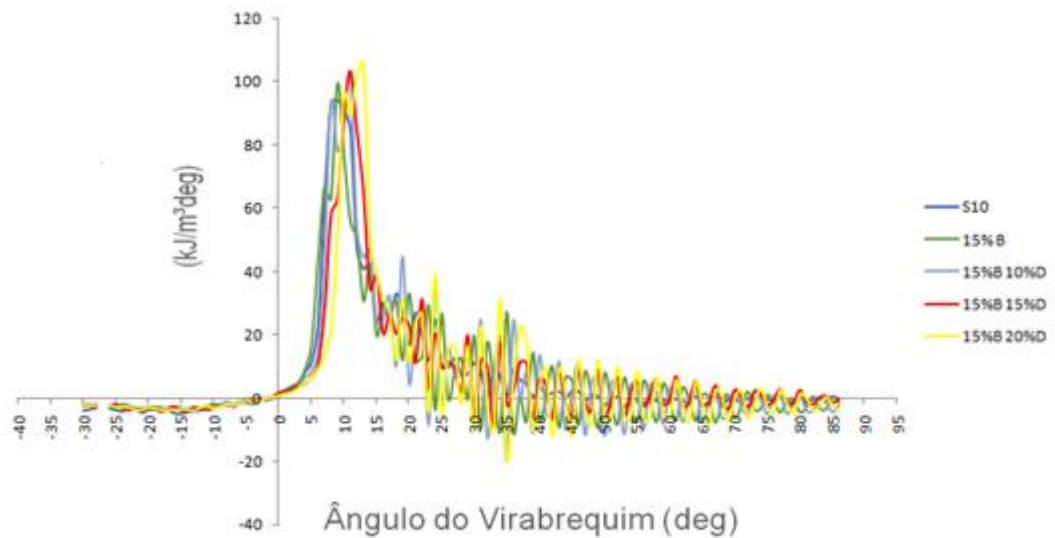
Iniciou-se plotando os gráficos referente a uma carga de 1500W. Abaixo o gráfico 49 ilustra o comportamento da taxa de liberação de calor para as misturas contendo o valor fixo de 11% de biodiesel, variando somente o aditivo e tendo como base comparadora o combustível S10.

Figura 49- Taxa de liberação de calor para uma potência de 1500 W



Assim como foi demonstrado o gráfico da taxa de liberação de calor para um mistura contendo 11% de biodiesel. O gráfico abaixo mostra o resultado da taxa de liberação de calor para um valor de 15% de biodiesel fixado nas misturas, variando o d-limoneno.

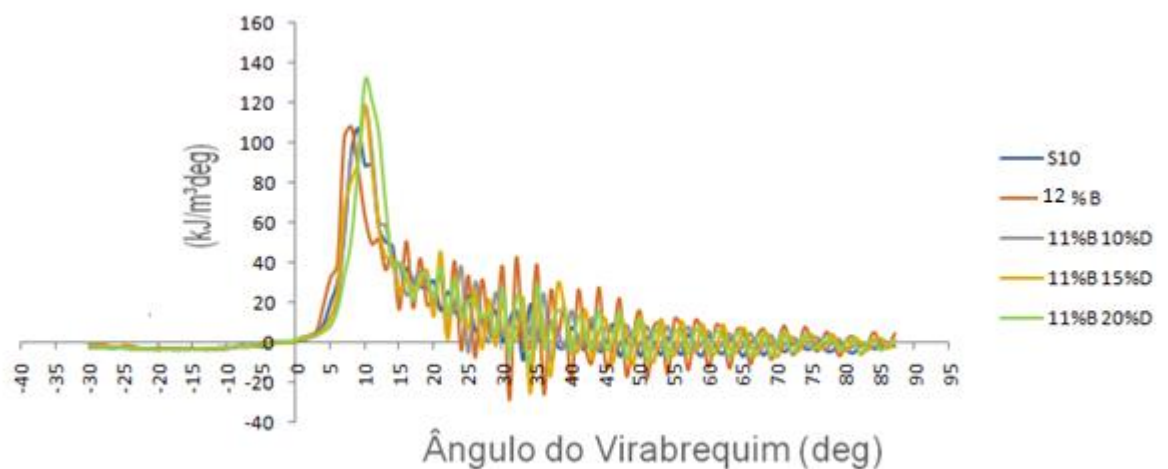
Figura 50- Taxa de liberação de calor para uma potência de 1500 W



Fonte : Do autor, 2020

As figuras 51 e 52 representam os resultados obtidos da taxa de liberação de calor para uma carga de 2000 W.

Figura 51- Taxa de liberação de calor para uma potência de 2000 W

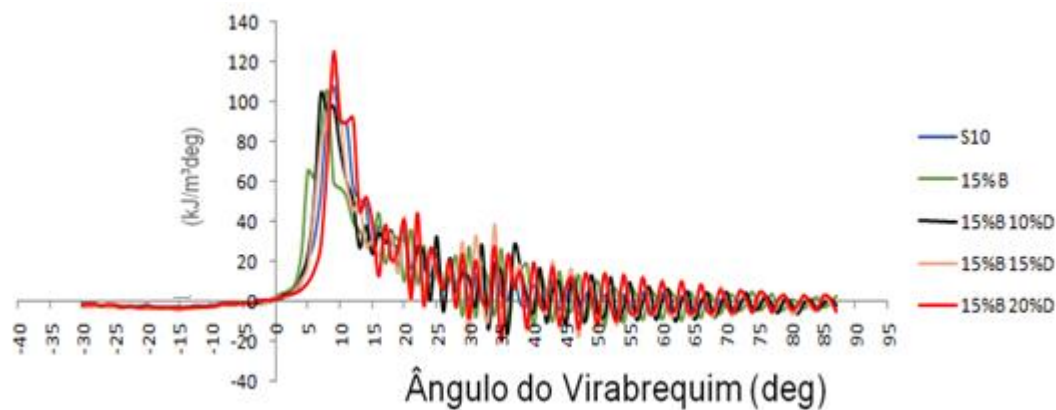


Fonte : Do autor, 2020

Em seguida, a figura 52 representa o resultado para 15% de biodiesel variando

a concentração do aditivo.

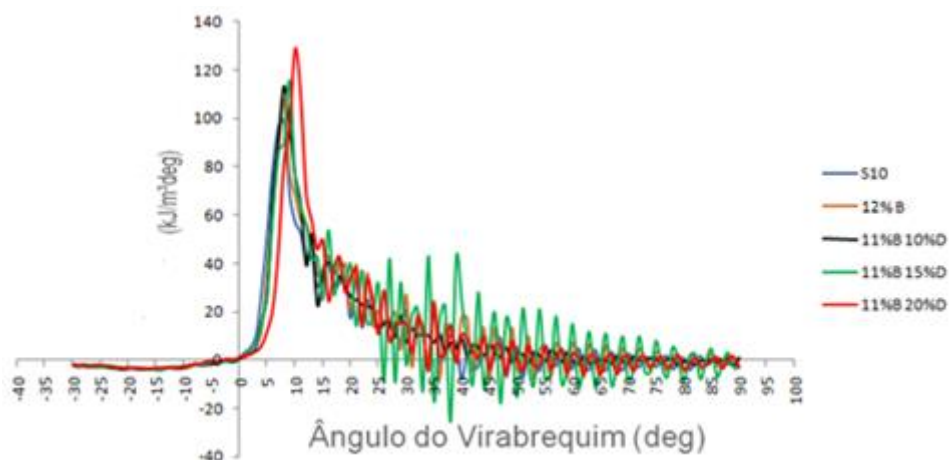
Figura 52- Taxa de liberação de calor para uma potência de 2000 W



