



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PRODUÇÃO DE TRABALHO, GERAÇÃO DE
CONTAMINANTES E TRATAMENTO PÓS-COMBUSTÃO EM
MOTORES CICLO DIESEL**

Eliana Weber de Menezes

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, fevereiro de 2009

**PRODUÇÃO DE TRABALHO, GERAÇÃO DE
CONTAMINANTES E TRATAMENTO PÓS-COMBUSTÃO EM
MOTORES CICLO DIESEL**

Eliana Weber de Menezes

Trabalho realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química, sob orientação do Prof. Dr. Renato Cataluña Veses.

Porto Alegre, fevereiro de 2009

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Química e aprovada na sua forma final, pelo Orientador e pela Comissão Examinadora, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Professor Orientador:

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

Comissão Examinadora:

Dra. Valeska da Rocha Caffarena (Petróleo Brasileiro S.A)

Prof^a Dra. Maria Regina Alves Rodrigues (Universidade Federal de Pelotas)

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza (Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Prof^a Dra. Elina Bastos Caramão (Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

Prof^a Dra. Nadya Silveira Pesce

*Aos meus pais
João e Norma,
Dedico*

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Renato Cataluña Veses, meu orientador, pela presença constante e solícita durante a execução e elaboração deste trabalho. Por sua dedicação, paciência, incentivo, tolerância e auxílio em toda a parte experimental e pelo tempo e atenção dedicados à finalização deste trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora: Dra. Valeska da Rocha Caffarena (Petrobras), Prof^a Dra. Maria Regina Alves Rodrigues (UFPEL), Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza (IQ/UFRGS) e Prof^a Dra. Elina Bastos Caramão (IQ/UFRGS), por gentilmente aceitarem o convite.

Aos colegas e ex-colegas do laboratório de Desenvolvimento em Combustíveis: Rosângela da Silva, Ricardo Ortega, Ricardo Ivanov, Vanessa Venturi e Rafael Ramos, pelo bom convívio, solidariedade e amizade.

Aos funcionários do Instituto de Química e Instituto de Física, pelos auxílios prestados.

A Refinaria Alberto Pasqualini (Refap S.A) e ao Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), pelo fornecimento dos combustíveis.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de estudos.

A minha querida família, pelo incentivo, afeto e apoio nos momentos difíceis. Aos meus pais, João e Norma, pelo amor e compreensão incondicionais.

A todas as pessoas, amigos e parentes que de alguma forma contribuíram para a realização desta etapa em minha vida.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

Artigos Publicados em Revistas Indexadas

Menezes, E.W.; Cataluña, R. Amostragem do material particulado e fração orgânica volátil das emissões em motor ciclo Diesel sem a utilização de túnel de diluição. *Química Nova* **2008**, 31, 8, 2027-2030.

Moraes, M.S.A.; Krause, L.C.; Cunha, M.E.; Faccini, C.F.; Menezes, E.W.; Cataluña, R.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Tallow biodiesel: Properties evaluation and consumption tests in diesel engine. *Energy and fuels* **2008**, 22, 1949-1954.

Menezes, E.W.; Cataluña, R. Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process. *Fuel Processing Technology* **2008**, 89, 11, 1148-1152.

Cataluña, R.; Silva, R.; Menezes, E.W.; Ivanov, R.B. Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines. *Fuel* **2008**, 87, 3362-3368.

Silva, R.; Menezes, E.W.; Cataluña, R. Rendimento térmico e emissões de contaminantes atmosféricos para gasolinas formuladas com etanol, MTBE e TAEE. *Química Nova* **2008**, 31, 5, 980-984.

PI 0700795-7. Processo de Produção e Purificação de Compostos Oxigenados. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, **2007**.

Menezes, E.W.; Silva, R.; Cataluña, R.; Ortega, RCJ. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. *Fuel* **2006** 85, 2567-2577.

Prêmio Petrobras de Tecnologia 2007

Menezes, E.W.; Silva, R.; Ivanov, R.B.; Cataluña, R. Produção e avaliação de combustíveis oxigenados para motores ciclo Otto. Prêmio Petrobrás de Tecnologia, 3ª edição, 2007.

Trabalhos apresentados em Congressos durante o período de doutorado

Menezes, E.W.; Cataluña, R. Desempenho e emissões em formulações diesel/biodiesel. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, **2008**.

Cataluña, R.; Silva, R.; Menezes, E.W.; Ivanov, R.B. Biocombustíveis para motores ciclo-Otto. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, **2008**.

Menezes, E.W.; Cataluña, R. Avaliação da fração orgânica volátil do material particulado gerado na combustão do diesel. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, **2007**. (Este trabalho também foi apresentado oralmente na Sessão Coordenada de Química Analítica, Eletroquímica, Eletroanalítica e Química Ambiental na 30ª Reunião Anual da SBQ).

Menezes, E.W.; Venturi, V.; Silva R.; Cataluña, R. Relação ar/combustível e consumo específico para formulações de diesel/biodiesel. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, **2007**.

Silva, R.; Menezes, E.W.; Ortega, R.J.C.; Andrade, G.S.; Cataluña, R.; Mello, P. Trabalho específico em motor ciclo Otto para combustíveis aromáticos e oxigenados. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, **2007**.

Cataluña, R.; Ortega, R.J.C.; Silva, R.; Menezes, E.W. Terc-amil etil éter (TAE) na formulação de gasolinas automotivas. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, **2007**.

ÍNDICE GERAL

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvi
ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA.....	xvii
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xx
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Produção de trabalho em motores de combustão interna.....	5
2.1.1 Motores Térmicos.....	5
2.1.1.1 Ciclos Térmicos.....	6
2.1.1.2 Processo de combustão nos motores ciclo Diesel.....	9
2.1.1.3 Determinação do rendimento térmico.....	12
2.2 Qualidade dos combustíveis para motores ciclo Diesel.....	13
2.3 Combustíveis para motores ciclo Diesel.....	17
2.3.1 Óleo diesel.....	17
2.3.1.1 Importância do óleo diesel.....	17
2.3.1.2 Produção de óleo diesel.....	18
2.3.2 Óleo vegetal.....	19
2.3.3 Biodiesel.....	21
2.3.3.1 Transesterificação.....	21
2.3.3.2 Requisitos de qualidade do biodiesel.....	23
2.4 Efeito do biodiesel sobre o desempenho motor.....	24
2.4.1 Potência e Torque.....	24
2.4.2 Consumo específico de combustível.....	26
2.4.3 Eficiência térmica.....	27
2.5 Emissões de contaminantes em motores ciclo Diesel.....	28
2.5.1 Óxidos de Nitrogênio (NO _x).....	29
2.5.1.1 Efeitos das emissões de NO _x à saúde e ao meio ambiente.....	30
2.5.2 Material Particulado (MP).....	31

2.5.2.1 Fundamentos da formação do material particulado.....	33
2.5.2.2 Amostragem e quantificação do material particulado.....	37
2.5.2.3 Efeitos das emissões de material particulado à saúde humana.....	37
2.6 Efeito do biodiesel sobre as emissões de contaminantes.....	38
2.6.1 Biodiesel <i>versus</i> Emissões de NO _x	38
2.6.1.1 Razões para o aumento das emissões de NO _x com a utilização de biodiesel.....	40
2.6.2 Biodiesel <i>versus</i> Emissões de Material Particulado.....	43
2.7 Legislações para o controle das emissões em motores ciclo Diesel.....	44
2.7.1 Tecnologias para a redução das emissões regulamentadas dos motores Diesel.....	46
2.7.1.1 Otimização tecnológica do motor.....	46
2.7.1.2 Tecnologias de tratamento pós-combustão.....	48
3. OBJETIVO.....	52
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	54
4.1 Materiais.....	55
4.1.1 Combustíveis.....	55
4.1.2 Reagentes, padrões, gases e materiais de amostragem.....	57
4.2 Instrumentação.....	57
4.2.1 Motores ciclo Diesel.....	59
4.3 Métodos.....	62
4.3.1 Composição molar do óleo diesel e do biodiesel de soja.....	62
4.3.2 Consumo específico de combustível.....	63
4.3.3 Entalpia de combustão.....	64
4.3.4 Relação ar/combustível (λ).....	64
4.3.5 Amostragem e quantificação dos contaminantes gerados no processo de combustão.....	66
4.3.5.1 Amostragem da fração sólida (material particulado).....	66
4.3.5.2 Amostragem da fração líquida.....	70
4.3.5.3 Amostragem da fração gasosa.....	70
4.3.5.4 Análise e quantificação dos compostos da exaustão do motor Diesel.....	72
4.3.5.4.1 Hidrocarbonetos adsorvidos no material particulado.....	72
4.3.5.4.2 Quantificação dos hidrocarbonetos da fração líquida.....	72
4.3.5.4.3 Análise da composição da fração líquida.....	74
4.3.5.4.4 Análise da composição da fração gasosa.....	76

4.3.6 Ensaio catalítico.....	78
4.3.6.1 Ensaio com o catalisador em bancada.....	79
4.3.6.2 Ensaio com o catalisador na descarga do motor.....	81
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
5.1 Propriedades físico-químicas e composição dos combustíveis.....	84
5.1.1 Curva de destilação do óleo diesel.....	85
5.1.2 Fórmula molecular e massa molar média do óleo diesel e do biodiesel de soja.....	88
5.2 Avaliação dos parâmetros operacionais do conjunto motor/gerador.....	91
5.2.1 Razão ar/combustível (λ) e concentração de oxigênio nos gases de exaustão.....	92
5.2.2 Consumo específico de combustível.....	93
5.2.3 Temperatura de exaustão do motor.....	96
5.3 Ensaio de desempenho em motor com diesel, biodiesel e formulações.....	97
5.3.1 Consumo específico de combustível.....	97
5.3.2 Eficiência térmica.....	100
5.3.3 Porcentagem de oxigênio.....	101
5.4 Emissões dos compostos gerados na combustão do diesel, biodiesel e formulações.....	102
5.4.1 Emissões de Óxidos de Nitrogênio (NO_x).....	103
5.4.1.1 Emissões de NO com a utilização de biodiesel.....	104
5.4.2 Emissões de Material Particulado (MP)	105
5.4.2.1 Material particulado versus concentração de oxigênio nos gases de exaustão.....	106
5.4.2.2 Quantificação do material particulado do diesel e avaliação de sua fração orgânica volátil.....	108
5.4.2.3 Quantificação do material particulado das formulações biodiesel/diesel.....	110
5.4.3 Avaliação da fração líquida condensada dos gases de exaustão do diesel, biodiesel e formulações..	112
5.5 Ensaio catalítico pós-combustão.....	113
5.5.1 Escolha da forma geométrica do catalisador.....	113
5.5.2 Redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio.....	115
5.5.2.1 Efeito da concentração de oxigênio na redução catalítica seletiva de NO_x	115
5.5.2.2 Efeito das espécies adsorvidas na redução catalítica seletiva de NO_x	117
5.5.2.3 Efeito do suporte γ -Alumina na redução catalítica seletiva de NO_x	121
5.5.2.4 Redução catalítica seletiva de NO_x na presença da fração condensada.....	122
5.5.3 Atividade catalítica de oxidação dos hidrocarbonetos voláteis e condensados.....	125
5.5.3.1 Atividade catalítica para oxidação dos hidrocarbonetos voláteis.....	125
5.5.3.2 Atividade catalítica para oxidação dos hidrocarbonetos da fração condensada.....	126

5.5.4 Oxidação catalítica do material particulado.....	127
6. CONCLUSÕES.....	133
7. REFERÊNCIAS.....	137
ANEXOS.....	144

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Ciclo Diesel teórico em coordenadas P-V.....	6
Figura 2.	Ciclo Otto teórico em coordenadas P-V.....	7
Figura 3.	Comparação entre os ciclos Diesel teórico e real.....	8
Figura 4.	Comparação entre os rendimentos térmicos dos ciclos teóricos Otto e Diesel em função da relação de compressão.....	9
Figura 5.	Desenvolvimento do processo de combustão em motores ciclo Diesel de injeção direta....	10
Figura 6.	Diagrama de pressão do motor Diesel.....	11
Figura 7.	(A) Estrutura do consumo de combustíveis no setor de transporte (%) e (B) Composição do consumo de óleo diesel no Brasil (%) - 2007.....	18
Figura 8.	Reação de transesterificação para produção de biodiesel a partir de um triglicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 representam hidrocarbonetos saturados/insaturados de cadeia longa.....	22
Figura 9.	Representação esquemática da composição do material particulado do óleo diesel.....	32
Figura 10.	Composição típica das partículas do diesel, emitidas a partir de um motor Diesel de carga pesada, operando em ciclo transiente.....	32
Figura 11.	Diagrama esquemático das etapas do processo de formação da fuligem (<i>soot</i>).....	34
Figura 12.	Densidade do número de partículas como uma função do tempo.....	35
Figura 13.	“Bulk modulus” de compressibilidade para o B100 e óleo diesel.....	41
Figura 14.	Cronograma de aplicação das diferentes fases de redução das emissões gasosas na Europa e no Brasil.....	45
Figura 15.	Sistema <i>Common Rail</i>	47
Figura 16.	Conversor catalítico para material particulado.....	50
Figura 17.	Representação esquemática do conjunto motor/gerador.....	61
Figura 18.	Curva de calibração da célula de carga.....	64
Figura 19.	Amostragem do material particulado.....	68
Figura 20.	Sistema para calibração do medidor de vazão de gás utilizando os gases de exaustão do motor Diesel.....	69
Figura 21.	Curva de calibração do medidor de vazão de gás utilizando os gases de exaustão do motor Diesel.....	70
Figura 22.	Amostragem da fração gasosa da exaustão do motor Diesel.....	71

Figura 23.	Diagrama esquemático do sistema para quantificação dos hidrocarbonetos da fração líquida dos gases de exaustão.....	73
Figura 24.	Curva de calibração do etanol como CH ₄ , para análise dos hidrocarbonetos da fração condensada dos gases de exaustão, por GC-TCD.....	74
Figura 25.	Curva de calibração para quantificação de NO da fração gasosa, por quimiluminescência.	76
Figura 26.	Curva de calibração do CH ₄ para quantificação dos hidrocarbonetos da fração gasosa, por GC-FID.....	78
Figura 27.	Diagrama esquemático do sistema de reação para avaliação da atividade catalítica em ensaios de bancada.....	80
Figura 28.	Curva de destilação do óleo diesel S-500 utilizado neste trabalho.....	86
Figura 29.	Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do diesel, por GC FID.....	88
Figura 30.	(A) Razão da mistura ar/combustível (λ) e (B) concentração de O ₂ nos gases de exaustão do diesel, em função da variação da potência dissipada no banco de resistências, para o motor operando com baixa taxa de compressão (M1).....	93
Figura 31.	Consumo específico de óleo diesel em função da potência dissipada no banco de resistências, para os motores Diesel operando com baixa (M1) e com alta taxa de compressão (M2).....	94
Figura 32.	Temperatura dos gases de exaustão do diesel em função da potência dissipada no banco de resistências, para o motor operando com baixa taxa de compressão (M1).....	96
Figura 33.	Consumo específico de combustível (g/kWh) para o motor operando com baixa taxa de compressão (M1), alimentado com diesel, biodiesel e formulações biodiesel/diesel, em condições de velocidade (3600 rpm) e carga (1800 W) constantes.....	98
Figura 34.	Concentração de oxigênio (%) nos gases de exaustão do diesel, biodiesel e suas formulações, para o motor operando com baixa taxa de compressão (M1).....	102
Figura 35.	Concentração de NO nos gases de exaustão do diesel, biodiesel de soja e formulações biodiesel/diesel (B10, B20, B30, B50), com o motor operando com baixa taxa de compressão (M1).....	104
Figura 36.	Material particulado do diesel em função da concentração de oxigênio nos gases de exaustão.....	106
Figura 37.	Distribuição dos hidrocarbonetos desorvidos do material particulado com amostragem a 100°C e identificação dos compostos com padrão de hidrocarbonetos lineares parafínicos na faixa do diesel.....	110

Figura 38.	Material particulado amostrado a 300°C para o diesel, biodiesel de soja e formulações nas porcentagens mássicas de 10 a 50% de biodiesel.....	111
Figura 39.	Distribuição dos compostos da fração condensada dos gases de exaustão do motor operando com diesel, biodiesel de soja e formulações B30 e B50, com amostragem a 300°C e identificação com padrão de hidrocarbonetos parafínicos na faixa do diesel.....	113
Figura 40.	Conversão dos hidrocarbonetos dos gases de exaustão contendo distintas concentrações de oxigênio (6 e 0,5% molar) em função da temperatura, utilizando-se o catalisador 0,5Pt/A em esferas e em partículas, com velocidade espacial de 10.000 h ⁻¹	114
Figura 41.	Concentração de NO e NO ₂ em função da temperatura, utilizando o catalisador 0,5Pt/A e os gases de exaustão do biodiesel (B100) (gerados a partir de um motor de baixa taxa de compressão) contendo distintas concentrações de oxigênio e velocidade espacial de 50.000 h ⁻¹ . (A) %O ₂ =15; (B) %O ₂ =11.....	117
Figura 42.	Perfis de concentração de NO e NO ₂ utilizando o catalisador 0,5Pt/A, em transiente de temperatura, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h ⁻¹	118
Figura 43.	Perfis de concentração de NO e NO ₂ utilizando o catalisador 0,5Pt/A em temperaturas fixas, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h ⁻¹	120
Figura 44.	Perfis de concentração de NO e NO ₂ com o suporte γ -Alumina em transiente de temperatura, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h ⁻¹	121
Figura 45.	Perfis de concentração de NO e NO ₂ com o catalisador 0,5Pt/A, em transiente de temperatura, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h ⁻¹ e fluxo da fração líquida dos gases igual a 1 mL/h.....	123
Figura 46.	Concentrações de nitrito (NO ₂ ⁻) e nitrato (NO ₃ ⁻) nas frações líquidas recolhidas após reação catalítica nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C.....	124
Figura 47.	Conversão dos hidrocarbonetos utilizando o catalisador 0,5Pt/A e o suporte γ -Alumina em temperaturas fixas, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h ⁻¹	125

