

UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Osmano Souza Valente

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE
CETANO DE COMBUSTÍVEIS OXIGENADOS UTILIZANDO TUBO DE CHOQUE**

Belo Horizonte
2016

Osmano Souza Valente

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE
CETANO DE COMBUSTÍVEIS OXIGENADOS UTILIZANDO TUBO DE CHOQUE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. José Ricardo Sodré, Ph.D.

Belo Horizonte

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

- O83d Osmano, Souza Valente
Desenvolvimento de método para determinação do número de cetano de combustíveis oxigenados utilizando tubo de choque / Osmano Souza Valente. Belo Horizonte, 2016.
105 f. : il.
- Orientador: José Ricardo Sodré
Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
1. Combustíveis - Análise. 2. Máquinas térmicas. 3. Diesel. 4. Álcool. 5. Biodiesel. I. Sodré, José Ricardo. II. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

Osmano Souza Valente

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE
CETANO DE COMBUSTÍVEIS OXIGENADOS UTILIZANDO TUBO DE CHOQUE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Prof. José Ricardo Sodré, Ph.D. (Orientador) – PUC Minas

Prof. Sérgio de Moraes Hanriot, D.Sc. – PUC Minas

Profa. Vanya Marcia Duarte Pasa, D.Sc. - UFMG

Prof. Carlos Rodrigues Pereira Belchior, D.Sc. – UFRJ

Prof. José Eduardo Mautone Barros, D.Sc – UFMG

Belo Horizonte, 5 de fevereiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor José Ricardo Sodré pela orientação e por aceitar o tema proposto, ficam registrados os meus agradecimentos.

Ao Professor Sergio de Moraes Hanriot por me convencer a realizar esta tarefa, em um tempo em que o corpo e a mente já não têm a mesma vivacidade.

Ao Professor José Eduardo Mautone Barros que cedeu o Laboratório de Combustão, por longo tempo, para que fossem realizados os testes no tubo de choque.

Ao Professor Carlos Rodrigues Pereira Belchior e à Professora Vanya Marcia Duarte Pasa, por ceder seus laboratórios e pessoal para realizar testes.

Ao Lucas Wilker que sempre atendeu aos pedidos para construir componentes e artefatos para os experimentos.

Ao Alex de Oliveira e André Marcelino de Moraes sempre disponíveis, mesmo nas férias e vésperas dos feriados.

À Deliene Costa Guimarães pelo desenvolvimento dos *softwares* usados nos experimentos no tubo de choque e por me acompanhar em todo o desenvolvimento e execução dos experimentos na UFMG.

E, por fim, aos meus amigos, pois:

A paixão é adolescência.

O amor é maturidade.

A amizade...

Esta, não tem idade.

RESUMO

Este trabalho apresenta um método para determinação do número de cetano de misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol a partir de medições do atraso da ignição em um tubo de choque. As medições realizadas no tubo de choque foram comparadas com experimentos realizados em um motor CFR (*Cooperative Fuel Research*) e em um motor diesel estacionário acoplado a um gerador de energia elétrica. Misturas de óleo diesel contendo 5%, 7% e 20% de biodiesel (B5, B7 e B20) e 5%, 10%, 15% e 20% de etanol foram empregadas. Os resultados das medições para o atraso de ignição mostram valores que variam de 2,76 ms a 2,80 ms, para 5% e 20% de etanol em B5, respectivamente, medidos no motor CFR cetano. No motor diesel estacionário os valores para os mesmos percentuais de etanol em B7 foram 2,76 ms e 3,49 ms, respectivamente. No tubo de choque os valores foram 15,7 ms e 22,83 ms, respectivamente, para os mesmos percentuais de etanol em B7. O erro percentual para o número de cetano de B7 medido no tubo de choque em relação ao valor prescrito pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) foi de 2,29%.

Palavras-chave: Atraso de ignição. Número de cetano. Etanol. Biodiesel. Tubo de choque.

ABSTRACT

This work presents a method for determining the cetane number of diesel, biodiesel and ethanol blends from the ignition delay measurements in a shock tube. The measurements conducted in shock tube were compared with experiments in a CFR engine (Cooperative Fuel Research) and in a stationary diesel engine from a power generator. Diesel oil blends containing 5%, 7% and 20% of biodiesel (B5, B7 and B20) and 5%, 10%, 15% and 20% of ethanol were employed. The results for the measurement of the ignition delay show values that range from 2.76 ms to 2.80 ms, for 5% and 20% of ethanol in B5, respectively, measured in the cetane CFR engine. In the stationary diesel engine, the ignition delay values for the same percentage of ethanol in B7 were 2.76 ms and 3.49 ms, respectively. In the shock tube the values of ignition delay were 15.7 ms and 22.8 ms, respectively, for the same ethanol percentage in B7. The error percentage of the cetane number of B7 measured in the shock tube is 2,29%, in comparison with the value prescribed by Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).

Keywords: Ignition delay. Cetane number. Ethanol. Biodiesel. Shock tube.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular do hexadecano.	32
Figura 2 - Distribuição percentual de carbono do óleo diesel.	33
Figura 3 – Estrutura molecular do ácido oléico.....	34
Figura 4 - Estrutura molecular do ácido linolênico	34
Figura 5 - Estrutura molecular do ácido linoleico	35
Figura 6 - Estrutura molecular do ácido palmítico.....	35
Figura 7 - Estrutura molecular do ácido ricinoleico	35
Figura 8 - Estrutura química do etanol.....	36
Figura 9 - Estrutura química do n-hexadecano.....	38
Figura 10 - Estrutura química do heptametilnonano	39
Figura 11 - Motor Waukesha CFR	39
Figura 12 – FIT – Teste de Ignição de Combustível	40
Figura 13 - Tubo de choque antes da ruptura do diafragma.....	43
Figura 14 - Regiões do tubo de choque após ruptura do diafragma.....	43
Figura 15 - Diagrama de um tubo de choque.	44
Figura 16 - Distribuição Axial de Pressão - antes da ruptura.....	45
Figura 17 - Elevação da temperatura na seção conduzida.....	45
Figura 18 - Segundo Incremento de temperatura na seção conduzida	46
Figura 19 - Onda de combustão de gases pré-misturados em tubo longo	46
Figura 20 - Onda de combustão estacionária.....	47
Figura 21 - Volume de controle onda de combustão tubo de choque.....	48
Figura 22 - Caminhos das reações: etanol e hidroxila	54
Figura 23 - Motor CFR.....	56
Figura 24 - Motor CFR Cetano Waukesha.....	56
Figura 25 - Motor CFR. LMT- UFRJ.....	58
Figura 26– Vista dos orifícios de instrumentação do tubo de choque.....	59
Figura 27– Diafragma de Alumínio	59
Figura 28– Diafragma de Cobre	59
Figura 29– Tubo de choque do Laboratório de Combustão da UFMG	60
Figura 30 - Lâminas do diafragma	60
Figura 31 - Diafragma montado	61
Figura 32 – Esquema representativo do tubo de choque – UFMG.....	61

Figura 33 - Painel de controle - momento da injeção	63
Figura 34 - Painel de controle - detecção da chama	63
Figura 35–Desenho esquemático do grupo motor-gerador	66
Figura 36 - Transdutor de pressão Kistler 6061B (a) e amplificador de carga Kistler 5011B.....	66
Figura 37 - Curva do motor CFR-Cetano do LMT-UFRJ	70
Figura 38 - Atraso da ignição medido no motor CFR.....	75
Figura 39 - Número de cetano medido no motor CFR.	76
Figura 40 - Pressão câmara de combustão motor diesel misturas B7E	77
Figura 41 - Pressão câmara de combustão misturas B20E.....	78
Figura 42 - Atraso ignição medido no motor diesel.....	78
Figura 43 - Atraso Ignição motor diesel e motor CFR Cetano	79
Figura 44– Atraso de ignição das misturas DBE medido no tubo de choque .	80
Figura 45 - Atraso de ignição T-Fuel e U-Fuel medido no tubo de choque.....	81
Figura 46 – Relação do número de cetano das misturas T-Fuel e U-Fuel e atraso de ignição medidos no tubo de choque.....	81
Figura 47 – Número de cetano B5E (motor CFR) e B7E (tubo de choque)	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo do estado-da-arte	31
Tabela 2 – Massa molar distribuída e total do óleo diesel	33
Tabela 3 - Composição e massa molar de biodiesel de óleos vegetais	35
Tabela 4 - Número cetano óleos vegetais, diesel, biodiesel e butanol	38
Tabela 5 - Características gerais de ondas de detonação e deflagração	47
Tabela 6 - Sistemas do motor da Fig. 20.....	57
Tabela 7 - Dados do motor de combustão interna.....	64
Tabela 8 - Dados do gerador de energia elétrica.....	65
Tabela 9 - Características físico-químicas das misturas DBE	73
Tabela 10 – Motor CFR Cetano: Posição do volante.....	102
Tabela 11 - Motor CFR Cetano: Erro percentual do número de cetano	103
Tabela 12 - Número de cetano dos combustíveis padrão.....	104

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – ar

ANP – Agência Nacional de Petróleo e Biocombustível

APMS – antes do ponto morto superior

ASTM – American Society for Testing and Materials

B5E0 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 0% de etanol

B5E10 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 10% de etanol

B5E15 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 15% de etanol

B5E20 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 20% de etanol

B20E0 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 0% de etanol

B20E15 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 15% de etanol

B5E20 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 20% de etanol

B5E25 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 25% de etanol

B5E30 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 30% de etanol

B5E5 – Óleo diesel, 5% de biodiesel e 5% de Etanol

B7E0 – Óleo diesel, 7% de biodiesel e 0% de etanol

B7E10 – Óleo diesel, 7% de biodiesel e 10% de etanol

B7E15 – Óleo diesel, 7% de biodiesel e 15% de etanol

B7E20 – Óleo diesel, 7% de biodiesel e 20% de etanol

B7E5 – Óleo diesel, 7% de biodiesel e 5% de etanol

BMPE – pressão média efetiva de frenagem (bar)

C – carbono

CETEC-MG - Centro Tecnológico de Minas Gerais

CFR – *Cooperative Fuel Research* (Cooperativa de Pesquisa de Combustível)

CO – monóxido de carbono

CO₂ – dióxido de carbono

COPPE – Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos

CTM – Centro de Tecnologia da Mobilidade - CTM

DB – Mistura diesel e biodiesel

DBE – Diesel, biodiesel e etanol

DBEA – Diesel, biodiesel e etanol anidro

DBEH – Diesel, biodiesel e etanol hidratado

EAC – Etanol anidro combustível

ED – Misturas de etanol e diesel

EHC – Etanol hidratado combustível

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária

F – Combustível

FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estados de Minas Gerais

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo

FAPESPA – Fundação de Amparo à Pesquisa do Pará

FID – *Flame Ionization Detector* – Detetor por Ionização de Chama

H - hidrogênio

H₂O – Água

HC – hidrocarbonetos

ISO – *International Organization for Standardization*

LABGEE –Laboratório de Geração de Energia Elétrica

LEC – Laboratório de Ensaio de Combustíveis

LMT – Laboratório de Máquinas Térmicas

MP – material particulado

N – nitrogênio

NO – óxido nítrico

NO₂ - dióxido de nitrogênio

NO_x– Óxidos de nitrogênio

O – oxigênio

OH – Hidroxila

PCI – poder calorífico inferior (MJ/kg)

PCS – poder calorífico superior (MJ/kg)

PUC Minas – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

S10 – 10 ppm de enxofre

S50 – 50 ppm de enxofre

SFC – Consumo específico de combustível (kg/kW.h)

T0 – zero% de *T-Fuel*, 100% *U-Fuel*

T15 – 15% de *T-Fuel*, 85% *U-Fuel*

T25 – 25% de *T-Fuel*, 75% *U-Fuel*

T35 – 35% de *T-Fuel*, 65% *U-Fuel*

T45 – 45% de *T-Fuel*, 55% *U-Fuel*

T65 – 65% de *T-Fuel*, 35% *U-Fuel*

T75 – 75% de *T-Fuel*, 25% *U-Fuel*

T95 – 95% de *T-Fuel*, 5% *U-Fuel*

T100 – 100% de *T-Fuel*, 0% *U-Fuel*

THC – hidrocarbonetos totais

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

ν – volume específico (m^3/kg)

V - tensão ou diferença de potencial elétrico (V)

VSE – Vale Soluções em Energia

W - potência mecânica (W)

Letras gregas

β - Razão de diâmetros (adimensional)

ε - fator de expansão do escoamento (adimensional)

λ - mistura de ar com combustível (adimensional)

η_t - eficiência térmica (%)

η_R - número de Reynolds (adimensional)

η_c - eficiência da combustão (%)

ρ - massa específica (kg/m^3)

σ - ligação tipo sigma (adimensional)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1.	Objetivos	16
1.2.	Justificativa	16
1.3.	Número de cetano e atraso da ignição	17
1.4.	Tubo de choque e suas aplicações	19
1.5.	Organização do trabalho	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1.	Solubilidade de misturas de óleo diesel e etanol	21
2.2.	Características da combustão de misturas de óleo diesel e etanol	22
2.3.	Número de cetano	25
2.4.	Tubo de choque	27
2.5.	Resumo do estado-da-arte	30
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	32
3.1.	Estrutura química e composição do óleo diesel	32
3.2.	Estrutura química e composição do biodiesel	34
3.3.	Estrutura química e composição do etanol	35
3.4.	Influência das propriedades do combustível na combustão	36
3.5.	Métodos para determinação do número de cetano	38
3.5.1.	<i>Teste com motor padrão - ASTM D613</i>	38
3.5.2.	<i>Teste de qualidade de ignição – IQT (ignition quality test)</i>	39
3.5.3.	<i>Índice de cetano calculado para combustíveis destilados</i>	41
3.5.4.	<i>Índice de cetano calculado a partir da equação de quatro variáveis</i>	41
3.6.	Tubo de choque	42
3.6.1.	Operação do tubo de choque	44
3.6.2.	Combustão em tubo de choque	46
3.6.3.	Medição do atraso de ignição em tubo de choque	49
3.7.	Combustão de hidrocarbonetos	49
3.7.1.	<i>Cinética da combustão</i>	49
3.7.2.	<i>Combustão de alcanos</i>	51
3.8.	Combustão do etanol	53
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	55
4.1.	Aparato Experimental	55
4.1.1.	<i>Motor CFR</i>	55
4.1.2.	<i>Tubo de choque</i>	59
4.1.3.	<i>Grupo motor diesel e gerador</i>	64
4.2.	Procedimento experimental	66
4.2.1.	<i>Caracterização das misturas</i>	67
4.2.2.	<i>Medição do número de cetano no motor CFR Cetano</i>	68
4.2.3.	<i>Determinação do atraso da ignição no grupo gerador</i>	70
4.2.4.	<i>Medição do atraso de ignição no tubo de choque</i>	71
4.2.4.1.	<i>Preparação para os testes</i>	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1.	Caracterização das misturas	73
5.2.	Número de cetano e atraso da ignição medido no motor CFR	74
5.3.	Atraso de ignição determinado nos testes no motor diesel gerador	76
5.4.	Atraso de ignição medido em tubo de choque	79
5.5.	Relação entre o número de cetano e o atraso da ignição das misturas	81
5.5.1.	Relação entre o número de cetano e o atraso da ignição das misturas	82
5.6.	Considerações finais	83

6 CONCLUSÕES	84
6.1 Caracterização das misturas	84
6.2 Número de cetano e atraso da ignição – motor CFR.....	84
6.3 Atraso da ignição – grupo gerador	85
6.4 Atraso ignição – tubo de choque	85
6.5 Determinação do número de cetano de misturas DBE no tubo de choque	86
6.6 Sugestões para trabalhos futuros.....	86
APÊNDICE A – Análise de incerteza das medições	94
APÊNDICE B – Atraso de Ignição medido no motor diesel.....	97
APÊNDICE C – Resultado das medições no tubo de choque	98
APÊNDICE D - Testes no motor CFR Cetano.....	99
APÊNDICE E – Número de cetano calculado.....	101
ANEXO A	102
ANEXO B	103
ANEXO C	104
ANEXO D – Oferta Motor CFR-Cetano	105

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Balanço Energético Nacional de 2015 (EPE, 2015), elaborado pela Empresa Brasileira de Pesquisas Energéticas vinculada ao Ministério das Minas e Energia, o setor industrial brasileiro consumiu, em 2015, 516GWh de energia. Este valor corresponde a 16,26% (da energia total primária, oriunda de fontes naturais, produzida no país. Do total de energia consumida pelo setor industrial, 2,57% foram usados pela indústria de mineração e pelotização, ou seja, 13,26GWh. No Brasil, os minérios são explorados por quatro sistemas totalmente integrados, compostos por mina, ferrovia, usina de pelotização e terminal marítimo.

A Vale S.A., maior empresa do setor de mineração no País que opera em 13 estados brasileiros e em cinco continentes, possui mais de dez mil quilômetros de malha ferroviária e terminais portuários. Sua subsidiária neste segmento, a Vale Soluções em Energia (VSE) atua na produção de energia elétrica através de hidrelétricas, gás natural e biodiesel. Para estas duas últimas fontes primárias de energia, a VSE utiliza grupos motor-gerador, gaseificadores e turbo geradores. A propulsão dos veículos usados no processo de mineração se faz com energia elétrica, assim como seu transporte de minério, quando feito em linha ferroviária. O custo do transporte de combustível derivado de petróleo para lugares remotos, onde se encontram a maior parte das minas, é elevado. A possibilidade de produzir combustível alternativo como o biodiesel e o etanol próximo do local de uso permite considerável redução dos custos de produção.

Com a finalidade de desenvolver tecnologia para o uso destes combustíveis a Vale S.A. firmou, em 2010, convênio com a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA). O uso de etanol em motores diesel é um dos temas contemplados neste acordo e a Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC Minas) teve aprovado o projeto TEC-RDP 00198-10 - Avanços na Eficiência de Conversão de Energia em Motores de Combustão Interna Abastecidos com Etanol. Esta tese é parte integrante do projeto de pesquisa, desenvolvido em rede de colaboração com a Universidade de São Paulo (USP), contando também com a participação da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

1.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um método que permita determinar o número de cetano de misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol a partir de medições do atraso de ignição em um tubo de choque. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Elaborar misturas de óleo diesel contendo 5%, 7% e 20% de biodiesel e 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30% de etanol e caracterizá-las, tendo como referência a Resolução ANP N. 50 de 23 de janeiro de 2013;
- b) Medir o número de cetano e o atraso de ignição das misturas contendo 5% e 20% de biodiesel utilizando um motor CFR (*Cooperative Fuel Research*);
- c) Medir o atraso de ignição de misturas de óleo diesel contendo 7% e 20% de biodiesel e 5%, 10%, 15%, 20% de etanol em um motor diesel estacionário.
- d) Realizar testes de medição do atraso da ignição de misturas dos combustíveis padrão *T-Fuel* e *U-Fuel* em tubo de choque;
- e) Medir o atraso de ignição de misturas de óleo diesel contendo 7% de biodiesel e 5%, 10%, 15% e 20% de etanol em um tubo de choque;
- f) Correlacionar o atraso da ignição das misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol (DBE) medido no tubo de choque com o número de cetano das misturas dos combustíveis padrão *T-Fuel* e *U-Fuel*;
- g) Estabelecer um método para estimar o número de cetano das misturas DBE a partir do atraso da ignição medido no tubo de choque.

1.2. Justificativa

O etanol é um combustível renovável, oxigenado, com potencial para reduzir as emissões de material particulado (MP) e óxidos de nitrogênio (NO_x) nos motores com ignição por compressão. Sua presença, no entanto, altera parâmetros da combustão, como o atraso de ignição, com consequente redução do número de cetano, importante parâmetro do combustível diesel. O número de cetano de um combustível para motores diesel é determinado por comparação das suas características de combustão, em um motor de teste, com as de misturas de combustíveis de referência, cujos números de cetano são conhecidos. Isto é conseguido utilizando um volante escalonado – volante de leitura – que varia a razão de compressão do motor, para obter o atraso de ignição do combustível em teste.

O método de medição do número de cetano é prescrito pela norma ASTM D613 – *Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil*. Este método requer um motor monocilíndrico, ASTM CFR Cetano, específico para a realização dos testes e utiliza combustíveis de referência que são misturas de n-hexadecano – também chamado de cetano – e do 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano ou, alternativamente, do *T-Fuel* e do *U-Fuel*, combustíveis cujos números de cetano são conhecidos. O investimento necessário para instalação de um motor CFR Cetano é de US\$ 500 mil (quinhentos mil dólares). Uma alternativa para o número de cetano (NC) é o índice de cetano (IC), que é um número calculado a partir da massa específica e intervalo de destilação do combustível diesel. Este método, prescrito pela ASTM D4737, considera as temperaturas para evaporação de 10%, 50% e 90% da massa inicial do combustível. Tal método, no entanto, não se aplica a combustíveis oxigenados como são as misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol (DBE).

Um tubo de choque constituído de um tubo de aço inoxidável com diâmetro aproximado de 100mm, comprimento em torno de 6m, dividido em seções de 1m e um sistema de controle e medição para injetar combustível, medir pressão e luminosidade pode ser usado para determinar o atraso de ignição de combustíveis. O custo estimado do tubo de choque é de US\$ 25 mil; portanto, muito inferior ao de um motor CFR. Neste trabalho um método de baixo custo relativo para determinar a qualidade da ignição de misturas de combustíveis oxigenados é definido ao correlacionar o tempo de atraso da ignição de misturas DBE, medido em tubo de choque, e seu equivalente número de cetano.

1.3. Número de cetano e atraso da ignição

A estabilidade, a viscosidade, a lubricidade, a quantidade de energia contida no combustível e o número de cetano são características importantes para o adequado funcionamento de um motor diesel. A distribuição percentual dos hidrocarbonetos na composição do óleo diesel é fator determinante da sua massa específica, viscosidade, número de cetano e outras propriedades (Campos e Leontsinis, 1990). Em geral, a composição do óleo diesel derivado de petróleo é de, aproximadamente, 75% de hidrocarbonetos saturados e 25% de hidrocarbonetos aromáticos. Para o óleo diesel comum, a fórmula química média é $C_{12}H_{26}$, com variação de C_9H_{20} a $C_{23}H_{48}$ (Szklo, 2008).

O óleo diesel combustível é regulamentado pela resolução da Agência Nacional de Petróleo – ANP – Nº 65, de 09/12/2011, em quatro categorias que se diferenciam principalmente pela quantidade de enxofre admitido: S10, com 10 mg/kg de enxofre; S50, com 50 mg/kg; e S500, com 500 mg/kg. A quantidade de enxofre influencia outras características do óleo diesel, como a lubricidade. A massa específica a 20°C, também regulamentada por esta resolução, sofre influência do teor de enxofre e seu valor pode variar de 826kg/m³ até 860kg/m³ para S10, de 820kg/m³ até 860kg/m³ para S50, 826kg/m³ até 872kg/m³ para S500 e 820kg/m³ até 884kg/m³ para S1800. A viscosidade a 40°C pode variar de 2,0 a 4,5 mm²/s para S10 e de 2,0 a 5,0mm²/s para S50, S500 e S1800. A Resolução determina, ainda, o número de cetano derivado – NCD, do inglês *Derived Cetane Number*, método prescrito pela ASTM D6890 – mínimo de 48 para S10, 46 para S50 e 42 para S500 e S1800.

A Lei 13.033 de 24/09/2014 estabelece, em seu artigo primeiro, a adição obrigatória de 7% v/v de biodiesel ao óleo diesel consumido no país. O biodiesel é definido como um combustível composto de monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. A Resolução Nº 14 de 11/05/2012 estabelece para o biodiesel a massa específica a 20°C em 850 kg/m³ como valor mínimo e 900 kg/m³ como valor máximo, a viscosidade cinemática a 40°C em 3,0 mm²/s como valor mínimo e 6,0 mm²/s como valor máximo. Para o número de cetano não há valor definido. Estimativas de produção e utilização do biodiesel misturado ao óleo diesel sem alterações importantes nas propriedades do combustível e, portanto, sem requerer modificações no motor, apontam para um percentual máximo de biodiesel de 20% v/v.

O etanol é um composto orgânico de fórmula estrutural CH₃CH₂OH, e é obtido por meio da fermentação de amido e açúcares, como a sacarose. No Brasil, a cana-de-açúcar é a matéria-prima utilizada para a produção de etanol combustível, que é normatizado em duas concentrações: o álcool etílico anidro combustível (AEAC), com 98% por volume, e o álcool etílico hidratado combustível (AEHC), entre 95,1% e 96% por volume, valores estabelecidos pela Resolução ANP Nº 7, DE 09/02/2011. O etanol hidratado é normalmente usado como combustível em motores do ciclo Otto, enquanto o etanol anidro é adicionado à gasolina como aditivo para adequar a resistência à compressão da gasolina aos padrões exigidos no projeto de motores. Esta Resolução estabelece, ainda, a massa específica máxima a 20°C de 791,5kg/m³ para etanol anidro, e variando entre 807,6 a 811,0kg/m³ para etanol hidratado.

Enquanto propriedades como a massa específica e a viscosidade, estando dentro das especificações, não representam um empecilho para o uso de misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol em um motor diesel, o mesmo não ocorre com outras propriedades. O número de cetano do etanol é muito inferior ao do óleo diesel e do biodiesel. Ao número de cetano estão diretamente ligadas as características da combustão. Ainda, o baixo poder calorífico do etanol em relação ao óleo diesel e biodiesel causa aumento do consumo de combustível. A combustão inicial, assim como sua progressão em um motor diesel, é extremamente complexa. A mistura ar-combustível é inicialmente homogênea, o que é inerente ao processo. A combustão se inicia em um ponto aleatório da câmara e, em seguida, ocorre uma difusão da chama envolvendo parâmetros aerodinâmicos ligados a detalhes tecnológicos da concepção do motor.

Em motores a combustão por compressão o momento da injeção de combustível é determinado a partir do número de cetano consequentemente do atraso de ignição característico deste combustível. Maior atraso de ignição, ou seja, menor número de cetano, altera a potência do motor e as emissões de HC, CO e NOx.

1.4. Tubo de choque e suas aplicações

O tubo de choque é um dispositivo em forma de tubo no qual uma onda de choque é formada a partir da ruptura de um diafragma. O tubo de choque é um instrumento empregado para estudo de escoamentos compressíveis usado em diferentes áreas das engenharias, como a aeronáutica, química e mecânica e, particularmente, no estudo da combustão e da cinética química, na calibração dinâmica de sensores. Os fenômenos no tubo de choque podem ser visualizados e filmados através de janelas. Parâmetros como a velocidade da onda de choque e o atraso de ignição podem ser medidos utilizando adequados sensores de pressão e de luminosidade.

1.5. Organização do trabalho

No Cap. 2 são apresentados os resumos de trabalhos recentes que abordam a solubilidade de misturas de óleo diesel e etanol, o número de cetano e sua influência no comportamento de motores com ignição por compressão. O tubo de choque e técnicas de medição do atraso de ignição utilizadas para estudo da combustão são

descritas e, por fim, o estado da arte das técnicas atuais para medição do número de cetano.

No Cap. 3 são mostradas a composição química do óleo diesel, do biodiesel e do etanol, e a influência das características do óleo diesel na combustão. O tubo de choque e o motor CFR Cetano são descritos, assim como o número de cetano e o atraso de ignição. São apresentadas a combustão de hidrocarbonetos e a cinética da combustão.

No Cap. 4 são relatadas as metodologias para caracterização da estabilidade das misturas, medição do número de cetano no motor CFR Cetano, determinação do atraso de ignição a partir da medição de pressão em um motor diesel estacionário e medição do atraso de ignição no tubo de choque. Os equipamentos utilizados nos testes caracterização e estabilidade das misturas e nas medições realizadas no motor CFR, no motor diesel estacionário e no tubo de choque são descritos.

No Cap. 5 são apresentados e analisados os resultados dos testes de caracterização e estabilidade das misturas, da medição do número de cetano e do atraso da ignição e das características da combustão.

