

Redução da emissão de material particulado em função da inserção de misturas do biodiesel de soja e mamona ao diesel

Reduction emission of particulate matter as a function of insertion of biodiesel mixtures from soybean and castor bean in diesel

Camila Coelho Guimarães¹, Vivianni Marques Leite dos Santos^{2*},
Jorge Wilson Cortez³, Lucas Di Paula Gama dos Santos¹

RESUMO

Preocupações ambientais e econômicas resultantes da demanda por combustíveis fósseis corroboram a necessidade de alternativas para redução dos impactos ambientais e econômicos advindos da crescente utilização de veículos e máquinas movidas a diesel. A diversificação das matérias-primas para produção do biodiesel pode possibilitar a melhoria da qualidade do combustível e das emissões resultantes de sua utilização nos motores. Neste estudo, foi avaliada a emissão de material particulado (MP) utilizando biodiesel de soja e de mamona em misturas diesel/biodiesel, bem como sua viscosidade e estabilidade à oxidação (pré-requisitos de qualidade). Para isso, testaram-se diferentes proporções de biodiesel de soja e de mamona (SyMx), em que y e x representam os percentuais de biodiesel de soja e de mamona, respectivamente: S100M0, S75M25, S50M50, S25M75 e S0M100, em mistura ao diesel (BX), nos seguintes percentuais: 7 (diesel B7), 25 (B25), 40 (B40), 50 (B50), 75 (B75) e 100% (B100). A opacidade da fumaça, a viscosidade e a estabilidade à oxidação foram determinadas conforme as normas NBR 13037, NBR 10441 e EN 14112, respectivamente. Entre as misturas analisadas, o diesel comercial (B7) emitiu maior quantidade de MP, ao passo que as demais misturas, que atenderam aos pré-requisitos de qualidade (B25 e B40), emitiram menos MP, conforme aumento do percentual de biodiesel de mamona nas misturas SyMx, bem como com o aumento de biodiesel na mistura BX. Também foram obtidos ganhos relativos à qualidade em função das diferentes composições SyMx.

Palavras-chave: opacidade; biocombustíveis; oleaginosas; poluição ambiental.

ABSTRACT

Environmental and economic concerns resulting from demand for fossil fuels corroborate the need for alternatives to reduce environmental and economic impacts arising from the increasing use of diesel-powered vehicles and machines. The diversification of raw materials used to produce biodiesel can allow the improvement of fuel quality and of emissions resulting from their use in engines. This study evaluated the emission of particulate matter (PM) using biodiesel from soybean and castor bean in diesel/biodiesel mixtures, as well as its viscosity and oxidation stability (prerequisites for quality). For this purpose, biodiesel with different proportions of soybean and castor bean (SyMx) were evaluated, where y and x represent soybean and castor bean biodiesel percentages, respectively: S100M0, S75M25, S50M50, S25M75 and S0M100, mixed with diesel (BX), in the following percentages: 7 (diesel B7), 25 (B25), 40 (B40), 50 (B50), 75 (B75) and 100% (B100). The smoke opacity, viscosity and oxidation stability were determined according to NBR 13037, NBR 10441 and EN 14112, respectively. Among the analyzed mixtures, the commercial diesel (B7) emitted higher amounts of PM, whereas other mixtures, which met the prerequisites for quality (B25 and B40), emitted smaller amounts of PM as increased castor bean biodiesel percentage in mixtures SyMx, as well as with the increase of biodiesel in the mixtures BX. They were also achieved gains in quality as a function of the different compositions SyMx.

Keywords: opacity; biofuels; oilseeds; environmental pollution.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável, oriundo de óleos vegetais e/ou gordura animal (SILVA *et al.*, 2012), cujo processo mais comumente empregado para sua produção decorre da reação de transesterificação,

na qual triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Esse biocombustível representa uma alternativa potencial ao uso de diesel mineral, por ter características físico-químicas semelhantes, contribuir com a redução de poluentes

¹Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) - Juazeiro (BA), Brasil.

²Docente do Colegiado de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola na UNIVASF - Juazeiro (BA), Brasil.

³Docente do Departamento de Engenharia Agrícola (FCA) na Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) - Dourados (MS), Brasil.

*Autor correspondente: vivianni.santos@gmail.com

Recebido: 01/09/16 - Aceito: 09/02/17 - Reg. ABES: 168718

(efeito de uma combustão mais limpa) e incentivar a agricultura e o desenvolvimento rural.

Entre os compostos emitidos na combustão de motores a diesel estão os monóxidos de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado (MP) (NEEFT; MAKKEE; MOULIJN, 1996). Em comparação com o diesel convencional, o uso de biodiesel geralmente reduz as emissões de HC, CO e MP (também conhecido como fuligem ou opacidade da fumaça), mas aumenta o NO_x (HOEKMAN & ROBBINS, 2012; RIBAS *et al.*, 2016). De acordo com Reis *et al.* (2013), concentrações acima de 65% de biodiesel no diesel reduzem consideravelmente a emissão da maioria dos gases poluentes e, praticamente, anula a emissão de enxofre. Segundo Cunha *et al.* (2015), esta pode ser uma das principais vantagens da utilização de biodiesel como combustível, pois o mesmo não apresenta compostos de enxofre em sua composição.

