

CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS (DIESEL-ÁLCOOL-ÓLEO DE RÍCINO) VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO.

Eduardo Gagliuffi Peralta - eduardo@dem.ufrn.br

Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte - Unidade de Ensino de Mossoró, Área de Eletromecânica, 59.628-330, Mossoró, RN, Brasil

José Guilherme R. R. Bastos - jguilherme@dem.ufrn.br

Cleiton Rubens Formiga Barbosa - cleiton@dem.ufrn.br

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, 59.072-970, Natal, RN, Brasil

***Resumo.** A necessidade de se encontrar um combustível substitutivo aos derivados do petróleo, que garanta a operação da frota diesel existente e possibilite sua expansão futura, tem impulsionado pesquisas e programas de testes de diversos combustíveis, principalmente os renováveis de origem vegetal. Este trabalho tem como objetivo avaliar algumas características de misturas ternárias de diesel-álcool-óleo de rícino, visando sua utilização em motores de ignição de compressão. O óleo de rícino foi utilizado como co-solvente à mistura e aditivo ao álcool. As misturas ternárias foram obtidas por processos simples, misturando-se quantidades conhecidas dos componentes em um mesmo recipiente. Em uma primeira fase, foram preparadas soluções com variados teores de óleo de rícino no álcool, para determinação das características da mistura. Numa segunda fase, para cada proporção de mistura óleo de rícino-álcool, adicionou-se a quantidade de óleo diesel que proporcionasse completa solubilidade da mistura. As misturas ternárias de diesel-álcool-óleo de rícino foram caracterizadas e comparadas com as características do óleo diesel padrão. Os resultados obtidos sinalizam para a possibilidade de aplicação destas misturas ternárias como combustíveis alternativos em motores de ignição por compressão, podendo ser adotadas em regiões com disponibilidade dos componentes da mistura.*

***Palavras-chave:** Misturas ternárias, Diesel/álcool, Combustível renovável, Combustível alternativo.*

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de diminuição das emissões de gases, resultante da queima de combustíveis fósseis, induz a necessidade de investimentos em estudos de combustíveis alternativos ao óleo diesel. Neste contexto, os óleos vegetais e o álcool se apresentam como alternativas naturais. A utilização do álcool, que produz energia limpa e renovável, como combustível puro ou em mistura, cada vez mais é apontado por estudos como viável, onde

pode-se citar como exemplo o caso particular deste estudo, o álcool misturado ao combustível diesel.

Várias pesquisas com misturas álcool-diesel foram desenvolvidas nas décadas de 70 e 80, em diversos países, dentre os quais o Brasil, e várias alternativas foram avaliadas tais como soluções, emulsões, alimentação multicomcombustível, ignição através de aceleradores, ignição assistida com vela incandescente, fumigação etc. Nestes últimos anos o chamado diesel “ecológico” voltou a ser testado e seguem as demonstrações de viabilidade da mistura.

Dentre as dificuldades na aplicação deste tipo de alternativa, pode-se citar a baixa solubilidade do etanol em óleo diesel, fato que impede a utilização de misturas com teores acima de cerca de 5% de etanol (Andrade, 1986).

Os estudos que visam aumentar a capacidade de solubilização do álcool em óleo diesel, despertam interesse sob os seguintes aspectos:

- a) Os níveis de emissões atendem melhor ao estabelecido pelos órgãos de controle ambiental.
- b) Consiste em uma solução para substituição de uma parcela do óleo diesel;
- c) Se consolidaria uma nova fonte consumidora para os excedentes de álcool etílico;

Uma das formas de aumentar a solubilidade do álcool no diesel é utilizando-se de uma terceira substância (misturas ternárias) que, agindo como co-solvente, possibilitasse teores de misturas mais elevados (França *et al.*, 1984). Estes co-solventes têm que apresentar propriedades que permitam solubilização no álcool e no diesel. Dentre algumas alternativas de utilização de co-solventes, este trabalho apresenta o óleo de rícino, que além de exercer a função de ativador de fase e acelerador de ignição, tem disponibilidade local, é de origem vegetal, viável e sustentável em termos sócio-econômicos.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A solubilidade do álcool no diesel pode ser expressa como função dos seguintes parâmetros (Murayama, 1982):

- a) temperatura;
- b) quantidade no álcool;
- c) quantidade de água no álcool;
- d) características do diesel.