Figura 48.	Concentrações de hidrocarbonetos presentes nas frações líquidas recolhidas após reação catalítica com o catalisador 0,5Pt/A nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C. A concentração inicial de hidrocarbonetos (sem passar pelo leito catalítico) é igual a 5000 ppm.....	126
Figura 49.	Material particulado em função da temperatura do catalisador (γ -Alumina), com velocidade espacial de 50.000 h ⁻¹ , utilizando os gases de exaustão biodiesel gerados a partir do motor de baixa taxa de compressão (M1).....	128
Figura 50.	Material particulado em função da velocidade espacial (50.000 h ⁻¹ , 100.000 h ⁻¹ e 150.000 h ⁻¹) dos gases de exaustão do óleo diesel (gerados a partir do motor de baixa taxa de compressão M1), com o catalisador 0,5Pt/A na temperatura de 450°C.....	129
Figura 51.	Material particulado em função da temperatura da γ -Alumina (350°C, 450°C e 550°C) e da velocidade espacial (30.000h ⁻¹ , 90.000h ⁻¹ e 165.000h ⁻¹), utilizando os gases de exaustão do óleo diesel, gerados a partir do motor M1. Os resultados representam a média de três ensaios para cada condição avaliada.....	130
Figura 52.	Material particulado em função da temperatura do catalisador 0,5Pt/A (550°C e 650°C) e da velocidade espacial (90.000 h ⁻¹ e 165.000 h ⁻¹) dos gases de exaustão do óleo diesel e do biodiesel, gerados a partir do motor M2. Os resultados são expressos como a média de três ensaios para cada condição avaliada.....	131

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição dos ácidos graxos em alguns óleos e gorduras.....	20
Tabela 2 - Propriedades do biodiesel em comparação com o óleo mineral.....	24
Tabela 3 - Valores máximos para as emissões nas Fases CONAMA P5 e P6.....	45
Tabela 4 - Caracterização do óleo diesel segundo certificado de ensaio fornecido pela Petrobras....	55
Tabela 5 - Caracterização do biodiesel de soja (ésteres etílicos de óleo de soja) segundo certificado de ensaio fornecido pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).....	56
Tabela 6 - Especificações técnicas dos motores Diesel.....	60
Tabela 7 - Composição molar média dos ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel de soja.....	63
Tabela 8 - Ponto de ebulição dos hidrocarbonetos lineares saturados na faixa do diesel.....	87
Tabela 9 - Massas molares dos grupos de hidrocarbonetos, obtidos por GC-FID, para a determinação da composição molar média do óleo diesel S-500.....	89
Tabela 10 - Massas molares dos ésteres etílicos de óleo de soja, para a determinação da composição molar do biodiesel	90
Tabela 11 - Fórmula molecular média e massa molecular média do óleo diesel S-500 e do biodiesel de soja etílico.....	90
Tabela 12 - Consumo volumétrico (L/kWh) do óleo diesel e biodiesel de soja etílico.....	100
Tabela 13 - Eficiência térmica do motor operando com óleo diesel e biodiesel de soja etílico.....	101
Tabela 14 - Material particulado (MP) (mg/m^3) e compostos dessorvidos do MP (mg/m^3) em função da temperatura de amostragem.....	109

ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

ABREVIATURAS

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

A.P.M.I.: Antes do ponto morto inferior

A.P.M.S.: Antes do ponto morto superior

BXX: Indica a proporção de biodiesel em mistura com óleo diesel

FIC: *Flow indicator controller* (controlador e indicador de fluxo)

CFR: *Cooperative Fuel Research Commite*

CO: Monóxido de carbono

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

DPF: *Diesel particulate filter* (Filtro para particulados do diesel)

D.P.M.I.: Depois do ponto morto inferior

D.P.M.S.: Depois do ponto morto superior

EGR: *Exhaust Gas Recirculation* (Recirculação dos gases de exaustão)

FOS: Fração orgânica solúvel

FOV: Fração orgânica volátil

FR: *Flow recorder* (Registrador de fluxo)

HC: Hidrocarbonetos

HPA: Hidrocarbonetos poliaromáticos

MP: Material particulado

NC: Número de cetano

NO_x: Óxidos de nitrogênio

NO: Óxido de nitrogênio

NO₂: Dióxido de nitrogênio

PI: *Pressure indicator* (Indicador de pressão)

PMI: Ponto Morto Inferior

PMS: Ponto Morto Superior

PROCONVE: Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos

SCR: *Selective Catalytic Reduction* (Redução catalítica seletiva)

SPME: *Solid phase micro-extraction* (Micro-extração em fase sólida)

TI: *Temperature indicator* (Indicador de temperatura)

TIC: *Temperature indicator controller* (Controlador e indicador de temperatura)

TR: *Temperature recorder* (Registrador de pressão)

VE: velocidade espacial (h^{-1})

SIMBOLOGIA

L= Trabalho mecânico

Q_1 = Introdução de calor

Q_2 = Perda de calor

Q = Entalpia de combustão

η = Rendimento térmico

cec = Consumo específico de combustível

P = Potência

m_f = Fluxo mássico de combustível

λ = Relação ar/combustível

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a avaliação do desempenho de combustíveis para motores ciclo Diesel, emissões de contaminantes e tratamento catalítico pós-combustão, em condições reais de operação. Para obtenção de resultados relativos ao consumo específico de combustível e geração de contaminantes atmosféricos, utilizaram-se motores Diesel, monocilindro, de pequeno porte, acoplados a geradores elétricos. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, constatou-se que é possível a obtenção de parâmetros relativos ao desempenho, emissões de contaminantes e tratamento catalítico pós-combustão utilizando motores/geradores e um procedimento específico de amostragem. Os resultados indicaram que o consumo específico do óleo diesel, biodiesel e formulações apresenta uma correlação direta com a entalpia de combustão. A quantificação dos contaminantes é altamente dependente do procedimento de amostragem utilizado, do tipo de motor e das condições de operação empregadas. A redução das emissões de material particulado (MP) com a utilização de biodiesel é controversa. Com motor de alta taxa de compressão e maior pressão de injeção não se observa uma redução significativa nas emissões de MP, quando o motor é alimentado com biodiesel. A adição de biodiesel etílico de soja, em formulação com óleo diesel, aumenta a concentração de NO. Comparado com o óleo diesel, o biodiesel aumenta em 16% as emissões de NO. Este aumento não está associado às características de volatilidade e viscosidade do biodiesel, mas sim, à sua compressibilidade. A utilização de catalisador com platina possibilita a oxidação das frações voláteis e condensáveis da exaustão do motor. O catalisador de platina não apresenta atividade de oxidação da fração seca que compõe o MP. O NO₂ é reduzido para NO através da oxidação dos hidrocarbonetos voláteis e condensáveis e não se observa redução dos NO_x para N₂.

ABSTRACT

An evaluation was made of the performance of fuels for Diesel cycle engines, their contaminant emissions and catalytic post-combustion treatment under real operating conditions. The findings concerning specific fuel consumption and production of air pollutants were obtained using small single cylinder Diesel engines coupled to electric generators. The results of this study indicated that it is possible to obtain parameters relating to performance, contaminant emissions and catalytic post-combustion treatment using engines and generators and a specific sampling procedure. The results also indicated that the specific consumption of diesel oil, biodiesel and formulations is directly correlated with the enthalpy of combustion. The quantification of the contaminants is highly dependent on the sampling procedure employed, on the type of engine and on the operating conditions employed. The reduction of particulate matter (PM) emissions with the use of biodiesel is a controversial point. With a high compression engine and greater injection pressure, no significant reduction in the emission of PM has been observed using biodiesel. The addition of soy biodiesel in formulations with mineral diesel oil increases the concentration of NO. Compared with diesel oil, the NO emissions from biodiesel are 16% higher. This increase is not associated with the characteristics of volatility and viscosity of biodiesel, but with its compressibility. The use of a platinum catalyzer allows for the oxidation of the volatile and condensable fractions of the engine's exhaust gases. The platinum catalyzer not showed oxidation activity of the dry fraction that makes up the PM. The NO₂ was reduced to NO by oxidation of the volatile and condensable hydrocarbons, but no reduction of NO_x to N₂ was observed.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao grande número de veículos automotores nos grandes centros urbanos, o consumo de combustíveis fósseis e as contaminações atmosféricas associadas têm atingido níveis alarmantes. Para contornar os efeitos do grande volume de combustíveis fósseis utilizados, têm sido introduzidos na matriz energética os biocombustíveis.

Durante o processo de combustão dos motores Diesel, os principais contaminantes gerados são: óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (MP) e hidrocarbonetos não queimados (HC). Nos últimos anos, a crescente restrição nas regulamentações das emissões de poluentes por veículos automotores, especialmente veículos Diesel, tem resultado no aumento da demanda por tecnologias de controle das emissões. No caso dos motores Diesel, o controle das emissões requer: a otimização tecnológica do motor, modificações na composição do combustível e a introdução de tecnologias de tratamento pós-combustão.

As principais modificações tecnológicas do motor para a redução das emissões de contaminantes e aumento da eficiência térmica, incluem a utilização de sistemas de injeção gerenciados eletronicamente. Estes sistemas permitem a injeção direta de combustível, sob alta pressão, na quantidade e tempo certo, em substituição a injeção mecânica convencional. Com este sistema, consegue-se abertura e fechamento mais rápidos dos bicos injetores e pressão de injeção constante, independente da rotação do motor. Pode ser feita uma pré-injeção de combustível, antes da injeção principal na câmara de combustão, evitando picos de pressão e temperatura, diminuindo o ruído e as emissões de NO_x . Devido à maior fragmentação do combustível, obtêm-se menores níveis das emissões de MP. Outras modificações relativas ao processo de combustão no motor incluem: alterações no projeto da câmara de combustão, tempo de injeção e o direcionamento dos jatos de injeção.

A utilização de sistemas de injeção (que operam sob alta pressão) gerenciados eletronicamente para a redução das emissões e aumento da eficiência térmica, requer combustíveis com alta qualidade. A otimização do combustível para motores ciclo Diesel, inclui uma faixa estreita de especificação, com redução das frações de alto peso molecular, teor de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos. A redução da concentração destes compostos resulta em menores emissões de MP e hidrocarbonetos não queimados. A utilização de combustíveis com baixo teor de enxofre, tem como desvantagem a redução da lubricidade, que é uma característica fundamental para o sistema de injeção, entretanto, combustíveis com baixo teor de enxofre emitem menor quantidade de MP e óxidos de enxofre (responsáveis pela chuva ácida). Além

disso, a redução do teor de enxofre nos combustíveis é indispensável para o emprego de sistemas catalíticos pós-combustão. O emprego de biodiesel aumenta a lubricidade do combustível, entretanto, por ser um combustível de alto peso molecular, a sua participação na redução das emissões de contaminantes é uma questão controversa.

A utilização de tecnologias de tratamento pós-combustão, associada à otimização do processo de combustão e à qualidade do combustível, constitui a alternativa economicamente viável para obter os níveis de emissões exigidas pelas regulamentações atuais e futuras. Estes sistemas constituem um grande desafio para a indústria automobilística e para a comunidade científica mundial. Atualmente os sistemas de tratamento pós-combustão envolvem a redução catalítica seletiva dos NO_x e a utilização de filtros para o MP. Motores ciclo Diesel de última geração empregam dispositivos capazes de reter NO_x e MP na temperatura dos gases de exaustão. Estes catalisadores armazenam NO_x sob condições pobres, tipicamente como nitratos. Sob condições ricas, os nitratos são rapidamente reduzidos para nitrogênio, deixando o catalisador pronto para uma nova estocagem, uma vez que as condições sejam re-estabelecidas. Neste sistema, o motor opera periodicamente em ciclos, sob condições pobres (com excesso de oxigênio) e condições ricas (com excesso de combustível).

Tendo como foco o problema das emissões de contaminantes associados aos motores ciclo Diesel, este trabalho apresenta uma abordagem para avaliação, caracterização e tratamento catalítico pós-combustão destas emissões. Para a avaliação e caracterização das emissões foi necessário desenvolver um procedimento de amostragem específico permitindo a obtenção das três frações que compõem as emissões: sólida, líquida e gasosa. A quantificação de cada uma destas frações é estritamente dependente do procedimento de amostragem utilizado. Para a obtenção de resultados confiáveis, utilizou-se um sistema de amostragem do material particulado sem túnel de diluição, permitindo a separação das frações sólida, líquida e volátil. Para a avaliação do rendimento térmico do motor/combustível foi desenvolvido um procedimento para a medida do consumo específico, permitindo avaliar os combustíveis: diesel, biodiesel e formulações. A obtenção das três frações de contaminantes amostrados permitiu a realização de ensaios em bancada para o tratamento catalítico pós-combustão, utilizando condições controladas de temperatura e fluxo dos gases de exaustão. A utilização do catalisador na descarga do motor permitiu avaliar a oxidação do MP, assim como dos hidrocarbonetos voláteis e condensáveis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE TRABALHO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

2.1.1 Motores Térmicos

Os motores térmicos são máquinas que tem por objetivo transformar a entalpia de combustão (através da reação de oxidação de combustíveis) em energia mecânica diretamente utilizável ¹, em outras palavras, estes motores transformam a energia química do combustível em trabalho útil. A forma como a entalpia de combustão é transformada em trabalho depende do tipo de ciclo térmico. Tradicionalmente os dois ciclos térmicos utilizados em veículos automotores são os ciclos Otto e Diesel.

Os motores ciclo Otto (à gasolina) e ciclo Diesel (à diesel) são similares sob o ponto de vista mecânico e diferem principalmente sob o ponto de vista de sua alimentação.

- Nos motores ciclo Otto, o combustível é vaporizado e misturado com o ar atmosférico antes de ser introduzido na câmara de combustão, onde é comprimido e a reação de oxidação tem início por meio de uma centelha elétrica ¹⁻³.
- Nos motores ciclo Diesel, o ar é admitido, comprimido - como consequência do aumento da pressão, observa-se um aumento de temperatura (500-800°C) que depende da taxa de compressão utilizada - e o combustível é injetado, na forma líquida, diretamente na câmara de combustão. Devido à alta temperatura do ar, o combustível entra em auto-ignição sem a necessidade de centelhamento ¹⁻⁷.

Devido às características físicas da mistura reagente em cada ciclo, os combustíveis requerem propriedades físico-químicas adequadas. No caso do ciclo Otto, são necessários combustíveis com alta volatilidade e capacidade de resistir à compressão sem entrar em auto-ignição (traduzido pela octanagem) ³. Para os motores ciclo Diesel, os combustíveis devem possuir alta viscosidade (devido à necessidade de auto-lubrificação do sistema de injeção) e facilidade de entrar em auto-ignição quando em contato com o ar aquecido (traduzido pelo número de cetano) ³.

2.1.1.1 Ciclos Térmicos

A transformação de energia (na forma de calor) em trabalho, utilizando um ciclo térmico, requer uma fonte de energia com alta temperatura, a produção de trabalho PV (através da expansão dos gases) e a liberação de parte da energia em uma temperatura inferior ⁴.

Nos motores ciclo Otto e ciclo Diesel, a energia é fornecida através da reação de oxidação do combustível. O combustível, no decorrer do processo de combustão no motor, é submetido a uma série de transformações químicas e físicas (compressão, combustão, expansão, transmissão de calor com as paredes, atrito, etc.) que constituem o ciclo do motor ¹. O exame quantitativo destes fenômenos, tendo em conta as numerosas variáveis, é muito complexo. Por isso, recorre-se a modelos simplificados, com sucessivas aproximações teóricas. Mesmo que os ciclos teóricos não correspondam aos ciclos reais, eles constituem uma referência útil para o estudo termodinâmico dos motores, particularmente, para compreender a influência das condições de funcionamento e para comparar entre si diversos tipos de motores ¹.

As transformações termodinâmicas que se verificam durante o ciclo Diesel teórico são apresentadas na Figura 1.

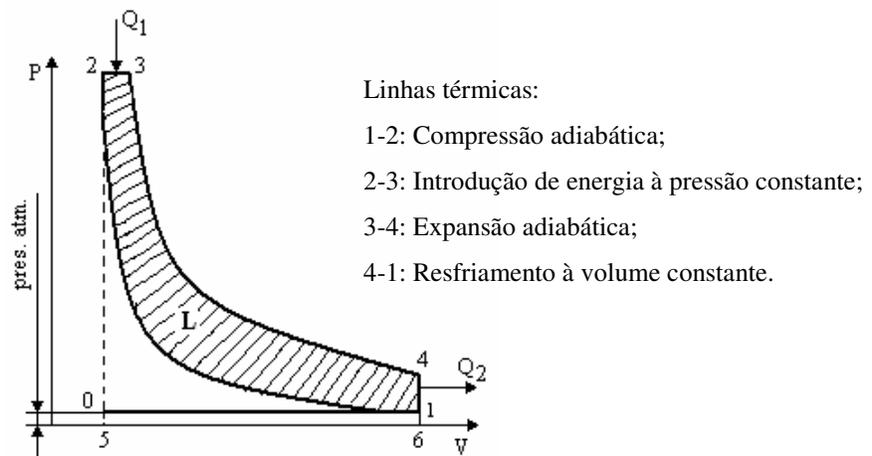
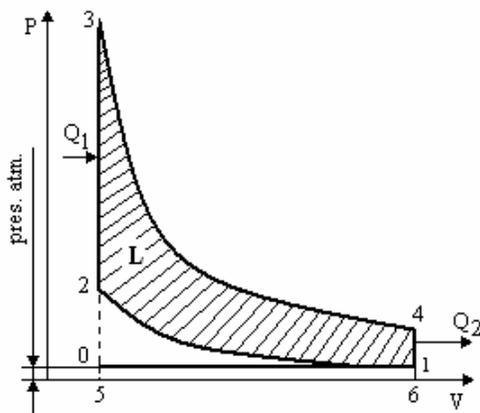


Figura 1. Ciclo Diesel teórico em coordenadas P-V. Notação: L= trabalho mecânico; Q_1 = introdução de calor; Q_2 = perda de calor. Fonte: Adaptado de Giacosa ¹.