Fonte : Do autor, 2020

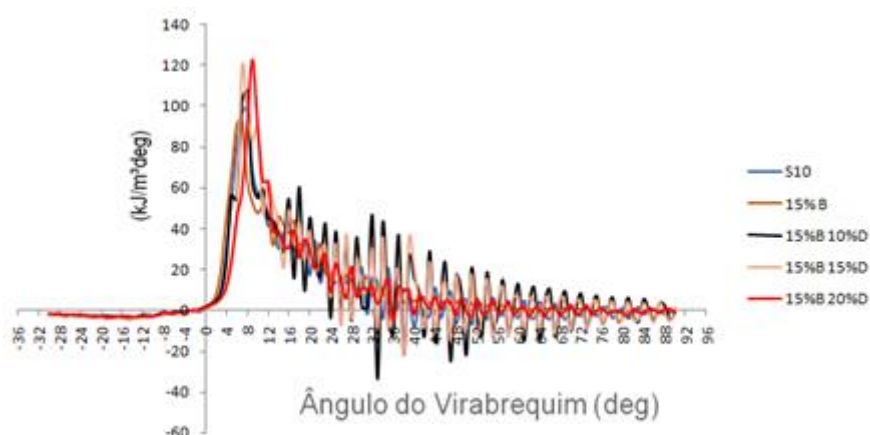
Os últimos gráficos gerados foram para uma carga de 2500W, conforme se aumenta a carga imposta ao motor, maior será o valor da taxa de liberação de calor. As figuras 53 e 54 os representam.

Figura 53- Taxa de liberação de calor para uma potência de 2500 W



Fonte : Do autor, 2020

Figura 54- Taxa de liberação de calor para uma potência de 2500 W



Fonte : Do autor, 2020

Constatou-se em todos os gráficos que no início da combustão há um leve declínio na taxa aparente de liberação de calor, atingindo valores negativos, seguido de um crescimento repentino até atingir seu valor máximo. Essa queda pode ser atribuída aos efeitos físicos e químicos que ocorrem na fase de atraso da ignição, caracterizados usualmente como endotérmicos.

Com os gráficos gerados, pode-se observar que quanto maior a carga, maiores serão os valores da taxa de liberação de calor. As misturas contendo o aditivo geraram os maiores picos, sendo a mistura de 15%B20%D que contem a maior concentração de d-limoneno, a que teve o maior pico em todas as cargas, pois o poder calorífico do d-limoneno é maior do que o biodiesel e o diesel S10. Sendo que o poder calorífico possui uma relação direta com a taxa de liberação de calor. Outro ponto analisado é o índice de cetano, onde quanto maior este índice, menor será a quantidade de combustível queimado no estágio da pré mistura, resultando em uma menor taxa de liberação de calor, sendo observado este fato nas misturas contendo somente acrescimento de biodiesel como visto no 15%B.

Posteriormente ao analisar o consumo específico poderá ver com maior clareza que quanto maior o poder calorífico, maior será a taxa de liberação de calor, acarretando diretamente em um menor consumo específico de combustível.

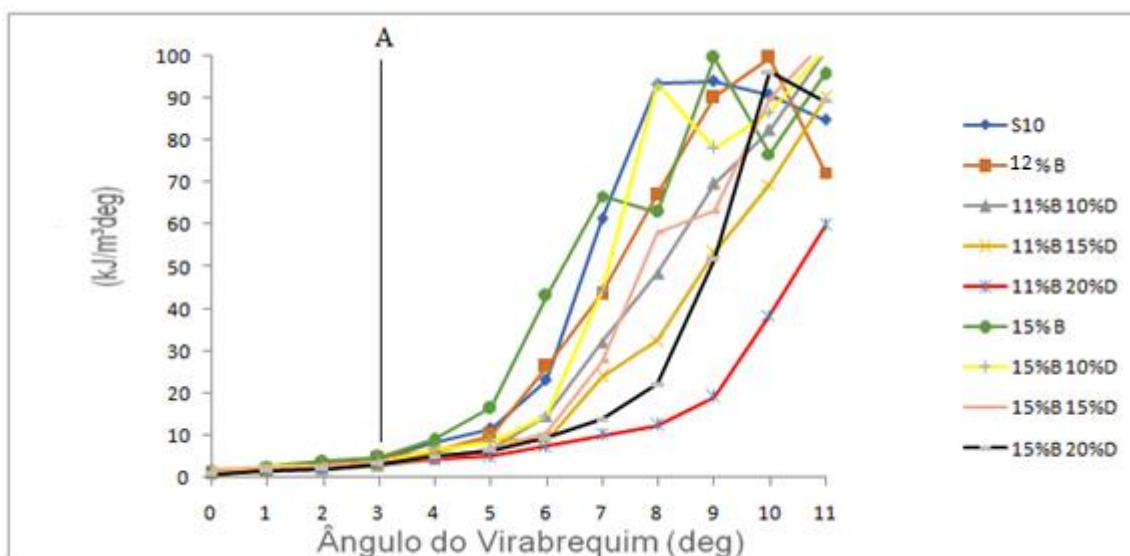
Já as concentrações contendo somente biodiesel (11%B e 15%B), possuíram os valores de pico semelhantes ao diesel S10 nas três cargas empregadas ao motor, pois o poder calorífico do biodiesel é muito próximo ao poder calorífico do óleo diesel, porém com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral. Mas o biodiesel possui menor valor energético ao diesel mineral, pois não contém hidrocarbonetos aromáticos, elementos que conferem alto poder calorífico ao diesel. Entretanto, o biodiesel possui ésteres alquílicos com diferentes níveis de saturação, o que leva ao fato do biodiesel ter menor poder

calorífico.

Para se observar o atraso de ignição presente no gráfico de taxa de liberação de calor, realizou-se uma seleção de seus dados para plotar uma determinada região do gráfico para uma melhor visualização deste fenômeno.

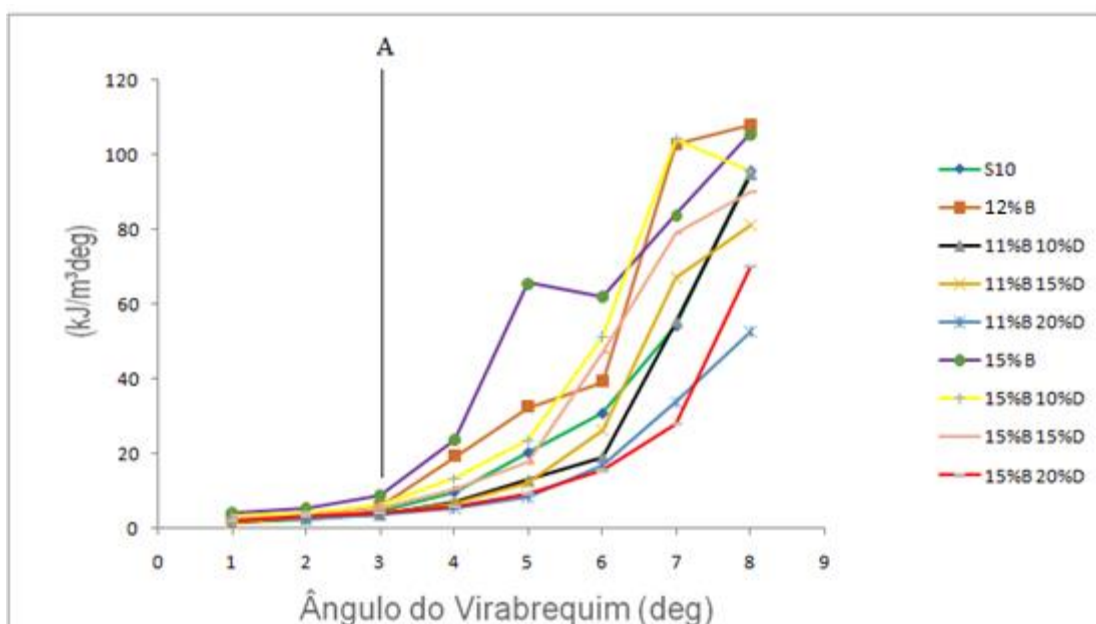
As imagens 55, 56 e 57 mostram um trecho retirado dos gráficos de 1500 W, 2000 W e 2500 W para se observar aonde se localiza o atraso de ignição para cada mistura.