O óleo diesel solubiliza álcool etílico anidro em quantidades variáveis que dependerão da sua composição hidrocarbônica, pois este se constitui como um produto comercial de composição química variável. Desta forma, o estudo da solubilidade de álcool etílico em óleo diesel tem de vir precedido da análise deste óleo, pois desta maneira, ter-se-á meios de interpretar seus resultados (Andrade, 1986).

Nos líquidos hidrófilos a água é um grande inconveniente, pois alteram a solubilidade em pequenas quantidades, principalmente se um dos líquidos for apolar e o outro polar higroscópico, como no caso do óleo diesel e álcool etílico, respectivamente (Santos, Dodd & Lena, 1983). Desta forma, a mistura álcool-diesel se apresenta intolerável à água. A tolerância à água é caracterizada pelo teor máximo de água para o qual o ponto de turbidez da solução não supera o ponto de névoa para o óleo diesel (Santos & Ferreira, 1986).

De acordo com França *et al.* (1984), o óleo diesel possui capacidade de solubilizar de 5 a 7% de álcool etílico. O emprego de co-solventes podem melhorar a tolerância à água, permitindo aumentar os teores de álcool na mistura e assim conferindo maior elasticidade ao uso combinado dos componentes primários.

O diagrama de fase de uma mistura álcool-diesel é apresentado na Fig.1 (Sugiyama, 1980), cujos pontos correspondem aos pares de valores de teor máximo *versus* temperatura para os quais há equilíbrio.

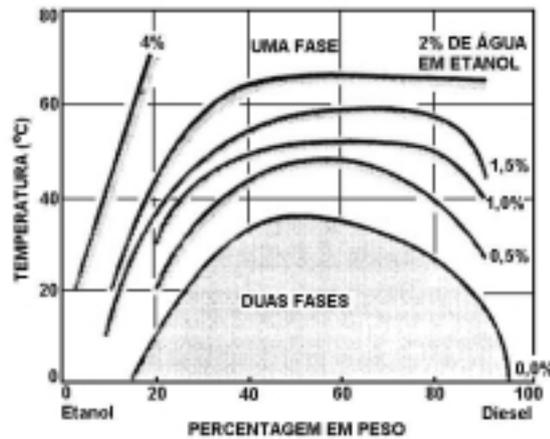


Figura 1 - Solubilidade do álcool no óleo diesel.

2.1 Propriedades do óleo de rícino

O óleo de rícino é o principal produto da industrialização da semente ou baga de mamona. A mamoeira (*Ricinus Comunnis L.*), também conhecido como carrapateira, mamona, rícino, palma-cristo, bafureira e baga, é produzida em maior escala na região Nordeste, onde se destaca a Bahia como o maior produtor nacional da atualidade. Na Inglaterra e nos Estados Unidos é denominada de “*castor beans*” e “*castor seed*”. O teor de óleo na planta é de 43 a 45% (Carioca & Arora, 1984). O óleo de rícino caracteriza-se por ser um líquido estável e não tóxico a temperatura ambiente.

O principal ácido graxo componente do óleo de rícino é o ácido ricinoléico ou 12-hidroxi-9-octadecenóico, cuja fórmula é:



Contém um grupo hidroxila que possivelmente forma um campo de elétrons que protege a dupla ligação, uma estrutura incomum entre os ácidos graxos existentes em óleos vegetais, tornando desta forma o óleo de rícino muito versátil como base para uma série de produtos. Além de ser encontrado praticamente puro na natureza, o óleo de rícino é ainda uma fonte rara de ácido hidroxilado e insaturado. O grupo hidroxila confere ao óleo de rícino a propriedade em álcool.