No Cap. 6 são relatadas as conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Nos apêndices se encontram a análise de incerteza de medições (Apêndice A), atrasos de ignição medidos no motor diesel (Apêndice B), valores tabulados do número de cetano em função do atraso de ignição medido no tubo de choque (Apêndice C) e resultados dos testes no motor CFR Cetano (Apêndice D) e oferta comercial de motor CFR Cetano

Nos anexos se encontram a correlação entre a posição do volante e o número de cetano medido no motor CFR Cetano (Anexo A), o erro percentual do número de cetano medido no Motor CFR Cetano (Anexo B) e o número de cetano dos combustíveis padrão utilizados no tubo de choque (Anexo C).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A utilização de etanol em motores de combustão interna com ignição por compressão é uma possibilidade estudada e se mostra factível. Misturas ternárias contendo o óleo diesel de origem mineral, o biodiesel obtido de ácidos graxos de origem vegetal ou animal e o etanol produzido a partir da cana de açúcar podem constituir um combustível parcialmente renovável. O desafio que se apresenta é manter a mistura destes combustíveis dentro dos padrões determinados para o óleo diesel combustível. A seguir são apresentados os mais recentes estudos sobre misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol, suas características, o processo de combustão e o comportamento de motores com ignição por compressão alimentados com combustíveis resultantes da mistura de óleo diesel, biodiesel e etanol, bem como métodos de medição de número de cetano e atraso de ignição.

2.1. Solubilidade de misturas de óleo diesel e etanol

A solubilidade do etanol no óleo diesel depende dos hidrocarbonetos presentes na sua composição, da temperatura ambiente e do teor de água presente na mistura. A estabilidade das misturas de óleo diesel e etanol é determinante para o uso do etanol em motores a combustão com ignição por compressão. Outras propriedades, como a viscosidade, a lubricidade e a compatibilidade com os materiais, têm efeito sobre o desempenho, a durabilidade e as emissões do motor. Chen et al. (2008) afirmam que a adição de éster metílico de óleo vegetal – biodiesel, rota metílica – melhora a estabilidade das misturas de óleo diesel com etanol e que o percentual de etanol na mistura pode chegar até 30% em volume.

Hansen et al. (2005) apresentam revisão bibliográfica, na qual são discutidas as propriedades e especificações do etanol misturado com óleo diesel. No que concerne à estabilidade, os autores afirmam que, em temperaturas altas, o etanol se mistura facilmente com o óleo diesel, ocorrendo separação de fase em temperaturas menores que 10°C. Citando Gerdes, Hansen et al. (2005) afirma que o teor de aromáticos no combustível diesel também afeta a solubilidade do etanol no óleo diesel devido à natureza polar do etanol, que induz um dipolo na molécula aromática. A quantidade de compostos aromáticos na composição do combustível diesel influencia a miscibilidade do etanol, limitando seu percentual na mistura. Quanto à lubricidade, estes autores afirmam que sua redução devido ao etanol pode ser compensada pela

adição de óleos vegetais e citam Hardenberg e Schaefer, que realizaram testes em uma frota de caminhões e ônibus no Brasil.

Jimenez et al. (2011) mediram as propriedades físicas e químicas do óleo diesel e misturas de etanol e óleo diesel de acordo com os requisitos e métodos de ensaio para o combustível diesel descritos na norma EN590, de 2003. Os autores concluíram, com base nos resultados, que até 15% (v/v) de etanol e 85% (v/v) de óleo diesel, em misturas, podem ser recomendados como combustível para motores diesel.

Lei et al. (2012) afirmam que misturas de óleo diesel e etanol, em temperatura acima de 25°C, podem se manter estáveis com o uso de um único emulsificante. Com a redução da temperatura, a estabilidade depende do percentual de etanol na mistura. Óleos de rícino, de chá e resto de fritura, submetidos ao processo de transesterificação, podem ser usados para manter a estabilidade de misturas em temperaturas menores.

Segundo Chen et al. (2007) um éster metílico vegetal adicionado ao etanol para evitar a separação pode elevar para até 30% o volume de etanol nas misturas com óleo diesel. Os autores afirmam, ainda, que a maior concentração de etanol na mistura, diminui a fuligem, a ignição é retardada, a duração da combustão é reduzida e a luminosidade da chama decresce.

2.2. Características da combustão de misturas de óleo diesel e etanol

Quando misturado com n-heptano, o etanol é consumido principalmente através de reações de captação de hidrogênio, especialmente átomos de radicais OH, que podem causar atraso do tempo de ignição (Liu et al., 2011). Para o etanol misturado ao diesel, a taxa de queima da massa de combustível não varia significativamente. No entanto, ocorre diminuição da velocidade de transição e das distâncias *stand-off* da chama. A luminosidade da chama aumenta com o teor de óleo diesel (Parag, 2009). Utilizando uma bomba de volume constante, Gulder (1982) determinou a variação das velocidades de queima de metanol, do etanol e do iso-octano em ar e concluiu que estas características são uma função da força de coesão da mistura, da pressão e das temperaturas da mistura não queimada.

A complexidade da cinética resultante da estrutura de moléculas de combustível líquido dificulta os estudos sobre as características da chama destes combustíveis. Holley et al. (2006) realizaram estudos sobre a extinção das chamas de misturas de metanol, etanol, n-heptano e isooctano com o ar. As experiências foram

realizadas na configuração contracorrente e as taxas de deformação e de extinção foram determinadas por meio do uso de velocimetria digital de imagem de partículas. Os experimentos foram simulados numericamente, utilizando descrições detalhadas de cinética química e transporte molecular. Os autores verificaram que a maioria dos mecanismos preveem de forma satisfatória as velocidades da chama laminar e as taxas de deformação, de extinção da chama e os dados experimentais comparados com os resultados da simulação podem diferir por fatores entre 2 e 3.

O efeito da mistura de etanol com o combustível diesel nas características da combustão e nas emissões de um motor diesel de quatro cilindros com sistema de injeção *common-rail* foi investigado por Park et al. (2011). Estes autores utilizaram um sistema de visualização de pulverização e um motor diesel de quatro cilindros equipado com um analisador de combustão e de emissão e constataram que o etanol misturado ao óleo diesel torna a penetração da ponta de pulverização mais curta quando comparado com o óleo diesel puro e que o ângulo do cone de pulverização de misturas com etanol é maior. Estas diferenças foram creditadas à menor massa específica das misturas, causada pelo etanol. A injeção das misturas de etanol próximo do ponto morto superior (TDC) torna a ignição instável devido ao um atraso de ignição maior causado pelo etanol. Um avanço na injeção também induz a um aumento da pressão de combustão devido à duração da fase pré-misturada. Um aumento na proporção de etanol na mistura conduz a uma diminuição da emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), devido ao elevado calor de evaporação do etanol, no entanto, aumenta as emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC). Além disso, as emissões de CO e HC apresentam uma tendência decrescente com o aumento da carga do motor e do avanço da injeção.

Setiapraja et al. (2012) realizaram experimentos com duas misturas de etanol hidratado e óleo diesel, E20W5 (20% de etanol e 5% de água, em volume) e E40W10 (40% de etanol e 10% de água, em volume), emulsionadas injetadas em um motor diesel com injeção direta (DI) e sobre alimentação. Para a mistura E40W10, quando a quantidade de injeção piloto e o teor de oxigênio na admissão foram otimizados, ocorreu uma combustão silenciosa, com baixo nível de NO_x e sem fuligem. Os resultados mostram, ainda, que o funcionamento sem fuligem pode ser obtido com a injeção em baixa pressão e baixo teor de oxigênio na admissão. Houve melhora do grau de liberação de calor a volume constante e da eficiência térmica indicada com os combustíveis emulsionados ao longo de um amplo intervalo de carga.

Em estudo do comportamento da combustão de misturas de diesel e etanol – diesohol – Wattanavichien e Azetsu (2004) afirmam que a combustão da mistura contendo 10% de etanol ocorre espontaneamente na parte superior do jato de combustível dentro da câmara de combustão e se propaga em redemoinho ocupando toda a câmara. Verificaram que a mistura de óleo diesel e etanol mostrou pontos de ignição mais tardios, comparado com a combustão do óleo diesel.

Dai e Yao (2012) citam experimentos anteriores, que mostram que a ignição do óleo diesel ou n-heptano pode ser retardada pela adição de etanol combustível. No entanto, os autores consideraram que uma análise detalhada da interação entre os dois combustíveis em uma chama era insuficiente e investigaram, utilizando uma bomba de volume constante, as características de ignição do óleo diesel em uma atmosfera de ar puro e uma atmosfera mista de ar e etanol. Os resultados experimentais mostraram que, tanto o atraso de ignição quanto a duração do início da chama (*lift-off*) do combustível diesel, foram retardados pelo etanol. Um modelo zero dimensional foi desenvolvido para analisar os efeitos do etanol nas propriedades de ignição do n-heptano. Os resultados da simulação revelam que o etanol suprime a reação do n-heptano a baixa temperatura e promove a sua reação em alta temperatura. Quando os dois combustíveis são misturados a hidroxila (OH) é convertida em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de etanol. O H_2O_2 é congelado devido à sua alta energia de ativação para decomposição e a atividade da reação antes da ignição é diminuída. Os experimentos e as simulações mostram que o etanol desempenha um papel dominante para retardar a ignição do combustível diesel.

Moon et al. (2013), em estudo sobre o comportamento de misturas de óleo diesel com 30% de etanol (E30) e 50% de etanol (E50), afirmam que a baixa viscosidade e alta volatilidade do E30 não alteraram significativamente as características de evaporação do combustível em condições similares ao óleo diesel e, ainda, a penetração de fase líquida e a penetração da chama do E30 são equivalentes àsquelas verificadas com óleo diesel e que o número de cetano inferior de E50 aumenta o atraso da ignição devido à pressão de injeção e à penetração de fase líquida em relação ao óleo diesel, especialmente em baixas temperaturas. Este efeito, porém, desaparece para temperaturas acima de 726°C. O E30 aumenta a concentração de fuligem na área média das chamas de difusão que é menor em relação ao óleo diesel, o que supostamente está relacionado com a oxidação da

fuligem. Por fim o aumento da proporção de etanol na mistura diminui, ligeiramente, a temperatura da chama e a deposição de fuligem.

O tempo de auto-ignição do combustível da mistura B5S15D80 (5% de n-butanol, 15% de biodiesel e 80% de óleo diesel) é 0,2ms maior do que aquele medido para B0S20D80 (0% de n-butanol, 20% de biodiesel e 80% de óleo diesel) e para B10S10D80 (10% de n-butanol, 10% de biodiesel e 80% de óleo diesel) é de 0,4ms (LIU et al., 2015).

2.3. Número de cetano

O número de cetano é determinado comparando o atraso de ignição do combustível em teste com o de misturas de combustíveis de referência, medido em um motor padrão (Heywood, 1988). Etanol combustível tem um baixo número de cetano, baixa viscosidade e temperatura de cristalização menor do que aquelas do biodiesel. Além disso, o etanol contém um teor de oxigênio de 35% v/v (Yoon, 2010).

O número de cetano do etanol é cerca de 8, enquanto o número de cetano do óleo diesel é cerca de 45. Assim, a adição de etanol ao óleo diesel resulta na redução do número de cetano da mistura combustível. O número de cetano menor prolonga o atraso de ignição e, portanto, afeta a combustão e as emissões do motor (Liu et al., 2010).

A adição do etanol ao óleo diesel tem um efeito químico sobre o atraso da ignição. Os modelos de cinética química indicam que os radicais OH, presentes no etanol, através de reações de absorção de átomos de hidrogênio durante o período de baixa temperatura de oxidação, podem atrasar a oxidação nesta fase e, consequentemente, retardar a oxidação em alta temperatura (Liu et al., 2011).

O cetano é um hidrocarboneto parafínico (alcano) com fórmula química $C_{16}H_{34}$, usado como padrão na avaliação da propriedade ignitora do óleo diesel, o número de cetano. O método de determinação do número de cetano é definido pela norma ASTM D613 e requer um motor monocilíndrico denominado CFR Cetano. A qualidade de ignição de um combustível depende mais da sua composição química do que de qualquer outro fator. O'Connor et al. (1992) afirmam que o número de cetano é uma função das quantidades relativas dos radicais metil (CH_3) e metileno (CH_2) presentes no combustível e propõem correlacionar os dados da ressonância magnética (RMN) com os números de cetano de combustíveis sintéticos. Ghosh e Jaffe (2006) afirmam

que as parafinas entram em combustão, no motor diesel mais facilmente do que os compostos aromáticos devido à sua estrutura em anel, mais estável.

Bamgboye e Hansen (apud Fortes, 2013) afirmam que o número de cetano aumenta com o grau de instauração – quantidade de ligações duplas – e diminui com a redução das ramificações da cadeia carbônica. Os autores apresentam um modelo para predição do número de cetano, considerando os ésteres graxos presentes na composição da substância.

Fortes (2013) afirma que o tamanho e a complexidade das moléculas que constituem o biodiesel tornam, até este momento, inviável a modelagem direta da combustão destes combustíveis. Moléculas substitutas com menor complexidade, como o butanato de metila ($C_5H_{10}O_2$), crotonato de metila ($C_5H_8O_2$) e propionato de metila ($C_5H_{10}O_2$), têm sido utilizadas na cinética química para explicar o efeito da oxigenação na combustão. A autora afirma, ainda, que estes são modelos de cinética simples e que não representam, necessariamente, a combustão completa do biodiesel.

Cerca de 22 equações são consideradas capazes de estimar o número de cetano com aceitável precisão. Em particular, com oito destas equações se pode prever o número de cetano com um erro padrão menor que 1,91. Provavelmente será difícil reduzir o erro padrão destas correlações empíricas significativamente abaixo de 1,5. Isto se deve ao fato que os índices de cetano medidos, com o qual as previsões são comparadas, são, eles próprios, sujeitos a um erro padrão de medição de aproximadamente 1,5. A capacidade de previsão destas equações não é consistente para combustíveis não típicos, como os que contêm óleos vegetais, álcoois e compostos de hidrocarbonetos simples (Ladommatos, 1995).

Hansen et al. (2005) citam Hardenberg e Ehner e afirmam que o uso de números de cetano para descrever as características de ignição de misturas de etanol e óleo diesel não é confiável, por causa de divergências na determinação de números de cetano abaixo de 30. Entretanto, os autores estimam que o número de cetano do etanol se situa entre 5 e 15.

Segundo Gerpen (1996), o número de cetano dos biocombustíveis é influenciado pelas propriedades químicas e, especialmente, pela distribuição de ácidos graxos em óleo vegetal ou gordura usados para sua produção. Em geral, as cadeias de carbono mais longas de ácidos graxos e moléculas insaturadas – ligações duplas – tornam o número de cetano mais elevado. Com a diminuição do grau de

insaturação aumenta o número de cetano. Quando o biocombustível é oxidado até um valor de peróxido de 82, o número de cetano aumenta entre 7 e 8 unidades. Novos aumentos no valor de peróxido não aumentam o número o cetano.

Experimentos conduzidos em um motor diesel de quatro cilindros sob diferentes condições de funcionamento com os combustíveis etanol, carbonato dimetílico ($\text{OC}(\text{OCH}_3)_2$) e acetal formaldeído dimetílico ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}_2$) misturados ao óleo diesel mostraram que o aumento do teor de oxigênio na mistura de combustíveis aumenta o atraso de ignição e reduz a duração da combustão (Lu et al., 2005).

A decomposição térmica de etanol diluído na proporção de 1 para 3ppm foi estudada por meio do monitoramento dos átomos de hidrogênio, usando a técnica de espectrometria de absorção atômica de ressonância, na faixa de temperatura de 1200°C a 1500°C e pressão fixada em 1atm, 1,45atm e 2atm. A constante de velocidade da ramificação de frações do produto foi determinada por análise de perfis temporais dos átomos de hidrogênio (H). O efeito das reações secundárias dos resultados foi analisado utilizando um mecanismo de reação detalhado composto por 103 reações elementares. Esta decomposição e as consequentes reações de ramificação atrasam a ignição, reduzindo o número de cetano (Wu et al., 2011).

2.4. Tubo de choque

A ignição de misturas de metano (CH_4), oxigênio (O_2) e dióxido de nitrogênio (NO_2) altamente diluídas com ar foram examinadas na região posterior de uma onda de choque refletida em um tubo de choque de pulso único por Dorko et al. (1975). As medições cobriram temperaturas entre 1000°C e 1500°C , pressões entre 3atm e 20atm, concentrações de gás total entre 3300mol/dc e 45×10^{-3} mol/dc e razão de equivalência da mistura combustível/oxidante entre 0,38 e 1,60. Os resultados dos tempos de indução variaram de 13 a 580ps para um tempo de permanência máximo de cerca de 700ps.

Em experimentos em tubo de choque realizados por Herzler et al. (2005), mediu-se o atraso de ignição de misturas pobres de n-heptano e ar, em temperaturas intermediárias e altas, utilizando as técnicas de medição de pressão e fotoluminescência. Os autores verificaram que se confirma o comportamento NTC – Coeficiente Negativo de Temperatura – somente com razão de equivalência acima de 0,4. Para as razões de equivalência de 0,3 e 0,1, os tempos de atraso de ignição medidos aumentaram, mostrando uma diminuição significativa na energia de ativação

aparente com a diminuição da temperatura. Foram observadas duas fases de reação de combustão para temperaturas maiores que 626°C. Os tempos de atraso de pré-ignição encontrados foram independentes das relações de equivalência. Imagens tomadas, através da placa transparente no final do tubo de choque, indicam que a ignição ocorreu no centro do tubo. Os atrasos de pré-ignição calculados mostram perfeito acordo com os experimentos.

Um tubo de choque foi utilizado para validar a modelagem da cinética química por Metcalfe et al. (2007), através de experimentos com 4,4-trimetil-1-penteno e 2,4,4-trimetil-2-penteno, isômeros do di-isobutileno, composto usado como um componente substituto do óleo diesel. Os resultados experimentais e computacionais com 2,4,4-trimetil-1-penteno mostram que os tempos de atraso de ignição são influenciados pela concentração de combustível, concentração de oxigênio, pressão e composição isomérica. Os tempos de atraso de ignição aumentam com o aumento da concentração de combustível, uma vez que os átomos de hidrogênio reagem com este combustível antes de iniciar as reações com o oxigênio, produzindo ramificação da cadeia. O atraso da ignição diminui à medida que a temperatura é reduzida, sendo este efeito reduzido em baixas temperaturas para a maioria dos hidrocarbonetos combustíveis. A diminuição relativa de tempos de atraso de ignição com o aumento da pressão foi reproduzida pelo modelo. O 2,4,4-trimetil-2-penteno inflama mais rapidamente do que o 2,4,4-trimetil-1-penteno, e o atraso de ignição é diretamente proporcional à quantidade de cada isômero presente na mistura.

Oehlschlaeger et al. (2009) estudaram o comportamento do iso-cetano ou 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, fórmula química $C_{16}H_{34}$, que é o composto de referência para o combustível diesel. Os experimentos foram conduzidos em um tubo de choque aquecido, com razão de mistura iso-cetano/ar de 0,5, 1,0 e 1,5. A temperatura permaneceu entre 605,85 °C e 1073,85°C e a pressão se manteve entre 8atm e 47atm. Os tempos de atraso de ignição foram medidos utilizando sensores fotoelétricos e as medições do transdutor de pressão piezoelétrico. Os resultados foram utilizados para validar um novo mecanismo para a descrição cinética da oxidação de iso-cetano.

Medições do atraso de ignição da queima de propano em mistura estequiométrica com ar e um combustível diesel ou éster metílico de algodão como piloto foram realizadas em um tubo de choque. Os resultados mostram que as temperaturas iniciais e pressões mais elevadas reduziram o atraso da ignição e que

este atraso é afetado pelas quantidades e propriedades do combustível piloto (Saleh et al., 2010). Experimentos conduzidos em tubo de choque mostram que o atraso de ignição de misturas de óleo diesel e biodiesel é influenciado pela razão ar/combustível (Saleh et al., 2011).

Tempos de atraso de ignição foram medidos por Haylett et al. (2012) na parte posterior de ondas de choque refletida para uma ampla variedade de combustíveis com baixa pressão de vapor. Estas medições em fase gasosa foram possíveis com a utilização de um tubo de choque de aerosol. Os combustíveis estudados incluem três grandes alcanos normais, n-decano, n-dodecano e n-hexadecano, um éster metílico, decanoato de metilo e vários combustíveis diesel com índices de cetano variando de 42 a 55. As temperaturas permaneceram entre 565°C e 1108°C e a pressão entre 1,71atm e 8,63atm. As concentrações de oxigênio foram de 1% a 21%, e relações de equivalência de 0,1 a 2,0. Os tempos de atraso de ignição foram medidos através de pressão lateral, a absorção do laser na faixa do infravermelho (IR) em 3,39 μm , e fotoluminescência através das emissões dos radicais CH e OH. As medições foram comparadas com estudos anteriores usando tubos de choque aquecidos. Os resultados mostram que os atrasos de ignição medidos são significativamente mais curtos para misturas ricas.

Os tempos de atraso de ignição do óleo diesel com 25% de enxofre (S25) foram medidos em um tubo de choque por Santana (2013) comparando a onda de pressão com e sem combustão. Os valores encontrados situam-se entre 200 μs a 225 μs . Biodiesel obtido por processamento hídrico apresenta atraso de ignição dependente da temperatura (Gowdagiri et al., 2014).

Thi et al. (2014) executaram experimentos em tubo de choque, com gás de síntese – *syngas*. Os resultados mostram que em baixa pressão, na ordem de 0,2 MPa, o atraso da ignição aumenta com um aumento em razão da ar combustível. Em pressões elevadas, entre 1,0 e 2,0 MPa, o aumento da razão da razão ar combustível inibe a ignição do gás de síntese em alta temperatura favorece a ignição e à temperatura intermédia.

Afirmam, ainda Tian et al., baseados em resultados de testes em tubo de choque com razão ar combustível entre 0,5 e 2,0 pressão entre 11kPa e 100kPa e temperatura entre 420°C e 1420°C, que as misturas com razão ar combustível maior que 1 (um) tem de atraso de ignição menores em baixa temperatura e alta pressão quando comparados com o atraso de ignição de misturas com razão ar combustível

menor que 1 (μm), e, que em temperaturas elevadas o atraso de ignição aumenta para misturas ricas.

Hanson e Davidson (2014) apresentam uma revisão da técnica de absorção de laser e das metodologias empregadas em tubo de choque para os estudos da química da combustão. Os princípios da operação do tubo de choque são discutidos e os métodos de diagnóstico e ensaios em tubo de choque abordados. Estes autores afirmam que os desenvolvimentos recentes de tubo de choque incluem a utilização de inserções de controlador para neutralizar o pequeno gradiente de pressão que ocorre em experimentos convencionais de onda de choque refletida e a utilização de uma estratégia de restrição de volume da reação para permitir a execução dos testes de gás dinâmico, em condições de pressão quase constante, durante os processos de liberação de energia. Os autores abordam, ainda, o uso da absorção de laser com sensor de absorção de CO_2 , para monitorar com precisão a temperatura durante os experimentos. Estratégias de absorção de múltiplos comprimentos de onda de laser, para monitorizar simultaneamente vários registros de espécies temporais, e estratégias de rotulagem isotópica, para identificar pontos de reações individuais durante a medição das constantes de velocidade das reações, são também abordadas. Ainda, afirmam que a melhoria da capacidade de restringir, de forma precisa, as condições de teste em experimentos com tubo de choque, combinado com diagnósticos de espécies sensíveis à absorção quantitativa com laser não-intrusiva, permite, aos experimentadores, fornecer uma nova geração de objetivos cinéticos experimentais, com acurada qualidade, para a validação de modelos de química da combustão.

2.5. Resumo do estado-da-arte

Baseado na literatura consultada, a Tab. 1 apresenta um resumo do estado-da-arte, descrevendo os parâmetros investigados e os efeitos observados. Pode-se observar na literatura o uso do tubo de choque na medição do atraso de ignição por medição de pressão e por detecção de luz.

Tabela 1 - Resumo do estado-da-arte

PARÂMETRO	EFEITOS	REFERÊNCIAS
Solubilidade de misturas de óleo diesel e etanol	Solubilidade com adição de biodiesel	Chen et al. (2008).
	Influência da temperatura	Gerdes (2001), Hansen et al. (2005), Lei et al. (2011), Moon et al. (2013)
	Compatibilidade com motores diesel e lubricidade	Jimenez et al. (2011), Hansen et al. (2005), Hardenberg e Schaefer (1981)
Combustão	Etanol e redução de fuligem	Chen et al. (2007)
	Processo de combustão do etanol	Liu et al. (2011), Parag, 2009, Gulder (1982), Dai e Yao (2012)
	Luminosidade e velocidade da chama	Parag, (2009), Holley et al. (2006), Gulder (1982)
	Penetração, pulverização e formação de gotas	Park et al. (2011), Moon et al. (2013)
	Atraso de ignição	Dai e Yao (2012), Moon et al.(2013), Haylett et al.(2012), Liu et al., 2015
	Velocidade da chama	Holley et al. (2006)
	Emissões	Park et al. (2011), Setiaprja et al. (2012)
Número de cetano	Influência do biodiesel	Saleh et al. (2011), Bamgboye e Hansen apud Fortes, 2013, Gerpen (1996)
	Influência do etanol	(Yoon, 2010), Liu et al. (2010), Liu et al. (2011), Gulder (1982), Lu et al. (2005), Wu et al. (2011), Moon et al. (2013), Hardenberg e Ehner (1981) (apud Hansen et al., 2005)
	Dependência da temperatura	Gowdagiri et al, 2014, Holley et al. 2006
	Influência dos compostos químicos	O'Connor et al, 1992, Gerpen 1996. Ghosh 2006, Bamgboye et Hansen apud Fortes 2013.
	Influência dos compostos oxigenados	Lu et al. (2005)
	Métodos para estimar o número de cetano	Ladommatos (1995), Fortes (2013).
	Atraso da ignição	Heywood (1988), Dai e Yao (2012), Gowdagiri et al. (2014), Moon et al. (2013); Herzler et al. (2005), Wu et al. (2011)
	Influência na característica Ignitora	Heywood (1988), Hansen et al. (2005) e Hardenberg e Ehner (1981)
Tubo de choque	Técnicas de medição	Dorko et al. (1975); Herzler et al. (2005); Metcalfe et al. (2007); Oehlschlaeger et al. (2009); Gowdagiri et al. (2014), Hanson e Davidson (2014)
	Atraso de ignição	Herzler et al. (2005), Saleh et al. (2010), Saleh et al. (2011), Oehlschlaeger et al. (2009); Gowdagiri et al. (2014), Haylett et al. (2012), Santana (2013). THI et al. (2014)
	Cinética química	Liu et al. (2011); Metcalfe et al.(2007); Oehlschlaeger et al.(2009).

Fonte: Elaborada pelo Autor

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são relatados os fundamentos relativos ao óleo diesel combustível, ao biodiesel e ao etanol, bem como suas misturas, notadamente as propriedades de vaporização e ignição. Aspectos da combustão são abordados, assim como métodos de medição do número de cetano e a teoria acerca de tubos de choque.

3.1. Estrutura química e composição do óleo diesel

O óleo diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos, podendo ser parafínicos (alcanos) (Szklo, 2008), cuja fórmula é C_nH_{2n+2} , que se apresentam em cadeias lineares ou ramificadas, naftênicos (cicloalcanos), cuja fórmula é C_nH_{2n} , e aromáticos, cuja fórmula é C_nH_n (Owen et al., 1995). A estrutura molecular dos alcanos apresenta átomos de carbono em combinação de orbitais atômicos em um mesmo átomo para gerar igual número de orbitais híbridos com forma e estequiometria definidas. Como um exemplo de alcano, a Fig. 1 mostra a estrutura molecular e o modelo tridimensional do hexadecano. A distribuição percentual típica dos compostos do óleo diesel em função do número de carbono é mostrada na Fig. 2 e, na Tab. 2, é apresentada a massa molar distribuída e total do óleo diesel.