O MP é composto, basicamente, de aglomerados de núcleos de carbono e de hidrocarbonetos (fração orgânica solúvel), SO₃ (trióxido de enxofre) ou ácido sulfúrico, e água, adsorvidos ou condensados sobre os núcleos carbônicos (NEEFT; MAKKEE; MOULIJN, 1996; BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003). O nível de MP presente na fumaça varia conforme a cor, apresentando maior concentração em fumaças mais escuras (GONÇALVES *et al.*, 2013).

Estudos apontam que a concentração de MP, acima dos limites estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), influencia diretamente as condições atmosféricas. No estudo de Santos, Carvalho e Reboita (2016), foi destacado que, na Região Metropolitana do Rio de Janeiro são registradas, rotineiramente, concentrações de MP acima dos limites estabelecidos pela Resolução Conama nº 03/1990 e que este poluente contribuiu com a ausência de precipitação e a ocorrência de inversões térmicas na baixa troposfera, além de influenciar a atuação do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul. Além disso, o MP é um dos poluentes causadores de problemas respiratórios, assim como foi observado por Castro *et al.* (2009), que identificou diminuição da função respiratória em crianças expostas a níveis aceitáveis de poluição, no Rio de Janeiro.

A emissão dos gases de combustão em motores a diesel está diretamente ligada aos parâmetros físico-químicos de qualidade do biodiesel, cuja composição varia de acordo com a matéria-prima utilizada para sua produção, fazendo-se necessário o atendimento rigoroso aos padrões de qualidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; ZHU *et al.*, 2009; CAN, 2014). Prabhakar e Annamalai (2011), por exemplo, citaram que a combustão incompleta foi favorecida em consequência do aumento da viscosidade do biodiesel de diferentes oleaginosas, com consequente aumento da emissão de MP.

Para Peña *et al.* (2009), a alta viscosidade do biodiesel de mamona pode comprometer o funcionamento do sistema de injeção e a eficiência do motor. Por outro lado, de acordo com Berman, Nizri e Wiesman

(2011), o biodiesel de mamona confere maior estabilidade oxidativa ao biodiesel quando comparado à soja, sendo esta última altamente susceptível à degradação, embora, favoravelmente, apresente menor viscosidade do que o biodiesel de mamona (USTRA *et al.*, 2013). Em função dos diferentes parâmetros físico-químicos, estima-se que a utilização de diferentes proporções de biodiesel de soja e de mamona pode favorecer a obtenção de novos parâmetros adequados para a utilização em motores.

Ainda são poucos os estudos que contemplam os efeitos do uso de biodiesel de mamona com biodiesel das demais oleaginosas nos motores a diesel. Monteiro *et al.* (2013) avaliaram o desempenho de motor diesel automotivo e estacionário de médio porte, utilizando biodiesel de mamona puro (B100), pré-aquecido (para obter viscosidade dentro dos limites da ANP), e como misturas (B10 e B20), observando viabilidade no uso das misturas com desempenho similar ou superior ao diesel convencional.

Tabile *et al.* (2009) avaliaram a opacidade da fumaça de um trator agrícola, operando com diesel metropolitano (enxofre total máxima de 500 mg.kg⁻¹) e com diesel do interior (enxofre total máxima de 2.000 mg.kg⁻¹) misturados ao biodiesel de mamona. Os resultados mostraram que o tipo de diesel e os diferentes percentuais de biodiesel influenciaram na emissão de MP, sendo reduções das emissões verificadas para o diesel metropolitano (em razão da menor presença de enxofre) e para as misturas contendo até 75% de biodiesel.

Carvalho Filho *et al.* (2013) verificaram redução da emissão de MP (opacidade da fumaça) ao utilizar maiores concentrações de biodiesel de soja em trator agrícola da marca Valtra, modelo 785 4x2 TDA, sob condição estática. Para isto, foram avaliadas as misturas B5, B10 e B25 de biodiesel de soja, no qual foi constatada redução da opacidade utilizando 25% de biodiesel em comparação ao B5.

Foram identificados estudos relativos à redução da emissão de MP em função de diferentes percentuais de biodiesel de soja (CARVALHO FILHO *et al.*, 2013) e de mamona (TABILE *et al.*, 2009) no diesel, além de verificados parâmetros físico-químicos não adequados para cada um desses biocombustíveis advindos da soja e da mamona (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011; PEÑA *et al.*, 2009).