Durante a transformação 2-3 ocorre a introdução de energia Q_1 , à pressão constante, através da oxidação do combustível. A diferença fundamental entre os ciclos Diesel e Otto, encontra-se na fase de introdução de energia (na forma de calor). No ciclo Diesel, a energia é introduzida à pressão constante, enquanto que no ciclo Otto, a energia é introduzida à volume constante. Outra diferença entre ambos os ciclos reside nos valores da relação de compressão, na qual varia de 14-25 para os motores ciclo Diesel e 8-12 para os motores ciclo Otto ¹. A Figura 2 apresenta o ciclo Otto teórico em coordenadas P-V.



Linhas térmicas:

- 1-2: Compressão adiabática ou isentrópica do combustível e correspondente trabalho realizado pelo pistão;
- 2-3: Introdução de energia à volume constante;
- 3-4: Expansão adiabática e correspondente trabalho produzido pelo combustível;
- 4-1: Resfriamento à volume constante (perda instantânea de energia).

Figura 2. Ciclo Otto teórico em coordenadas P-V. Notação: L= trabalho mecânico; Q_1 = introdução de calor; Q_2 = perda de calor. Fonte: Adaptado de Giacosa ¹.

As condições reais de funcionamento dos motores Diesel diferem notavelmente das representadas nos ciclos ideais Diesel e Otto. Para os motores ciclo Diesel, o processo de combustão se aproxima de uma transformação à pressão constante somente no caso dos motores excepcionalmente grandes e lentos ¹. O diagrama do ciclo real (Figura 3) mostra que, em condições normais, a combustão nos motores Diesel ocorre segundo um processo que se aproxima da combinação de uma transformação à volume constante e outra à pressão constante^{1,4}.

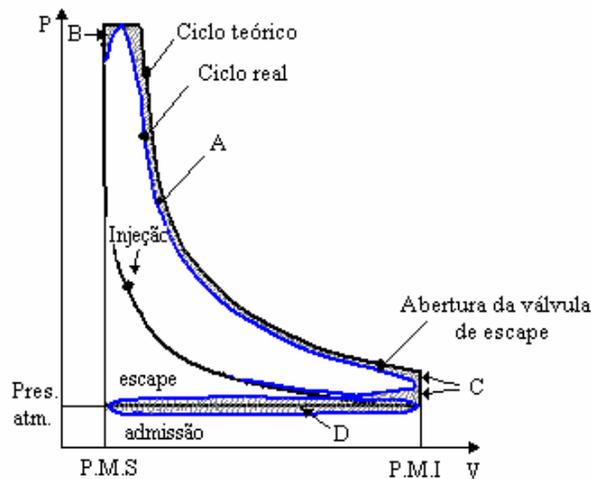


Figura 3. Comparação entre os ciclos Diesel teórico e real. Notação: A, B, C e D, significam perdas de trabalho útil, devido às perdas de energia nas fases de expansão (A), introdução de calor (B), resfriamento (C) e admissão/escape (D). P.M.S: Ponto Morto Superior; P.M.I: Ponto Morto Inferior. Fonte: Adaptado de Giacosa ¹.

Conforme representado no diagrama da Figura 3, no ciclo Diesel real, a combustão se realiza em tais condições, que a pressão varia durante o processo, enquanto que no ciclo Diesel teórico, supõe-se que a pressão seja constante. Na realidade, uma parte da combustão ocorre à volume constante e outra, à pressão constante. Além das diferenças observadas no formato do ciclo (substituição dos traços retilíneos por linhas curvas e arredondamento dos ângulos), outras diferenças referem-se aos valores de pressão, temperatura, variação dos calores específicos, perdas de energia e tempo de abertura da válvula de escape ^{1,4,5}.

- *Comparação entre a eficiência térmica dos ciclos teóricos Diesel e Otto*

A Figura 4 mostra a comparação dos rendimentos térmicos dos ciclos teóricos, Otto e Diesel, em função da taxa de compressão. Pode-se observar que os rendimentos térmicos aumentam proporcionalmente com a taxa de compressão. Para uma determinada relação de compressão, o ciclo Otto apresenta um rendimento superior ao ciclo Diesel. Contudo,

considerando que os motores Diesel trabalham com relações de compressão na faixa de 14-25, enquanto que os motores ciclo Otto operam na faixa de 8-12, o rendimento térmico do motor Diesel supera o do ciclo Otto ¹.

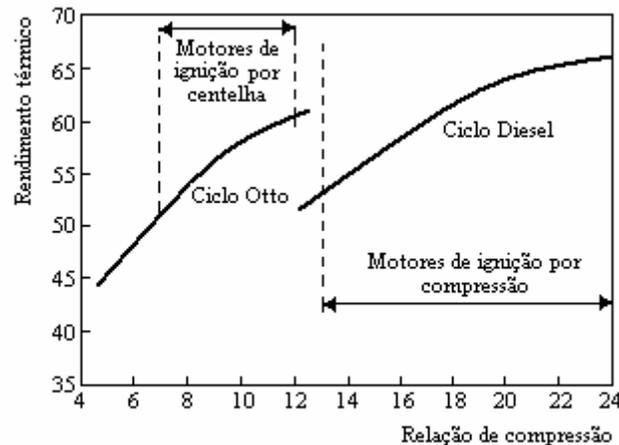


Figura 4. Comparação entre os rendimentos térmicos dos ciclos teóricos Otto e Diesel em função da relação de compressão. Fonte: Adaptado de Giacosa ¹.

2.1.1.2 Processo de combustão nos motores ciclo Diesel

O motor ciclo Diesel é composto por um cilindro, dentro do qual se movimenta um pistão. A combustão ocorre dentro de uma câmara formada pelo conjunto cilindro-pistão. O pistão desloca-se dentro do cilindro, variando o volume interno da câmara, desde o ponto morto inferior (PMI) – quando o volume interno atinge seu valor máximo – até o ponto morto superior (PMS) – quando o volume interno da câmara atinge seu valor mínimo. O cilindro é dotado de uma válvula de admissão, por onde entra o ar necessário à combustão; uma válvula de exaustão (ou escape), por onde saem os gases resultantes da queima; e um bico injetor, por onde entra o combustível, injetado sob pressão e atomizado devido ao formato do bico ¹⁻⁶.

A principal característica que diferencia o motor ciclo Diesel de outros, é a injeção de combustível, sob pressão, próximo ao ponto morto superior. O sistema de injeção proporciona pressões elevadas para garantir a fragmentação do líquido com o objetivo de aumentar a área superficial e facilitar a vaporização. Devido à elevada pressão e temperatura da câmara de

combustão, decorrente da compressão do ar admitido no primeiro tempo, o combustível queima à medida que penetra na câmara. A expansão dos gases resultantes da queima movimenta o pistão em direção ao ponto morto inferior, obtendo-se uma expansão a pressão constante, mantida pela pressão na linha da bomba injetora ².

A combustão nos motores Diesel procede em etapas que envolvem processos físicos e químicos. Os processos físicos são responsáveis pelo aumento da temperatura, obtida através da compressão do ar. Os processos químicos conduzem à auto-ignição do combustível com liberação de energia para os gases, os quais produzem trabalho através da expansão contra o êmbolo ^{2,6}.

Durante a fase de compressão, aproximadamente 10° APMS (antes do ponto motor superior), o combustível é injetado na câmara de combustão, sob alta pressão, e tem início o processo de vaporização, conforme ilustrado na Figura 5.

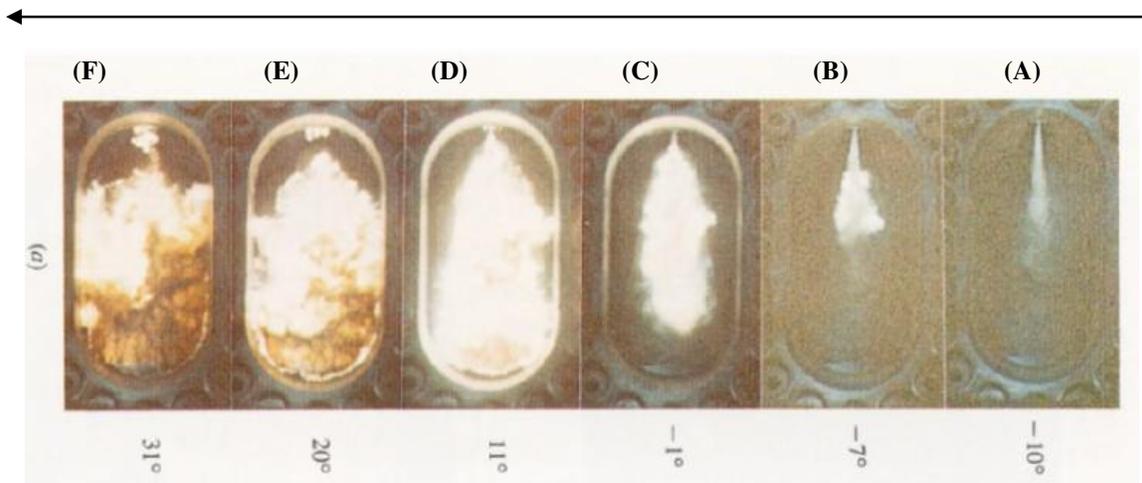


Figura 5. Desenvolvimento do processo de combustão em motores ciclo Diesel de injeção direta. Fonte: Heywood ².

Quando o combustível é injetado na câmara de combustão, ele utiliza o calor sensível do ar para aumentar de temperatura e vaporizar; por isso, a combustão não ocorre instantaneamente, pois existe um intervalo de tempo entre a injeção e o início da ignição (Figura 5: A-C), que é determinado pelas características físico-químicas do combustível (entalpia de vaporização e estrutura molecular), expressas pelo número de cetano ². Quando tem início a reação de oxidação,

já existe certa quantidade de produto vaporizado, que se oxida rapidamente, causando uma grande liberação de energia e um aumento de pressão dentro da câmara de combustão, como pode ser observado pelo pico de pressão do diagrama da Figura 6.

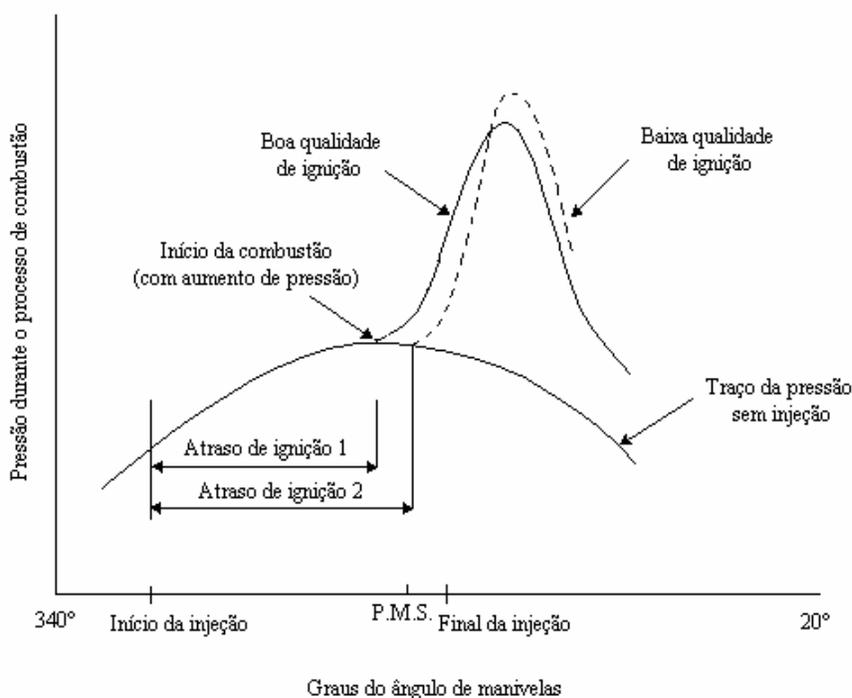


Figura 6. Diagrama de pressão do motor ciclo Diesel. Fonte: Owen ⁶.

O retardo de ignição tem grande importância no processo de combustão nos motores ciclo Diesel, pois, além de influenciar no processo, também interfere na partida a frio e nas emissões de exaustão. Atrasos de ignição, tipicamente próximos de 1,0 milésimo (0,001 s), são inerentes ao processo de combustão do diesel, porém, a duração real irá depender de alguns fatores, como: grau de fragmentação do combustível, turbulência do ar, temperatura do ar e relação de compressão ⁶. Caso o combustível seja refratário a entrar em auto-ignição, o intervalo de tempo entre o início da injeção e o início do processo de oxidação é maior (conforme pode ser observado na Figura 6). Para combustíveis com tempo de retardo elevado, quando do início da combustão, a quantidade de combustível dentro da câmara de combustão aumenta, podendo ocorrer detonação da mistura oxidante, com aumento instantâneo da pressão e temperatura, diminuindo o rendimento térmico do ciclo e a vida útil do motor. Esta anomalia pode ser evitada utilizando-se combustíveis com elevado número de cetano ^{2,3,6,7}.

2.1.1.3 Determinação do rendimento térmico

A segunda lei da Termodinâmica enuncia que nenhum motor real ou ideal pode converter em trabalho mecânico toda energia nele introduzido ¹. Portanto, só uma fração da energia liberada durante a combustão será transformada em trabalho, esta fração representa o rendimento térmico do motor. Em outros termos, o rendimento térmico é a relação entre o trabalho realizado e a quantidade de energia liberada pelo combustível durante a reação de oxidação ⁸. Na prática o rendimento térmico (η) é calculado conhecendo-se o consumo específico de combustível (cec) e a sua respectiva entalpia de combustão (Q), conforme expresso na equação 1.

$$\eta = \frac{I}{cec \cdot Q} \quad (1)$$

Para a determinação do consumo específico de combustível é necessário conhecer a potência desenvolvida pelo motor (energia por unidade de tempo) e a vazão de combustível que alimenta o motor (massa de combustível por unidade de tempo). A relação entre estes dois parâmetros fornece a massa de combustível necessária para produzir uma unidade de trabalho.

- *Potência*

A potência (P) liberada pelo motor pode ser medida através do torque na ponta do eixo multiplicado pela sua respectiva velocidade angular. O torque pode ser medido de diferentes formas, a mais usual utiliza um freio acoplado ao eixo do motor proporcionando um torque medido com o auxílio de uma célula de carga ².

- *Consumo específico de combustível*

O consumo específico em um motor, corresponde ao fluxo mássico de combustível por unidade de potência produzida, conforme representado na equação (2) ². Este parâmetro mede quão eficientemente o motor utiliza o combustível para a produção de trabalho.

$$cec = \frac{\dot{m}_f}{P} \quad (2)$$

Onde:

cec = consumo específico de combustível;

mf = fluxo mássico de combustível (massa por unidade de tempo);

P = potência.

Baixos valores de cec são desejáveis. Para motores ciclo Otto os melhores valores situam-se próximos de 270 g/kWh, enquanto que para os motores ciclo Diesel os valores são próximos de 200 g/kWh². Medindo-se o cec em diferentes condições de carga e rotação, é possível traçar uma curva de cec para o motor. Em geral, a curva de consumo específico do motor apresenta os pontos mais favoráveis, de menor valor, com carga em torno de 80% da sua potência nominal e onde são medidos os valores de torque mais elevados⁹.

2.2 QUALIDADE DOS COMBUSTÍVEIS PARA MOTORES CICLO DIESEL

A qualidade do combustível pode afetar significativamente o desempenho e a manutenção do motor. Um dos parâmetros de qualidade dos combustíveis para motores ciclo Diesel, é o número de cetano. Esta propriedade indica a facilidade de auto-ignição do combustível. O tempo decorrido entre o início da injeção e o início da reação de oxidação é denominado “retardo de ignição”. Assim, um maior número de cetano significa maior facilidade de entrar em ignição. O número de cetano é influenciado pela composição e estrutura das moléculas do combustível. Hidrocarbonetos parafínicos, com cadeias lineares, têm baixo tempo de retardo, isto é, alto número de cetano e quanto maior a cadeia, maior é este valor^{2,3,6}.

O número de cetano (NC) é determinado em um motor padrão CFR (*Cooperative Fuel Research Commite*) por comparação com dois hidrocarbonetos de referência (n-hexadecano ou cetano, NC=100 e alfametilnaftaleno, NC=0), através de um procedimento padronizado pela ASTM D 613¹⁰. No Brasil, a especificação do número de cetano para o óleo diesel metropolitano é de no mínimo 42¹¹. Nos países onde a legislação ambiental é mais rigorosa, o diesel metropolitano é especificado em no mínimo 50¹².

A volatilidade adequada para que a vaporização aconteça na quantidade e tempo certo (relacionado com a curva de destilação), bem como, o tamanho correto das gotículas de combustível (relacionado com a viscosidade e tensão superficial), também interferem na

qualidade de queima e penetração do jato, sendo, portanto, de grande importância para o bom funcionamento do motor. O tamanho das gotículas e a forma do jato de combustível no interior da câmara de combustão podem ser alterados pelo desgaste dos injetores causados por água ou partículas de impureza. Como o combustível é injetado no cilindro em altas pressões, para que o mesmo escoe pela bomba, tubulações e bicos injetores, é importante que se tenha viscosidade e lubrificidade adequadas, além da ausência de impurezas e água para evitar o desgaste prematuro. Resíduos de carbono e cinzas devem ser limitados para evitar depósitos na câmara de combustão^{2,3,6}.