Figura 55- Trecho retirado do gráfico da taxa de liberação de calor para uma potência de 1500 W



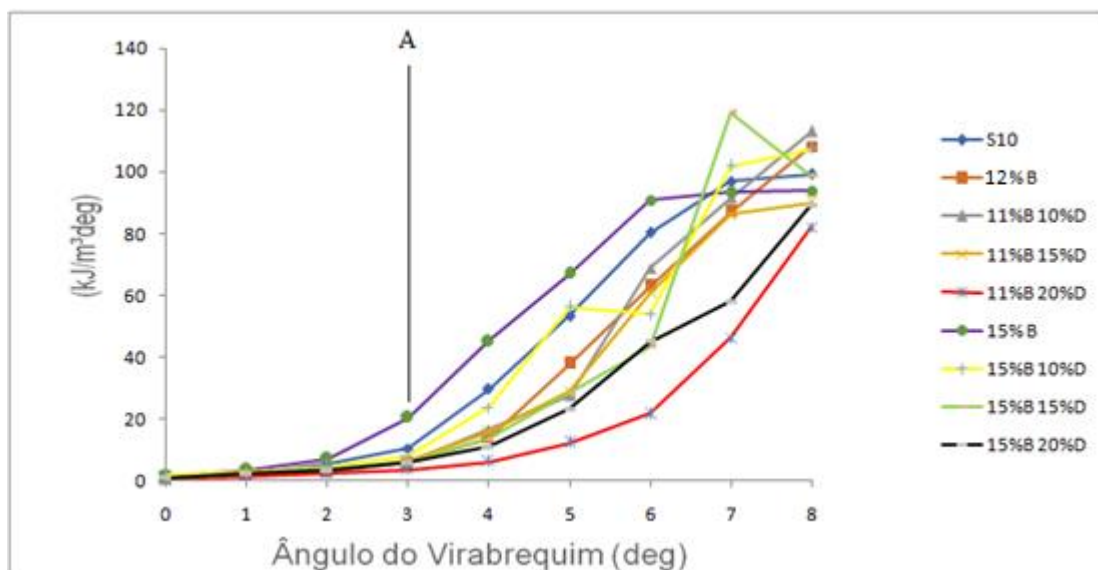
Fonte : Do autor, 2020

Figura 56- Trecho retirado do gráfico da taxa de liberação de calor para uma potência de 2000 W



Fonte : Do autor, 2020

Figura 57- Trecho retirado do gráfico da taxa de liberação de calor para uma potência de 2500 W



Fonte : Do autor, 2020

Segundo o fabricante a injeção de combustível do motor testado se inicia em 3°, onde está mostrado na linha A dos gráficos, o qual o atraso de ignição compreende entre o início da injeção até o início da combustão.

O início da combustão é determinado pelo início do aumento da taxa de liberação de calor, como visto nas curvas anteriores. Observa-se que quanto maior o ângulo do início do aumento da taxa de liberação de calor, maior será o atraso de ignição. Com isso, as misturas contendo d-limoneno apresentaram os maiores atrasos para as três cargas empregadas, sendo a mistura 11%B20%D e 15%B20%D possuindo os maiores valores do ângulo de início da combustão respectivamente e o menor valor de ângulo para a mistura contendo somente 15% de biodiesel (15%B).

Esse ângulo observado no gráfico da taxa de liberação de calor, coincide com o mesmo ângulo que mostra o início da combustão, visto no gráfico da fração de combustível queimado, como analisado anteriormente. Sendo as misturas 11%B20%D e 15%B20%D com os maiores e o 15%B com o menor ângulo também. Pode-se dizer que os gráficos da taxa de liberação de calor e a fração de combustível queimado possuem uma correlação para a verificação do atraso de ignição para todas as misturas empregadas.

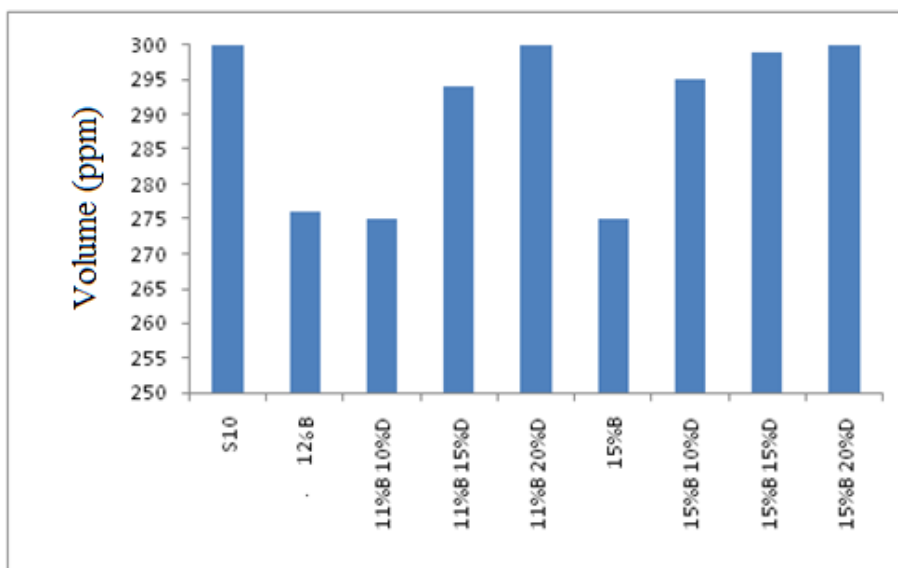
4.4 GASES EMITIDOS PARA A ATMOSFERA

Outros resultados abordados foram a emissão de gases para a atmosfera pela combustão do motor.