Nesse contexto, objetivou-se avaliar a emissão de MP resultante da utilização de diferentes proporções de biodiesel de soja e de mamona misturadas ao diesel, bem como sua viscosidade e estabilidade à oxidação, pré-requisitos de qualidade.

METODOLOGIA

O trabalho foi conduzido em Instituição de Ensino Superior (IES) localizada no Estado da Bahia.

O biodiesel de soja, produzido por via metélica, com catálise alcalina, foi cedido por empresa parceira, localizada em Anápolis (GO),

enquanto o biodiesel de mamona foi transesterificado com o apoio de usina experimental de biodiesel, localizada em Caetés (PE).

Diferentes proporções de biodiesel de soja e de mamona (S100M0; S75M25, S50M50, S25M75 e S0M100) foram adicionadas ao diesel comercial (atualmente B7) para obtenção das misturas B25, B40, B50, B75 e B100. Destaca-se ainda que o diesel B7 utilizado neste estudo contém até 500 mg.kg⁻¹ de enxofre (conhecido como S500).

Para melhor compreensão do texto, deve-se destacar que o termo “mistura BX” está sendo utilizado para as composições envolvendo diferentes proporções do biodiesel no diesel, incluindo 100% de biodiesel (B100), e o termo “mistura SyMx” está sendo utilizado para o biodiesel contendo diferentes proporções de biodiesel produzido a partir das diferentes oleaginosas (mamona e soja).

A viscosidade cinemática a 40°C foi determinada de acordo com a norma NBR 10441 (ABNT, 2014), utilizando um viscosímetro Cannon Fenske nº 75 e nº 150 para líquidos opacos, cujos limites aceitáveis para utilização do biodiesel encontram-se na gama de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹ (ANP, 2014).

A estabilidade à oxidação foi determinada utilizando o método descrito na norma EN 14112 (CEN, 2003), designado como método Rancimat, segundo o qual 3,0 gramas de cada amostra é envelhecida ou degradada em fluxo de ar de 10 L.h⁻¹ a 110°C, em célula de medição abastecida por água deionizada. Este método mede o tempo de indução (TI) de acordo com a condutividade (ZULETA *et al.*, 2012), que deve ser maior ou igual a 6 h (ANP, 2014).

Os testes de opacidade foram conduzidos em motor estacionário do ciclo Diesel, monocilindro, de quatro tempos, marca Branco, modelo BD 10.0, arrefecido a ar, com injeção direta e potência nominal de 10 cv (6,7 kW) a 3.600 rpm, apto para utilização de 2% de biodiesel (B2). O motor foi testado em bancada dinamométrica, acoplado a gerador trifásico de 36 kVA, marca Negrine, ano 1978. Destaca-se ainda que o referido motor foi adquirido para uso exclusivo em pesquisa e passa por manutenção periódica.

O ensaio da emissão da fumaça ou opacidade (material particulado) é denominado de “Ensaio de Aceleração Livre”, conforme a norma NBR 13037/1993 (ABNT, 1993), sendo este o regime em que o motor é submetido ao débito máximo de combustível. O equipamento utilizado para a coleta de gás do escapamento foi o opacímetro de fluxo parcial da marca Tecnomotor (TM 133), cuja precisão é de ±2% (TECNOMOTOR, 2007a), ligado ao controlador serial da marca Tecnomotor (TM 616), de modo que a comunicação dos equipamentos foi feita por meio de uma porta serial conectada ao microcomputador (TECNOMOTOR, 2010). Desde que a opacidade da fumaça indique a impenetrabilidade da luz em um meio, quanto mais escura a fumaça, maior será sua opacidade ou quantidade de MP (LIMA *et al.*, 2012).

A rotação do motor foi obtida utilizando-se tacômetro universal, da marca Tecnomotor (TM525/2), que efetua leituras de rotação entre

300 a 9.990 rpm, sendo esse equipamento ligado ao controlador serial por pinças indutivas (TECNOMOTOR, 2007c). O funcionamento do opacímetro e do controlador serial foi auxiliado pelo *software* de inspeção veicular da Tecnomotor, denominado IGOR[®] (TECNOMOTOR, 2007b), instalado no microcomputador.

Os dados de opacidade, com medições baseadas no coeficiente de absorção de luz, foram obtidos por meio de um tubo de captação e uma sonda, montados no cano de escape do motor. Os ensaios foram realizados para as misturas B25 e B40, obtidas a partir do biodiesel de todas as misturas SyMx, por atenderem aos pré-requisitos de qualidade (viscosidade e estabilidade à oxidação), além da testemunha B7, com três repetições e quatro replicações.

Ao término de cada ensaio para determinação da opacidade, realizou-se a drenagem completa do sistema de alimentação do motor, evitando-se a contaminação do ensaio seguinte. Além disso, depois da troca do combustível, o motor permaneceu em funcionamento por dez minutos antes do início de cada teste.

