CHARLES CORREA CONCONI

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E O POTENCIAL DE DESEMPENHO DO FARNESANO, BIODIESEL DE SOJA, DIESEL FÓSSIL E SUAS MISTURAS POR MEIO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E DA CORRELAÇÃO COM AS EMISSÕES EM MOTORES DIESEL.

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Paula C. G. Manoel Crnkovic

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA VERSÃO CORRIGIDA.

A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-SE DISPONÍVEL JUNTO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECANICA DA EESC-USP.

São Carlos (SP)

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Conconi, Charles Correa

 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E O POTENCIAL DE
 DESEMPENHO DO FARNESANO, BIODIESEL DE SOJA, DIESEL
 FÓSSIL E SUAS MISTURAS POR MEIO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO
 E DA CORRELAÇÃO COM AS EMISSÕES EM MOTORES DIESEL /
 Charles Correa Conconi; orientadora Paula Manoel
 Crnkovic. São Carlos, 2015.

 Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e
 Fluidos -- Escola de Engenharia de São Carlos da
 Universidade de São Paulo, 2015.

 Biocombustíveis. 2. Farnesano. 3. Biodiesel de
 soja. 4. Diesel. 5. Energia de ativação. 6. Atraso de
 ignição. 7. Termogravimetria.. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro CHARLES CORRÊA CONCONI.

Título da tese: "Avaliação físico-química e o potencial de desempenho do farnesano, biodiesel de soja, diesel fóssil e suas misturas por meio da energia de ativação e da correlação com as emissões em motores diesel".

Data da defesa: 22/01/2016.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Dra. **Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic** (**Orientadora**) (Centro Universitário de Araraquara/UNIARA)

Prof. Dr. Antonio Moreira dos Santos (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Profa. Dra. Ivonete Ávila

(Universidade Estadual Paulista" Júlio de Mesquita Filho" – UNESP-Guaratinguetá)

Prof. Dr. Delson Luiz Modolo (Universidade Estadual Paulista''Júlio de Mesquita Filho'' – UNESP - Bauru)

Dra. Roberta Miranda Teixeira (Ipiranga Produtos de Petróleo S.A.)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenheira Mecânica: Prof. Associado **Gherhardt Ribatski**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

APROVADO

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota."

(Theodore Roosevelt)

"A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo". (Albert Einstein)

> Dedico este trabalho a minha esposa, pela paciência, dedicação e compreensão.

Agradecimentos

A minha orientadora, Dra. Paula Manoel Crnkovic, por ter me dado todo o apoio, dedicação e orientação.

Ao professor Dr. Antonio Moreira pelo apoio e orientação.

Ao apoio dos colegas do curso de pós-graduação.

Aos docentes, discentes e funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica (SEM) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) - Universidade de São Paulo (USP), ao prof Dr Antonio Moreira dos Santos e especialmente ao saudoso prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes (*in memoriam*).

As instalações do Laboratório de Engenharia Térmicas e Fluidas (LETeF-EESC).

A Mercedes-Benz do Brasil em especial ao Sr. Marco Antonio Raposo.

Finalmente, a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização/concretização deste projeto de pesquisa e de um sonho pessoal.

Resumo

CONCONI, Charles C. Avaliação físico-química e o potencial de desempenho do farnesano, biodiesel de soja, diesel fóssil e suas misturas por meio da energia de ativação e da correlação com as emissões em motores diesel. 2016, 188p. Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Nos últimos anos o principal desafio da humanidade foi a substituição total ou parcial dos combustíveis fósseis que são responsáveis pelas mudanças climáticas e contribuem para a formação dos gases do efeito estufa. Como alternativa, os combustíveis renováveis denominados biocombustíveis - têm se tornado uma alternativa viável. Este trabalho investigou o comportamento térmico e a energia de ativação de dois biocombustíveis (farnesano e biodiesel de soja) e suas misturas com diesel fóssil. Além disso, foram feitos estudos comparativos de comportamento térmico e energia de ativação entre todos os combustíveis. Os estudos foram feitos empregando-se análise termogravimétrica (TGA) sob atmosfera de ar sintético. As condições experimentais para os testes termogravimétricos foram: massa das amostras de 4.0 ± 0.5 mg, razões de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25° C min⁻¹ e faixa de temperatura entre 30°C e 400°C. Outras técnicas, tais como calorimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - "Differential Scanning Calorimetry") e testes em motor diesel OM 926 LA CONAMA P7/EURO 5 também foram aplicadas para se avaliar o comportamento térmico destes combustíveis. Os valores de poder calorífico superior (PCS) para o farnesano, diesel fóssil e biodiesel são 46,9 MJ/kg, 45,3 MJ/kg e 39,7 MJ/kg, respectivamente. Os experimentos no motor diesel mostraram uma economia de 3% para o farnesano e um consumo de 14,25 % para o biodiesel em relação ao diesel fóssil. Em média, os valores de energia de ativação para os combustíveis puros encontrados neste estudo foram de $82,20 \pm 3,38$ kJ mol⁻¹, $86,61 \pm 8,48$ kJ mol⁻¹ e $96,61 \pm 3,74$ kJ mol⁻¹ para farnesano, diesel fóssil e biodiesel de soja, respectivamente. Como a energia de ativação está diretamente relacionada com o atraso de ignição e, consequentemente, ao processo de combustão, o farnesano apresentou uma melhor qualidade de combustão em relação ao biodiesel de soja. Por meio das emissões obtidas nos testes European Stationary Cycle test (ESC) com a utilização do motor diesel foi possível obter correlações lineares entre energia de ativação e as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) e hidrocarbonetos (HC) e correlações polinomiais entre energia de ativação e as emissões de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e material particulado (MP). A adição de biodiesel de soja ao diesel provocou um aumento das emissões tanto para o NO_x quanto para o HC em até 21,29% e 19,31%, respectivamente, e queda nas emissões de CO, CO₂ e MP em até 33,44%, 2,44% e 47,37%, respectivamente. Por outro lado, a adição de farnesano ao diesel proporcionou uma diminuição de todas as emissões, ou seja, 11,22 %, 15,67%, 15,09%, 4,66% e 6,14% para NO_x, HC, CO, CO₂ e MP, respectivamente. A partir dos resultados obtidos neste estudo é possível entender o comportamento dos combustíveis durante suas respectivas queimas tendo como base as suas energias de ativação.

Palavras-Chaves: biocombustíveis, farnesano, biodiesel de soja, diesel, energia de ativação, atraso de ignição, termogravimetria.

Abstract

CONCONI, Charles C. Physicochemical evaluation and the performance potential of farnesane, soybean biodiesel, fossil diesel and their mixtures through activation energy and the correlation with the emissions in diesel engines. 2016, 188p. PhD - Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, 2016.

In recent years, the main challenge of the humanity was the total or partial replacement of fossil fuels, which are responsible for both the climate changes and the production of greenhouse gases. As an alternative, renewable fuels - named biofuels - have become viable. This study investigated the thermal behavior and the activation energy of two biofuels (farnesane and soybean biodiesel) and their mixture with fossil fuel. In addition, the thermal behavior of the biofuels and their mixtures with fossil fuel were compared with pure fossil diesel. Experiments were performed applying thermogravimetric analysis (TGA) under synthetic air atmosphere and other conditions such as, sample mass of 4.0 ± 0.5 mg, heating ratios of 5, 10, 15, 20 and 25 °C min⁻¹ and temperature range between 30°C and 400°C. In addition, calorimetry, differential scanning calorimetry (DSC) and experiments in a diesel engine OM 926 LA CONAMA P7 / EURO 5 were applied. Calorific value (CV) of the farnesane, biodiesel and fossil diesel are 46.9 MJ kg⁻¹, 45.3 MJ kg⁻¹ and 39.7 MJ kg⁻¹, respectively. Experiments in the engine showed a fuel saving of 3% for farnesane and an increase consumption of 14.24 % for biodiesel, compared to fossil diesel. On average, the values of activation energy for pure fuels determined in this study were 82.20 ± 3.38 kJ mol⁻¹, 86.61 ± 8.48 kJ mol⁻¹ and 96.61 ± 3.74 kJ mol⁻¹ for farnesane, fossil diesel and soybean biodiesel, respectively. As the activation energy is directly related to the ignition delay and hence the combustion process, it was observed that farnesane presented a better quality of combustion in comparison to the biodiesel. By means of the emissions obtained by the European Stationary Cycle test (ESC) in the diesel engine, it was possible to observe linear correlations between activation energy for both nitrogen oxide (NO_x) and hydrocarbon (HC) emissions, and polynomial correlations between activation energy and carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂) and particulate matter (PM) emissions. The addition of soybean biodiesel to the diesel promoted an increase of both NO_x and HC emissions in 1.29% and 19.31%, respectively and a decrease of 33.44%, 2.44% and 47.37% for CO, CO₂ and PM emissions, respectively. On the other hand, the addition of farnesane to the fossil diesel, a reduction in all emissions were observed, i.e, 11.22%, 16.67%, 15.09%, 4.66%, 6.14%. of NO_x, HC, CO, CO₂ and PM, respectively. From the results obtained in this study, it is possible to understand the behavior and the emissions of the fuels produced during their burning based on their activation energies.

Keywords: biofuels, farnesane, soy biodiesel, activation energy, ignition delay, thermogravimetric.

Índice de Figuras

Figura 1. A energia de ativação versus a conversão para ambas as amostras: glicerina bruta e sebo bovino (CRNKOVIC <i>et al.</i> , 2012)
Figura 2. Valores de emissões para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas (a) CO, (b) HC, (c) THC e (d) NO _x . (OZENER et al., 2014)40
Figura 3. Reação de transesterificação (ROY et al., 2013)43
Figura 4. Farnesano (C ₁₅ H ₃₂) (AMYRIS, 2012)
Figura 5. Curva típica de destilação do óleo diesel (DIESELNET, 2010)46
Figura 6. Regimes de lubrificação representada pela curva de Stribeck (SANTANA, 2009). 47
Figura 7. Composição do material particulado na emissão de motores diesel (MERKER, 2006)
Figura 8. Mecanismo de formação global da fuligem (MERKER, 2006)54
Figura 9. Aumento da fuligem em função da taxa de equivalência e temperatura (MERKER, 2006)
Figura 10. Progressão temporal de fuligem no motor diesel DI (MERKER, 2006)55
Figura 11. Curva de Arrhenius61
Figura 12. Balança Termogravimétrica (TGA Q50)68
Figura 13. Analisador calorimétrico exploratório diferencial (DSC Q1000)68
Figura 14. Tensímetro Krüss K100MK269
Figura 15. Viscosímetro cinemático Cannon CAV 200069
Figura 16. Densímetro Cannon D15570
Figura 17. Equipamento de análise elementar70
Figura 18. Espectrômetro de fluorescência de raio X (Axios Advanced)71
Figura 19. Calorímetro IKA C 2000 alocado no laboratório de química do Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos – da EESC – Universidade de São Paulo71

Figura 20	. Destilador Herzog HDA 6287	2
Figura 21	. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	2
Figura 22	. Motor diesel (OM 926 LA Euro 5 Proncove P7)7	3
Figura 23	. Analisador de gases AVL (AMA i60)7	3
Figura 24	. Ciclo de teste ESC (STANDARDS, 2008)7	5
Figura 25	. Microseringa de 5 a 100 μl7	6
Figura 26	. Comparação dos ensaios com a amostra de óleo diesel no fluxo de 50 a 100 ml/min7	7
Figura 27	. Panela do TG com resíduo orgânico7	7
Figura 28	. Panela do TG sem resíduo orgânico7	8
Figura 29	. Curva TG para amostras de combustíveis puros8	0
Figura 30	. Curva DTG para amostra de combustíveis puros8	0
Figura 31	. Curva TG para amostras de diesel e biodiesel de soja e suas misturas	1
Figura 32	. Curva DTG para amostra de diesel, biodiesel de soja e suas misturas	1
Figura 33	. Curva TG para amostras de diesel e farnesano e suas misturas	2
Figura 34	. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas8	2
Figura 35	. Curva TG para amostras de biodiesel de soja e farnesano e suas misturas8	3
Figura 36	. Curva DTG para amostra de biodiesel de soja e farnesano e suas misturas	3
Figura 37	. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano8	4
Figura 38	. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano8	4
Figura 39	. Energia de ativação (E_{α}) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão dos combustíveis puros biodiesel, diesel e farnesano9	1
Figura 40	. Energia de ativação (E _a) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão da mistura de diesel e biodiesel	2
Figura 41	. Energia de ativação (E_{α}) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão da mistura de diesel e farnesano	3
Figura 42	. Energia de ativação (E_{α}) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão da mistura de farnesano e biodiesel	4

Figura 43. Energia de ativação (E _α) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão da mistura terciária de farnesano, diesel e biodiesel de soja95
Figura 44. Curva DSC do diesel em atmosfera de ar sintético e atmosfera de nitrogênio96
Figura 45. Curva DSC do biodiesel em atmosfera de ar sintético e atmosfera de nitrogênio97
Figura 46. Curva DSC do farnesano em atmosfera de ar sintético e atmosfera de nitrogênio. 98
Figura 47. Curva da destilação dos combustíveis diesel, farnesano e biodiesel de soja 104
Figura 48. Tubulação de injeção instrumentada com transdutores de pressão108
Figura 49. Pressão de injeção do diesel, biodiesel de soja e suas misturas109
Figura 50. Pressão de injeção em função da adição de farnesano ao diesel. valores normalizados em 100% para diesel puro109
Figura 51. Energia de ativação e desvio-padrão determinado e a energia de ativação calculada do diesel, biodiesel e suas misturas
Figura 52: Energias de ativação dos combustíveis puros e suas misturas: valores calculados em função das emissões de NO _x em motor OM926LA Euro 5. Valores de NO _x normalizados em 100% para o diesel puro112
Figura 53. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de NO _x
Figura 54. Emissão de CO (% Normalizado) e a energia de Ativação (E _α) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel e suas misturas no motor OM 926 LA Euro 5114
Figura 55. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de CO
Figura 56. Emissão de CO ₂ (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel e suas misturas no motor OM 926LA
Figura 57. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de CO ₂ 117
Figura 58. Emissão de HC (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel e suas misturas no motor OM 926LA
Figura 59. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de HC
Figura 60. Emissão de MP (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel e suas misturas120
Figura 61. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de MP

Figura 62. Potência (% Normalizado) e a energia de ativação (Eα) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel de soja e suas misturas com motor OM926LA Euro 5122
Figura 63. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para a potência123
Figura 64. Torque (% Normalizado) e a energia de ativação (Eα) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel de soja e suas misturas com motor OM926LA Euro 5124
Figura 65. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para o torque
Figura 66. Consumo específico (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel de soja e suas misturas com motor OM926LA Euro 5.
Figura 67. Gráfico da mistura terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para o consumo específico
Figura 68. Algumas das principais técnicas termoanalíticas utilizadas
Figura 69. Comparação entre as curvas genéricas: (a) TG, (b) DTG (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009)
Figura 70. Transições típicas na curva de DSC (EHRENSTEIN, 2004)
Figura 71. Curva TG para amostras de combustíveis puros à razão de 10°C/min140
Figura 72. Curva DTG para amostras de combustíveis puros à razão de 10°C/min140
Figura 73. Curva TG para amostras de combustíveis puros à razão de 15°C/min14
Figura 74. Curva DTG para amostras de combustíveis puros à razão de 15°C/min14
Figura 75. Curva TG para amostras de combustíveis puros à razão de 20°C/min142
Figura 76. Curva DTG para amostras de combustíveis puros à razão de 20°C/min142
Figura 77. Curva TG para amostras de combustíveis puros à razão de 25°C/min143
Figura 78. Curva DTG para amostras de combustíveis puros à razão de 25°C/min143
Figura 79. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 10°C/min
Figura 80. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 10°C/min
Figura 81. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 15°C/min145
Figura 82. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 15°C/min14

Figura 83	. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 20°C/min
Figura 84	. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 20°C/min
Figura 85	. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 25°C/min
Figura 86	. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 25°C/min
Figura 87	. Curva TG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 10°C/min.
Figura 88	. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 10°C/min
Figura 89	. Curva TG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 15°C/min.
Figura 90	. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 15°C/min
Figura 91	. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 20°C/min
Figura 92	. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 20°C/min
Figura 93	. Curva TG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 25°C/min.
Figura 94	. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 25°C/min
Figura 95	. Curva TG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 10°C/min
Figura 96	. Curva DTG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 10°C/min
Figura 97	. Curva TG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 15°C/min
Figura 98	. Curva DTG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 15°C/min
Figura 99	. Curva TG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 20°C/min

Figura 100. Curva DTG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 20°C/min
Figura 101. Curva TG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 25°C/min
Figura 102. Curva DTG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 25°C/min
Figura 103. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 10°C/min
Figura 104. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 10°C/min
Figura 105. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 15°C/min
Figura 106. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 15°C/min
Figura 107. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 20°C/min
Figura 108. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 20°C/min
Figura 109. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 25°C/min
Figura 110, Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 25°C/min
Figura 111. Emissão de NO _x (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5162
Figura 112. Emissão de CO (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5163
Figura 113. Emissão de CO ₂ (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5164
Figura 114. Emissão de HC (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5165

Figura 115. Emissão de MP (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5166
Figura 116. Potência (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5167
Figura 117. Torque (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5168
Figura 118. Torque (% Normalizado) e a energia de ativação (E _α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5169
Figura 119. Curva TG para amostras de álcool etílico anidro, biodiesel de soja e sua mistura de 80%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de álcool etílico anidro
Figura 120. Curva DTG para amostras de álcool etílico anidro, biodiesel de soja e sua mistura de 80%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de álcool etílico anidro
Figura 121. Curva DTG para amostras B80AEA20 com massa de 4 e 35 mg 172
Figura 122 Curva DTG para amostras B80AEA20 com massa de 4 e 35 mg 172
Figura 123. Gráfico da energia de ativação nas conversões de 0,1 a 0,9 da amostra B80AEA20 nas alíquotas de 35 e 4 mg, AEA com 50 mg e B com 4 mg174
Figura 124. Curva DSC do álcool etílico anidro em atmosfera de ar sintético e nitrogênio 176
Figura 125. Curva DSC do álcool etílico anidro grau de pureza P.A. em atmosfera de ar sintético
Figura 126 Curva DSC do biodiesel de soja em atmosfera de ar sintético e nitrogênio 177
Figura 127 Curva DSC da mistura B80AEA20 em atmosfera de ar sintético e nitrogênio178
Figura 129. Curva TG para as amostras na razão de 10°C min ⁻¹ 180
Figura 130. Curva DTG para as amostras na razão de 10°C min ⁻¹
Figura 131. Curva TG para as amostras na razão de 15°C min ⁻¹ 181
Figure 122 Curve DTC nore as amostres no rezão do 15° C min ⁻¹
Figura 152. Curva DTO para as amostras na fazao de 15 C mm
Figura 132. Curva DTO para as amostras na razão de 20°C min ⁻¹
Figura 132. Curva DTG para as amostras na razão de 20°C min ⁻¹
 Figura 132. Curva DTG para as amostras na razão de 20°C min⁻¹. Figura 134. Curva DTG para as amostras na razão de 20°C min⁻¹. Figura 135. Curva TG para as amostras na razão de 25°C min⁻¹. 183

Índice de Tabelas

Tabela 1: Parâmetro cinético do comportamento térmico do diesel, biodiesel de buriti e su misturas (ANDRADE et al., 2012).	as 37
Tabela 2. Alguns dos modelos cinéticos, expressão para as funções de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$. (VYAZOVKIN <i>et al.</i> , 2011).	58
Tabela 3. Procedência e Denominação dos Combustíveis puros	63
Tabela 4. Mistura binária (Diesel e Farnesano) % v/v	64
Tabela 5. Mistura binária (Diesel e Biodiesel) % v/v	64
Tabela 6. Mistura binária (Farnesano e Biodiesel) % v/v	64
Tabela 7. Mistura terciária (Diesel, Farnesano e Biodiesel) % v/v	64
Tabela 8. Caracterização físico-química do diesel	65
Tabela 9. Caracterização físico-química do biodiesel	66
Tabela 10. Caracterização físico-química do farnesano	67
Tabela 11. Ciclo ESC de teste de emissões (STANDARDS, 2008)	75
Tabela 12. Temperaturas de decomposição para o farnesano, diesel fóssil e biodiesel valor obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimen	res 1to. 85
Tabela 13. Temperaturas de decomposição para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas valores obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimento.	, 86
Tabela 14. Temperaturas de decomposição para o farnesano, diesel e suas misturas, valore obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimer	es nto. 87
Tabela 15. Temperaturas de decomposição para o farnesano, biodiesel de soja e suas mist valores obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimento.	uras, 88

mistura terciária. Valores obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimento
Tabela 17. Energia de Ativação (E_{α}) para nove conversões das amostras de farnesano, diesel e biodiesel de soja
Tabela 18. Energia de ativação das amostras de misturas de diesel e biodiesel
Tabela 19. Energia de ativação para as amostras de misturas de diesel e farnesano93
Tabela 20. Energia de ativação para as amostras de misturas de farnesano e biodiesel de soja. 94
Tabela 21. Energia de ativação para a amostra de mistura terciária
Tabela 22. Elementos químicos nos combustíveis; determinados por ICP-OES (mg kg ⁻¹)99
Tabela 23. Percentual de composição química determinada por analisador elementar (CHNO)e Difração de Raios-X (S) dos combustíveis
Tabela 24. Coeficientes para balanceamento da equação 47: massa de ar, razão de arcombustível e excesso de ar em proporções estequiométricas
Tabela 25. Cálculo teórico estimado das emissões gasosas de CO ₂ , NO, SO ₂ dos combustíveis com base na análise elementar
Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis. 102
Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis.102Tabela 27. Valores de tensão superficial, densidade e viscosidade dos combustíveis.103
 Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis
 Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis
 Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis
 Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis
 Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis
 Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis

Tabela 35. Potência, Torque e Consumo Específico em % normalizada de diesel, farnesano e suas misturas
Tabela 36 Resultados obtidos por TG experimental dos três combustíveis
Tabela 37. E_{α} para nove conversões das amostras B80AEA20 nas alíquotas de 34 e 4 mg, AEA com 35 mg e B com 4 mg
Tabela 38. Emissões em % da mistura B80AEA20 normalizada em relação ao diesel178
Tabela 39. Potência, Torque e consumo específico da mistura B80AEA20 em % normalizada ao diesel

Índice de Siglas

A – Fator Pré-exponencial.

ANP: Agência Nacional do Petróleo.

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes de Materiais).

B: Biodiesel de soja de soja puro.

BEN – Balanço Energético Nacional.

BSI - British Standard Institution (Instituição de Padrões Britânicos).

CH₄ – Metano.

C_nH_m – Fórmula molecular dos hidrocarbonetos.

CFR - Cooperative Fuel Research.

CLD – Chemiluminescence.

CO – Monóxido de carbono.

CO₂ – Dióxido de Carbono.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

DIN - Deutsche Institut für Normung.

DS50 - Diesel Comercial S50.

DNC - Número de Cetano Derivado.

DTA - Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial).

DTG – *Differencial Thermogravimetry Analysis* (Análise Termogravimétrica Diferencial).

DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial Exploratória).

E_a – Energia de ativação.

EPA - Environmental Protection Agency.

F - Farnesano.

FID - Flame ionization detector.

FTIR - Infravermelho por Transformada de Fourier.

GHG - Green House Gas (Gases de efeito estufa).

HMN – Heptametilnonano.

IC - Índice de Cetano.

ICC-Índice de Cetano Calculado.

ICP - Inductively Coupled Plasma - Plasma Acoplado por Indução.

ID - Ignition Delay ou Atraso de Ignição.

IEA - International Energy Agency - Agência Internacional de Energia.

IRD – Infrared Detector.

ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização).

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

LETeF – Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos.

MP- Material Particulado.

N₂O – Óxido Nitroso.

NC - Número de Cetano.

NCC - Número de Cetano Calculado.

NCD - Número de Cetano Derivado.

NO – Óxido Nitroso.

NO_x – Óxidos de Nitrogênio.

O₂ – Oxigênio.

PCI – Poder Calorífico Inferior.

PCS – Poder Calorífico Superior.

PMD – Paramagnetic Detector.

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel de soja.

SI – Sistema Internacional.

SO_x – Óxidos de Enxofre.

TGA - Thermogravimetry Analysis (Análise Termogravimétrica).

THC - Total Hydrocarbons.

UNICA – União da Indústria da Cana-de-Açúcar.

20F80D - 20%v de Farnesano e 80%v de Diesel Comercial S50.

30F50D20B - 30%v de Farnesano e 50%v de diesel comercial S50 e 20% de biodiesel de soja.

Índice de Apêndices

Apêndice 1: Métodos de Análise Térmica137
Apêndice 2: Curvas de TG e DTG140
Apêndice 3: Estudo da mistura, diesel e farnesano em motor OM 457LA Euro 5160
Apêndice 4: Estudo dos combustiveis biodiesel de soja, álcool etílico anidro e da mistura 80% de biodiesel de soja e 20% de álcool etílico anidro em motor OM 457LA Euro 5 170
Apêndice 5: Curvas TG e DTG para a mistura 80BAEA20, biodiesel e álcool etílico anidro.
Anexo 1: Trabalhos Publicados

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1. Introdução	
1.2. Objetivos	
2. ESTÁDO DA ARTE	
2.1. Análises Termogravimétricas aplicadas para biocombustível líquidos	
2.2. Emissões de Poluentes	
3. Fundamentação Teórica	42
3.1. Combustíveis Estudados	42
3.1.1. Óleo Diesel	
3.1.2. Biodiesel de soja	
3.1.3. Diesel de Cana-de-Açúcar – Farnesano.	43
3.2. Propriedades Físico-Quimicas dos Combustíveis.	
3.2.1. Número de Cetano	44
3.2.2. Densidade	44
3.2.3. Poder Calorífico	45
3.2.4. Destilação	45
3.2.5. Viscosidade Cinemática	
3.2.6. Ponto de Fulgor	47
3.2.7. Lubricidade	47
3.2.8. Tensão Superficial	
3.2.9. Óxidos Nitrosos (NO _x)	
3.2.10. NO _x Térmico	
3.2.11. NO _x Imediato	49
3.2.12. NO _x via N ₂ O	
3.2.13. NO _x via Combustível	51
3.2.14. Monóxido de Carbono (CO)	51
3.2.15. Dióxido de Carbono (CO ₂)	
3.2.16. Material Particulado (MP)	
3.2.17. Hidrcarbonetos (HC).	
3.3. Cálculo da proporção teórica de massa de ar e da razão ar/combustível	
3.4. Métodos Cinéticos	
3.4.1. Cálculo do modelo cinético (Model Free Kinetics)	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1. Materiais	63
4.1.1. Combustíveis	
4.1.2. Gases	67
4.1.3. Equipamentos	67

4.2. Emissões de Poluentes	74
4.2.1. Ciclo de Ensaio ESC.	74
4.3. Procedimentos Experimentais	76
4.3.1. Ensaios Preliminares em análise térmica para a determinação da metodo	ologia
de trabalho.	76
4.4. Aplicação do metodo proposto	
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1. Resultados e Discussões	79
5.1.1. Análise termogravimétrica dos combustíveis Puros (diesel, biodeisel de	soja,
farnesano) e suas misturas.	79
5.1.2. Calculo da energia de ativação com base no modelo cinético (Model Fre	e 80
5.1.3 Análise por calorimetria exploratoria diferencial (DSC)	96
5.1.4. Análises químicas dos combustíveis	
5.1.5. Cálculo da proporção teórica de massa de ar e da razão ar/combustível.	100
5.1.6. Análise calorimétrica	102
5.1.7. Tensão superficial, densidade e viscosidade cinemática	102
5.1.8. Curvas de destilação dos combustíveis	103
5.1.9. Emissões de poluentes do diesel, biodiesel de soja, farnesano e suas mis em motor OM926LA	turas 104
5.1.10. Desempenho do motor diesel (OM926LA Euro 5) utilizando diesel, biodiesel, farnesano e suas mistruas.	106
5.1.11. Pressão de Injeção.	108
 5.1.12. Correlação entre energia de ativação, emissão e desempenho dos moto 5.1.13. Emissões de NO_x produzidas no motor OM926LA Euro 5 e correlaçõe energia de ativação 	res.110 s com
5.1.14. Emissões de CO produzido no motor OM926LA Euro 5 e correlações energia de ativação	com
5.1.15. Emissões de CO ₂ produzido no motor OM926LA Euro 5 e correlações energia de ativação	s com
5.1.16. Emissões de HC produzido no motor OM926LA Euro 5 e correlações energia de ativação	com 118
5.1.17. Emissões de MP produzido no motor OM926LA Euro 5 e correlações energia de ativação	com 120
5.1.18. Potência obtida no motor OM926LA Euro 5 e correlações com energia ativação	1 de 122
5.1.19. Torque obtido no motor OM926LA Euro 5 e correlações com energia ativação	de 123
5.1.20. Consumo específico obtido no motor OM926LA Euro 5 e correlações energia de ativação	com 125
5.1.21. Aplicação do modelo proposto	126
6. Conclusões e Sugestões	127
6.1. Conclusões	
6.2. Sugestão de trabalhos futuros	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	176

1. Introdução e Objetivos

1.1. INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios para viabilizar o uso de biocombustíveis em motor diesel é que o motor diesel está otimizado para utilizar o óleo diesel e não pode ser ajustado para o biocombustível. O biocombustível deve apresentar características que possibilitem a sua utilização no motor diesel, com desempenho próximo ao do óleo diesel, durante seu funcionamento.