O primeiro resultado a ser analisado foi a emissão de NOx, o qual é produzida

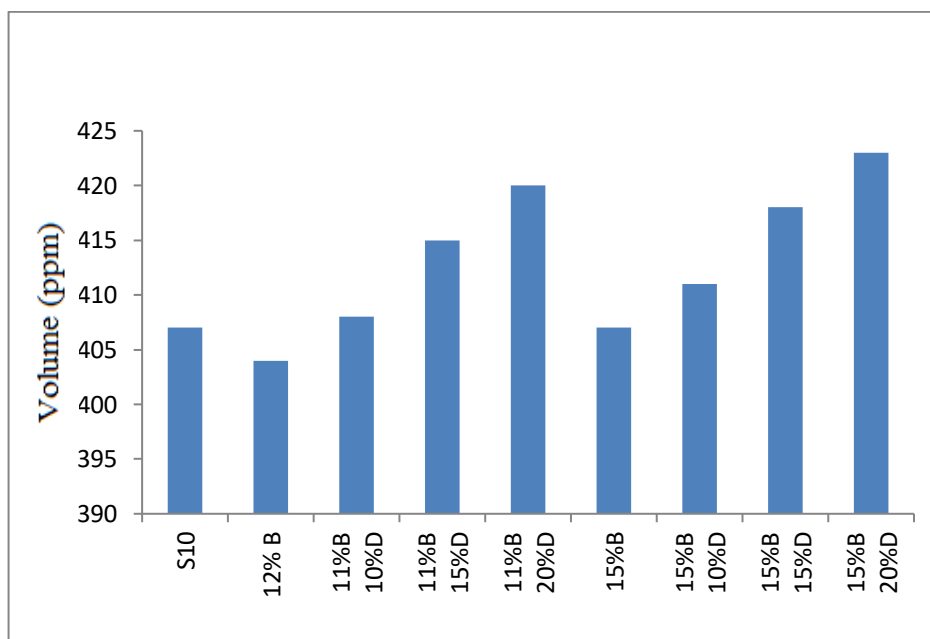
durante a combustão do motor. As imagens 58,59 e 60 são os gráficos gerados a partir das respectivas cargas de 1500 W, 2000 W e 2500 W.

Figura 58- Emissão de NOx para uma potência de 1500 W



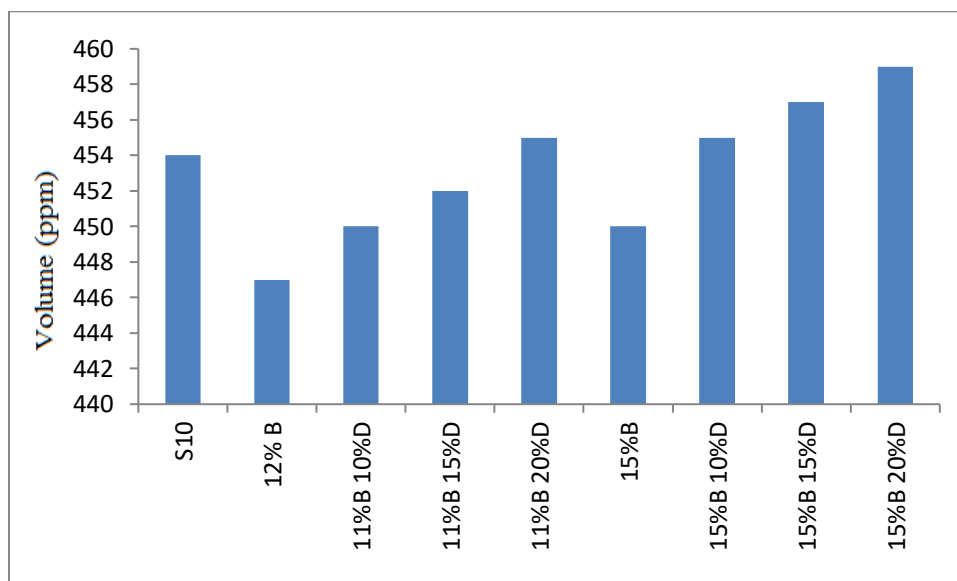
Fonte : Do autor, 2020

Figura 59- Emissão de NOx para uma potência de 2000 W



Fonte : Do autor, 2020

Figura 60- Emissão de NOx para uma potência de 2500 W



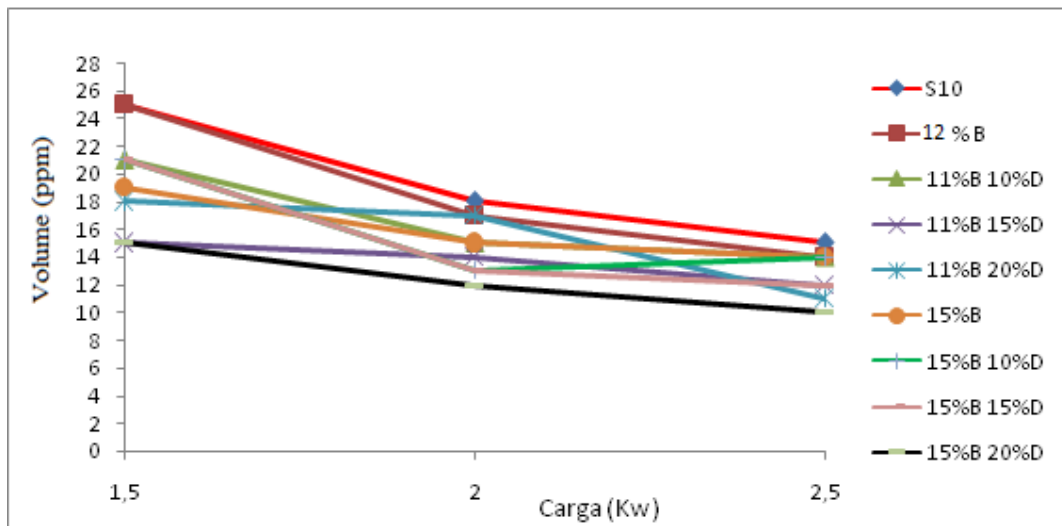
Fonte : Do autor, 2020

Observando os gráficos, pode-se concluir que para a carga de 2500 W, foram geradas as maiores quantidades de NOx. Isso se deve ao fato do motor estar submetido a maior carga dentre as três, gerando maiores temperaturas no processo de combustão, acarretando em uma maior formação de NOx.

Os combustíveis que apresentaram os maiores valores de emissão do poluente foram as misturas contendo a maior quantidade de biodiesel juntamente com a maior quantidade de d-limoneno, sendo as misturas 15%B10%D, 15%B15%D e 15%B20%D, onde a introdução do aditivo nas misturas contendo 15% de biodiesel, fez com que houvesse uma maior produção de NOx em relação ao S10. Porém como falado Rahman et al. (2019), esperasse menores emissões de NOx contendo o d-limoneno, pois este aditivo possui uma menor viscosidade e massa específica, juntamente com um índice de cetano menor comparado ao biodiesel e ao diesel comercial.

Já na figura 61 são colocados os resultados para a emissão de hidrocarbonetos não queimados (HC), em diferentes condições de carga.

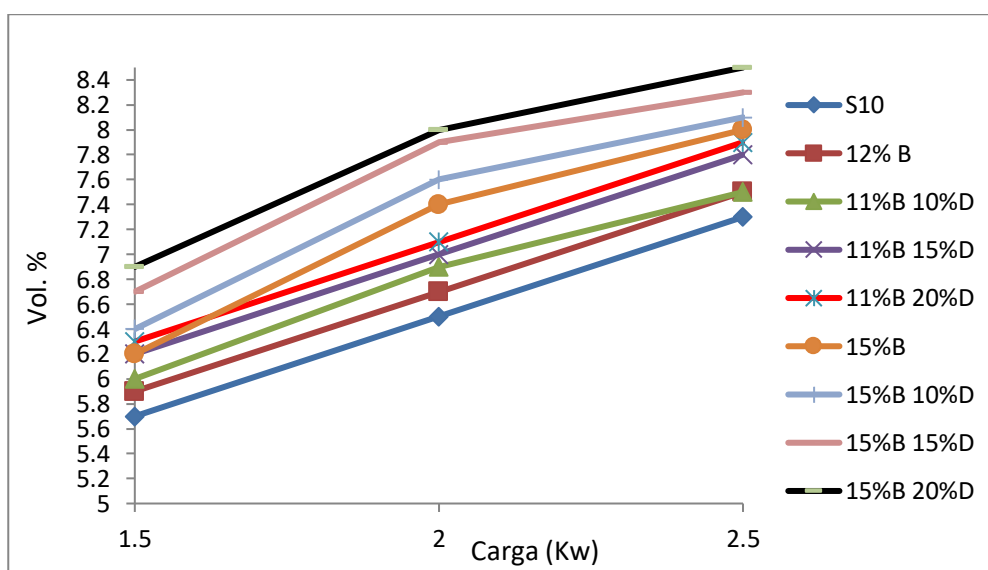
Figura 61- Emissão de HC para cada uma das potência



Fonte : Do autor, 2020

Os valores de HC para todas as misturas foram menores do que a do S10 praticamente em todas as condições de ensaio. Este fato ocorre, pois os combustíveis que possuem maior quantidade de biodiesel, onde a molécula contém átomos de oxigênio, ocasionando em uma combustão de melhor qualidade. De acordo com o gráfico 61 a mistura 15%B20%D apresentou os menores valores de emissão de HC em relação a todos combustíveis propostos.