Para tratamento dos dados, analisou-se a variância utilizando o delineamento inteiramente casualizado (DIC) em fatorial (Misturas SyMx × Misturas BX) e aplicou-se o teste de Tukey para comparação de médias, quando significativas no teste de Fisher “F” a pelo menos 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de qualidade, referentes à viscosidade cinemática a 40°C e ao tempo de indução (TI), medida da estabilidade/resistência à oxidação, para as misturas B25, B40, B50, B75 e B100, contendo S100M0, S75M25, S50M50, S25M75 e S0M100, estão descritos na Tabela 1, da qual constam os resultados de cada tratamento e análises de variância, e nas Tabelas 2 e 3, os resultados das interações dos tratamentos (misturas SyMx e misturas BX), com relação à viscosidade e ao TI, respectivamente.

Diante da elevada viscosidade do óleo de mamona, como destacado por Monteiro *et al.* (2013), quanto maior for a concentração de biodiesel de mamona, maior será a resistência ao escoamento, tanto nas misturas SyMx como nas misturas BX (Tabela 1), ao passo que se verificou um aumento da estabilidade à oxidação com a elevação da concentração do biodiesel de mamona em todas as misturas SyMx (valores de TI crescentes). A redução da estabilidade à oxidação nas misturas SyMx contendo maiores percentuais de biodiesel de soja (Tabela 1) ocorre devido à presença de insaturações nos componentes do óleo de soja, que, de acordo com Berman, Nizri e Wiesman (2011), aumenta sua suscetibilidade à oxidação.

Deve-se destacar que após a adição das misturas SyMx ao diesel comercial (B7), cuja composição apresenta menor concentração de moléculas insaturadas e, portanto, elevada estabilidade à oxidação (TI=35

Tabela 1 – Síntese da análise de variância dos valores médios da viscosidade e do tempo de indução em função das misturas SyMx e das misturas BX.

Fatores	Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)	Tempo de indução (h)
Mistura SyMx (b)		
S100M0	3,65 e	8,80 e
S75M25	4,17 d	9,70 d
S50M50	5,20 c	10,70 c
S25M75	6,66 b	16,10 b
S0M100	8,96 a	21,40 a
Mistura BX (m)		
B25	3,44 e	15,90 a
B40	4,23 d	13,50 b
B50	4,72 c	15,70 a
B75	6,41 b	11,40 c
B100	9,83 a	10,20 d
B7 (testemunha)	3,03	35,00
Teste de F	F calculado	F calculado
Misturas SyMx (b)	2.166,71*	1.185,36*
Misturas BX (m)	3.052,31*	268,23*
Interação b × m	517,25*	146,88*
Fatorial × testemunha	660,14*	3.780,30*
Tratamentos	1.192,49*	477,79*
CV	3,16	4,22

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem pelo Teste de Tukey. *significativo ($p \leq 0,01$); CV: coeficiente de variação (%).

Tabela 2 – Síntese do desdobramento da interação dos valores médios de viscosidade em função das misturas SyMx e das misturas BX.

Misturas SyMx	Misturas BX				
	B25	B40	B50	B75	B100
S100M0	3,19 bC	3,35 dC	3,51 dBC	3,90 eB	4,33 eA
S75M25	3,31 bD	3,70 dCD	3,90 dC	4,73 dB	5,19 dA
S50M50	3,38 bD	4,17 cC	4,42 cC	5,72 cB	8,29 cA
S25M75	3,49 abE	4,66 bD	5,15 bC	7,81 bB	12,18 bA
S0M100	3,84 aE	5,26 aD	6,61 aC	9,92 aB	19,15 aA

Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 3 – Síntese do desdobramento da interação dos valores médios do tempo de indução em função das misturas SyMx e das misturas BX.

Misturas SyMx	Misturas BX				
	B25	B40	B50	B75	B100
S100M0	10,6 cA	8,0 dB	10,0 dA	7,9 dB	7,7 cB
S75M25	7,6 dC	6,5 eC	12,5 cA	10,6 cB	11,3 aAB
S50M50	11,0 cAB	10,9 cABC	9,6 dC	10,0 cBC	12,0 aA
S25M75	19,2 bA	17,3 bB	20,4 bA	12,7 bC	10,7 abD
S0M100	31,0 aA	25,0 aB	26,0 aB	15,6 aC	9,5 bD

Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

horas), constatou-se uma redução do TI à medida que aumenta o percentual de biodiesel nas misturas BX (Tabela 1). Todavia, verificou-se que não há diferença significativa entre as misturas BX contendo 25 e 50% de biodiesel (B25 e B50) e que as médias de todas as misturas B100 (10,2 horas) mantiveram-se dentro dos padrões de qualidade estipulados pela ANP ($TI \geq 6$ horas).