Neste trabalho, para avaliar o comportamento dos biocombustíveis em relação ao óleo diesel, foram obtidos em um motor diesel OM 926 LA otimizado para o uso do diesel S50, valores de emissões, torque, potência e consumo específico.

O biodiesel é um dos biocombustíveis mais utilizados. Produzido pelo processo de transesterificação com o uso de óleos vegetais ou gorduras animais (SINGARAM, 2009), mostrou-se uma alternativa viável podendo ser misturado ao diesel fóssil em proporções variáveis. No Brasil, conforme o Boletim Mensal do Biodiesel da Agência Nacional do Petróleo de Agosto de 2015 (ANP, 2015), o óleo de soja foi a principal matéria-prima utilizada para produção do biodiesel, representando 83,16%, seguido pela gordura animal de origem bovina com 13,38% e outras matéria-primas representando 3,46%.

Dessa forma, o biodiesel de soja foi o escolhido para este trabalho, porém apresenta algumas desvantagens em relação ao diesel fóssil, destácando-se o seu menor poder calorífico, o que leva a um aumento de consumo, além do fato de que ele aumenta a emissão de NO_x (óxidos de nitrogênio) e possui baixa estábilidade à oxidação (LAPUERTA *et al.* 2008) e (OZENER *et al.* 2014). No entanto, a sua maior vantagem está no fato de ser renovável.

Além do biodiesel, foi utilizado neste trabalho outro biocombustível, denominado de farnesano.

O farnesano é um hidrocarboneto saturado de cadeia não ramificada, cuja fórmula molecular é $C_{15}H_{30}$. Devido a essas características químicas, apresenta comportamento semelhante ao óleo diesel fóssil.

O farnesano é produzido pela fermentação do caldo da cana-de-açúcar por uma levedura geneticamente modificada em relação àquela normalmente utilizada na fabricação do álcool. Comercialmente denominado por "diesel de cana" ou diesel renovável. Fabricado pela empresa Amyris Inc (NASDAQ: AMRS), na sua planta piloto em Campinas.

Estudos iniciais mostram que este bicombustível apresenta resultados melhores do que o biodiesel de soja, possuindo uma densidade de energia maior, bem como uma maior estabilidade à oxidação (WESTFALL e GARDNER, 2011) e apresenta uma diminuição nas emissões de NO_x. De acordo com estudos apresentados por (Machado e Shiraiwa, 2013), este biocombustível pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel fóssil e ao biodiesel de soja, em misturas binárias ou terciárias, sem a necessidade de ajuste no motor ou na sua calibração.

Como o desenvolvimento deste biocombustível é recente, pois foi apresentado ao mercado em 2009, poucos estudos foram feitos e publicados sobre o seu comportamento em motores diesel e sobre as suas características físico-químicas. De acordo com a base de dados Scopus, Science Direct e Web of Science, no período entre 2000 e 2015, foram encontrados sete trabalhos científicos sobre este combustível, sendo que três fazem parte deste trabalho de doutoramento.

CONCONI e CRNKOVIC (2013) apresentaram estudos sobre o comportamento térmico do farnesano, biodiesel de soja, diesel fóssil e suas misturas binárias em diferentes proporções e também misturas terciárias. Neste trabalho foram apresentados os valores de energia de ativação obtidos a partir da termogravimetria (TGA), com o uso do modelo matemático Kinetics Model-Free, que está relacionado com o atraso de ignição. Os autores mostraram que não somente o número de cetano é importante para compreender o comportamento dos combustíveis em relação ao atraso de ignição, mas também o perfil da curva de energia de ativação (E_a) em relação à conversão (α). Este perfil mostra o mecanismo da decomposição térmica do combustível, do início até o final do processo, e a sua reatividade.

CONCONI *et al.* (2013), que fazem parte também deste trabalho, correlacionam a energia de ativação com as emissões de NO_x dos combustíveis renováveis, diesel fóssil e suas misturas. A energia de ativação foi determinada utilizando-se a termogravimetria (TGA), e o

modelo Kinetcis Modelo-Free e as emissões de NO_x foram obtidos com a utilização do motor a diesel OM 926LA CONAMA P7/Euro 5 no teste (ESC) Cilco Europeu Estácionário. Os resultados mostraram que há uma correlação linear entre a energia de ativação e as emissões de NO_x com R² de 0,9663 e uma equação de reta igual a NO_x = $2,2526E_a - 96.41$, possibilitando os cálculos das emissões de NO_x com um erro médio absoluto de apenas 2,91%.

MACHADO e SHIRAIWA (2013) avaliaram o farnesano sob o ponto de vista das emissões normalizadas (NO_x, HC, CO e PM) e a sua influência nas características do motor. A pressão de injeção encontrada foi menor em relação ao diesel, o que era de se esperar, devido às características físicas do combustível. Em relação às emissões, o farnesano pode ser considerado a melhor opção ambiental devido à redução das emissões de NO_x, HC, CO, CO₂ e PM em 11,22%, 16,67%, 15,07%, 4,66% e 6,14%, respectivamente, em relação ao diesel fóssil sem a necessidade de ajuste do motor.

WON *et al.* (2014) avaliaram o número de cetano pelo método derivado comparando o farnesano com outros combustíveis. Concluíram que o farnesano possui um número de cetano de 59,1, valor elevado em relação aos outros combustíveis.

MILLO *et al.* (2014) estudaram o efeito do uso de 30% em volume do diesel de cana (farnesano) em diesel fóssil em um veículo de passeio equipado com motor diesel Euro 5. Eles observaram uma queda de 2% no torque ao longo de quase toda a faixa de velocidade e nenhuma variação no consumo específico. As emissões de CO e HC foram reduzidas significativamente para baixa e média carga, e para cargas elevadas foram insignificantes.

GOWDAGIRI *et al.* (2014) avaliaram o comportamento de vários combustíveis em um motor monocilindro e observaram que o atraso de ignição aumentou em aproximadamente 15% com o aumento do número de cetano de 40 a 80. O consumo específico e as emissões de CO diminuíram com o aumento do número de cetano devido à redução do tempo de ignição; com isso, o NO diminuiu devido à baixa temperatura de combustão.

GROENDYK e ROTHAMER (2015) analisaram o efeito das propriedades fisicas do combustível na ignição e na caracteristica da combustão comparando com o número de cetano do combustível. Concluiram que o número de cetano tem uma importância primária para explicar o comportamento do combustível e as propriedades fisicas possuem uma importância secundária, mas ajudam a explicar o comportamento dos novos biocombustíveis.

1.2. OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivos:

✓ Desenvolver e validar um método, utilizando análise térmica para predizer o comportamento de um combustível quando usado no motor diesel (OM 926 LA CONAMA P7/EURO 5).

✓ Avaliar as emissões durante o funcionamento do motor diesel com os diferentes combustíveis propostos neste trabalho (biodiesel, farnesano, diesel fóssil e suas misturas)

✓ Caracterização físico-química dos combustíveis farnesano, biodiesel de soja e diesel fóssil por meio das análises de tensão superficial, viscosidade cinemática a 40°C, espectrometria por infravermelho, destilação, fluorescência de raios X, lubricidade HFRR, espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), análise elementar (AE) e calorimetria.

 \checkmark Determinar a energia de ativação do processo de combustão para os combustíveis farnesano, biodiesel de soja, diesel fóssil e das suas misturas binária e terciária utilizando análise termogravimétrica, curva derivada termogravimétrica (TG/DTG) e o método cinético isoconversional (*Model Free Kinetics*).

✓ Avaliar a influência destes combustíveis e suas misturas binárias e terciárias em relação à potência, consumo específico e torque no motor diesel OM 926 LA CONAMA P7/EURO 5.

✓ Relacionar os parâmetros cinéticos com as emissões e o desempenho dos combustíveis estudados e suas misturas.

Capítulo 2

2. Estado da Arte

Neste capítulo serão apresentados trabalhos de alguns autores que utilizaram a técnica de análise térmica para estudar o comportamento térmico dos biocombustíveis líquidos, com capacidade para substituir total ou parcialmente o diesel, além de alguns trabalhos que mostram o desempenho e as emissões produzidas pelos biocombustíveis em motor diesel.

2.1. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS APLICADAS PARA BIOCOMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS.

A análise termogravimétrica tem sido aplicada para se determinar o comportamento térmico dos combustíveis fósseis e dos combustíveis renovaveis, conhecidos como biocombustíveis. Este estudo foi realizado utilizando-se técnicas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimétrica exploratória (DSC), sendo a análise de termogravimetria (TG) a mais aplicada para se determinar a cinética das reações de combustão.

DE SOUZA *et al.* (2004) estudaram os parâmetros termoanalíticos e cinéticos do óleo de girassol, com e sem antioxidante. Nesta avaliação, foram utilizadas as técnicas: de termogravimetria (TG), termogravimetria Derivada (DTG) e a calorimetria exploratória (DSC). O óleo de girassol neste trabalho apresentou um perfil termogravimétrico semelhante, com e sem antioxidante, mostrando uma estabilidade termica até 200°C. A decomposição térmica deste óleo ocorreu em três fases relacionadas com a decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados, monoinsaturados e saturados. As curvas de DSC mostraram dois eventos que caracterizaram a polimerização e a decomposição dos triglicéridos. A capacidade calorífica obtida por DSC mostrou uma boa correlação e dependência da composição dos ácidos graxos. Os parâmetros cinéticos, obtidos por termogravimetria isotérmica utilizando o método de Coats e Redfern, Madhusudanan, Horowitz e Metzger e o método de Van Krevelen, mostraram uma dependência em relação ao antioxidante utilizado. Aumentando o tempo de exposição do óleo de girassol à temperatura, foi verificada uma diminuição no início da temperatura de decomposição térmica
ANDRADE *et al.* (2012) estudaram o comportamento cinético do biodiesel de buriti e das suas misturas com diesel fóssil. A fruta de buriti seca possui, na sua composição, 42,50 \pm 12,50% em peso de óleo. O biodiesel de buriti foi obtido por meio do processo de transesterificação com o uso de álcool metílico. Neste trabalho, o diesel fóssil foi denominado de B0; o biodiesel de buriti, de B100; e as suas misturas de 2, 5, 10, 20 e 50% em peso foram denominados respectivamente de B2, B5, B10, B20 e B50. Os ensaios foram realizados em um equipamento de termogravimetria (TG) que utilizou 10 mg de amostra, fluxo de ar de 100 ml.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e uma faixa de temperatura de trabalho entre a temperatura ambiente até a temperatura de 600°C. Os parâmetros térmicos foram calculados utilizando-se a equação de Coats-Redfern. Conforme a (Tabela 1), foi observado que todas as misturas apresentaram valores endotérmicos para $E_a e \Delta H$ e valores endergônico para ΔG e ΔS , indicando que a volatilização não foi um processo espontâneo; além disso, este estudo confirmou que a adicão de biodiesel de buriti no diesel diminui o calor de combustão.

 Tabela 1: Parâmetro cinético do comportamento térmico do diesel, biodiesel de buriti e suas misturas (ANDRADE et al., 2012).

Mistura	E/kJ mol ⁻¹	A s ⁻¹	$\Delta^{*}H/kJ mol^{-1}$	-Δ≠S/J mol ⁻¹ K ⁻¹	-Δ≠G/kJ mol ⁻¹
BO	46,26	1.016	52,35	252,2	236,24
B2	48,47	1.015	54,60	252,3	240,53
B5	51,00	1.008	57,25	252,6	247,40
B10	57,54	1.020	63,95	252,7	258,91
B20	59,12	0,94	65,73	253,6	267,40
B50	91,78	0,88	98,52	254,3	304,69
B100	154,37	0,87	161,23	254,5	371,14

Com o objetivo de se conhecer novos combustíveis alternativos (CRNKOVIC *et al.* 2012) determinaram a energia de ativação de dois combustíveis renovaveis: a glicerina bruta e o sebo bovino. Este estudo foi realizado em um equipamento de termogravimetria (TG) com os seguintes parâmetros: atmosfera de ar sintético, fluxo de ar de 100 ml.min⁻¹, taxa de aquecimento de 2, 5, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹, faixa de trabalho entre a temperatura ambiente até 600°C e massa de amostra de 10 mg. A determinação da energia de ativação utilizou experimentos termogravimétricos não isotérmicos, e os dados foram calculados utilizando-se o modelo model-free kinetics de Vyazovkin. Os resultados mostraram que os materiais possuem diferentes características térmicas, com diferentes fases e diferentes zonas de temperatura, conforme a Figura 1. A segunda fase da decomposição térmica foi escolhida para o estudo cinético, porque corresponde à principal perda de massa na curva termogravimétrica; além disso, está associada aos compostos intermediários responsáveis pelo estágio de pré-

ignição. Os valores encontrados de energia de ativação para o sebo bovino foram maiores do que os encontrados para a glicerina bruta. Para a glicerina bruta, esses valores estão entre 90 a 42 kJmol⁻¹ e para o sebo bovino, entre 50 a 113 kJmol⁻¹. Considerando-se os valores encontrados da energia de ativação no estágio de pré-ignição ($0 < \alpha < 0.45$), foi concluido que a glicerina bruta requer um suporte adicional de energia para iniciar o processo de combustão devido à sua alta energia de ativação inicial, enquanto o sebo bovino, com um valor de energia de ativação inicial baixo, tem uma facilidade para a sua ignição em relação à glicerina bruta.



Figura 1. A energia de ativação versus a conversão para ambas as amostras: glicerina bruta e sebo bovino (CRNKOVIC *et al.* 2012).

KARIN *et al.* (2015) utilizaram a técnica de termogravimetria (TGA) para estudar a cinética de oxidação dos materiais particulados (MP). A composição química do MP pode ser dividida pela temperatura de oxidação em três principais regiões: região úmida, região dos hidrocarbonetos não queimados (HC) e a região do carbono. Neste estudo, foi observado que cada região é fortemente dependente da condição de funcionamento do motor. A quantidade de HC não queimado, em condição de carga baixa, é maior do que os formados nas condições de carga alta. A energia de ativação aparente calculada para a oxidação do MP obtido do biodiesel, após a sua queima, é menor do que o calculado para o diesel devido à presença de moléculas oxigenadas não queimadas no biodiesel. Os valores de energia de ativação aparente

calculados para a oxidação do MP do biodiesel e do diesel em ar sintético foram de 147-157 kJ/mol e 153-165 kJ/mol, respectivamente.

2.2. EMISSÕES DE POLUENTES

Diversos trabalhos avaliaram as emissões de biocombustíveis em motor diesel, sendo que a sua maioria utilizou biodiesel produzido de diversas fontes.

VALLINAYAGAM *et al* (2013) estudaram o óleo de pinho como um novo biocombustivel para uso em motor diesel. Mesmo com a viscosidade, ponto de ebulição, ponto de fulgor e poder calorífico mais baixos quando comparados ao do diesel fóssil concluiram que pode ser usado no motor diesel sem alteração do motor e sem a necessidade da transeterificação. A mistura de óleo de pinho nas proporções de 25%, 50% e 75% com óleo diesel foi testada em um motor diesel quatro tempo Kirloskar com injeção direta e arrefecido a água com uma potência nominal de 5,2 kW e uma velocidade nominal de 1500 rpm. Os valores obtidos foram comparados ao do diesel e mostraram que, em plena carga, o uso do óleo de pinho puro tem uma redução de 65% na emissão de CO (monóxido de carbono), 30% na emissão de HC (hidrocarbonetos) e 70% na emissão de fumaça. A eficiência térmica e a taxa de liberação de calor aumentaram de 5% a 27% respectivamente, porém o NO_x (óxido nitroso) teve um aumento de 25%.

OZENER *et al.* (2014) compararam a combustão e a característica de emissão do diesel e do biodiesel de soja e suas misturas (B10, B20, B50) utilizando um motor diesel Lombardini 3LD450 monocilíndrico, 4 tempo, aspirado e resfriado a ar, com uma potência máxima de 28kW@3000 rpm (DIN 6270) e um torque máximo de 28Nm@1800-2000rpm. Essa comparação com o diesel mostrou, conforme a figura 2a e 2b, que o biodiesel de soja provocou uma diminuição de 1 a 4% no torque e aumentou de 2 a 9% o consumo, devido ao seu menor poder calorífico e uma significativa redução nas emissões de CO (monóxido de carbono) e THC (hidrocarbonetos totais) não queimados. Conforme a figura 2c e 2d, as emissões de CO₂ e NO_x aumentaram levemente. A análise da combustão mostrou que o biodiesel de soja adicionado ao diesel pode ser usado no motor diesel sem qualquer modificação, sendo um combustível ambientalmente amigável. Como possível solução para o aumento das emissões de NO_x, novos injetores modificados podem ser considerados.



Figura 2. Valores de emissões para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas (a) CO, (b) HC, (c) THC e (d) NO_x. (OZENER et al. 2014).

SAKTHIVEL *et al.* (2014) avaliaram o biodiesel produzido a partir do óleo de peixe e as suas misturas com o óleo diesel nas proporções de 20%, 40%, 60% e 80%. As emissões foram obtidas em um motor diesel quatro tempo Kirloskar com injeção direta, resfriado a ar, com uma potência nominal de 4,4 kW e rotação nominal de 1500 rpm. Os resultados mostraram que a eficiência térmica do motor é proxima, sendo 21,36% para o B0 e 22,15% para o B20, porém revelaram uma queda com o aumento do teor de biodiesel de soja na mistura de 1,8%, 6,4%, 11,3%, e 12,4% para as misturas B40, B60, B80 e B100 respectivamente. As emissões de HC diminuíram com o aumento de biodiesel de soja na mistura, obtendo-se valores de redução de 9,8%, 19,7%, 21,6%, 23,4%, e 23,4% para as misturas de B20, B40, B60. B80 e para B100, respectivamente. As emissões de CO também mostraram uma queda em relação ao diesel puro 11%, 12,8%, 22,3%, 24,2%, e 33,27% para as misturas de B20, B40, B60, B80 e para B100, respectivamente. As emissões de CO₂

apresentaram um aumento em relação ao diesel de 1,2%, devido à presença de oxigênio no biodiesel de soja. Os valores de emissões de NO_x para este biodiesel de soja mostraram uma queda de 1,1%, 2,13%, 3%, e 5,2% para as misturas de B40, B60, B80, e B100 respectivamente. Isso foi explicado devido à elevada viscosidade do biodiesel de soja, que resultou em uma baixa quantidade de ar na mistura e, com isso, abaixando o pico de temperatura da queima, o que gera menos NO_x .

MILLO et al. (2014) estudaram o efeito do uso de 30% em volume do diesel renovável (farnesano) em diesel fóssil. Este estudo foi realizado em um veículo de passeio equipado com motor diesel Euro 5. O farnesano possui uma molécula longa com 15 átomos de carbono que é obtida a partir da fermentação de açúcares derivados de biomassa, que são fermentados para se obter primeiro o farneseno e em seguida, hidrogenado para se obter o farnesano. Este biocombustível possui propriedades físico-químicas semelhante às do diesel fóssil, com viscosidade cinemática e densidade próximas. O fato de o farnesano possuir maior valor de poder calorífico inferior (PCI) e de número de cetano em relação ao diesel significa que tem melhores propriedades de combustão A ausência de compostos aromáticos e de enxofre contribui para a diminuição da formação de fumaça e da emissão de materiais particulados (MP). O teste realizado mostrou uma diminuição média no torque de 2%, observada ao longo de quase toda a faixa de velocidade a plena carga, sem a modificação na calibração do motor. Devido ao valor do poder calorífico inferior ser maior em relação ao do diesel fóssil, ele permitiu anular o efeito da densidade mais baixa do biocombustível. Dessa forma, não foi observada nenhuma variação significativa no consumo específico em relação ao diesel fóssil, bem como as emissões de CO₂ para as condições de operação em carga parcial. As emissões específicas de CO e HC foram significativamente reduzidas em cargas baixas e médias, enquanto para cargas maiores não foram registradas alterações significativas. Esse comportamento foi justificado pela melhor qualidade de ignição do farnesano. Para as cargas médias e altas, o nível de fumaça teve uma notável redução. Neste trabalho, foi possível obter emissões de NO_x compatíveis com as emissões obtidas com diesel fóssil, quando o motor foi adequadamente recalibrado.

3. Fundamentação Teórica

Neste capítulo apresentaremos conceitos básicos, teorias e equações envolvidas que serão importantes para a perfeita compreensão e contextualização do tema.

3.1. COMBUSTÍVEIS ESTUDADOS.

3.1.1. ÓLEO DIESEL.

O óleo diesel é constituído basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos; pode também apresentar na sua composição enxofre, nitrogênio e oxigênio. O seu ponto de ebulição está entre 150 e 380°C. Esse óleo é produzido a partir do refino do petróleo. Comercialmente, podemos encontrar o diesel misturado com outras substâncias, tais como querosene, gasóleos, nafta pesada, entre outros. A adição dessas outras substâncias serve para que o diesel possa atender as especificações necessárias para permitir um bom desempenho do diesel, além de minimizar o desgaste nos motores e nos componentes do sistema de injeção, mantendo a emissão dos poluentes gerados na queima do produto dentro de níveis aceitáveis. O óleo diesel utilizado neste trabalho atende a resolução ANP 42/09 e corresponde a um diesel BS50, que pode possuir até 50 mg/kg de enxofre.

3.1.2. **BIODIESEL DE SOJA.**

O biodiesel de soja utilizado neste trabalho é definido conforme a resolução ANP 14/11, como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no regulamento técnico nº 4/2012, que faz parte destá resolução, sendo um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto. O biodiesel de soja pode ser produzido por meio de craqueamento, esterificação ou transesterificação, sendo que a rota de produção mais utilizada é a transesterificação; que consiste em uma reação química entre um triglicerídeo com álcool etílico ou metílico, conforme a Figura 3 (ROY *et al.*, 2013) sendo que o mais utilizado é o metanol na presença de um catalizador, resultando em um éster metílico e um glicerol.

$$\begin{array}{c} O \\ H_{2}O - C - R \\ 0 \\ CH_{2}O - C - R \\ H \\ CH_{2}O - C - R \\ 0 \\ H \\ CH_{2}O - C - R \\ CH_{2}O \\ CH_{2}O - C - R \\ CH_{2}O \\ CH_{2}O \\ CH_{2}O - C - R \\ CH_{2}O \\ CH_{2}$$

Figura 3. Reação de transesterificação (ROY et al., 2013).

3.1.3. DIESEL DE CANA DE AÇUCAR – FARNESANO.

Conforme (AMYRIS, 2012), o diesel de cana pode ser classificado como um biocombustível, produzido a partir de açúcares fermentáveis, existentes no xarope de cana, e com o uso de leveduras geneticamente modificadas. O óleo produzido a partir da fermentação de açúcares é chamado de farneseno ($C_{15}H_{24}$); é posteriormente utilizada a hidrogenação para o acabamento final do processo de produção com o objetivo de tornar esse biocombustível estável. O produto final é chamado de farnesano, um isoprenoide com 15 átomos de carbono ($C_{15}H_{32}$) conforme Figura 4 (AMYRIS, 2012). Esse combustível foi liberado nos Estados Unidos para mistura de até 35% com diesel fóssil (WESTFALL e GARDNER, 2011).



Figura 4. Farnesano ($C_{15}H_{32}$) (AMYRIS, 2012).

3.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS.

As propriedades dos combustíveis podem afetar o desempenho do motor diesel. Dessa forma, tais propriedades são controladas por meio de especificações, sejam elas nacionais ou internacionais.

As principais propriedades controladas nos combustíveis são:

- Número de cetano
- Densidade
- Poder calorífico
- Destilação
- Viscosidade cinemática
- Ponto de fulgor
- Lubricidade
- Teor de enxofre
- Tensão superficial

3.2.1. NÚMERO DE CETANO

O número de cetano está relacionado com a qualidade da ignição do combustível, caracterizada pelo atraso de ignição, que é o tempo entre o início da injeção e o da combustão. Quanto maior o número de cetano, menor será o atraso de ignição e, dessa forma, melhor será a qualidade desse combustível na combustão. Para se determinar o número de cetano, é empregado o método ASTM D 613, que utiliza um motor monocilindro conhecido como CFR (Cooperative Fuel Research). Este motor possui taxa de compressão variada, onde se compara o combustível a ser avaliado com um combustível de referência. A escala do número de cetano, C₁₆H₃₄), um hidrocarboneto com alta qualidade de ignição, o qual representa o número de cetano 100 e o isocetano, heptametilnonano (HMN), com baixa qualidade de ignição com um número de cetano 15. Dessa forma, o número de cetano é obtido pela equação (1), onde NC é o número de cetano, %n-cetano é a porcentagem de cetano e %HMN é a porcentagem de heptametilnonano.

$$NC = \%n - cetano + 0,15x(\%HMN)$$
(1)

Também podemos determinar o número de cetano de forma estimativa, conhecido como número de cetano derivado (DNC), que corresponde à determinação do atraso de ignição em um equipamento de combustão com volume constante.

3.2.2. **Densidade**

A densidade é medida pelo método ASTM D 1298 ou pelo método ASTM D 4052 e relaciona a quantidade de massa por unidade de volume do combustível que é injetada no motor. Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, quando se varia a densidade do combustível, varia-se a massa de combustível injetado. Valores elevados de densidade causam um enriquecimento da mistura ar/combustível, provocando acréscimo das emissões de particulados, monóxido de carbono

(CO), hidrocarbonetos. Por outro lado, para valores baixos de densidade acarreta a perda de potência e problemas de dirigibilidade.

3.2.3. PODER CALORÍFICO

O Poder Calorífico é definido como a quantidade de energia interna contida no combustível, sendo determinada com a utilização de uma bomba calorimétrica conforme o método ASTM E711. Quanto maior for o poder calorífico, maior será a energia contida no combustível. Considerando-se que um combustível é constituído basicamente por hidrogênio e carbono e que o poder calorífico do hidrogênio é de 28.700Kcal/kg e do carbono de 8.140Kcal/kg, quanto mais hidrogênio o combustível possui, maior será o seu poder calorífico. O poder calorífico pode ser denominado como superior ou inferior. O poder calorífico superior é a quantidade de calor produzida por 1 kg de combustível, quando este entra em combustão com excesso de ar e os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água seja condensado; e o poder calorífico inferior é a quantidade de calor produzida por 1 kg de combustível, quando este entra em combustão seja condensada. Como a temperatura dos gases de combustão é elevada nos motores endotérmicos, a água contida neles se encontra sempre no estado de vapor; portanto, o que deve ser considerado é o poder calorífico inferior e não o superior.

3.2.4. Destilação

A destilação é determinada pelo método ASTM D 86; e relaciona-se com a característica de volatilidade do combustível e depende da sua composição química. Comparando-se dois combustíveis com peso molecular menor e maior, o combustível com peso molecular menor terá um ponto de ebulição menor do que aquele com peso molecular maior. Os combustíveis que correspondem a misturas de substâncias, tal como o óleo diesel, que é uma mistura de hidrocarbonetos, possuem uma ampla faixa de temperatura de destilação, com o ponto de ebulição inicial em torno de 140°C, devido às frações leves do diesel com baixo peso molecular; e no final da faixa de destilação, um ponto de ebulição em torno de 380°C, devido às frações pesadas com maior peso molecular, conforme a Figura 5. A destilação tem influência em outras propriedades do combustível tais como a viscosidade, ponto de fulgor, temperatura de autoignição, número de cetano e densidade.



Figura 5. Curva típica de destilação do óleo diesel (DIESELNET, 2010).

3.2.5. VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade de um fluido indica a sua resistência ao escoamento e pode afetar o desempenho do sistema de injeção. Fluido com alta viscosidade necessita de uma pressão de injeção elevada, dificultando a partida do motor. Isso aumenta o desgaste das engrenagens, eixo de cames e tuchos do conjunto de bombas injetoras. Fluido com baixa viscosidade pode provocar excessivo desgaste no sistema de injeção e bomba, vazamento no injetor, com perda de potência. A característica do spray do combustível na câmara de combustão também é influenciada pela viscosidade. O método comumente utilizado para se medir a viscosidade cinemática é o método ASTM D 445, que consiste em colocar um determinado volume de fluido em um tubo capilar, depois induzir o líquido a escoar por gravidade e medir o tempo que este fluido levou para se deslocar de um ponto ao outro, sob uma determinada temperatura. A viscosidade, então, é calculada a partir do tempo de escoamento e do fator de calibração do viscosímetro (NOUREDDINI *et al.* 1992).