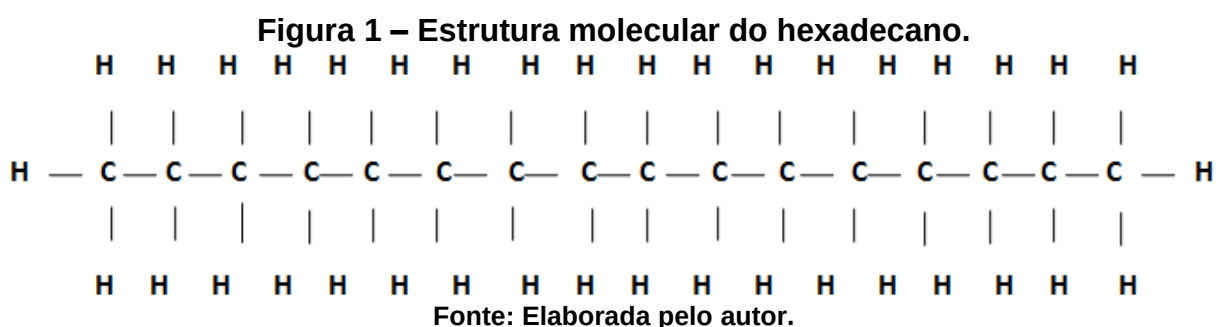
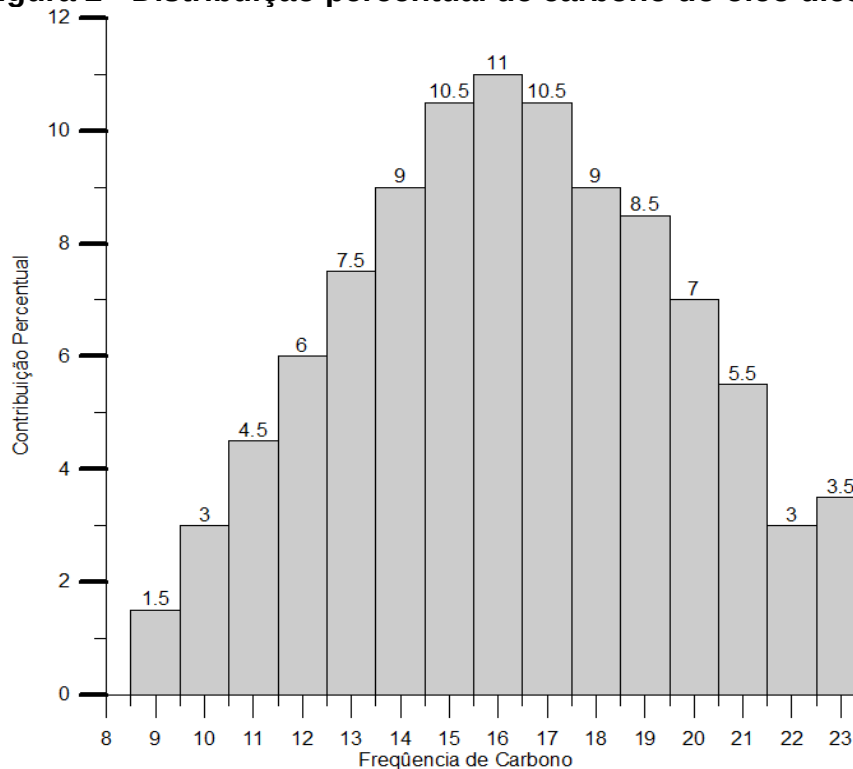


Figura 2 - Distribuição percentual de carbono do óleo diesel.

Fonte: Adaptado de SZKLO, 2008, p. 209

Tabela 2 – Massa molar distribuída e total do óleo diesel

ALCANOS	MASSA MOLAR (g/mol)	COMPOSIÇÃO (% p/p)	MASSA MOLAR PONDERADA (g/mol)
Nonano	128,20	1,50	1,92
Decano	142,29	3,00	4,27
Undecano	156,31	4,50	7,03
Dodecano	170,34	6,00	10,22
Tridecano	184,40	7,50	13,83
Tetradecano	198,40	9,00	17,86
Pentadecano	212,40	10,50	22,30
Hexadecano	226,40	11,00	24,90
Heptadecano	240,50	10,50	25,25
Octadecano	254,50	9,00	22,91
Nonadecano	268,50	8,50	22,82
Eicosano	282,60	7,00	19,78
Heneicosano	296,60	5,50	16,31
Docosano	310,60	3,00	9,32
Tricosano	324,60	3,50	11,36
TOTAL	128,20	–	230,09

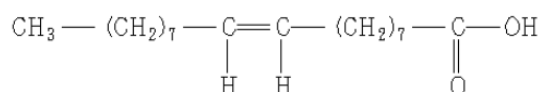
Fonte: Adaptado de SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SBDS, 2016

3.2. Estrutura química e composição do biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível composto de monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. A Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, o define como “*biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme o regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*”. Geralmente, o biodiesel é obtido através do processo de transesterificação, que consiste na troca de um grupo alquila por um álcool. Na transesterificação ocorre uma reação química decorrente da mistura de um triglicerídeo com um álcool, na presença de um catalisador que pode ser alcalino ou ácido. Estes álcoois são, principalmente, da cadeia de C₁ a C₆, podendo ser metanol, etanol, isopropanol ou butanol, dentre outros. No processo de transesterificação, os triglicerídeos dos óleos vegetais são convertidos em monoalquilésteres de ácidos graxos.

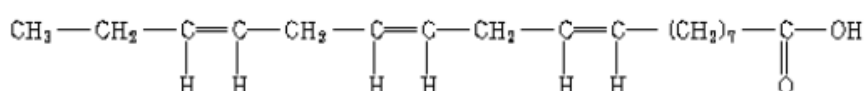
As Figs.3 a 6 mostram a estrutura molecular dos ácidos graxos que constituem 85,7% do biodiesel de soja e a Fig. 7 mostra a estrutura molecular do ácido ricinoleico que constitui 85% do biodiesel de mamona. A Tab.3 mostra a composição de biodiesel produzido a partir dos óleos de soja, mamona, pinhão manso, dendê e babaçu. Os percentuais que compõem cada biodiesel constam do “Relatório Final do Programa Energia. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais”, elaborado pelo CETEC-MG coordenado por Rettore e Martins (1983). Os valores das massas molares foram obtidos no *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*.

Figura 3 – Estrutura molecular do ácido oléico

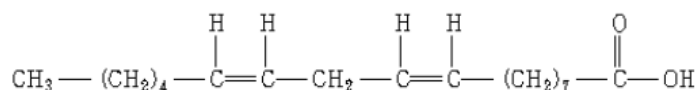


Fonte: SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

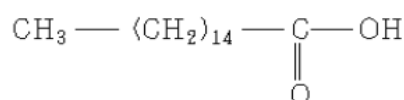
Figura 4 - Estrutura molecular do ácido linolênico



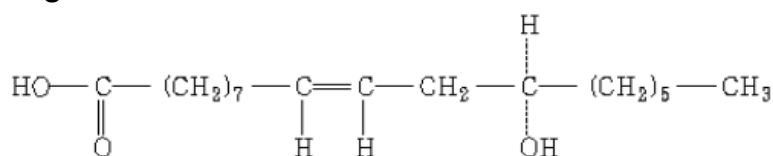
Fonte: SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

Figura 5 - Estrutura molecular do ácido linoleico

Fonte: SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

Figura 6 - Estrutura molecular do ácido palmítico

Fonte: SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

Figura 7 - Estrutura molecular do ácido ricinoleico

Fonte: SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

Tabela 3 - Composição e massa molar de biodiesel de óleos vegetais

ÁCIDOS GRAXOS	MASSA MOLAR (g/Mol)	SOJA (%p/p)	MAMONA (%p/p)	PINHÃO MANSO (%p/p)	DENDÊ (%p/p)	BABAÇU (%p/p)
Cáprico	172,26					6,30
Caprílico	144,21					6,80
Esteárico	284,48	2,40	1,50	5,10	4,50	3,40
Láurico	200,32					41,00
Linoléico	280,45	51,20	5,00	38,10	10,90	2,50
Linolênico	278,43	8,50	1,50	0,20		
Mirístico	228,43				1,10	16,20
Oléico	282,46	23,50	6,00	41,10	43,50	14,20
Palmítico	256,42	11,00	1,00	14,30	39,70	9,40
Palmitoléico	254,41			1,30	0,30	
Ricinoleico	298,46		85,00			
Outros		3,40				0,20
Massa molar total (g/mol)		268,67	295,67	277,98	271,31	200,03

Fonte: Elaborada pelo autor com dados de SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

3.3. Estrutura química e composição do etanol

Álcoois são derivados de hidrocarbonetos pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por uma hidroxila (OH) ligada a um carbono saturado. A Fig. 8 mostra a estrutura química do etanol e seu modelo tridimensional. No Brasil, o etanol

é obtido da fermentação de mosto de cana-de-açúcar e utiliza o processo de destilação. Os álcoois assim produzidos atingem concentração mínima de 95% v/v e máxima de 96% v/v, sendo água o restante.

O álcool etílico hidratado combustível, normatizado pela Resolução ANP Nº 7 de 09/02/2011, prevê concentração de 95,1% até 96,0% em volume de etanol em mistura azeotrópica com água, massa específica a 20°C variando de 807,6kg/m³ até 811,06kg/m³. Nesta condição, a temperatura de ebulição é 78,29°C.

A redução do percentual de água é obtida em processo de desidratação utilizando sódio, óxido de alumínio, óxido de bário, óxido de cálcio e sulfato de cobre anidro, peneira molecular ou destilação azeotrópica. A concentração para o álcool etílico anidro combustível, pela resolução acima citada, é 99,6% em volume e sua massa específica a 20°C é de 971,5kg/m³.

Figura 8 - Estrutura química do etanol



Fonte: SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

3.4. Influência das propriedades do combustível na combustão

A massa específica absoluta do óleo diesel, isto é, sua massa específica, é um importante parâmetro para o projeto de motores. O sistema de injeção, injetores e bomba são ajustados para entregar um determinado volume de combustível. O processo de combustão, no entanto, é avaliado em massa, e a consequência do aumento de massa específica é o aumento na produção de fuligem (Guibert, 1999).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis estabelece como massa específica para o óleo diesel valores entre 826 e 860kg/m³ para S10, 820 e 860 kg/m³ para S50, 820 e 872 kg/m³ para S500 e 820 e 884kg/m³ para S1800. Os valores para o biodiesel são de 850 kg/m³ mínimo e máximo de 900kg/m³. Para o etanol anidro 971,5kg/m³ é o valor máximo admitido e, para o etanol hidratado, os valores são: mínimo 807,6kg/m³ e máximo 811,0kg/m³.

A volatilidade é verificada por duas características: curva de destilação e ponto de fulgor. O ponto de fulgor não tem influência direta no processo de combustão, no entanto, é característica importante para o transporte e o armazenamento dos combustíveis. A curva de destilação é estabelecida segundo a norma ASTM D86. A fração de cadeia larga tem influência na formação das gotas durante o processo de

injeção do combustível, tendo consequência direta no processo de combustão (Guibert, 1999).

Viscosidade é uma propriedade dos fluidos decorrente de colisões entre partículas vizinhas que se deslocam em diferentes velocidades. A viscosidade pode ser dinâmica, que demonstra a resistência de um fluido ao fluxo de cisalhamento, em que as camadas adjacentes se deslocam paralelas entre si com diferentes velocidades, ou viscosidade cinemática, que é a relação entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido. A viscosidade cinemática é fator determinante no escoamento do combustível através dos dutos da admissão. Quando elevada, a viscosidade provoca falhas no bombeamento e, quando reduzida, compromete a lubricidade (Guibert, 1999). O óleo diesel combustível tem viscosidade cinemática a 20°C estabelecida pela ANP variando de 2 a 4,5 mm²/s para S10. Para o S50, S500 e S1800 o valor máximo é de 5 mm²/s. O biodiesel tem o valor especificado mínimo de 3 mm²/s e máximo de 6 mm²/s.

A composição do óleo diesel é definida para que a sua estrutura química facilite a autoignição. O número de cetano é a medida desta característica, e é obtido comparando o comportamento do combustível com dois combustíveis de referência em um motor padrão. O número de cetano é a medida do atraso da ignição do combustível, período de tempo entre o início da injeção e o primeiro aumento da pressão identificável durante a combustão. Este processo é diretamente influenciado pelo número de cetano, notadamente o atraso da ignição e a liberação progressiva da energia, com consequência direta nas emissões e no ruído (Guibert, 1999).

O número de cetano é definido como medida do desempenho da ignição de um combustível diesel, obtido por comparação com o desempenho de combustíveis de referência, o n-hexadecano, composto parafínico com fórmula C₁₆H₃₄ também chamado de n-cetano, ao qual é atribuído o valor de 100, e o alfa-metilnaftaleno, ao qual se atribui o valor zero. O teste de desempenho se faz em um motor padronizado, com velocidade constante. A variável medida é o atraso de ignição, que é o tempo requerido para uma gotícula de combustível líquido aquecer, vaporizar e entrar em combustão. As características físicas que influenciam o atraso de ignição são: massa específica, viscosidade, tensão superficial, calor específico e entalpia de vaporização. Os dados da Tab. 4, extraídos de Lujaji et al. (2010), apresentam o número de cetano de alguns biodiesel de óleos vegetais e suas misturas com o óleo diesel e o n-butanol.

Tabela 4 - Número cetano óleos vegetais, diesel, biodiesel e butanol

COMBUSTÍVEL	NÚMERO DE CETANO
Diesel (D)	54,6
Butanol (B)	17,0
Biodiesel Algodão	40,7
Biodiesel Coco (C)	50,3
Biodiesel Mamona	41,8
80D10A10B	52,8
80D10C10B	54,1
80D10M10B	54,6

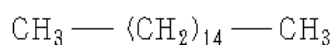
Fonte: Elaborada pelo Autor, dados de LUJAJI et al, 2010

3.5. Métodos para determinação do número de cetano

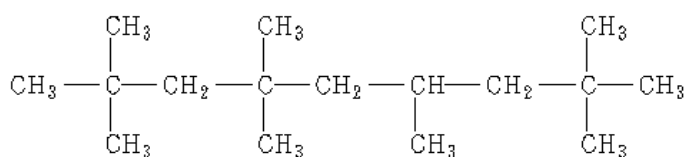
O número de cetano de combustíveis diesel pode ser determinado por quatro métodos diferentes prescritos pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), como relatados a seguir.

3.5.1. Teste com motor padrão - ASTM D613

Neste método, o atraso de ignição de misturas de combustíveis referência é medido. Os combustíveis de referência são n-hexadecano (Fig. 9), com pureza mínima de 99,0%, ao qual é atribuído número de cetano 100, e heptametilnonano (2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano), mostrado na Fig. 10, com número cetano 15. O combustível em teste tem seu atraso de ignição medido e comparado com o atraso de ignição das misturas dos padrões. O número de cetano é uma medida do atraso da ignição, definido como o tempo transcorrido entre o início da injeção e início da combustão de um combustível. Em um motor diesel, os combustíveis de índice de cetano mais altos terão de atraso de ignição mais curtos do que os combustíveis com índice de cetano mais baixos.

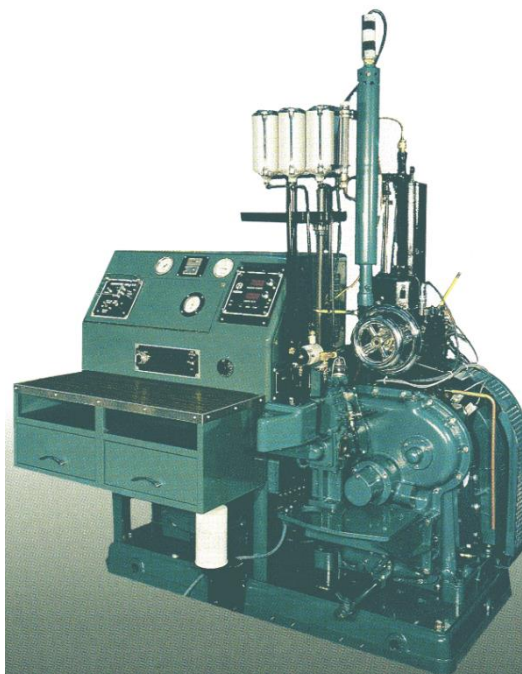
Figura 9 - Estrutura química do n-hexadecano

Fonte: SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

Figura 10 - Estrutura química do heptametilnonano

Fonte: SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS, 2016

O equipamento aprovado pela ASTM para medição do número de cetano é o *Waukesha CFR Engine* (Fig. 11). Seu custo é de cerca de US\$ 500.000 (Anexo D).

Figura 11 - Motor Waukesha CFR

Fonte: WAUKESHA ENGINE DIVISION, 2016

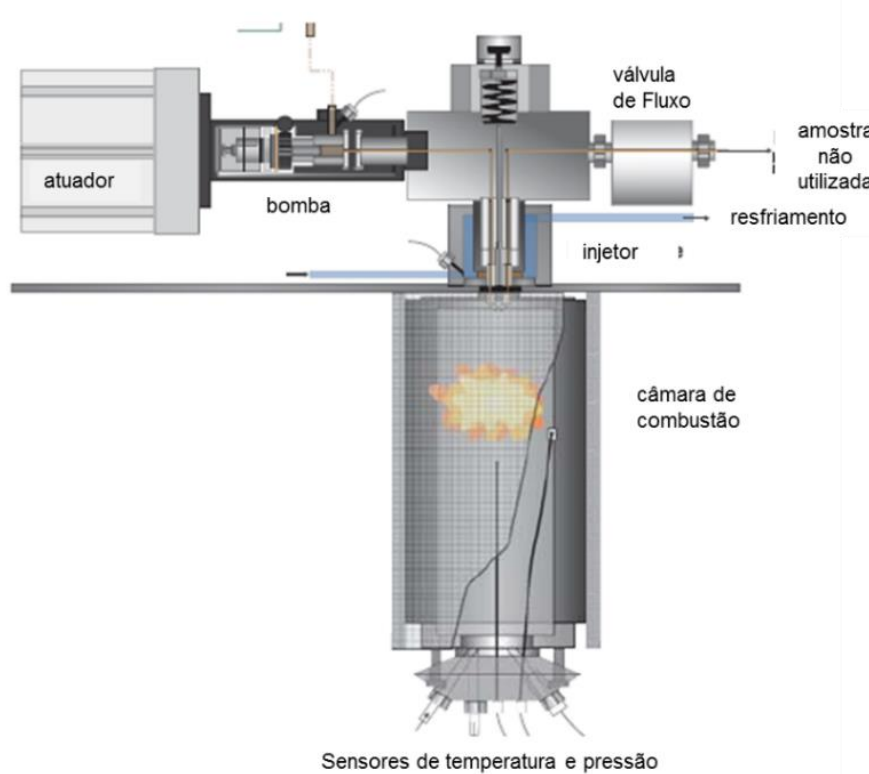
3.5.2. Teste de qualidade de ignição – IQT (ignition quality test)

O parâmetro medido neste método é o tempo transcorrido entre o início da injeção do combustível e o início da combustão, consequência autoignição de determinada quantidade de óleo diesel, em uma câmara de volume constante eletricamente aquecida. Um sistema computadorizado controla a temperatura, a injeção do combustível, armazena os dados medidos e fornece os resultados do teste. A duração do teste é inferior a 10 minutos e o volume de combustível utilizado é menor que 50ml. Duas são as normas que regulamentam estes métodos: a ASTM D6890, que especifica 32 (trinta e dois) ciclos de testes, e a ASTM D7170, que especifica 25

ciclos de teste. O atraso de ignição medido, segundo estas normas, é usado para calcular o número de cetano derivado (DCN).

A Fig. 12 mostra o esquema de um equipamento Waukesha CFR denominado *Fuel Ignition Testing – FIT*. Este equipamento utiliza uma câmara de combustão de volume constante para de simular as condições do processo de combustão em um motor diesel. Na câmara estão instalados sensores de temperatura e pressão para medição as fases de ignição e combustão. O atraso de ignição, definido como tempo transcorrido entre a ignição e início da combustão, é usado para calcular o valor do número de cetano derivado (DCN) do combustível.

Figura 12 – FIT – Teste de Ignição de Combustível



Fonte: Adaptado de GE POWER & WATHER, 2016

Neste equipamento o procedimento de testes é automático; são determinados número de cetano derivados de diesel destilado, de óleo diesel aditivados com melhoradores de cetano e de misturas de biodiesel; de combustíveis com número de cetano entre 30 e 80 com reprodutibilidade de 0,7 NDC. O resultado do teste é imediatamente mostrados na tela do computador, podem ser armazenados em meio eletrônico e impressos. O *software* é baseado no Microsoft Windows e os dados podem ser facilmente importados para outros programas. O custo do equipamento é de 300.000 dólares (Anexo D).

3.5.3. Índice de cetano calculado para combustíveis destilados

Outro método, prescrito pela ASTM D976, permite determinar a qualidade de ignição de combustíveis diesel por meio do índice de cetano (IC). Este método define um número de cetano calculado utilizando a densidade e o intervalo de destilação do combustível (Eq. 1).

$$CI = 454,74 + 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2 \quad (1)$$

onde:

D é a densidade a 15°C (g/ml);

B é a temperatura média de ebulição (°C).

Este método não pode ser aplicado para combustíveis que contenham aditivos para aumentar o número de cetano; os hidrocarbonetos puros, como produtos derivados de óleos de xisto e areias betuminosas. Pode ocorrer correlação imprecisa quando utilizado para determinar o índice de cetano de petróleo bruto, de resíduos ou produtos com temperatura de vaporização inferior a 260°C (Souza, 2008).

3.5.4. Índice de cetano calculado a partir da equação de quatro variáveis

Prescrito pela norma ASTM 4737, este método permite calcular o IC utilizando temperaturas de evaporação de percentuais do combustível e da sua massa específica (Eq. 2). O método é aplicável para combustíveis derivados de petróleo, obtidos em processos de fluxo direto e craqueamento, particularmente os combustíveis 1-D S15, S500 e S5000, 2-D S15, S500 e S5000 e 4-D, conforme a norma ASTM D 975, isentos de aditivos melhoradores do número de cetano. A norma é aplicável também a combustíveis mais pesados com 90% de recuperação em temperatura inferior a 382°C e, ainda, para os combustíveis produzidos a partir de areia betuminosa e óleo de xisto.

$$IC = 45,2 + 0,0892(T_{10} - 215) + 0,131(T_{50} - 260) + 0,0523(T_{90} - 310) + 0,901(T_{50} - 260) - 0,420(T_{90} - 310) + 0,0049(T_{10} - 215)^2 + 0,0049(T_{10} - 215)^2 + 0,0049(T_{90} - 215)^2 + 0,70e^{[-3,5(\rho-0,85)]} - 0,70e^{[-3,5(\rho-0,85)]^2} \quad (2)$$

onde:

T₁₀ é a temperatura de evaporação de 10% da massa (°C);

T_{50} é a temperatura de evaporação de 50% da massa ($^{\circ}\text{C}$);

T_{90} é a temperatura de evaporação de 90% da massa ($^{\circ}\text{C}$);

ρ é a massa específica do combustível (kg/m^3).

O índice de cetano calculado apresenta algumas limitações, segundo a ASTM D4737. Não é aplicável aos combustíveis contendo aditivos para elevar o número de cetano, biodiesel e etanol; para hidrocarbonetos puros, combustível sintético, alquilados, ou derivados e alcatrão de hulha pois as constantes da equação foram determinadas usando diesel derivado de petróleo. A correlação (Eq. (2)) é adequada para combustíveis de certo tipo, mas é falha se forem comparados combustíveis com composição de hidrocarbonetos muito diferentes. Assim, é possível que o valor do índice de cetano não represente a qualidade do combustível se a amostra for muito diferente das que foram utilizadas na etapa de obtenção da equação do ICC. Os resultados podem ser pouco precisos, quando a correlação é usada para petróleos, resíduos ou produtos tendo o ponto final evaporação abaixo de 260°C .

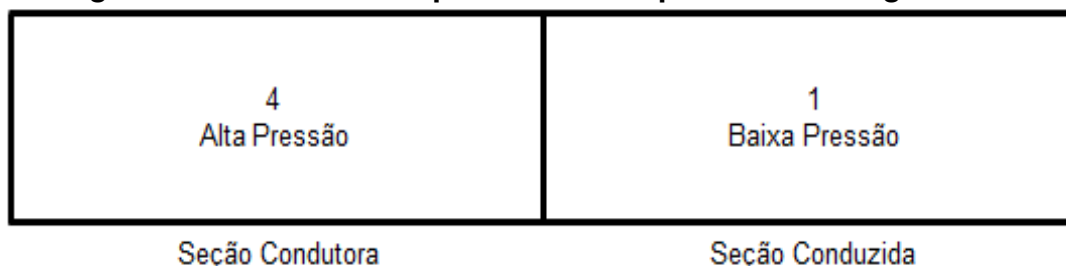
3.6. Tubo de choque

O tubo de choque é um equipamento usado para investigar os fenômenos de fluxo compressíveis e reações de combustão em fase gasosa. Uma onda de choque é gerada no interior de um tubo por uma pequena explosão (*blast-driven*) ou pelo acúmulo de altas pressões que causam ruptura de um ou mais diafragmas. Em seguida, as ondas de choque se propagam no interior do tubo. A onda de choque que se forma produz um deslocamento de massa e de pressão na direção da seção conduzida, com consequente redução da temperatura e da pressão na seção condutora (Anderson p. 265 apud Mcmillan, 2004). O tubo de choque consiste de um duto de seção retangular ou circular, geralmente construído em metal, formado por duas seções: a seção de alta pressão e a seção de baixa pressão (Fig.13). As temperaturas das seções podem, eventualmente, ser diferentes.

Rompida a barreira física, o diafragma, o gás da região de alta pressão e o gás da região de baixa pressão se encontram e, antes de se misturarem, formam uma superfície de contato que divide as regiões 2 e 3, sendo que 2 se localiza atrás da onda de expansão e 3 atrás da onda normal de choque (Fig. 14). Esta superfície de contato, juntamente com o restante da região entre a expansão e a onda normal de choque, se movimenta na mesma velocidade, e a onda de choque normal induz um

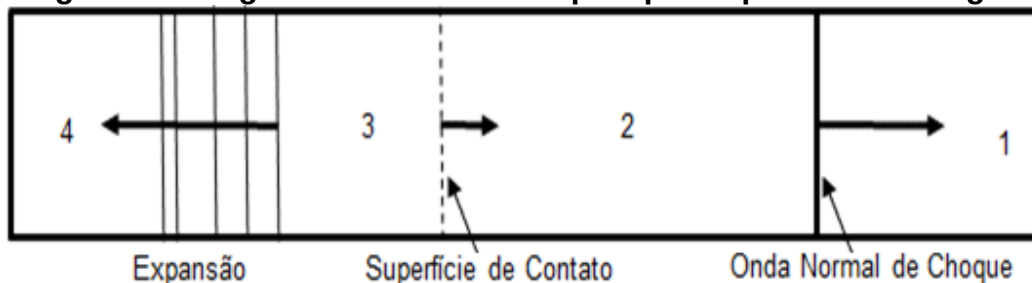
movimento de massa. Na superfície de contato a pressão e a velocidade são constantes, e a temperatura, a massa específica e a entropia variam.

Figura 13 - Tubo de choque antes da ruptura do diafragma.



Fonte: Adaptado de MCMILLAN, 2004

Figura 14 - Regiões do tubo de choque após ruptura do diafragma

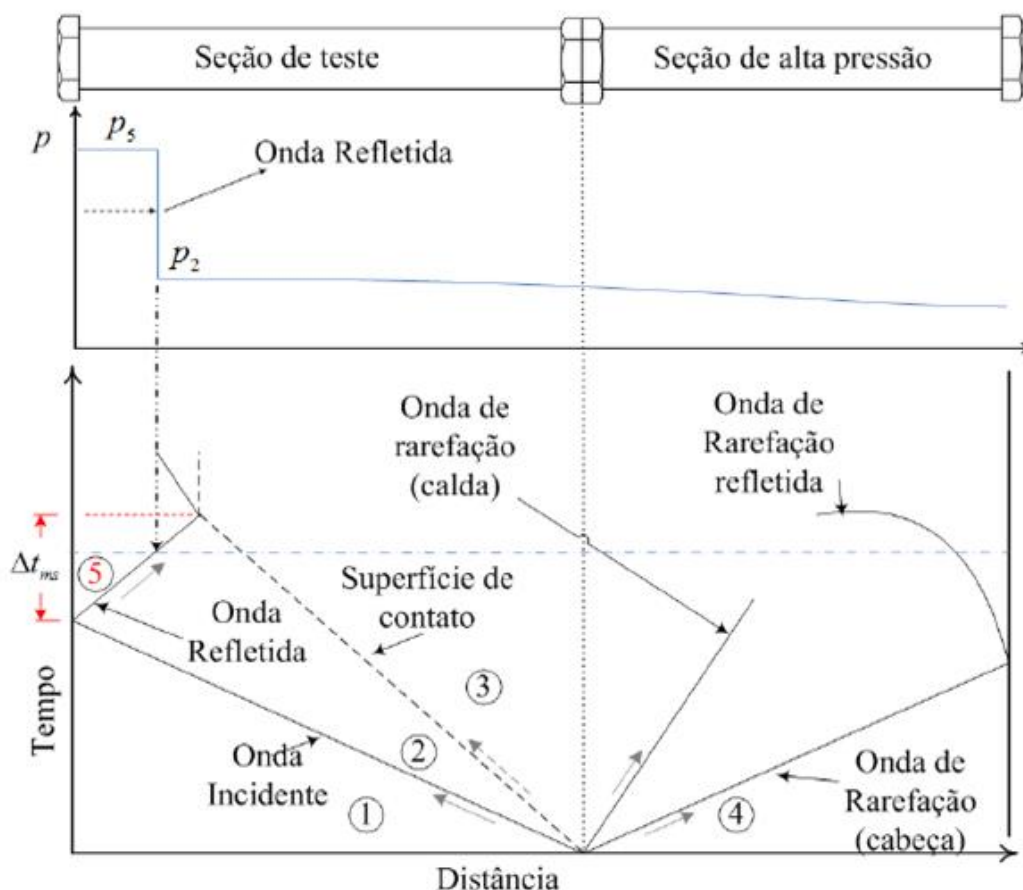


Fonte: Adaptado de MCMILLAN, 2004

Ao atingir a parede no final do tubo, a onda normal de choque é refletida e se propaga na direção oposta. Independente da força da onda de choque incidente, a onda normal de choque refletida interrompe o movimento da massa de gás. Assim, a velocidade da onda de choque refletida pode ser determinada considerando a velocidade do gás igual a zero. Simultaneamente, a onda de expansão é refletida pela extremidade oposta do tubo de choque e se move em direção ao centro do tubo, atingindo a extremidade oposta. Este movimento de ondas refletidas continua até que a pressão e a temperatura sejam estabilizadas. Este processo dura cerca de um segundo (Wright apud Mcmillan, 2003).