Com baixos valores gerados de HC, houve menores valores para as emissões de CO e altos valores para a formação de CO₂, pois o excesso de ar, juntamente com um combustível oxigenado e uma combustão mais completa, acarreta em maiores formações de CO₂. A imagem 62 mostram os dados gerados para a emissão de CO₂.

Figura 62- Emissão de CO₂ para cada potência

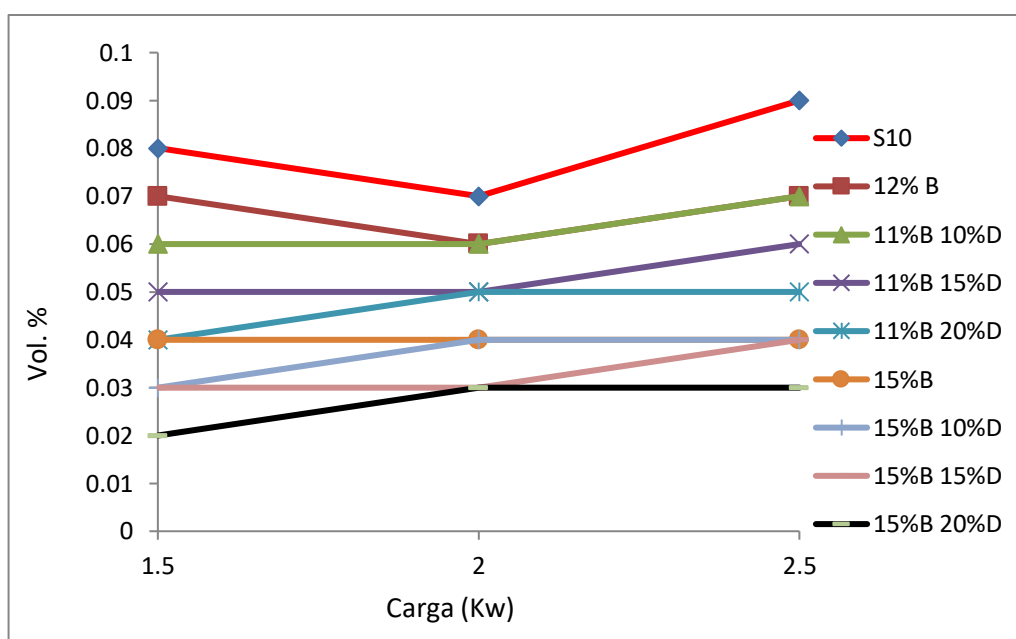
Fonte : Do autor, 2020

Com os resultados obtidos para a emissão de CO₂, pode-se validar a afirmação

dita anteriormente. A mistura 15%B20%D apresenta a maior quantidade emitida de CO₂, conforme esperado.

E para a emissão de CO mostrou-se menor quando utilizando biodiesel junto com o aditivo, sendo que a mistura 15%B20%D apresentou a menor quantidade de emissão para as três faixas de potência, seguido da mistura 15%B15%D . Ou seja, quanto maior a quantidade de aditivo usado, menores foram as emissões de CO. A figura 63 demonstra o resultado obtido na emissão de CO.

Figura 63- Emissão de CO para cada potência



Fonte : Do autor, 2020

A formação de CO ocorre tanto para misturas ricas ou pobres. Em misturas excessivamente pobres a chama não se propaga através da mistura, resultando em emissões de CO. Já para misturas ricas o combustível não pode se misturar com o ar suficientemente, acarretando em uma combustão incompleta.

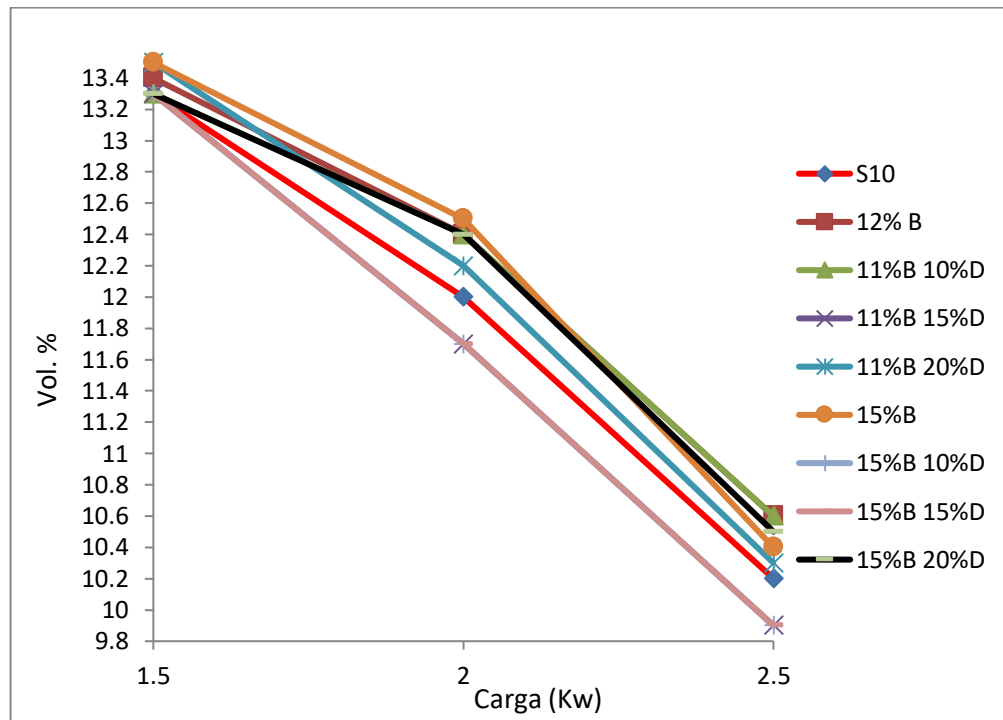
Como mostrado no gráfico da emissão de CO, os menores valores de emissão foram para a carga de 1,5 kW, esse fato pode ser atribuído a uma disponibilidade suficiente, garantindo uma combustão completa. E para as cargas de 2,0 kW e 2,5 kW foram maiores os valores devido a uma mistura rica em combustível, resultando em um tempo insuficiente para ocorrer uma combustão mais completa.