3.2.6. PONTO DE FULGOR

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um combustível libera vapores em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. A temperatura de fulgor não é suficiente para que a combustão seja mantida, isto é, retirando-se a fonte de calor, acaba a inflamação da mistura. Essa propriedade não está relacionada ao desempenho do combustível e, sim, às características de sua segurança. A variação no ponto de fulgor não influencia a temperatura de autoignição e nem outra característica da combustão.

3.2.7. LUBRICIDADE

A lubricidade é a capacidade de reduzir o desgaste entre as superficies metálicas em contato e depende de várias propriedades físicas, tais como a viscosidade e a tensão superficial. Diferentemente do motor de ciclo Otto; o motor de ciclo diesel necessita dessa propriedade, devido ao funcionamento da bomba do sistema de injeção (Possidonio, 2008). Quando duas superfícies em contato deslizam uma sobre a outra, a interação entre suas asperezas é responsável por gerar as forças de contato que se opõem ao movimento, conhecido como força de atrito, que tem parte de suas energias dissipadas na forma de calor, ruído e desgaste dos materiais. O combustível, durante a sua utilização, realiza os três regimes de lubrificação: Lubrificação Limítrofe; Elastoidrodinâmica (filme parcial e completo) e Hidrodinâmica. Na Figura 6, são apresentados estes regimes através da Curva de Stribeck, (SANTANA, 2009), a qual relaciona o coeficiente de atrito em função do parâmetro λ (razão entre a espessura de filme lubrificante e a rugosidade média do material).



Figura 6. Regimes de lubrificação representada pela curva de Stribeck (SANTANA, 2009).

O método HFRR (*High Frequency Reciprocating Ring*), definido pela norma ASTM D 6079, é utilizado para a determinação da lubricidade do combustível. Esse ensaio se caracteriza pelo movimento alternativo de uma esfera metálica sobre um disco plano chamado de contracorpo, lubrificado pelo próprio combustível sob uma determinada carga.

3.2.8. TENSÃO SUPERFICIAL

A tensão superficial é a propriedade física de um líquido causada pelas forças de coesão intermoleculares no líquido e corresponde à energia necessária para romper tais forças, movendo a molécula do interior de um líquido até a sua interface, que corresponde à superfície de separação entre os dois líquidos imiscíveis ou entre o líquido e o ar. Esse parâmetro, junto com os parâmetros de viscosidade e peso específico, influência o tamanho das gotículas do combustível e a sua aspersão. Quanto maior a tensão superficial, maior será o diâmetro da gotícula aspergida, ou seja, quando temos um combustível com alta viscosidade e alta tensão superficial, o combustível terá uma pobre atomização do spray na câmera de combustão (ESTEBAN et al., 2012; PHANKOSOL et al., 2014).

3.2.9. ÓXIDOS NITROSOS (NO_x)

Os óxidos nitrosos (NO_x) são formas primárias que ocorrem nos gases de escapamento do motor diesel, sendo uma mistura de gases altamente reativos que contém na sua composição nitrogênio e oxigênio em quantidades variáveis. O NO (óxido nitroso) e NO₂ (dióxido de nitrogênio) representam de 70% a 90% do total de NO_x. As emissões de (N₂O) monóxido de dinitrogênio, (N₂O₂) dióxido de dinitrogênio, (N₂O₃) trióxido de dinitrogênio, (N₂O₄) tetraóxido de dinitrogênio e (N₂O₅) pentaóxido de dinitrogênio são mínimas em relação ao total de NO_x emitido. A formação do NO_x ocorre em regimes de misturas pobres (excesso de ar) com elevada pressão e elevada temperatura na câmara de combustão. A maior quantidade de NO_x se forma quando a temperatura na câmara de combustão está acima de 1700°C. Dessa forma o NO_x é considerado um limitante para se obter um melhor rendimento térmico do motor, pois, quando se aumenta a temperatura e a pressão na câmara de combustão, temos o aumento das emissões de NO_x (AL-DAWODY E BHATTI, 2013). A formação de NO_x pode ser explicada por quatro diferentes mecanismos: NO_x térmico, NO imediato, NO via N₂O e NO via combustível.

3.2.10. NO_x Térmico

O mecanismo térmico conhecido também como o mecanismo de Zeldovich é proveniente da oxidação do nitrogênio do ar em altas temperaturas (acima de 1700°C) e com o tempo prolongado de exposição. Esse mecanismo envolve um conjunto de reações químicas propostas por Zeldovich (VARATHARAJAN e CHERALATHAN, 2012a).

$$N_2 + 0 \leftrightarrow NO + N \tag{2}$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + N \tag{3}$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H \tag{4}$$

A reação (2) possui uma alta energia de ativação, devido à tripla ligação estável da molécula de nitrogênio. Dessa forma, tal etapa possui uma forte dependência com relação à temperatura, e a sua produção é mais lenta que a taxa de oxidação dos hidrocarbonetos; as reações (3) e (4) são mais rápidas, sendo a reação (2) a limitante na taxa da reação. A formação de NO pelo mecanismo de Zeldovich é significativa para temperaturas acima de 1700°C e pouco significativa para temperaturas abaixo de 1400°C.

3.2.11. NO_x Імеріато

O mecanismo do aparecimento rápido de NO, conhecido como o mecanismo de Fenimore, é importante para a formação de NO em baixas temperaturas durante o processo de combustão rica, ou seja, com excesso de combustível. Ele ocorre na proximidade da frente de chama, onde o tempo de residência é curto. É mais complexo do que o mecanismo de NO_x térmico, pois seu processo está intimamente associado à formação do radical CH, pela reação de hidrocarbonetos e moléculas de nitrogênio, levando à formação de aminas e/ou compostos de ciano, que, em seguida, reagem formando NO, O e CH. Estes contribuem reagindo com o N₂ para a formação do HCN (ácido cianídrico) e, em seguida, o nitrogênio atômico que reage rapidamente formando NO, conforme mostra a reação (5). Como essa reação tem uma pequena energia de ativação, ela ocorre em temperaturas menores do que a reação (2).

$$CH + N_2 \leftrightarrow HCN + N$$
 (5)

$$C + N_2 \quad \leftrightarrow CN + N \tag{6}$$

Na sequência, a formação de NO é obtida pela reação com O e OH, conforme as reações de (7) a (11) (GLASSMAN e YETTER, 2008).

$$HCN + 0 \leftrightarrow NCO + H$$
 (7)

$$NCO + H \leftrightarrow NH + CO$$
 (8)

$$NH + (H, OH) \leftrightarrow N + (H_2, H_2O) \tag{9}$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H \tag{10}$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \tag{11}$$

3.2.12. NO_x via N₂O

Outro mecanismo de formação de NO_x é aquele formado via óxido nitroso (N₂O). Ele ocorre nas condições onde se tem excesso de ar com pressões elevadas. Neste mecanismo, temos reações conhecidas como reações de terceiro corpo, denominado como M.

MARTINS e FERREIRA (2010) concluíram que essa trajetória é importante sob condições de excesso de ar e de pressão elevada, devido à presença das reações de terceiro corpo sendo enriquecido pelo equilíbrio do átomo de O.

O N₂O é formado pela recombinação dos átomos de oxigênio e de nitrogênio, pela reação (12), onde "M" é o terceiro corpo, que pode ser originado de qualquer composto, necessário para remover a energia liberada pela colisão das moléculas de O₂ com N₂, possibilitando que a reação ocorra completamente. Sem a presença do terceiro corpo "M" nas condições de excesso de ar e pressão elevada, as forças de colisão entre as moléculas dos reagentes seriam tão fortes que poderiam causar a repulsão entre elas e, com isso, os produtos voltariam a ser como os reagentes iniciais.

$$N_2 + 0 + M \leftrightarrow N_2 0 + M \tag{12}$$

O N2O pode ser oxidado para NO ou reduzido a N2, em condições de excesso de ar.

$$N_2 0 + 0 \leftrightarrow N0 + N0 \tag{13}$$

$$N_2 0 + 0 \leftrightarrow N_2 + 0_2 \tag{14}$$

A reação (13) é considerada a principal fonte de NO para este mecanismo. Nas condições estequiométricas ou condições ricas em excesso de combustível, o N₂O é reduzido a N₂, sendo estas as principais reações envolvidas no processo:

$$N_2 O + H \leftrightarrow N_2 + OH \tag{15}$$

$$N_2 O + H \leftrightarrow NH + NO \tag{16}$$

$$N_2 O + OH \leftrightarrow N_2 + HO_2 \tag{17}$$

3.2.13. NO_x via Combustível

A conversão de nitrogênio ligada ao combustível para óxido de nitrogênio somente será possível se o combustível contiver nitrogênio na sua composição. O carvão e os óleos residuais possuem altos níveis de nitrogênio ligada ao combustível, que formam o NO_x . A formação do NO_x depende da temperatura da queima, da vazão entre o ar e combustível, e da umidade segundo (LUCON, 2003).

3.2.14. MONÓXIDO DE CARBONO (CO).

O monóxido de carbono (CO) é um produto intermediário da combustão dos hidrocarbonetos, e a sua concentração é mais alta em regime de marcha lenta e durante a fase fria de funcionamento do motor. Devido à temperatura e ao tempo de residência durante a reação de combustão, uma reação incompleta de combustão pode ocorrer e, consequentemente, promover a formação de monóxido de carbono. Em uma mistura rica em excesso de combustível, normalmente há uma alta emissão de CO, sendo que o principal parâmetro que afeta a sua formação é a alta taxa de combustível/ar (razão C/A). Tal mecanismo de formação de CO pode ser resumido na reação (18) (BOWMAN, 1975):

$$RH \to R \to RO_2 \to RCHO \to RCO \to CO \tag{18}$$

Onde R representa o radical hidrocarboneto. A reação para produzir CO a partir do radical RCO ocorre pela decomposição térmica conforme a reação (19).

$$RCO \rightarrow CO + R$$
 (19)

Ou pela reação (20):

$$RCO + \begin{cases} O_2 \\ OH \\ O \\ H \end{cases} \rightarrow CO + \cdots$$
 (20)

Onde RCO é o radical que produz CO. Essa reação mostra que muitos radicais presentes no processo de combustão influenciam a formação de CO (BOWMAN, 1975).

3.2.15. DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

A emissão de CO₂ tem um significativo impacto ambiental, pois é um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa. A principal fonte de emissão de CO₂ são os motores de combustão interna, que utilizam combustíveis fósseis. Tal emissão pode ser minimizada pelo uso de combustíveis renováveis, que são derivados de biomassa, onde a quantidade de CO₂ emitido na combustão é compensada pela absorção do mesmo através da fotossíntese das plantas em crescimento. No motor diesel, a emissão de CO₂ indica a eficiência na queima deste combustível na câmera de combustão. Em uma combustão completa, mais carbono deve ser convertido em dióxido de carbono durante a combustão (SAKTHIVEL *et al.*, 2014).

3.2.16. MATERIAL PARTICULADO (MP).

O material particulado está associado à fumaça preta tradicionalmente emitida pelos veículos equipados com motor diesel. O material particulado é definido como a quantidade de todas as substâncias presentes nos gases de escape; que são capturados em um filtro padronizado a uma temperatura máxima de 52°C e, após a diluição dos gases de escape, com ar limpo, conforme norma NBR 15634. O material particulado MP forma um sistema complexo de aerossóis constituído basicamente de partículas negras de carbono (fuligem), compostos de hidrocarbonetos condensados, sulfatos livres e sulfatos ligados com água, metais abrasivos, cinzas e outros componentes. Conforme (MERKER, 2006) Figura 7, o MP é constituído por 95% de materiais orgânicos, or sua vez constituídos por 71% de fuligem, 24% de hidrocarbonetos não queimados e 5% de material inorgânico, que é constituído por 3% de sulfatos e 2% de outros componentes.



Figura 7. Composição do material particulado na emissão de motores diesel (MERKER, 2006).

Apesar de existir uma grande quantidade de estudos sobre a formação do material particulado no motor diesel, suas propriedades físicas e químicas e o seus efeitos na saúde humana ainda não são completamente conhecidos. Com base no que já se conhece, o MP é considerado um dos poluentes mais prejudiciais ao homem, podendo causa câncer (MCCLELLAN *et al.*, 2012). A fuligem se forma durante o processo de oxidação do diesel, onde pequenas cadeias carbônicas são formadas, tais como o acetileno (C₂H₂), que é um precusor na formação dos anéis benzênicos primários, que crescem devido à adição de novas moléculas de C₂H₂ pelo mecanismo chamado HACA (abstração de hidrogênio, adição de acetileno), formando a fuligem conforme (MERKER, 2006). Neste processo, a fração de carbono na partícula aumenta continuamente enquanto a fração de hidrogênio diminui, ocorrendo a condensação com a formação dos núcleos de fuligem, chamada de nucleação, com dimensões entre 1-2 nm. Na sequência essas partículas colidem e podem formar, por coalescência no núcleo de fuligem, partículas maiores, com diâmetros entre 20-30 nm, tendo

também a adição de várias outras substâncias. Segundo (HEYWOOD, 1998), com o aumento da dimensão das partículas de fuligem elas não são mais restruturadas quando colidem; em vez disso, começam a se aglomerar formando estruturas contendo de 30 a 1800 partículas primárias de fuligem. A Figura 8 mostra o mecanismo de formação global da fuligem.



Figura 8. Mecanismo de formação global da fuligem (MERKER, 2006).

A influência da temperatura da combustão sobre crescimento de fuligem é muito complexa, pois em altas temperaturas favorecem tanto a formação da fuligem como a oxidação. A formação da fuligem se inicia em torno de 1100°C e a formação de oxidação se inicia em torno de 1000°C, sendo que a faixa entre 1200°C<T<1600°C é critica para a formação de fuligem, como mostrado na Figura 9, onde a porcentagem de crescimento de fuligem é representada em função da temperatura e da taxa de equivalência.

Na Figura 9 e 10, podemos verificar que, no inicio da combustão, uma grande quantidade de fuligem é produzida; entretanto, uma parte dessa fuligem é oxidada durante as fases de pós-combustão. Dessa forma, a quantidade de partículas nos gases de escape corresponde a uma fracção aproximada de 0,1 a 1% das partículas formadas. Sendo muito difícil o entendimento dos processos físico-químicos que estão relacionados à sua formação (MERKER, 2006).



Figura 9. Aumento da fuligem em função da taxa de equivalência e temperatura (MERKER, 2006).



Figura 10. Progressão temporal de fuligem no motor diesel DI (MERKER, 2006).

3.2.17. HIDRCARBONETOS (HC).

Os hidrocarbonetos são compostos formados de carbono e hidrogênio, e a sua emissão está na forma de gases, partículas finas ou gotas. A emissão de hidrocarboneto é dividida em três partes: o HCT hidrocarboneto totais, o metano CH₄, conhecido como hidrocarboneto simples e o HCNM hidrocarboneto não metano, que corresponde à diferença entre os hidrocarbonetos totais menos os hidrocarbonetos simples, neste caso o metano. São produzidos pela combustão e evaporação dos combustíveis, em motores de combustão interna

(HEYWOOD, 1998). Suas emissões são precursores para a formação do ozônio troposférico e do efeito estufa. Alguns hidrocarbonetos são considerados carcinogênicos em caso de exposição prolongada.

Os hidrocarbonetos formados na combustão são os hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alquenos, alquinos, e seus derivativos cíclicos), que são virtualmente inodoros; e os hidrocarbonetos cíclicos aromáticos (como benzeno, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos), que emitem um odor discernível e provocam nos seres humanos ardor nos olhos em concentrações elevadas e, quando estão parcialmente oxidados (como aldeídos e cetonas), emitem um odor desagradável. No motor diesel, cuja combustão não é homogênea, o processo de formação de hidrocarbonetos é resultante da oxidação total ou parcial dos componentes do combustível e pode também ser originárias do lubrificante. vários são os mecanismos que explicam esse processo (HEYWOOD, 1998; CHALLEN e BARANESCU,1999; MERKER, 2006; RAKOPOULOS e GIAKOUMIS,2009).

3.3. CÁLCULO DA PROPORÇÃO TEÓRICA DE MASSA DE AR E DA RAZÃO AR/COMBUSTÍVEL

Utilizando-se as composições químicas dos combustíveis, é possível estabelecer o cálculo da proporção teórica da massa de ar e a razão estequiométrica ar/combustível. O conhecimento da composição química dos diferentes combustíveis é importante para se determinar os coeficientes estequiométricos da equação química de combustão. A equação (20) apresenta uma reação geral da combustão com formação de possíveis poluentes (CO₂, NO, SO₂).

$$C_a + H_b + N_c + O_d + S_e + x(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow aCO_2 + \left(\frac{b}{2}\right)H_2O + cNO + eSO_2 + yN_2$$
(20)

Onde: *a* corresponde ao percentual de carbono dividido pela massa atômica (12); *b*, ao percentual de hidrogênio dividido pela massa atômica (1); *c*, ao percentual de nitrogênio dividido pela massa atômica (14); *d*, *ao* percentual de oxigênio dividido pela massa atômica (16); *e* o percentual de enxofre dividido pela massa atômica (32); e x e y correspondem aos coeficientes estequiométricos, que são calculados pela equação (21).

$$\begin{cases} 2x + d = 2a + \left(\frac{b}{2}\right) + c + 2e \\ y = 3,76.x \end{cases}$$
(21)

Com o valor obtido de x do primeiro termo da equação (20), $x(O_2 + 3,76.N_2)$, é possível calcular a massa de ar necessária para a combustão. No processo de combustão, são considerados os quatros principais poluentes: óxidos de nitrogênio (comumente chamados de NO), monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados ou compostos orgânicos parcialmente queimados e os óxidos de enxofre (RICHARDS *et al.*, 2001).

3.4. MÉTODOS CINÉTICOS

Os métodos isotérmicos ou não isotérmicos conhecidos também como dinâmicos (TELEA *et al.*, 1997; BROWN, 2011; JANKOVIC *et al.*, 2011; CRNKOVIC *et al.*, 2012), são utilizados para se estudar a cinética química de uma reação e determinar os seus parâmetros, tais como a energia de ativação E_a , o fator prè-exponencial (A) e a ordem da reação (n). Nos métodos isotérmicos, é necessário conhecer a região de temperatura de interesse, onde são traçados no mínimo quatro gráficos da fração de decomposição (α) versus o tempo (t), mantendo-se constante a temperatura (T). A sua principal desvantagem em relação ao método não isotérmico é a necessidade de um tempo longo de ensaio para a aquisição dos dados.

O método isotérmico é baseado na equação de velocidade (equação 22).

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$
(22)

Onde V corresponde à velocidade; α , à fração da decomposição; t, ao tempo da reação; e T, à temperatura da amostra. A função $f(\alpha)$ é determinada experimentalmente e indica o provável mecanismo da reação.

Derivando a equação (22), temos.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \div \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)d(t) \div \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)\int_0^t dt$$
(23)

Substituindo $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ na equação (24) obtemos

$$g(\alpha) = kt \tag{24}$$

A função $g(\alpha)$, da mesma forma que a função $f(\alpha)$, deve ser ajustada nas equações mostradas na Tabela 2.

<i>al.</i> , 2011).					
	Modelo de reação	Simbolo	$f(\alpha)$	g(α)	
1	Potência	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$	
2	Potência	Р3	3 α ^{2/3}	$\alpha^{1/3}$	
3	Potência	P2	2α ^{1/2}	$\alpha^{1/2}$	
4	Potência	P2/3	2/3α ^{-1/2}	α ^{3/2}	
5	Difusão unidimencional	D1	1/2α ⁻¹	α^2	
6	Mampel (primeira ordem)	F1	1-α	-ln(1-α)	
7	Avrami-Erofeev	A4	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	
8	Avrami-Erofeev	A3	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	[-ln(1-α)] ^{1/3}	
9	Avrami-Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	[-ln(1-α)] ^{1/2}	
10	Difusão tridimensional	D3	$3/2(1-\alpha)2/3[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	
11	Contração esférica	R3	3(1-α) ^{2/3}	1-(1-α) ^{1/3}	
12	Cotração cilindra	R2	2(1-α) ^{1/2}	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	
13	Difusão bidimensional	D2	[-ln(1-α)] ⁻¹	(1-α)ln(1-α)+α	

Tabela 2. Alguns dos modelos cinéticos, expressão para as funções de $f(\alpha) e g(\alpha)$. (VYAZOVKIN *et*

A função k(T), que corresponde à constante da velocidade da reação em relação à temperatura, é também descrita pela equação de Arrhenius (25), podendo ser usada para o cálculo da energia de ativação.

$$k(T) = A. e^{-Ea/RT}$$
(25)

Na equação de Arrhenius (25) temos: A, que corresponde ao fator pré-exponencial; E_a , à energia de ativação; R, à constante dos gases (8,31 J.mol⁻¹. K⁻¹); e T, à temperatura absoluta em (K). Os métodos não isotérmicos correspondem ao aquecimento da amostra em uma ou mais razões de aquecimento (β) e também são baseados na equação (26).

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$
(26)

Neste caso substituindo k(T) pela equação de Arrhenius equação (25) e incluindo a razão de aquecimento equação (27):

$$\phi = \frac{d(T)}{dt} \tag{27}$$

Obtemos a equação (28):

$$\frac{d(\alpha)}{d(\alpha)} = \frac{A}{\emptyset} e^{-\frac{E\alpha}{RT}} dT$$
(28)

A partir da equação (28), obtemos os parâmetros da energia de ativação E_a , o fator préexponencial (A) e a forma da reação f(α).

Como a taxa de reação é representada como função da conversão $f(\alpha)$, ela é diferente para cada processo, e o modelo de reação deve ser determinado experimentalmente para cada estudo, porém o modelo conhecido como Model Free Kinetics de Vyazovkin permite a determinação dos parâmetros cinéticos sem a necessidade de se conhecer o modelo cinético e a função da conversão $f(\alpha)$ (LEIVA, 2005).

Este modelo é baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva (E_a) como função da conversão (α) da reação química, E= $f(\alpha)$.

Assim, em sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos. Essa teoria é baseada assumindo-se que:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$
⁽²⁹⁾

Sendo t o tempo, T a temperatura, α a extensão de conversão, $f(\alpha)$ o modelo da reação , k(T) o coeficiente da taxa de reação de Arrhenius, e R a constante universal dos gases.

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathrm{Aexp}\left(\frac{-\mathrm{E}}{\mathrm{RT}}\right) \mathbf{f}(\alpha) \tag{30}$$

As taxas globais de um processo de múltiplos passos podem ser representadas por meio da combinação de uma equação de único passo; portanto, a equação (30) é representativa para todo o processo. Na prática, a taxa global do processo é aproximada pela combinação de poucas (normalmente de duas a três) taxas de equação (rate equation) e cada uma delas influencia toda a região de temperatura (região T) e a extensão de reação (VYAZOVKIN, 2002).

Tomando como base a Equação (30) e dividindo pela razão de aquecimento β =dT/dt, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta}f(\alpha)$$
(31)

Sendo $d\alpha/dt$ a taxa de reação (s⁻¹), k a constante de velocidade (s⁻¹). Substituindo a Equação (30) na Equação (31), tem-se:

$$\frac{1}{f(\alpha)}d\alpha = \frac{A}{\beta}e^{-E/RT}dT$$
(32)

Integrando até a conversão, α (na temperatura T),

$$\int_{0}^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT$$
(33)

Desde que E/2RT >>1, a integral da temperatura poderá ser aproximada por,

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT}$$
(34)

Substituindo a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica,

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^{2}} = \ln \left[\frac{RA}{E_{\alpha}g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{R_{\alpha}} \frac{1}{T_{\alpha}}$$
(35)

Sendo,

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} = g(\alpha) \tag{36}$$

Uma das principais vantagens desse método é a possibilidade de isolar a função $g(\alpha)$ do coeficiente linear. A determinação dessa função em processos complexos é difícil de ser determinada (VYAZOVKIN e WIGHT, 1999).

A Equação (34) é definida como equação dinâmica, sendo usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

A Equação (35) permite obter a energia de ativação E_a , e o fator pré-exponencial A. A Figura 12 ilustra a obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial a partir da curva de Arrhenius (regressão linear). Sendo a equação da reta $y = a_0 + a_1.x$, temos que:



Figura 11. Curva de Arrhenius.

Por regressão linear, ajusta-se a melhor reta y = $a_0 + a_1.x$. Tem-se que $a_0 = \ln \left[\frac{RA}{E_{\alpha}g(\alpha)}\right]_e a_1 = \frac{-E_{\alpha}}{R}$. Da equação (35) obtém-se que $E = -R \cdot a_1$.

Em experimentos típicos, é necessário obter pelo menos três razões de aquecimento (β) diferentes, e as respectivas curvas de conversão são avaliadas a partir da curva TG. Para cada

conversão (α), plotando-se $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^{2}}\right)$ versus $1/T_{\alpha}$ obtém-se uma reta cuja inclinação é -E/R, e o fator pré-exponencial (A) é obtido por meio de cálculos que dependem do intercepto da extrapolação da reta no eixo y. Assim, tanto E quanto A são obtidos em função da conversão.

3.4.1. CÁLCULO DO MODELO CINÉTICO (MODEL FREE KINETICS)

Pela equação (37), proposta por Wolfer em 1938 (HEYWOOD, 1998; LICHTY, 1967), podemos observar que há uma relação direta entre a energia de ativação da decomposição térmica e o atraso de ignição. O atraso de ignição é o intervalo entre o início da injeção do combustível dentro da câmara e o início da sua combustão. Um longo atraso de ignição provoca um acúmulo de combustível que não é queimado permanecendo na câmara de combustão.

$$\tau = A p^{-n} e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{37}$$

Sendo τ o atraso de ignição, p a pressão, T a temperatura, R a constante universal dos gases, E_a a energia de ativação, n o coeficiente cinético e A o fator de frequência.

Sendo assim, a energia de ativação E_a é um parâmetro importante para se avaliar a qualidade de ignição do combustível, ou seja, quanto menor a energia de ativação, menor será o seu atraso de ignição; portanto, melhor o desempenho do combustível no processo da ignição.

A energia de ativação neste trabalho foi obtida pela Análise termogravimétrica TG de cada amostra, aplicando os resultados obtidos no método cinético Model-Free. Para a aplicação deste modelo, são necessárias, pelo menos, três curvas de TG, com diferentes taxas de aquecimento. Os valores de energia de ativação foram obtidos da inclinação ln (β /T²) em função de 1/t, com base na equação (38).

$$ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^{2}}\right) = ln\left[\frac{AR}{E_{\alpha}g(\alpha)}\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}$$
(38)

Capítulo 4

4. Materiais e Métodos

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Combustíveis.

Neste trabalho foram, estudadas três amostras de combustível, sendo duas de biocombustíveis (farnesano e biodiesel de soja, denominado neste trabalho como biodiesel) e uma de combustível fóssil (diesel S50, denominado neste trabalho como diesel).

A Tabela 3 mostra a procedência e a denominação dos combustíveis puros utilizados neste trabalho.

Combustível	Combustível Procedência	
Farnesano	Fornecido pela empresa Amyris,	F
	produzido na sua planta piloto em	
	Campinas.	
Biodiesel	Ester Metílico de soja adquirido	В
	pela Mercedes-Benz do Brasil da	
	empresa Brasil Eco Diesel na sua	
	planta industrial em Pernambuco.	
Diesel comercial S50.	Conforme a resolução ANP 42/09	D
	para diesel S50 contendo 5% de	
	biodiesel - adquirido pela	
	Mercedes-Benz do Brasil.	

Tabela 3. Procedência e denominação dos combustíveis puros.

A partir dessas amostras puras, foram preparadas 18 misturas binárias, constituídas por diesel e farnesano (Tabela 4), diesel e biodiesel (Tabela 5), farnesano e biodiesel (Tabela 6) e uma mistura terciária diesel, biodiesel e farnesano (Tabela 7).

Diesel	Farnesano	Denominação
90	10	90D10F
80	20	80D20F
70	30	70D30F
50	50	50D50F
25	75	25D75F

Tabela 4. Mistura binária (diesel e farnesano) % v/v.

Tabela 5. Mistura binária (diesel e biodiesel) % v/v.

Diesel	Biodiesel	Denominação
90	10	90D10B
80	20	80D20B
70	30	70D30B
50	50	50D50B
25	75	25D75B

Tabela 6. Mistura binária (farnesano e biodiesel) % v/v.