A Fig. 15 mostra as perturbações causadas no gás de teste pela onda gerada após a ruptura do diafragma. O intervalo de tempo, Δt (ms), é o tempo disponível para medições. Quando as condições em ambos os lados da superfície de contato são favoráveis, a interação entre a superfície de contato e a onda refletida não gera ondas de choque adicionais, e a tendência da superfície de contato é se manter em repouso.

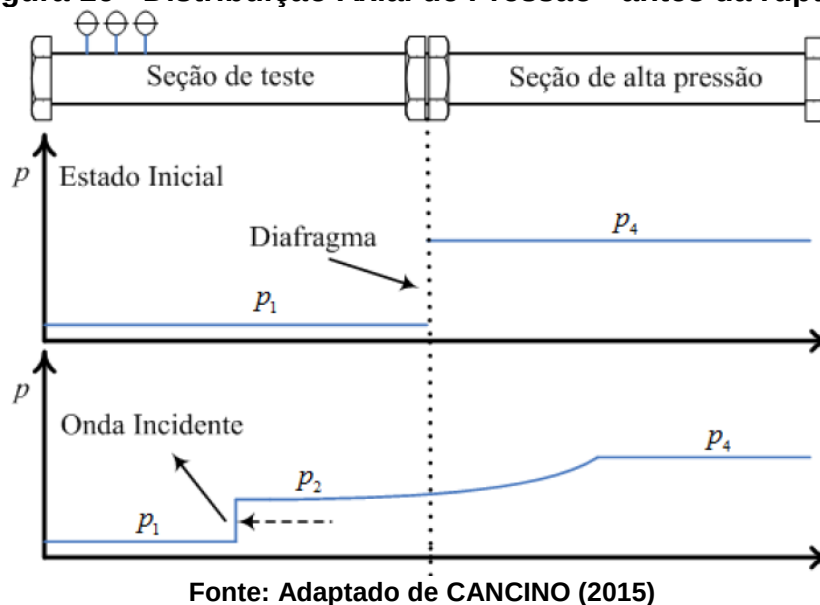
Figura 15 - Diagrama de um tubo de choque.



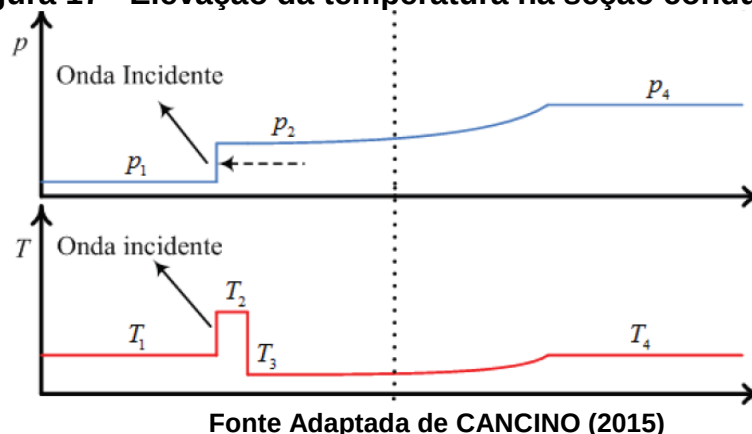
Fonte: Adaptada de CANCINO, 2015

3.6.1. Operação do tubo de choque

A seguir são mostradas as etapas de operação de um tubo de choque. Na Fig. 16, a linha azul representa a distribuição axial de pressão no estado inicial, quando o diafragma está intacto. Em testes de ignição, a seção condutora de alta pressão é preenchida com um gás inerte, usualmente, argônio, hélio ou nitrogênio. A seção conduzida de baixa pressão é mantida na pressão atmosférica, sendo, geralmente, aquecida para facilitar a formação de vapor do combustível de teste nela injetado. Um diafragma separa as duas seções. O gás injetado na seção condutora eleva a pressão nesta seção, até a ruptura do diafragma. Esta ruptura gera um gradiente de pressão e uma consequente série de ondas na direção da seção de baixa pressão.

Figura 16 - Distribuição Axial de Pressão - antes da ruptura

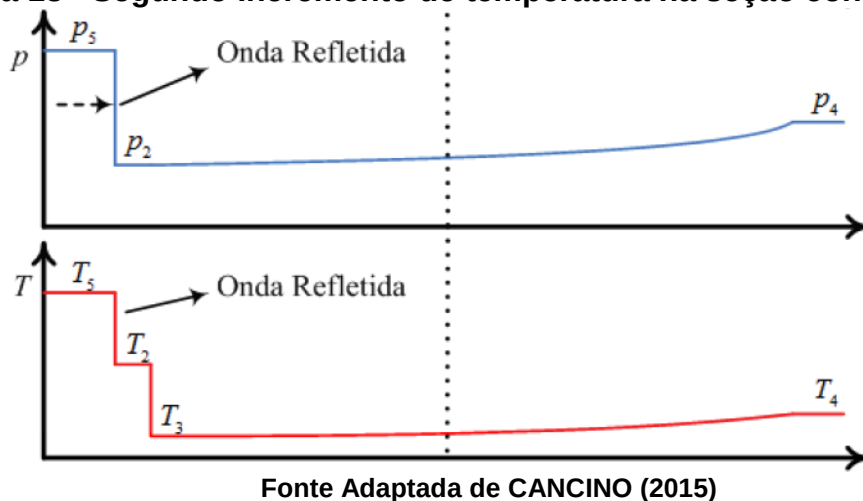
Estas ondas de compressão perdem energia em um intervalo de tempo muito curto e formam uma onda de choque normal ao eixo do tubo (P_2), que se propaga na direção da mistura combustível e ar. Denominada onda de choque incidente, esta onda, tem velocidade de propagação supersônica na seção de baixa pressão e arrasta os fluidos existentes na sua parte posterior. Devido à onda de choque incidente, o aumento da pressão na seção de teste causa elevação da temperatura na seção conduzida (Fig. 17).

Figura 17 - Elevação da temperatura na seção conduzida

A superfície de contato entre os gases contidos nas duas seções se movimenta por trás da onda de choque incidente, seguindo sua direção, e produz uma segunda variação de temperatura nos gases da seção conduzida. Simultaneamente, na seção condutora, ondas de rarefação propagam-se em direção oposta, dentro do gás de alta

pressão. Após atingir a parede no fim da seção condutora, a onda de choque é refletida e os gases de teste recebem uma segunda elevação de pressão (Fig. 18).

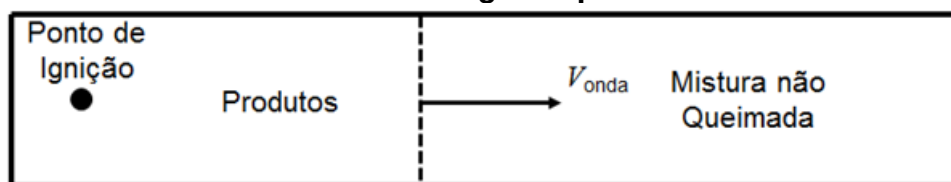
Figura 18 - Segundo Incremento de temperatura na seção conduzida



3.6.2. Combustão em tubo de choque

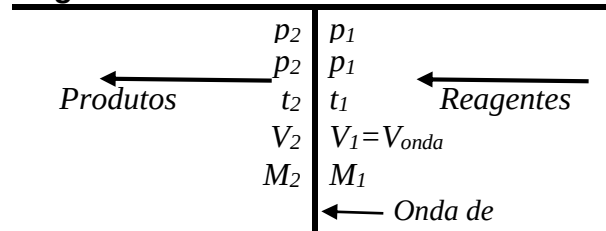
No tubo de choque, o combustível é misturado ao ar na seção conduzida sob pressão atmosférica. A Fig.19 mostra um esquema representativo da formação da onda de combustão em um tubo de choque.

Figura 19 - Onda de combustão de gases pré-misturados em tubo longo



Fonte: Adaptada de ZUCROW (1976)

Considerando que a mistura de ar e combustível é inflamada no ponto de ignição, uma onda plana se propaga na direção da mistura não queimada, deixando para trás os produtos da combustão. Duas ondas de combustão podem ocorrer: uma que se propaga com velocidade subsônica em relação aos reagentes, chamada deflagração, e outra com velocidade supersônica, denominada detonação. O processo de combustão gera um fluxo transiente. No entanto, considerando um sistema de coordenadas relativas no qual o observador se move com a velocidade da onda de combustão, estas ondas podem ser consideradas estacionárias (Fig. 20).

Figura 20 - Onda de combustão estacionária

Fonte: Adaptada de ZUCROW (1976)

A natureza da onda de combustão, de deflagração ou de detonação, depende, principalmente, da composição dos reagentes gasosos e da extremidade do tubo, em que ocorre a combustão, estar aberta ou fechada. Os itens de interesse primário no estudo da combustão são a velocidade de propagação da onda e as propriedades de fluxo e dos produtos da combustão. Para a onda de detonação, a velocidade de propagação da onda é chamada de velocidade de detonação e, para a deflagração, a velocidade de propagação da onda é chamada de velocidade da chama. A energia térmica liberada pelas reações químicas da combustão torna este processo adiabático. Assim, a onda de combustão pode ser considerada uma onda de choque normal com adição do calor produzido pela combustão. Um resumo das características de detonação e de deflagração é mostrado na Tab. 5.

Tabela 5 - Características gerais de ondas de detonação e deflagração

PARÂMETRO	DETONAÇÃO	DEFLAGRAÇÃO
M_1	> 1	< 1
M_2	≤ 1	< 1
V_2/V_1	< 1	> 1
p_2/p_1	> 1	< 1
p_2/p_1	> 1	< 1
t_2/t_1	> 1	< 1

Fonte: Adaptada de ZUCROW (1976)

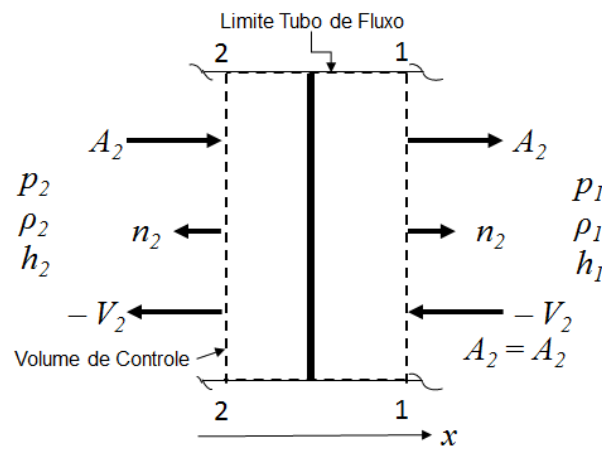
O fluxo através de onda de choque normal pode ser analisado considerando o fluxo unidimensional em forma de tubo, com as seguintes considerações:

- regime permanente, escoamento compressível;
- a camada limite que forma a superfície de fronteira do tubo de fluxo é muito distante de qualquer superfície sólida, esta configuração permite considerar o atrito nulo;
- o processo de choque normal ocorre em área constante, isto é, as linhas de corrente que formam o contorno do tubo de fluxo são paralelas;

- d) A onda de choque é perpendicular às linhas de corrente;
- e) O processo de fluxo é adiabático, devido à energia gerada pelas reações de combustão.

A Fig.21 mostra o volume de controle de uma onda de combustão em um tubo de choque. As propriedades envolvidas são a pressão (p), a massa específica (ρ), a velocidade ($\vec{V}$) e a entalpia específica (h). Este volume é delimitado pela seção 2-1 e pela camada limite do tubo de fluxo que ocorre sem atrito.

Figura 21 - Volume de controle onda de combustão tubo de choque



Fonte: Adaptada de ZUCROW, 1976

Para o volume de controle e as considerações acima pode-se escrever as equações que governam a onda de combustão, que são:

- a) Equação da continuidade (Eq. 3):

$$\dot{m} = \rho_1 V_1 A_1 = \rho_2 V_2 A_2 = \text{constante} \quad (3)$$

para $A_1 = A_2 = A$, o fluxo de massa por unidade de área é dado por (Eq. 4):

$$G = \dot{m}/A = \rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 \quad (4)$$

- b) Equação de momentum com $B = \partial/\partial t = F_{\text{cisalhamento}} = 0$ (Eq. 5):

$$\sum (\text{forças de pressão}) = \frac{D(\text{momentum})}{Dt} \quad (5)$$

para o volume de controle da Fig. 14 se obtém a Eq. 6, a partir da Eq. (5):

$$-\rho_1 A_1 + \rho_2 A_2 = -\dot{m} V_2 + \dot{m} V_1 \quad (6)$$

Introduzindo a Eq. (3) na Eq. (6) resulta na Eq. 7:

$$p_1 + \rho_1 + V_1^2 = p_2 + \rho_2 + V_2^2 = \text{constante} \quad (7)$$

- c) Equação da energia: a energia contida em uma onda de fluxo normal é dada pela Eq. 8:

$$u'_1 + p_1 v_1 + \frac{V_1^2}{2} = u'_2 + p_2 v_2 + \frac{V_2^2}{2} \quad (8)$$

onde:

$$u' = u + u^0 \quad (9)$$

Na Eq. (9), u é a energia interna específica e u^0 é a energia de formação decorrente das reações de combustão. A Eq. (8) se torna:

$$u_1 + p_1 v_1 + \frac{V_1^2}{2} + \Delta u^0 = u_2 + p_2 v_2 + \frac{V_2^2}{2} \quad (10)$$

onde:

$$\Delta u^0 = u_1^0 - u_2^0 \quad (11)$$

3.6.3. Medição do atraso de ignição em tubo de choque

A ignição de um combustível pode ser detectada pelo rastreamento da luz da emitida por uma espécie química. Usualmente, são medidas as emissões do radical hidroxila, OH^* , cujo comprimento de onda é 312 nm, e do radical CH^* , que tem $\lambda = 431,5\text{nm}$. A velocidade da onda de choque é medida usando sensores de pressão. Os dados são então armazenados em intervalos de tempo de $0,1\mu\text{s}$. A temperatura e pressão atrás da onda de choque incidente e refletida são calculadas a partir do valor medido da velocidade de onda incidente, incluindo o efeito de atenuação, usando o código unidimensional SHOCK – *Shock Tube Code: Chemkin* – (Kee et al apud Cancino 2015).

3.7. Combustão de hidrocarbonetos

A combustão é uma reação química que consiste na oxidação de um combustível por um comburente, geralmente o oxigênio presente no ar, produzindo calor, radiação eletromagnética dentro e fora faixa de radiação visível (Ainchinger, 1980). Como um combustível se oxida e o oxigênio puro diminui, pode-se afirmar que a combustão é uma oxirredução exotérmica com liberação de energia e formação de outros compostos, principalmente CO_2 e vapor d'água (H_2O).

3.7.1. Cinética da combustão

As reações de oxirredução em cadeia ocorrem em um processo complexo e podem ser agrupadas nas seguintes fases:

- a) inicial: ocorrem reações fortemente endotérmicas, isto é, com absorção de calor, que separam elétrons de valência para formar radicais livres, ou espécies ativas;
- b) propagação: espécies ativas e outras moléculas interagem para formar novas espécies ativas;
- c) ramificação: as espécies ativas iniciais se ramificam, criando espécies secundárias;
- d) final ou terminal: a interação das espécies cria desativação ou destruição de espécies ativas, formando espécies estáveis.

Quando as espécies ativas que se formam na fase inicial da reação em cadeia são numericamente iguais às desativadas na fase final, a combustão será lenta e controlada. No entanto, se a formação de radicais é superior às recombinações ocorre uma combustão descontrolada: uma explosão. Pode ser necessária, na fase inicial, energia para ativar as reações.

A combustão pode ocorrer em diferentes formas, intensidade e velocidade. Assim, a combustão pode ser classificada em:

- a) lenta: ocorre em temperatura inferior a 500°C , sem produção de luz, presente na oxidação de metais como o ferro, cobre, zinco e outros;
- b) deflagração: processo de combustão subsônica, com velocidade subsônica normalmente se propaga através de condutividade térmica na qual a camada de matéria que está em combustão aquece a camada de matéria vizinha, mais fria, produzindo, então, a ignição da combustão nesta parte, em uma reação em cadeia, a mistura dos gases inflamados com o ar produz luz que, vulgarmente, designa-se como fogo ou chama. No caso dos sólidos, cuja combustão ocorre na superfície, verifica-se a incandescência a partir da sua ignição e também através da formação de brasas. Como exemplo, tem-se a combustão do carvão, madeira, bagaço de cana e fibras vegetais em geral;
- c) detonação: resultado da mistura do ar com gases ou partículas finamente divididas, em proporção bem definida, propagando-se em velocidade supersônica. Imediatamente após a ignição, a mistura tende a ocupar todo o espaço onde está contida e, no momento da explosão, provoca uma elevação de temperatura ou de pressão ou de ambas, simultaneamente, sobre todo o espaço confinante.

O comburente necessário para a combustão, quase sempre, é o oxigênio presente no ar atmosférico. Outros elementos na combustão, além do hidrocarboneto e do oxigênio, provoca a formação de outros produtos além de CO₂ e água.

3.7.2. Combustão de alcanos

Dois são os mecanismos importantes na combustão dos alcanos, principal composto do óleo diesel. O primeiro, chamado por Glassman (*apud* Turns, 2013) de sistema H₂ – O₂, é constituído de um conjunto de 20 (vinte) reações, sendo o processo iniciado por:



Iniciado o processo, ocorrem reações em cadeia envolvendo oxigênio, hidrogênio e hidroxila:



Na fase final do processo ocorrem as reações de recombinação termonucleares em cadeias finais (radicais O, H e OH). M é um terceiro corpo de colisão:



O processo é completado com reações do hidroperóxido (H₂O₂) e do peróxido de hidrogênio:



Quando os peróxidos se tornam ativos ocorrem, com o hidroperóxido, as reações:





E, com o peróxido de hidrogênio, ocorrem as reações:



Dependendo da temperatura, da pressão e da duração, as reações apresentadas podem se reverter, podendo chegar a 40 reações, considerando-se as oito espécies: H_2 , O_2 , H_2O , OH , O , H , HO_2 e H_2O_2 .

O segundo mecanismo é a oxidação do monóxido de carbono, que é extremamente lenta, exceto quando existem espécies químicas contendo hidrogênio no ambiente. Água e hidrogênio (H_2) têm considerável efeito na taxa de oxidação devido à maior velocidade na oxidação de CO na presença de hidroxila (OH). Considerando que as reações ocorrem com a presença de água, têm-se:



A reação da Eq. (31) é lenta e funciona como mecanismo de iniciação da cadeia de reações. A reação da Eq. (34), que efetivamente completa a oxidação do monóxido de carbono, apresenta o radical H que reage com oxigênio, produzindo OH e O, que realimentam a fase de produção de CO_2 (Eq. (33)).

Outra via de oxidação se dá com o hidrogênio como catalisador. Neste caso, as reações são:



Com a presença de hidrogênio, ainda de acordo com Glassman (*apud* Turns, 2013), todo o mecanismo $H_2 - O_2$ deve ser incluído e, com a presença de HO_2 , ocorre outra rota de oxidação:



Segundo Turns (2013), a oxidação dos alcanos é caracterizada por três processos sequenciais, a saber:

- a) os alcanos reagem com os radicais O e H, formando, principalmente, alcenos (olefinas) e hidrogênio, que reage com o oxigênio disponível, formando H_2O ;
- b) os alcenos são oxidados, formando CO e H_2 e, este, convertido em água;
- c) o CO sofre a reação de oxidação mostrada na Eq. (38), ocorrendo toda a liberação da energia de combustão neste processo.

3.8. Combustão do etanol

Um modelo detalhado de cinética química para a oxidação foi desenvolvido e validado, com uma variedade de conjuntos de dados experimentais, por Marinov (1998). Dados de velocidade laminar da chama obtidos a partir de uma bomba de volume constante e de dupla chama em contracorrente, dados de atraso de ignição atrás de uma onda de choque refletida e formas de produtos de oxidação de etanol a partir de um reator agitado por jato de água com fluxo turbulento foram utilizados neste estudo computacional. A modelagem dos conjuntos foi confrontada com dados obtidos a partir dos cinco sistemas experimentais diferentes. Os resultados computacionais mostram que a oxidação do etanol em alta temperatura exibe forte sensibilidade à cinética de redução da decomposição do etanol e as reações que envolvem o radical hidro peróxido (HO_2).

Um procedimento empírico foi apresentado para determinar a taxa de temperatura irradiada das três posições distintas de captação de hidrogênio a partir do etanol. As taxas foram calculadas para $C_2H_5OH + OH$, $C_2H_5OH + O$, $C_2H_5OH + H$, e $CHOH + CH$ e comparados com dados experimentais. O modelo de cinética química trata todos os três locais distintos de captação de hidrogênio na molécula de etanol e, por conseguinte, o modelo considera as reações subsequentes de todos os isômeros de C_2H_5O , isto é, CH_3CHOH , C_2H_4OH e CH_3CH_2O . Os mecanismos de 129 até 372 descrevem as reações de oxidação do etanol e seus isômeros.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os testes com misturas contendo óleo diesel, biodiesel e etanol foram realizados em três fases, cada uma em um laboratório distinto. No Núcleo de Ensaio de Combustíveis Automotivos do Laboratório de Máquinas Térmicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LMT- UFRJ) determinou-se o número de cetano e o atraso de ignição das misturas B5E0, B5E5, B5E10, B5E15, B5E20, B20E0, B20E10 e B20E20. No Laboratório de Combustão da Universidade Federal de Minas Gerais, foram realizados testes em um tubo de choque para medição do atraso de ignição de combustíveis padrão para determinação do número de cetano das misturas B7E0, B7E5, B7E10 B7E15 e B7E20. No Laboratório de Geração de Energia Elétrica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais foi medido o atraso de ignição das misturas B7E0, B7E5, B7E10 B7E15 e B7E20 e B20E0, B20E5, B20E10 B20E15 e B20E20. No LEC-UFMG foram caracterizadas todas as misturas. Neste capítulo são descritos os aparatos e os procedimentos experimentais empregados nestes testes.

4.1. Aparato Experimental

Três equipamentos principais foram utilizados para realização dos testes: um motor CFR-Cetano, um tubo de choque de alta pressão e um grupo constituído de um motor diesel acoplado a um de gerador de energia elétrica.

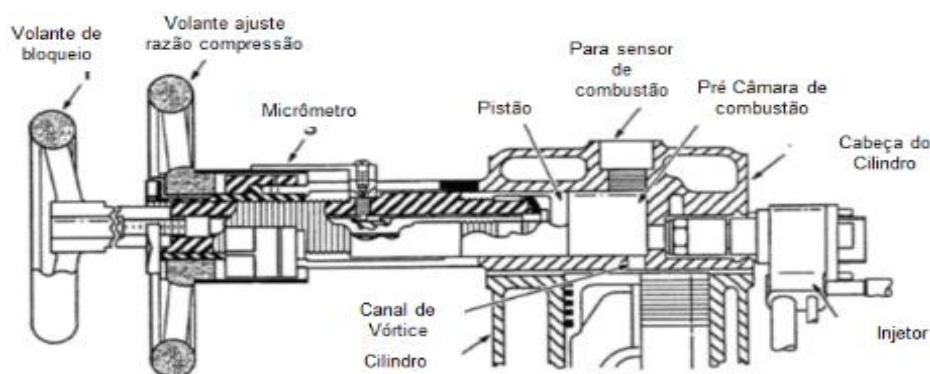
4.1.1. Motor CFR

O método de teste para determinação do número de cetano é prescrito pela norma ASTM D 613. Este método de teste determina a classificação de óleo combustível diesel referindo-se a uma escala arbitrária de índices de cetano, usando motor diesel de injeção indireta padrão, monocilíndrico, ciclo de quatro tempos e razão de compressão variável. Neste motor são instalados o conjunto da bomba de combustível, um cabeçote, onde se situa a pré-câmara de combustão, o termossifão do sistema de refrigeração da camisa do pistão, sistema de tanque múltiplo de combustível com válvula seletora, sistema de injeção com bico injetor apropriado, controles elétricos e um sistema de exaustão adequado. Um motor elétrico síncrono acoplado por correia atua como motor de arranque do motor a compressão e como

um meio para absorver a energia gerada pela combustão do motor. Este motor é fabricado como unidade completa pela *Waukesha Division Engine Dresser Industries Inc.* e a designação de modelo é *CFR F-5 Cetane Method Diesel Fuel Rating Unit*. Um instrumento eletrônico é utilizado para medir o atraso da ignição.

O Motor CFR Cetano, esquematizado na Fig.23, é um motor monocilíndrico com pré-câmara cilíndrica de alto vórtice e compressão variável. O diâmetro da pré-câmara é de 41mm, seu comprimento mínimo é 9,5mm e o máximo é 68mm. O movimento do êmbolo na pré-câmara varia a razão de compressão. Este movimento se faz com um mecanismo micrométrico. O atraso da ignição é medido por um sistema eletrônico constituído de dois sensores (Guibet, 1999).

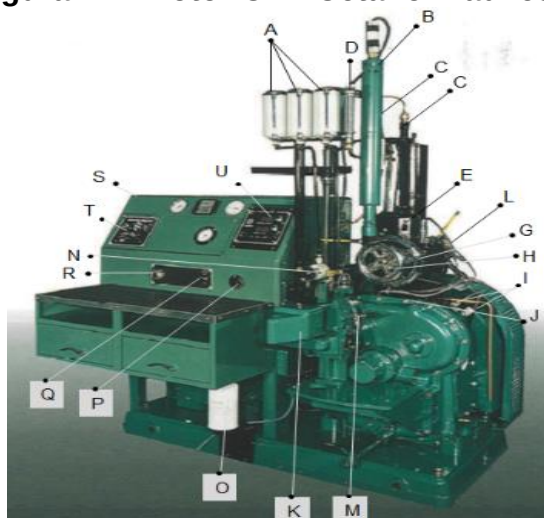
Figura 23 - Motor CFR



Fonte: GUIBET, 1999 p. 495

A Fig.24 mostra um motor CFR Cetano produzido pela *Waukesha Engine*. Os principais sistemas de controle e medição deste motor são listados na Tab.6.

Figura 24 - Motor CFR Cetano Waukesha



Fonte: ASTM D 613 (2000)

Tabela 6 - Sistemas do motor da Fig. 20

IDENTIFICAÇÃO			
A	tanque de combustível	L	conjunto injetor
B	aquecedor de ar	M	bomba de injeção de combustível
C	silenciador entrada de ar	N	válvula seletora de combustível
D	bureta para medição da taxa de fluxo	O	filtro de óleo
E	captador da combustão	P	controle do aquecedor óleo do cárter
F	grade de proteção	Q	interruptor do aquecedor ar
G	volante de controle da compressão variável	R	interruptor da partida do motor
H	bloqueador do volante de controle da compressão	S	painel de instrumentos
I	sensores	T	controlador da temperatura ar admissão
J	tampão do bocal de enchimento do lubrificante	U	medidor digital duplo de cetano
K	bomba de injeção desligamento por solenoide		

Fonte: Adaptado de ASTM D 613 (2000)

Um conjunto de duas buretas, com capacidade de 400ml ou 500ml e tolerância máxima volumétrica de $\pm 0,2\%$, é utilizado para medir o volume de combustível a ser introduzido no sistema de alimentação de combustível do motor. Uma válvula controla a quantidade de combustível entregue e o volume mínimo é 0,5 ml. A vazão é limitada em 500ml por 60s. Água, conforme a Tipo IV da Especificação ASTM D 1193, deve ser usada como líquido de refrigeração. A temperatura de ebulição deverá ser de $100^{\circ}\text{C} \pm 2\%$. Aditivo anticongelante à base de glicol deve ser adicionado para manter a temperatura de ebulição nas condições citadas. Óleo lubrificante com grau de viscosidade SAESF/CD ou SG/CE, contendo aditivo detergente uma viscosidade cinemática de 9,3 a 12,5 cSt a 100°C , deve ser utilizado.