A análise dos resultados contidos na Tabela 2 indica a não conformidade de algumas misturas BX com relação aos padrões da ANP nº 45/2014 para a viscosidade (3,0 a 6,0 mm².s⁻¹). Entre essas misturas tem-se o B100, com 50, 75 e 100% de biodiesel de mamona (S50M50, S25M75 e S0M100); o B50, com 100% de mamona (S0M100); e o B75 contendo S25M75 e S0M100.

Com o desdobramento das interações entre as misturas SyMx (b) e misturas BX (m) (Tabela 2), confirmou-se que maiores proporções de biodiesel na mistura BX contribuem para o aumento da viscosidade do biocombustível, sendo essa condição mais acentuada com o acréscimo de biodiesel de mamona nas misturas SyMx. Este fato está associado à presença do grupamento hidroxila na composição do éster de ácido graxo ricinoleico, que contém aproximadamente 90% do biodiesel de mamona (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011). A alta viscosidade do biodiesel de mamona também foi ressaltada por Nagano *et al.* (2012). Por conseguinte, com base nas misturas SyMx avaliadas, a utilização de B100, com biodiesel de mamona, é viável em relação aos padrões de viscosidade, desde que combinado ao biodiesel de soja na proporção de até 25%.

As misturas diesel/biodiesel com 7 (B7 — Tabela 1), 25 e 40% de biodiesel (B25 e B40 — Tabela 2) se apresentaram dentro dos padrões de viscosidade para todas as misturas SyMx, sendo, portanto, adotadas para o estudo do efeito da utilização das misturas na emissão de MP, visto que, segundo Nagano *et al.* (2012), altos valores de viscosidade são prejudiciais ao mecanismo de atomização do jato de combustível. A viscosidade da mistura B40 contendo apenas biodiesel do óleo de mamona (S0M100) (5,26 mm².s⁻¹) está de acordo com a viscosidade obtida por Murugesan *et al.* (2009) (5,2 mm².s⁻¹), que avaliou a adição do biodiesel de mamona ao diesel.

Quanto ao efeito da utilização das misturas SyMx de biodiesel de soja e de mamona na estabilidade à oxidação, observou-se que os resultados foram satisfatórios para todas as misturas BX (Tabela 3), com destaque para aquelas contendo maior concentração de biodiesel de mamona. Deve-se ressaltar ainda que os TIs das misturas são maiores do que aqueles do biodiesel puro. Conforme citado anteriormente, o diesel não contém insaturações nas suas moléculas, de modo que sua presença favorece o aumento da estabilidade à oxidação.

Para o B25 e o B40, observa-se que a partir da combinação 75% biodiesel de soja e 25% de biodiesel de mamona (S75M25), tem-se aumento da estabilidade à oxidação conforme a elevação de biodiesel de mamona, enquanto para as misturas B50 e B75, o mesmo comportamento ocorre

a partir das misturas S50M50, com maior tempo de indução para o biodiesel de mamona (S0M100), evidenciando as vantagens nas propriedades físico-químicas resultantes das combinações de biodiesel de soja e mamona em mistura ao diesel (Tabela 3).

No que diz respeito ao biodiesel B100 produzido apenas a partir da soja (S100M0) ou da mamona (S0M100) (Tabela 3), verifica-se que o TI do biodiesel de mamona (9,5 h) é maior do que o da soja (7,7 h) e que nas demais misturas SyMx do B100, a interação entre os componentes resultou em tempos de indução ainda maiores. Estes resultados tornam as misturas de soja e de mamona mais promissoras do que o esperado, já que eram previstos valores intermediários.

Quanto à análise da emissão de MP, a testemunha (diesel comercial ou B7), cuja opacidade média correspondeu a $1,19 \text{ m}^{-1}$, diferiu dos tratamentos (misturas SyMx e misturas BX), sendo também observado que o maior nível de emissão de MP ocorreu com o uso dessa mistura, a qual contém menor proporção de biodiesel (Tabela 4).

Existem relatos na literatura de que o enxofre presente no diesel contribui para o aumento da emissão de MP (TABILE *et al.*, 2009). De acordo com Maziero *et al.* (2006), o aumento da emissão ocorre em virtude do compartilhamento do oxigênio disponível na fase tardia da combustão entre o enxofre e o carbono resultante da combustão incompleta, em algumas condições de funcionamento do motor.

A redução da opacidade média da fumaça com o aumento de biodiesel nas misturas BX, em comparação ao diesel B7, foi de 58% para

o B25 ($1,19$ para $0,49 \text{ m}^{-1}$) e de 65% para o B40 ($1,19$ para $0,41 \text{ m}^{-1}$), independente daquele proveniente da soja, da mamona ou de suas misturas SyMx (Tabela 4).