Como os menores valores de CO emitidos foram para as misturas contendo d-limoneno, uma explicação para isso ocorrer segundo Rahman et al. (2019), é que o d-limoneno apresenta menor viscosidade em comparação ao biodiesel, resultando em uma melhor pulverização e conseqüentemente melhor mistura ar/combustível, pois as menores gotículas de combustível se misturaram completamente em toda a câmara de

combustão. E assim, ocasionando uma combustão mais completa, emitindo menos CO na atmosfera, aliado a uma maior quantidade de oxigênio e uma maior taxa de liberação de calor na fase de pré mistura na combustão.

Para a emissão de O₂, a imagem abaixo mostra os valores obtidos para as três cargas impostas ao motor.

Figura 64- Emissão de oxigênio para cada potência

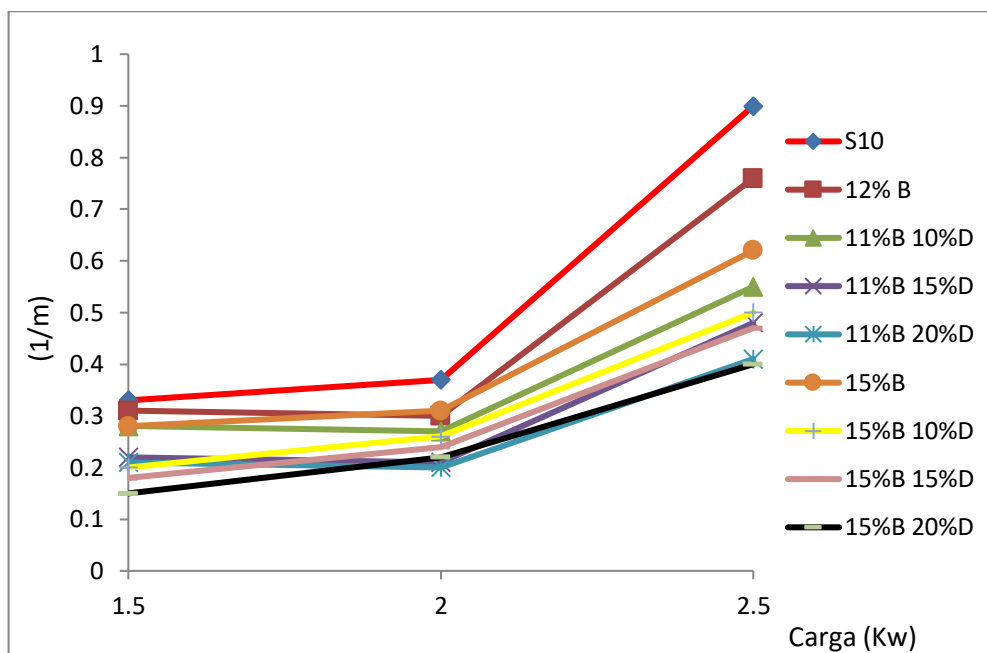


Fonte : Do autor, 2020

Analisando o gráfico de O₂, observa-se que quanto maior a potência exigida, menor será a liberação de oxigênio no escapamento. A mistura 15%B15%D apresentou a menor liberação de O₂ na atmosfera para as três cargas e o combustível contendo somente biodiesel 15%B, apresentou os maiores valores para as cargas de 1500 W, 2000 W e 2500 W.

O próximo gráfico a ser analisado foi o de opacidade relacionado à emissão de fumaça pelo motor, material particulado, em diferentes condições de cargas, sendo mostrado na figura 65.

Figura 65- Emissão de material particulado para cada potência



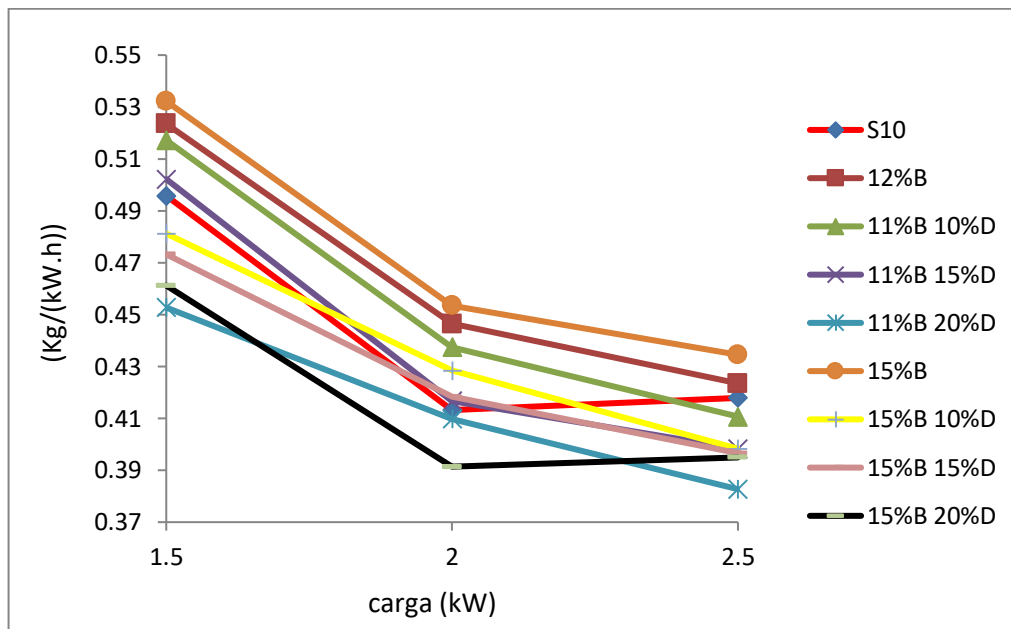
Fonte : Do autor, 2020

Com os resultados obtidos, os menores valores foram para as misturas contendo biodiesel juntamente com o aditivo. Neste caso, os menores valores foram lidos para 11%B20%D e 15%B20%D, que contém a maior quantidade de biodiesel e d-limoneno em sua composição, o qual o S10 apresentou maiores quantidades de opacidade em todas as cargas, ou seja maior liberação de material particulado. Isso se deve porque o biodiesel apresentou maior teor de oxigênio do que o diesel S10, resultando em uma maior oxidação de partículas durante a combustão e, portanto, levou a menores emissões de material particulado. E os menores valores de material particulado ocorreram em uma carga de 1,5 kW aplicada ao motor, onde havia uma quantidade suficiente de oxigênio para uma combustão mais completa. As misturas contendo somente biodiesel 15%B e 12%B apresentaram os maiores valores de material particulado, estando somente atrás do combustível S10, sendo que como o biodiesel apresenta maior índice de cetano e maior teor de oxigênio, estas misturas deveriam apresentar menores emissões do material particulado em comparações aos outros combustíveis, porém com a adição de d-limoneno nas misturas contendo biodiesel, esses valores foram ainda menores, mostrando que este aditivo possui uma relação direta na emissão de menor material particulado, mesmo possuindo um menor número de cetano. E o biodiesel compensou esse baixo índice de cetano, equilibrando a mistura na quantidade adequada de cetano para uma baixa emissão deste poluente. E pelo fato do d-limoneno ser um solvente muito bom, impede possíveis processos de polimerização que possam gerar partículas sólidas nos gases emitidos, minimizando a formação de particulados.

4.5 CONSUMO ESPECÍFICO

O último gráfico a ser analisado foi o de consumo específico de combustível consumido, onde foram aplicadas cargas de 1,5 kW, 2,0 kW e 2,5 kW. A figura 66 mostra os resultados obtidos.

Figura 66- Consumo específico gerado para cada potência



Fonte : Do autor, 2020

Com o gráfico gerado de consumo específico, o combustível 15%B apresentou o maior consumo para as três faixas de operação, seguida da mistura 12%B. Esse fato ocorreu, pois o biodiesel apresenta menor poder calorífico em relação ao diesel e ao d-limoneno.