O Núcleo de Ensaio de Combustíveis Automotivos do Laboratório de Máquinas Térmicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LMT-UFRJ) dispõe de um motor ASTM CFR (*Cooperative Fuel Research*) adequado para medição do número de cetano, fabricado pela *Waukesha Co.* O motor segue o ciclo de quatro tempos. A combustão completa por ciclo ocorre a cada duas rotações do eixo de manivelas. Para o motor instalado na UFRJ aplica-se a norma ASTM D 613-03b. Nesta norma são citados os parâmetros necessários para a determinação do número de cetano:

- a) Avanço da injeção – definido em termos de ângulo do eixo de manivelas relacionado ao ponto morto superior;

- b) Atraso da ignição – determinado pelo tempo transcorrido entre a injeção de combustível e o início da combustão, sendo medido em graus do eixo de manivelas.

O valor do ângulo do eixo de manivelas, em graus, é a média resultante de medidas estáveis de vários ciclos de combustão apresentados em forma digital na faixa entre 0 e 18 graus, com resolução de 0,1 grau. A Fig.25 mostra o motor CFR – Cetano instalado no Laboratório da UFRJ.

Figura 25 - Motor CFR. LMT- UFRJ



Fonte: OLIVARES, 2012

O n-hexadecano, com uma pureza mínima de 99,0%, é a referência padrão para 100% de cetano e o heptametilnonano (2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano), com grau de pureza mínimo de 98%, é usado como o componente com número de cetano igual a 15. O índice de pureza deve ser determinado por análise cromatográfica. Um combustível com um número de cetano aceito como valor de referência (CN_{ARV}), tipicamente na faixa de 73 a 75, dito *T-Fuel*, e um combustível com CN_{ARV} entre 20 e 22, dito *U-Fuel*, podem ser usados como referência secundária de número de cetano.

4.1.2. Tubo de choque

Tubo de choque é um dispositivo utilizado para criar escoamentos de gases com o objetivo de simular as condições necessárias para determinar as características fluidodinâmicas e térmicas destes escoamentos, em diversas condições de temperatura e pressão, assim como os efeitos de compressibilidade e de comportamento da combustão de gases. O tubo de choque, é também usado para caracterização da combustão de combustíveis líquidos.

O Laboratório de Combustão da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) dispõe de um tubo de choque apto para suportar pressões médias de 3MPa e picos de até 13,7MPa. O equipamento é constituído de um duto circular em aço inoxidável, com 8,56mm de espessura, diâmetro interno de 97,18mm e comprimento de 6,00m, dividido tem 6 (seis) módulos iguais e 14 (quatorze) orifícios para instalação de sensores de pressão e temperatura (Fig. 26).

Figura 26– Vista dos orifícios de instrumentação do tubo de choque.



Fonte: SANTANA, 2013

A pressão máxima que se quer atingir durante o teste é fator determinante do material da membrana de ruptura ou diafragma que separa as regiões de baixa e alta pressão do tubo de choque (Figs. 27 e 28).

Figura 27– Diafragma de Alumínio



Fonte: SANTANA, 2013

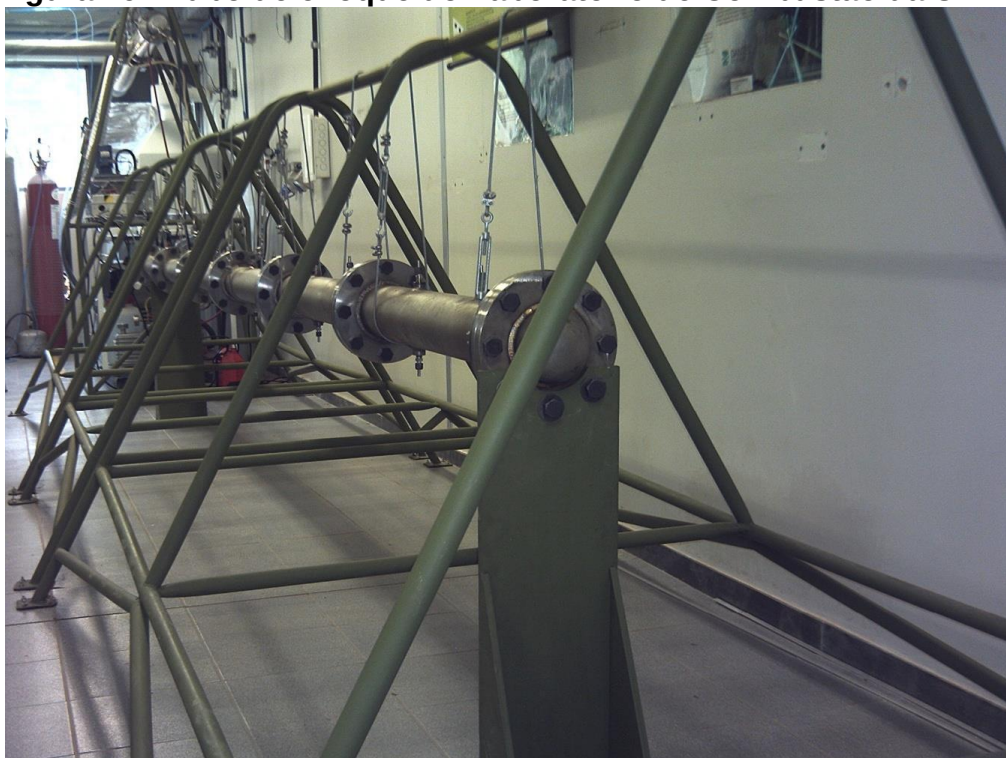
Figura 28– Diafragma de Cobre



Fonte: SANTANA, 2013

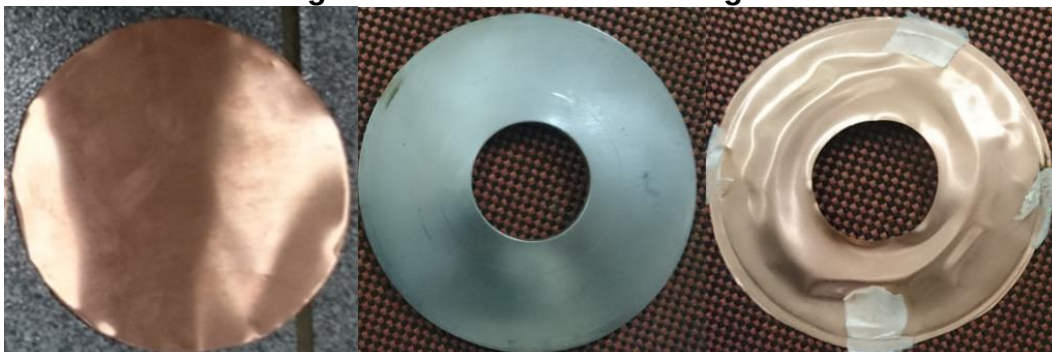
A Fig. 29 mostra o tubo de choque do Laboratório de Combustão da UFMG. Na preparação do teste, montagem do diafragma requer cuidado especial. O tubo de choque deve ser aberto nos flanges que se localizam a 3 (três) metros das extremidades. Na Fig. 30 se pode ver o diafragma de cobre, a lâmina de aço inoxidável com o furo central de 30mm e uma lâmina de cobre utilizada em um experimento, com um furo central, que serve como gaxeta. A Fig.31 mostra as lâminas montadas no tubo de choque.

Figura 29– Tubo de choque do Laboratório de Combustão da UFMG

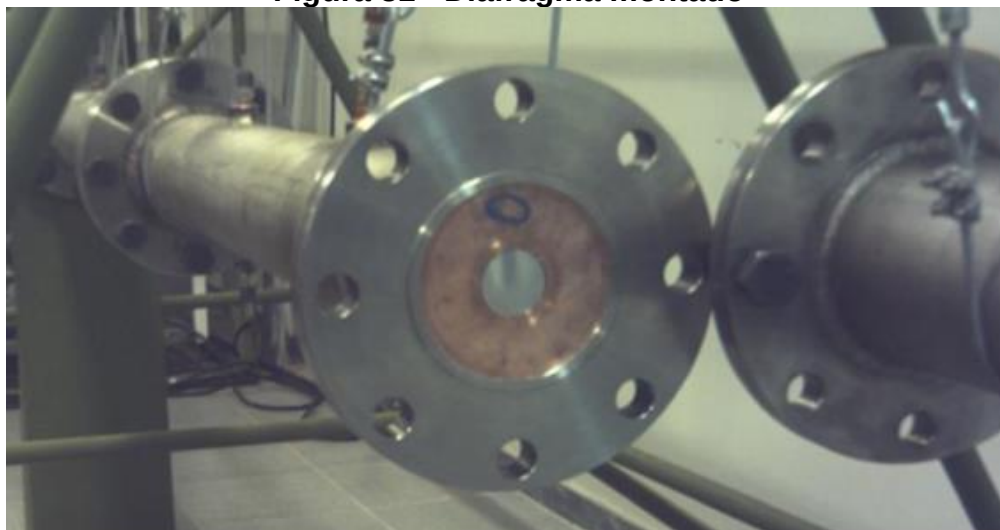


Fonte: SANTANA, 2013

Figura 30 - Lâminas do diafragma



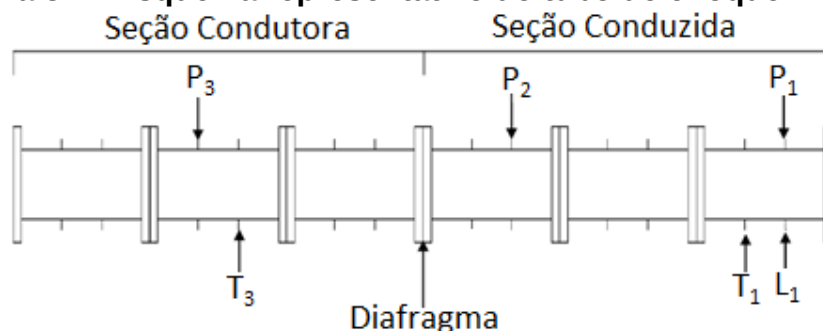
Fonte: Própria do Autor

Figura 31 - Diafragma montado

Fonte: Própria do Autor

Para garantir a vedação, os flanges são fechados por 8 (oito) parafusos, que devem ser apertados de modo sequenciado e diametralmente oposto, com incremento de 25Nm até o torque de 100Nm. A aresta do furo da lâmina de aço inoxidável tem influência na pressão de ruptura. Quinas com 90 graus são mais favoráveis à ruptura da lâmina de cobre. Para o disco de cobre com espessura de 2mm e disco de aço com borda lisa, a pressão de ruptura do diafragma está em torno de 3MPa. Para atingir pressão maior que 4MPa, adequada para a combustão do óleo diesel, foi necessário escarificar a borda do furo do disco de aço inoxidável.

Para obter a repetitividade dos testes necessária à medição do atraso de ignição de combustíveis, visando correlacioná-lo com o número de cetano, um sistema de medição e controle foi desenvolvido e implementado no tubo de choque da UFMG. A plataforma *LabView National Struments*, foi utilizada. A Fig.32 mostra um esquema do tubo de choque, a distribuição dos sensores e a localização do diafragma que separa as duas seções.

Figura 32 – Esquema representativo do tubo de choque – UFMG

Fonte: Própria do Autor

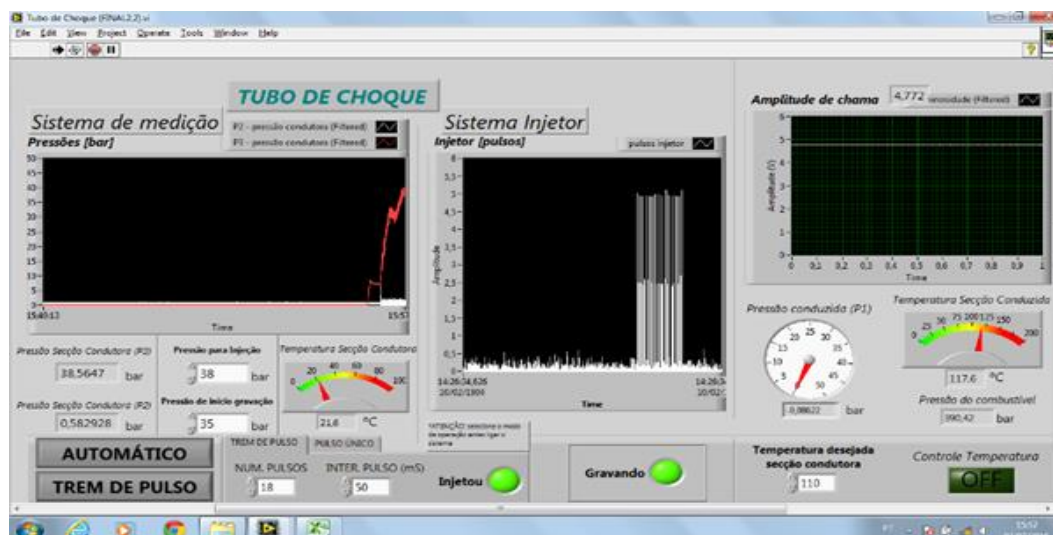
Os sensores de pressão P_3 e de temperatura T_3 são usados para monitorar, respectivamente, a pressão e a temperatura da seção condutora. O sensor de temperatura T_1 é usado no controle da temperatura da seção conduzida. O sensor P_2 é usado para medir a pressão na seção conduzida. Localizados na seção conduzida o sensor de luminosidade L_1 detecta a presença de luz e o sensor de pressão P_1 , instalado em posição diametralmente oposta a L_1 , mede a pressão neste ponto. Os sensores T_1 , P_2 e P_3 foram conectados à placa de aquisição de dados USB6008. A taxa de aquisição dos sinais destes sensores é de 1.600 amostras por minuto e consequente resolução de $625\mu s$.

Uma saída digital, controlada a partir do sensor de temperatura T_1 , alimenta um relé em cujos contatos estão ligados resistores que mantêm a temperatura da seção conduzida em valor estipulado no programa *LabView*, com variação de $\pm 5^\circ C$. Os sinais dos sensores de luminosidade L_1 e de pressão P_1 , localizados na seção conduzida, são processados pela placa de aquisição de dados USB6009, com taxa de aquisição de 24.000 amostras por segundo e resolução de $41,5\mu s$. As placas de aquisição de dados são ligadas a um computador que, utilizando o programa desenvolvido na plataforma *LabView*, armazena os sinais adquiridos em planilha Excel para posterior análise. A pressão adquirida por P_3 é usada para comandar, através de um algoritmo implementado na placa USB6008, a injeção de combustível. O operador determina o momento da injeção a partir da pressão na seção condutora P_3 e da massa de combustível injetada, controlando o intervalo e o número de pulsos do injetor.

No painel de controle mostrado na Fig.33 pode-se ver, no alto à esquerda, o andamento da pressão na seção condutora, no centro, os pulsos de comando do injetor e, à direita, o sinal constante do sensor de luminosidade e o andamento da pressão na seção conduzida. Na parte intermediária do painel se pode visualizar, da esquerda para a direita, a pressão instantânea nas seções condutora e conduzida, a pressão na seção condutora na qual será efetuada a injeção de combustível, a pressão em que se inicia a gravação dos dados, o número de pulsos e o intervalo entre pulsos do injetor, a pressão instantânea na seção conduzida, a temperatura instantânea na seção conduzida, a pressão do combustível na entrada do injetor e a temperatura nominal na seção conduzida. Na Fig. 34 observa-se, na parte superior à

direita, o andamento da pressão na seção conduzida, em vermelho e, em branco, o andamento da tensão no sensor de luminosidade.

Figura 33 - Painel de controle - momento da injeção



Fonte: Própria do Autor

Figura 34 - Painel de controle - detecção da chama



Fonte: Própria do Autor

Esta estratégia, utilizando duas placas com taxas de aquisição diferentes, com a pressão na entrada da seção conduzida P_2 medida por uma placa com taxa de aquisição de $625\mu s$ e a pressão no fim desta seção medida por outra placa com taxa de aquisição de $41,5\mu s$, mostrou-se inadequada. Os valores das pressões medidas por P_2 , com taxa de aquisição semelhante àqueles com os valores medidos por P_1 foram obtidos por interpolação, portanto valores inferidos. Os resultados dos testes com este aparato foram agrupados na Fase 1 de medição. Todas as grandezas medidas nesta fase foram afetadas pelo ruído da bomba, com exceção da

luminosidade, uma vez que o diodo foto sensível é alimentado por uma fonte interna da placa de aquisição de dados cujo sistema de estabilização é imune ao ruído gerado pela bomba de combustível.

Para a Fase 2 dos testes, uma placa de aquisição de dados USB6363 foi utilizada. Esta placa com 32 (trinta e duas) entradas analógicas permite a aquisição de todas as grandezas mensuradas no tubo de choque. O *software* foi adequado para esta placa e a bomba de combustível foi desligada imediatamente após a injeção, eliminando o ruído por ela gerada.

4.1.3. Grupo motor diesel e gerador

Para a medir o atraso de ignição de misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol foi utilizado um motor diesel, parte integrante de um grupo gerador de energia elétrica. A energia elétrica se caracteriza pela força eletromotriz (tensão) e pela frequência. A força eletromotriz é um parâmetro de projeto do gerador de energia elétrica, já a frequência é função do número de polos do gerador, valor característico e fixo, e da sua rotação. Em um grupo motor e gerador de energia elétrica um acelerador eletrônico mantém a rotação do motor constante. Para um gerador de 4 (quatro) polos e tensão elétrica 60Hz, a rotação do motor deve ser mantida em 1800rev/min.. As características gerais do grupo motor-gerador utilizadas nos experimentos são mostradas nas Tabs. 7 e 8.

Tabela 7 - Dados do motor de combustão interna

PARÂMETRO	TIPO OU VALOR
Tipo de construção	Diesel – 4 tempos
Tipo de injeção	Direta
Diâmetro x curso	102 mm x 120 mm
Cilindrada unitária	0,980 L
Número de cilindros	4 em linha
Cilindrada total	3,922 L
Aspiração	Natural

Fonte: Elaborada pelo Autor

A carga elétrica utilizada para o grupo gerador é um banco de resistências de 50kW, em 220 V, com indutância reduzida de modo que a reatância, na frequência de

60Hz, pode ser negligenciada. As resistências são agrupadas em sete módulos, sendo dois de 2,5kW, um de 5kW e quatro de 10kW e permitem um incremento de carga, no gerador, com valor mínimo de 2,5kW. O banco de resistências está instalado na face externa da parede da sala de testes e é arrefecido a ar.

Tabela 8 - Dados do gerador de energia elétrica.

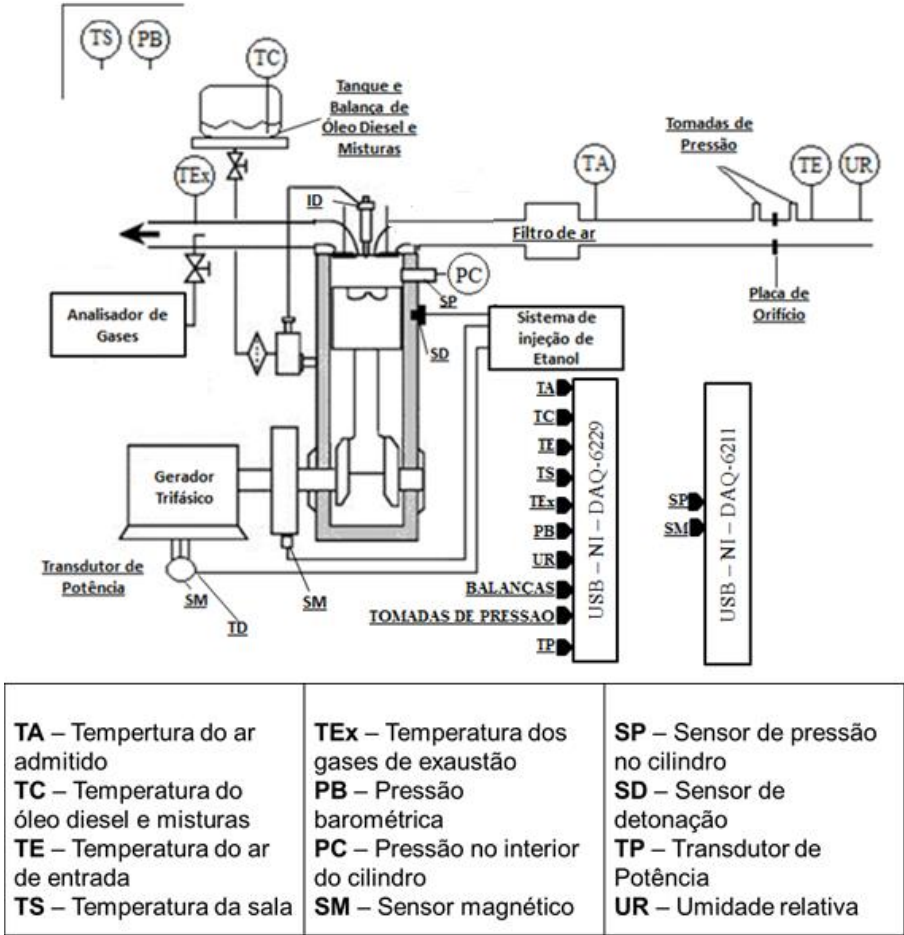
PARÂMETRO	VALOR
Nº de polos	4
Tensão elétrica	220 V
Nº de fases	3
Potência contínua	55 kVA
Frequência	60 Hz

Fonte: Elaborada pelo Autor

O sistema de controle e aquisição de dados do grupo gerador, utilizando a plataforma *LabView*, controla a carga elétrica aplicadas ao gerador e efetua o monitoramento do consumo de combustível, temperatura ambiente, temperatura do gás de exaustão, temperatura da massa de ar admitido, temperatura do líquido de arrefecimento na entrada e saída do motor e temperatura do combustível. Outros parâmetros monitorados durante os testes são: pressão barométrica, vazão mássica de ar admitido, umidade relativa do ar e as grandezas elétricas potência, tensão e corrente por fase e trifásica. O grupo gerador é mostrado no esquema da Fig. 35.

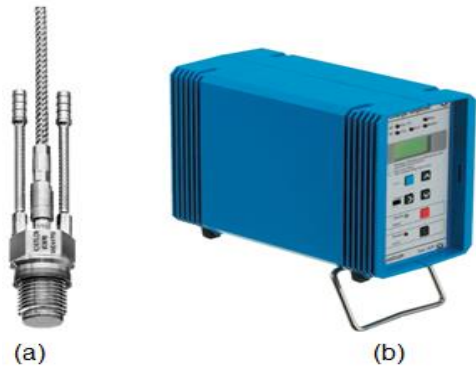
O atraso de ignição dos combustíveis foi medido utilizando um transdutor de pressão de fabricação *Kistler Instrument Corporation*. O transdutor piezelétrico, modelo 6061B, de natureza dinâmica, apresenta sinal na saída somente quando excitado por uma variação da pressão. Esta característica determina o modo de calibração e de processamento do sinal gerado, correspondente à variação de pressão. Para utilização em temperaturas, como aquelas presentes no interior da câmara de combustão, o sensor deve ser refrigerado com água. O transdutor é formado por um sensor e um amplificador para adequação do sinal gerado pelo sensor, mostrados na Fig. 36. A temperatura de calibração do transdutor é 50°C, a sensibilidade é -25,6 pC/bar e a faixa de medição é de até 250 bar.

Figura 35–Desenho esquemático do grupo motor-gerador



Fonte: Adaptada de OLIVEIRA (2015).

Figura 36 - Transdutor de pressão Kistler 6061B (a) e amplificador de carga Kistler 5011B



Fonte: Adaptada de KISTLER (2016)

4.2.Procedimento experimental

A seguir são apresentados os procedimentos para a medição do número de cetano e do atraso de ignição no motor CFR Cetano, do atraso de ignição no tubo de choque e no motor diesel estacionário usado para geração de energia elétrica.

4.2.1. Caracterização das misturas

As misturas B5E0, B5E5, B5E10, B5E15, B5E20, B5E30, B20E0, B20E5, B20E10, B20E15, B20E20, B20E30 foram caracterizadas pelo Laboratório de Ensaio de Combustível (LEC) da UFMG. Como se tratam de misturas para serem usadas como combustível em um motor do ciclo diesel, estas foram caracterizadas considerando a RESOLUÇÃO ANP Nº 50, DE 23.12.2013 - DOU 24.12.2013 – Especificação do óleo diesel combustível e o Regulamento Técnico ANP número 4/2013.

Os testes se limitaram às características que influenciam direta ou indiretamente o comportamento dos motores diesel, principalmente no que concerne às emissões, consumo e o número de cetano. Das 22 características previstas na Resolução ANP Nº 2 de 12/0/2011, foram avaliadas 11:

- a) massa específica: razão entre a massa, em kg, e o volume, em m³, segundo a norma ASTM D 4050;
- b) destilação: mede a temperatura na qual os percentuais de 10, 50, 85, 90 e 95% da massa do combustível evaporam, segundo a norma ASTM D 86;
- c) corrosividade ao cobre: compostos de enxofre remanescentes do refino podem ter uma ação de corrosão. Teste de corrosão com fita de cobre projetado para avaliar o grau de corrosividade foi realizado segundo a norma ASTM D 130;
- d) ponto de fulgor: é a menor temperatura na qual um combustível produz vapor suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor, segundo a norma ASTM D 56;
- e) aspecto: limpidez e ausência de impurezas, segundo a norma ASTM D 4176;
- f) cor: a coloração do combustível conferida com método visual e segundo a norma ASTM D 1500;
- g) enxofre total: quantidade de enxofre remanescente medida em mg/kg, segundo a norma ASTM D5453;
- h) água e sedimentos: quantidade de água e sedimentos presentes no combustível medido em percentual de volume (v/v), segundo a norma ASTM D 2709;
- i) viscosidade cinemática: indicação da capacidade lubrificante do combustível medida em mm²/s, segundo a norma ASTM 445;

- j) teor de água Karl Fischer: este método de ensaio detecta a presença de água na faixa de 10 a 25.000 mg/kg em produtos do petróleo e hidrocarbonetos, segundo a norma ASTM D 6304;
- k) índice de acidez: determinação de ácidos em água, números de ácido no intervalo de 0,1 mg/g KOH a 150 mg/g KOH, segundo a norma ASTM D 664.

4.2.2. Medição do número de cetano no motor CFR Cetano

A *American Society for Testing and Materials* – ASTM – estabeleceu o método, as condições de operação e os equipamentos necessários para a realização dos testes de medição do número de cetano através da norma ASTM D 613. No contexto deste método de teste, o desempenho da ignição é entendido como o atraso da ignição do combustível, determinado em um motor de teste padrão, sob condições controladas da vazão de combustível, do avanço da injeção e da razão de compressão. O número de cetano de um combustível para motores diesel é determinado por comparação das suas características de combustão com aquelas de misturas de combustíveis de referência, com número de cetano conhecido, sob condições de operação padrão. Esta comparação se faz variando a razão de compressão até se atingir 13 graus para o avanço da injeção, fazendo com que a combustão tenha seu início no ponto morto superior (PMS). Para combustível com número de cetano menor, para atingir este avanço, a razão de compressão é maior.