Farnesano	Biodiesel	Denominação
90	10	90F10B
80	20	80F20B
70	30	70F30B
50	50	50F50B
25	75	25F75B

Tabela 7. Mistura terciária (diesel, farnesano e biodiesel) % v/v.

Diesel	Biodiesel	Farnesano	Denominação
50	30	20	50D30B20F

O diesel foi caracterizado conforme a resolução ANP 42 de 16 de dezembro de 2009 e os dados estão apresentados na Tabela 8.

Características	Unidade	Especificação	Resultado	Método
Aspecto		Límpido e isento	Límpido e	Visual
		de Impurezas	isento de	
Cor		Amarelada	impurezas A marelada	Vigual
Cor ASTM				V ISUAI
		5,0 max.	L 1,0	ASTIVI D 1500
10% Recuperados	°С	Anotar	192,90	
50% Recuperados	°C	245,0 a 310,0	276,30	
85% Recuperados	°C	360,0 max.	336,20	ASIM D 86
90% Recuperados	°C	Anotar	347,30	
Massa Específica a 20 °C	kg/m ³	820,0a 865,0	843,4	ASTM D 4052
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	2,0 a 5,0	3,10	ASTM D 445
Corrosividade ao cobre 3h, a 50 °C		1 max.	1	ASTM D 130
Ponto de entupimento	°C	5 max.	- 6	ASTM D 6371
Cinzas	% massa	0,010 max.	<0,0010	ASTM D 482
RCR nos 10% finais da destilação	% massa	0,25 max.	0,10	ASTM D 524
Número de cetano		46 min.	49	ASTM D 613
Lubricidade a 60 °C	μm	520 max.	249	ASTM D 6079
Água e sedimentos	%volume	0,05 max.	traços	ASTM D 2709
Ponto de fulgor	°C	38,0 min.	38,50	ASTM D 93
Enxofre total	mg/kg	50 max.	28	ASTM D 4294

Tabela 8. Caracterização físico-química do diesel.

O biodiesel foi caracterizado conforme a resolução ANP 7 de 19 de março de 2008, e os dados estão apresentados na Tabela 9.

Características Unidade		Especificação	Resultado	Método
Aspecto		Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Visual
Massa específica a 20°C	kg/m3	850 a 900	882,0	ASTM D 4052
Viscosidade a 40°C	mm2 /s	3 a 6	4,42	ASTM D445
Teor de água, KF	mg/kg	500 max.	200	ASTM D6304
Ponto de fulgor, PM	°C	100 min.	151	ASTM D93
Teor de éster	%massa	96,5 min.	96,7	EM 14103
Enxofre total	mg/kg	50 max.	10	ASTM D5453
Teor de sódio + potássio	mg/kg	5 max.	2	NBR 15553
Teor de cálcio +	mg/kg	5 max.	2	NBR 15553
magnésio Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C		1 max.	1	ASTM D 130
Teor de fósforo	g/L		0	ASTM D3231
Número de cetano			59	ASTM D 613
Ponto de entupimento de filtro a frio, CFPP	°C	19 max.	-5	ASTM D 6371
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5 max.	0,1	ASTM D664
Glicerina livre	%massa	0,02 max.	0,01	ASTM D 6584
Glicerina total	%massa	0,25 max.	0,12	ASTM D 6584
Monoglicerídeos	%massa	Anotar	0,01	ASTM D 6584
Diglicerídeos	%massa	Anotar	0,02	ASTM D 6584
Triglicerídeos	%massa	Anotar	0,01	ASTM D 6584
Metanol + Etanol	%massa	0,2 max.	0,1	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	137	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110℃	h	6 (mínimo)	7	EN 14112

Tabela 9. Caracterização físico-química do biodiesel.

O farnesano não possui uma especificação junto à ANP, portanto, foi caracterizado conforme a resolução ANP 42 de 16 de dezembro de 2009, que é a mesma utilizada para o diesel. Os dados são apresentados na Tabela 10.

Características	Unidade	Especificação	Resultado	Método
Aspecto		Límpido e	Límpido e	Visual
		isento de	isento de	
		impurezas	impurezas	
Cor		Incolor	Amarelada	Visual
Cor ASTM		3,0 máx.	L 0,5	ASTM D 1500
10% Recuperados	°C	Anotar	240,90	
50% Recuperados	°C	245,0 a 310,0	244,70	
85% Recuperados	°C	360,0 máx.	245,40	ASIM D 86
90% Recuperados	°C	Anotar	245,40	
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	820,0a 865,0	769,6	ASTM D 4052
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	2,0 a 5,0	2,95	ASTM D 445
Corrosividade ao cobre 3h, a 50 °C		1 máx.	1	ASTM D 130
Ponto de entupimento	°C	5 máx.	- 35	ASTM D 6371
Cinzas	% massa	0,010 máx.	0,001	ASTM D 482
RCR nos 10% finais da destilação	% massa	0,25 máx.	0,05	ASTM D 524
Número de cetano		46 min.	56	ASTM D 613
Água e sedimentos	%volume	0,05 máx.	Traços	ASTM D 2709
Ponto de fulgor	°C	38,0 min.	105	ASTM D 93
Enxofre total	mg/kg	50 máx.	10	ASTM D 4294

4.1.2. GASES

Os gases utilizados em todos os experimentos foram adquiridos da empresa Air Liquide e acondicionados em cilindros para gases especiais. A composição e a concentração dos gases são informadas abaixo:

- ✓ Ar sintético contendo: $(21 \pm 0,5)$ % de oxigênio (O₂) e (79 ± 0,5)% de nitrogênio (N₂);
- \checkmark Nitrogênio (N₂) comprimido sob alta pressão, com pureza de 99,99%;
- ✓ Oxigênio (O_2) comprimido sob alta pressão, com pureza de 99,99%.

4.1.3. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados neste trabalho estão descritos a seguir:

Analisador termogravimétrico (TGA – Thermogravimetric Analysis) – da marca TA Instrument, modelo TGA-Q50, que permite utilizar massa de amostra de até 1.000 mg. A

faixa de temperatura de ensaio compreende a temperatura ambiente até 1000 °C. A vazão máxima do gás de arraste é de 100 mL min⁻¹, com razão de aquecimento programável de 0,1 °C min⁻¹ até 100 °C min⁻¹ (Figura12).



Figura 12. Balança Termogravimétrica (TGA Q50).

Analisador Calorimétrico Exploratório Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimeters) - da marca TA Instrument, modelo DSC Q1000. Faixa de temperatura de 180 até 725°C. A vazão máxima do gás de arraste no equipamento é de 100 mL min⁻¹, com razão de aquecimento programável de 0,1°C min⁻¹ até 50°C min⁻¹ (Figura 13).



Figura 13. Analisador Calorimétrico Exploratório Diferencial (DSC Q1000).

Tensiômetro – da marca Krüss GmbH, modelo K100MK2. Faixa de temperatura de 10°C até 130°C. Possibilita a determinação da tensão superficial de 1 a 2000 mN/m, com uma resolução de 0,001 mN/m e uma carga máxima de 210g (Figura 14).



Figura 14. Tensiômetro Krüss K100MK2.

O método utilizado para se medir a tensão superficial neste equipamento é o método do anel, conforme ASTM D 971, onde se mede a força necessária para remover um anel de platina iridiada, de raio e espessura conhecidos, da superfície do combustível.

Viscosímetro Cinemático – da marca Cannon, modelo CAV 2000 Series Automatic Viscometers, com variação de temperatura de 20°C a 100°C e faixa de viscosidade cinemática entre 0,5 mm²/s a 5000 mm²/s (Figura 15).



Figura 15. Viscosímetro Cinemático Cannon CAV 2000.

A determinação da viscosidade cinemática é feita pelo método ASTM D 445: adicionase a amostra em um tubo capilar, medindo o tempo em que a amostra leva para ir de um ponto ao outro por gravidade, sendo este tempo multiplicado por um fator característico do tubo, relacionando o tempo à viscosidade da amostra.

Densímetro – da marca Cannon modelo D155, com uma faixa de medição entre zero até 2g/ml, com precisão de \pm 0,001 g/ml. A faixa de temperatura de trabalho varia de 15 a 25°C, com uma precisão de \pm 0,1°C (Figura 16).



Figura 16. Densímetro Cannon D155.

Análise Elementar – da marca Leco, modelo CHN 1000. Este equipamento possui uma precisão de 0,01%p e possibilita a análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) (Figura 17).



Figura 17. Equipamento de Análise Elementar

Espectrômetro de Fluorescência de Raio X – da marca PANalytical – Modelo Philips Axios Advanced. Este equipamento é utilizado para análise do teor de enxofre em combustível (Figura 18).



Figura 18. Espectrômetro de Fluorescência de Raio X (Axios Advanced).

Calorímetro – da marca IKA, modelo IKA C 2000. Faixa máxima de medição 40000J e temperatura máxima de trabalho 30°C. Este equipamento fornece o poder calorífico superior (PCS) de amostras líquidas e sólidas. Os ensaios são realizados de acordo com as normas DIN 51900, ASTM D240, ASTM E711, ISO 1928, BSI e NBR 8633 (Figura 19).



Figura 19. Calorímetro IKA C 2000.- alocado no laboratório de Química do Laboratório de Engenharia Térmica e Fluidos – da EESC – Universidade de São Paulo

Destilador – da marca Herzog, modelo HDA 628. Trabalha na faixa de temperatura de 0 a 450°C, com uma precisão de \pm 0,1°C. Possui uma velocidade média de destilação

programável de 4 a 10 ml/min e segue a norma ASTM D 86 para a determinação da curva de destilação das amostras (Figura 20).



Figura 20. Destilador Herzog HDA 628

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) – Equipamento da marca Varian. Este equipamento quantifica os elementos inorgânicos presentes nas amostras orgânicas. A técnica empregada corresponde à medida da radiação eletromagnética emitida por átomos excitados em um plasma, utilizando-se gás argônio. O plasma utilizado neste equpamento é definido como uma mistura gasosa com alta concentração de íons positivos e negativos. Nesse tipo de plasma, os átomos de argônio conseguem absorver energia suficiente para manter a temperatura próxima a 10 000 K (Figura 21).



Figura 21. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Motor Diesel – Mercedes-Benz modelo OM926LA Euro 5 Proncove P7. Especificação: volume total do sistema 7.201 cm³, 6 cilindro vertical em linha, potência máxima
<u>240kW@2.200</u> min⁻¹, Torque máximo 1.300 Nm@ 1200 até 1.600 min⁻¹, diâmetro 106 mm, curso 136 mm, taxa de compressão 17,5:1, três válvulas por cilindro, sendo duas de entrada e uma de saída (Figura 22).



Figura 22. Motor Diesel (OM 926 LA Euro 5 Proncove P7).

Analisador de Gases – Marca AVL, modelo AMA i60. Este equipamento consiste em um banco de emissões de alta resolução para os ensaios de emissões com foco na certificação, pesquisa e desenvolvimento. A análise dos gases de medição é quantificada por meio de analisadores convencionais - FID para THC e CH₄, CLD para NO / NO_X, IRD para o CO, CO_2 e N₂O, bem como PMD para O₂ (Figura 23).



Figura 23. Analisador de gases AVL (AMA i60).

4.2. Emissões de Poluentes.

4.2.1. CICLO DE ENSAIO ESC.

O ciclo de teste ESC (*European Stationary Cycle*), também conhecido como ciclo OICA/ACEA, no Brasil corresponde à norma ABNT NBR 15634. Foi introduzido no inicio do ano 2000 pela Diretiva 1999/96/EC de 13 de dezembro de 1999, juntamente com os ciclos de testes ETC e ELR, para a certificação de veículos pesados, equipados com motor diesel. O ESC é um teste em regime permanente que possui 13 pontos de operação. Nele, o motor é testado em dinamômetro com condições de carga, rotação e tempo pré-estabelecido, conforme ilustrado na Tabela 11. A rotação especificada neste teste, deve ser mantida com a variação de +/- 50 rpm e o torque entre +/- 2%. As emissões são medidas durante cada ponto e, ao final do teste, uma média é extraída, levando-se em conta a contribuição (fator peso) de cada ponto. A emissão de material particulado é obtida por meio de um filtro que coleta a amostra na saída dos gases ao longo dos 13 pontos de operação. Os resultados das emissões finais são expressos em g/kWh.

As rotações A, B e C utilizadas durante o teste são calculadas conforme a seguinte equação:

$$\begin{split} A &= nl_o + 0,25 \; (nh_i - nl_o) \\ B &= nl_o + 0,50 \; (nh_i - nl_o) \\ C &= nl_o + 0,75 \; (nh_i - nl_o) \end{split}$$

Onde a rotação máxima (nh_i), utilizada para os cálculos é obtida quando se atinge 70% da potência líquida máxima do motor. Corresponde à rotação mais alta em que esse percentual é atingido (acima da rotação de potência). A rotação mínima (nl_o) é obtida quando se atinge 50% da potência líquida máxima declarada. Corresponde à mínima rotação em que o percentual é atingido (abaixo da rotação de potência).

Modo	Rotação	% Carga	Fator peso, %	Duração	
1	Marcha lenta	0	15	4 minutos	
2	А	100	8	2 minutos	
3	в	50	10	2 minutos	
4	в	75	10	2 minutos	
5	А	50	5	2 minutos	
6	А	75	5	2 minutos	
7	А	25	5	2 minutos	
8	в	100	9	2 minutos	
9	в	25	10	2 minutos	
10	С	100	8	2 minutos	
11	С	25	5	2 minutos	
12	С	75	5	2 minutos	
13	С	50	5	2 minut0s	

Tabela 11. Ciclo ESC de teste de emissões (STANDARDS, 2008).

O ciclo de teste ESC é caracterizado por ter altos fatores de carga e altas temperaturas dos gases de escape Figura 24



Figura 24. Ciclo de teste ESC (STANDARDS, 2008).

4.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.3.1. Ensaios Preliminares em Análise Térmica para a Determinação da métodologia de trabalho.

Para se determinar a correta métodologia de ensaio, foram feitos alguns ensaios utilizando-se a balança termogravimétrica (TG) com a amostra de óleo diesel (D). O óleo diesel foi escolhido para este estudo, pois é o combustível atualmente utilizado em motores diesel. Neste estudo foram estudados os seguintes parâmetros:

- \checkmark Faixa da temperatura de trabalho.
- \checkmark Massa de amostra.
- ✓ Fluxo de ar sintético.

A faixa de temperatura de trabalho foi escolhida considerando-se a faixa de destilação dos combustíveis e as faixas de temperatura utilizadas nos trabalhos (De Souza *et al.*, 2004; Crnkovic *et al.*, 2012). Para os combustíveis estudados, foi obtida uma máxima temperatura de ebulição de 372,7°C, permitindo o uso de uma faixa de temperatura de trabalho de 25°C a 400°C.

O gás escolhido foi o ar sintético, pois ele se assemelha ao ar que é utilizado na combustão dos motores diesel.



Figura 25. Microsseringa de 5 a 100 µl.

Como o óleo diesel é uma substância líquida, para a determinação da massa de amostra adequada para a análise, foi utilizada uma microsseringa com capacidade de 5 a 100µl (Figura

25). Essa microsseringa permitiu obter alíquotas de 5, 10, 15, 20 e 25 μ l que correspondem, respectivamente, às massas de 4,766, 7,592, 10,589, 13,804, 19,661mg.

Para a determinação do melhor fluxo de ar sintético, foram realizados dois ensaios com taxa de aquecimento de 20°C/minuto e com o volume de amostra de 5µl. Os fluxos escolhidos para este ensaio foram de 50 e 100 ml/min, sendo que o 50 ml/min corresponde ao fluxo mínimo, seguro para manter a integridade do equipamento. Os resultados dos ensaios, (Figura 26) mostraram que não houve diferença para ambos os fluxos. Sendo assim, foi escolhido o fluxo de 100ml/min.



Figura 26. Comparação dos ensaios com a amostra de óleo diesel no fluxo de 50 a 100 ml/min.

Neste estudo, os ensaios realizados com massa de amostra igual ou maior do que 10,589 mg apresentaram resíduo na panela (Figura 27) característico da oxidação do diesel, indicando que o tempo de análise não foi suficiente para a eliminação total da amostra.



Figura 27. Panela do TG com resíduo orgânico.

Nos ensaios realizados com massa igual ou inferior a 7,592 mg, não foi verificada a presença de resíduo (Figura 28), indicando que o tempo e a quantidade de amostra foram suficientes para a eliminação total da amostra na panela.



Figura 28. Panela do TG sem resíduo orgânico.

Como não houve diferença nos resultados das análises com massas de 7,592 e 4,766 mg, ou seja, 10 e 5 μ l respectivamente, o volume de 5 μ l que corresponde a uma variação de peso de 4,0 \pm 1,0 mg foi escolhido.

Após este estudo preliminar, os seguintes parâmetros serão utilizados neste trabalho:

Faixa da temperatura de trabalho de 25 a 400°C.

Massa de amostra de 4,0 mg \pm 1,0 mg, que corresponde a um volume de 5 μ l

Fluxo de ar sintético de 100 ml/min.

4.4. Aplicação do Método Proposto.

No apêndice 4, o método proposto neste trabalho foi ensaiado no motor OM 457LA Euro 5 utilizando-se o ciclo ESC – Ciclo Estácionário Europeu com a mistura diesel e farnesano; e no apêndice 5, com a mistura de 20% de álcool etílico anidro e 80% de biodiesel.

5. Resultados e Discussão

5.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.1. Análise termogravimétrica dos Combustíveis Puros (Diesel, Biodeisel de Soja, Farnesano) e suas Misturas.

Nas Figura 29 até a Figura 38, apresentam-se as curvas TG e DTG para as diferentes amostras na razão de aquecimento de 5,0 °C min⁻¹. Para as demais razões de aquecimento utilizadas neste trabalho (10,0, 15,0, 20,0 e 25,0°C min⁻¹), foram obtidos perfis de curvas semelhantes, que são apresentadas no apêndice 2.

As curvas DTG para as amostras puras (Figura 30) apresentam picos definidos e com uma faixa estreita de decomposição térmica, ou seja, o pico para o biodiesel de soja ocorre em 175,69°C e para o farnesano, em 107,57°C. Para o diesel fóssil, a decomposição ocorre em uma faixa de temperatura ampla (entre 36,98°C e 201,58°C) e ainda não apresenta um pico na curva DTG definida.

Além disso, o biodiesel de soja apresenta uma taxa de perda de massa de 0,2553 %/s, e o farnesano, de 0,3349 %/s, ou seja, superior ao do diesel, cuja taxa de decomposição é de 0,07461 %/s. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que o diesel é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, predominantemente parafínicos, com cadeias carbônicas variando de C_{10} até C_{24} (BRIKER e RING, 2001), enquanto que o biodiesel de soja possui na sua composição ácidos graxos variando de C16:0 até C18:3; e o farnesano é uma substância pura, parafínica, que possui uma cadeia carbônica de 15 átomos de carbono C_{15} . As cadeias carbônicas com um número de carbono menor do que 15 se decompõem em temperaturas mais baixas em relação às cadeias carbônicas com mais de 15 de átomos de carbono. Como o biodiesel de soja possui 89,5% de ácidos graxos com 18 átomos de carbono e apenas 10,5% com 16 átomos de carbonos, apresenta aparentemente uma fase durante a decomposição térmica semelhante à que ocorre com o farnesano, que é uma substância pura.

Para a utilização no motor diesel, o ideal é que o comportamento térmico seja próximo ao comportamento térmico do diesel. Combustíveis que possuem picos de DTG mais elevados que o diesel possuem a tendência de formar resíduo proveniente da queima incompleta na câmara de combustão.



Figura 30. Curva DTG para amostra de combustíveis puros.

Nas misturas binárias de diesel e biodiesel de soja, pode-se observar, pelas curvas TG e DTG (Figura 31 e 32 respectivamente), que com o aumento da concentração de biodiesel de soja há um deslocamento para temperaturas mais altas durante a decomposição da mistura. Nota-se, nas curvas DTG dessas misturas, que há duas etapas de decomposição: a primeira, cujo perfil mostra uma decomposição mais lenta referente à fração do diesel, e a segunda relacionada à decomposição do biodiesel.

As Figuras 33 e 34 apresentam, respectivamente, as curvas TG e DTG para o diesel, farnesano e suas misturas. Nota-se que, para essas misturas, há um comportamento inverso

àquele observado na mistura diesel e biodiesel de soja, ou seja, a primeira etapa de decomposição dessa mistura apresentada na curva DTG mostra um pico mais intenso referente ao farnesano, e a segunda etapa, um pico menos intenso, que corresponde à decomposição do diesel.



Figura 32. Curva DTG para amostra de diesel, biodiesel de soja e suas misturas.



Temperature (°C) Universal V3.9A Figura 34. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas

Para o farnesano, biodiesel e suas misturas, as curvas de TG e DTG estão apresentadas nas Figuras 35 e 36, respectivamente. Nota-se que, com o aumento da fração de farnesano nessas misturas há uma diminuição na intensidade do pico da curva DTG, o que corresponde à diminuição na taxa de decomposição da mistura; porém, nas curvas DTG foram observados dois picos definidos e distintos indicando que ambas as substâncias, mesmo misturadas, apresentam características de substâncias puras, mesmo que o biodiesel de soja seja uma mistura de ésteres metílicos.







Figura 36. Curva DTG para amostra de biodiesel de soja e farnesano e suas misturas

Quanto às misturas terciárias, as respectivas curvas de TG e DTG estão apresentadas nas Figuras 37 e 38. Nota-se que a decomposição da mistura terciária 50D30B20F, constituída por 50% v/v de diesel, 30% v/v de biodiesel de soja e 20% v/v de farnesano deveria apresentar três picos ou fases distintas, mas apenas dois picos foram observados. Esse comportamento pode ser entendido devido à sobreposição de eventos térmicos. Mesmo considerando-se que essa mistura seja composta por 50%v/v de diesel, a decomposição térmica do farnesano e a do biodiesel de soja são predominantes sobre a decomposição do diesel.



Figura 37. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária (50%v/v de diesel. 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano).





O pico da curva DTG corresponde à temperatura na qual ocorre a máxima taxa de perda de massa. As curvas DTG mostram que o farnesano possui uma temperatura de decomposição máxima entre 108 e 135°C, dependendo da velocidade de aquecimento; porém, menor do que a do biodiesel de soja; o qual possui uma temperatura de decomposição máxima entre 173-206°C. A taxa de decomposição máxima para o diesel é a de menor valor e ocorre entre 114-142°C. Os valores de intervalo de temperatura de decomposição e a temperatura de pico de cada um dos combustíveis para as três razões de aquecimento estão apresentados na Tabela 12. Considerando-se que as temperaturas apresentadas na curva DTG pode ser um indicativo da reatividade de um combustível, pode-se entender que, entre os combustíveis avaliados, o

biodiesel de soja é o que apresenta maior dificuldade de queima por apresentar o pico da curva DTG em temperatura mais elevada em relação aos demais combustíveis.

Amostras	Etapas de	Razão de Aquecimento (°C/min ⁻¹)						
	decomposição	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0		
		Temperatura (°C)						
	Inicial	25	25	25	25	25		
Farnesano	Pico	108	122	125	130	135		
	Final da queima	119	135	137	144	148		
	Inicial	25	25	25	25	25		
Diesel	Pico	114	131	132	136	142		
	Final da queima	203	220	224	233	265		
Piodiesel	Inicial	81	92	95	101	105		
de Soja	Pico	173	188	196	202	206		
	Final da queima	350	370	375	384	395		

Tabela 12. Temperaturas de decomposição para o farnesano, diesel fóssil, biodiesel. Valores obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimento.

Nas misturas binárias contendo biodiesel, nota-se a presença de dois picos (como pode ser observado na Figura 32), sendo o primeiro referente à decomposição térmica do diesel e o segundo, à decomposição do biodiesel de soja. À medida que a fração de biodiesel aumenta na mistura, a temperatura de decomposição é deslocada para temperaturas mais altas.

Nas misturas binárias contendo 70%v/v de diesel e 30%v/v de biodiesel, podemos observar a temperatura de decomposição máxima entre 117 a 139°C e entre 153 a 179°C (dependendo da razão de aquecimento), para o primeiro e o segundo pico respectivamente. Já para as misturas contendo 25%v/v de diesel e 75%v/v de biodiesel, nota-se que a temperatura de decomposição máxima ocorre entre 131 e 151°C e entre 165 e 197°C para o primerio e o segundo pico, respectivamente. Estes resultados indicam que o aumento do teor de biodiesel de soja na mistura eleva a temperatura de decomposição, o que pode ser entendido com base na composição molecular das substâncias, ou seja, a complexidade molecular promove a dificuldade do processo de queima, mesmo que o biodiesel contenha oxigênio em sua composição. A Tabela 13 apresenta os valores de todas as etapas de decomposição para todas as razões de aquecimento utilizadas neste estudo.

Adicionando-se farnesano ao diesel, observa-se que essa mistura binária também apresenta curvas DTG contendo dois picos, porém, neste caso, o primeiro refere-se à decomposição térmica do farnesano e o segundo, à decomposição do diesel. Nota-se que, para a mistura de 10%v/v de farnesano e 90%v/v de diesel, há dois picos, sendo que o primeiro

apresenta uma temperatura de decomposição máxima entre 96 e 120°C, e o segundo entre 125 e 156°C (dependendo da razão de aquecimento). Para a mistura de 75%v/v de farnesano e 25%v/v de diesel, as temperaturas de decomposição máxima ocorrem entre 100 e 124°C para o primeiro pico, e 116 e 140°C (dependendo da razão de aquecimento) para o segundo pico. Nota-se que a temperatura de decomposição do primeiro pico tende a aumentar à medida que se adiciona farnesano à mistura, como apresentado na Tabela 14. O segundo pico, referente à decomposição do diesel, apresenta um aumento na temperatura de decomposição com o aumento da concentração de diesel, ou seja, inverso ao que ocorre com o farnesano.

Amostras	Região da perda de		Razão de A	quecimento	(°C/min ⁻¹)	
	massa	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
	-		Ter	nperatura (°	°C)	
	Inicial	25	25	25	25	25
Diesel	Pico	114	131	132	136	142
	Final da queima	203	220	224	233	265
	Inicial	37	37	37	37	37
00D10B	Pico 1	110	111	105	125	117
90D10B	Pico 2	141	153	159	163	165
	Final da queima	194	213	218	227	231
	Inicial	36	38	38	38	38
80D20D	Pico 1	115	116	122	112	143
80D20B	Pico 2	149	164	168	172	176
	Final da Queima	196	210	216	217	222
	Inicial	36	37	37	37	37
70D30B	Pico 1	117	114	118	125	139
/0D30B	Pico 2	153	165	174	178	179
	Final da queima	203	211	215	215	215
	Inicial	37	37	37	37	37
25D75P	Pico 1	131	144	147	150	151
250750	Pico 2	165	181	188	195	197
	Final da queima	310	310	310	310	310
Biodiesel	Inicial	81	92	95	101	105
de Sois	Pico	173	188	196	202	206
ue soja	Final da queima	350	370	375	384	395

Tabela 13. Temperaturas de decomposição para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas. Valores obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimento.

Na mistura constituída por farnesano e biodiesel de soja, observam nas curvas DTG dois picos: O primeiro refere-se à decomposição do farnesano, e o segundo, à decomposição do biodiesel. Nota-se que, mesmo que a fração de farnesano aumente de 25%v/v para 75%v/v na mistura, a temperatura de início de decomposição permanece praticamente constante, até variando-se a razão de aquecimento como se pode observar na Tabela 15. Entretanto, para o

segundo pico, nota-se que, quando a fração de biodiesel na mistura é de 20%, o início de decomposição, dependendo da razão de aquecimento, as temperaturas variam entre 137 e 156°C, e para a adição de 75% de biodiesel, a faixa de decomposição está entre 160 e 198°C.

Tabela 14. Temperaturas de decomposição para o farnesano, diesel e suas misturas. Valores obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimento.