As características de densidade, volatilidade e viscosidade são frequentemente interdependentes, porém exercem influência complexa sobre a injeção do combustível e sobre a preparação da mistura para auto-ignição. Por isso, é necessário encontrar para cada propriedade físico-química os parâmetros aceitáveis para otimizar o processo de combustão no motor.

A densidade é uma propriedade importante do combustível, pois o sistema de injeção (bomba e injetores) é ajustado para fornecer um volume pré-determinado de combustível, uma vez que na câmara de combustão o parâmetro determinante é a razão mássica ar/combustível³. O estabelecimento de um valor mínimo para a densidade é justificado pela necessidade de se obter a máxima potência para o motor que utiliza a bomba injetora com controle de fluxo baseado no volume de combustível. Por outro lado, o estabelecimento de um valor máximo para a densidade, previne a formação de fumaça quando operado à plena carga, que poderia resultar em um aumento da razão combustível/ar na câmara de combustão¹³. Cabe salientar, que os principais parâmetros que afetam a densidade do combustível (no caso do óleo diesel) são: as características do óleo cru original e a escolha das frações resultantes dos processos de craqueamento térmico e catalítico¹³. No Brasil, a densidade do óleo diesel varia na faixa de 820 a 880 kg/m³¹¹, enquanto que em outros países, a densidade varia entre 811 a 857 kg/m³³.

A volatilidade do combustível é usualmente expressa pela curva de destilação e pelo ponto de fulgor. A curva de destilação afeta diretamente a evolução da combustão, já o ponto de fulgor, não exerce efeito sobre a combustão ou desempenho do motor, porém é uma propriedade importante quanto aos aspectos de segurança durante as operações de estocagem e distribuição do produto.

A viscosidade é a medida da resistência oferecida pelo combustível ao escoamento. Esta propriedade exerce efeito direto sobre a operação do motor e sobre o processo de combustão, cuja

eficiência dependerá da potência máxima desenvolvida pelo motor. Seu controle visa permitir boa atomização do combustível e preservar suas características lubrificantes. Alterações na viscosidade podem levar ao desgaste excessivo das partes auto-lubrificadas do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível, atomização incorreta na câmara de combustão, danos ao êmbolo, entre outros ¹³. No Brasil, a viscosidade do óleo diesel (na temperatura de 40°C) é especificada com valores na faixa de 2,5 a 5,5 mm²/s ¹¹.

As características do combustível a baixas temperaturas exercem maior efeito na sua utilização do que no comportamento durante o processo de combustão. É necessário que, mesmo em baixas temperaturas, o combustível escoe perfeitamente desde a sua saída do tanque até sua injeção na câmara de combustão. Para isso, controlam-se as propriedades relacionadas ao escoamento em baixas temperaturas. Quando o combustível flui através do sistema de alimentação do motor ele passa através de um filtro fino antes de entrar na bomba injetora. Esta bomba é um dispositivo mecânico preciso e a presença de impurezas e partículas em suspensão no líquido afeta seu desempenho. Ao contrário de outros combustíveis derivados do petróleo, como gasolina e querosene, os combustíveis para motores ciclo Diesel podem perder sua transparência e fluidez à baixas temperaturas. Isto ocorre devido à formação de cristais no combustível, os quais podem causar vários problemas como entupimento de filtro e bloqueio de combustível na bomba injetora. Estas considerações justificam a necessidade de se estabelecer especificações para o comportamento do combustível a baixas temperaturas, mesmo que alguns dispositivos tecnológicos recentemente introduzidos (filtros de combustível aquecidos) tenham minimizado estes problemas ¹³.

As características a frio, são avaliadas de acordo com o ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de fluidez e ponto de névoa do combustível. No Brasil, é especificado somente o ponto de entupimento de filtro a frio, o qual varia de acordo com a região do país ¹¹. Nos locais de clima frio, as refinarias produzem um combustível específico para estes climas, modificando a produção de modo a não incorporar componentes que tendem a se separar em baixas temperaturas. Para garantir que o produto chegue ao usuário atendendo aos padrões de qualidade exigidos (além dos tratamentos já realizados pelas refinarias para remover compostos indesejáveis), podem ser adicionados aditivos para a operação em baixas temperaturas.

A existência de água livre ou emulsionada no combustível pode causar sérios problemas de desgaste em bombas e bicos injetores. Por esta razão, os tanques de combustível devem ser

drenados em todas as fases do seu manuseio: desde o tanque do posto de abastecimento até o tanque do veículo, eliminando completamente o contato combustível/água. Assim, elimina-se por completo o problema com os microorganismos. Os fungos desenvolvem-se na fase aquosa e alimentam-se de hidrocarbonetos, isto é, do próprio combustível. No seu metabolismo, excretam produtos que facilitam a mistura da água com o combustível (emulsificantes) e também produtos corrosivos, causando ataques aos tanques, elementos e bicos injetores, partes móveis da bomba injetora (típico em bombas rotativas), adicionando ao combustível, resíduos sólidos que entopem o filtro e levam ao desgaste da bomba e bicos injetores. Neste processo, também se formam produtos com odores desagradáveis. No Brasil, conforme a especificação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a porcentagem máxima (% volume) de água e sedimentos no óleo diesel é de 0,05 ¹¹.

O enxofre é um contaminante dos derivados de petróleo e sua concentração no diesel varia de acordo com a origem do petróleo e com o tipo de processo utilizado no refino. Seu teor é controlado para evitar a formação de compostos corrosivos na combustão e, principalmente, para diminuir os compostos poluentes (óxidos de enxofre e material particulado) formados durante a oxidação do combustível. Os compostos de enxofre, presentes no óleo diesel, têm como benefício o aumento da lubricidade. Com a redução do teor de enxofre no óleo diesel, devido ao seu potencial poluidor, alguns problemas de lubricidade podem surgir, tornando-se necessário, em alguns casos, a sua aditivação, para manter esta propriedade em nível adequado. Segundo a Portaria ANP n° 310 (27/12/01), republicada em 19/07/2006 ¹¹, o óleo diesel automotivo classifica-se em três tipos (de acordo com o teor de enxofre (S) no combustível): óleo diesel S-500 (500 ppm de S), óleo diesel metropolitano (2000 ppm de S) e óleo diesel interior (3500 ppm de S). Na Tabela 1 do Anexo 1 são apresentadas as especificações para os óleos dieiseis comercializados no Brasil. Comparado com outros países, o teor de enxofre no óleo diesel nacional é muito elevado, necessitando de melhora na qualidade do combustível para o atendimento dos níveis atuais de emissões de contaminantes.

Os cuidados com as emissões decorrentes do processo de oxidação dos combustíveis estão forçando os fabricantes a novos projetos de motores, que, por sua vez, exigem combustíveis de alta qualidade. Assim, a redução do teor de enxofre, limitação da presença de compostos de alto ponto de ebulição e hidrocarbonetos aromáticos, exigência de maiores números de cetano, controle de lubricidade e impurezas, estão demandando profundas alterações no óleo diesel,

levando ao aumento de custo deste produto. Para diminuir o teor de enxofre do diesel, as refinarias são obrigadas a investir em unidades de hidrorefino (hidrodessulfurização).

2.3 COMBUSTÍVEIS PARA MOTORES CICLO DIESEL

O combustível mais utilizado para motores ciclo Diesel, é o óleo mineral, comumente denominado “óleo diesel”, em reconhecimento a Rudolf Diesel. Outros combustíveis também podem ser utilizados, como: biodiesel e óleo vegetal.

2.3.1 Óleo diesel

O óleo diesel é constituído predominantemente de hidrocarbonetos alifáticos contendo de 8 a 28 átomos de carbono na cadeia. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 130 a 370°C¹³. Contêm ainda outros compostos que porventura destilam na mesma faixa de temperatura, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos¹⁴. Comercialmente, a composição do diesel varia de acordo com a origem do petróleo e com os diferentes processos de refino.

2.3.1.1 *Importância do óleo diesel*

No Brasil, o consumo de petróleo é ditado pelo consumo de óleo diesel, correspondendo a 40.106 m³/ano, sendo praticamente o dobro do consumo da gasolina, 23.106 m³/ano, conforme ilustrado na Figura 7 (A). Dados técnicos recentes (2007) do Ministério de Minas e Energia¹⁵ demonstram que o consumo de óleo diesel pode ser dividido em três grandes setores: o de transporte, representando aproximadamente 79% do total consumido; o agropecuário, representando cerca de 14% do consumo e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica e corresponde à cerca de 5% do total consumido. O setor de transporte subdivide-se em: rodoviário (com 76% do consumo), ferroviário (com 1,6% do consumo) e hidroviário (com 1,0% do consumo total de óleo diesel). A Figura 7 (B) ilustra o perfil da composição do consumo de óleo diesel no Brasil.

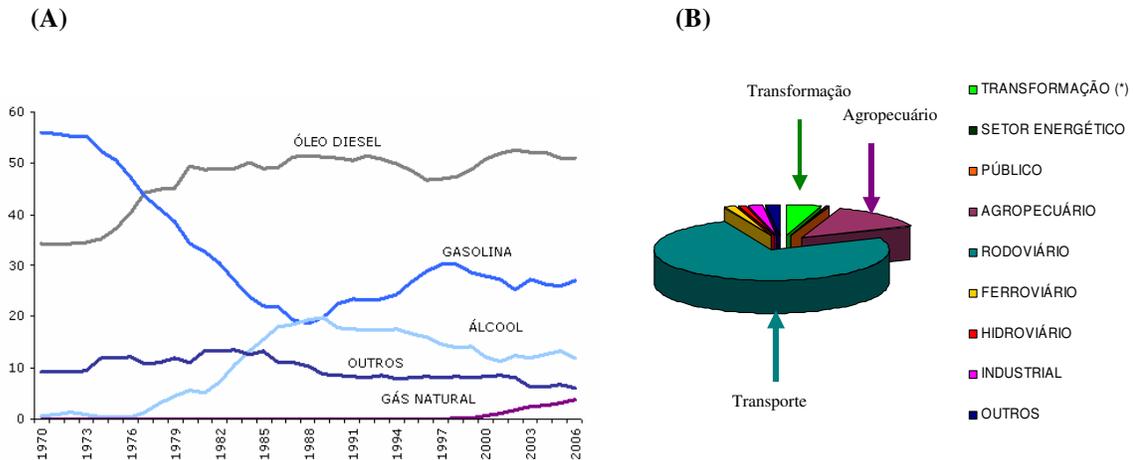


Figura 7. (A) Estrutura do consumo de combustíveis no setor de transporte (%) e (B) Composição do consumo de óleo diesel no Brasil (%) - 2007. Fonte: Ministério de Minas e Energia ¹⁵.

O óleo diesel, como combustível de maior consumo no Brasil, é também o que mais contribui para a poluição atmosférica, tornando-se necessário a melhora de sua qualidade, como passo inicial para a redução de contaminantes.

2.3.1.2 Produção de óleo diesel

A produção nacional de óleo diesel comparada com outros países, é uma das maiores do mundo, relativamente ao petróleo processado ¹⁶. Devido a grande necessidade de consumo, tornou-se necessário ampliar a faixa de destilação, incorporando ao óleo diesel frações leves e pesadas de produtos (como querosene e óleo combustível) que destilam próximo à faixa do diesel. Ao aumentar a faixa de destilação, aspectos como segurança (em função dos compostos leves) e emissões de contaminantes (teor de enxofre e particulados) passaram a ser reavaliados. Quanto maior o teor de compostos de alto peso molecular, aromáticos e enxofre, maior é a emissão de particulados ¹⁶, portanto a redução da emissão de material particulado do diesel passa por duas vias: redução do teor de enxofre e redução da temperatura dos 85% recuperados na destilação. No Brasil, a especificação para a temperatura dos 85% recuperados (T85%) é de 360-370°C, enquanto que para os Estados Unidos a especificação para a temperatura correspondente

aos 95% recuperados ($T_{95\%}=350^{\circ}\text{C}$) e países da Europa, como Suécia ($T_{95\%}=285^{\circ}\text{C}$) e Itália ($T_{95\%}=375^{\circ}\text{C}$) este valor é consideravelmente menor ¹⁶.

A configuração do refino e o tipo de petróleo processado são determinantes na qualidade do diesel. O petróleo nacional apresenta baixos teores de enxofre, no entanto, é rico em compostos de alto peso molecular. No perfil do refino, as refinarias nacionais investiram pesadamente em craqueamento catalítico, por estarem voltadas para a produção da gasolina. Nos últimos anos, fortes investimentos têm sido direcionados para o coqueamento térmico. As correntes de óleos leves do craqueamento térmico são, via de regra, incorporadas ao óleo diesel, especialmente em um ambiente de redução na demanda por óleo combustível. Estas correntes necessitam de tratamentos especiais para serem adicionadas em larga escala ao diesel. Configurações de refino, voltadas para a produção de diesel e outros produtos de alta qualidade, utilizam usualmente os processos de hidrefino catalítico. Estes processos demandam grandes quantidades de hidrogênio e são muito utilizados mundialmente, em especial nos países mais desenvolvidos, no entanto, são processos de custos elevados. Desta forma, o grande diferencial para a qualidade do produto é que os processos de refino resolvem, simultaneamente, os problemas do teor de enxofre e emissões de particulados ¹⁷.

2.3.2 Óleo Vegetal

A aplicação de óleos vegetais como combustível teve início em 1898 na Feira Mundial de Paris, onde Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim, mais eficiente que os motores a vapor utilizados na época ^{18,19}. No entanto, devido ao seu menor custo e melhores propriedades físico-químicas, em comparação com os óleos vegetais, o óleo mineral tornou-se o combustível para esse tipo de motor.

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de triglicerídeos (também chamados triacilgliceróis ou triacilglicerídeos), que são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol ²⁰. Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres (originados dos processos de extração dos óleos vegetais), fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis. A Tabela 1 apresenta a distribuição de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras. Os ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos mais comuns apresentam 12, 14, 16 e 18 átomos de carbono.

Tabela 1 - Distribuição dos ácidos graxos em alguns óleos e gorduras ²¹

Composição em ácidos graxos (% massa)							
	Láurico (12:0) C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Mirístico (14:0) C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Palmitico (16:0) C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Estearico (18:0) C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Oléico (18:1) C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Linoléico (18:2) C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Linolênico (18:3) C ₁₈ H ₂₈ O ₂
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6,0-11,4	3,0-6,0	42,3-61	13-33,5	-
Babaçu	44-45	15-16,5	5,8-8,5	2,5-5,5	12-16	1,4-2,8	-
Coco	44-51	13-18,5	7,5-11	1-3	5-8,2	1,0-2,6	-
Dendê	-	0,6-2,4	32-45	4,0-6,3	38-53	6-12	-
Girassol	-	-	3,6-6,5	1,3-3	14-43	44-68	-
Linhaça	-	-	6	4	13-37	5-23	26-58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	7-16	1,4-3,3	64-84	4-15	-
Soja	-	-	2,3-11	2,4-6	23,5-31	49-51,5	2-10,5
Sebo	-	3-6	25-37	14-29	26-50	1-2,5	-

Os óleos vegetais apresentam como vantagens: o elevado poder calorífico, ausência de enxofre e origem bio-renovável. Contudo, torna-se problemático seu uso direto como combustível para motores ciclo Diesel, devido a sua elevada viscosidade, alta densidade, baixa volatilidade e conteúdo de ácidos graxos livres ²²⁻²⁵. Estas características geram vários problemas como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor ²⁶ e emissão de acroleína (propenal), substância altamente tóxica e cancerígena formada pela decomposição térmica do glicerol ²⁷. Várias abordagens têm sido consideradas para contornar esses problemas, como exemplo, a diluição, micro-emulsão com metanol ou etanol, pirólise, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com álcoois de cadeia curta ²⁷⁻³¹. Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais utilizada, visto que o processo é relativamente simples e o produto obtido possui propriedades muito similares às do óleo mineral. Esse processo reduz a massa molar para um terço em relação aos triglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade do produto ³¹⁻³².

2.3.3 Biodiesel

O biodiesel é definido como um derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. Alguns ésteres de óleos vegetais apresentam características muito próximas às do óleo mineral se submetidos a um processo de transesterificação. Neste processo, o óleo vegetal ou gordura animal, reage com um álcool na presença de um catalisador, formando um éster, chamado biodiesel.

Como produto, o biodiesel apresenta as seguintes características: é livre de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos; possui elevado número de cetano; teor médio de oxigênio (em torno de 11%); elevada viscosidade e maior ponto de fulgor que o óleo mineral; possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas. No caso do biodiesel de fritura, caracteriza-se por um grande apelo ambiental. Tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial, entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel (verificado nas bombas dos postos de abastecimento). Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo senão traços de glicerina, de catalisador residual ou álcool excedente da reação ³³.

2.3.3.1 *Transesterificação*

Dentre os diferentes métodos para redução da viscosidade de óleos vegetais, o de transesterificação é o mais utilizado. Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (básico, ácido, metálico ou biológico) produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, conforme esquematizado na Figura 8. O processo gera uma seqüência de três reações reversíveis consecutivas, na qual mono- e diacilglicerídeos são formados como intermediários ³⁴. Para a

transesterificação estequiométrica, é necessária uma proporção molar 3:1 de álcool por triglicerídeo ³⁴. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso, contribuindo, para o aumento do rendimento dos ésteres, bem como, para a sua separação do glicerol ³⁴.