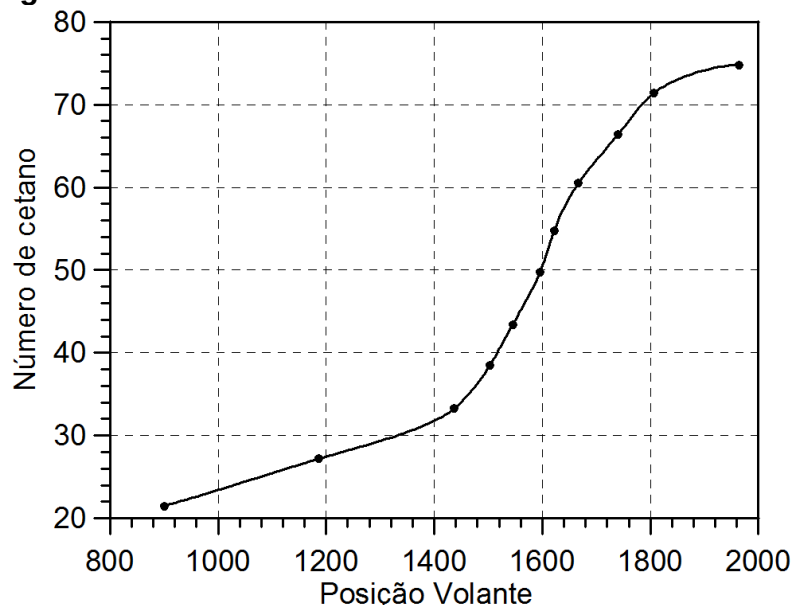
Determinado por análise cromatográfica, o n-hexadecano, com pureza mínima de 99,0%, é considerado o composto com número de cetano 100, e o heptametilnonano é considerado o composto com número de cetano 15. Por ser um material de boa estabilidade de armazenamento e disponibilidade, a partir de 1962 o heptametilnonano (2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano), com grau de pureza mínimo de 98%, tem sido usado como o composto orgânico de baixo número de cetano. A partir de testes realizados pela *ASTM Diesel National Exchange Group*, foi determinado um número de cetano igual a 15 para este composto. Dois hidrocarbonetos selecionados, identificados e correlacionados, chamados *T-fuel* para alto número de cetano e *U-fuel* para baixo número de cetano, foram classificados para serem usados como combustíveis primários para determinar um valor de referência aceito para o número de cetano para cada um individualmente e para a sua mistura. O *T-fuel* tem,

tipicamente, número de cetano de referência aceito (CN_{ARV}) na faixa de 73 a 75. Para o *U-fuel* este valor está entre 20 e 22. O método de medição do número de cetano consiste em comparar a leitura da escala graduada do volante que controla a razão de compressão nas condições padrão e, em seguida, fazer a média ponderada para determinar o número de cetano do combustível em teste. As condições dos testes estabelecidas pela norma ASTM D613 são:

- a) velocidade do motor: 900 ± 9 rpm;
- b) a rotação com combustão e sem combustão não podem diferir de 3 rpm;
- c) avanço da injeção: 13 graus antes do PMS;
- d) temperatura do ar de admissão: $66 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.
- e) razão de combustível: $13,0 \pm 0,2$ ml/min;
- f) temperatura da água de arrefecimento do injetor: $38 \pm 3^{\circ}\text{C}$;
- g) temperatura da água de arrefecimento do motor: $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- h) temperatura do óleo lubrificante: $57 \pm 8^{\circ}\text{C}$;
- i) pressão do óleo lubrificante: 1,72 a 2,7 bar;
- j) pressão da abertura do injetor: 10 ± 50 bar.

Para reduzir o custo dos testes, o Núcleo de Ensaio de Combustíveis Automotivos do Laboratório de Máquinas Térmicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LMT-UFRJ) desenvolveu uma curva do comportamento do motor que relaciona a leitura no volante, que controla a razão de compressão nas condições padrões, com o número de cetano do combustível (Fig.37). Esta curva foi determinada usando 11 misturas preparadas com diferentes proporções dos combustíveis padrões *T-fuel*, com número de cetano igual a 74,8, e *U-fuel*, com número de cetano igual a 18,7.

O Anexo A mostra uma tabela que relaciona a posição do volante e o número de cetano destas misturas com interpolação de valores, permitindo determinar o número de cetano entre 21,5 e 74,8. O Anexo B mostra o erro percentual entre os valores do número de cetano medido e aquele obtido por interpolação. No Apêndice D se encontra uma tabela com os valores obtidos nos testes e que são utilizados para definir o número de cetano, seja com leitura direta ou com interpolação. O erro percentual entre o valor obtido com esta curva é menor que 1,8%.

Figura 37 - Curva do motor CFR-Cetano do LMT-UFRJ

Fonte: Adaptada de OLIVARES, 2012

4.2.3. Determinação do atraso da ignição no grupo gerador

Para determinação do atraso de ignição no motor diesel do grupo motor gerador, um algoritmo apropriado foi desenvolvido em *LabVIEW*. A taxa de aquisição dos dados é de 100kHz, equivalente a uma resolução de 0,108 graus do eixo de manivelas uma vez que a rotação do motor durante os testes é de 1800rpm, com oscilação admitida de ± 5 rpm. Os dados do transdutor de pressão de cada um dos ensaios, armazenados em planilhas Excel, foram utilizados para calcular a média das pressões de 30(trinta) ciclos de combustão do primeiro cilindro. Visto que a taxa de liberação de energia na forma de calor é diretamente proporcional à taxa de variação da pressão na câmara de combustão (Assanis et al. apud Alkhulaifi e Hamdalla, 2011), o início da combustão é equivalente ao valor máximo da derivada segunda da curva de pressão em relação ao ângulo de manivelas. O ângulo de injeção do óleo diesel no motor de teste é de 23° APMS. O atraso de ignição é a diferença entre esse ângulo e aquele determinado como início da combustão (Heywood, 1988).

Para obter a pressão na câmara de combustão, o motor foi alimentado com misturas de B7E0, B7E5, B7E10, B7E15, B20E0, B20E5, B20E10, B20E15 e B20E20. A carga aplicada ao motor foi de 27,5kW, valor próximo do consumo específico do motor. A pressão absoluta do cilindro foi determinada usando a técnica de um ponto fixo de referência. Essa técnica consiste em deslocar a curva obtida somando um valor de pressão conhecido em um determinado ângulo do eixo de manivelas, técnica

adequada para motores naturalmente aspirados, sem estrangulamento no duto de admissão. Um transdutor de pressão absoluta no duto de admissão de ar do motor foi usado para obter a referência de pressão (Silva, 2006).

4.2.4. Medição do atraso de ignição no tubo de choque

O método de medição do atraso de ignição no tubo de choque consiste em medir o tempo transcorrido entre o início da subida da pressão na seção conduzida e o início da presença de chama, produzida pela ignição da mistura do ar contido no tubo, na pressão atmosférica, com o combustível injetado nesta seção. Os testes para medição do tempo de atraso da ignição foram realizados no tubo de choque descrito na Seção 4.1.2 com as misturas B7E0, B7E5, B7E10, B7E15, B7E20 e com T0U100, T5U95, T15U85, T25U75, T35U65, T65U35, T75U25, T95U5 e T100U0, misturas de *T-Fuel* e *U-Fuel*.

O nitrogênio foi o gás inerte utilizado para romper o diafragma. O injetor de combustível foi controlado para manter a mistura ar e combustível próximo da estequiometria. A seção conduzida teve a temperatura mantida entre 105°C e 115°C. Um sensor de pressão capacitivo e um sensor de luminosidade – foto diodo – montados na seção de baixa pressão foram utilizados para medir a pressão e detectar a presença de chama na seção condutora do tubo de choque.

O sistema de aquisição de dados e controle, utilizando a plataforma *LabView*, descrito na Seção 4.1.2, foi utilizado para medir as pressões na seção condutora e na seção conduzida; a luz emitida pela combustão; controlar a massa de combustível injetada; controlar a temperatura da seção conduzida.

4.2.4.1. Preparação para os testes

O tubo de choque é composto do tubo em aço inoxidável com 6 (seis) metros de comprimento dividido em 6 (seis) seções de 1 metro cada, unidas por flanges e 8 (oito) parafusos e 8 (oito) porcas, em cada flange. Numa extremidade do tubo é conectado, através de uma válvula manual, um cilindro contendo nitrogênio. Um regulador de pressão controla a vazão do gás do cilindro para o tubo. Na outra extremidade está instalado um eletro injetor de combustível, cuja abertura é controlada por um programa elaborado na plataforma *LabView*, alimentado por uma bomba de alta pressão controlada comandada por um motor elétrico trifásico

alimentado com 220 volts. A rotação do motor é controlada por um conversor (ou inversor) de frequência, instalado num módulo de potência, que tem como finalidade controlar a pressão de injeção.

O teste se iniciava com a abertura do tubo de choque para inspeção limpeza e para posicionar o conjunto constituído pela lâmina de cobre, a lâmina de aço inoxidável com furo central com diâmetro e borda adequados para a pressão de teste e a lâmina de cobre com furo com diâmetro maior que o da lâmina de aço que serve como gaxeta (Figs. 30 e 31). Após posicionar as lâminas o tubo deve ser alinhado, fechado com 8 parafusos e porcas. Os parafusos e porcas devem ser apertados com torque de 100Nm, escalonado em 25Nm sendo que o aperto se deve fazer em parafusos diametralmente opostos para garantir o alinhamento das duas seções do tubo.

Em seguida o reservatório de combustível era abastecido e, após ligar o computador, certificava-se que a placa de aquisição estava alimentada e todos os sensores estavam conectados. No painel de controle, construído no programa *LabView*, eram inseridos o valor da temperatura da seção conduzida, o número de pulso do injetor para definir a massa de combustível a ser injetada, a pressão na seção condutora na qual o combustível será injetado e iniciado o teste. No módulo de potência, era ajustada a pressão de injeção de combustível e verificado o adequado funcionamento da bomba.

Quando a temperatura da seção conduzida era estabilizada no valor inserido no programa, a válvula manual, na saída do cilindro, era aberta para injetar nitrogênio na seção condutora. A velocidade de transferência do gás do cilindro para o tubo depende da pressão do nitrogênio e do regulador de pressão na saída do cilindro. Ao atingir a pressão de injeção estabelecida o injetor era alimentado automaticamente por uma tensão pulsante e injetava a quantidade de combustível estabelecida pelo número de pulsos. O motor de acionamento da bomba era imediatamente desligado e, quando a pressão na seção condutora atingia a pressão em torno de 4,4MPa, o diafragma era rompido e uma explosão era ouvida. A válvula na saída do cilindro de nitrogênio era imediatamente fechada e o teste estava concluído. Os dados eram copiados para um arquivo previamente estabelecido e identificado com a data e o número do teste realizado. Por motivo de segurança, as janelas do laboratório eram abertas e, em seguida, a válvula na seção conduzida para liberar os gases de dentro do tubo de choque.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos testes do número de cetano medido no motor CFR Cetano na UFRJ, do atraso de ignição medido no motor do grupo gerador do Laboratório de Motores da PUC Minas e do atraso de ignição medido no tubo de choque. Em seguida é estabelecida a correlação do atraso de ignição medida no tubo de choque das misturas com combustível padrão e com as misturas DBE. A tabela contendo os valores de número de cetano obtida por interpolação dos valores correlacionados do número de cetano das misturas com combustível padrão e com as misturas DBE é apresentada.

5.1. Caracterização das misturas

Na Tab.9 são apresentadas as características importantes para o processo de combustão das misturas para os testes de número de cetano e atraso de ignição. Os testes de caracterização foram realizados no LEC. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis estabelece em sua Resolução ANP Nº 50 de 23 de dezembro de 2013 – DOU 24/12/2013 as características para dois padrões de óleo diesel combustível, S10 e S50, considerando o teor de enxofre. As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas com óleo diesel S10.

Tabela 9 - Características físico-químicas das misturas DBE

MISTURA	MASSA ESPECÍFICA (kg/m ³)	PONTO DE FULGOR min. (°C)	VISCOSIDADE (mm ² /s)	TEOR DE ÁGUA (mg/kg) máx.
Limite	815,0 a 850,0	38	2,0 a 4,5	200
B5E0	840,8	44,6	2,902	52,05
B5E5	838,9	<32,2	2,5869	1237,80
B5E10	834,7	<32,2	2,4946	1896,05
B5E15	835,3	<32,2	2,4380	1262,15
B5E20	835,4	<32,2	-	7958,17
B20E10	842,7	<32,2	2,3491	4394,45
B20E20	836,3	<32,2	1,9987	4762,30

Fonte: Própria do Autor

A massa específica das misturas se mostra dentro do valor estabelecido pela Resolução ANP Nº 50 de 23 de dezembro de 2013. Com exceção do B5E0, o ponto de fulgor das misturas se encontra com valor menor que o especificado nesta Resolução, consequência do menor ponto de fulgor do etanol, que é 13°C.

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável, isto é, quantidade vapor misturada com o ar atmosférico suficiente para iniciar uma combustão em contato com uma fonte de calor. Como consequência, maiores cuidados devem ser tomados no transporte, no armazenamento e no manuseio destas misturas.

A viscosidade medida para a mistura B20E20 foi de 1,9987 mm²/s, ligeiramente abaixo dos 2,0 mm²/s prescrito nessa Resolução. Para a mistura B5E20 não foi possível medir a viscosidade. As demais misturas se apresentaram com viscosidade dentro da especificação. A baixa viscosidade aliada ao baixo teor de enxofre reduz o poder de lubrificação do combustível. A viscosidade alta provoca falhas no bombeamento provocando perda de potência.

O teor de água encontrado para todas as misturas está acima dos valores prescritos na Resolução acima referenciada, exceto para o B5E0. A presença de água em excesso, além de comprometer a estabilidade das misturas, reduz a quantidade disponível de combustível na câmara de combustão, absorve parte da energia gerada, altera a formação das gotas de combustível no injetor – atomização - reduz a velocidade de propagação da chama.

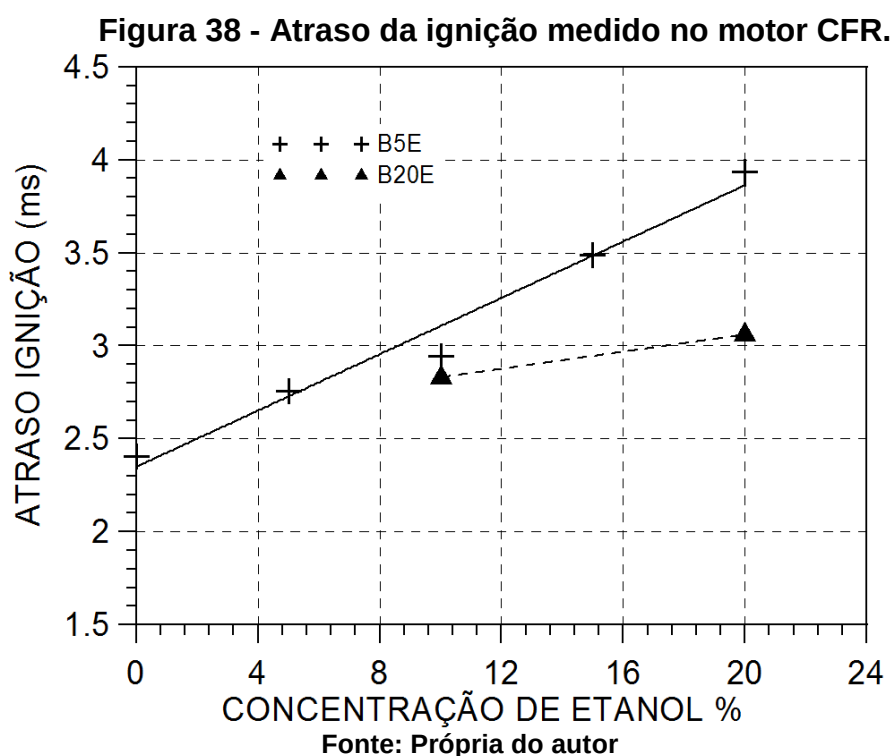
5.2. Número de cetano e atraso da ignição medido no motor CFR

Os resultados das medições do número de cetano e do atraso da ignição medidos com o motor CFR Cetano são apresentados nas Figs. 38 e 39 e na Tab. 13 do Apêndice D. O aumento do percentual de biodiesel incrementa o número de cetano, enquanto o aumento do percentual de etanol o reduz. Durante os testes, o motor CFR Cetano foi mantido a 900rpm. Os valores do número de cetano das misturas foram obtidos diretamente da Tab. 10 do Anexo A ou foram interpolações entre os valores nela contidos. Todos os combustíveis em teste apresentaram número de cetano menor que 48, valor estabelecido pela Resolução ANP Nº 50 de 23 de dezembro de 2013.

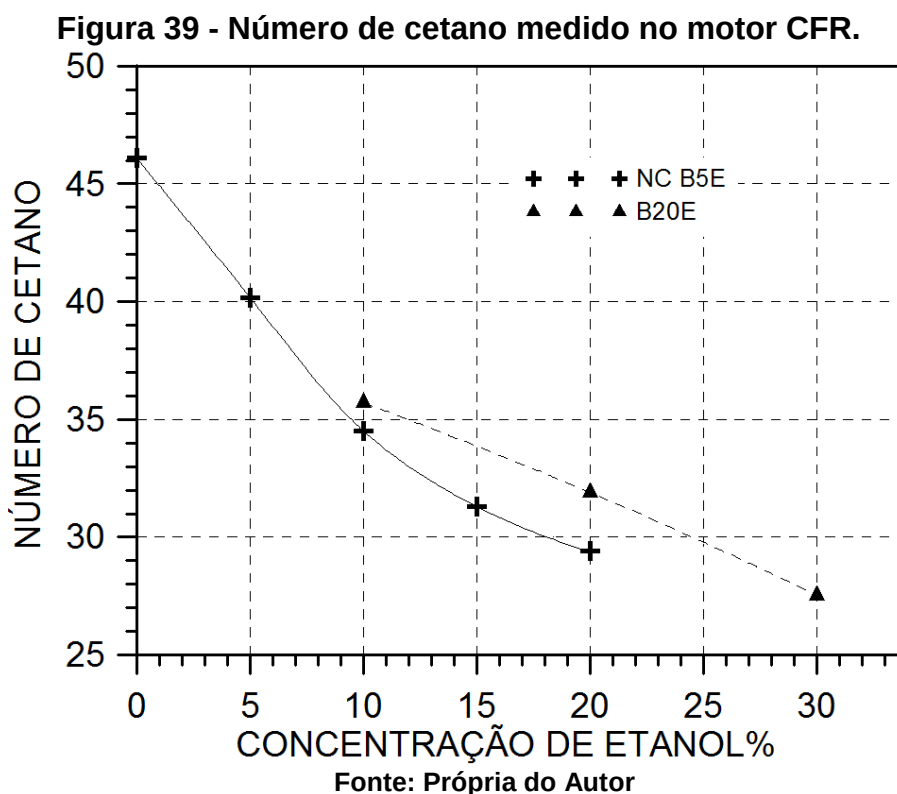
O número de cetano está diretamente ligado com o atraso de ignição, como consequência, motores alimentados com combustível com menor número de cetano, ignição podem apresentar dificuldade na partida; aumento no nível de ruído devido ao aumento do ruído da combustão.

Kwanchareon et al. (2007) apresentam resultados de índice de cetano, parâmetro para estimar o número de cetano, de 47,31 para B5E5, 46,67 para B5E10 e 46,25 para B5E15, calculados segundo ASTM D976, que utiliza o método descrito pela ASTM D 4737. Os valores encontrados pelos autores para o índice de cetano são superiores àqueles encontrados no presente trabalho para o número de cetano das mesmas misturas. A norma utilizada pelos autores é indicada para combustíveis derivados de petróleo obtidos pelos métodos de fluxo direto e craqueamento catalítico, Owen et al (1995) e Souza (2008) afirmam que os coeficientes constantes da equação prescrita na ASTM D4737 foram determinados para combustíveis obtidos do refino de petróleo. Provavelmente esta norma não é adequada para combustíveis contendo aditivos oxigenados.

A Fig. 38 mostra os atrasos de ignição de misturas B5E0, B5E5, B5E10, B5E15 e B5E20 medido no motor CFR Cetano. O atraso de ignição aumenta com o percentual de etanol, tendendo para uma função linear. A mistura B20E20 tem atraso de ignição menor que B7E20 devido a maior quantidade de biodiesel na mistura.



Os números de cetano de misturas B5E0, B5E5, B5E10, B5E15 E B5E20 medido no motor CFR Cetano são mostrados na Fig. 39. O número de cetano reduz com o aumento do etanol e aumenta com o percentual de biodiesel. A redução do número de cetano e aumento do atraso de ignição foram observados também por Lu et al. (2005) e Wu et al. (2011).



Os atrasos da ignição destas misturas e consequente redução do número de cetano estão em consonância com os mecanismos de decomposição do etanol apresentados por Marinov (1998) e Stranic (2014).

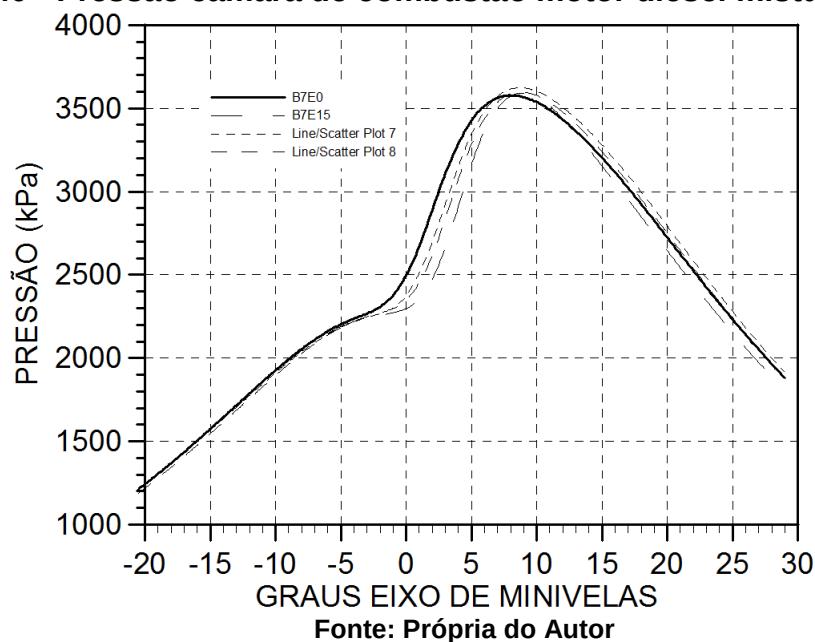
5.3. Atraso de ignição determinado nos testes no motor diesel gerador

O atraso de ignição medido em motores diesel é definido como o tempo transcorrido entre o momento do início da injeção de combustível e o início da combustão, podendo ser obtido a partir da curva da pressão no interior do cilindro em relação ao ângulo de manivela ou da mudança na curva do gradiente de liberação de calor causado pelo início da combustão. Assanis et al. (2003) determinaram o atraso da ignição a partir da derivada segunda da curva de pressão do cilindro; Kutrašnik et

al. (2006) utilizaram o máximo da derivada de terceira ordem; Alkhulaifi (2011) se valeu da mudança na curva do gradiente de liberação de calor causado pelo início da combustão.

A pressão na câmara de combustão de um motor diesel, parte integrante de um grupo gerador de energia elétrica, foi medida e utilizada para calcular o atraso de ignição. A carga líquida drenada do motor foi 27,5kW e o motor foi alimentado com as misturas B7E0, B7E5, B7E10, B7E15, B20E0, B20E5, B20E10, B20E15 e B20E20. As Figs. 40 e 41 mostram o resultado destas medições. Os resultados são compatíveis com aqueles apresentados por Luiet al. (2015) que, em experimentos com misturas de n-butanol, biodiesel e diesel, mostram que o atraso de ignição aumenta com o percentual de n-butanol na mistura. O pico, para as misturas B7E, ocorre 0,21ms (2,27 graus do eixo de manivelas) antes do pico de pressão das misturas B20E e a diferença de pressão para as misturas com etanol 0% é 17,14 kPa, 5% é 12,39 kPa, 10% é 28,15 kPa, 15% é 2,51 kPa.

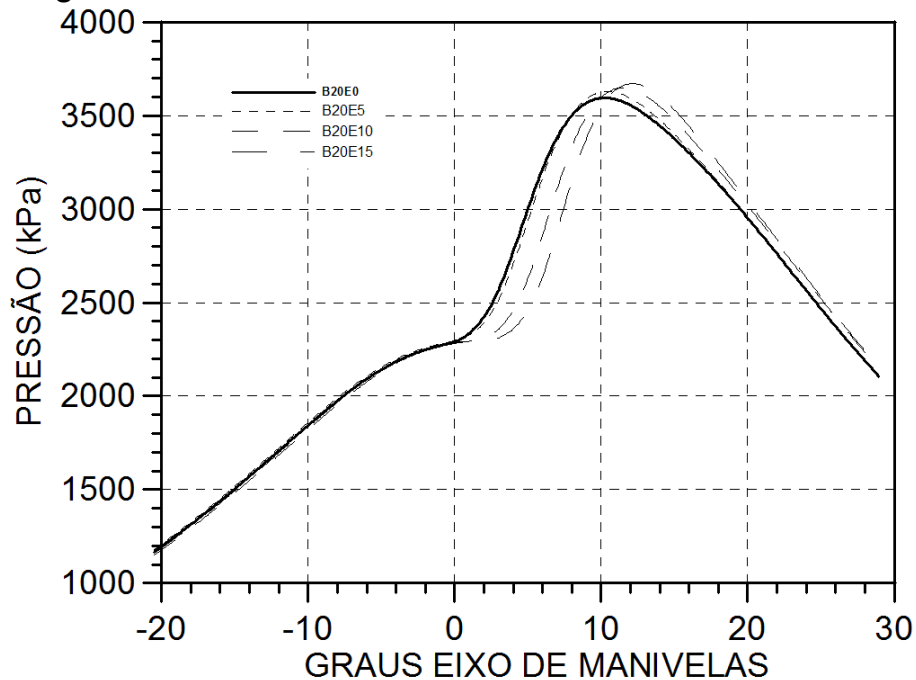
Figura 40 - Pressão câmara de combustão motor diesel misturas B7E



O método da derivada segunda de Assanis et al. (2003) se mostrou mais adequado para calcular o atraso de ignição medido no motor diesel do grupo gerador do Laboratório de Motores da PUC Minas. Os resultados mostrados na Fig.42 apontam para um aumento crescente do atraso de ignição com o aumento da concentração de etanol, tal como ocorreu nas medições no motor CFR Cetano. A Fig. 43 mostra o atraso de ignição medido nos motores CFR e diesel estacionário. As

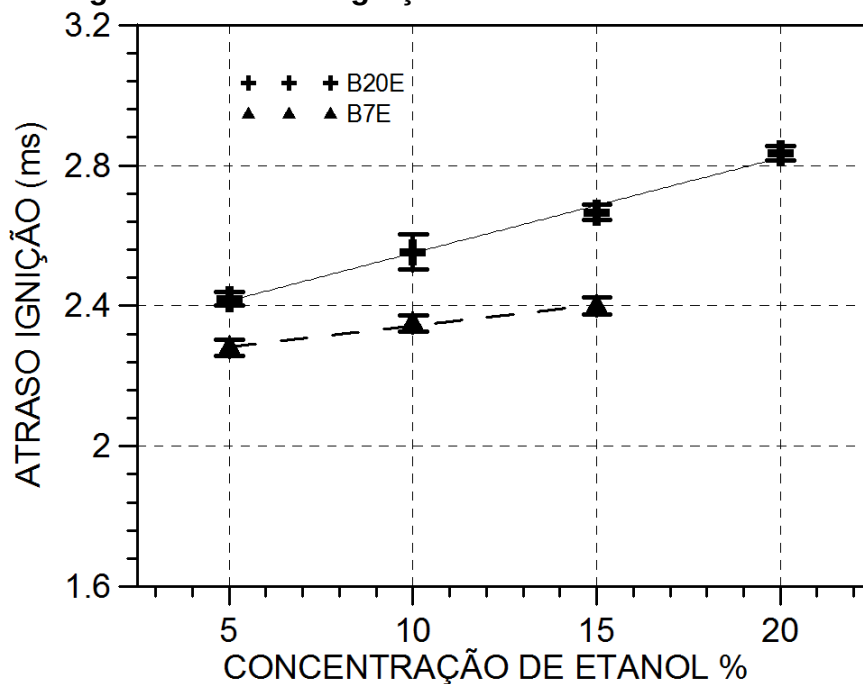
incertezas das medições no motor diesel, foram calculadas. O valor encontrado é de 0,02ms para todas as misturas B7E e, para as misturas B20E, o menor valor é 0,02 ms para B20E0 e o maior é 0,05 ms para B20E10.