Devido à sua composição e privilegiada estrutura, o óleo de rícino é o melhor óleo para fins industriais, pois não muda as suas características em altas ou baixas temperaturas e também em variações bruscas de temperatura, razão do seu emprego imprescindível na aeronáutica, como lubrificante de alta pressão e aditivos para tanques de combustíveis. Distingue-se dos outros óleos pela sua alta viscosidade, densidade específica e valor de acetyl. O óleo de rícino é solúvel em álcool e apresenta pouca solubilidade em derivados do petróleo (Ayyappath, 1998). Além disso, o óleo de rícino é um excelente lubrificante para motores de alta rotação e carburante de motores diesel.

A Tabela 1 apresenta algumas características físicas e químicas do óleo de rícino.

Tabela 1. Características do óleo de rícino “*in natura*”

CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE RÍCINO	
Estado físico	Líquido
Ponto de solidificação (°C)	-10
Densidade, 25°C (kg/m ³)	950 a 970
Viscosidade (St)	6 a 8
Solubilidade em água (20°C)	Insolúvel
Solubilidade em álcool (etanol)	Completa
Ponto de fulgor (°C)	229
Auto-ignição (°C)	448

O óleo de rícino, na sua forma “*in natura*”, apresenta-se como um combustível alternativo, uma vez que sua obtenção requer um menor número de processos de fabricação partindo das oleaginosas.

Além disso, o óleo de rícino apresenta aspectos positivos quanto à sua propriedade de lubricidade, das quais podemos citar:

- a) Produz ótima lubrificação;
- b) Permite temperaturas internas cerca de 100°C mais alta que qualquer sintético;
- c) Ótimo inibidor de óxido e corrosão.

A razão de compressão crítica, que se constitui como o grau mínimo de compressão que determina a auto-ignição do combustível, apresenta um valor de 14,2 para o óleo de rícino, valor superior aos 10,5 do óleo diesel.

2.2 Misturas álcool-diesel

Os motores diesel de alta razão de compressão, por apresentarem admissão de ar sem restrição e processo de combustão heterogênea, possibilitam a consecução final de liberação de energia mais eficiente, ao utilizar combustíveis alternativos, do que seria alcançado em motores de ICE.

Na utilização do álcool nos motores de ICO, devem ser considerados os seguintes aspectos (Engine Manufacturers Association, 1982):

- a) Seu alto grau de octano (baixo índice de cetano), o faz difícil para uso em motores diesel;
- b) O seu alto calor latente de vaporização aumenta o efeito evaporativo de resfriamento;
- c) A baixa pressão de vapor a temperaturas baixas causam dificuldades na partida;
- d) Possui baixo ponto de fulgor e poder calorífico;
- e) Pode atuar como solvente e desta forma atacar os materiais utilizados nos sistemas de combustíveis projetados para o uso de diesel;
- f) O álcool é completamente solúvel na água, o que em caso de contaminação, absorverá o conteúdo causando separação de fase quando misturado com outro combustível.

Dentre as características que fazem do álcool um candidato atrativo para o uso em motores diesel, podemos citar:

- O álcool não fornece as substâncias primárias necessárias à formação de anéis aromáticos, sobre a qual a formação de fuligem é iniciada, nem as espécies acetilênicas, que contribuem para o seu crescimento, fazendo-o desta forma um não emissor de fuligem (Gjirja *et al.*, 1998);
- Apresenta níveis de emissões (HC, CO, material particulado) abaixo do produzido pelos motores diesel, o que o caracteriza como combustível “limpo”.

A adição de álcool ao diesel na forma de soluções ou emulsões, diminuem o índice de cetano do combustível (Adelman, 1979). A utilização de aditivos especiais, a adequação dos

combustíveis e configurações compatíveis do motor, tem sido objetos de análises no sentido de suplantarem estas deficiências.

Uma vez que os álcoois são mais polares, estes rejeitam em se misturar bem com o combustível diesel. Este contém pequenas quantidades de componentes hidrocarbonos, tais como aromáticos, que podem atuar como solubilizadores, mas em quantidades muito pequenas que não auxiliam o bastante. Desta forma um solubilizador tem que ser usado para total mistura estável, ou seja, uma solução ou emulsão (Weidmann & Menrad, 1984).