Amostras	Região da perda de	Razão de Aquecimento (°C/min ⁻¹)						
	massa	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0		
	-		Ter	nperatura (°	°C)			
	Inicial	25	25	25	25	25		
Farnesano	Pico	108	122	125	130	135		
	Final da queima	119	135	137	144	148		
	Inicial	36	36	36	36	36		
75E25D	Pico 1	100	108	112	122	124		
75125D	Pico 2	116	125	129	137	140		
	Final da queima	181	194	195	196	197		
	Inicial	36	36	36	37	37		
50E50D	Pico 1	97	108	113	118	121		
50F50D	Pico 2	116	133	134	143	145		
	Final da queima	Pico 2 116 nal da queima 190	191	194	197	201		
	Inicial	36	36	36	36	36		
25E75D	Pico 1	97	108	113	118	121		
251750	Pico 2	116	133	134	143	145		
	Final da queima	190	191	194	197	220		
	Inicial	37	37	37	37	37		
105000	Pico 1	96	118	118	118	120		
10F90D	Pico 2	125	142	146	146	156		
	Final da queima	207	219	219	219	219		
	Inicial	25	25	25	25	25		
Diesel	Pico	114	131	132	136	142		
	Final da queima	203	220	224	233	265		

Na mistura terciária Tabela 16, nota-se a presença de dois picos, referindo-se o primeiro à decomposição do farnesano; e o segundo, à do biodiesel de soja. O pico referente ao diesel se sobrepõe ao desses outros combustíveis. A temperatura de início da decomposição do biodiesel de soja na mistura foi antecipada em relação ao pico do biodiesel de soja puro, ou seja, enquanto que, para o biodiesel de soja puro, o pico de temperatura ocorre entre 173 e 206°C, para a mistura terciária, ele ocorre entre 149 e 175°C. Isso se dá também com o pico de farnesano que, puro, ocorre entre a temperatura de 108 a 135°C e, na mistura terciária, acontece entre 95 e 121°C. A curva DTG apresenta uma informação adicional, que é a presença de apenas dois picos na mistura terciária, podendo indicar a existência de uma influência sinérgica, quando o farnesano e o biodiesel de soja são misturados ao diesel.

Considerando-se que a TG da mistura terciária se comporta da mesma forma que a do diesel, pode-se supor que, do ponto de vista térmico, tal mistura terá um comportamento semelhante à do diesel Tabela 16.

Amostras	Região da perda de	Razão de Aquecimento (°C/min ⁻¹)						
	massa	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0		
	-		Ter	nperatura (c	°C)			
	Inicial	25	25	25	25	25		
Farnesano	Pico	108	122	125	130	135		
	Final da queima	119	135	137	144	148		
	Inicial	36	36	36	36	36		
25E75D	Pico 1	96	110	113	117	126		
23F73B	Pico 2	160	178	183	188	198		
	Final da queima	358	348	328	313	273		
	Inicial	36	36	36	36	36		
50E50P	Pico 1	91	93	111	116	119		
501°50B	Pico 2	149	152	171	175	179		
	Final da queima	199	202	221	227	237		
	Inicial	36	36	36	36	36		
75E75D	Pico 1	96	109	114	119	120		
/JI/23D	Pico 2	141	151	157	160	179		
	Final da queima	179	197	198	201	338		
	Inicial	36	36	36	36	36		
80E20D	Pico 1	100	110	116	121	124		
801 ⁻ 20D	Pico 2	137	146	151	155	156		
	Final da queima	176	185	187	192	190		
Diadiasal	Inicial	81	92	95	101	105		
de Sois	Pico	173	188	196	202	206		
ue soja	Final da queima	350	370	375	384	395		

Tabela 15. Temperaturas de decomposição para o farnesano, biodiesel de soja e suas misturas. Valores obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimento.

A curva DTG apresenta uma informação adicional, que é a presença de apenas dois picos na mistura terciária, podendo indicar a existência de uma influência sinérgica quando o farnesano e o biodiesel de soja são misturados ao diesel. Considerando-se que a TG da mistura terciária se comporta da mesma forma que a do diesel puro, pode-se supor que, do ponto de vista térmico, tal mistura terá um comportamento semelhante à do diesel.

Amostras	Região da perda	Razão de Aquecimento (°C/min ⁻¹)						
	de massa	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0		
	-		Ter	nperatura (°	°C)			
	Inicial	25	25	25	25	25		
Farnesano	Pico	108	122	125	130	135		
	Final da queima	119	135	137	144	148		
	Inicial	25	25	25	25	25		
Diesel	Pico	114	131	132	136	142		
	Final da queima	203	220	224	233	265		
Diadiasal da	Inicial	81	92	95	101	105		
Biodiesei de	Pico	173	188	196	202	206		
Soja	Final da queima	350	370	375	384	395		
	Inicial	25	25	25	25	25		
E20D5020D	Pico 1	95	105	119	120	121		
F20D3030B	Pico 2	149	160	173	174	175		
	Final da queima	287	300	305	315	320		

Tabela 16. Temperaturas de decomposição para o farnesano, diesel fóssil, biodiesel e a mistura terciária. Valores obtidos em experimentos termogravimétricos (TG) e cinco razões de aquecimento

5.1.2. Cálculo da energia de ativação com base no modelo cinético (Model Free Kinetics)

Segundo Wolfer, em 1938 (HEYWOOD, 1998; LICHTY, 1967), na equação (39), há uma relação direta entre a energia de ativação da decomposição térmica e o atraso de ignição. O atraso de ignição é o intervalo entre o início da injeção do combustível dentro da câmara e o início da sua combustão. Um longo atraso de ignição provoca um acúmulo de combustível não queimado na câmara de combustão.

$$\tau = A p^{-n} e^{\left(\frac{E_{\alpha}}{RT}\right)} \tag{39}$$

Sendo τ o atraso de ignição, p a pressão, T a temperatura, R a constante universal dos gases, E_{α} a energia de ativação, n o coeficiente cinético e A o fator de frequência.

Assim, a energia de ativação E_{α} é um parâmetro importante para se avaliar a qualidade de ignição do combustível, ou seja, quanto menor a energia de ativação, menor será o seu atraso de ignição e, portanto, melhor o desempenho do combustível no processo da ignição.

O cálculo da energia de ativação neste trabalho tem como objetivo caracterizar o combustível e prever o seu comportamento em motores diesel.

DIESEL, BIODIESEL DE SOJA, FARNESANO E SUAS MISTURAS.

A Tabela 17 e a figura Figura 39 apresentam a energia de ativação de noventa conversões (entre 0,1 e 0,9) dos combustíveis puros. Enquanto o farnesano e o biodiesel de soja iniciam o processo de combustão (conversão 0,1) com um valor máximo de energia de ativação de 92,0 kJmol⁻¹ e 107,0 kJmol⁻¹ respectivamente, o diesel inicia com um valor mínimo de energia de ativação de 77 kJmol⁻¹. No processo de decomposição térmica há uma diminuição gradual dos valores de energia de ativação do farnesano e do biodiesel de soja para um valor mínimo de 77,9 kJmol⁻¹ e 93,2kJmol⁻¹, respectivamente. No entanto, o comportamento do diesel é inverso, ou seja, durante a decomposição térmica, existe um aumento gradual do valor da energia de ativação, atingindo o valor de 108,2 kJmol⁻¹ na conversão de 0,9.

ENERGIA DE ATIVAÇÃO, NÚMERO DE CETANO E ATRASO DE IGNIÇÃO.

Combustíveis com elevado número de cetano possuem um menor atraso de ignição (HARDENBERG, 1979). Como apresentado na Tabela 9, o número de cetano do biodiesel de soja é de 59, portanto maior do que o número de cetano do diesel, que é de 49 conforme a Tabela 8, indicando que o atraso de ignição para o biodiesel de soja deveria ser menor do que para o diesel. E dessa forma, as emissões de NO_x para o biodiesel deveriam ser menores do que as do diesel. No entanto, resultados apresentados por (LAPUERTA et al. (2008) mostram que não há um consenso, pois 85% dos trabalhos publicados apontam um aumento nas emissões de NO_x; 10%, que não há diferença entre o diesel e o biodiesel; e apenas 5% apontam uma diminuição nas emissões. Assim, pelos resultados apresentados neste trabalho, entende-se que, para se avaliar a qualidade de um combustível em relação ao atraso de ignição, o uso do número de cetano apenas não é suficiente e, por isso, propõe-se a utilização das curvas da energia de ativação versus conversão como uma metolodogia complementar quando se estudam combustíveis para serem utilizados em motores automotivos. Além de informar sobre o desempenho do combustível quanto às suas características da ignição, o perfil das curvas E_{α} versus α também indicam a complexidade do processo de decomposição. Uma vez que há disponibilidade de uma balança termogravimétrica, o conhecimento do uso do modelo cinético por meio de uma planilha de excell torna essa métodologia rápida e de baixo custo.

			5									
		E_{α} (kJ mol ⁻¹)										
(α)	Farnesano	Diesel	Biodiesel de Soja									
0.1	92.0	77.0	107.1									
0.2	86.7	76.6	101.4									
0.3	84.3	79.2	99.3									
0.4	82.8	82.2	97.1									
0.5	81.3	85.6	95.3									
0.6	80.2	88.6	94.3									
0.7	79.5	92.4	93.3									
0.8	79.1	98.0	92.5									
0.9	77.9	108.3	93.2									

Tabela	17. Energia	de Ativação (E_{α})) para nove	conversões	das	amostras	de i	farnesano,	diesel	e
			biodiese	l de soja.						

É importante notar neste estudo que a energia de ativação não se mantém constante, mas varia durante a reação, o que é uma importante informação para avaliar o comportamento de qualquer combustível.



Figura 39. Energia de ativação (E_{α}) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão dos combustíveis puros biodiesel, diesel e farnesano.

Observando-se a Figura 39 e a Tabela 17, pode-se entender que o perfil de energia de ativação *versus* a conversão demonstra que o biodiesel e o farnesano são mais estáveis e resistentes à autoignição do que o diesel, confirmando que, no início do processo, esses combustíveis requerem um suporte adicional de energia devido à sua alta energia de ativação no início do processo. Por outro lado, o diesel apresenta uma baixa energia de ativação nesse estágio, indicando que tal combustível entra em ignição mais facilmente.

	E_{α} (kJ mol ⁻¹)									
(α)	90D10B	80D20B	70D30B	25D75B						
0.1	63,5	87,9	78,6	95,8						
0.2	72,4	88,2	81,9	101,5						
0.3	78,5	91,0	87,6	98,0						
0.4	83,1	94,6	93,8	95,3						
0.5	87,6	98,5	97,2	93,7						
0.6	92,7	100,3	98,7	92,6						
0.7	97,4	101,7	98,9	91,9						
0.8	100,9	102,1	98,8	91,5						
0.9	106,6	105,0	105,0	95,9						

Tabela 18. Energia de ativação das amostras de misturas de diesel e biodiesel.

A Figura 40 e a Tabela 18 apresentam a energia de ativação de noventa conversões (entre 0,1 a 0,9) para quatro misturas de diesel e biodiesel de soja. As misturas 90D10B, 80D20B e 70D30B possuem um comportamente semelhante ao do diesel; e a mistura 25D75B, por sua vez, um comportamento semelhante ao do biodiesel. Tal comportamento pode ser entendido como a não ocorrência de sinergismo entre o diesel e o biodiesel.



Figura 40. Energia de ativação (E_a) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão da mistura de diesel e biodiesel.

Na Figura 41 e na Tabela 19, podemos observar a energia de ativação de noventa conversões (entre 0,1 a 0,9) de quatro misturas de diesel e farnesano. O comportamento das misturas 90D10F e 75D25F é semelhante ao comportamento do diesel, e o comportamento da mistura 25D75F é semelhante ao comportamento do farnesano. Isto se deve ao fato de que as misturas 90D10F e 75D25F possuem uma quantidade maior de diesel; e a mistura 25D75F

uma quantidade maior de farnesano. A mistura 50D50F, por conter uma mistura de 50%v/v de diesel e farnesano, apresentou dois comportamentos durante o seu processo de conversão; no início, um comportamento similar ao do farnesano, com uma energia de ativação de 89,4 kJmol⁻¹, para a conversão de 0,1 e, no final do processo, um comportamento similar ao do diesel, com uma energia de ativação 114,8 kJmol⁻¹ para a conversão de 0,9.

	$E_{\alpha}(kJ mol^{-1})$							
(α)	90D10F	75D25F	50D50F	25D75F				
0.1	73,9	74,9	89,4	84,3				
0.2	78,5	78,8	87,1	86,4				
0.3	82,2	81,3	85,9	87,4				
0.4	84,4	82,7	84,9	87,7				
0.5	87,7	83,3	84,7	87,3				
0.6	94,3	85,9	83,6	87,0				
0.7	99,6	92,1	84,5	87,1				
0.8	102,1	102,6	94,0	85,7				
0.9	104,3	111,4	114,8	85,6				

Tabela 19. Energia de ativação para as amostras de misturas de diesel e farnesano.



Figura 41. Energia de ativação (E_{α}) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão da mistura de diesel e farnesano.

A Figura 42 e a Tabela 20 mostram a energia de ativação de noventa conversões (entre 0,1 a 0,9) da mistura de farnesano e biodiesel. Nota-se que, nas quatro misturas, há um comportamento inicial do farnesano e um comportamento final do biodiesel bem distinto. Isso ocorre porque não há sinergismo entre o farnesano e o biodiesel.



Tabela 20. Energia de ativação para as amostras de misturas de farnesano e biodiesel.

Figura 42. Energia de ativação (E_{α}) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão da mistura de farnesano e biodiesel.

Finalmente, avaliando-se a Figura 43 e a Tabela 21, nas quais são apresentados os valores de energia de ativação de noventa conversões (entre 0,1 a 0,9) de uma mistura terciária, e dos combustíveis puros, biodiesel de soja, farnesano e diesel, podemos observar que o comportamento da mistura terciária é diferente do comportamento dos combustíveis puros, inclusive com energia de ativação menor do que a dos combustíveis puros Tal comportamento indica que a mistura terciária possui comportamento diferente em relação às misturas binárias. Nesta mistura terciária, a energia de ativação no início do processo de combustão (conversão de 0,1) é de 69,7 kJmol⁻¹, ou seja, menor do que os valores encontrados para seus componentes puros e com uma diminuição nos valores de energia de ativação até a conversão de 0,5. Após esse ponto, inicia-se um aumento até atingir um valor de 73,42 kJmol⁻

¹ para o final do processo (conversão = 0,9), que também está abaixo dos valores encontrados na análise dos seus componentes separadamente.

A avaliação dos valores de energia de ativação ao longo do processo de decomposição térmica indica que essa mistura apresenta maior facilidade de ignição por apresentar valores de energia de ativação mais baixos do que os de seus componentes puros. Além disso, os valores mais baixos permanecem ao longo de todo o processo de decomposição térmica. Assim, entende-se que o comportamento de combustão dessa mistura é melhor do que o de seus componentes puros.

A fim de se avaliar tal afirmação, a seguir apresentam-se os estudos de avaliação do desempenho das misturas combustíveis no motor e os níveis de gases de emissão produzidos.



Tabela 21. Energia de ativação para a amostra de mistura terciária.

Figura 43. Energia de ativação (E_α) para a conversão entre 0,1 a 0,9 da combustão da mistura terciária de farnesano, diesel e biodiesel de soja.

5.1.3. ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

DIESEL, BIODIESEL DE SOJA, FARNESANO E SUAS MISTURAS.

A Figura 44 apresenta as curvas DSC do diesel em atmosfera de ar sintético e nitrogênio, ambas obtidas na razão de aquecimento de 20°C/min. Ressalta-se que não foi verificado diferença no comportamento utilizando as outras razões de aquecimento.



Figura 44. Curva DSC do diesel em atmosfera de ar sintético e atmosfera de nitrogênio

Em atmosfera de ar sintético, nota-se uma região de eventos exotérmicos entre as temperaturas de 175°C e 350°C. Nessa sequência de eventos, evidenciam-se três picos, três transições exotérmicas, sendo que o primeiro ocorreu na temperatura pico de 234,67°C com um fluxo de calor de 1,391W/g e uma entalpía de 103,5J/g; a segunda, na temperatura pico de 292,84°C com um fluxo de calor de 2,252W/g e uma entalpia de 25,28 J/g; a terceira, com uma temperatura de pico de 328,19°C e com um fluxo de calor de 2,441W/g e uma entalpia de 39,29 J/g. Em complemento à análise DSC, as curvas TG/DTG indicam que até 175°C há perda de massa de 89% (Figura 29 e Figura 30). Tal comportamento pode ser atribuído à evaporação das frações leves de diesel. A partir dessa temperatura, ou seja, quando permanecem cerca de 10% de massa, há a ocorrência de eventos exotérmicos que indicam a combustão. Isso pode ser explicado pelo fato de que o diesel possuir uma mistura de substâncias com pesos moleculares diferentes e de que a oxidação/combustão ocorrer. de forma sequêncial, das substâncias de menor peso molecular para as de maior peso molecular, além do resíduo de carbono formado durante o processo. A curva DSC do diesel em atmosfera de nitrogênio apresenta apenas um evento endotérmico relacionado à evaporação dos componentes do diesel.

A curva DSC do biodiesel em atmosfera de ar sintético (Figura 45) também apresenta uma região de eventos exotérmicos entre 175°C e 350°C. Mas evidentemente, ocorrem duas transições exotérmicas: a primeira, com temperatura de pico em 276,93°C com um fluxo de calor de 9.545W/g e uma entalpia de 1286 J/g; e a segunda com temperatura de pico de 338,25°C, com um fluxo de calor de 7,623W/g e uma entalpia de 107,8 J/g. Até a temperatura de 155°C, nota-se um evento endotérmico, desde o início do processo até 12% da perda total de massa, conforme apresentado nas curvas TG e DTG (Figura 29 e Figura 30). Na sequência, pode-se observar o início de um pico exotérmico, podendo ser atribuído à combustão, sendo que o início desse processo ocorre em 208,81°C. Isso pode ser explicado pelo fato de o biodiesel de soja ser uma mistura de ésteres com pesos moleculares próximos e do processo de oxidação/combustão ocorrer, de forma sequencial, das substâncias de menor peso molecular para as de maior peso molecular, além das substâncias formadas durante o processo de degradação térmica. A curva DSC do biodiesel de soja em atmosfera de nitrogênio apresenta apenas um evento endotérmico relacionado à evaporação dos componentes do biodiesel de soja.



Figura 45. Curva DSC do biodiesel em atmosfera de ar sintético e atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 46, a curva DSC do farnesano em atmosfera de ar sintético apresentou duas transições exotérmicas a partir de 180°C; a primeira ocorreu na temperatura de pico de 223,29°C, com uma entalpia de 2,581W/g; e a segunda, na temperatura de pico de 242,19°C com uma entalpia de 3,126W/g. Pelas curvas TG e DTG do farnesano apresentadas nas Figuras 29 e 30, nota-se que até 180°C houve uma perda de massa de 98,8%. Como o farnesano é uma substância pura, cuja fórmula é $C_{15}H_{32}$, a ocorrência do segundo pico exotérmico, apresentado pela curva DSC, pode ser entendido como a combustão do resíduo

formado na primeira etapa da decomposição térmica. A curva DSC do farnesano, em atmosfera de nitrogênio, apresenta apenas um evento endotérmico relacionado à sua evaporação.



Figura 46. Curva DSC do farnesano em atmosfera de ar sintético e atmosfera de nitrogênio.

Neste trabalho, foi observado que as curvas DSC em atmosfera de nitrogênio, tanto do biodiesel quanto do farnesano (Figura 45 e 46), respectivamente, possuem um pico endotérmico, o que não ocorre com o diesel. A temperatura desse pico endotérmico coincide com a temperatura de início do segundo pico exotérmico da curva DSC em atmosfera de ar. Assim, pode-se entender que, tanto para o biodiesel quanto para o farnesano, deve haver a formação de um resíduo após a liberação dos componetes voláteis. Em atmosfera de nitrogênio, ocorre a fusão desse resíduo caracterizada pelo pico endotérmico; que, para o biodiesel, ocorre a 325°C com um resíduo de 1,76%p e, para o farnesano, a 240°C, com um resíduo de 0,82%p.

Cosiderando-se que a curva do farnesano (Figura 46) apresentou, durante a sua oxidação, uma entalpia de 397,2 J/g menor do que a do diesel 844,7 J/g (Figura 44) e do biodiesel 2906 J/g (Figura 45), o farnaseno tem facilidade na reação de oxidação em relação ao diesel e biodiesel e ,dessa forma, uma tendência de formar menos NO_x em relação a esses combustíveis.

5.1.4. ANÁLISES QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS

ANÁLISE POR ICP-OES (INDUCTIVEL COUPLE PLASMA – OPTICAL EMISSION Spectometer) A Tabela 22 mostra que a concentração de elementos inorgânicos está presente nos combustíveis puros farnesano, biodiesel e o diesel. A importância de tal análise está no fato de que os elementos determinados podem ser considerados contaminantes. Eles foram determinados por análise de ICP-OES.

Combustíveis	Ba	Si	Р	Mg	Ca	Na	K	Zn	Ni	Fe	Mn	Си	Al	V
Farnesano	0	1,98	0	0	0,96	0	0	0	0	2,21	0	0,94	0	0
Biodiesel	0	0	0,89	0	2,01	1,95	3,12	0	0	0	0	0	0	0
Diesel	0	2,65	0	0	1,10	0	0	0	0	0	0	0	0	4,51

Tabela 22. Elementos químicos nos combustíveis; determinados por ICP-OES (mg kg-1)

Para o biodiesel, a presença de fósforo é, possivelmente, proveniente dos fosfolipídios encontrados tanto nos óleos vegetais como na gordura animal (LOBÔ *et al.*, 2009). A presença de metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalinos terrosos (magnésio e cálcio) no biodiesel pode ser proveniente dos catalisadores básicos utilizados no processo de produção do biodiesel de soja e/ou do desgaste das resinas que são utilizadas na purificação, pois podem apresentar cálcio e magnésio na sua composição e também podem ser provenientes da matéria-prima.

De acordo com (LOBÔ *et al.*, 2009), a presença de fósforo acima de 10 mg kg⁻¹, sódio e potássio, magnésio e cálcio acima de 5 mg Kg⁻¹ causa a formação de borra no sistema de injeção e leva a falha na combustão De acordo com MUÑOZ (2006), a presença de vanádio no óleo diesel é devida ao seu processo de produção, e valores acima de 30 mg kg⁻¹desse elemento podem levar ao envenenamento dos catalisadores utilizados em motores Euro 5. A presença dos elementos Si, Ca, Fe e Cu pode ser atribuída à contaminação durante sua estocagem.

Análise Elementar por CHNS-O

A Tabela 23 apresenta a quantificação dos principais elementos químicos constituintes dos combustíveis, carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). O teor presente de oxigênio O (*) foi calculado pela diferença em 100% dos demais elementos presentes nos combustíveis conforme RUSSEL (2012). O diesel e o farnesano possuem, na sua composição, basicamente hidrogênio e carbono, pois ambos são hidrocarbonetos, enquanto o biodiesel de soja, por ser um éster, possui oxigênio na sua composição, além do hidrogênio e do carbono.

	Elementos (%)								
С	Н	N	0*	S					
84,67	15,33	0	0	0,001					
76,50	12,74	0	10,76	0,001					
85,54	14,46	0	0	0,003					
	C 84,67 76,50 85,54	Ela C H 84,67 15,33 76,50 12,74 85,54 14,46	Elementos (C H N 84,67 15,33 0 76,50 12,74 0 85,54 14,46 0	Elementos (%) C H N O* 84,67 15,33 0 0 76,50 12,74 0 10,76 85,54 14,46 0 0					

Tabela 23. Percentual de composição química determinada por analisador elementar (CHNO) e difração de raios-X (S) dos combustíveis.

5.1.5. CÁLCULO DA PROPORÇÃO TEÓRICA DE MASSA DE AR E DA RAZÃO AR/COMBUSTÍVEL

Utilizando-se as fórmulas químicas dos combustíveis, é possível estabelecer um cálculo da proporção teórica da massa e formar a razão estequiométrica ar/combustível.

A equação (40) apresenta uma reação geral da combustão para os combustíveis, com formação de possíveis poluentes (CO₂, NO, SO₂).

$$C_a + H_b + N_c + O_d + S_e + x(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow aCO_2 + \left(\frac{b}{2}\right)H_2O + cNO + eSO_2 + yN_2$$
(40)

Onde: a, corresponde ao percentual de carbono dividido pela massa atômica (12); b, de hidrogênio pela massa atômica (1); c, de nitrogênio pela massa atômica (14), d, de oxigênio pela massa atômica (16), e, de enxofre pela massa atômica (32); e x e y são os coeficientes estequiométricos para o balanceamento da equação (40). Para cada combustível, é calculado o sistema a seguir:

$$\begin{cases} 2x + d = 2a + \left(\frac{b}{2}\right) + c + 2e \\ y = 3,76.x \end{cases}$$

De posse do valor obtido para x a partir de uma parte do primeiro termo da equação $(40), x(O_2 + 3,76. N_2)$, foi possível calcular a massa de ar necessária para a combustão de cada combustível.

A Tabela 24 apresenta os valores das diversas variáveis, após os cálculos necessários para a formação da reação de combustão e o balanceamento da equação (40), bem como os valores para a massa de ar, razão de ar/combustível e excesso de ar com 20% para garantir a combustão completa dos combustíveis, proporcionando uma melhor mistura com o oxidante.

Combustível	A	b	С	d	е	Х	Y	Massa de ar (kg)	Razão ar/ Combustível	Excesso de ar (20%)
Farnesano	7,056	15,330	0	0	3,13E- 05	10,888	40,94	1494,8	14,95:1	17,94:1
Biodiesel	6,375	12,740	0	0,673	3,13E- 05	9,224	34,68	1266,2	12,66:1	15,19:1
Diesel	7,128	14,460	0	0	9,38E- 05	10,743	40,39	1474,9	14,75:1	17,70:1

Tabela 24. Coeficientes para balanceamento da equação 47, massa de ar, razão de ar combustível e excesso de ar em proporções estequiométricas.

Cálculo teórico estimado das emissões gasosas para os combustíveis.

A Tabela 25 apresenta os valores teóricos estimados para as emissões gasosas de CO₂, NO e SO₂ dos combustíveis estudados, obtidos por meio da análise elementar. Os valores para os coeficientes (a, b, c, d, e, y) foram extraídos da Tabela 24, permitindo calcular os valores totais para cada combustível. Para isso, utilizou-se o segundo membro da equação (39). Os índices (a, c, e) para cada combustível são referentes às concentrações de CO₂, NO e SO₂, respectivamente. Dividindo-se cada um desses parâmetros (a, c, e) pelo valor total, têm-se os valores estimados das suas respectivas emissões gasosas.

$$aCO_2 + \left(\frac{b}{2}\right)H_2O + cNO + eSO_2 + yN_2$$

Todas as amostras apresentam um valor teórico baixo para a emissão de SO₂, devido à pouca quantidade de enxofre encontrada nos combustíveis. As amostras de biodiesel de soja e farnesano que continham 0,001% de S apresentam uma emissão teórica de SO₂ três vezes menores em relação ao diesel, que continha 0,003% de S. O biodiesel, que apresentou um valor menor de C na sua composição em relação aos outros dois combustíveis, também apresentou um emissão menor de CO₂.

Tabela 25. Cálculo teórico estimado das emissões gasosas de CO₂, NO, SO₂ dos combustíveis com base na análise elementar.

Combustivel	CO ₂ (%)	NO(%)	SO ₂ (%)
Farnesano	0,195	0,0	1,254E-06
Biodiesel	0,205	0,0	1,464E-06
Diesel	0,199	0,0	3,810E-06

5.1.6. ANÁLISE CALORIMÉTRICA

Na Tabela 26, apresentam-se os valores do poder calorífico, superior (PCS) e inferior (PCI), determinados nas amostras de combustíveis estudadas.

É interessante observar que o farnesano apresenta um poder calorífico 18,1% superior ao biodiesel e 3,5% superior ao diesel. Isso se deve ao fato de que o poder calorífico está relacionado à composição química do combustível. Como o biodiesel possui, na sua composição, 10,76% de oxigênio, o seu poder calorífico diminui em relação ao diesel e ao farnesano, pois o oxigênio possui um menor poder calorífico. Em relação ao diesel, o farnesano possui uma poder calorífico superior, pois tem na sua composição mais hidrogênio, o qual, por sua vez, possui o maior poder calorífico.

Tabela 26. Valores de PCS e PCI dos combustíveis.

Combustível	PCS (MJkg ⁻¹)	PCI (MJkg ⁻¹)
Farnesano	46,9	43,7
Biodiesel	39,7	36,9
Diesel	45,3	42,2

5.1.7. TENSÃO SUPERFICIAL, DENSIDADE E VISCOSIDADE CINEMÁTICA.

A tensão superficial, a densidade e a viscosidade cinemática são importantes propriedades relacionadas à qualidade de ignição do combustível, pois influenciam na formação da gota no sistema de injeção e na sua atomização. No motor diesel, as emissões geradas e o seu desempenho estão diretamente relacionados à atomização do spray e à mistura ar-combustível. Um combustível que apresente uma maior densidade e uma menor viscosidade cinemática e tensão superficial em relação ao diesel irá apresentar um tamanho médio de gota menor, permitindo com isso uma diminuição no tempo de injeção e uma melhor atomização (LORENZETTO e LEFEBVRE, 1977).