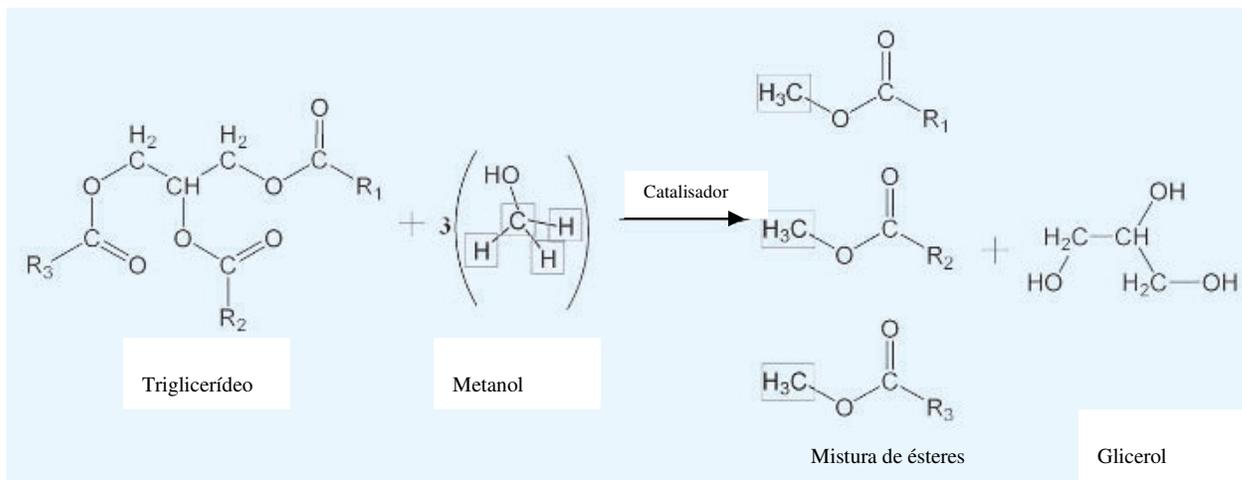


Figura 8. Reação de transesterificação para produção de biodiesel a partir de um triglicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 representam hidrocarbonetos saturados/insaturados de cadeia longa (isto é, cadeias de ácidos graxos).

O biodiesel pode ser produzido a partir de matérias-primas distintas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos utilizados em fritura e até matérias graxas de alta acidez. Geralmente fatores como geografia, clima e economia local determinam quais óleos vegetais apresentam maior interesse e melhor potencial para emprego como biodiesel. Assim, nos Estados Unidos, o óleo de soja é considerado a principal matéria-prima, na Europa a preferência recai sobre o óleo de colza (canola) e em países tropicais, o óleo de palma é o mais utilizado ³⁵.

Na literatura, uma grande variedade de espécies oleaginosas tem sido explorada para produção do biodiesel. Entre os óleos vegetais mais estudados destacam-se os óleos de soja, girassol, palma, colza e coco ³⁶⁻³⁸. A composição diversificada de seus ácidos graxos é um fator que influencia nas propriedades do biodiesel. Óleos vegetais usados também são considerados como fonte promissora para obtenção de biodiesel, devido ao baixo custo e por envolver a reciclagem de resíduos ^{33,39,40}. O produto obtido é comparável com o biodiesel produzido a partir do óleo refinado. A produção de biodiesel por transesterificação é assunto de vários artigos de revisão, nos quais são abordados os aspectos que afetam a velocidade e o rendimento da reação, tais como: tipo e quantidade de álcool, temperatura da reação, tipo de catalisador e sua

concentração, tempo de agitação (em sistemas em batelada), tempo total da reação, conteúdo de ácidos graxos livres e conteúdo de água nos materiais de origem ⁴¹⁻⁵⁰.

Atualmente, a tendência mundial é de se realizar a transesterificação em meio básico, por questões econômicas e tecnológicas. O álcool mais utilizado é o metanol, derivado do petróleo, devido às facilidades cinéticas que proporciona à reação. Mundialmente, o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico (oriundo da biomassa) e este é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol.

2.3.3.2 Requisitos de qualidade do biodiesel

As características físico-químicas do biodiesel a ser utilizado em motores ciclo Diesel devem atender as especificações dos órgãos de controle deste produto, a fim de preservar a vida útil do motor, eventualmente comprometida por excessiva formação de depósitos e contaminação do óleo lubrificante, entre outros aspectos relacionados com a operação dessas máquinas térmicas. As especificações do biodiesel (B100) comercializado em território nacional, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (conforme Resolução ANP n° 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – Retificada DOU 19.4.2005) ⁵¹ são apresentadas na Tabela 1 do Anexo 2. Em comparação, a Tabela 2 do Anexo 2, apresenta as especificações do biodiesel comercializado nos Estados Unidos (ASTM D 6751) ⁵² e na União Européia (EN 14214) ⁵³.

A especificação brasileira ⁵¹ é similar à americana ⁵² e a européia ⁵³, com alguma flexibilização para atender às características das matérias-primas nacionais. A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com óleo diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão. As especificações técnicas relacionadas com o processo de produção do biodiesel são: o teor de glicerina (glicerina livre, glicerina total, tri-, di- e monoglicerídeos), álcool residual e catalisador residual. Os fatores que influenciam a qualidade do biodiesel após a reação de transesterificação referem-se a quantidade de água e sedimentos, acidez e estabilidade ao armazenamento ⁵⁴.

O biodiesel, sendo de origem vegetal ou animal, apresenta várias propriedades físico-químicas que diferem do óleo mineral. Algumas propriedades são bastante distintas, como a

estabilidade à oxidação. Dependendo da fonte oleaginosa, o biodiesel apresenta elevada viscosidade e densidade, em relação ao óleo diesel. Todas estas propriedades terão influência direta e indireta sobre o sistema de injeção, inclusive com reflexos sobre a combustão. Influência direta é quando o biodiesel age diretamente sobre os componentes do sistema de injeção. Já a influência indireta é quando os parâmetros de calibração do sistema de injeção devem ser ajustados devido à presença do biodiesel. A Tabela 2 apresenta as diferenças nas principais propriedades do óleo diesel e biodiesel que devem ser levadas em consideração para o sistema de injeção.

Tabela 2 – Propriedades do biodiesel em comparação com o óleo mineral ^{24,54-59}

Propriedade	Biodiesel	Óleo mineral
Número de cetano	52-62	42-51
Densidade (kg/m ³)	860-888	810-860
Viscosidade a 40°C (cSt)	3,5-7,6	2,0-4,5
Conteúdo de oxigênio (%)	~ 10,8	0
Enxofre (mg/kg)	-	<50
Água (mg/kg)	~ 300	~ 200
Poder calorífico (MJ/kg))	35-40	42-43

2.4 EFEITO DO BIODIESEL SOBRE O DESEMPENHO MOTOR

Recentemente, consideráveis pesquisas têm sido feitas de modo a entender as características de desempenho de motores alimentados com biodiesel e formulações biodiesel/diesel ^{9,42,47,57-72}. Independente do tipo de motor utilizado nos testes, os estudos revelam que a utilização de biodiesel puro (B100) e formulações de biodiesel com óleo diesel (BXX), reduzem a potência do motor e aumentam o consumo específico de combustível.

2.4.1 Potência e Torque

Murillo e colaboradores ⁵⁸ avaliaram os parâmetros de desempenho de um motor Diesel marinho, 3 cilindros, alimentado com óleo diesel, biodiesel comercial (B100) e formulações B10,

B30 e B50 (biodiesel/diesel). O motor foi acoplado a um dinamômetro hidráulico para medida de torque e potência. Os testes de desempenho foram conduzidos de acordo com a ISO 3046, variando a velocidade (1500-3500 rpm) e carga do motor. Os resultados indicaram que o aumento da fração de biodiesel nas formulações conduz a uma perda de potência, a qual é crescente com o aumento da velocidade. Com carga total, o biodiesel resultou em uma perda de potência de 7,14%, quando comparado ao óleo diesel convencional.

Özgünay e colaboradores ⁶⁰ realizaram testes de desempenho utilizando um motor Diesel, 4 cilindros, com taxa de compressão de 22,5:1, de um veículo Fiat, modelo Doblo 1.9. Eles observaram uma ligeira redução da potência e um aumento no tempo de aceleração com a utilização de biodiesel obtido a partir de resíduos da indústria de couro.

Castellanelli e colaboradores ⁹ avaliaram o desempenho de torque e potência de um motor Diesel (Cummins 4BTA 3.9) de porte médio (normalmente utilizado em caminhões), alimentado com ésteres etílicos de óleo de soja e formulações (B2-B75). Os valores de torque e potência foram obtidos somente em condições de máxima aceleração, conforme a norma ISO 1585. Com relação ao óleo diesel, o B100 apresentou valores inferiores de torque e potência. A potência máxima para o motor operando com B100 foi de 44,1 kW a 2467 rpm e a potência com o óleo diesel foi de 45,8 kW a 2.333 rpm. O torque máximo utilizando o B100 foi de 190,5 Nm a 1933 rpm e o torque máximo para o diesel mineral foi de 206,4 Nm a 1800 rpm.

Em todos os estudos mencionados, o modo de operação selecionado tenta simular condições representativas do motor, utilizando como referência ciclos certificados, cobrindo toda faixa de carga (concentrando principalmente em 25%, 50%, 75% e 100% do torque máximo) em velocidades variadas. As razões mais frequentes para explicar a redução do torque e da potência com a utilização de biodiesel (em relação ao óleo mineral) estão relacionadas com o aumento da viscosidade ^{61,62} e aumento do módulo de compressibilidade ⁶³⁻⁶⁵. Estas características conduzem a um avanço do início da injeção, seguido de um aumento do pico de pressão e da temperatura da câmara de combustão, resultando em uma perda da eficiência térmica e perda da potência efetiva do motor.

2.4.2 Consumo específico de combustível

Estudos referentes ao consumo específico de combustível utilizando biodiesel e formulações biodiesel/diesel revelam um aumento do consumo específico, o qual é frequentemente atribuído a menor entalpia de combustão do biodiesel em relação ao óleo diesel.

Rakopoulos e colaboradores ⁶⁶ avaliaram o consumo específico de combustível (g/kWh) utilizando ésteres metílicos de girassol e algodão nas proporções volumétricas de 10% e 20% (B10 e B20). Os ensaios foram realizados em um motor Diesel Mercedes-Benz, 6 cilindros, com injeção direta de combustível, turbo comprimido, com resfriamento do ar de admissão, operando em distintas velocidades (1200 e 1500 rpm). Os resultados indicaram um aumento do consumo específico das formulações, proporcional a diferença na entalpia de combustão dos referidos combustíveis.

Labeckas e Slavinskas ⁶⁷ determinaram o consumo específico de combustível utilizando um motor Diesel 4 cilindros, com injeção direta de combustível, operando com diferentes velocidades, alimentado com ésteres metílicos de colza (B100), óleo diesel (B0) e formulações biodiesel/diesel (B5, B10, B20 e B35). Os maiores valores de consumo específico (g/kWh) foram observados para o B100 (12,5% superior ao diesel) e formulações B20 e B35. Além da diferença na entalpia de combustão em relação ao óleo diesel, o maior consumo específico foi atribuído ao avanço do tempo de injeção do combustível, pressão de abertura do injetor e qualidade do spray.

Canakci ⁵⁹ avaliou o consumo específico de ésteres metílicos de soja (B100), óleo diesel e formulação contendo 20% de biodiesel em óleo diesel (B20). Os ensaios foram realizados com um motor John Deere 4276T, 4 cilindros, turbo comprimido, conectado a um gerador elétrico e a um dinamômetro. Os resultados indicaram um aumento do consumo específico (g/kWh) para o B100 (13,8%) e para o B20 em relação ao óleo diesel. As diferenças no consumo específico foram relacionadas com o sistema de injeção de combustível e com as propriedades de densidade, entalpia de combustão e viscosidade. Resultados semelhantes foram obtidos por Castellaneli e colaboradores ⁹ utilizando ésteres etílicos de soja, os quais observaram um aumento de 12,9% no consumo específico (g/kWh) em relação ao óleo diesel.

Altin e colaboradores ⁴⁷ determinaram o consumo específico (g/kWh) de óleos vegetais (girassol, algodão, soja, milho, colza e papoula) e ésteres metílicos de girassol, algodão e soja,

utilizando um motor monocilindro, 4 tempos, com injeção direta de combustível, alimentado com 100% dos óleos vegetais e ésteres metílicos. Devido à alta viscosidade, os óleos vegetais foram aquecidos a 80°C antes da bomba de combustível e injetor (para minimizar a resistência ao fluxo). Comparados com o óleo diesel e ésteres metílicos de girassol, algodão e soja, os óleos vegetais apresentaram maior consumo específico, devido as maiores viscosidades e menores entalpias de combustão.

De uma forma geral, os estudos revelam um aumento no consumo específico de combustível proporcional ao conteúdo de biodiesel nas formulações. Comparando-se com o óleo diesel convencional, em média, a utilização de B100 aumenta em 14% o consumo específico de combustível (em base mássica). O biodiesel apresenta um conteúdo energético inferior ao óleo diesel mineral, o que proporciona um maior consumo específico em g/kWh, contudo, esta diferença é compensada pela elevada densidade do biodiesel quando o consumo específico é avaliado em base volumétrica (L/kWh) ^{68,69}.

2.4.3 Eficiência térmica

Muitos pesquisadores ^{42,57,59,66,70} não têm observado mudanças significativas na eficiência térmica com a utilização de biodiesel. Monyem e Van Gerper ⁷⁰ avaliaram a eficiência térmica de um motor John Deere 4276T, 4 cilindros, turbo comprimido, alimentado com óleo diesel, biodiesel de soja comercial, biodiesel de soja oxidado e formulações contendo 20% de ambos biodieseis. Os resultados com o motor operando com carga total mostraram que a eficiência térmica do biodiesel e de suas misturas é a mesma que a do óleo diesel mineral. Isto indica que a habilidade do motor para converter a energia química do combustível para energia mecânica é a mesma para todos os combustíveis. A eficiência térmica dos combustíveis foi aproximadamente 37% com o motor operando com carga total e 21% com o motor operando com baixa carga. Resultados semelhantes também foram observados por Labeckas e Slavinskas ⁶⁷.

Agarwal e colaboradores ⁷¹ avaliaram a eficiência térmica de um motor Diesel, monocilindro, 4 tempos, acoplado a um gerador elétrico, operando com diversas misturas de óleo de linhaça (10, 20, 30 e 50% v/v), óleo de mahua (10, 20, 30 e 50% v/v), óleo de arroz (10, 20, 30

e 50% v/v) e ésteres metílicos de óleo de linhaça (10, 20, 30, 50 e 100% v/v) em óleo diesel. Os ensaios foram realizados com velocidade de 1500 rpm em diferentes cargas. De acordo com os resultados, todas as misturas de óleo vegetal/diesel apresentaram eficiência térmica similar em baixa carga. No entanto, considerando as misturas biodiesel/diesel, a maior eficiência térmica foi observada com a mistura B20. Os autores observaram uma redução da eficiência térmica com o aumento de biodiesel nas formulações, entretanto, todas as formulações contendo biodiesel apresentaram eficiência térmica superior à do óleo diesel. A possível razão para este aumento, foi atribuída a melhor combustão (devido à porcentagem de oxigênio presente na molécula) e à lubricidade adicional do biodiesel. Contrariamente aos resultados obtidos pelos referidos autores Sahoo e colaboradores ⁷², observaram uma melhora da eficiência térmica com a utilização de biodiesel de polonga em baixas cargas, permanecendo a mesma em altas cargas, se comparado com o óleo diesel. Esta tendência também foi explicada pela melhor combustão e lubricidade do biodiesel.

Em geral, muitos autores têm observado uma eficiência térmica similar com a utilização de óleo diesel, biodiesel e suas formulações. Isto mostra que o aumento no consumo de combustível não é causado por perdas na eficiência térmica, mas pela redução do calor de combustão do biodiesel. Um menor número de estudos reporta pequena melhora na eficiência térmica com a utilização de biodiesel, ou, então, um efeito sinérgico das misturas, que pode ser causado pela redução na perda de fricção associada com a maior lubricidade do biodiesel ⁶⁸.

2.5 EMISSÕES DE CONTAMINANTES EM MOTORES CICLO DIESEL

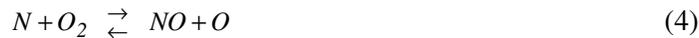
As emissões de poluentes geradas pelos motores de combustão interna (ciclo Otto e ciclo Diesel) contribuem significativamente para a deterioração da qualidade ambiental, especialmente nos grandes centros urbanos. Os compostos emitidos por estes motores classificam-se em dois tipos, os que não causam danos à saúde: oxigênio, nitrogênio, gás carbônico e água e os que apresentam perigo à saúde, sendo esses subdivididos em compostos cujas emissões estão regulamentadas: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado (MP); e aqueles que ainda não estão sob regulamentação: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e óxidos de enxofre ⁷³.

Uma vez que os motores de ignição por compressão (ciclo Diesel) operam em condições oxidantes, as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados são baixas ¹. Desta forma, a discussão desta seção irá focar, principalmente, sobre os óxidos de nitrogênio e material particulado.

2.5.1 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

De acordo com a terminologia padrão, o termo NO_x é aplicado a todos os óxidos de nitrogênio emitidos pelo motor. O óxido de nitrogênio comumente formado nas temperaturas de combustão no motor é o monóxido de nitrogênio (NO). Este pode ser oxidado a dióxido de nitrogênio (NO₂) durante a fase de exaustão e na atmosfera, até que a reação de equilíbrio seja atingida, ou seja, até que as concentrações [NO₂]/[NO] estejam na ordem de 0,1 a 0,2 ⁷⁴.