Analisando a emissão de MP utilizando o biodiesel de cada oleaginosa, verificou-se que as maiores reduções do MP ocorreram quando aplicadas maiores proporções de biodiesel de mamona (S0M100), constatando-se diminuição da opacidade da fumaça tanto do B7 para o B25, como do B25 para o B40 (Tabela 5). Em termos percentuais, utilizando a mistura B40 com biodiesel de mamona (S0M100), houve redução de 77% na emissão de MP em comparação com o diesel comercial (B7), de modo que este resultado representou o maior ganho ambiental, entre os biocombustíveis testados.

A redução da emissão de MP usando maiores proporções de biodiesel de mamona ocorreu, embora houvesse o receio de que o aumento da viscosidade (Tabela 2) favorecesse a combustão incompleta, com consequente aumento da emissão de MP. Sugere-se que, no caso do biodiesel de mamona, apesar de sua maior viscosidade, a redução da emissão de MP, verificada neste estudo, deve-se à presença do maior teor de oxigênio nesse biocombustível, cujos componentes contêm, além da presença de oxigênio nos grupamentos do tipo éster, característico do biodiesel das demais oleaginosas, o oxigênio da hidroxila, específico do éster ácido graxo ricinoleico, principal componente do biodiesel de mamona.

Essa justificativa está embasada nos estudos de Sahoo *et al.* (2009) e Grabosky e McCormick (1998), segundo os quais o teor de oxigênio no biodiesel promove combustão mais limpa, gerando queima mais completa do combustível e reduzindo o MP formado na câmara de combustão. Adicionalmente, de acordo com Boldaji *et al.* (2011), o teor de oxigênio varia conforme a matéria-prima empregada em sua produção.

Para o biodiesel de soja (S100M0), houve redução da opacidade da fumaça do B25 em relação ao B7 (Tabela 4), cujo resultado está de acordo com aquele obtido por Carvalho Filho *et al.* (2013), quando comparou a emissão de MP utilizando o B25 e o diesel comercializado naquele ano (B5). Todavia, não houve diferença na opacidade da fumaça emitida utilizando B25 ou B40 com o biodiesel de soja (Tabela 5).

Tabela 4 - Síntese da análise de variância dos valores médios de opacidade em função das misturas SyMx e das misturas BX.

Fatores	Opacidade
Mistura SyMx (B)	
S100M0	0,47 a
S75M25	0,55 a
S50M50	0,47 a
S25M75	0,42 ab
S0M100	0,35 b
Mistura BX (M)	
B25	0,49 a
B40	0,41 b
B7 (testemunha)	1,19
Teste de F	F calculado
Misturas SyMx (b)	5,30*
Misturas (m)	8,66*
Interação b × m	5,47*
Fatorial × testemunha	259,08*
Tratamentos	31,08*
CV	29,04

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem pelo Teste de Tukey. *significativo ($p \leq 0,01$); CV: coeficiente de variação (%).

Tabela 5 - Síntese do desdobramento da interação dos valores médios de opacidade em função das misturas SyMx e das misturas BX.

Misturas SyMx	Misturas BX	
	B25	B40
S100M0	0,51 bA	0,44 aA
S75M25	0,69 aA	0,40 aB
S50M50	0,43 bA	0,52 aA
S25M75	0,42 bA	0,43 aA
S0M100	0,43 bA	0,27 bB

Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Ainda com base no desdobramento das interações (Tabela 5), a mistura S75M25 também reduziu a emissão de MP quando foi usado B40 em lugar de B25, sendo que para as demais misturas SyMx não houve diferença significativa.

Mesmo ocasionando a menor redução da emissão de MP, o uso da mistura B25 contendo S75M25 reduziu 42% da opacidade da fumaça quando comparado ao B7. Essa redução se torna ainda maior (66%) quando se utiliza o B40 da mesma mistura (S75M25).

Apesar de os níveis de opacidade obtidos para todas as misturas testadas estarem abaixo de $2,5 \text{ m}^{-1}$, limite estabelecido na Resolução Conama nº 251 (BRASIL, 1999) para motores automotivos, diante da crescente poluição atmosférica, a inserção do biodiesel até 40% nas misturas diesel/biodiesel pode promover ganhos ambientais relativos à diminuição do MP emitido pelos motores, com resultados bastante expressivos para as misturas contendo biodiesel de mamona.

CONCLUSÕES

O diesel comercializado atualmente (B7) emitiu maior quantidade de MP quando comparado às misturas contendo maior quantidade de

biodiesel, ao passo que a menor emissão foi verificada para a mistura B40 com 100% de biodiesel de mamona (S0M100), reduzindo a opacidade da fumaça em 77% em comparação ao B7.

Diante da poluição atmosférica, resultante da emissão de gases e MP pelos motores, e dos resultados obtidos neste estudo, a inserção do biodiesel até 40% nas misturas diesel/biodiesel pode promover ganhos ambientais relativos à diminuição da emissão de MP, com resultados bastante expressivos para as misturas contendo biodiesel de mamona.