A Tabela 27 mostra os valores obtidos de tensão superficial determinados no tensiômetro marca Krüss GmbH, modelo K100MK2, dos combustíveis em estudo. O valor de tensão superficial e de viscosidade cinemática do biodiesel é maior do que o dos outros dois combustíveis analisados. Isso indica que tal combustível apresenta um tamanho médio de gota maior, o que dificulta a atomização e, consequentemente, um aumento do tempo de injeção. O farnesano apresentou um valor de tensão superficial e viscosidade cinemática menor em relação aos outros dois combustíveis, indicando que ele apresenta tamanho médio de gota

menor, o que promove melhorias na atomização e, portanto, diminuição no tempo de injeção em relação aos outros dois combustíveis.

	Tensão	Densidade a	Viscosidade
Combustível	Superficial a	20°C	cinemática a
	20°C (mMm ⁻¹)	(gml^{-1})	$40^{\circ}C (mm^2s^{-1})$
Farnesano	25,229	0,770	2,951
Biodiesel	31,038	0,882	4,420
Diesel	27,647	0,843	3,109

Tabela 27. Valores de tensão superficial, densidade e viscosidade dos combustíveis.

5.1.8. CURVAS DE DESTILAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

As curvas de destilação dos combustíveis mostram características importantes sobre estes materiais, ou seja, os perfis dessas curvas são indicativos das características de operação do motor. Combustíveis com uma quantidade elevada de frações leves irão facilitar a partida a frio, mas, por outro lado, possuem menor número de cetano e lubricidade, podendo causar desgaste prematuro no sistema de injeção. Combustíveis com altos teores de frações pesadas podem formar fuligem e depósito nos pistões e bicos injetores.

A Figura 47 mostra as curvas de destilação do diesel, farnesano e biodiesel. Pelo fato de o intervalo de temperatura de destilação do biodiesel estar entre 327°C e 353°C, isso indica que ele possui maiores frações de compostos de massa molecular elevada em relação ao diesel e ao farnesano. Para o farnesano, a curva de destilação ocorre também em uma faixa estreita de temperatura (entre 234,1°C e 249,5°C). Assim, as curvas de destilação, tanto para o biodiesel quanto para o farnesano, indicam que são constituídas por substâncias puras. Entretanto, o perfil da curva de destilação do diesel mostra que este possui uma maior diversidade de compostos, pois o intervalo de temperatura é mais abrangente (entre 137,8°C e 372,7°C).



Figura 47. Curva da destilação dos combustíveis diesel, farnesano e biodiesel.

5.1.9. Emissões de Poluentes do Diesel, Biodiesel de soja, Farnesano e suas misturas em motor OM926LA

As emissões de NO_x, Hidrocarbonetos totais (HC), CO, CO₂ e Material Particulado (MP) dos combustíveis puros e suas misturas foram determinadas utilizando-se um motor diesel OM 926LA Euro 5 otimizado para a utilização do diesel puro, no ciclo ESC - Ciclo Estácionário Europeu. Os testes foram realizados em triplicada, e os valores com os seus desvios são apresentados na Tabela 28 e 29. Como os testes foram feitos em colaboração com uma iniciativa privada, os valores das emissões para todos os combustívies - puros e misturados - são apresentados normalizados com base em 100% para o diesel puro.

Para essa análise, os gases foram coletados antes do catalisador, ou seja, foram consideradas neste trabalho apenas as emissões brutas, sem a influência do tratamento catalítico, que reduzem o teor de NO_x para o atendimento às exigências Euro 5. Apresentamse na Tabela 28, os teores das emissões do diesel, biodiesel e as suas misturas. Adotou-se, neste trabalho, a nomenclatura das misturas de acordo com a porcentagem de cada combustível, ou seja, para a mistura constituída por 90% de diesel e 10% de biodiesel, a denominação é D90B10. Para as demais misturas, segue-se este mesmo padrão de nomenclatura.

Tabela 28. Emissões gasosas determinadas em motor diesel OM 926LA Euro 5 no ciclo ESC - Ciclo Estácionário Europeu utilizando-se diesel, biodiesel e suas misturas. Valores normalizados com base em 100% para o diesel puro

Amostro	Emissões (%)							
Amostra	NO _x	HC	СО	CO ₂	PM			
D	100,000±0,001	100,000±0,010	100,000±0,020	100,000±0,002	100,000±0,030			
D90B10	100,316±0,001	101,750±0,002	99,338± 0,010	98,422±0,004	92,980±0,021			
D80B20	101,289±0,003	105,261±0,005	89,404± 0,011	98,263±0,020	85,961±0,012			
D70B30	103,745±0,002	108,772±0,004	82,450± 0,036	98,302±0,010	66,674±0,045			
B50B50	108,912±0,002	112,813±0,020	69,536± 0,057	98,295±0,051	61,401±0,031			
D25B75	118,407±0,011	114,043±0,005	63,576± 0,016	98,151±0,002	56,141±0,045			
В	121,289±0,002	119,302±0,024	66,556± 0,030	97,563±0,021	52,632±0,054			

Nota-se na, Tabela 28, à medida que a porcentagem de biodiesel aumenta na mistura, um aumento gradativo de NO_x e HC, atingindo 21,29% e 19,30 %, respectivamente, para biodiesel 100%. Entretanto, para CO, CO₂ e MP, temos a diminuição nos teores, que atingem reduções de 33,44%, 2,44% e 47,37%, respectivamente. Resultados semelhantes foram descritos por ÖZENER *et al.*, (2014), em seu estudo de emissões e desempenho da mistura de diesel e biodiesel.

Na Tabela 29, estão os valores de emissões do diesel, farnesano e suas misturas Tais misturas são denominadas neste trabalho de acordo com as proporções dos combustíveis: por exemplo, a mistura D90F10 corresponde a 90% de diesel e 10 % de farnesamo. Salienta-se que, à medida que a fração de farnesano aumenta na mistura, há uma diminuição nos teores de todas as emissões. , ou seja, 11,22% para o NO_x, 16,67% para o HC, 15,07% para CO, 4,66% para o CO₂ e 6,14% para o MP.

Tabela 29. Emissões gasosas determinadas em motor diesel OM 926LA Euro 5 no ciclo ESC - Ciclo Estácionário Europeu utilizando diesel, farnesano e suas misturas. Valores normalizados com base em 100% para o diesel puro.

A ma a at wa	Emissões (%)							
Amostra	NO _x	HC	СО	CO ₂	PM			
D	100,000±0,001	100,000±0,010	100,000±0,020	100,000±0,020	100,000±0,030			
D90F10	99,155±0,005	98,331±0,020	95,858±0,012	95,861±0,010	108,274±0,012			
D80F20	96,006±0,015	95,003±0,011	91,389±0,020	91,391±0,011	104,780±0,016			
D70F30	95,617±0,007	88,327±0,025	86,416±0,031	86,424±0,011	97,367±0,010			
B50F50	95,003±0,001	86,667±0,014	90,889±0,012	90,894±0,022	100,897±0,022			
D25F75	92,134± 0,004	85,012±0,032	79,966±0,004	79,967± 0,012	92,542±0,035			
F	88,784± 0,004	83,327±0,025	84,927±0,010	84,934± 0,012	93,864±0,045			

5.1.10. DESEMPENHO DO MOTOR DIESEL (OM926LA EURO 5) UTILIZANDO DIESEL, BIODIESEL, FARNESANO E SUAS MISTURAS.

Os importantes parâmetros de desempenho de motor (potência, torque e consumo específico de combustível) foram avaliados quanto à influência dos combustíveis puros e suas misturas, e foram obtidos no motor diesel OM 926LA otimizada para a utilização do diesel puro. Os resultados estão indicados na Tabela 30, para diesel e biodiesel, e na Tabela 31, para o diesel e farnesano

Tabela 30. Valores de potência, torque e consumo específico de combustível em motor diesel OM926LA EURO 5 utilizando-se diesel e biodiesel. Valores normalizados com base em 100% para o diesel.

	Parâmetros de desempenho do motor (%)				
Amostra			Consumo específico		
	Potência	Torque	de combustível		
D	100,00	100,00	100,00		
D90B10	99,81	98,75	101,49		
D80B20	100,09	98,02	101,67		
D70B30	99,44	98,10	102,98		
D50B50	96,37	96,19	107,85		
D25B75	93,67	93,41	111,76		
В	91,53	90,99	114,24		

Nota-se, na Tabela 30, que com a adição de biodiesel ao diesel há um decréscimo na potência e um aumento no consumo específico do combustível. A adição de 10% acarreta um aumento de 1,49%, e para 100% de biodiesel o consumo passou para 14,24%. Tais resultados são indicativos de que o uso de biodiesel deve ser criteriosamente avaliado quando se mantêm

as mesmas condições do motor regulado para utilizar o diesel. Os valores obtidos de torque também mostram uma queda com a adição de biodiesel, sendo que, para a adição de até 30% não foi verificada uma perda significativa do torque, ou seja, menor de 2% mas, com a adição de 50 a 100% de biodiesel, o torque caiu de 3,84% a 9,01% respectivamente.

O motivo para essas variações de potência, torque e consumo específico de combustível se deve às características físico-químicas dos combustíveis, tais como o poder calorífico, viscosidade cinemática, densidade e tensão superficial, que influenciam na atomização do combustível. Como o biodiesel apresenta valores superiores, a sua atomização é prejudicada em relação ao diesel (CASTELLANELLI *et al.* (2008).

A adição de farnesano ao diesel implica principalmente em alterações na potência e torque, cujos valores estão apresentados na Tabela 31. Nota-se que a adição de até 20% de farnesano causa um decréscimo inferior a 1%, tanto para a potência quanto para o torque. Entretanto, adicionando-se maiores frações (30%, 50%, 75% e 100%), pode-se notar que há um decréscimo da potência de 2,87% até 11,46% e do torque de 2,54% até 10,71%.

Esse decréscimo da potência com a adição de farnesano ao diesel pode ser entendido com base na diferença da densidade dos combustíveis, pois o diesel possui uma densidade de 0,844 g/ml a 20°C, enquanto que a densidade do farnesano, na mesma tempertura, é de 0,772 g/ml. Ou seja, uma diferença de 8,53%.

O sistema de injeção da câmara de combustão do motor diesel está regulado para injetar o mesmo volume de combustível. Entretanto, o cálculo estequiométrico da relação ar/combustível da reação de combustão é feito por massa de combustível. Assim, a diferença de densidade entre os combustíveis e a falta de compensação de massa para suprir as condições ideais são os principais fatores para explicar a diferença de desempenho do motor.

Para o consumo específico de combustível, a adição de até 30% de farnesano ao diesel apresentou uma variação inferior a 1%; entretanto, a partir da dição de 50%, houve diminuição no consumo de 1,58% até 3,03%.

Considerando-se o consumo específico de combustível para a mesma potência de trabalho, o farnesano se mostra 3,5% mais econômico que o diesel. Tal comportamento deve ser atribuído ao fato de o farnesano possuir um poder calorífico aproximado de 3% supeior ao diesel. Dessa forma, o menor consumo específico compensa o efeito da menor densidade do farnesano.

Amostra	Potência	Torque	Consumo específico de combustível
D	100,00	100,00	100,00
D90F10	98,72	99,36	98,89
D80F20	99,15	99,63	99,52
D70F30	97,22	97,46	100,09
D50F50	97,07	97,27	98,42
D25F75	91,22	90,65	97,49
F	88,64	89,29	96,97

Tabela 31. Potência, torque e consumo específico para o diesel, farnesano e suas misturas. Valores normalizados em 100% para o Diesel.

5.1.11. Pressão de Injeção.

A pressão de injeção no motor OM926LA foi determinada para se avaliar os efeitos que diferentes combustíveis e suas misturas podem causar ao motor.

Para essa medida, todos os tubos de pressão dos 6 cilindros foram instrumentados com o KISTLER, um transdutor de pressão de alta velocidade, (Figura 48), e os dados foram lidos no registrador Indyset de dados da AVL, possibilitando analisar cada cilindro e o valor médio do motor. Como os valores obtidos nos cilindros são semelhantes, foi considerada apenas a leitura de um cilindro.



Figura 48. Tubulação de injeção instrumentada com transdutores de pressão

Como apresentado na Figura 49, à medida que se adiciona biodiesel ao diesel, há um aumento da pressão de injeção, ou seja, a adição de 10% a 100% causa um aumento na pressão de 3,00 a 7,90%, respectivamente. Tal comportamento pode ser entendido pelo fato de que a densidade do biodiesel é 4,63% superior em relação à do diesel.


No ensaio com diesel e farnesano, verificou-se comportamento inverso. Como apresentado na Figura 50, o acréscimo de 20% a 100% de farnesano ao diesel promoveu uma diminuição de 2.81% a 11,43%. Tal comportamento pode ser entendido pelo fato de que a densidade do farnesano é 8,66% inferior à do Diesel.



Figura 50. Pressão de injeção em função da adição de farnesano ao diesel. Valores normalizados em 100% para diesel puro.

5.1.12. CORRELAÇÃO ENTRE ENERGIA DE ATIVAÇÃO, EMISSÃO E DESEMPENHO DOS MOTORES.

Para se correlacionar a energia de ativação com as emissões e o desempenho do motor, foi utilizado os valores de energia de ativação calculada. Tal energia é obtida pelo cálculo ponderado da energia de ativação dos combustíveis puros e da sua porcentagem na mistura. Isso se deve ao fato de que a energia de ativação, determinada experimentalmente, das misturas apresenta um desvio-padrão elevada, o que inviabiliza a correlação, conforme a Tabela 32. Nota-se que o desvio-padrão para o diesel puro é superior ao biodiesel e farnesano puros. Isso se deve ao fato de que o diesel é constituído por diversos hidrocarbonetos (C10 a C24), enquanto que o biodiesel possui cinco substâncias com massas moleculares próximas (Tabela 33), e o farnesano é uma substância pura (C₁₅H₃₂).

Amostra	Energia de ativação (kJmol ⁻) Média	Desvio Padrão (kJmol ⁻¹)	Energia de ativação (kJmol ⁻¹)
	Determinado		Calculado
D	86,61	8,48	86,61
D90B10	87,31	8,41	87,69
D80B20	96,38	5,73	88,68
D70B30	93,39	7,14	89,68
D50B50	94,12	3,82	91,67
D25B75	95,21	3,51	94,15
В	96,64	3,74	96,64
D90F10	89,79	9,33	86,25
D80F20	88,12	9,54	85,80
D70F30	87,60	8,56	85,36
D50F50	87,97	6,56	84,47
D25F75	86,55	3,65	83,36
F	82,24	3,38	82,24

Tabela 32. Energia de ativação e desvio-padrão determinado, e energia de ativação calculada do diesel, biodiesel e suas misturas.

Os valores de E_{α} apresentados na segunda coluna da Tabela 32 são valores médios, que foram determinados utilizando-se os ensaios termogravimétricos, e o *Model-free Kinetics* e correspondem à média entre as conversões de 0,1 e 0,9 (como mostrados na Tabela 17, 18 e 19); e o perfil da curva E_{α} versus conversão (apresentados na Figura 39, 40 e 41). Na terceira coluna da Tabela 32, são apresentados os valores de energia de ativação calculados.

Número de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração	Massa Molar		
		%р	g/mol		
C16:0	Palmítico	10,5	256,42		
C18:0	Esteárico	3,61	284,48		
C18:1	Oleico	23,54	282,46		
C18:2	Linoleico	53,65	280,45		
C18:3	Linolênico	8,7	278,43		
*análise feita no laboratório TECPAR (Instituto de Tecnologia do Paraná)					

Tabela 33. Composição do biodiesel de soja (%massa). Determinado por cromatografia gasosa*.

*análise feita no laboratório TECPAR (Instituto de Tecnologia do Paraná)

Os valores de energia de ativação calculados (para as misturas) e os valores de energia de ativação, determinados experimentalmente, plotados na Figura 51, mostram que os valores de energia de ativação calculados estão dentro da variação obtida da energia de ativação determinada experimentalmente, permitindo a sua utilização para as correlações com a emissão e o desempenho do motor.



Figura 51. Energia de ativação e o desvio-padrão determinada e a energia de ativação calculada do diesel, biodiesel e suas misturas.

5.1.13. Emissões de NO_x produzidas no motor OM926LA Euro 5 e correlações com energia de ativação

A Figura 52 apresenta os valores de emissões de NO_x em função das energias de ativação calculada. De modo geral, ou seja, considerando-se os três combustíveis e suas misturas, notase que, à medida que a energia de ativação aumenta, há também um aumento nas emissões de NO_x . Entretanto, os menores valores foram obtidos para o farnesano puro, e os maiores, para o biodiesel puro. Nota-se que há uma tendência de aumento tanto de energia de ativação quanto de NO_x , à medida que a porcentagem de farnesano decresce na mistura com o diesel, e um comportamento inverso pode ser observado com o biodiesel. Ao se adicionar farnesano ao diesel, a emissão de NO_x é reduzida até 11,22%, enquanto, ao se adicionar biodiesel ao diesel, a emissão de NO_x aumenta até 21,29%.



Correlação entre NO_x e Energia de Ativação

Figura 52: Energias de ativação dos combustíveis puros e suas misturas (valores calculados em função das emissões de NO_x em motor OM926LA Euro 5). Valores de NO_x normalizados em 100% para o diesel puro.

Considerando-se os valores médios de energia de ativação obtidos experimentalmente, a curva de regressão linear apresenta $R^2 = 0,9663$. Assim, utilizaram-se os valores calculados e empregou-se o método dos mínimos quadrados para se determinar a equação da reta (Equação 41), de modo a estábelecer a correlação entre energia de ativação e as emissões de NO_x.

$$NO_x = 2,2526E_a - 96,41 \tag{41}$$

A equação (41) pode ser considerada como um modelo para se prever as emissões de NO_x sem que haja a necessidade de realizar ensaios em motor. Tal equação foi validada por meio de um teste feito no motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, conforme o ensaio ESC, utilizando-se uma mistura terciária contendo 70% de diesel, 20% de farnesano e 10% de biodiesel de soja.

Esta mistura apresentou um valor de energia de ativação calculado de 86,80 kJ/mol⁻¹; e inserindo este valor na Equação (41), foi obtido o valor da emissão de NO_x de 99,11%. Por outro lado, o valor de NO_x determinado experimentalmente foi de 102,09%, obtendo-se um erro percentual¹ de 2,98%, o que pode ser considerado aceitável, para se fazer a previsão da emissão de NO_x a partir do valor de energia de ativação calculado.

Empregando-se tal métodologia, foi possível fazer a previsão de emissões de NO_x para outras misturas binárias e terciárias constituídas por diesel, biodiesel e farnesano, como apresentadas na Figura 53. As setas indicam, nessa figura, a direção em que se obtêm menores emissões de NO_x. De acordo com tais orientações, nota-se que os menores valores são obtidos à medida que se diminui a porcentagem de biodiesel e acrescenta-se farnesano na mistura.



Figura 53. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de NO_x.

5.1.14. Emissões de CO produzido no motor OM926LA Euro 5 e correlações com energia de ativação

Comparando-se a energia de ativação calculada de todos os combustíveis avaliados puros e misturados, em relação às emissões de CO do diesel, não foi verificada uma relação direta entre a energia de ativação e as emissões de CO. Na Figura 54, as emissões de CO diminui com a adição de farnesano no diesel, chegando a uma queda de até 15,09%; e também diminuem com a adição do biodiesel de soja no diesel, chegando a uma redução de até 33,44%. Do ponto de vista da energia de ativação, podemos verificar que os

 $^{^{1}}$ % erro = $\frac{valor \ experimental - calculado}{valor \ experimental}$

biocombustíveis estudados possuem um comportamento contrário. Quando o farnesano é adicionado ao diesel, a energia de ativação diminui e, quando o biodiesel de soja é adicioando ao diesel, a energia de ativação aumenta. A diferença entre esses dois combustíveis é a presença de oxigênio, pois o biodiesel é um éster metílico que contém oxigênio na sua composição, enquanto o farnesano é um hidrocarboneto que não possui oxigênio na sua composição. A presença de oxigênio na composição do biocombustível afeta a cinética da reação de combustão e, com isso, afeta as emissões de NO_x e CO.



Correlação entre CO e Energia de Ativação

Figura 54. Emissão de CO (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel e suas misturas no motor OM 926 LA Euro 5.

Os dados obtidos na Figura 54 mostram que não há uma correlação linear das emissões de CO, obtidas no ensaio ESC (European Stationary Cycle), em um motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, com a energia de ativação dos combustíveis puros e a energia de ativação calculada das suas misturas.

Utilizando-se o método dos mínimos quadrados, foi possível determinar uma equação polinomial com $R^2 = 0,8236$ equação (42), permitindo, com isso, a determinação de valores de emissão de CO, sem a necessidade do ensaio em motor.

$$CO = 0,0709E_a^3 - 19,259E_a^2 + 1740,1E_a - 52213,2508$$
(42)

Para validar essa equação, foi utilizada uma mistura terciária contendo 70% de diesel, 20% de farnesano e 10% de biodiesel de soja, que foi ensaiada no motor OM 926LA

CONAMA P7/EURO 5, conforme o ensaio ESC. A emissão de CO encontrado neste ensaio foi de 86,42% . O valor calculado da energia de ativação para a mistura terciária foi de 86,80 kJ/mol⁻¹. Tal valor, aplicado na equação (42), obteve um valor de emisssão de CO de 92,12%. O erro porcentual ²calculado nessa equação foi de 5,70%, que consideramos aceitável para fazer previsões de emissões de CO a partir do valor de energia de ativação calculado.

Sendo assim, conclui-se que é possível calcular a emissão de CO das misturas binárias e terciárias, compostas por farnesano, diesel e biodiesel, utilizando-se a equação (42).



Figura 55. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de CO.

Utilizando-se as emissões de CO calculadas pela equação (42) das misturas binárias e terciárias, podemos incluir os resultados em um gráfico de mistura terciária, conforme a Figura 55. Nesse gráfico é possível observar as misturas que irão emitir menos CO; e as setas vermelhas indicam quais são as regiões do gráfico onde há diminuição das emissões de CO.

² % erro = $\frac{valor experimental-val calculado}{valor experimental}$

5.1.15. Emissões de CO₂ produzido no motor OM926LA Euro 5 e correlações com energia de ativação

Comparando-se a energia de ativação de todos os combustíveis avaliados puros e misturados em relação às emissões de CO₂ do diesel, não foi verificada uma relação direta entre a energia de ativação e as emissões de CO₂. Na Figura 56 as emissões de CO₂ diminuem com a adição de farnesano no diesel, chegando a uma queda de até 4,66%; e também diminuem com a adição do biodiesel de soja no diesel, chegando a uma redução de até 2,44%. Do ponto de vista da energia de ativação, podemos verificar que os biocombustíveis estudados possuem um comportamento contrário. Quando o farnesano é adicionado ao diesel, a energia de ativação diminui e, quando o biodiesel de soja é adicioando ao diesel, a energia de ativação aumenta. A diferença entre esses dois combustíveis é a presença de oxigênio, pois o biodiesel é um éster metílico que contém oxigênio na sua composição, enquando o farnesano é um hidrocarboneto, que não possui oxigênio na sua composição. A presença de oxigênio na composição do biocombustível afeta a cinética da reação de combustão e, com isso, afeta as emissões de CO₂.





Figura 56. Emissão de CO₂ (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel e suas misturas no motor OM 926LA.

Os dados obtidos na Figura 56 mostram que não há uma correlação linear das emissões de CO₂, obtidas no ensaio ESC (*European Stationary Cycle*), em um motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, com a energia de ativação dos combustíveis puros e a energia de ativação calculada das suas misturas.

Utilizando-se o método do minimo quadrado, foi possível determinar uma equação polinomial com $R^2 = 0,5466$ equação (43), permitindo, com isso, a determinação de valores de emissão de CO₂, sem a necessidade do ensaio em motor.

$$CO_2 = -0.06Ea^2 + 10.936E_a - 399.56 \tag{43}$$

Para validar tal equação, foi utilizada uma mistura terciária contendo 70% de diesel, 20% de farnesano e 10% de biodiesel de soja. Essa mistura foi ensaiada no motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, conforme o ensaio ESC. A emissão de CO₂ encontrada neste ensaio foi de 97,37%, e o valor calculado, utilizando-se a equação (43) para esta mistura terciária, foi de 97,63 %. O erro porcentual ³calculado dessa equação foi de 0,26%, o que torna possível o seu uso para calcular a emissão de CO₂ de misturas binárias ou terciárias, compostas por farnesano, diesel e biodiesel.

Podemos incluir os resultados calculados das emissões de CO₂, utilizando a equação (43) em um gráfico de misturas terciárias e binárias, conforme a Figura 57. Esse gráfico permite verificar quais misturas irão emitir menos CO₂, sendo que as setas em vermelho indicam quais são as regiões do gráfico onde há diminuição das emissões de CO₂.



Figura 57. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as

emissões de CO₂.

 3 % erro = $\frac{valor experimental-valor calculado}{valor experimental}$

5.1.16. Emissões de HC produzido no motor OM926LA Euro 5 e correlações com energia de ativação

Comparando-se a energia de ativação calculada com as emissões de HC de todos os combustíveis avaliados, puros e misturados, podemos verificar, na Figura 58, que há um aumento das emissões de HC com o aumento da energia de ativação. Ao se adicionar farnesano ao diesel, a emissão de HC é reduzida até 16,67% e, quando adicionamos biodiesel ao diesel, a emissão de HC aumenta até 19,31%.



Correlação entre HC e Energia de Ativação

Figura 58. Emissão de HC (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel e suas misturas no motor OM 926LA.

Os dados obtidos na Figura 58 mostram uma correlação linear das emissões de HC, obtidas no ensaio ESC (*European Stationary Cycle*), em um motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, com a energia de ativação dos combustíveis puros e a energia de ativação calculada das suas misturas.

Utilizando-se o método dos mínimos quadrados, foi possível determinar a equação da reta com $R^2 = 0.9213$ equação (44), permitindo, com isso, a determinação de valores de emissão de HC, sem a necessidade do ensaio em motor.

$$HC = 2,7008E_a - 137,5 \tag{44}$$

. . ..

Para validar essa equação, foi utilizada uma mistura terciária contendo 70% de diesel, 20% de farnesano e 10% de biodiesel de soja, que foi ensaiada no motor OM 926LA

CONAMA P7/EURO 5, conforme o ensaio ESC. A emissão de HC encontrado neste ensaio foi de 100,00%, ou seja, similar à emissão do diesel puro. O valor calculado da emissão de HC utilizando-se a equação (44) foi de 96,92%. O erro porcentual ⁴calculado nessa equação foi de 3,08%. Sendo assim, conclui-se que é possível calcular a emissão de HC de misturas binárias e terciárias, compostas por farnesano, diesel e biodiesel utilizando-se a equação(44).



Figura 59. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de HC.

Incluindo-se os valores de emissões de HC calculadas pela equação (44) de misturas binárias e terciárias em um gráfico de mistura terciária (Figura 59), é possível determinar uma região que permita facilmente determinar as concentrações das misturas binárias ou terciárias que emitem valores de HC semelhantes aos obtidos com diesel puro e até mesmo menores. As setas vermelhas orientam quais regiões do gráfico emitem valores inferiores de HC.

 $^{{}^{4}\%} erro = \frac{valor experimental - va calculado}{valor experimental}$

5.1.17. Emissões de MP produzido no motor OM926LA Euro 5 e correlações com energia de ativação

Comparando-se a energia de ativação de todos os combustíveis avaliados puros e misturados em relação às emissões de MP do diesel, não foi verificada uma relação direta entre a energia de ativação e as emissões de MP. Na Figura 60, as emissões de MP diminuem com a adição de farnesano no diesel, chegando a uma queda de até 6,14%, e também diminuem com a adição do biodiesel de soja no diesel, chegando a uma redução de até 47,37%. Do ponto de vista da energia de ativação, podemos verificar que os biocombustíveis estudados possuem um comportamento contrário. Quando o farnesano é adicionado ao diesel, a energia de ativação diminui e ,quando o biodiesel de soja é adicionado ao diesel, a energia de ativação aumenta. A diferença entre esses dois combustíveis é a presença de oxigênio, pois o biodiesel é um éster metílico que contém oxigênio na sua composição, enquando o farnesano é um hidrocarboneto que não o possui. A presença de oxigênio na composição do biocombustível afeta a cinética da reação de combustão e, com isso, as emissões de NO_x, CO e MP.



Figura 60. Emissão de MP (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel e suas misturas.

Os dados obtidos na Figura 60 mostram que não há uma correlação linear das emissões de MP, obtidas no ensaio ESC (*European Stationary Cycle*), em um motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, com a energia de ativação dos combustíveis puros e a energia de ativação calculada das suas misturas.