O mecanismo de formação de NO envolve nitrogênio e oxigênio atmosférico, que reagem ambos atomicamente e molecularmente na zona de queima do gás, atrás da frente de chama. O mecanismo de formação, referido por Zeldovitch, envolve as seguintes etapas ⁷⁴:



A reação global é expressa pela equação (5):



A velocidade de formação de NO aumenta de maneira exponencial com a temperatura de combustão e isto depende da concentração de ambos, oxigênio atômico e molecular. Isto explica porque as emissões de NO tem um valor máximo em misturas ligeiramente pobres ($\lambda^1=1,1$ a 1,05) e porque elas variam consideravelmente como uma função dos parâmetros que modificam as temperaturas locais (carga do motor, diluição da mistura, ignição ou avanço de injeção) ⁷⁴.

¹ λ (lambda): corresponde à razão entre as massas de ar e combustível nas condições reais de operação do motor e na condição estequiométrica. $\lambda > 1$, caracteriza misturas pobres (com excesso de ar), $\lambda < 1$, caracteriza misturas ricas (com excesso de combustível) e $\lambda = 1$, caracteriza a mistura estequiométrica.

Dentro da câmara de combustão, as concentrações de NO_x são da mesma ordem de magnitude (entre 800 e 5000 ppm) para ambos os tipos de motor, gasolina e diesel. Entretanto, a redução catalítica dos NO_x nos gases de exaustão é bem mais efetiva nos motores à gasolina, estando em fase de desenvolvimento nos motores Diesel.

A análise dos NO_x nos gases de exaustão é realizada segundo o princípio da quimiluminescência, onde o NO reage com o ozônio para produzir moléculas de NO_2 em estado excitado (NO_2^*). O retorno espontâneo dessas moléculas para seu estado fundamental é acompanhado por uma descarga luminescente com um comprimento de onda característico. A quantidade de energia emitida é uma função do número de moléculas excitadas ou da quantidade de NO no gás analisado ^{74,75}. Para medir a quantidade de NO_2 presente nos gases de exaustão, utiliza-se um catalisador contido no instrumento de análise. A precisão da medida é satisfatória, com coeficientes de variação de 3 a 7%, dependendo das condições de análise ⁷⁴.

2.5.1.1 Efeitos das emissões de NO_x à saúde e ao meio ambiente

Os NO_x são considerados importantes contaminantes ambientais, devido à sua participação na chuva ácida e no “smog” fotoquímico. Entre os NO_x (NO, N_2O e NO_2), o NO e o NO_2 são os que representam maior relevância quanto à poluição ambiental. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO ⁷⁶.

O NO puro é praticamente inofensivo, mas pode oxidar-se facilmente formando NO_2 , através da reação com oxigênio, ozônio e com radicais peróxidos presentes na atmosfera ⁷⁷. O NO pode diminuir as concentrações de ozônio na estratosfera, contribuindo com a destruição da camada de ozônio. O NO_2 é um gás muito tóxico. A pessoa atingida sente imediatamente ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral. O NO_2 reage com todas as partes do corpo expostas ao ar, pele e mucosas, provocando danos celulares. Os epitélios (revestimentos celulares) que mais sofrem são aqueles das vias respiratórias, ocorrendo degenerações celulares e inflamações no sistema respiratório, desde o nariz até a profundidade dos alvéolos pulmonares. O NO_2 pode reagir com radicais hidróxidos provenientes da água e formar ácido nítrico. Este comportamento é análogo ao do SO_3 , que forma ácido sulfúrico, sendo esses dois óxidos os principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida ^{77,78}.

Os NO_x também participam na formação do “smog” fotoquímico que é um aerosol branco, irritante aos olhos e mucosas, constituído por produtos resultantes da interação de compostos orgânicos (aldeídos, nitratos de alquila, ozônio e nitrato de peroxiacetila) com os óxidos de nitrogênio ⁷⁷.

2.5.2 Material Particulado (MP)

O material particulado produzido em motores ciclo Diesel consiste, basicamente, de aglomerados de núcleos de carbono, hidrocarbonetos adsorvidos, compostos de enxofre e água^{14,73,79}. A Figura 9 ilustra esquematicamente a estrutura do material particulado do diesel ⁸⁰ e a Figura 10 representa a composição típica do material particulado do óleo diesel, obtido a partir de um motor Diesel de carga pesada, operando em ciclo transiente ⁸¹.

A fração de sulfato/ácido sulfúrico é proporcional ao conteúdo de enxofre no combustível. A fração associada com os hidrocarbonetos não queimados do combustível e do óleo lubrificante varia de acordo com o projeto do motor e com as condições de operação, podendo situar-se na faixa de 20-80% em massa. O percentual dessa fração é maior em motores de carga leve, quando a temperatura da exaustão é baixa ⁸¹.

A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) define o “material particulado”, como a massa coletada em um filtro, submetido à exaustão do motor, a qual é diluída e resfriada a temperaturas $\leq 52^{\circ}\text{C}$ ⁸². A composição das partículas da exaustão depende do procedimento de amostragem (temperatura, diluição e resfriamento dos gases de exaustão).

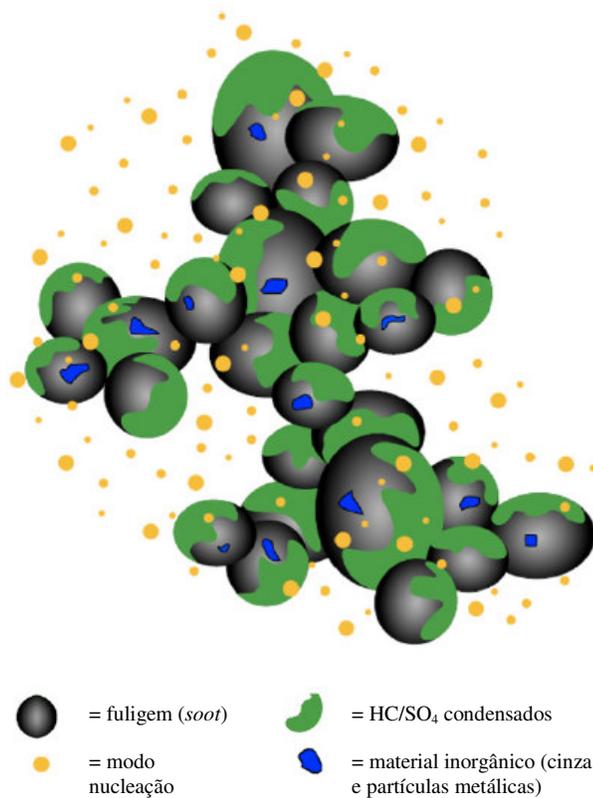


Figura 9. Representação esquemática da composição do material particulado do óleo diesel. Fonte: Maricq⁸⁰.

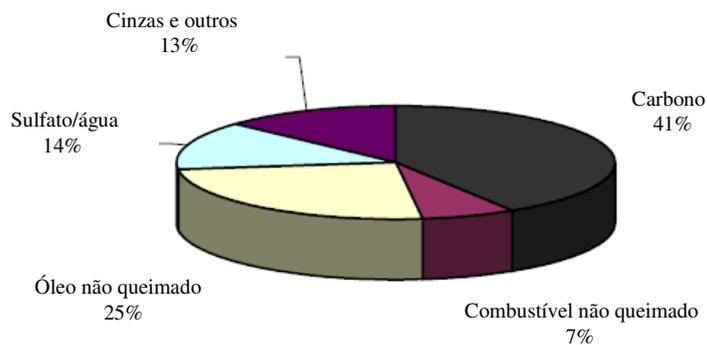


Figura 10. Composição típica das partículas do diesel, emitidas a partir de um motor Diesel de carga pesada, operando em ciclo transiente. Fonte: Kittelson⁸¹.

2.5.2.1 Fundamentos da formação do material particulado

Teoricamente, o material particulado pode ser subdividido em duas frações:

- Fração insolúvel (*soot*), também chamada de “fração carbonácea sólida” ou fuligem: composta basicamente por carbono e espécies inorgânicas, como sulfatos e metais - derivados do desgaste do motor ou do aditivo do óleo lubrificante;
- Fração orgânica, pode ser subdividida em: solúvel (FOS) e volátil (FOV), as quais contêm os hidrocarbonetos derivados do combustível e do óleo lubrificante.

A fração orgânica solúvel (FOS) é determinada pela extração dos hidrocarbonetos mais pesados com diclorometano, enquanto que a fração orgânica volátil (FOV), pela quantidade de voláteis emitidos em elevadas temperaturas. Já a separação das espécies inorgânicas do agregado carbônico pode ser efetuada por extração com uma mistura 6:4 de álcool isopropílico e água⁷⁹.

A fração insolúvel do material particulado, tipicamente conhecida como fuligem (*soot*), consiste de um material sólido, contendo aproximadamente 8 partes de carbono para uma de hidrogênio. As partículas recém formadas apresentam maior conteúdo de hidrogênio, com uma razão $C/H < 1$, porém, com a maturação, a fração de hidrogênio diminui⁸³. A densidade da fuligem (*soot*), de acordo com Choi e colaboradores⁸⁴ é de $1,84 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$.

A fração insolúvel do material particulado é formada a partir do combustível não queimado, o qual é nucleado, passando da fase vapor para a fase sólida, em regiões ricas em combustível e em temperaturas elevadas. Os hidrocarbonetos ou outras moléculas disponíveis podem condensar sobre a fuligem, ou serem absorvidos, dependendo das condições circundantes. A fração insolúvel varia dependendo da temperatura de combustão e do modo de operação do motor (velocidade e carga), sendo, tipicamente, maior do que 50%⁸³. A fração orgânica solúvel pode contribuir com cerca de dois terços da emissão total de particulados⁷⁹, dependendo das condições de operação e do conteúdo de enxofre no combustível.

Alguns pesquisadores, em estudos sobre a formação dos agregados do material particulado do diesel, verificaram que a porção insolúvel apresenta arranjos hexagonais lamelares que lembram a estrutura gráfica⁸⁵ ou uma estrutura porosa do tipo carvão ativado⁸⁶. Su e colaboradores⁸⁷ observaram que as partículas primárias emitidas por motores que atendem os limites EURO-IV, foram significativamente menores do que aquelas emitidas por motores mais antigos. Estes autores também encontraram diferenças na microestrutura da partícula. Eles

observaram uma maior fração de partículas primárias com estruturas tipo fulereno, amostradas em ensaios com motor moderno. O diâmetro médio das partículas aglomeradas (modo de acumulação) variou na faixa de 60-100 nm. Constata-se, pois, que o material particulado apresenta uma estrutura bastante complexa, a qual depende de vários fatores, como: o tipo de máquina, carga, modo de operação, qualidade do combustível e do óleo lubrificante. Além disso, devido ao seu pequeno tamanho, variações na morfologia e na composição química, a caracterização do material particulado é altamente dependente das condições de amostragem⁸⁸⁻⁹¹.

▪ Formação do material particulado

O material particulado é formado em altas temperaturas, em regiões da câmara de combustão ricas em combustível, a partir de gotículas individuais, envolvendo uma seqüência de etapas elementares. A evolução dos hidrocarbonetos da fase líquida ou vapor para partículas sólidas (*soot*) e a possibilidade do retorno para os produtos em fase gasosa, envolve seis processos comumente identificados como: pirólise, nucleação, crescimento da superfície, coalescência, aglomeração e oxidação^{73,83}. A seqüência representando os primeiros cinco processos constitui a formação da fuligem (*soot*), esquematicamente representada na Figura 11, enquanto que a oxidação (sexto processo) converte os hidrocarbonetos para CO, CO₂ e H₂O, em qualquer ponto durante o processo global.

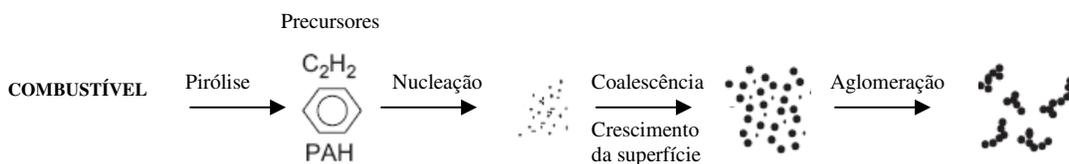


Figura 11. Diagrama esquemático das etapas do processo de formação da fuligem (*soot*). Fonte: Tree e Svensson⁸³.

Os processos acima representados ocorrem em diferentes intervalos de tempo, que variam desde poucos microssegundos, para o processo de nucleação inicial, até alguns milissegundos, para

a formação completa da fuligem, oxidação e resfriamento devido à expansão do cilindro (Figura 12). Maiores detalhes do processo físico e químico envolvido na formação e oxidação das partículas produzidas durante a combustão dos motores Diesel, são encontradas nas revisões de: Tree e Svensson ⁸³, Smith ⁹², Haynes e Wagner ⁹³, Palmer e Cullis ⁹⁴.

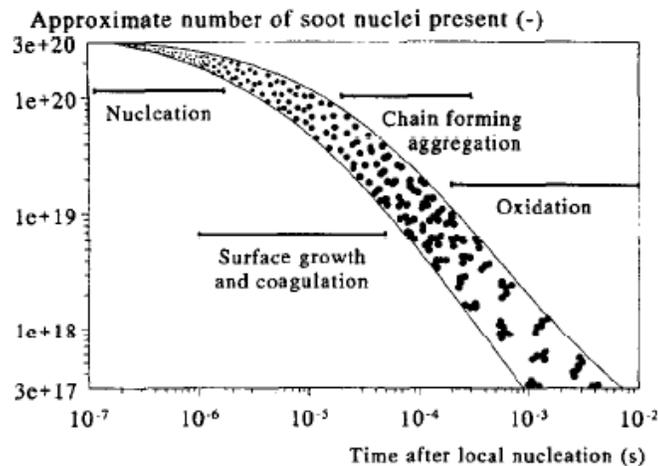


Figura 12. Densidade do número de partículas como uma função do tempo. Fonte: Neeft e colaboradores⁷³.

A *oxidação* é a conversão do carbono ou dos hidrocarbonetos em produtos da combustão. Uma vez que o carbono é oxidado parcialmente à CO, ele não evoluirá em uma partícula de fuligem, mesmo entrando em uma região rica em combustível. A oxidação pode ocorrer a qualquer momento durante o processo de formação da fuligem (*soot*), desde a pirólise até a aglomeração. A espécie mais ativa da oxidação depende do processo e do estado da mistura em um determinado momento. Tree e Svensson ⁸³ afirmam que a oxidação da partícula de fuligem ocorre em temperaturas superiores a 1300 K. Smith ⁹² adiciona que a estrutura grafítica da partícula de fuligem é responsável pela sua elevada resistência à oxidação. Bartok e Sarofim ⁹⁵ afirmam que os radicais OH• provavelmente dominam a oxidação da fuligem, sob condições ricas em combustível e em condições estequiométricas, enquanto que em condições pobres, a fuligem é oxidada por ambos, OH• e O₂.

A *pirólise* é um processo, no qual as moléculas do combustível, em fase gasosa, formam as moléculas precursoras da fuligem, via radicais livres. Existem dois tipos de pirólise: uma que ocorre nas regiões livres de oxigênio e outra em regiões contendo oxigênio. Estudos de difusão da chama em queimadores a pressão atmosférica e em temperaturas relativamente baixas, indicam que a pirólise é mais rápida na presença de pequenas quantidades de oxigênio (O_2 , $O\bullet$ ou $OH\bullet$). Este efeito acelerado diminui com o aumento da temperatura e com a redução da razão ar/combustível. Em ambos os tipos de pirólise, são geralmente aceitos que tanto os hidrocarbonetos alifáticos quanto os aromáticos, contidos no combustível, serão primeiramente rompidos em moléculas olefínicas, para, então, formarem acetileno (principal precursor da fuligem)⁷³. Todos os combustíveis, quando submetidos à pirólise, produzem essencialmente as mesmas espécies: hidrocarbonetos insaturados, poliacetilenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e, em especial, acetileno⁸³.

A *nucleação*, ou início da partícula de fuligem, é um processo, no qual as moléculas precursoras da fuligem crescem em pequenos núcleos. A oxidação das moléculas do combustível, após o processo de pirólise, ocorre em altas temperaturas e em altas concentrações dos compostos reativos (íons e radicais de hidrocarbonetos, $O\bullet$ e $OH\bullet$). Sob essas condições, a taxa de decomposição dos núcleos de fuligem é menor do que a taxa de reação com outros hidrocarbonetos radicalares, insaturados ou carregados, resultando em um aumento líquido dos núcleos de fuligem⁷³.

O *crescimento* é um processo no qual as moléculas precursoras, de tamanho inicial entre 1 a 2 nm, aumentam para diâmetros na faixa de 10 a 30 nm. A reação mais importante é a rápida adição do acetileno ou de moléculas de poliacetileno, por mecanismos similares a nucleação. A razão H/C das partículas de fuligem diminui durante este processo, devido à adição de poliacetileno (o qual tem uma razão H/C muito menor do que os núcleos originais) e às reações de desidrogenação⁷³. A taxa de formação das partículas de fuligem, durante o processo de crescimento da superfície, depende somente do número de núcleos presentes⁹⁶. Este processo ocorre em alguns μs até 0,05 ms após a formação dos núcleos.

A *coalescência e aglomeração* são processos nos quais as partículas, de pequeno diâmetro, colidem, coalescem (formando partículas maiores e aproximadamente esféricas) e se agregam (formando grandes grupos de partículas primárias). Este processo inicia aproximadamente 0,02-0,07 ms após a nucleação⁹⁷. A coalescência e a aglomeração, com

formação de cadeias explicam a formação de estruturas tipo fractais da fuligem. Esse processo ocorre fora da câmara de combustão e os particulados, agora com diâmetros aerodinâmicos da ordem de 20 nm, colidem a uma taxa proporcional ao quadrado do número de esferas, formando estruturas tipo cadeias com dimensões finais de algumas centenas de nanômetros ⁹². O mecanismo cinético e modelos de formação da fuligem foram revisados por Tree e Svensson ⁸³.