O máximo conteúdo de álcool de uma mistura é limitada não apenas pelo desempenho de ignição, mas também pelas condições de viscosidade e poder calorífico. Como consequência do teor de álcool, o calor latente de vaporização das misturas de combustível é certamente acima daquela correspondente ao combustível diesel puro.

Uma das alternativas para aumentar a solubilidade do etanol em óleo diesel, é utilizar-se de uma terceira substância que, agindo como co-solvente, possibilitasse teores da mistura na ordem de até 40%.

A utilização de óleos vegetais, no caso específico do óleo de rícino, como co-solvente e aditivo ao álcool, aparece como uma alternativa devido às seguintes condições:

- Apresenta viscosidade superior ao diesel;
- O poder calorífico se apresenta a um valor próximo ao diesel;
- O óleo de rícino é insolúvel em água;
- É completamente solúvel no álcool;
- É um excelente lubrificante;
- Aumenta o índice de cetano da mistura;
- Reduz as emissões e é um produto não tóxico e biodegradável.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o experimento, foram utilizados os seguintes componentes com as seguintes características fornecidas pelos fabricantes:

- Óleo diesel : comercial, de classificação do tipo D, conforme o estabelecido pelo Departamento Nacional de Combustíveis (DNC), em sua portaria nº 032 de 04 de agosto de 1997, da Agência Nacional de Petróleo (ANP);
- Álcool etílico anidro : comercial, de classificação conforme Portaria nº 23 de 29.10.1999 do Departamento Nacional de Combustíveis (DNC), da Agência Nacional de Petróleo (ANP);
- Óleo de rícino : comercial, na forma “*in natura*”.

Os componentes da mistura foram caracterizados a fim de confirmar as informações dos fabricantes, e se obteve as propriedades descritas na Tabela 2:

Tabela 2. Caracterização individual dos componentes da mistura ternária

	Diesel	Álcool	Óleo de rícino
Massa específica (g/cm ³ a 20°C)	0,880	0,790	0,967
Viscosidade (SSU a 37,7°C)	39	30	1430
Poder Calorífico Inferior (kcal/kg)	10.170	6.400	8.780
Temperatura de auto-ignição (°C)	254	550	445

Foi realizado o perfil de destilação do óleo diesel, a fim de caracterizá-lo, e se obteve a curva apresentada na Fig. 2.

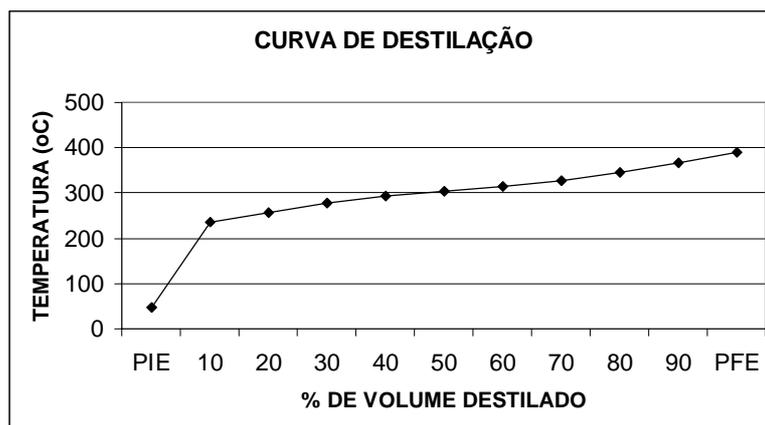


Figura 2 - Curva de destilação do óleo diesel.

3.1 Variação da viscosidade do álcool etílico com adição de óleo de rícino

Em motores diesel, a variação da viscosidade do combustível exerce influência muito pronunciada sobre a forma do jato vaporizado. Viscosidades altas, por exemplo, causam baixa atomização enquanto em baixas viscosidades, perdas pelas bordas do êmbolo serão mais agravadas. Além disso o sistema de injeção dos motores diesel são lubrificadas pelo próprio combustível. Sendo assim, falhas devido à falta de lubrificidade do combustível causam problemas tanto no lado de baixa pressão (que incluem falhas em direção, avanço e comando da bomba) como no de alta pressão (causam menor rendimento do motor).