De acordo com os resultados, a utilização de B100 com biodiesel de mamona é viável em relação aos padrões de viscosidade, desde que combinado ao biodiesel de soja na proporção de até 25% (S75M25). Essa mistura obteve ganhos com relação à diminuição da viscosidade associada ao biodiesel de mamona (S0M100) e promoveu aumento da estabilidade à oxidação quando comparado ao biodiesel de soja (S100M0).

Quanto ao B100, verificou-se que o TI do biodiesel de mamona (S0M100) é maior do que o da soja (S100M0) e que o biodiesel obtido a partir de ambas as oleaginosas resultou em tempos de indução ainda maiores. Estes resultados tornam as misturas de soja e de mamona mais promissoras do que o esperado no que diz respeito à sua estabilidade à oxidação.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCUMBUSTÍVEIS (ANP). (2014) Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. *Diário Oficial da União*, Brasília, Seção 1, p. 68.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1993) *NBR 13037: Gás de escapamento emitido por motor diesel em aceleração livre - Determinação da opacidade - Método de Ensaio*. Rio de Janeiro: ABNT. 4 p.
- _____. (2014) *NBR 10441: Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica*. Rio de Janeiro: ABNT. 22 p.
- BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. (2011) Castor oil biodiesel and blends as alternative fuel. *Biomass Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 2861-2866. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.024>
- BOLDAJI, M.T.; EBRAHIMZADEH, R.; KHEIRALIPOUR, K.; BORGHEI, A.M. (2011) Effect of some BED blends on the equivalence ratio, exhaust oxygen fraction and water and oil temperature of a diesel engine. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 4099-4106. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.055>
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). (1990) Resolução Conama nº 3, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. *Diário Oficial da União*, Brasília, Seção 1, p. 15937-15939.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). (1999) Resolução Conama nº 251, de 7 de janeiro de 1999. Dispõe sobre os critérios, procedimentos e limites máximos de opacidade da emissão de escapamento dos veículos automotores do ciclo Diesel, em uso no Território Nacional, a serem utilizados em programas de I/M. *Diário Oficial da União*, Brasília, n. 7, Seção 1, p. 97.
- BRAUN, S.; APPEL, L.G.; SCHMAL, M. (2003) A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química Nova*, Brasília, v. 27, n. 3, p. 472-482.
- CAN, O. (2014) Combustion characteristics, performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with a waste cooking oil biodiesel mixture. *Energy Conversion and Management*, Londres, v. 87, p. 676-686. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.066>
- CARVALHO FILHO, C.A. de; CORTEZ, J.W.; SANTOS, V.M.L. dos; ARCOVERDE, S.N.S.; NAGAHAMA, H. de J. (2013) Ensaio de um trator agrícola em função da marcha e proporção de biodiesel. *Energia na Agricultura*, Botucatu, v. 28, n. 3, p. 135-142.