Utilizando-se o método dos minimos quadrados, foi possivel determinar uma equação polinomial com $R^2 = 0,9277$ equação (45), permitindo com isso a determinação de valores de emissão de MP, sem a necessidade do ensaio em motor.

$$MP = 0,1039Ea^3 - 27,999E_a^2 + 2507,6E_a - 74559,63227$$
(45)

Para validar essa equação, foi utilizada uma mistura terciária contendo 70% de diesel, 20% de farnesano e 10% de biodiesel de soja, que foi ensaiada no motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, conforme o ensaio ESC. A emissão de MP encontrado nesse ensaio foi de 78,95% . O valor calculado utilizando-se a equação (45) foi de 96,57%. O erro porcentual ⁵calculado dessa equação foi de 17,62%. Tal diferença se deve ao fato de os valore de MP obtidos neste motor serem muito pequenos: da ordem de 0,01 gkWh⁻¹.



Figura 61. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para as emissões de MP.

Sendo assim, conclui-se que não é possível calcular a emissão de MP das misturas binárias e terciárias, compostas por farnesano, diesel e biodiesel, utilizando-se a equação (45) com precisão. Porém, apenas como orientação, podemos incluir em um gráfico terciário (Figura 61), os valores obtidos de emissões de MP calculados pela equação (45) das misturas binárias e terciárias. Neste gráfico, é possível observar quais misturas irão emitir menos MP — as setas vermelhas indicam essa diminuição.

⁵ % erro = $\frac{valor experimental - valo calculado}{valor experimental}$

5.1.18. POTÊNCIA OBTIDA NO MOTOR **OM926LA** EURO **5** E CORRELAÇÕES COM ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Comparando-se a energia de ativação calculada com a potência de todos os combustíveis avaliados, puros e misturados, podemos verificar, na Figura 62, que não há uma relação linear entre a energia de ativação e a potência e, sim, uma correlação polinomial de terceira ordem com $R^2 = 0.9699$, obtida pelo método dos mínimos quadrados. A potência diminui com a adição de farnesano, com uma redução de até 11,36%; e quando se adiciona o biodiesel ao diesel, a potência é reduzida em até 8,47%.



Correlação entre Potência e Energia de Ativação

Figura 62. Potência (% normalizado) e a energia de ativação (Eα) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel de soja e suas misturas com motor OM926LA Euro 5.

$$Potencia = 0,0193E_a^3 - 5,3611E_a^2 + 495,3E_a - 15122,53342 \tag{46}$$

Para validar essa equação, foi utilizada uma mistura terciária contendo 70% de diesel, 20% de farnesano e 10% de biodiesel de soja, que foi ensaiada no motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, conforme o ensaio ESC. A potência encontrada nesse ensaio foi de 99,20%, e o valor calculado utilizando-se a equação (46) foi de 99,35%. O erro porcentual ⁶calculado nessa equação foi de 0,15%. Sendo assim, conclui-se que é possível calcular a potência de misturas binárias e terciárias, compostas por farnesano, diesel e biodiesel utilizando-se a equação (46).

 $^{^{6}}$ % erro = $\frac{valor experimental - calculado}{valor experimental}$

Utilizando-se as potências calculadas pela equação (46) das misturas binárias e terciárias e incluindo tais valores em um gráfico terciário (Figura 63), podemos verificar quais concentrações dessas misturas permitem obter uma potência similar à do diesel puro. As setas em vermelho servem como orientação.



Figura 63. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para a potência.

5.1.19. TORQUE OBTIDO NO MOTOR **OM926LA** EURO **5** E CORRELAÇÕES COM ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Comparando-se a energia de ativação calculada com o torque de todos os combustíveis avaliados, puros e misturados, podemos verificar, na Figura 64, que não há uma relação linear entre a energia de ativação e o torque e, sim, uma correlação polinomial de terceira ordem, com $R^2 = 0,9289$, obtida pelo método do mínimo quadrado. O torque diminui com a adição de farnesano, com uma redução de até 10,71%, e quando se adiciona o biodiesel ao diesel, o torque é reduzido em até 9,01%.

Para validar tal equação, foi utilizada uma mistura terciária contendo 70% de diesel, 20% de farnesano e 10% de biodiesel de soja, que foi ensaiada no motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, conforme o ensaio ESC. O torque encontrado neste ensaio foi de 98,30%, e o valor calculado, utilizando-se a equação (47), foi de 100,02%. O erro porcentual ⁷calculado nessa equação foi de 1,72%. Tal errro possibilita o uso dessa equação para o cálculo de potência de misturas binárias e terciárias, compostas por farnesano, diesel e biodiesel, utilizando-se a equação (47).

⁷ % erro = $\frac{valor experimenta}{valor experimental}$ calculado

Incluindo-se os valores de potência calculados pela equação (47) em um grafico terciário (Figura 65), podemos facilmente determinar as concentrações das misturas binárias ou terciárias, que possibilitam obter um torque similar ao obtido com o diesel puro. As setas servem como orientação.



Figura 64. Torque (% normalizado) e a energia de ativação (Eα) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel de soja e suas misturas com motor OM926LA Euro 5.



Figura 65. Gráfico de misturas terciárias de diesel, farnesano e biodiesel de soja para o torque.

5.1.20. Consumo específico obtido no motor OM926LA Euro 5 e correlações com energia de ativação

Comparando-se a energia de ativação calculada com o consumo específico de todos os combustíveis avaliados, puros e misturados, podemos verificar, na Figura 66, que há uma relação linear entre a energia de ativação e o consumo específico com $R^2 = 0,9535$, calculado com o método dos mínimos quadrados. O consumo específico diminui com a adição de farnesano, com uma redução de até 3,03% e, quando se adiciona o biodiesel, o consumo específico aumenta até 14,24%.



Figura 66. Consumo específico (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) calculada para o diesel, farnesano, biodiesel de soja e suas misturas com motor OM926LA Euro 5.

Para validar essa equação, foi utilizada uma mistura terciária contendo 70% de diesel, 20% de farnesano e 10% de biodiesel de soja, que foi ensaiada no motor OM 926LA CONAMA P7/EURO 5, conforme o ensaio ESC. O consumo específico encontrado nesse ensaio foi de 100,84%, e o valor calculado pela equação (48) foi de 101,02%, obtendo-se, dessa forma, um erro porcentual ⁸calculado para tal equação de 0,18%.

$$Consumo \ Especifico = 1,2703E_a - 9,2402 \tag{48}$$

Sendo assim, conclui-se que é possível calcular o consumo específico da mistura binária e terciária, composta por farnesano, diesel e biodiesel, utilizando-se a equação(48).

⁸ % erro = $\frac{valor experimental-valor calculado}{valor experimental}$



Figura 67. Gráfico da mistura terciária de diesel, farnesano e biodiesel de soja para o consumo específico.

Incluindo-se os valores calculados do consumo específico (Equação 48) das misturas binárias e terciárias em um gráfico terciário (Figura 67), é possível facilmente determinar as concentrações das misturas binárias ou terciárias que possibitam obter valores de consumo específico similares aos obtidos com o diesel. As setas vermelhas servem como orientação.

5.1.21. Aplicação do Modelo Proposto.

Neste trabalho, foram também estudados as emissões e o desempenho das misturas de diesel e farnesano e da mistura de 20% de álcool etílico anidro e 80% de biodiesel no motor OM457LA Euro 5, utilizando-se o ciclo ESC (Ciclo Estacionário Europeu). Os valores obtidos para a mistura de diesel e biodiesel estão no apêndice 4 e, para a mistura de 20% de álcool etílico anidro e de 80% de biodiesel, estão no apêndice 5.

6. Conclusões e Sugestões

6.1. CONCLUSÕES

Neste estudo, técnicas termogravimétricas (TGA/DTG e DSC) foram utilizadas para estudar três tipos de combustíveis em ambas as formas: puras e misturadas. Notou-se que, para o biodiesel e para o farnesano, os eventos de decomposição térmica ocorrem em uma faixa de temperatura estreita, enquanto que, para o diesel foi verificada uma faixa mais ampla de temperatura durante o processo de decomposição térmica.

A energia de ativação obtida para o farnesano foi menor do que para o diesel, podendo concluir que o farnesano apresenta melhores características de combustão do que o biodiesel.

Entretanto, quando se adiciona diesel a esses combustíveis, ocorre uma diminuição da energia de ativação na fase inicial do processo térmico e, consequentemente, uma melhoria no processo de queima da mistura.

Assim, este estudo sugere que, na fase inicial da ignição, o diesel tem forte influência sobre ambos, farnesano e biodiesel. Tal fase caracteriza-se pela liberação dos compostos mais leves presentes na composição do diesel e, em seguida, proporciona condições suficientes para promover a formação de espécies intermédias que, sob altas temperaturas e em contato com o biodiesel de soja e farnesano, sustentam o processo de combustão.

Em média, a energia de ativação para os combustíveis puros encontrados neste estudo foram de $82,20 \pm 3,38$ kJ mol⁻¹, $86,61 \pm 8,48$ kJ mol⁻¹ e $96,61 \pm 3,74$ kJ mol⁻¹, para farnesano, diesel e biodiesel, respectivamente. Tais valores estão dentro da mesma ordem de grandeza da energia de ativação descrita na literatura, valores médios para o diesel de 65-85 kJmol⁻¹ (ALIGROT et al, 1994) e para a glicerina bruta e o sebo bovino entre 42-113 kJmol⁻¹ (CRNKOVIC et al., 2012).

Para as misturas com biodiesel, ocorre uma diminuição da energia de ativação no final do processo térmico, indicando que a presença do biodiesel pode ter uma influência positiva no processo de combustão. Como o modelo (*Model Free Kinetics*) assume que a energia de ativação varia ao longo da decomposição térmica, os perfis das curvas de energia de ativação *versus* conversão também fornecem subsídios para prever o comportamento desses combustíveis quando utilizados em motores automotivos do tipo diesel.

Este estudo mostrou que não só o número de cetano é importante para compreender o comportamento do combustível em relação ao atraso de ignição, mas também é importante conhecer o perfil da curva de energia de ativação *versus* conversão, onde o mecanismo do processo reacional, responsável pelo desempenho dos combustíveis no processo de combustão, deve também ser considerado.

Conhecer a reatividade dos combustíveis é importante para a otimização no desenvolvimento dos motores; portanto, a energia de ativação mostra ser adequada para descrever reatividade no caso das misturas de combustíveis renováveis e combustíveis fósseis, ou mesmo quando se propõem novos combustíveis.

Utilizando-se o motor OM 926 LA CONAMA P7/EURO 5 otimizado para a utilização do diesel puro no ensaio ESC (*European Stationary Cycle*), foram avaliados as emissões e o desempenho deste motor. A partir desses testes, obtivemos correlações com a energia de ativação, tais como: (a) correlação linear com as emissões de NO_x, HC e consumo específico;. (b) correlações polinomiais de segunda ordem com as emissões de CO₂, MP, potência e torque; e (c) correlação polinomial de terceira ordem com as emissões de CO. Se o motor fosse otimizado para cada tipo de combustível e mistura os valores encontrados, a sua correlação com a energia de ativação seria diferente.

Estudos sugerem que um teor elevado de oxigênio no biodiesel de soja causa uma maior eficiência na combustão, elevando sua temperatura, consequentemente aumentando a formação de NO_x e diminuindo a formação de CO (LIN e LIN, 2007; VARATHARAJAN e CHERALATHAN, 2012a). Apesar de o biodiesel ser um éster metílico com 10,76% de oxigênio na sua composição, e o farnesano e o diesel serem hidrocarbonetos sem oxigênio na sua composição, a correlação linear entre a energia de ativação e as emissões de NO_x, HC e o consumo específico indica que a presença de oxigênio não afeta esta correlação.

Neste trabalho, observamos que o aumento do teor de biodiesel ao diesel aumenta as emissões de NO_x e o consumo específico, porém reduz as emissões de MP e CO.

Os valores calculados das emissões e do desempenho do motor diesel utilizando os combustíveis diesel, biodiesel, farnesano e suas misturas permitiram elaborar um gráfico de mistura terciária. A partir deste gráfico, é possível determinar quais misturas terciárias e binárias produzem menores emissões e o melhor desempenho para o motor OM926LA Euro.

A metodologia apresentada neste trabalho para prever as emissões e desempenho do combustível a partir da energia de ativação, mostra-se eficiente e de relativamente fácil realização, pois demanda cerca de 4 horas de tempo de análise (contanto com o tempo de experimento e tratamento de dados) e, ainda, utiliza pequena quantidade de amostra (cerca de 120 mg).

Além da densidade, viscosidade cinemática e a tensão superficial, a energia de ativação apresenta-se com um parâmetro complementar na caracterização de combustíveis. Por exemplo, dentre os combustíveis estudados, o farnesano, que possui a melhor característica de combustão, apresentou a menor energia de ativação média e também o menor valor de densidade, viscosidade cinemática e tensão superficial. Por outro lado, o biodiesel, que apresentou a pior característica de combustão, apresentou uma maior energia de ativação média e também um maior valor de densidade, viscosidade cinemática e tensão superficial.

Finalmente, para se comprovar a aplicação da metodologia proposta, foram feitos testes em outro motor (OM457 LA Euro 5) utilizando-se outros combustíveis (mistura de diesel/farnesano e uma mistura de 20% álcool etílico anidro e 80% de biodiesel). Neste estudo verificamos que a correlação entre o comportamento dos combustíveis e a energia de ativação se mantém.

6.2. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Determinar a energia de ativação de diferentes combustíves renováveis e não renováveis, utilizando-se as técnicas termogravimétricas (TGA/DTG) para criação de um banco de dados.
- ✓ Estudar as emissões e o desempenho dos combustíveis renováveis e não renováveis em motor monocilindro e relacionar com a energia de ativação.
- Estudar a correlação entre a energia de ativação e a viscosidade cinemática, densidade e tensão superficial.

Referências Bibliográficas

ALIGROT, Catherine. Etude expérimentale et théorique du délai d'auto-inflammation de différents carburants dans une chambre de combustion à volume constant. 1994. Tese de Doutorado. ECOLE CENTRALE DE LYON.

AL-DAWODY, M. F.; BHATTI, S. K. Optimization strategies to reduce the biodiesel NOx effect in diesel engine with experimental verification. **Energy Conversion and Management**, v. 68, p. 96-104, Apr 2013.

AMYRIS. Manual do Diesel de Cana 2012.

ANDRADE, R. D. A. et al. Thermal behavior of diesel/biodiesel blends of biodiesel obtained from buriti oil. Acta Scientiarum-Technology, v. 34, n. 2, p. 243-248, 2012.

ANP, A. N. D. P.-. Boletim Mensal do Biodiesel, Agosto 2015.

BOWMAN, C. T. Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion. **Progress in Energy and Combustion Science,** v. 1, n. 1, p. 33-45, // 1975.

BRIKER, Y.; RING, Z. Diesel fuel analysis by GC-FIMS: Aromatics, n-paraffins, and isoparaffins. **Energy and Fuels,** v. 15, n. 1, p. 23-37, 2001.

BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications. Second. Unided States of America: 2001.

CASTELLANELLI, M. et al. Desempenho de motor ciclo Diesel em bancada dinamométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. **Engenharia Agrícola**, v. 28, p. 145-153, 2008.

CHALLEN, B.; BARANESCU, R. Diesel Engine Reference Book. Butterworth Heinemann, 1999.

CONCONI, C. C.; CRNKOVIC, P. M. Thermal behavior of renewable diesel from sugar cane, biodiesel, fóssil diesel and their blends. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 6-11, Oct 2013.

CONCONI, C. C. et al. Correlation between apparent activation energy and NOx emission of renewable diesel from sugar cane, biodiesel, fóssil diesel and their blends. **SAE Technical Papers**, v. 13, 2013.

CRNKOVIC, P. M. et al. Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry. **Biomass & Bioenergy**, v. 44, p. 8-16, Sep 2012.

DE QUADROS, D. P. et al. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 376-384, 2011.

DE SOUZA, A. G. et al. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 265-273, Apr-Jun 2004.

DIESELNET. What is Diesel Fuel. 2010.

EHRENSTEIN, Gottfried W. et al. Thermal Analysis of Plastics. 2004.

ESTEBAN, B. et al. Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines. **Fuel**, v. 102, p. 231-238, Dec 2012.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. Combustion. Academic Press, 2008.

GOWDAGIRI, S. et al. A diesel engine study of conventional and alternative diesel and jet fuels: Ignition and emissions characteristics. **Fuel**, v. 136, p. 253-260, 2014.

GROENDYK, M. A.; ROTHAMER, D. Effects of Fuel Physical Properties on Auto-Ignition Characteristics in a Heavy Duty Compression Ignition Engine. **SAE International Journal of Fuels and Lubricants,** v. 8, n. 1, p. 200-213, 2015

HARDENBERG, H. A. H., F. An Empirical Formula for Computing the Pressure Rise Delay of a Fuel from Its Cetane Number and from the Relevant Parameters of Direct-Injection Diesel Engines: SAE Technical Paper 790493 1979.

HEYWOOD, J. B. Internal Combustion Engine Fundamentals. New York: McGraw-Hill Book Company, 1998.

JANKOVIC, B.; ADNADEVIC, B.; JOVANOVIC, J. The comparative kinetic study of non-isothermal and isothermal dehydration of swollen poly(acrylic acid) hydrogel using the Weibull probability function. **Chemical Engineering Research & Design,** v. 89, n. 4A, p. 373-383, Apr 2011.

KARIN, P. et al. Oxidation kinetics of small CI engine's biodiesel particulate matter. International Journal of Automotive Technology, v. 16, n. 2, p. 211-219, Apr 2015.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 2, p. 198-223, Apr 2008.

LEIVA, C. R. M. **O Emprego da Termogravimetria na determinação da Energia de Ativação no Processo de Combustão de Óleos Combustíveis**. 2005. (Mestrado). TeF - Térmica e Fluídos, USP - Universidade de São Paulo, São Carlos.

LIN, C.-Y.; LIN, S.-A. Effects of emulsification variables on fuel properties of two- and three-phase biodiesel emulsions. **Fuel**, v. 86, n. 1–2, p. 210-217, 1// 2007.

LORENZETTO, G. E.; LEFEBVRE, A. H. MEASUREMENTS OF DROP SIZE ON A PLAIN-JET AIRBLAST ATOMIZER. Aiaa Journal, v. 15, n. 7, p. 1006-1010, 1977.

LUCON, O. D. S. Modelo Horus Inventario de Emissões de Poluentes Atmosféricos pela Queima de Combustíveis em Industrias no estádo de São Paulo. São Paulo 2003.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

MACHADO, A. G.; SHIRAIWA, N. M. The use of diesel produced from sugar cane at CONAMA PROCONVE P7 engines, its environmental benefits and influence over the engine performance and exhaust gas after treatment system. **SAE Technical Papers**, v. 13, 2013.

MARTINS, C. A.; FERREIRA, M. A. Considerações sobre a formação de NOx na combustão. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande–PB, 2010.

MCCLELLAN, R. O.; HESTERBERG, T. W.; WALL, J. C. Evaluation of carcinogenic hazard of diesel engine exhaust needs to consider revolutionary changes in diesel technology. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 63, n. 2, p. 225-258, 7// 2012.

MERKER P.G., S. C., SITESCH G., OTTO F. Simulating Combustion for Engine Development. Ed. Springer, 2006.

MILLO, F. et al. Influence on the performance and emissions of an automotive Euro 5 diesel engine fueled with F30 from Farnesane. **Fuel**, v. 138, n. 0, p. 134-142, 2014.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico. Análise térmica de materiais. **São Paulo: Editora**, p. 113-115, 2002.

MUÑOZ, R. A. A. **Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (análise por redissolução e eletroforese capilar) para a determinação de metais e ânions em combustíveis e derivados de petróleo**. 2006. Universidade de São Paulo

NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; CLEMENTS, L. D. VISCOSITIES OF VEGETABLE-OILS AND FATTY-ACIDS. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 69, n. 12, p. 1189-1191, Dec 1992.

OZENER, O. et al. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, v. 115, p. 875-883, Jan 2014.

PHANKOSOL, S. et al. Estimation of surface tension of fatty acid methyl ester and biodiesel at different temperatures. **Fuel**, v. 126, p. 162-168, Jun 2014.

POSSIDONIO, E. R. Otimização das Condições de Síntese de Biodiesel de Óleo de Soja, Visando Atender as Normas de Qualidade da ANP 2008.

RAKOPOULOS, C. D.; GIAKOUMIS, E. G. Diesel engine transient operation: Principles of operation and simulation analysis. 2009. 1-390

RICHARDS, G. A. et al. Issues for low-emission, fuel-flexible power systems. Progress in Energy and Combustion Science, v. 27, n. 2, p. 141-169, 2001.

ROY, M. M.; WANG, W.; BUJOLD, J. Biodiesel production and comparison of emissions of a DI diesel engine fueled by biodiesel-diesel and canola oil-diesel blends at high idling operations. **Applied Energy**, v. 106, p. 198-208, Jun 2013.

RUSSELL, J. Química Geral. MAKRON BOOKS, 2012.

SAKTHIVEL, G. et al. Comparative analysis of performance, emission and combustion parameters of diesel engine fuelled with ethyl ester of fish oil and its diesel blends. **Fuel**, v. 132, p. 116-124, Sep 2014.

SANTANA, J. S. D. Avaliação Tribológica dos Polímeros NBR, PTFE, e PTFE Grafitado em contato com aço AISI 52100, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

SINGARAM, L. BIODIESEL: AN ECO-FRIENDLY ALTERNATE FUEL FOR THE FUTURE - A REVIEW. **Thermal Science**, v. 13, n. 3, p. 185-199, 2009

STANDARDS, D. E. Diesel emission standards and test cycles. 2008.

TELEA, C. et al. Comparative study of isothermal and non-isothermal thermokinetic processes. **Journal of Thermal Analysis**, v. 50, n. 4, p. 647-654, 1997.

VALLINAYAGAM, R. et al. Combustion performance and emission characteristics study of pine oil in a diesel engine. **Energy**, v. 57, p. 344-351, Aug 2013.

VARATHARAJAN, K.; CHERALATHAN, M. Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3702-3710, Aug 2012.

VYAZOVKIN, S. Thermal Analysis. Analytical Chemistry, 2002.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1-2, p. 1-19, Jun 10 2011.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 340–341, n. 0, p. 53-68, 12/14/1999.

WESTFALL, P. J.; GARDNER, T. S. Industrial fermentation of renewable diesel fuels. Current Opinion in Biotechnology, v. 22, n. 3, p. 344-350, Jun 2011.

WON, S. H. et al. The combustion properties of 2,6,10-trimethyl dodecane and a chemical functional group analysis. **Combustion and Flame**, v. 161, n. 3, p. 826-834, Mar 2014.

ÖZENER, O. et al. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, v. 115, n. 0, p. 875-883, 1// 2014.

Apêndices

APÊNDICE 1: MÉTODOS DE ANÁLISE TÉRMICA

1 ANÁLISE TÉRMICA

O Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) - Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas e Calorimetria – define análise térmica como um grupo de técnicas, nas quais propriedades físicas e químicas de substâncias puras e os seus produtos de reação são qualificados e quantificados em função de um aumento ou diminuição da temperatura, sob uma atmosfera específica. Tal medida pode ser observada por meio de uma programação controlada da temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

A análise térmica permite a avaliação de processos, tais como catálise, corrosão, avaliação das propriedades térmicas e mecânicas de uma substância, como expansão térmica ou amolecimento, equilíbrio de fases e transformações.



Figura 68. Algumas das principais técnicas termoanalíticas utilizadas

Fonte: adaptada de Brown (1988)

A Figura 68 apresenta um resumo de algumas das principais técnicas termoanalítica mais utilizadas. Essas técnicas podem ser usadas individualmente ou de forma acoplada. Neste trabalho só foram utilizadas as técnicas de TG/DTG e DSC.

1.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica que permite acompanhar a degradação térmica de uma substância pura ou coprodutos em função de uma programação controlada de temperatura (BROWN, 1988; LEIVA, 2005). O equipamento utilizado para se realizar as medições ou as curvas termogravimétricas é chamado de termobalança (TGA).

1.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A termogravimetria derivativa (DTG) é uma técnica termoanalítica que fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica (TG), em função da temperatura e/ou do tempo, em razões de aquecimento determinadas e condições de atmosferas específicas.

A finalidade das curvas DTG reside em esclarecer e demonstrar os passos de perda de massa da curva TG, representados pela equação (49).

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \tag{49}$$

Onde: dm é a diferencial de massa, dt a diferencial de tempo, T a temperatura, e t, o tempo.

A equação (49) corresponde à primeira derivada da curva TG. Uma série de picos é obtida no lugar do degrau da curva, onde a área abaixo dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. Na Figura 69, podemos observar duas curvas genéricas de degradação térmica: (a) curva TG, (b) DTG.

No eixo ordenado das curvas TG, usualmente são apresentados os valores de perda de massa na forma percentual (%) ao invés de valores em massa (*mg*). As curvas DTG são apresentadas em função da variação da massa pelo tempo ($mg \ s^{-1}$) ou em percentual da massa pelo tempo (% s^{-1}) e todas as curvas TG, DTG são apresentados em função da temperatura (°C) ou do tempo (s).



Figura 69. Comparação entre as curvas genéricas: (a) TG, (b) DTG (MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

1.3 ANÁLISE CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O DSC é definido como uma técnica que mede a temperatura e o fluxo de calor associada com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo, conforme a Figura 70. Essas medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre as transformações físico-químicas que o material sofreu pelo processo endotérmico e exotérmico ou alterações na sua capacidade calorífica.



Figura 70. Transições típicas na curva de DSC (EHRENSTEIN, 2004).

APÊNDICE 1: CURVAS DE TG E DTG





Figura 71. Curva TG para amostras de combustíveis puros à razão de 10°C/min.



Figura 72. Curva DTG para amostras de combustíveis puros à razão de 10°C/min.



Figura 73. Curva TG para amostras de combustíveis puros à razão de 15°C/min.



Figura 74. Curva DTG para amostras de combustíveis puros à razão de 15°C/min.







Figura 76. Curva DTG para amostras de combustíveis puros à razão de 20°C/min.



Figura 77. Curva TG para amostras de combustíveis puros à razão de 25°C/min.



Figura 78. Curva DTG para amostras de combustíveis puros à razão de 25°C/min.



Figura 79. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 10°C/min.



Figura 80. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 10°C/min.


Figura 81. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 15°C/min.



Figura 82. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 15°C/min.



Figura 83. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 20°C/min.



Figura 84. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 20°C/min.



Figura 85. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 25°C/min.



Figura 86. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e suas misturas à razão de 25°C/min.



Figura 87. Curva TG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 10°C/min.



Figura 88. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 10°C/min.



Figura 89. Curva TG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 15°C/min.



Figura 90. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 15°C/min.



Figura 91. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 20°C/min.



Figura 92. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 20°C/min.



Figura 93. Curva TG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 25°C/min.



Figura 94. Curva DTG para amostra de diesel e farnesano e suas misturas à razão de 25°C/min.



Figura 95. Curva TG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 10°C/min.



Figura 96. Curva DTG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 10°C/min.



Figura 97. Curva TG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 15°C/min.



Figura 98. Curva DTG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 15°C/min.



Figura 99. Curva TG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 20°C/min.



Figura 100. Curva DTG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 20°C/min.



Figura 101. Curva TG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 25°C/min.



Figura 102. Curva DTG para amostra de biodiesel e farnesano e suas misturas à razão de 25°C/min.



Figura 103. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel, 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 10°C/min.



Figura 104. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel, 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 10°C/min.



Figura 105. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel, 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 15°C/min.



Figura 106. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel, 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 15°C/min.



Figura 107. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel, 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 20°C/min.



Figura 108. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel, 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 20°C/min.



Figura 109. Curva TG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel, 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 25°C/min.



Figura 110. Curva DTG para amostras de diesel, biodiesel de soja e farnesano e sua mistura terciária 50%v de diesel, 30%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de farnesano à razão de 25°C/min.

APÊNDICE 2: ESTUDO DA MISTURA, DIESEL E FANESANO EM MOTOR OM 457LA Euro 5

Emissões do diesel, farnesano e suas misturas em motor OM457LA Euro 5.

No motor diesel OM 457LA Euro 5, foram determinadas as emissões da mistura de diesel, farnesano utilizando o ciclo ESC - Ciclo Estacionário Europeu. A análise dos gases foi realizada antes do catalisador, ou seja, foram consideradas neste trabalho apenas as emissões brutas, sem a influência do pós-tratamento. A Tabela 34 mostra a emissão do diesel, farnesano e das suas misturas. Os valores de emissões neste trabalho serão informados como valores relativos, que são calculados em relação às emissões do diesel.

Amostra	NO _x	HC	CO	CO ₂	PM
D	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
D90F10	98,78	71,43	99,09	100,25	95,04
D80F20	99,49	100,00	96,82	99,35	92,91
D50F50	91,69	85,71	93,64	97,47	91,49
D25F75	87,20	128,57	95,45	97,32	80,85
F	82,33	71,43	95,45	96,23	85,82

Tabela 34. Emissões em % normalizada para diesel, farnesano e suas misturas.