Como o álcool diminui a viscosidade da mistura, devido às suas propriedades como solvente, há a necessidade de adicioná-lo um agente lubrificante a fim de se obter uma viscosidade compatível ao combustível diesel. Assim, foram realizados testes de viscosidade Saybolt Universal a 37,7°C do álcool anidro com vários percentuais de óleo de rícino, em volume, a fim de se obter os valores próximos ao diesel padrão. Observou-se os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Variação de viscosidade da mistura óleo de rícino-álcool

% de óleo de rícino no álcool (em volume)	Viscosidade (SSU a 37,7°C)
10%	39,0
20%	51,0
30%	62,0
40%	69,0
50%	74,0

Verificou-se que na proporção 10% de óleo de rícino e 90% de álcool, a viscosidade obtida foi a mesma do óleo diesel padrão (39 SSU).

3.2 Variação do poder calorífico com adição do óleo de rícino

O álcool etílico apresenta baixo poder calorífico, o que implica em menor rendimento quando utilizado em motores diesel. Além disso, a quantidade de combustível consumido aumenta inversamente proporcional ao seu poder calorífico. Com a adição do óleo de rícino,

este de maior valor de poder calorífico, espera-se obter um aumento do poder calorífico da mistura.

Foram levantados o poder calorífico inferior das misturas álcool-óleo de rícino e comparou-se com as características do óleo diesel padrão. Tomou-se as seguintes proporções, em volume:

- Mistura A : 10% óleo de rícino + 90% álcool;
- Mistura B : 20% óleo de rícino + 80% álcool;
- Mistura C : 30% óleo de rícino + 70% álcool.

Os valores obtidos são apresentados na Fig. 3.

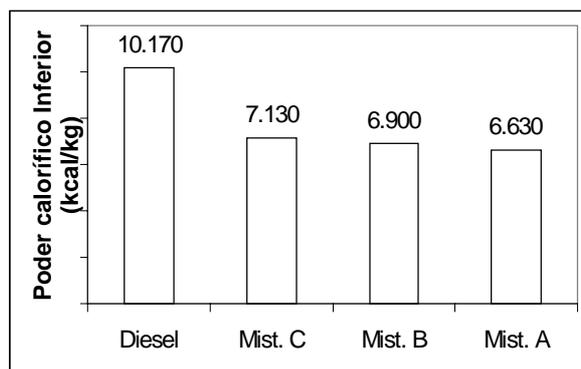


Figura 3 - Poder calorífico das misturas álcool-óleo de rícino.

Verifica-se que, conforme esperado, a adição de óleo de rícino aumenta de forma gradativa o poder calorífico do álcool. A mistura A, anteriormente selecionada como mistura padrão pela viscosidade, apresentou um poder calorífico inferior de 6.630 kcal/kg, valor pouco acima em relação ao álcool (6.400 kcal/kg) e bem abaixo do diesel-padrão (10.170 kcal/kg).

Na análise das misturas óleo de rícino-álcool não houve necessidade de determinação de características de solubilidade, uma vez que o óleo de rícino é totalmente solúvel no álcool.

3.3 Determinação da solubilidade dos componentes da mistura ternária

Para verificar a solubilidade das misturas diesel-álcool-óleo de rícino, várias soluções foram preparadas, nas proporções descritas na Tabela 4, obedecendo a relação de viscosidade determinada no ensaio para a mistura álcool/óleo de rícino (90%-10%, respectivamente).

Tabela 4. Proporções das misturas ternárias (em volume)

	Diesel	Álcool	Óleo de Rícino
Solução 1	90%	9%	1%
Solução 2	80%	18%	2%
Solução 3	70%	27%	3%
Solução 4	60%	36%	4%
Solução 5	50%	45%	5%

As soluções ficaram em observação por um período de sete dias e selecionou-se aquelas nas quais não foi observada a separação. Durante este período, duas amostras de cada mistura

foram colocadas sob temperatura ambiente (27°C) e outras à temperatura de 10°C. Nas amostras a temperatura ambiente, uma amostra permaneceu aberta e a outra fechada.