As misturas 15%B20%D e 11%B20%D, apresentaram os menores valores de consumo específico, mesmo tendo biodiesel na sua mistura, o d-limoneno que possui um poder calorífico maior do que o biodiesel, o que pode ter contribuído para equilibrar a diferença e manter o consumo específico de combustível semelhante ou menor do que a do diesel.

O consumo específico da mistura 15%B20%D teve um menor valor em relação ao diesel S10 para uma carga de 2,5 kW, com uma economia de aproximadamente 5,5% e se for comparar essa mesma mistura com 15%B a economia foi ainda maior, cerca de 6,5%. E para as cargas de 1,5 kW e 2,0 kW a economia foi de 7% e 5,2% em relação ao diesel S10 e 13,34% e 13,69% comparado ao 15%B respectivamente.

5. CONCLUSÃO

Com a finalização dos testes para cada mistura contendo as maiores concentrações de biocombustíveis juntamente com o aditivo d-limoneno no diesel comercial. Foram investigados parâmetros relacionados às emissões de gases como as emissão de hidrocarbonetos não queimados, monóxido e dióxido de carbono, oxigênio, óxidos de nitrogênio e material particulado. Assim, como o processo de combustão das misturas propostas, sendo analisado a taxa de liberação de calor, fração de combustível queimado, pressão na câmara de combustão e o consumo específico de combustível como forma de complementar a interpretação dos resultados. Os resultados obtidos estão descritos logo abaixo:

- Os gráficos analisados da pressão na câmara de combustão mostraram que quanto maior a concentração de d-limoneno na mistura, maior foi o atraso de ignição e conseqüentemente uma menor pressão na câmara de combustão, nas três cargas impostas ao motor. Para uma carga de 1500 W, a mistura que correspondeu a uma menor pressão na câmara e um maior atraso de ignição foi a 11%B20%D. Iniciando a sua ignição em aproximadamente 10° e a pressão na câmara sendo inferior a 52 bar. Já para uma carga de 1500 W, as misturas 11%B20%D e 15%B20%D obtiveram os menores resultados em relação ao atraso de ignição e a uma menor pressão na câmara, tendo o início da ignição em aproximadamente 7°. E para a carga de 2500 W a mistura 11%B20%D apresentou resultados de maior atraso de ignição e menor pressão na câmara;
- Na fração de combustível queimado pôde-se observar também o atraso de ignição, o qual constatou que com a introdução do d-limoneno, aumentou-se o atraso de ignição para todas as cargas empregadas. Sendo que para a menor potência empregada ao motor de 1500 W, consumindo a mistura que contém a maior quantidade de d-limoneno com 11% de biodiesel (11%B20%D), houve o maior atraso de ignição. Isso também aconteceu para a carga de 2000 W. E para a carga de 2500 W, utilizando o combustível 15%B, demonstrou o menor atraso de ignição dos ensaios;
- Pode-se observar nos gráficos da taxa de liberação de calor que quanto maior a carga, maiores serão os valores da taxa de liberação de calor. As misturas contendo o aditivo geraram os maiores picos, sendo a mistura de 15%B20%D que contém a maior concentração de d-limoneno, teve o maior pico em todas as cargas, pois o poder calorífico do d-limoneno é maior do que o biodiesel e o diesel S10. Sendo que o poder calorífico possui uma relação direta com a taxa de liberação de calor. Outro ponto analisado é o índice de cetano, onde quanto maior

este índice, menor será a quantidade de combustível queimado no estágio da pré mistura, resultando em uma menor taxa de liberação de calor, sendo observado este fato nas misturas contendo somente acréscimo de biodiesel como visto no 12%B e 15%B;

- Os combustíveis que apresentaram os maiores valores de emissão do NO_x em relação ao S10 foram as misturas contendo a maior quantidade de biodiesel juntamente com a maior quantidade de d-limoneno (15%B10%D, 15%B15%D e 15%B20%D) para uma carga de 2500 W;
- Os valores de HC para todas as misturas foram menores do que a do S10 praticamente em todas as condições de ensaio. Este fato ocorre, pois os combustíveis que possuem maior quantidade de biodiesel, onde a molécula contém átomos de oxigênio, ocasiona uma combustão de melhor qualidade. Sendo a mistura 15%B20%D que apresentou os menores valores de emissão de HC em relação a todos combustíveis propostos;
- A emissão de CO₂ foi maior para as misturas contendo biodiesel e d-limoneno nas três cargas impostas ao motor, onde a mistura 15%B20%D apresenta a maior quantidade emitida de CO₂;
- E para a emissão de CO mostrou-se menor quando utilizado biodiesel junto com o aditivo, sendo que a mistura 15%B20%D apresentou a menor quantidade de emissão para as três faixas de potência, seguido da mistura 15%B15%D. Ou seja, quanto maior a quantidade de aditivo usado, menores foram as emissões de CO;
- Analisando o gráfico de O₂, notou-se que quanto maior a potência exigida, menor será a liberação de oxigênio no escapamento, sendo que a mistura 15%B15%D apresentou a menor liberação de O₂ na atmosfera para as três cargas aplicadas ao motor. E o combustível contendo somente biodiesel 15%B, apresentou os maiores valores;
- As análises feitas de material particulado mostraram que os menores valores foram para as misturas contendo biodiesel juntamente com o aditivo. Sendo os menores valores foram para as misturas 11%B20%D e 15%B20%D (Contém as maiores quantidades de biodiesel e d-limoneno na mistura). E o S10 apresentou maiores valores de opacidade em todas as cargas. Isso ocorreu porque o biodiesel apresentou maior teor de oxigênio do que o diesel S10, resultando em uma maior oxidação de partículas durante a combustão, levando a menores emissões de material particulado das misturas que possuem o biodiesel. E os menores valores de material particulado ocorreram em uma carga de 1,5 kW, onde havia uma quantidade suficiente de oxigênio para uma combustão mais completa;
- Os combustíveis 15%B e 12%B apresentam os maiores consumos específicos

para as três faixas de operação imposta ao motor. Isso ocorreu porque o biodiesel apresenta menor poder calorífico em relação ao diesel e ao d-limoneno, afetando diretamente no consumo específico. E as misturas 15%B20%D e 11%B20%D, apresentaram os menores valores de consumo específico, mesmo tendo o biodiesel na sua mistura, onde o d-limoneno, que possui um poder calorífico maior do que o biodiesel, contribuiu para equilibrar a diferença e manter o consumo específico de combustível semelhante ou menor do que a do diesel. A mistura 15%B20%D teve um menor valor em relação ao diesel S10 para uma carga de 2,5 kW, com uma economia de aproximadamente 5,5%. E se for comparar essa mesma mistura com o 15%B a economia foi aproximadamente de 6,5 %. E para as cargas de 1,5 kW e 2,0 kW a economia foi de 7% e 5,2% em relação ao diesel S10 e 13,34% e 13,69% comparado ao 15%B respectivamente.

Dentre todas as misturas observadas, as que tiveram melhores resultados em uma visal geral foram as misturas contendo maiores concentrações de d-limoneno, principalmente do aspecto do consumo específico e emissão de poluentes para a atmosfera, sendo elas a 15%B20%D e 11%B20%D. Porém no requisito de atraso de ignição possuíram valores inferiores. Com isso, necessita-se realizar estudos com maiores concentrações do aditivo d-limoneno nas misturas e observar se esses dados permanecerão desta forma ou se haverá mudanças, principalmente sobre o atraso de ignição, consumo específico e emissão de poluentes.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

Disponível em: <www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em 10/01/2020.