2.5.2.2 Amostragem e quantificação do material particulado

O procedimento de amostragem do material particulado requer uma instrumentação complexa. Os gases da exaustão são diluídos com o ar para garantir homogeneidade e evitar a condensação das partículas nas paredes das tubulações. Normalmente, o fluxo total (gases de exaustão e ar de diluição) e a temperatura (aproximadamente 50°C) são mantidos constantes, independente da carga do motor. Os níveis de diluição variam de 5 a 20, dependendo do tipo de motor e das condições de operação (velocidade e carga). A mistura passa através de um filtro de fibra de vidro, no qual as partículas sólidas ou resinosas são depositadas. O depósito é então, pesado, tratado e analisado ⁷⁴. Detalhes referentes ao processo de amostragem do material particulado de motores Diesel são descritos por Maricq ⁸⁰ e Burtscher ⁹⁸.

Apesar dos vários esforços para aperfeiçoar e controlar o processo de amostragem do material particulado, os resultados não são muito precisos, especialmente para os baixos níveis de emissões exigidos para os motores modernos. Os coeficientes de variação são de 5 a 10% ⁹⁹.

2.5.2.3 Efeitos das emissões de material particulado à saúde humana

O perigo do material particulado está associado ao seu pequeno tamanho (diâmetro aerodinâmico na faixa de 0,01-0,25 µm) ^{90,100,101}, grande área superficial e compostos orgânicos adsorvidos ^{90,101-104}. Devido ao seu pequeno tamanho, o material particulado é facilmente inalado pelas vias respiratórias, podendo se acumular nos alvéolos pulmonares, causando fibrose. Os particulados do diesel contêm sulfatos e compostos orgânicos adsorvidos, tais como os HPA, que, devido à sua absorção pelos alvéolos, podem exercer efeitos mutagênicos, estando relacionados ao aumento da incidência de câncer pulmonar ¹⁰⁵⁻¹¹².

2.6 EFEITO DO BIODIESEL SOBRE AS EMISSÕES DE CONTAMINANTES

Biodiesel e misturas biodiesel/diesel podem alterar todas as emissões regulamentadas dos motores Diesel. Os valores quantitativos dos níveis destas emissões dependem da tecnologia empregada no motor, do protocolo de ensaio utilizado (ciclo de operação do motor) e da composição do combustível. Nos itens subsequentes, serão apresentados os efeitos da utilização de biodiesel, bem como, as justificativas para a redução/aumento das emissões de NO_x e material particulado.

2.6.1 Biodiesel *versus* Emissões de NO_x

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura destacam um aumento das emissões de NO_x com a utilização de biodiesel ^{58,59,66,70,113,114}, entretanto, este aumento das emissões depende do tipo de motor utilizado, das condições de operação empregadas e da qualidade dos combustíveis ^{54,55,67,115}.

Monyen e Van Gerpen ⁷⁰ observaram um aumento de 14% nas emissões de NO_x com a utilização de biodiesel de soja (B100), em relação ao óleo diesel, utilizando um motor John Deere 4276T, 4 cilindros, turbo comprimido, com razão de compressão de 16,8:1, operando em condições de carga total (100%).

Murillo e colaboradores ⁵⁸, observaram um aumento das emissões de NO_x com a utilização de biodiesel comercial (B100) e formulações (B10, B30 e B50) em todas as condições de carga avaliadas (25, 50, 75 e 100%) a partir de um motor Diesel marinho. A formulação contendo 50% de biodiesel resultou em um aumento de 8% nas emissões de NO_x, enquanto que B100 aumentou em 16% as respectivas emissões. Um aumento gradual das emissões de NO_x, também foi observado por Rakopoulos e colaboradores ⁶⁶, com misturas de biodiesel de algodão e girassol (B10 e B20), utilizando um motor Diesel Mercedes-Benz, operando com distintas cargas (20, 40 e 60% da carga total) e distintas velocidades (1200 e 1500 rpm).

Alguns autores destacam um aumento das emissões de NO_x somente em determinadas condições de operação do motor (velocidade e carga) ^{54,55,72}. Lin e colaboradores ⁵⁵ observaram maiores emissões de NO_x para o B100, com o motor operando com velocidade superior a 1200 rpm. Dentre as velocidades de operação avaliadas (1000, 1200, 1400, 1600, 1800 e 2000 rpm)

ambas as velocidades de 1800 e 2000 rpm, produziram maiores concentrações de NO_x para todos os combustíveis (diesel, B100, B80, B50 e B20), enquanto que nas velocidades de 1000 e 1200 rpm, observaram-se menores concentrações de NO_x.

Ozsezen e colaboradores⁵⁴ avaliaram as emissões de NO_x utilizando um motor Diesel com injeção indireta, operando nas velocidades de 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 rpm. As emissões de NO_x do B20, B50 e B100 (produzido a partir de óleo de palma reciclado) foram comparadas com o óleo diesel. De acordo com os resultados, na velocidade de 1000 rpm, B100 e B50 exibiram emissões mínimas de NO_x (64 e 62 ppm, respectivamente), inferiores às do óleo diesel e formulações B20 e B5. Em 1500, 2000 e 2500 rpm, B100 e B50 exibiram as maiores emissões de NO_x. Entretanto, em 3000 rpm as maiores emissões de NO_x foram observadas para o óleo diesel e a menor, para o B100.

As emissões de NO_x, podem variar com o tipo de motor empregado. Wang e colaboradores¹¹⁵ avaliaram as emissões de NO_x utilizando dois tipos de motores (Cummins 855 e DDC série 60, ambos empregados em caminhões de carga pesada) e dois ciclos de operação (WVU e WVU-5mi). Neste estudo foram comparadas as emissões do óleo diesel com B35 (a partir de ésteres metílicos de óleo de soja). Os resultados mostraram que os níveis de emissões de NO_x com o motor Cummins operando com B35 foram ligeiramente superiores às do óleo diesel, em ambos os ciclos de operação. No entanto, os resultados obtidos com o motor DDC série 60, indicaram um comportamento contrário, mostrando que as emissões de NO_x são influenciadas pelo tipo de motor empregado.

Alguns autores não encontraram mudanças significativas nas emissões de NO_x com a utilização de biodiesel^{60,116,117}. Durbin e colaboradores¹¹⁶ avaliaram as emissões de NO_x de dez motores utilizados em uma ampla faixa de aplicação, incluindo motores de caminhão (carga média e pesada), de ônibus, estacionários, entre outros. Os ensaios foram realizados com cinco combustíveis, incluindo: óleo diesel certificado (ULSD), combustível para uso militar (JP8), biodiesel de soja e dois biodieseis de graxa amarela (YGA e YGB). Os motores foram avaliados com diferentes ciclos de testes. Os resultados referentes às emissões de NO_x não mostraram mudanças consistentes com a utilização de biodiesel (em relação ao óleo diesel), assim como, não houve variações significativas entre os diferentes tipos de motores.

Em resumo, não há um consenso quanto ao percentual de aumento/redução das emissões de NO_x com a utilização de biodiesel. A partir dos estudos mencionados acima, pode-se observar

que a grande maioria dos pesquisadores relatam um aumento das emissões de NO_x , entretanto, este aumento está relacionado com a tecnologia do motor empregado e com as condições de operação avaliadas.

2.6.1.1 Razões para o aumento das emissões de NO_x com a utilização de biodiesel

Vários argumentos tem sido utilizados na literatura para explicar o aumento das emissões de NO_x com a utilização de biodiesel¹¹⁸⁻¹²⁹. As razões mais comuns estão relacionadas com o avanço do processo de combustão (decorrente do avanço no sincronismo de injeção), radiação do material particulado, temperatura da chama e número de cetano do biodiesel.

- *Avanço do processo de combustão*

Muitos pesquisadores sugerem o avanço do processo de combustão como uma das principais causas para o aumento das emissões de NO_x com a utilização de biodiesel^{64,70,118-125}. O avanço do processo de combustão é consequência do avanço da injeção, sendo esta relacionada com as propriedades físicas do biodiesel (viscosidade, densidade, compressibilidade e velocidade de propagação do som)^{64,118-119}.

O avanço da injeção corresponde ao momento em que o combustível é injetado na câmara de combustão. Para motores ciclo Diesel, a injeção de combustível depende da carga e da rotação do motor. Para uma condição de carga e rotação constante, quanto maior o avanço da injeção, maior será o ângulo em que o processo de injeção inicia antes do ponto morto superior, conseqüentemente, maior será a pressão máxima e a temperatura máxima na câmara de combustão, resultando em um aumento das emissões de NO_x . Este fenômeno é causado pela menor compressibilidade do biodiesel (maior *bulk modulus* de compressibilidade), a qual aumenta a velocidade de propagação da onda de pressão (som), causando uma transferência mais rápida da onda de pressão da bomba injetora para o bico injetor, antecipando a abertura do bico^{64,120-123}. A Figura 13 mostra a variação do módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) para o biodiesel em relação ao óleo diesel.

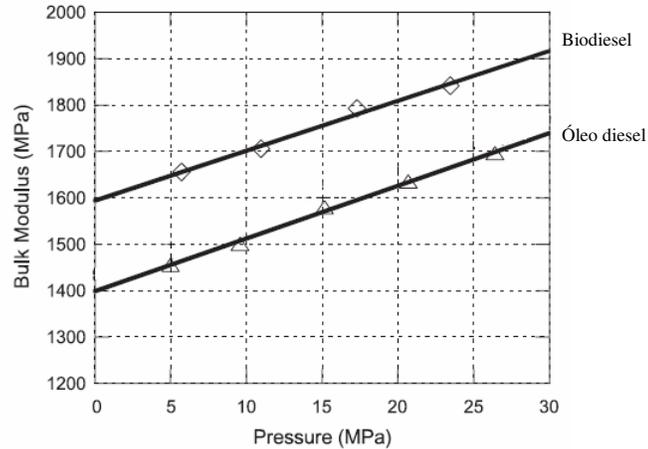


Figura 13. “Bulk modulus” de compressibilidade para o B100 e óleo diesel. Fonte: Szybist e colaboradores⁶⁴.

A compressibilidade de um combustível está relacionada com a sua densidade e polaridade. O biodiesel apresenta menor compressibilidade (maior *bulk modulus*) que o óleo diesel, devido a sua maior densidade (em função da maior força de atração entre as moléculas) e de sua polaridade (resultante da presença de oxigênio na molécula)^{123,124}.

O tipo mais comum de sistema de injeção para motores Diesel, utiliza uma bomba mecânica de pistão. Neste tipo de configuração, a pressão é aplicada diretamente no combustível aumentando-a até um determinado valor no qual o injetor abre liberando combustível para o interior da câmara de combustão. Todo este processo deve estar sincronizado com o deslocamento do pistão dentro do cilindro para que o combustível seja injetado no momento adequado, otimizando a temperatura máxima de combustão e maximizando a produção de trabalho. Se o combustível é pouco compressível (como é o caso do biodiesel), a pressão aumentará rapidamente fazendo com que o combustível seja injetado com um determinado avanço na câmara de combustão, enquanto que, se o combustível for mais compressível (como é o caso do óleo diesel), maior será o tempo requerido para atingir a pressão de abertura do injetor e o combustível será injetado com um avanço menor, se comparado com o combustível pouco compressível. A diferença de compressibilidade entre o biodiesel e o óleo diesel mineral conduz a uma diferença no sincronismo no qual o combustível é injetado dentro da câmara de combustão. Conseqüentemente, esta característica do combustível altera o início do processo de combustão e o pico de pressão e temperatura no interior da câmara de combustão¹²³.

O avanço da injeção também está relacionado com a viscosidade do combustível ^{119,123-125}. O sistema de injeção requer combustíveis com características adequadas de viscosidade e lubricidade para que o êmbolo da bomba injetora opere adequadamente. O vazamento de combustível na bomba injetora é devido à folga do pistão. Combustíveis com alta viscosidade irão apresentar menores vazamentos. Consequentemente, quanto maior a viscosidade, menor será o vazamento e maior será o aumento da pressão no bico injetor, resultando em um maior avanço da injeção, se comparado com combustíveis pouco viscosos.

Uma das formas de reduzir os níveis de emissões de NO_x com a utilização de biodiesel, seria corrigir (reduzir) o avanço de injeção do biodiesel. Monyem e colaboradores ⁷⁰, obtiveram uma redução de aproximadamente 33% nas emissões de NO_x utilizando B100, com um atraso de 3 graus no sincronismo de injeção.

Um atraso no sincronismo de injeção, reduz as emissões de NO_x para níveis iguais ou até mesmo inferiores aos observados para o óleo diesel ⁶⁴. Entretanto, este procedimento afeta os níveis de material particulado. Alterações no sincronismo de injeção constituem mudanças no sistema de controle das emissões do motor, necessitando a re-certificação de acordo com os padrões de emissões vigentes.

Nos motores modernos, equipados com sistemas de injeção de alta pressão, com sincronismo controlado eletronicamente (tipo *Common Rail*), a abertura do bico injetor é feita através de uma solenóide e o avanço da injeção não depende da viscosidade e do fator de compressibilidade do combustível.

Em resumo, o avanço da injeção antecipa o processo de combustão no cilindro. Com isso, ocorre um aumento da temperatura e do tempo de residência da mistura ar/combustível na câmara de combustão, permitindo que as reações de formação de NO_x prossigam. A utilização de biodiesel proporciona este efeito, devido às suas propriedades físico-químicas. A diferença no avanço da injeção do biodiesel em relação ao óleo diesel, explica em parte, o aumento das emissões de NO_x quando o motor opera com biodiesel.

- *Radiação do material particulado e temperatura da chama*

Um fator que determina a temperatura da chama é a dissipação da energia através da radiação e por processos convectivos. Os processos convectivos dependem da turbulência no

interior da câmara de combustão, determinado pelas características geométricas da câmara e pela rotação do motor. Os processos de transferência de calor por radiação, dependem da diferença de temperatura entre a chama e o seu entorno, além da área de transmissão que é determinada pelo tamanho da gotícula de combustível.

Estudos recentes mostram que a transferência de energia na forma de radiação do material particulado pode influenciar significativamente na formação de NO_x no sistema de combustão^{126,127}. Tem sido reportado que o efeito do resfriamento do material particulado através da radiação pode reduzir as emissões de NO_x em aproximadamente 25% (sem biodiesel)¹²⁷. A radiação do material particulado produzida na zona da chama é a principal fonte de transferência de energia (da partícula para o entorno) podendo baixar a temperatura da chama em 25 a 125K, dependendo da quantidade de material particulado produzido nas condições de operação do motor. Tais reduções na temperatura da chama diminuem a produção de NO_x em 12 a 50%¹²². No entanto, em determinadas concentrações de biodiesel observa-se uma redução na formação de material particulado, o que resulta em uma menor transferência de energia por radiação, aumentando a temperatura da chama, com conseqüente aumento das emissões de NO_x .

Motores modernos, equipados com sistemas eletrônicos de injeção com alta pressão (*Common Rail*) possibilitam obter um alto grau de atomização do combustível na câmara de combustão aumentando a área de transferência de calor da gotícula para o seu entorno, diminuindo a temperatura da chama e, por conseqüência, reduzindo as emissões de NO_x e a quantidade de material particulado emitido⁶⁸.

Dois outros argumentos freqüentemente utilizados para justificar a maior emissão de NO_x com a utilização de biodiesel, embora em menor extensão do que os explicados acima, são: o aumento do número de cetano do biodiesel (que conduz a um avanço da combustão devido ao menor período de atraso da ignição)^{61,122,128,129} e a maior disponibilidade de oxigênio radicalar na frente de chama com a utilização de biodiesel (que pode promover as reações de formação de NO_x).

2.6.2 Biodiesel versus Emissões de Material Particulado

Muitos autores destacam uma redução das emissões de material particulado com a utilização de biodiesel. Entretanto, os níveis de redução dependem do tipo de motor e das

condições empregadas. Lapuerta e colaboradores ¹³⁰ obtiveram reduções dos níveis de material particulado, em várias condições de operação do motor, utilizando concentrações crescentes de biodiesel de girassol e cynara. Shi e colaboradores ¹³¹ observaram uma redução (B20 em relação ao óleo diesel) de 34% nas emissões de material particulado, com o motor operando a 3600 rpm (T=184 Nm) e 17%, com o motor operando a 1900 rpm (T=252 Nm). As razões mais comuns para explicar a redução das emissões de material particulado com a utilização de biodiesel ou misturas biodiesel/diesel estão relacionadas com o conteúdo de oxigênio na molécula do biodiesel ^{68,138-140}, ausência de compostos aromáticos ^{68,141}, avanço da combustão ⁶⁸, diferenças na estrutura do material particulado ¹⁴²⁻¹⁴⁴ e conteúdo de enxofre.

Alguns autores não observaram reduções significativas nas emissões de material particulado com o uso de biodiesel, em relação ao óleo mineral ¹³², ou até mesmo observaram um ligeiro aumento dessas emissões ^{132,133}. Esses casos foram justificados devido à redução da fração insolúvel do material particulado (composta principalmente de fuligem) ser compensada pelo aumento da fração orgânica solúvel, causado pela baixa volatilidade dos hidrocarbonetos não queimados, favorecendo sua condensação e adsorção sobre a superfície das partículas ¹³⁴⁻¹³⁶. Yamane e colaboradores ¹³⁷ constataram, por meio da visualização ótica do jato de combustível dentro da câmara de combustão, que a vaporização e a mistura com o ar foram mais lentas com o uso de biodiesel. A elevada viscosidade e baixa volatilidade do biodiesel dificultam o processo de atomização e vaporização, resultando em um aumento típico na fração orgânica solúvel do material particulado.