Verificou-se que todas as amostras apresentaram uma melhor solubilidade com a adição do óleo de rícino quando comparadas às mesmas proporções de soluções diesel-álcool. Apesar disso, apenas a solução 1 não apresentou visível separação de fase. Determinou-se em seguida as propriedades viscosidade, poder calorífico, massa específica e tensão superficial das soluções 1 e 2, esta última apenas como referencial.

3.4 Determinação do poder calorífico, viscosidade, massa específica e tensão superficial das misturas ternárias

De posse dos dados acima, foram obtidos o poder calorífico (bomba calorimétrica Berthelot-Thonsem), a viscosidade (viscosímetro Saybolt Universal), a massa específica (densímetro Unity série 6700) e a tensão superficial (tensiômetro de superfície SensaDyne) das misturas ternárias selecionadas anteriormente, e comparadas ao óleo diesel-padrão. A massa específica é uma propriedade que também define os limites de mistura da solução, principalmente em relação à geração de energia e lubrificação. O efeito da tensão superficial influencia as configurações do jato, ou seja, a sua forma e o tamanho da gota. Os resultados são apresentados na Fig. 4 e Tabela 5.

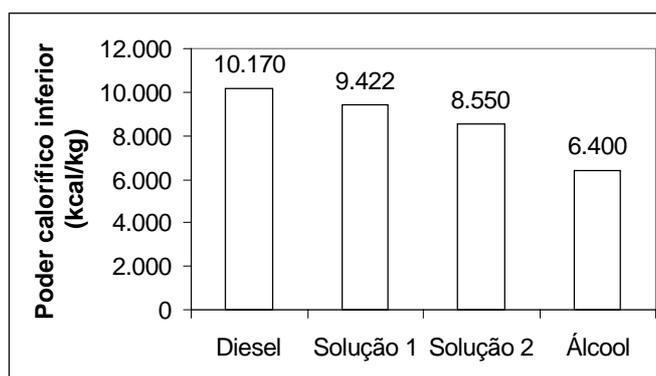


Figura 4 - Poder calorífico das misturas ternárias selecionadas.

Tabela 5. Viscosidade, massa específica e tensão superficial das misturas ternárias selecionadas *versus* padrão diesel

Soluções	Viscosidade SSU a 37,7°C	Massa específica (g/cm ³ a 20°C)	Tensão superficial (N/m a 27°C)
Diesel	39	0,880	0,0351
Solução 1 (90%D, 9%A, 1%R)	39	0,873	0,0336
Solução 2 (80%D, 18%A, 2%R)	39	0,866	0,0359

Verifica-se que a solução 1 apresenta suas propriedades muito próximas ao combustível diesel, com poder calorífico 7,35%, massa específica 0,80% e tensão superficial 4,27% abaixo do diesel padrão, o que lhe confere como uma alternativa na utilização em motores de ignição por compressão.

4. CONCLUSÕES

A mistura ternária (diesel-álcool-óleo de rícino) se apresentou como um combustível alternativo interessante, uma vez que proporciona a substituição de uma parcela do óleo diesel pelo álcool etílico. A determinação da melhor proporção da mistura ternária (90% diesel – 9% álcool – 1% óleo de rícino) permite a sua utilização no motor sem quaisquer modificações na sua versão original, uma vez que houve a preocupação em se manter as características da mistura próximas ao diesel padrão (a viscosidade influencia na atomização do jato e o poder calorífico no rendimento do motor). Além disso, a utilização do óleo de rícino “*in natura*” atuando como co-solvente melhorou as características da mistura quanto às suas propriedades de solubilidade, poder calorífico, viscosidade e massa específica, além de constituir como solução para a deficiência de lubrificidade que álcool possui, imprescindível nos sistemas de injeção e bombeamento. A tensão superficial da solução selecionada apresentou uma pequena diferença em relação ao diesel padrão e segundo Desantes *et al.* (1998), para valores de tensão superficial próximos, em combustíveis similares, sua influência não é significativa e devido a este fato, pode-se assumir como um valor constante e, desta forma, não se espera influências consideráveis no processo de injeção. Cabe salientar a vantagem dos componentes álcool e óleo de rícino se constituírem em fontes de energia renováveis. A adição de 9% de álcool ao diesel, aumentaria o mercado nacional de álcool em aproximadamente 20%. A alternativa apresentada permite que a utilização desta solução possa ser adotada em função da disponibilidade dos componentes da mistura.