- CASTRO, H.A. de; CUNHA M.F. da; MENDONÇA, G.A.S.; JUNGER, W.L.; CUNHA-CRUZ, J.; LEON, A.P. de. (2009) Efeitos da poluição do ar na função respiratória de escolares. *Revista de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 43, n. 1. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-89102009000100004>
- CUNHA, J.P.B.; REIS, E.F.; COUTO, R.F.; HOLTZ, V.; MACHADO, T.A.; LEONÍDIO, D.M. (2015) Efeito de diferentes concentrações de biodiesel nas emissões gasosas de um trator agrícola em operação. *Agrária - Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, Recife, v. 10, n. 4, p. 564-569. DOI: 10.5039/agraria.v10i4a5245
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). (2003) *EN 14112: Fat and oil derivatives, fatty acid methyl esters (FAME)*. Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). Bruxelas: CEN. 18 p.
- GONÇALVES, S.S.; CORTEZ, J.W.; ARCOVERDE, S.N.S.; MACHADO, N.S.; NAGAHAMA, H.J. (2013) Ensaio de opacidade e nível de ruído de um trator agrícola. *Engenharia na Agricultura*, Viçosa, v. 21, n. 3, p. 244-252.
- GRABOSKI, M.S.; MCCORMICK, R.L. (1998) Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 24, n. 2, p. 125-164. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00034-8)
- HOEKMAN, S.K.; ROBBINS, C. (2012) Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. *Fuel Processing Technology*, v. 96, p. 237-249. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.036>
- LIMA, L.P.; LOPES, A.; OLIVEIRA, M.C.J.; NEVES, M.C.T.; KOIKE, G.H.A. (2012) Comparativo entre biodiesel de dendê e tucumã no desempenho operacional de trator agrícola. *Engenharia na Agricultura*, Viçosa, v. 20, n. 3, p. 234-243.
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. (2009) Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>
- MAZIERO, J.V.G.; CORRÊA, I.M.; TRIELLI, M.A.; BERNARDI, J.A.; DAGOSTINI, M.F. (2006) Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol como combustível. *Engenharia na Agricultura*, Viçosa, v. 14, p. 287-292.
- MONTEIRO, L.A.; PIANOVSKI JÚNIOR, G.; VELÁSQUEZ, J.A.; ROCHA, D.S.; BUENO, A.V. (2013) Performance impact of the application of castor oil biodiesel in diesel engines. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v. 33, n. 6, p. 1165-1171. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162013000600009>
- MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUNCHEZHIAN, N. (2009) Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Uttaranchal, v. 13, n. 3, p. 653-662. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.007>
- NAGANO, S.; YAMAMOTO, S.; NAGAKUBO, M.; ATSUMI, K.; WATANABE, M.M. (2012) Physical properties of hydrocarbon oils produced by *Botryococcus Braunii*: density, kinematic viscosity, surface tension, and distillation properties. *Procedia Environmental Sciences*, v. 15, p. 73-79. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.05.012>
- NEEFT, J.P.A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J.A. (1996) Diesel particulate emission control. *Fuel Processing Technology*, Hershey, v. 47, n. 1, p. 1-69. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(96\)01002-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(96)01002-8)
- PEÑA, R.; ROMERO, R.; MARTÍNEZ, S.L.; RAMOS, M.J.; MARTÍNEZ, A.; NATIVIDAD, R. (2009) Transesterification of castor oil: effect of catalyst and co-solvent. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 3, p. 1186-1189. DOI: 10.1021/ie8005929
- PRABHAKAR, S.; ANNAMALAI, K. (2011) Comparison of sound, exhaust gas temperature and smoke opacity characteristics of methyl esters of vegetable oils blends. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 6, n. 10, p. 34-40.
- REIS, E.F.; CUNHA, J.P.B.; MATEUS, D.L.S.; DELMOND, J.G.; COUTO, R.F. (2013) Desempenho e emissões de um motor-gerador ciclo diesel sob diferentes concentrações de biodiesel de soja. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 17, n. 5, p. 565-571. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662013000500015>
- RIBAS, W.F.; BILOTTA, P.; JANISSEK, P.R.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; PENTEADO NETO, R.A. (2016) Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de NOx. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522016133868>
- SAHOO, P.K.; DAS, L.M.; BABU, M.K.G.; ARORA, P.; SINGH, V.P.; KUMAR, N.R.; VARYANI, T.S. (2009) Comparative evaluation of performance and emission characteristics of Jatropa, Karanja and Polanga based biodiesel as fuel in a tractor engine. *Fuel*, v. 88, p. 1698-1707. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.015>
- SANTOS, T.C.; CARVALHO, V.S.B.; REBOITA, M.S. (2016) Avaliação da influência das condições meteorológicas em dias com altas concentrações de material particulado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 2. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016139269>
- SILVA, M.J.; SOUZA, S.N.M.; SOUZA, A.A.; MARTINS, G.I.; SECCO, D. (2012) Motor gerador ciclo diesel sob cinco proporções de biodiesel com óleo diesel. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 16, n. 3, p. 320-326.
- TABILE, R.A.; LOPES, A.; DABDOUB, M.J.; CAMARA, F.T.; FURLANI, C.E.A.; SILVA, R.P. (2009) Biodiesel de mamona no diesel interior e metropolitano em trator agrícola. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 412-423. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162009000300008>
- TECNOMOTOR ELETRÔNICA DO BRASIL LTDA (TECNOMOTOR). (2007a) *TM 133 Opacímetro*. Manual de operação. São Carlos: Tecnomotor. 12 p.
- _____. (2007b) *Software IGOR*. Manual de operação. São Carlos: Tecnomotor. 64 p.
- _____. (2007c) *TM 525/2 Tacômetro Universal*. Manual de instruções. São Carlos: Tecnomotor. 12 p.

_____. (2010) *TM 616 - Controlador Serial*. Manual de operação. São Carlos: Tecnomotor. 12 p.

USTRA, M.K.; SILVA J.R.F.; ANSOLIN, M.; BALEN, M.; CANTELLI, K.; ALKIMIM, I.P., MAZUTTI, M.A.; VOLL, F.A.P.; CABRAL, V.F.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V. (2013) Effect of temperature and composition on density, viscosity and thermal conductivity of fatty acid methyl esters from soybean, castor and *Jatropha curcas* oils. *Journal Chemical Thermodynamics*, v. 58, p. 460-466. DOI: 10.1016/j.jct.2012.10.007

ZHU, L.; ZHANG, W.; LIU, W.; HUANG, Z. (2009) Experimental study on particulate and NOx emission of a diesel engine fueled with ultralow sulfur diesel, RME-diesel blends and PME-diesel blends. *Science of the Total Environment*, Amsterdã, v. 408, n. 5, p. 1050-1058. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.056

ZULETA, E.C.; BAENA, L.; RIOS, L.A.; CALDERÓN, J.A. (2012) The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric material: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 12, p. 2159-2175. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012001200004>