Figura 41 - Pressão câmara de combustão misturas B20E



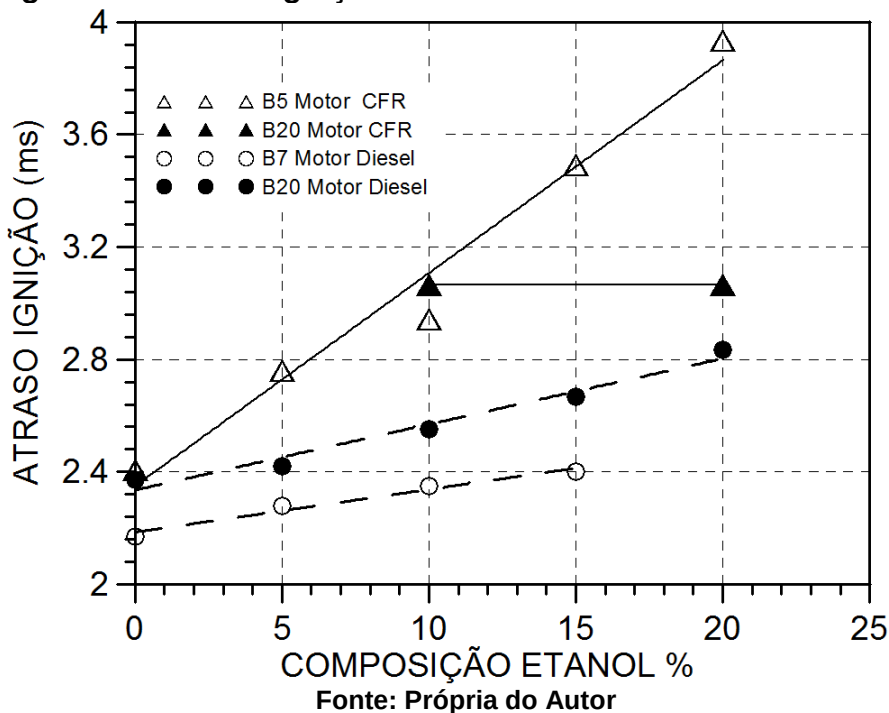
Fonte: Própria do Autor

Figura 42 - Atraso ignição medido no motor diesel



Fonte: Própria do Autor

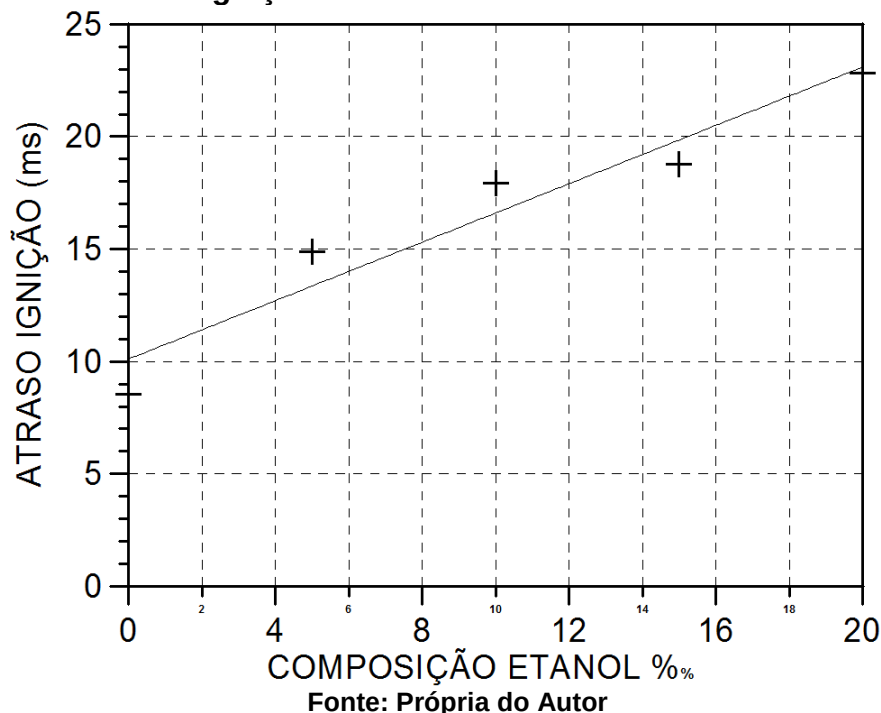
Figura 43 - Atraso Ignição motor diesel e motor CFR Cetano



5.4. Atraso de ignição medido em tubo de choque

Os atrasos de ignição das misturas combustíveis de óleo diesel, biodiesel e etanol B7E0, B7E5, B7E10, B7E15, B7E20, e das misturas de combustíveis padrão para determinação do número de cetano, *T-Fuel* e *U-Fuel*, com os percentuais T100, T95, T75, T65, T45, T35, T25, T15 e T0, foram medidos e os resultados são mostrados a seguir. Os atrasos de ignição das misturas DBE foram medidos com uma versão de *software* que utilizava duas placas de aquisição de dados, com duas taxas de aquisição diferentes. A primeira placa fazia a aquisição da pressão e temperatura da seção condutora com uma taxa de aquisição de 24.013 (vinte e quatro mil e treze) amostras por segundo e controlava o injetor de combustível. A segunda placa fazia a aquisição da luminosidade, da pressão no início e no fim da seção conduzida, além de controlar a temperatura desta seção. Sua taxa de aquisição era de 1.614 (mil seiscentos e quatorze) amostras por segundo. Com esta configuração foram realizados os testes com B7E0, B7E5, B7E10, B7E15, B7E20 e T25, T5 e T0. A bomba de combustível permanecia alimentada durante todo o teste, o que ocasionava um ruído nas medições de temperatura e pressão de, aproximadamente, 10% do valor das medidas.

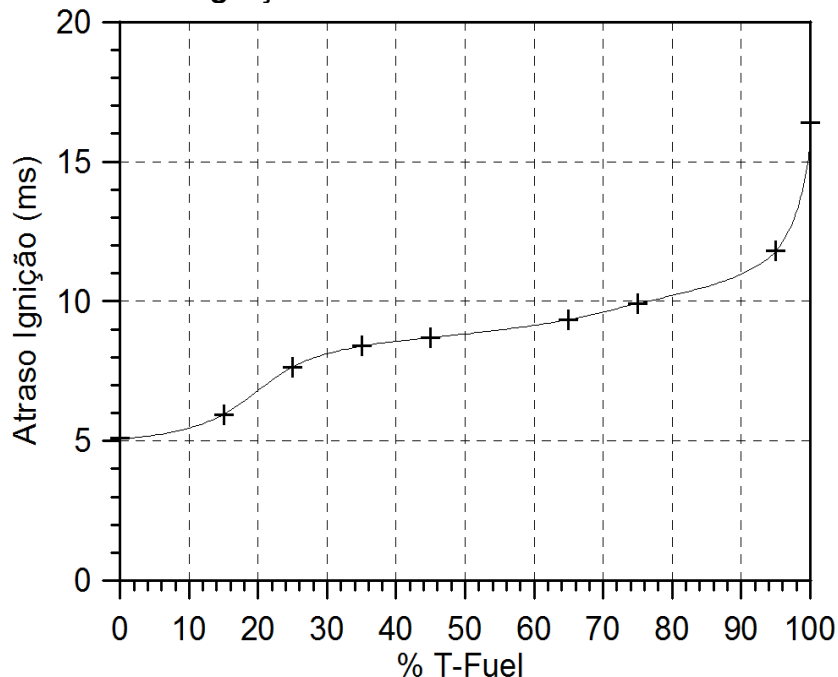
Figura 44– Atraso de ignição das misturas DBE medido no tubo de choque



O etanol aumenta o atraso de ignição, como se pode observar nos testes com o motor CFR Cetano e no motor diesel, numa relação com o percentual de etanol no combustível, aproximadamente, linear. No tubo de choque é esperado um comportamento semelhante. A discrepância, que se verifica nos valores mostrados na Fig. 44, pode ser creditada ao ruído presente nas medições, à pressão e, consequente temperatura, em que ocorreu a ignição (Thi et al., 2014).

Os testes com misturas com combustíveis padrão, *T-Fuel* e *U-Fuel*, T100, T95, T75, T65 e T35 foram realizados com uma versão de *software* utilizando uma única placa de aquisição de dados e a bomba de combustível era desligada após a injeção, reduzindo o ruído para valores inferiores a 1% das medidas. A taxa de aquisição era de 20.011 (vinte mil e onze) amostras por segundo. A combustão das misturas com baixo percentual de *T-Fuel*, portanto com menor número de cetano, tem ignição menos favorável com compressão. A Fig. 45 mostra o resultado de um teste para cada mistura e se aproxima dos valores esperados.

Figura 45 - Atraso de ignição T-Fuel e U-Fuel medido no tubo de choque

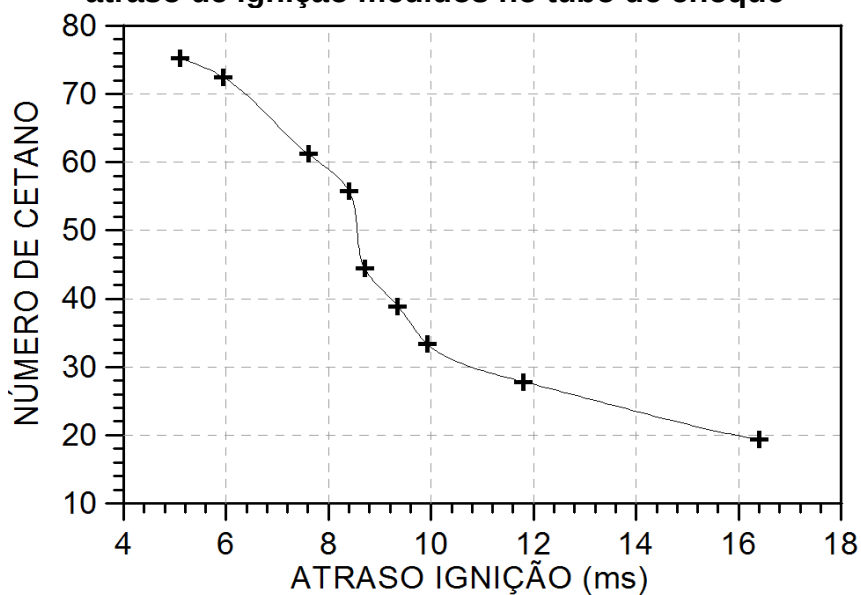


Fonte: Própria do Autor

5.5. Relação entre o número de cetano e o atraso da ignição das misturas

Os combustíveis padrão *T-Fuel* e *U-Fuel* e suas misturas, têm o número de cetano medido pelo seu fabricante, a *Chevron Phillips Chemical Company* (Anexo C). A Fig. 46 correlaciona o atraso de ignição de misturas dos combustíveis padrão T26 e U19 medidos no tubo de choque e o número de cetano destas misturas.

Figura 46 – Relação do número de cetano das misturas T-Fuel e U-Fuel e atraso de ignição medidos no tubo de choque



Fonte: Própria do Autor

5.5.1. Relação entre o número de cetano e o atraso da ignição das misturas

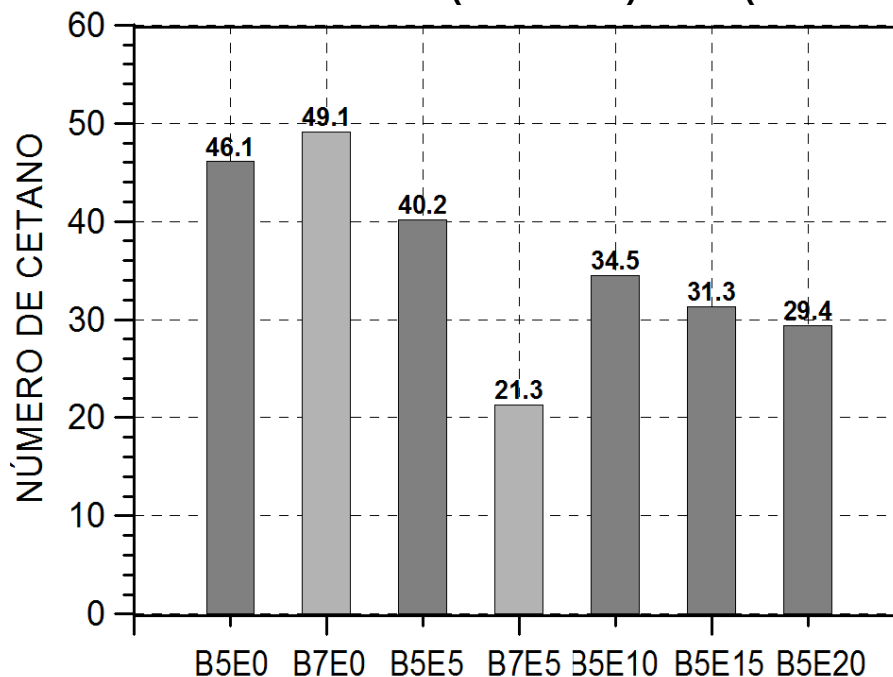
Os valores do atraso de ignição e os correspondentes números de cetano, mostrados na Fig. 45, foram usados para, através de interpolação polinomial, calcular o número de cetano das misturas DBE, cujos atrasos de ignição foram medidos no mesmo tubo de choque. Os valores foram agrupados em três intervalos sendo o primeiro de 0% até 35% de U- *Fuel*, intervalo compreendido entre 5,1 ms e 8,3 ms; o segundo de 35% até 75% de U- *Fuel*, intervalo compreendido entre 8,4 ms e 9,92 ms, e 75% até 100% de U- *Fuel*, intervalo compreendido entre 9,92 ms e 16,4 ms. Usando o *software* VCN e aplicando o método de Lagrange em cada intervalo, foi obtida a equação para cada um destes intervalos (Eqs. 42, 43 e 44). Os valores calculados por estas equações se encontram no Apêndice E.

$$NC = -45,5874025974025965 + 59,331438939212048X - 9,0945560042198697X^2 + 0,412710538760958926X^3 \quad \text{para } 5,1 \leq X < 8,4 \quad (43)$$

$$NC = 16548,64918242377 - 5317,27887919340X + 571,005692119061147X^2 - 20,4452276905843945X^3 \quad \text{para } 8,4 \leq X < 9,92 \quad (44)$$

$$NC = 83,7703886433457818 - 6,84219001610305959X + 0,177875995020614201X^2 \quad \text{para } 9,92 \leq X \leq 16,64 \quad (45)$$

Os atrasos de ignição de B7E0 e B7E5 encontram-se dentro do intervalo de tempo dos valores medidos para os padrões. Para B7E10, B7E15 e B7E20 os valores são maiores que aquele medido para U-*Fuel*, que é 16,4 ms. A extrapolação por diferenças finitas não foi possível porque o percentual das misturas não se fez com intervalos regulares. O número de cetano encontrado por interpolação usando a Eq. (43) para B7E0 é 49,1 e o valor prescrito na Resolução ANP N°2 de janeiro de 2011 é 48. Assim, o erro absoluto é 1,1 e o erro percentual é 2,29%. O número de cetano obtido por interpolação também usando a Eq. 43 para a mistura B7E5 é 20,3. Este valor está abaixo do esperado uma vez que, para a mistura B5E5, o valor medido no tubo de choque foi 40,2. A expectativa era que o este valor se situasse entre 39 e 42. A Fig. 47 mostra o número de cetano de misturas B5E medidas no motor CFR e B7E medidas no tubo de choque.

Figura 47 – Número de cetano B5E (motor CFR) e B7E (tubo de choque)

Fonte: Própria do Autor

5.6. Considerações finais

A pressão e a razão ar-combustível têm influência no atraso de ignição medido em tubo de choque (Tian et al., 2014). Isto requer, do operador, atenção na montagem e desmontagem do tubo para colocação do diafragma que separa a seção condutora da seção conduzida e na pressão de injeção de combustível para garantir a massa de combustível injetada. A pressão de ruptura do diafragma depende da borda do furo da lâmina de aço inox que, quando delgada, facilita sua ruptura em pressão mais baixa. Durante o teste, para pressões maiores que 3MPa, a lâmina de aço sofre deformação que deve ser corrigida após cada teste.

Os cuidados acima mencionados são suficientes para garantir a repetitividade dos testes; contudo, não foram executados testes suficientes para demonstrar a repetitividade de medida do atraso de ignição usando o tubo de choque. Quanto à correlação do atraso de ignição com as dimensões do tubo de choque, não foram encontradas evidências na literatura pesquisada. O atraso de ignição, para o mesmo combustível, tem valor diferente quando medido no motor CFR (câmara de combustão com volume variável), no motor diesel (câmara de combustão com volume constante) e no tubo de choque.

6 CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões extraídas dos resultados obtidos com os experimentos efetuados para caracterização e medição da estabilidade, número de cetano e atraso da ignição das misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol.

6.1 Caracterização das misturas

- A massa específica das misturas com B5E0, B5E5, B5E10, B5E15, B20E10 E B20E20 se encontra dentro dos valores prescritos.
- O ponto de fulgor das misturas B5E5, B5E10, B5E15, B20E10 E B20E20 é menor do que aquele determinado pela Resolução ANP Nº 50 de 23 de dezembro de 2013, indicando que a utilização destas misturas, como combustível para motores diesel, deve acarretar aumento de consumo quando comparado com o óleo diesel combustível padrão. Além disto, o menor ponto de fulgor facilita a autoignição, requerendo maior atenção no armazenamento e transporte do combustível.
- A viscosidade das misturas está em conformidade com a Resolução, exceto para as misturas B5E25 e B20E30, indicando que a utilização destas misturas sem um aditivo para ajustar a viscosidade pode comprometer a durabilidade do motor.
- As misturas apresentaram teor de água maior do que aquele previsto na especificação do óleo diesel combustível o que pode influenciar no atraso de ignição.

6.2 Número de cetano e atraso da ignição – motor CFR

- O número de cetano medido no motor CFR para a mistura B5E5, com valor de 40,2, não exige alterações significativas no funcionamento do motor diesel, mantida a sua configuração de projeto, no entanto pode causar redução na potência desenvolvida e instabilidade no funcionamento do motor.
- Para as misturas B5E10 e B20E10, com respectivos números de cetano 34,5 e 35,7, espera-se redução da potência máxima do motor. Os números de cetano

31,3 de B5E15, 29,5 para B5E20 e 32,9 para B20E20 indicam que haverá acentuada redução da potência máxima do motor se utilizados.

- O atraso de ignição aumentou com o aumento da concentração de etanol na mistura, sendo 2,41ms para B5E0, 2,76ms para B5E5, 2,94ms para B5E10, 3,49ms para B5E15, 3,94ms para B5E20, 2,80ms para B20E10, 3,06ms para B20E20.

6.3 Atraso da ignição – grupo gerador

- A utilização do método da derivada segunda proposto por Assanis et al. (2003) foi utilizada para determinar o atraso da ignição no motor diesel a partir da medição da pressão na câmara de combustão.
- Os resultados apontam para um aumento do atraso da ignição com o aumento da concentração de etanol no combustível no motor diesel estacionário, tal como havia sido observado nos testes com o motor CFR Cetano. No motor diesel o atraso de ignição de mistura com 5% de etanol foi de 2,28ms aumentado para 2,40ms para misturas com 15% de etanol. No motor CFR para as mesmas misturas os atrasos de ignição medidos foram 2,76ms e 3,49ms, respectivamente.
- As diferenças nos valores do atraso da ignição obtidas nos dois motores, em cada mistura, são devidas à tecnologia e às características construtivas dos motores, além da diferença no percentual de biodiesel.

6.4 Atraso ignição – tubo de choque

- O tubo de choque é um instrumento de pesquisa singelo. O manuseio, no entanto, requer atenção do operador para obter a repetição da pressão de ruptura e da massa de combustível injetado durante os testes. A ignição dos combustíveis no tubo de choque ocorre pelo aumento da pressão na seção conduzida, consequência do aumento da pressão causada pela onda de choque que se forma no momento da ruptura do diafragma. O pico máximo de pressão da onda que se propaga na seção conduzida depende da pressão de ruptura do diafragma. Esta por sua vez, depende do material e da espessura do diafragma e, também, do diâmetro do furo da placa de suporte e da aresta deste furo na face encostada no diafragma. A repetitividade dos testes, portanto, depende de

atenção e de medidas de correção para garantir que estas características se mantenham constantes.

- Os resultados dos testes das misturas com etanol não apresentaram o comportamento esperado. Enquanto a relação entre o atraso de ignição e a concentração de etanol nos testes no motor CFR Cetano tende para uma forma linear, no tubo de choque as misturas B7E5 e B7E10 apresentaram um atraso de ignição maior que o esperado.
- O tempo transcorrido entre a injeção de combustível e a ruptura do diafragma tem influência no atraso de ignição. A temperatura da seção condutora foi mantida em 110°C que provoca uma corrente de convecção dentro desta seção. Considerando menor volatilidade do etanol comparado com o diesel, o etanol vaporiza separando-se da mistura e, seguido a corrente de convecção, avança na direção da seção conduzida. A combustão não ocorre de forma homogênea e o atraso de ignição tem comportamento diferente daquele que ocorre em câmara de combustão constante.

6.5 Determinação do número de cetano de misturas DBE no tubo de choque

- Com os resultados obtidos se pode afirmar que o tubo de choque se mostra uma alternativa viável para combustíveis compostos por hidrocarbonetos puros como os derivados de petróleo.
- Com os resultados obtidos se pode afirmar que o tubo de choque se mostra uma alternativa possível para medição do número de cetano de combustíveis DBE com percentual de etanol máximo de 5%.

6.6 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, se pode sugerir:

- Aprimoramento do método de medição do atraso de ignição no tubo de choque, para garantir a repetitividade dos testes e possibilitar a determinação do número de cetano para misturas com mais de 5% de etanol.
- Estudo do comportamento da chama de misturas DBE para descrever o mecanismo da cinética química destes combustíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT e INMETRO. **Guia para expressão da incerteza de Medição**. 3ª ed. Rio de Janeiro, 2003, 131 p.

ANDERSON, John D. Jr. **Modern Compressible Flow With Historical Perspective** (3rd Edition). New York: McGraw-Hill, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 143. Fatores de Conversão. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_fatoresdeconversao_indice.pdf Acesso em 07/01/2016

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, **Gás Natural e Biocombustíveis**, Resolução ANP Nº 2, de 12.01.2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, **Gás Natural e Biocombustíveis**, Resolução ANP Nº 7, de 9.2.2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, **Gás Natural e Biocombustíveis**, Resolução ANP Nº 14 de 11.05.2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, **Gás Natural e Biocombustíveis**, Resolução ANP Nº 65 de 9.12.2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, **Especificação do óleo diesel combustível e o Regulamento Técnico ANP**, Resolução ANP Nº 50, DE 23.12.2013 4.12.2013

AINCHINGER, Ernesto Christiano; Mange, Gitla de Carvalho. **Química Básica 2**. Ed. E.P.U Editora Pedagógica e Universitária, São Paulo Brasil, 1980

ALKHULAIFI, K; HAMDALLA, M. **Ignition Delay Correlation for a Direct Injection Diesel Engine Fuelled with Automotive Diesel and Water Diesel Emulsion**. World Academy of Science, Engineering and Technology. v. 5, 2011

ASSANIS, D.N.; Filipi, Z.S.; Fiveland, S.B.; Syrimis, M.. **A Predictive Ignition Delay Correlation Under Steady-State and Transient Operation of a Direct Injection Diesel Engine**. ASME – American Society of Mechanical Engineers, v. 125(2) p.p 450-457, abr. 2003. Disponível em: <http://gasturbinespower.asmedigitalcollection.asme.org/> Acesso em: 01/13/2015

ASTM. D86. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure**, 2015.

ASTM. D613. **Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil**, 2015.

ASTM. D7170-14. **Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method**, 2014

ASTM. D4737. **Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation**, 2010.

ASTM. D6890 14a. **Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume**, 2014.

BAMGBOYE, A.I.; Hansen, A.C. **Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition**. International Agrophysics, v. 22, p.21-29, 2008.

CAMPOS, Antônio C.; Leontsinis, Epaminondas. **Petróleo & Derivados: obtenção, especificações, requisitos e desempenho**. Ed. Técnica, 254 p, 1990.

CANCINO, Leonel R. **Experimentos em Tubo de Choque de Alta Pressão. Universidade Federal de Santa Catarina**. Disponível em: <<http://leonelcancino.paginas.ufsc.br/metodos-experimentais/hpst/>> Acesso em 10 out. 2015.

CHEN, Hu; Shi-jin Shuai; Wang, Jian-Xin. **Study on combustion characteristics and PM emission of diesel engines using ester-ethanol-diesel blended fuels**. Combustion Institute, v. 31, p. 2981–2989, 2007

CHEN, Hu; Wang, Jianxin; Shuai, Shijin; Chen, Wenmiao. **Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine**. Fuel, v. 87, p. 3462–3468, 2008.

FORTES, Isabel Cristina Pereira **Biodiesel: Processos de Obtenção, Caracterização e Previsões De Algumas Propriedades Físicas**. IV Escola de Combustão, Universidade Federal do Pará, 2013.

DAI, Qian; YAO, Chun D.. **Experimental and Computational Studies on Ignition Characteristics of Diesel in a Premixed Ethanol–Air Mixture Atmosphere**. Energy Fuels, v. 26, p. 7140–7146. 2012

DORKO, Ernest A.; BASS, Davy M. and CROSSLEY, Robert W. **Shock Tube Investigation of Ignition in Methane-Oxygen-Nitrogen Dioxide-Argon Mixtures**. Combustion and Flame, v. 24, p. 173-180, 1975.

EPE. **Balanco energético Nacional 2015**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/>> Acesso em 07 jan. 2015.

GE POWER & WATHER, 2016. **Fuel Ignition Testing**. <https://powergen.gepower.com/content/dam/gepower-gdp/global/en_US/distributed-power-downloads/documents/4084_0713.pdf> Acesso em: 13 de fev. 2016.

GERPEN, Jon Van. **Cetane Number testing of biodiesel**. Disponível em: <www.biodiesel.org/reports/19960901_gen-187.pdf> Acesso: 04 dez. 2014.

GOWDAGIRI, Sandeep; Wang, Weijing; Oehlschlaeger, Matthew A.. **A shock tube ignition delay study of conventional diesel fuel and hydroprocessed renewable diesel fuel from algal oil.** Fuel, v. 128 p. 21–29, 2014.

GHOSH, Prasenjeet e Jaffe, Stephen B. **Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 45, p. 346–351, 2006.

GUIBERT, Jean-Claude; **Fuels and Engines.** Paris: Editions Tecnip, 1999.

GULDER, Omer L. **Laminar Burning Velocities of Methanol, Ethanol and Isooctane-Air Mixtures.** Nineteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, p. 275–281, 1982.

HANSEN, Alan C., Zhang, Qin e Lyne, Peter W.L. **Ethanol–diesel fuel blends—a review.** Bioresource Technology, v. 96, p. 277–285, 2005

HERZLER, J.; Jerig, L.; Roth P.. **Shock tube study of the ignition of lean n-heptane/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures.** Proceedings of the Combustion Institute, v. 30, p. 47–1153, 2005.

HAYLETT, Daniel R., Davidson, David F. e Hanson, Ronald K. **Ignition delay times of low-vapor-pressure fuels measured using an aerosol shock tube.** Combustion and Flame, v. 159, p. 552–561, 2012.

HANSON, R.K.; Davidson, D.F. **Recent advances in laser absorption and shock tube methods for studies of combustion chemistry.** Progress in Energy and Combustion Science. Progress in Energy and Combustion Science, v. 44, p. 103–114, 2014.

HEYWOOD; John B., **Internal Combustion Engine Fundamentals.** New York: McGraw-Hill, 1988.

JIMENEZ, Eloisa Torres; JERMAN, Marta Svoljšak; GREGORC, Andreja; LISEC, Irenca; DORADO, M. Pilar. **Physical and chemical properties of ethanol-diesel fuel blends.** Fuel, v. 90, p. 795–802, 2011.

KLINE, S. J.; McClintock, F. A. **Describing Uncertainties in Single-Sample Experiments.** Mech. Eng., p.3, 1953.

OWEN, Keith; Coley, Trevor; Weaver, Christopher S.. **Automotive Fuels Reference Book.** Society of Automotive Engineers, 1995.

HOLLEY, A.T.; Dong, Y.; Andac, M.G.; Egolfopoulos F.N. **Extinction of premixed flames of practical liquid fuels: Experiments and simulations.** Elsevier Inc. Combustion and Flame, v. 144, p. 448–460, 2006.

KISTLER INSTRUMENTE AG. **Sensores.** Disponível em: < www.kistler.com > Acesso em jan. 2016.

KWANCHAREON, Prommes; Luengnaruemitchai, Apanee;Jai-In, Samai. **Solubility of a diesel–biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine.** Fuel, v. 86, p. 1053–106, 2007.

LEI, Jilin; Shen, Lizhong; Bi, Yuhua; Chen, Hong. **A novel emulsifier for ethanol–diesel blends and its effect on performance and emissions of diesel engine.** Fuel 93, p. 305-311, 2012.

LADOMMATOS, Nicos e Goacher, John. **Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties.** Fuel, v. 74, n. 7, p. 1083-1093, 1995.

LIU, Jie; Li, Guangle; e Liu, Shenghua. **Influence of Ethanol and Cetane Number (CN) Improver on the Ignition Delay of a Direct-Injection Diesel Engine.** Energy Fuels, v. 25, p. 103–107, 2011.