ÁLVARES JUNIOR, O.M.; Lacava, C.I.V.; Fernandes, P.S. Emissões Atmosféricas. Brasília, SENAI/DN, 373 p. 2002.

ARMSTRONG, V. H., Proctor, C. L. Encyclopedia Britannica. Disponível em: <<https://www.britannica.com/technology/diesel-engine>>. Acesso em: 10/01/2020.

BALA, B.K. 2005. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. Energy Edu Sci Technol 5:1-45.

BALEN, M., Aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio em biodiesel. Universidade Federal do Paraná, 2012.

BENDER, M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. Technol., v. 70, p. 81-87, 1999.

BOSCH, R. Manual de Tecnologia Automotiva. 25ª ed. São Paulo: E. Blucher. 2005. 1232p.

BREITMAIER, E. Terpenes, Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

BUENO, A. V.; VELASQUEZ, Jose Antonio; MILANEZ, Luiz Fernando. Heat release and engine performance effects of soybean oil ethyl ester blending into diesel fuel. Energy (Oxford), Vol. 36, Fac. 6, pp.3907-3916, Oxford, Reino Unido, 2011.

CARVALHO JÚNIOR, J.A.; Lacava, P.T. Emissões em Processos de Combustão. São Paulo: UNESP, 137 p, 2003.

CASTELLANELLI, M., SOUZA S. N. M., SILVA, S. L., KAILER, E. K. Desempenho de motor ciclo diesel em bancada dinâmométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. Eng. Agríc. vol.28 n.1, Jaboticabal, Jan./Mar., 2008.

CHIU, C.; Schumacher L.G.; Suppes G.J.; Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass and Bioenergy*, v. 27, p. 485-491, 2004.

DERMIBAS, A. A realistic fuel alternative for diesel engines. Springer, 2008.

ENCARNAÇÃO, A. P. G., Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

ERHAN, S.Z., Vegetable Oils as Lubricants, Hydraulic Fluids, and Inks. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edited by Fereidoon Shahidi. John Wiley & Sons, ed. 60, v. 6, p.259-278, 2005.

ERMAN, W. E., "Chemistry of the Monoterpenes an Encyclopedic Handbook", *Marcel Dekker, Inc.*, New York, 1985.

FERGUSON, C. R.; KIRKPATRICK, A. Internal Combustion Engines - applied thermosciences; 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc, 2016.

GRACIANO, V., Modelagem e simulação de motores a ignição por compressão (ICO) movida a mistura de diesel, gás natural e biodiesel. Universidade Federal do Paraná, 2012.

HAMMOND, G.P., Kallu, S., McManus, M.C., "Development of biofuels for the UK automotive market", *Applied Energy*, 2008, 85, p506.

HEYWOOD, J.B. Internal combustion engine fundamentals; McGrawHill Education, 1988.

HORLOCK J. H. Cogeneration - combined heat and power. New York: Pergamon Press, 1987.

KAWAGOE, Y., Fujiki, M., Nakano Y., "Limonene magic: noncovalent molecular chirality transfer leading to ambidextrous circularly polarized luminescent p- conjugated polymers", *New Journal of Chemistry*, 2010, 34, p637.

KESKIN, A., Guru, M., Altiparmak, D., “Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions”, *Fuel*, 2007, 86, p1139, 2007.

KNOTHE, G.; Gerpen, J. V., Krahl, J., Ramos, L. P., Manual de Biodiesel. São Paulo: Editora Edgard Blücher, p. 5-7, 12, 13, 29, 31, 105-115, 2006.

KUMAR, A. M.; KANNAN, M., NATARAJ, G., A study on performance, emission and combustion characteristics of diesel engine powered by nano-emulsion of waste orange peel oil biodiesel, *Renewable Energy*, 2020.

LEBEDEVAS, S., LEBEDEVA, G., BEREISIENE, K. Modifying mathematical models for calculating operational characteristics of diesel engines burning RME biofuels. Vilnius Gediminas Tech Univ, Sauletekio Al 11, Vilnius, Lt-10223, Lithuania, 2011.

LORA, E. E. S., NASCIMENTO, M. A. R. Geração termelétrica – planejamento, projeto e operação. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY. KIVA – Fortran. Disponível em <http://en.wikipedia.org/wiki/KIVA_%28software%29>. Acesso em: 13/01/2020.

MARTINS, J. Motores de combustão interna. Publindústria, Porto, Portugal, 2006.

MEHER, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2004.

MERKER, G.P; SCHWARZ, C; TEICHMANN, R. Combustion Engines Development. Mixture Formation, Combustion, Emissions and Simulation. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2012.

MING-HO, Y. Environmental Toxicology: biological and health effects of pollutants. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005.

MODI, M. K.; Reddy, J. R. C.; Rao, B. V. S. K.; Prasad, R. B. N.; *Biotechnol Lett.* 2006.

MÓDOLO, D.L. Desenvolvimento de um modelo matemático para simulação de

sistemas de injeção para motores do ciclo diesel com bomba rotativa utilizando éster metílico de óleo de soja. EESC-USP, 1998.

MORON, V. J. A., SOLDI, C., AMORIM, A. M., PIZZOLATTI, M. G., MENDONCA, A. P. Jr., D'OCA, M. G. M. Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines. Elsevier Sci Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford Ox5 1gb, Oxon, England.

MURPHY, J.D., Powers, N.M., “An argument for using bio methane generated”, *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33, p504.

OO, C. W. et al, 2015, “Ignition and combustion characteristics of various biodiesel fuels (BDFs)”, *Fuel* 158 (2015) 279-287.

PAGGI, E. R. Diesel fuel combustion enhancing additive. International application published under the patent cooperation treaty (PCT0), 2012.

PARENTE, E.J., Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, TECBIO, 2003, 1-66, 2003.

PURUSHOTHZNMAN, K.; NAGARAJAN, G. Experimental investigation on a C.I. engine using orange oil and orange oil with DEE. *Fuel*, 2009.

PURUSHOTHZNMAN, K.; NAGARAJAN, G. Performance, emission and combustion characteristics of a compression ignition engine operating on neat orange oil. *Renewable Energy*, 2009.

RAHMAN, A. et al. Fuel properties and emission characteristics of essential oil blends in a compression ignition engine. *Fuel*, 2019.

RAMOS, M. J., Fernandez, C. M., Casas, A., Rodrigues, L., Perez. Á., “Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties”, *Bioresource Technology*, 2009, 100, p261.

REDDY, S. S.; PERFORMANCE STUDY OF FOUR STROKE C.I. ENGINE USING DIESEL - ORANGE OIL BLEND. *International Journal of Engineering Technology and Management Sciences*. 2019.

SANTOS, A. M. Introdução aos motores de combustão interna. Disponível em:
<<http://www.scribd.com/doc/13183029/Introducao-Ao-Motores-de-CombustaoInterna>>.
Acessado em: 12/01/2020.

SCHNELLE JÚNIOR, K.B.; Brown, C.A. Air Pollution Control Technology. CRC PRESS, 2001.

SHERIFF, S. A.; KUMAR, I. K, MANDHATHA, P. S., JAMBAL, S. S., SELLAPPAN, R., ASHOK, A., NANTHAGOPAL, K. Emission reduction in CI engine using biofuel reformulation strategies through nano additives for atmospheric air quality improvement. Renewable Energy, 2020.