Na Tabela 34, foi verificada uma diminuição em todas as emissões com a adição do farnesano, da mesma forma que foi observada no ensaio do motor OM926LA Euro 5, obtendo-se uma redução de 17,67% para o NO_x , 28,57% para o HC, 4,55% para CO, 3,77% para o CO_2 , e 14,18% para o MP.

DESEMPENHO COM DIESEL E FARNESANO E SUAS MISTURAS EM MOTOR OM457LA EURO 5

Foi também avaliada a influência dos combustíveis diesel e farnesano e das suas misturas no desempenho do motor diesel OM 457LA Euro 5, potência, torque e consumo específico, tendo como referência o diesel. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 35.

Foi verificada uma variação de 0,5% na potência com adição de até 20% de farnesano, podendo ser considerada uma variação não significativa. Com a adição de 50 a 100%, foi verificada uma perda maior de 1,66 a 12,57%. Os valores obtidos de torque também mostram uma queda com a adição de farnesano, sendo que, para a adição de até 50%, há uma queda de até 2%; porém para a adição de 75 até 100% de farnesano, a queda de torque é significativa, caindo de 7,04% para 9,5% respectivamente.

O consumo específico diminuiu de 0,75 a 4,5% para a adição de 10% e 100% de farnesano, respectivamente. Para se obter a mesma potência obtida com diesel, o farnesano é 4,5% mais econômico do que o diesel puro.

inistaras.					
			Consumo específico		
Amostra	Potência	Torque	(BSFC)		
D	100,00	100,00	100,00		
D90F10	99,81	98,32	99,25		
D80F20	99,50	98,23	98,98		
D50F50	98,34	98,15	97,03		
D25F75	90,92	92,96	96,45		
F	87,43	90,50	95,80		

Tabela 35. Potência, torque e consumo específico em % normalizada de diesel, farnesano e suas misturas

Emissões de NO_x obtida no motor OM457LA Euro 5 e a sua correlação com a energia de ativação.

No motor OM457LA Euro 5, somente foram avaliadas as emissões com as misturas de diesel e farnesano. Na Figura 111, podemos verificar a correlação das emissões de NO_x com a energia de ativação determinada empiricamente. Com o aumento da energia de ativação, temos também um aumento nas emissões de NO_x, ou seja, conforme a Figura 111, este aumento está diretamente relacionado à diminuição do teor de farnesano na mistura. Este fenômeno também ocorreu com esta mistura nos ensaios realizados no motor OM 926LA Euro 5.



Figura 111. Emissão de NO_x (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) determinado e calculado para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5.

Comparando-se os pontos obtidos no gráfico apresentado na Figura 111, a energia de ativação calculada apresentou uma melhor correlação com um $R^2 = 0,9783$ contra um $R^2 = 0,6015$, para a energia de ativação determinada. Ao se adicionar farnesano ao diesel, a emissão de NO_x é reduzida em até 17,67%.

\checkmark Determinação das emissões de NO_x em motores OM 457LA Euro 5 utilizando-se a energia de ativação E_a.

Como neste motor apenas foram avaliadas misturas binárias, a determinação das emissões de NO_x pode ser feita utilizando-se os dados de energia de ativação calculada da Figura 111. Aplicando-se o método dos mínimos quadrados, obtemos a equação (49), que corresponde a uma reta.

$$NO_{r} = 4,1665E_{a} - 260,07 \tag{50}$$

Emissões de CO obtida no motor OM457LA Euro 5 e a sua correlação com a energia de ativação.

A Figura 112 correlaciona as emissões de CO com a energia de ativação determinada e calculada do diesel, farnesano e suas misturas no motor OM 457LA. Podemos observar que, com o aumento da energia de ativação, há também um aumento nas emissões de CO, ou seja, conforme a Tabela 34 e a Figura 112, este aumento da energia de ativação é diretamente relacionado à diminuição do teor de farnesano na mistura.



Figura 112. Emissão de CO (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5.

Comparando-se os pontos obtidos no gráfico apresentado na Figura 112, da energia de ativação determinada e calculada, a energia de ativação calculada apresentou uma melhor correlação com um $R^2 = 0,559$ contra um $R^2 = 0,0914$, para a energia de ativação determinada. Ao se adicionar farnesano ao diesel, a emissão de CO é reduzida em até 4,55%.

✓ Determinação das emissões de CO em motores OM 457LA Euro 5 utilizando-se a energia de ativação E_α.

Como neste motor apenas foram avaliadas misturas binárias, podemos utilizar a equação da reta, equação (51), obtida pelo método dos mínimos quadrados dos valores calculados da Figura 112.

$$CO = 1,0269E_a + 9,663 \tag{51}$$

Emissões de CO₂ obtida no motor OM457LA Euro 5 e a sua correlação com a energia de ativação.

A Figura 113 correlaciona as emissões de CO₂ com a energia de ativação determinada e calculada do diesel, farnesano e suas misturas no motor OM 457LA. Podemos observar que, com o aumento da energia de ativação, há também um aumento nas emissões de CO₂, ou seja, conforme a Tabela 34 e a Figura 113 este aumento da energia de ativação é diretamente relacionado com a diminuição do teor de farnesano na mistura.



Figura 113. Emissão de CO₂ (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5.

Comparando-se os pontos obtidos no gráfico apresentado na Figura 113, da energia de ativação determinada e calculada, a energia de ativação calculada apresentou uma melhor correlação com um $R^2 = 0,9438$ contra um $R^2 = 0,5484$, para a energia de ativação determinada. Ao se adicionar farnesano ao diesel, a emissão de CO₂ é reduzida em até 3,77%.

✓ Determinação das emissões de CO₂ em motores OM 457LA Euro 5 utilizando-se a energia de ativação E_α.

Como neste motor apenas foram avaliadas misturas binárias, podemos utilizar a equação da reta, equação (52), obtida pelo método dos mínimos quadrados dos valores calculados da Figura 113.

$$CO_2 = 0.914E_a + 20.927 \tag{52}$$

Emissões de HC obtida no motor OM457LA Euro 5 e a sua correlação com a energia de ativação.

Conforme a Figura 114, podemos observar que os valores obtidos das emissões de HC com a energia de ativação determinada e calculada do diesel, farnesano e suas misturas no motor OM 457LA não possuem correlação; isso se deve ao fato de que o valor obtido de HC no motor é baixo, na ordem 0,01 gkWh⁻¹; e, pelo projeto desde motor, os valores obtidos estão dentro da variação, indicando que, para este motor, tal mistura não influência na emissão de HC.



Figura 114. Emissão de HC (% normalizado) e a energia de ativação (E_α) determinado e calculado para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5.

✓ Determinação das emissões de HC em motores OM457LA Euro 5 utilizando-se a energia de ativação E_α.

Como não foi possivel determinar a correlação entre a mistura de farnesano e diesel, não é possivel a determinação das emissões de HC para motores OM457LA utilizando-se a energia de ativação.

Emissões de MP obtida no motor OM457LA Euro 5 e a sua correlação com a energia de ativação.

A Figura 115 correlaciona as emissões de MP com a energia de ativação determinada e calculada do diesel, farnesano e suas misturas no motor OM 457LA. Podemos observar que, com o aumento da energia de ativação, há também um aumento nas emissões de MP, ou seja, conforme a Tabela 34 e a Figura 115, este aumento da energia de ativação é diretamente relacionado à diminuição do teor de farnesano na mistura.



Figura 115. Emissão de MP (% normalizado) e a energia de ativação (E_α) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5.

Comparando-se os pontos obtidos no gráfico apresentado na Figura 115, da energia de ativação determinada e calculada, a energia de ativação calculada apresentou uma melhor correlação com um $R^2 = 0,7738$ contra um $R^2 = 0,2142$. Ao se adicionar farnesano ao diesel, a emissão de MP é reduzida em até 14,18%.

✓ Determinação das emissões de MP em motores OM 457LA Euro 5 utilizando-se a energia de ativação E_α.

Como neste motor apenas foram avaliadas misturas binárias, podemos utilizar a equação da reta, equação (53), obtida pelo método dos mínimos quadrados dos valores calculados da Figura 115.

$$MP = 3.4091E_a - 198.08 \tag{53}$$

Potência obtida no motor OM457LA Euro 5 e a sua correlação com a energia de ativação.

No motor OM457LA Euro 5, somente foi avaliada a potência com as misturas de diesel e farnesano. Na Figura 116, podemos verificar a correlação da potência com a energia de ativação determinada e calculada do diesel, farnesano e suas misturas. Com o aumento da energia de ativação, há também um aumento da potência, ou seja, conforme a Tabela 35 e a Figura 116, este aumento da energia de ativação é diretamente relacionado à diminuição do teor de farnesano na mistura. Este fenômeno também ocorreu com essa mistura nos ensaios realizados no motor OM 926LA Euro 5.



Figura 116. Potência (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5.

Comparando-se os pontos obtidos no gráfico apresentado na Figura 116 da energia de ativação calculada apresentou uma melhor correlação com $R^2 = 0,8935$, comparado à correlação obtida de $R^2 = 0,7098$ para a energia de ativação determinada. Adicionando-se farnesano ao diesel, a potência é reduzida até 12,57%.

✓ Determinação da potência em motores OM 457LA Euro 5 utilizando-se a energia de ativação E_α.

Como neste motor apenas foram avaliadas misturas binárias, podemos utilizar a equação da reta, equação (54), obtida pelo método dos mínimos quadrados dos valores calculados da Figura 116.

$$Potência = 3,4063E_a - 197,84 \tag{54}$$

Torque obtido no motor OM457LA Euro 5 e a sua correlação com a energia de ativação.

No motor OM457LA Euro 5, somente foi avaliado o torque com as misturas de diesel e farnesano. Na Figura 117, podemos verificar a correlação do torque com a energia de ativação determinada e calculada do diesel, farnesano e suas misturas. Com o aumento da energia de ativação, há também um aumento do torque, ou seja, conforme a Tabela 35 e a Figura 117, este aumento da energia de ativação é diretamente relacionado à diminuição do teor de farnesano na mistura. Tal fenômeno também ocorreu com essa mistura nos ensaios realizados com o motor OM 926LA Euro 5.



Figura 117. Torque (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5.

Comparando-se os pontos obtidos no gráfico apresentado na Figura 117, da energia de ativação determinada e calculada, a energia de ativação calculada apresentou uma melhor correlação com um $R^2 = 0,8889$ contra um $R^2 = 0,6170$. Adicionando-se farnesano ao diesel, o torque é reduzido em até 9,50%.

✓ Determinação do torque em motores OM 457LA Euro 5, utilizando-se a energia de ativação E_α.

Como neste motor apenas foram avaliadas misturas binárias, podemos utilizar a equação da reta, equação (55), obtida pelo método dos mínimos quadrados dos valores calculados da Figura 117.

$$Torque = 2,005E_a - 73,668 \tag{55}$$

Consumo específico obtido no motor OM457LA Euro 5 e a sua correlação com a energia de ativação.

No motor OM457LA Euro 5, somente foi avaliado o consumo específico com as misturas de diesel e farnesano. Na Figura 118, podemos verificar a correlação do torque com a energia de ativação, determinada e calculada do diesel, farnesano e suas misturas. Com o aumento da energia de ativação, há também um aumento do torque, ou seja, conforme a Tabela 35 e a Figura 118, este aumento da energia de ativação é diretamente relacionado à diminuição do teor de farnesano na mistura. Tal fenomeno também ocorreu com está mistura nos ensaios realizados no motor OM 926LA Euro 5.



Figura 118. Torque (% normalizado) e a energia de ativação (E_{α}) determinada e calculada para o diesel, farnesano e suas misturas no motor OM457LA Euro 5.

Comparando-se os pontos obtidos no gráfico apresentado na Figura 118, da energia de ativação determinada e calculada, a energia de ativação calculada apresentou uma melhor correlação com um $R^2 = 0.9636$ contra um $R^2 = 0.4149$. Adicionando-se farnesano ao diesel, o consumo específico é reduzido em até 4,20%.

\checkmark Determinação do consumo específico em motores OM 457LA Euro 5 utilizandose a energia de ativação E_a.

Como neste motor apenas foram avaliadas misturas binárias, podemos utilizar a equação da reta, equação (56), obtida pelo método dos mínimos quadrados dos valores calculados da Figura 118.

Consumo Especifico =
$$0,9576E_a + 16,711$$
 (56)

APÊNDICE 3: ESTUDO DOS COMBUSTÌVEIS BIODIESEL DE SOJA, ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO E DA MISTURA: 80% DE BIODIESEL DE SOJA E 20% DE ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO EM MOTOR OM 457LA EURO 5

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS COMBUSTÍVEIS BIODIESEL DE SOJA, ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO E DA MISTURA: 80% DE BIODIESEL DE SOJA E 20% DE ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO.

A Figura 119 e a Figura 120 apresentam as curvas TG e DTG para as amostras de B80AEA20 (80% de biodiesel de soja e 20% de álcool etílico anidro), B (100% de biodiesel de soja) e AEA (100% de álcool etílico anidro), na razão de aquecimento de 5,0°C min⁻¹ representando o perfil do comportamento térmico das amostras analisadas, pois as demais razões de aquecimento utilizadas (10,0, 15,0, 20,0 e 25,0°C min⁻¹) apresentaram perfis semelhantes.

Não foi possível utilizar uma massa de amostra de 4 mg, como nos estudos anteriores, devido à rápida evaporação do álcool etílico anidro. Essa quantidade de amostra não permitiu a observação da decomposição do álcool durante o ensaio. Para solucionar tal problema, foram utilizadas alíquotas maiores de amostra, 35 mg para a amostra B80AEA20, 50 mg para a amostra AEA e 35 mg para a amostra B. Nas curvas das amostras puras, foi possível verificar que os picos são bem definidos, indicando mostrando que a decomposição térmica ocorre em uma faixa estreita de temperatura. Além disso, a perda de massa do biodiesel de soja ocorre a uma faixa de temperatura superior, entre 81 a 350°C, apresentando uma taxa de perda de massa de 0,001061 mg/seg mais lenta em relação à amostra da mistura B80AEA20, que apresentou uma perda de 0,010410 mg/seg e mais lenta do que a amostra AEA, que revelou uma taxa de perda de massa elevada de 0,142013 mg/seg. Isso acontece porque o álcool etílico anidro é uma substância pura, com baixo peso molecular e baixo ponto de ebulição em relação ao biodiesel de soja. A mistura B80AEA20 possui duas decomposições distintas: a primeira devido à presença do álcool etílico anidro e a segunda devido à presença do biodiesel.



Figura 119. Curva TG para amostras de álcool etílico anidro, biodiesel de soja e sua mistura de 80%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de álcool etílico anidro.



Figura 120. Curva DTG para amostras de álcool etílico anidro, biodiesel de soja e sua mistura de 80%v/v de biodiesel de soja e 20%v/v de álcool etílico anidro.

Considerando-se que a amostra AEA apresenta uma transição endotérmica e que esta corresponde à sua evaporação a partir da temperatura de 25°C até 84°C, e comparando-se com a análise de TG e DTG da amostra B80AEA20 Figura 121 e Figura 122, que foram realizadas com alíquotas de 4 e 35 mg respectivamente, podemos verificar que, para a amostra com alíquota de 4 mg, a evaporação do álcool na amostra analisada equivale a uma perda de massa durante o ensaio de apenas 0,17%, ou seja, 19,83% da amostra original de 20% de álcool foi perdida por evaporação antes do inicio do ensaio e a alíquota de 35 mg revela uma perda de

massa maior durante o ensaio, correspondendo a 9,87%, ou seja, neste caso apenas 10,13% da amostra original de 20% é perdida por evaporação antes do inicio do ensaio.



Figura 121. Curva DTG para amostras B80AEA20 com massa de 4 e 35 mg.



Figura 122 Curva DTG para amostras B80AEA20 com massa de 4 e 35 mg.

As curvas DTG, Figura 120 e a Tabela 36, mostram que o álcool etílico anidro possui uma temperatura de decomposição máxima entre 77 a 129°C, dependendo da velocidade de aquecimento, porém, menor do que a do biodiesel de soja, o qual possui uma temperatura de decomposição máxima entre 246 a 294°C. A mistura B80AEA20, por sua vez, possui dois picos de decomposição distintos: o primeiro, com uma temperatura de decomposição máxima entre 30 a 45°C e o segundo, com uma temperatura de decomposição máxima entre 231 a 274°C, indicando que não houve sinergismo entre as amostras e a presença do ombro

observado no segundo pico se deve à contaminação verificada na amostra AEA com pico em 270,87°C, utilizada para a preparação da mistura B80AEA20.

Considerando-se que as temperaturas apresentadas na curva DTG podem ser um indicativo da reatividade, é viável entender que, na mistura B80AEA20, o álcool etílico anidro apresenta uma facilidade maior na decomposição em relação ao biodiesel, porém, conforme observado na mistura, não temos uma decomposição e, sim, uma evaporação sem a sua oxidação.

Amostras	Região da perda Razão de Aquecimento (°C min ⁻¹)						
	de massa	5	10	15	20	25	
-		Temperatura (°C)					
Álcool	Inicial	25	25	25	25	25	
Etílico	Pico	77	94	109	120	129	
Anidro	Final da queima	84	100	112	122	130	
Diadiasal da	Inicial	110	130	135	138	140	
Biodiesei de	Pico	246	269	282	290	294	
Soja	Final da queima	325	325	325	325	325	
	Inicial	25	25	25	25	25	
	Pico 1	30	34	38	43	45	
Mistura 80B20AEA	Final da queima	60	77	78	80	81	
	Inicial	108	119	120	124	125	
	Ombro	219	236	242	246	247	
	Pico 2	231	249	258	270	274	
	Final da queima	325	325	325	325	325	

Tabela 36 Resultados obtidos por TG experimental dos três combustíveis

Energia de ativação E_{α} dos combustíves biodiesel de soja, álcool etílico anidro e da mistura 80% de biodiesel de soja e 20% de álcool etílico anidro.



Figura 123. Gráfico da energia de ativação nas conversões de 0,1 a 0,9 da amostra B80AEA20 nas alíquotas de 35 e 4 mg, AEA com 50 mg e B com 4 mg.

A Figura 123 e a Tabela 37 apresentam a energia de ativação de noventa conversões (entre 0,1 e 0,9) dos combustíveis, álcool etílico anidro com uma alíquota de 50 mg, biodiesel de soja com uma alíquota de 4 mg e da mistura 80B20AEA com alíquotas de 35 e 4 mg respectivamente. O ensaio de DSC da amostra AEA, em atmosfera de ar sintético e nitrogênio, Figura 124 mostra que o álcool etílico anidro AEA, não apresenta uma transição exotérmica e sim uma transição endotérmica na temperatura de 71ºC. Nesta temperatura, o álcool etílico anidro muda do estado liquida para o estado vapor. No início do processo, ou seja, com a conversão de 0,1, as curvas das misturas de B80AEA20 mostram, para a alíquota de 35 mg, o valor de energia de ativação de 60 kJmol⁻¹ e, na alíquota de 4 mg, o valor de 107,1 kJmol⁻¹: para o álcool etílico anidro um valor de 58,6 kJmol⁻¹ e para o biodiesel, um valor de 118,45 kJmol⁻¹. As amostras B80AEA20 com a alíquota de 4 mg, AEA e B apresentaram uma diminuição da energia de ativação no final da conversão, ou seja, na conversão de 0,9 a amostra B80AEA20 com a alíquota de 4 mg apresentou um valor de 97,54 kJmol⁻¹, o álcool etílico anidro um valor de 33,05 kJmol⁻¹ e o biodiesel um valor de 99,59 kJmol⁻¹. As amostras B80AEA20 com alíquota de 4 mg e o biodiesel apresentaram, inicialmente, um comportamento paralelos e se aproximaram no final do processo. Foi possível observar na amostra B80AEA20 com alíquota de 35 mg o comportamento do álcool etílico anidro: no inicio, ele apresentou uma mudança de fase (evaporação), ou seja, até a conversão de 0,2 a energia de ativação foi utilizada para a evaporação do álcool etílico anidro. Neste caso, podemos chamar esta energia de energia de ativação evaporativa.

		E_{α} (kJ mol ⁻¹)				
(α)	B80AEA20	B80AEA20	AEA	В		
	(35mg)	(4mg)	(35mg)	(4mg)		
0.1	60,00	106,19	58,55	118,45		
0.2	107,39	102,74	48,00	112,12		
0.3	103,31	101,30	43,60	109,20		
0.4	99,09	99,74	40,66	106,84		
0.5	94,67	99,11	38,56	104,70		
0.6	89,90	99,16	36,71	103,34		
0.7	88,49	98,16	35,40	101,62		
0.8	88,02	98,06	34,14	99,99		
0.9	88,19	97,54	33,05	99,59		

Tabela 37. E_{α} para nove conversões das amostras B80AEA20 nas alíquotas de 34 e 4 mg. AEA com 35 mg e B com 4 mg.

ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

BIODIESEL DE SOJA, ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO E A MISTURA B80AEA20.

Com o objetivo de se verificar as entalpias de transições exotérmicas e endotérmicas do álcool etílico anidro, biodiesel de soja e da mistura B80AEA20, foram realizados ensaios de DSC. Os parâmetros de ensaio foram semelhantes aos utilizados na análise por Termogravimétrica – TGA. A razão de aquecimento escolhida foi de 20°Cmin⁻¹, pois não foi verificada diferença no comportamento dos ensaios realizados com as razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 25 °Cmin⁻¹. Os ensaios foram realizados com duas atmosferas: o ar sintético, para verificar a decomposição pela oxidação; e o nitrogênio, para se verificar a decomposição térmica na ausência de ar.



Figura 124. Curva DSC do álcool etílico anidro em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.

Conforme a Figura 124, a curva do álcool etílico anidro utilizado para a preparação da mistura B80AEA20 em atmosfera de ar sintético não apresentou, inicialmente, uma transição exotérmica e, sim, uma transição endotérmica que ocorreu em 71°C, indicando que ele muda de estado passando do estado liquido ao estado de vapor, e somente na temperatura de 270,87°C é que ocorre uma transição exotérmica. Essa transição exotérmica não é observada na amostra de álcool etílico anidro P.A. (com alto grau de pureza) conforme a Figura 125. Tal diferença observada nas análises das amostras de álcool etílico anidro e álcool etílico anidro (P.A.) indica que a amostra utilizada para a preparação da amostra B80AEA20 possui uma contaminação.



Figura 125. Curva DSC do álcool etílico anidro grau de pureza P.A. em atmosfera de ar sintético.

A curva do biodiesel utilizado na mistura B80AEA20 em atmosfera de ar sintético (Figura 126) apresentou duas transições exotérmicas, sendo que a primeira ocorre na temperatura de pico de 284,40°C com uma entalpia de 0,7006W/g e um início de temperatura de oxidação na temperatura de 348,12°C. A curva DSC do biodiesel de soja, em atmosfera de nitrogênio, apresenta apenas um evento endotérmico na temperatura de 338,17°C relacionado à evaporação dos componentes do biodiesel de soja.



A curva da mistura B80AEA20, em atmosfera de ar sintético (Figura 127), apresenta uma transição endotérmica na temperatura de 63,86°C correspondente à evaporação do álcool etílico anidro; uma segunda transição endotérmica em 324,08°C; e duas transições exotérmicas; a primeira, com pico em 214,91°C com uma entalpia de 0,544W/g; e a segunda, com pico em 380,76°C com uma entalpia de 2,866W/g. A curva DSC da mistura 80BAEA20

em atmosfera de nitrogênio apresenta cinco transições endotérmica, sendo a primeira a 60,39°C, a segunda a 182,39°C, a terceira a 253,19°C, a quarta a 292,94°C e a quinta a 317,21°C, todas relacionadas à evaporação da mistura.



Figura 127 Curva DSC da mistura B80AEA20 em atmosfera de ar sintético e nitrogênio.

Emissões obtidas com a mistura de 80% de biodiesel de soja e 20% de álcool etílico anidro (B80AEA20) em motor OM457LA Euro 5.

As emissões de poluentes da mistura B80AEA20 foram realizadas em um motor diesel OM 457LA Euro 5 no ciclo ESC - Ciclo Estácionário Europeu. A análise dos gases foi determinada antes do catalisador, ou seja, foram consideradas neste trabalho apenas as emissões brutas, sem a influência do pós-tratamento. A Tabela 38 mostra a emissão da mistura B80AEA20. Os valores das emissões obtidas são informados como valores relativos às emissões obtidas do óleo diesel.

Tabela 38. Emissões em % da mistura B80AEA20 normalizada em relação ao diesel.

Amostra	NO _x	HC	CO	CO ₂	PM
D	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
B80AEA20	113,83	128,00	79,49	101,17	43,31

A mistura B80AEA20 mostra um aumento de 13,83%, 28,00%, e 1,17% nas emissões de NO_x, HC e CO₂, respectivamente, e apresenta uma diminuição de 20,51% e 56,69% nas emissões de CO e MP, respectivamente. O aumento do NO_x pode ser explicado pela presença de oxigenados provenientes do biodiesel e do álcool etílico anidro.

Desempenho obtido com a mistura de 80% de biodiesel de soja e 20% de álcool etílico anidro (B80AEA20) em motor OM457LA Euro 5.

Foi avaliada a influência da mistura B80AEA20 no desempenho do motor diesel OM 457LA Euro 5 (potência, torque e consumo específico), tendo como referência o óleo diesel. Os resultados obtidos de potência, torque e consumo específico em relação ao obtido do óleo diesel são mostrados na Tabela 39.

Tabela 39. Potência, Torque e Consumo Específico da mistura B80AEA20 em % normalizada ao

diesel.				
			Consumo específico	
Amostra	Potência	Torque	(BSFC)	
D	100,00	100,00	100,00	
B80AEA20	90,50	88,80	114,00	

A mistura B80AEA20 apresentou uma queda e 9,5% na potência e de 11,2% no torque, porém o consumo específico aumentou 14,00%.

Apêndice 4: Curvas TG e DTG para a mistura 80BAEA20, Biodiesel e Álcool Etílico Anidro.



Figura 128. Curva TG para as amostras na razão de 10°C min⁻¹.



Figura 129. Curva DTG para as amostras na razão de 10°C min⁻¹.


Figura 130. Curva TG para as amostras na razão de 15°C min⁻¹.



Figura 131. Curva DTG para as amostras na razão de 15°C min⁻¹.



Figura 132. Curva TG para as amostras na razão de 20°C min⁻¹.



Figura 133. Curva DTG para as amostras na razão de 20°C min⁻¹.



Figura 134. Curva TG para as amostras na razão de 25°C min⁻¹.



Figura 135. Curva DTG para as amostras na razão de 25°C min⁻¹.

Anexos

ANEXO 5: TRABALHOS PUBLICADOS

Resumos ou resumos expandidos em anais de eventos:

CONCONI, C. C.; CRNKOVIC, P. M.; Ávila Ivonete. "Avaliação do potencial de desempenho de biocombustíveis empregando estudo cinético". VIII CBRATEC 2012, Campos do Jordão (SP).

 CONCONI, C. C.; CRNKOVIC, P. M. "Correlação entre energia de ativação e emissões de NO_x e CO de combustíveis renováveis e suas misturas com o diesel fóssil". 17º ENQA – Química Analítica e Qualidade de Vida 2013, Belo Horizonte (MG).

• **CONCONI, C. C.**; CRNKOVIC, P. M. "Avaliação do potencial de desempenho da mistura etanol hidratado/biodiesel de soja utilizando termogravimetria e energia de ativação". IX CBRATEC 2014, Serra Negra (SP).

Trabalhos completos em anais de eventos:

• **CONCONI, C. C.**; CRNKOVIC, P. M. "*Thermal Behavior of the renewable diesel from sugar cane, biodiesel de soja, fóssil diesel and their blends*". Fourth International Symposium on Energy from Biomass and Waste 2014, Venice (IT).

• **CONCONI, C. C.**; CRNKOVIC, P. M. "Correlation between apparent activation energy and NOx emission of renewable diesel from sugar cane, biodiesel de soja, fóssil diesel and their blends". 22nd Congresso SAE Brasil (2013); São Paulo (SP).

• **CONCONI, C. C.**; CRNKOVIC, P. M.; et al "Activation Energy, NOx and CO emissions of renewable fuels and their blends with fóssil diesel". 22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013); Ribeirão Preto (SP).

• **CONCONI, C. C.**; CRNKOVIC, P. M. "Correlation between CO₂ emission and apparent activation energy of renewable fuels and their blends". 23nd Congresso SAE Brasil (2014); São Paulo (SP).

Artigos em periódicos:

• **CONCONI, C. C.**; CRNKOVIC, P. M. Thermal behavior of renewable diesel from sugar cane, biodiesel, fóssil diesel and their blends. Fuel Processing Technology, v. 114, p. 6-11, Oct 2013. ISSN 0378-3820.