LIU, Shenghua; Zhu, Zan; Zhang, Zhijin; Gao, Guangxin e Wei Yanju. **Effect of a Cetane Number (CN) Improver on Combustion and Emission Characteristics of a Compression-Ignition (CI) Engine Fueled with an Ethanol-Diesel Blend.** Energy Fuels, v. 24, p. 2449–2454, 2010.

LIU, Yu; Li, Jun; Jin, Chao. **Fuel spray and combustion characteristics of butanol blends in a constant volume combustion chamber.** Energy Conversion and Management, v. 105, p. 1059-1069, 2015.

LUJAJI, F.; BERECZKY A.; JANOSI L.; NOVAK, Cs.; MBARAWA, M. **Cetane number and thermal properties of vegetable oil, biodiesel, 1-butanol and diesel blends.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 102, p.1175-1181, 2010.

LU, Xing-cai; Yang, Jan-guang; Zhang, Wu-gao; Zhen Huang. **Improving the Combustion and Emissions of Direct Injection Compression Ignition Engines Using Oxygenated Fuel Additives Combined with a Cetane Number Improver.** Energy & Fuels, v. 19, p. 1879-1888, 2005.

MARINOV, N. M., **A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation.** International Journal of Chemical Kinetics, v. 31, n. 3, p. 183 – 220, 1998.

MCMILLAN, R.J. **Shock tube investigation of pressure and ion sensors used in pulse detonation engine research.** Thesis of Degree of Master of Science in Aeronautical Engineering, Ensign, USNR, 2004.

METCALFE, Wayne K.; CurranH.J.; Simmie, John M.; Pitz; William J.; Westbrook, C.K. **The Development of a Detailed Chemical Kinetic Mechanism for Diisobutylene and Comparison to Shock Tube Ignition Times.** Proceeding of the Combustion Institute, v. 31, n. 1, p. 377-384, 2007.

MOON, Seoksu; Tsujimura, Taku; Oguma, Mitsuharu; Chen, Zhili; Huang, Zhenhai; Saitou, Takatoshi. **Mixture condition, combustion and sooting characteristics of ethanol–diesel blends in diffusion flames under various injection and ambient conditions.** Fuel, v. 113, p. 128–139, 2013.

O'CONNOR, C. T.; Forrester, R. D.; Scurrrell, M. S.. **Cetane number determination of synthetic diesel fuels**. FUEL, v. 71 nov. 1992.

OEHLSCHLAEGER, Matthew A.; Steinberg, Justin; Westbrook, Charles K.; Pitz, William J. **The autoignition of iso-cetane at high to moderate temperatures and elevated pressures: Shock tube experiments and kinetic modeling**. Combustion and Flame, v. 156, p. 2165–2172, 2009

OLIVARES, Vinicius Mange. **Estudo Experimental do Uso de Misturas de Biocombustíveis em Um Motor CFR/ASTM**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

OLIVEIRA, Alex de. **Desempenho e emissões de um motor diesel utilizando diferentes técnicas de injeção de etanol**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, 2015.

PARAG, Shintre; Raghavan, Vasudevan. **Experimental investigation of burning rates of pure ethanol and ethanol blended fuels**. Combustion and Flame, v. 156, p. 997–1005, 2009.

PARK, Su; Han ; YOUN, In Mo ; LEE, Chang Sik. **Influence of ethanol blends on the combustion performance and exhaust emission characteristics of a four-cylinder diesel engine at various engine loads and injection timings**. Fuel, v. 90, p.748-755, 2011.

ROFA PRAHA. **CFR C-5**. Disponível em: <http://www.rofapraha.cz/files/files/Spalovaci%20charakteristika/Cetanovecisl0/CFR%20F5/CFR%20F5.pdf>> Acesso em: 13 jan. 2016.

SANTANA, Claudio Márcio. **Caracterização e Testes de Tubo de Choque para Análise de Combustão com Injeção de Combustível**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

SALEH, H.E., Selim Mohamed Y.E. **Shock tube investigation of propane–air mixtures with a pilot diesel fuel or cotton methyl ester**. Fuel, v. 89, p. 494–500. 2010.

SALEH, H.E. **The preparation and shock tube investigation of comparative ignition delays using blends of diesel fuel with bio-diesel of cottonseed oil**. Fuel, v. 90, p. 421–42, 2011.

SETIAPRAJA, Hari, OZAWA, Takuma; HARA, Kosuke; YAMAZAKI, Kenji; OGAWA; Hideyuki. **Improvement in Diesel Combustion with Emulsified Blends of Aqueous Ethanol and Diesel Fuel**. The Japan Society of Mechanical Engineers. Series B. v. 78, p. 142-149, 2012.

SILVA, Nerivaldo Rodrigues da. **Metodologia para determinação da potência indicada em motores de combustão interna**. Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos da Universidade Estadual de Campinas, 2006.

SOUZA, Tatiana Bittencourt de. **Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná**. Dissertação apresentada à Universidade Federal do Paraná, 2008.

SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS. **SDBS Compounds and Spectral Search**. Disponível em: < <http://sdb.db.aist.go.jp> > Acesso em: 13 jan. 2016.

STRANIC, Ivo; Pang, Genny A.; **Hanson, Ronald K.; Golden, David M.; Bowman, Craig T.. Shock Tube Measurements of the Rate Constant for the Reaction Ethanol + OH**. The Journal of Physical Chemistry, v. 118, p. 822–828, 2014.

SZKLO, A.; Uller, V.C. **Fundamentos do Refino de Petróleo**. Editora Interciência Ltda. Engenho Novo Rio de Janeiro, p. 207-290, 2008.

THI, Luong Dinh; Zhang, Yingjia and Huang, Zuohua. **Shock tube study on ignition delay of multi-component syngas mixtures e Effect of equivalence ratio**. International journal of hydrogen energy, v. 39, n. 11, p. 6034-6043, 2014.

TIAN, Zemin; Zhang, Yingjia; Pan, Lun; Zhang, Jiayang; Yang, Feiyu; Jiang, Xue and Huang, Zuohua. **Shock-Tube Study on Ethylcyclohexane Ignition**. Energy Fuels, v. 28, p. 5505–5514, 2014.

URNS, **Stephen R.; Introdução à combustão: conceitos e aplicações**, 3. Ed, Porto Alegre, 2013.

WATTANAVICHIE, Kanit; Azetsu, Akihiko. **Studies of visualized diesohol combustion phenomena in IDI engine**. In: The International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA), 2004. Disponível em: <http://web.mit.edu/nuwong/Public/Diesohol/Kanit%20Diesohol_visualized%20diesohol%20combustion.pdf> Acesso em: 04 dez. 2014.

WAUKESHA ENGINE DIVISION, CFR Department. Disponível em: <http://www.rofa-praha.cz/files/files/Spalovaci%20charakteristika/Cetanovecisl%C3%9C5/CFR%20F5/CFR%20F5.pdf>. Acesso em 13 jan. 2016

WRIGHT, J.K. **Shock Tubes**. New York: Methuen's Monographs on Physical Subjects, 1961.

WU, Chih-Wei; Matsui, Hiroyuki, Wang, Niann-Shiah; Lin, M. C.. **Shock Tube Study on the Thermal Decomposition of Ethanol**. Journal Physical Chemistry A, 115 (28), pp 8086–8092 2011. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp202001q?src=recsys&journalCode=jpcafh> Acesso em: 29 fev. 2016

YOON, Seung Hyun; Hwang, Jin Woo; Lee, Chang Sik. **Effect of injection strategy on the combustion and exhaust emission characteristics of a biodiesel- ethanol blend in a DI diesel engine.** Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. Setembro 2010, Vol. 132(9). Disponível em: <http://gasturbinespower.asmedigitalcollection.asme.org/Issue.aspx?issueID=27131&direction=P>. Acesso em: 29/02/2016.

ZUCROW, Maurice J., Hoffman, Joe D. **Gas Dynamics.** Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1976.

APÊNDICE A – Análise de incerteza das medições

A incerteza do resultado de uma medição reflete a falta de conhecimento exato do valor do mensurando. O resultado de uma medição, após correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, é ainda e tão somente uma estimativa do valor do mensurando oriunda da incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção imperfeita do resultado para efeitos sistemáticos (ABNT e INMETRO, 2003).

Neste trabalho foram executados três ensaios com variação da carga e do combustível para cada condição de operação do motor. Os resultados apresentados são valores médios e incertezas das leituras das grandezas estudadas, calculadas a partir destes valores. O valor médio das medições é determinado por:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \therefore \bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3} \quad (A.1)$$

onde:

$\bar{x}$ = média dos resultados;

x_i = resultado do teste i ;

n = número de testes realizados (neste trabalho, três para cada condição).

Segundo Kline e McClintok (1953), a incerteza de um resultado é influenciada pelas incertezas das variáveis independentes que compõe esse resultado. A incerteza relacionada com os desvios padrão de cada um dos testes realizados é determinada pela associação desses desvios, conforme:

$$\sigma_{média} = \sqrt{\left(\frac{1}{3}\sigma_1\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\sigma_2\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\sigma_3\right)^2} \quad (A.2)$$

onde:

σ_1 = desvio padrão do teste 1 (%);

σ_2 = desvio padrão do teste 2 (%);

σ_3 = desvio padrão do teste 3 (%);

$\sigma_{média}$ = desvio padrão médio (%).

A.1 Incerteza das medidas da pressão na câmara de combustão do motor diesel gerador

A Equação 28 foi usada determinar a pressão na câmara de combustão.

$$P_C = V_P \quad (A.3)$$

onde:

P_C = pressão medida pelo sensor de pressão (bar);

V_P = tensão gerada pelo sistema de medição de pressão (V).

A incerteza total do sistema de medição de pressão é dada por:

$$I_{tottp} = \sqrt{\left(\frac{\partial P_C}{\partial V_P} I_{VP}\right)^2 + (\sigma_{media})^2} \quad (A.4)$$

onde:

I_{totP} = incerteza total do sistema de medição de pressão (%);

I_{VP} = incerteza da tensão do sistema de medição de pressão (%).

Desenvolvendo o termo $\frac{\partial P_C}{\partial V_P} I_{VP}$:

$$I_{totP} = \sqrt{(I_{VP})^2 + (\sigma_{média})^2} \quad (A.5)$$

O termo I_{Vtp} está relacionado com as incertezas do sensor de pressão, do condicionador de sinais e da placa de aquisição de dados, logo:

$$I_{Vtp} = \sqrt{(I_{transdutorP})^2 + (I_{condP})^2 + (I_{A/D})^2} \quad (A.6)$$

onde:

$I_{transdutorP}$ = incerteza do transdutor de pressão (%);

I_{condP} = incerteza do condicionador de sinais do transdutor de pressão (%).

A Tabela A.1 mostra os valores dos termos para determinar a incerteza do transdutor.

Tabela A.1 - Parâmetro de cálculo das incertezas do transdutor de pressão

Parâmetro	Valor (%)
$I_{transdutorP}$	0,5
I_{condP}	0,2
$I_{A/D}$	0,005

Fonte: Própria do Autor

A incerteza total da determinação do atraso de ignição está relacionada com o transdutor de pressão e é dada por:

$$I_{totAI} = \sqrt{(I_{Vtp})^2 + (\sigma_{media})^2} \quad (A.7)$$

I_{totAI} = incerteza total da determinação do atraso de ignição (%).

APÊNDICE B – Atraso de Ignição medido no motor diesel

Tabela B.1 –Atraso de ignição

Misturas DBE	B20		B7	
% Etanol	Atraso ignição (ms)	Incerteza	Atraso ignição (ms)	Incerteza
0	2,37	0,02	2,17	0,02
5	2,42	0,02	2,28	0,02
10	2,55	0,05	2,35	0,02
15	2,67	0,02	2,40	0,02
20	2,83	0,02		

APÊNDICE C – Resultado das medições no tubo de choque

Tabela C.1 - Medições no tubo de choque

COMBUSTÍVEIS	Atraso Ignição (ms)	P1 Pico (bar)	P2 Pico (bar)	P3 Pico (bar)	Temp. Ignição (°C)	Temp. Média (°C)	Massa Combustível (mg)	Velocidade (m/s)	Ponto Ignição (m)
T100	5,10	7,36	8,86	43,33	116	116	105	244	1,24
T95	5,95	7,51	7,90	45,25	115	115	192	212	1,12
T75	7,65	9,29	7,49	42,11	115	115	196	189	1,45
T65	8,40	6,78	7,97	45,37	116	114	218	220	1,84
T45	8,70	7,48	8,17	44,82	108	108	189	216	1,88
T35	9,35	8,92	7,80	43,67	115	115	216	203	1,89
T25	9,92	10,75	12,64	44,12	114	113	186	250	2,47
T15	11,80	9,55	12,64	42,27	117	116	187	250	2,95
T0	16,40	12,53	10,19	42,96	114	118	198	250	4,13
B7E0	8,55	9,12	10,96	35,19	114	113	167		
B7E5	14,88	11,88	13,74	44,64	117	118	176		
B7E10	17,95	5,09	5,45	34,46	109	111	198		
B715	18,79	5,82	6,73	35,19	117	117	209		
B7E20	22,83	11,95	13,14	43,69	116	117	201		

APÊNDICE D - Testes no motor CFR Cetano

Tabela D.1 - Resultados dos testes no motor CFR Cetano - UFRJ

B5			
GRANDEZA	TESTE 1	TESTE 2	MÉDIA
Temperatura ar Admissão (°C)	63,3	62,8	63,06
Temperatura do injetor (°C)	38,3	37,2	37,78
Temperatura Óleo Lubrificante (°C)	40,0	37,8	38,89
Tempo consumo 13 ml (seg.)	60	60	60,0
Posição da Cremalheira	710	710	710,0
Posição do Avanço da Injeção	11,8	11,81	11,8
Posição do Volante	1570	1596	1.583,0
Número de Cetano	46,1		46,1
Atraso da Ignição (graus)	13,0		
B5E5			
GRANDEZA	TESTE 1	TESTE 2	MÉDIA
Temperatura ar Admissão (°C)	62,8	64,4	63,61
Temperatura do injetor (°C)	37,2	37,2	37,22
Temperatura Óleo Lubrificante (°C)	40,0	52,2	46,11
Tempo consumo 13 ml (seg.)	60	60	60,0
Posição da Cremalheira	710	710	710,0
Posição do Avanço da Injeção	11,55	11,86	11,7
Posição do Volante	1520	1516	1.518,0
Número de Cetano	40,4	39,96	40,2
Atraso da Ignição (graus)	15,8	14,0	14,9
B5E10			
GRANDEZA	TESTE 1	TESTE 2	MÉDIA
Temperatura ar Admissão (°C)	63,3	62,8	63,06
Temperatura do injetor (°C)	37,8	37,2	37,5
Temperatura Óleo Lubrificante (°C)	45,6	43,3	44,44
Tempo consumo 13 ml (seg.)	60	60	60,0
Posição da Cremalheira	710	710	710,0
Posição do Avanço da Injeção	11,7	11,63	11,7
Posição do Volante	1450	1460	1.455,0
Número de Cetano	34,2	34,8	34,5
Atraso da Ignição (graus)	15,6	16,2	15,9
B5E15			
GRANDEZA	TESTE 1	TESTE 2	MÉDIA
Temperatura ar Admissão (°C)	62,8	63,9	63,33
Temperatura do injetor (°C)	38,3	37,8	38,06
Temperatura Óleo Lubrificante (°C)	47,8	45,6	46,67
Tempo consumo 13 ml (seg.)	61		61,0
Posição da Cremalheira	710	710	710,0
Posição do Avanço da Injeção	12,65	11,52	12,1
Posição do Volante	1390	1390	1.390,0
Número de Cetano	31,3	31,3	31,3
Atraso da Ignição (graus)	19,7	18,0	18,9

Tabela D.1 (Continuação) - Resultados dos testes no motor CFR Cetano – UFRJ

B5E20			
GRANDEZA	TESTE 1	TESTE 2	MÉDIA
Temperatura ar Admissão (°C)	63,3	63,9	63,61
Temperatura do injetor (°C)	37,8	37,8	37,78
Temperatura Óleo Lubrificante (°C)	45,6	47,8	46,67
Tempo consumo 13 ml (seg.)	60	60	60,0
Posição da Cremalheira	710	710	710,0
Posição do Avanço da Injeção	11,7	11,6	11,7
Posição do Volante	1335	1320	1.327,5
Número de Cetano	29,6	29,2	29,4
Atraso da Ignição (graus)	21,5	21	21,3
B20E10			
GRANDEZA	TESTE 1	TESTE 2	MÉDIA
Temperatura ar Admissão (°C)	65,0	63,9	64,4
Temperatura do injetor (°C)	37,2	38,3	37,8
Temperatura Óleo Lubrificante (°C)	51,7	50,0	50,8
Tempo consumo 13 ml (seg.)	60	60	60,0
Posição da Cremalheira	710	710	710,0
Posição do Avanço da Injeção	11,7	11,75	11,7
Posição do Volante	1480	1464	1.472,0
Número de Cetano	36,3	35,1	35,7
Atraso da Ignição (graus)	15,1	18	15,6
B20E15			
GRANDEZA	TESTE 1	TESTE 2	MÉDIA
Temperatura ar Admissão (°C)	65,6	64,4	65,0
Temperatura do injetor (°C)	37,2	37,8	37,5
Temperatura Óleo Lubrificante (°C)	52,2	50,6	51,4
Tempo consumo 13 ml (seg.)	60	11,75	35,9
Posição da Cremalheira	710	710	710,0
Posição do Avanço da Injeção	11,7	11,75	11,7
Posição do Volante	1412	1400	1.406,0
Número de Cetano	32,1	31,7	31,9
Atraso da Ignição (graus)	16,6	18	16,6
B20E20			
GRANDEZA	TESTE 1	TESTE 2	MÉDIA
Temperatura ar Admissão (°C)	60,0	63,9	61,9
Temperatura do injetor (°C)	37,2	37,8	37,5
Temperatura Óleo Lubrificante (°C)	52,8	51,7	52,2
Tempo consumo 13 ml (seg.)	60	60	60,0
Posição da Cremalheira	710	710	710,0
Posição do Avanço da Injeção	11,45	11,6	11,5
Posição do Volante	1213	1210	1.211,5
Número de Cetano	27,6	27,5	27,6
Atraso Ignição (graus)	XXXX	XXXX	XXXX

APÊNDICE E – Número de cetano calculado

Atraso Ignição	N.C.	Atraso Ignição	N.C.	Atraso Ignição	N.C.	Atraso Ignição	N.C.	Atraso Ignição	N.C.
5,1	75,2	7,5	61,9	9,8	35,8	12,0	27,3	14,4	22,1
5,2	75,0	7,6	61,2	9,9	33,9	12,1	27,0	14,5	22,0
5,3	74,8	7,7	60,5	9,91	33,6	12,2	26,8	14,6	21,8
5,4	74,6	7,8	59,7	9,92	33,4	12,3	26,5	14,7	21,6
5,5	74,3	7,9	59,0	10,0	33,1	12,4	26,3	14,8	21,5
5,6	73,9	8,0	58,3	10,1	32,8	12,5	26,0	14,88	21,3
5,7	73,6	8,1	57,6	10,2	32,5	12,6	25,8	14,9	21,3
5,8	73,1	8,2	57,0	10,3	32,2	12,7	25,6	15,0	21,2
5,9	72,6	8,3	56,3	10,4	31,9	12,8	25,3	15,1	21,0
6,0	72,1	8,4	55,7	10,5	31,5	12,9	25,1	15,2	20,9
6,1	71,6	8,5	51,0	10,6	31,2	13,0	24,9	15,3	20,7
6,2	71,0	8,55	49,1	10,7	30,9	13,1	24,7	15,4	20,6
6,3	70,4	8,6	47,3	10,8	30,6	13,2	24,4	15,5	20,5
6,4	69,8	8,7	44,5	10,9	30,3	13,3	24,2	15,6	20,3
6,5	69,2	8,8	42,4	11,0	30,0	13,4	24,0	15,7	20,2
6,6	68,5	8,9	41,0	11,1	29,7	13,5	23,8	15,8	20,1
6,7	67,8	9,0	40,0	11,2	29,5	13,6	23,6	15,9	19,9
6,8	67,1	9,1	39,5	11,3	29,2	13,7	23,4	16,0	19,8
6,9	66,4	9,2	39,2	11,4	28,9	13,8	23,2	16,1	19,7
7,0	65,7	9,3	39,0	11,5	28,6	13,9	23,0	16,2	19,6
7,1	64,9	9,4	38,8	11,6	28,3	14,0	22,8	16,3	19,5
7,2	64,2	9,5	38,5	11,7	28,1	14,1	22,7	16,4	19,4
7,3	63,4	9,6	38,0	11,8	27,8	14,2	22,5		
7,4	62,7	9,7	37,2	11,9	27,5	14,3	22,3		

ANEXO A

Tabela 10 – Motor CFR Cetano: Posição do volante

LEITURAS COM OS PADRÕES	POSIÇÃO DO VOLANTE	NÚMERO DE CETANO ESTIMADO (1)	NÚMERO DE CETANO REFERENCIADO AOS PADRÕES	DIFERENÇA PERCENTUAL		LEITURAS COM OS PADRÕES	POSIÇÃO DO VOLANTE	NÚMERO DE CETANO ESTIMADO (1)	NÚMERO DE CETANO REFERENCIADO AOS PADRÕES	DIFERENÇA PERCENTUAL
1	900	21,5	21,5	0,00%			1460	34,8		
	910	21,7					1470	35,5		
	920	21,9					1480	36,3		
	930	22,2					1490	37,2		
	940	22,4					1500	38,2		
	950	22,6				4	1503	38,5	38,3	>0,5%
	960	22,8					1510	39,3		
	970	23,1					1520	40,4		
	980	23,3					1530	41,6		
	990	23,5					1540	42,8		
	1000	23,7				5	1545	43,4	43,4	0,00%
	1010	23,9					1550	43,9		
	1020	24,2					1560	45		
	1030	24,4					1570	46,1		
	1040	24,6					1580	47,4		
	1050	24,8					1590	48,8		
	1060	25				6	1596	49,8	49,5	>0,6%
	1070	25,2					1600	50,5		
	1080	25,4					1610	52,5		
	1090	25,6					1620	54,4		
	1100	25,8				7	1622	54,8	55,1	<0,5%
	1110	25,9					1630	56,1		
	1120	26,1					1640	57,6		
	1130	26,3					1650	58,8		
	1140	26,5					1660	59,8		
	1150	26,6				8	1667	60,5	60,8	<0,5%
	1160	26,8					1670	60,8		
	1170	26,9					1680	61,7		
	1180	27,1					1690	62,5		
2	1187	27,2	27,1	>0,4%			1700	63,3		
	1190	27,2					1710	64,1		
	1200	27,3					1720	65		
	1210	27,5					1730	65,7		
	1220	27,6				9	1740	66,4	66,4	0,00%
	1230	27,7					1750	67,2		
	1240	27,9					1760	68		
	1250	28					1770	68,8		
	1260	28,1					1780	69,5		
	1270	28,3					1790	70,3		
	1280	28,4					1800	71		
	1290	28,6				10	1807	71,4	72,0	<0,8%
	1300	28,8					1810	71,5		
	1310	29					1820	72,1		
	1320	29,2					1830	72,6		
	1330	29,4					1840	73		
	1340	29,7					1850	73,3		
	1350	29,9					1860	73,6		
	1360	30,2					1870	73,9		
	1370	30,5					1880	74,1		
	1380	30,9					1890	74,3		
	1390	31,3					1900	74,4		
	1400	31,7					1910	74,5		
	1410	32,1					1920	74,6		
	1420	32,6					1930	74,7		
	1430	33,1					1940	74,7		
3	1437	33,3	32,7	>1,8%			1950	74,7		
	1440	33,6					1960	74,8		
	1450	34,2				11	1964	74,8	74,8	0,00%

Fonte: OLIVARES, 2012

ANEXO B

Tabela 11 - Motor CFR Cetano: Erro percentual do número de cetano

LEITURAS COM OS PADRÕES	POSIÇÃO DO VOLANTE	NÚMERO DE CETANO ESTIMADO (1)	NÚMERO DE CETANO REFERENCIADO AOS PADRÕES	DIFERENÇA PERCENTUAL
1	900	21,5	21,5	0
2	1187	27,2	27,1	>0,4%
3	1437	33,3	32,7	>1,8%
4	1503	38,5	38,3	>0,5%
5	1545	43,4	43,4	0
6	1596	49,8	49,5	>0,6%
7	1622	54,8	55,1	<0,5%
8	1667	60,5	60,8	<0,5%
9	1642	66,4	66,4	0
10	1807	71,4	72	<0,8%
11	1964	74,8	74,8	0

Fonte: Adaptada de OLIVARES, 2012

ANEXO C

Tabela 12 - Número de cetano dos combustíveis padrão

Chevron Phillips Chemical Company LP

Chevron Phillips Chemical Company LP
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, TX 77380
800-858-4327
Technical Service: 832-813-4862

Chevron Phillips Chemicals International N.V.

Brusselsesteenweg 355
B-3090 Overijse, Belgium
+32 (0) 2 689 12 11

Chevron Phillips Chemicals Asia PTE Ltd.

5 Temasek Boulevard
05-01 Suntec Tower Five
Singapore 038965
+65 6337 9700



ASTM Subcommittee D02.01 on Combustion Characteristics
Cetane Number Calibration for Diesel Secondary Reference
Fuels T-26 Blended with U-19 by Volume

%T-26 to U-19	Cetane Number	%T-26 to U-19	Cetane Number	%T-26 to U-19	Cetane Number
0	19.4	34	38.4	68	57.3
1	20.0	35	38.9	69	57.9
2	20.6	36	39.5	70	58.4
3	21.1	37	40.1	71	59.0
4	21.7	38	40.6	72	59.6
5	22.2	39	41.2	73	60.1
6	22.8	40	41.7	74	60.7
7	23.3	41	42.3	75	61.2
8	23.9	42	42.8	76	61.8
9	24.5	43	43.4	77	62.3
10	25.0	44	44.0	78	62.9
11	25.6	45	44.5	79	63.5
12	26.1	46	45.1	80	64.0
13	26.7	47	45.6	81	64.6
14	27.2	48	46.2	82	65.1
15	27.8	49	46.7	83	65.7
16	28.4	50	47.3	84	66.2
17	28.9	51	47.9	85	66.8
18	29.5	52	48.4	86	67.4
19	30.0	53	49.0	87	67.9
20	30.6	54	49.5	88	68.5
21	31.1	55	50.1	89	69.0
22	31.7	56	50.6	90	69.6
23	32.3	57	51.2	91	70.1
24	32.8	58	51.8	92	70.7
25	33.4	59	52.3	93	71.3
26	33.9	60	52.9	94	71.8
27	34.5	61	53.4	95	72.4
28	35.0	62	54.0	96	72.9
29	35.6	63	54.5	97	73.5
30	36.2	64	55.1	98	74.1
31	36.7	65	55.7	99	74.6
32	37.3	66	56.2	100	75.2
33	37.8	67	56.8		

Revised: 03/23/12

NOTE: Secondary Reference Fuels T-26 and U-19 are available from Chevron Phillips Chemical Company, LP. These two secondary reference fuels are used in preparing reference cetane number blends in testing diesel fuels by ASTM D-613. Secondary reference fuel blends must be only from these two fuels. Do not blend either of these fuels with an earlier batch of T or U. The data presented herein is from the ASTM Subcommittee D02.01 Section E on Reference Materials and is based on round-robin certification tests performed by the Diesel National Exchange Group.

Fonte: Chevron Philips, 2015

ANEXO D – Oferta Motor CFR-Cetano

**Danilo Marchetto - Pensalab** <danilo@pensalab.com.br>
a me, Pensalab ▾

13 gen ☆



Boa tarde, Professor Osmano.

Como vai? Espero que bem.

Conforme combinado, seguem os materiais referentes aos analisadores de Cetano, segundo a portaria da ANP para Diesel.

Valores Estimados para Importação
Motor F5 – U\$ 500.000,00
FIT (índice de Cetano) - U\$ 300.000,00

Os demais eu mando conforme for levantando as informações necessárias.

Atenciosamente,

Danilo Marchetto

Danilo Marchetto | Comercial
[+55 11 5180-8300](tel:+551151808300)
[+55 11 976-474-796](tel:+5511976474796)
danilo@pensalab.com.br

Acompanhe-nos:    

A SERVIÇO DA QUALIDADE

 +55 11 5180-8300
+55 21 2215-5667

 pensalab@pensalab.com.br
 www.pensalab.com.br

Rua Minerva, 129 - Perdizes
São Paulo/SP - 05007-030
Av. Nilo Peçanha, 50, Conj. 417 - Centro
Rio de Janeiro/RJ - 20020-100