Ensaio dinâmométrico caracterizarão o desempenho do motor com a mistura ternária.

REFERÊNCIAS

- Adelman, H., 1979, Alcohols in diesel engines – A review, SAE paper 790956.
- Andrade, J. M. V., 1986, Solubilidade de álcool etílico em óleo diesel, In: Simpósio de Engenharia Automotiva, 3. , Brasília, p.718-734.
- Ayyappath, S., 1998, Castor oil – Chemistry and aplicações, Paradigmas, vol.14, n.4, pp. 51-57, jan-mar.
- Carioca, J. O. B. & Arora, H. L., 1984, Biomassa – Fundamentos e aplicações tecnológicas, UFC/BNB, Fortaleza-CE, 644pp.
- Desantes, J. M. *et al.*, 1998, Influence of the fuel characteristics on the injection process in a D.I. diesel engine, SAE paper 980802.
- Engine Manufacturers Association, 1982, A technical assessment of alcohol fuels, In: International Congress & Exposition. Detroit, Michigan. pp. 65-101.
- França, M.A.S. *et al.*, 1986, Utilização de misturas diesel-etanol-butanol em motores de ignição por compressão, In: Simpósio de Engenharia Automotiva, 3. *Anais*. Brasília, 1986, pp. 503-513.
- Gjirja, S. , Olsson. E. and Karlström, A., 1998, Considerations on engine design and fuelling technique effects on qualitative combustion in alcohol diesel engine, SAE paper 982530.
- Murayama, T. *et al.*, 1982, A method to improve the solubility and combustion characteristics of alcohol-diesel fuel blends, SAE paper 821113.
- Santos, A. N., Dodd, W. G. and Lena, J. C., 1983, Diagramas de fase de misturas etanol-diesel, In: I Simpósio de Engenharia Automotiva. *Anais*. Brasília, STI.
- Santos, A. N. ; Ferreira, O. C. , 1986, Produção e uso de misturas combustíveis. In: III Simpósio de Engenharia Automotiva. *Anais*. Brasília, STI, p.697-717.
- Weidmann, K. & Menrad, H., 1984, Fleet test, performance and emissions of diesel engines using different alcohol-diesel fuel blends, SAE paper 841331.

Sugiyama, H.,1980, Utilization of alcohol as fuel in diesel engines, In: IV Simpósio Internacional Sobre Tecnologia dos Álcoois Como Combustível. *Anais*. Guarujá, São Paulo, IPT, v.2, p.513-520.

CHARACTERIZATION OF THREE-COMPONENTS BLENDS FUEL (DIESEL-ALCOHOL-CASTOR OIL) TO RUN COMPRESSION IGNITION ENGINES

Abstract. *This work has the purpose to evaluate some characteristics of alcohol-diesel-castor oil blend fuel (three-components blend) for use in compression ignition engines. Castor oil was used as an additive and ignition improver. The blend fuels were obtained by a single process, in which known amount of components were mixed in a same container. Firstly, several solutions were prepared to achieve different percentage of alcohol content in castor oil, and the blend characteristics were determined. Secondly, for each type of solution, it was added the necessary amount of diesel fuel to achieve total blend solubility. The three-components blends were characterized in order to be compared to the properties of standard diesel fuel. The results obtained in this research, shows the possibility of applying these blends as alternative fuels to run compression ignition engines, without the need to make structural modifications.*

Keywords: *Blend fuels, Diesel/alcohol, Renewable fuel, Alternative fuel.*