2.7 LEGISLAÇÕES PARA O CONTROLE DAS EMISSÕES EM MOTORES CICLO DIESEL

Com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica causada por veículos automotores, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos automotores (PROCONVE), fixando prazos, limites máximos de emissões e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados. A Figura 14 compara o cronograma de aplicação das diferentes etapas de redução das emissões gasosas na Europa (representadas pelas fases EURO) e no Brasil (representadas pelas fases CONAMA).

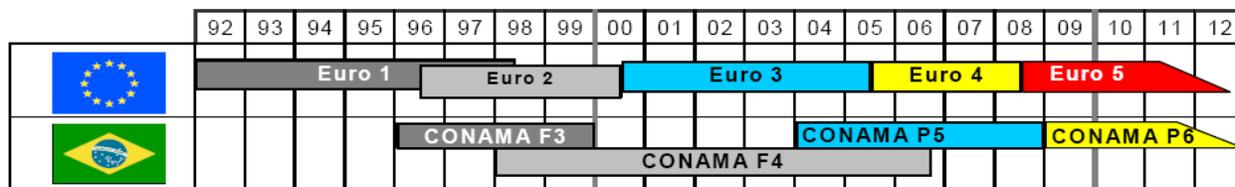


Figura 14. Cronograma de aplicação das diferentes fases de redução das emissões gasosas na Europa e no Brasil. Para efeito de correlação: CONAMA P5 equivale aos limites de emissões Euro 3 e CONAMA P6 equivale aos limites de emissões Euro 4.

Todos os novos modelos de veículos e motores nacionais e importados são submetidos obrigatoriamente à homologação quanto à emissão de poluentes, sendo quantificados e comparados aos limites máximos em vigor. Os limites de emissões gasosas que vigorarão a partir de 2009 para motores Diesel de veículos comerciais pesados, comparados com os valores atuais, são demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores máximos para as emissões nas Fases CONAMA P5 e P6 ¹⁴⁵

Poluente	CONAMA P5 (Euro 3)	CONAMA P5 (Euro 4)	Redução percentual
Monóxido de carbono (CO)	2,10	1,50	29
Hidrocarbonetos (HC)	0,60	0,46	23
Óxidos de nitrogênio (NOx)	5,00	3,50	30
Material particulado (MP)	0,10	0,02	80

Pode-se observar uma forte tendência para a redução das emissões, especialmente de material particulado. Da fase CONAMA P5 para fase CONAMA P6 há uma redução de 80% na regulamentação do máximo valor tolerado para este poluente. Estas limitações progressivas das emissões de poluentes motivam o aperfeiçoamento de técnicas construtivas de motores, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias, no que se refere aos sistemas de injeção, combustíveis e pós-tratamento dos gases de exaustão.

Para o atendimento da fase CONAMA P5, os níveis das emissões para os veículos Diesel estão sendo atingidos com o aperfeiçoamento do motor através da utilização de sistemas de

injeção gerenciados eletronicamente. Estes sistemas foram desenvolvidos recentemente e já são utilizados no Brasil e países desenvolvidos. No entanto, para o atendimento das próximas regulamentações (CONAMA P6) somente o aperfeiçoamento do processo de combustão não bastará. Desta forma, tornam-se necessárias mudanças na qualidade dos combustíveis, principalmente a redução do teor de enxofre e a utilização de sistemas de tratamento pós-combustão.

2.7.1 Tecnologias para a redução das emissões regulamentadas dos motores Diesel

Os problemas ambientais associados à emissão de poluentes pelos motores Diesel conduzem às severas restrições no controle das emissões e à busca por novas tecnologias para o atendimento dos limites regulamentados pelas legislações atuais e futuras. A redução das emissões de poluentes pelos motores Diesel pode ser obtida através da otimização tecnológica dos motores (a partir de sistemas de injeção com alta pressão e a recirculação dos gases de exaustão) e com o uso de tecnologias de tratamento pós-combustão. Porém, a redução simultânea de ambos NO_x e material particulado por tecnologias referentes somente a otimização do processo de combustão, é limitada, sendo, portanto, necessária a utilização conjunta com os sistemas catalíticos pós-combustão. Nos parágrafos seguintes são descritas as tecnologias atuais e em desenvolvimento para a redução dos referidos poluentes.

2.7.1.1 Otimização tecnológica do motor

A formação de NO_x e material particulado está intimamente relacionada com a temperatura da chama e com a concentração de oxigênio na mistura ar/combustível. Desta forma, as principais estratégias para a redução destes contaminantes, a partir de modificações referentes ao motor, são: a otimização do sistema de injeção e a recirculação dos gases de exaustão.

▪ *Otimização do sistema de injeção de combustível*

A injeção eletrônica dos motores Diesel, assim pode ser definido o sistema *Common Rail*, foi desenvolvido para atender à atual demanda do mercado em relação à redução do consumo de

combustível, redução das emissões de poluentes e maior rendimento do motor. O sistema *Common Rail* é um sistema gerenciado eletronicamente, que permite a injeção direta de combustível na quantidade e tempo exato, eliminando o uso da bomba injetora convencional ¹⁴⁶. Conta com uma unidade de controle eletrônico que administra as informações captadas pelos sensores do motor, gerencia os sinais dos atuadores e monitora o funcionamento de todo o conjunto. A partir desses dados, a unidade de controle determina a quantidade e momento da injeção, sendo que cada unidade injetora alimenta um cilindro, conforme ilustrado na Figura 15.

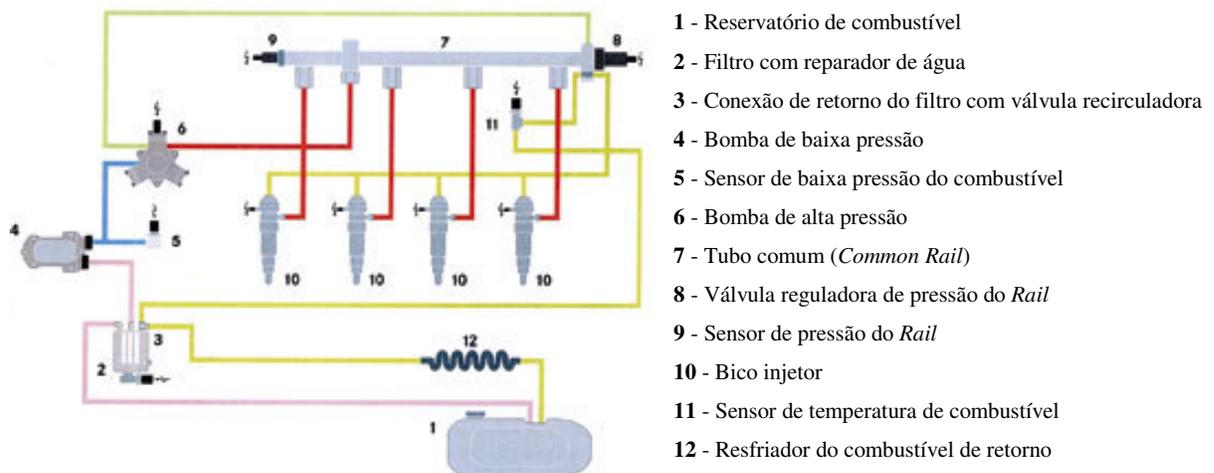


Figura 15. Sistema *Common Rail*. Fonte: referência [147]

No sistema *Common Rail*, a bomba de alta pressão transfere o combustível para um coletor, “*Rail*”, de onde saem derivações para os injetores, que são acionados eletricamente, a partir de informações armazenadas na central eletrônica, diferente dos sistemas convencionais que são acionados mecanicamente. Com este sistema se consegue abertura e fechamento mais rápido dos bicos, injeção no instante mais adequado e na quantidade correta. Consegue-se pressão de injeção constante, independente da rotação do motor, podendo ser otimizado independentemente, inclusive com múltiplas injeções. O sistema é aplicável a motores pequenos, médios e grandes. Com o uso deste sistema, pode ser feita uma pré-injeção de combustível (cerca de 10 a 20% da injeção total por ciclo, em um tempo de até 40° APMS). Esta pré-injeção auxilia na queima, pois aquece mais a câmara de combustão antes da injeção principal, diminuindo o retardo de ignição.

A menor quantidade de produto vaporizado no início da combustão, evita o grande pico de pressão, diminuindo o ruído e as emissões de NO_x ¹⁴⁷.

- *Recirculação dos gases de exaustão do motor*

A tecnologia EGR (*Exhaust Gas Recirculation*) permite a redução das emissões de NO_x (25-40%) devido a redução da temperatura de combustão, bem como a redução do teor de oxigênio na mistura, proporcionada pela recirculação dos gases resfriados e reintroduzidos na câmara de combustão ^{114,148}. Sua aplicação exige cuidados especiais do projeto do motor para evitar o aumento de consumo decorrente da tendência de redução da eficiência do motor pela redução da temperatura de combustão. Por isso, o uso de EGR é minimizado em regimes de potência e torque elevados. Com os controles eletrônicos mapeados, o uso de EGR tornou-se mais viável, atuando ponto a ponto no mapa do motor sem comprometer o seu desempenho médio, assegurando a confiabilidade do sistema e a minimização de problemas de manutenção. No entanto, teores de enxofre acima de 50 ppm potencializam o desgaste do motor em função da recirculação do ácido sulfúrico formado durante o processo de combustão ¹⁴⁹⁻¹⁵⁰.

A influência do sistema EGR na redução de NO_x depende da taxa de recirculação dos gases. Quanto maior esta taxa, menor será a emissão de NO_x , contudo, com altas taxas de recirculação ocorrerá também o aumento das emissões de material particulado ¹⁴⁰. Para maiores reduções de NO_x é necessária a utilização de catalisadores, entretanto, o excesso de oxigênio sempre presente nos motores Diesel, dificulta a redução de NO_x pelos catalisadores, exigindo que estes tenham seletividade para privilegiar reações com compostos redutores os quais podem ser hidrocarbonetos ou outros reagentes injetados nos gases de exaustão.

2.7.1.2 Tecnologias de tratamento pós-combustão

- *Para redução dos Óxidos de Nitrogênio*

A tecnologia SCR (*Selective Catalytic Reduction*) permite reduzir as emissões de NO_x devido a redução catalítica através da injeção de uma solução de uréia ou amônia, a qual combina-se com NO_x formando N_2 e O_2 . Este sistema tem como desvantagem o alto consumo de

uréia, estimado em cerca de um litro para cada vinte litros de combustível. Em regimes transitórios do motor, a dosagem do reagente deve acompanhar rigorosamente a formação de NO_x e evitar defasagens temporais para que não haja emissão de amônia alternadamente com NO_x , o que exige um controle sofisticado e um catalisador adicional para eliminar eventuais excessos de amônia^{151,152}. A SCR de NO_x com uréia ou amônia tem sido bastante utilizada em aplicações estacionárias¹⁵¹⁻¹⁵². Se utilizado isoladamente, este sistema pode resistir a teores de enxofre de 500 ppm, porém os sistemas complementares não os suportam. Um grande número de agentes redutores tem sido avaliados para a SCR dos NO_x , destacando-se vários hidrocarbonetos, etanol, CO e H_2 ¹⁵³⁻¹⁶⁵.

Existe ainda um sistema mais sofisticado para o controle de NO_x com alta eficiência baseado em um catalisador de adsorção de NO_x durante a operação com excesso de ar e, a cada 10 ou 20 ciclos de combustão, o sistema de alimentação faz uma injeção maior de combustível que atuará como reagente redutor sobre o catalisador para reagir e eliminar o NO_x adsorvido. Esta tecnologia está entre as melhores em desenvolvimento para os padrões de 2010 nos Estados Unidos, porém está limitada ao teor de enxofre² no combustível, devendo este ser reduzido à níveis inferiores a 10 ppm para permitir o funcionamento do sistema¹⁶⁶⁻¹⁷⁸.

▪ *Para redução do Material Particulado*

A tecnologia DPF (*Diesel Particulate Filter*) permite a redução das emissões de material particulado por filtragem dos gases de exaustão do motor. Os filtros são dispositivos cerâmicos ou metálicos que removem o material particulado por filtragem, retendo-o e queimando-o pelo próprio gás de exaustão para regeneração do sistema, conforme ilustrado na Figura 16. Nos veículos urbanos, onde a temperatura é mais baixa, a regeneração pode depender de um estímulo adicional, geralmente obtido a partir de um catalisador de oxidação que transforma NO em NO_2 para oxidar a fuligem, em um processo de regeneração contínua¹⁷⁹.

² O enxofre reage formando sulfatos, os quais são decompostos em altíssimas temperaturas (maiores que as observadas durante a combustão). Os sulfatos ficam adsorvidos na superfície do catalisador, diminuindo os sítios ativos, por isso são considerados “veneno de catálise”. O nitrogênio reage formando nitratos, que se decompõem (em temperaturas inferiores à dos sulfatos) formando os óxidos de nitrogênio.

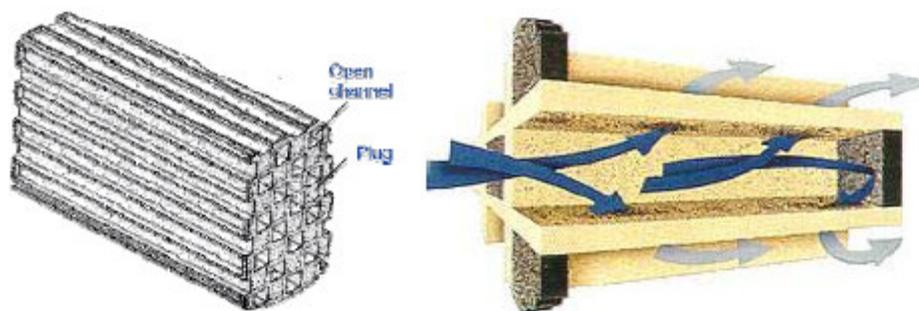


Figura 16. Conversor catalítico para material particulado. Vista lateral mostrando a direção do fluxo dos compostos da exaustão. Fonte: Hinot e colaboradores ¹⁷⁹

Os catalisadores de oxidação utilizados na exaustão dos motores Diesel foram introduzidos no mercado automotivo europeu em 1989 ¹⁸⁰ e nos Estados Unidos em 1994 ¹⁸¹. Estes catalisadores assemelham-se na forma e na função aos respectivos catalisadores utilizados em veículos à gasolina, os chamados conversores catalíticos, também conhecidos como catalisadores de 3-vias (*three-way catalysts*). Isso porque, utilizam um filtro de fluxo contínuo (como suporte para os catalisadores de oxidação), os quais são capazes de oxidar CO e HC dos gases exaustão e reduzir as emissões de material particulado, pela oxidação da fração orgânica solúvel dos compostos adsorvidos no mesmo ¹⁷⁹⁻¹⁸². Estudos mostram que, dependendo do tipo de motor e da composição da exaustão, esses catalisadores podem oxidar de 30 a 80% dos HC gasosos e 40 a 90% de CO, além de reduzir 30 a 50% do material particulado total, pois removem cerca de 50 a 80% da fração orgânica solúvel ¹⁴. Os catalisadores de oxidação também são capazes de oxidar SO₂, presente na exaustão, à SO₃, gerando sulfatos, que podem ser armazenados na alumina, sendo também possível sua liberação para a atmosfera ¹⁸³⁻¹⁸⁵. Temperaturas reacionais elevadas favorecem a oxidação dos HC e do SO₂, com efeito mais significativo neste último.

Os catalisadores à base de Platina (Pt) são os mais utilizados para a oxidação do material particulado ¹⁸⁶. Além da Pt, outros metais (Pd, V, Mo, Cu, Co, Fe, Ce, Ag) e óxidos metálicos (Pt/V₂O₅, Pt/MoO₃, MoO₃, entre outros) ¹⁸⁶⁻¹⁹¹ têm sido estudados. Os catalisadores de metais de transição e metais nobres são capazes de oxidar o carbono na presença de oxigênio ou NO₂, com adicional benefício de uma redução da temperatura de oxidação, a qual é atribuída à eficiência do contato entre o material particulado e a superfície do catalisador ^{186,187,192}.

A questão relativa ao uso dos catalisadores está associada ao nível de enxofre presente no combustível ¹⁸⁷⁻¹⁸⁸, onde o limite máximo recomendável está em torno de 0,03% ¹⁹³⁻¹⁹⁵. Em alguns países, o alto teor de enxofre é um fator limitante para a utilização desses catalisadores. No Brasil, por exemplo, esse teor encontra-se em torno de 0,2%. Conseqüentemente, o emprego desse tipo de tecnologia é inviável a curto prazo, tendo em vista o alto volume de recursos necessários à redução deste composto no diesel. Por outro lado, a utilização de biocombustíveis, como o biodiesel, com quantidades desprezíveis de enxofre, apresenta-se como uma alternativa viável para a utilização em conjunto com os catalisadores de oxidação.

Diante do exposto acima, verifica-se claramente que a melhor estratégia para a redução das emissões de NO_x e material particulado nos motores Diesel, não está associada apenas às modificações nos motores, mas sim a um conjunto de medidas que incluem a qualidade do combustível e o uso de sistemas de tratamento pós-combustão.

3. OBJETIVO

- **O presente trabalho objetiva avaliar o desempenho de combustíveis em motores ciclo Diesel, emissões de contaminantes e tratamento catalítico pós-combustão, em condições reais de operação.**

Estratégias:

- Para a determinação do trabalho gerado durante o processo de combustão e geração de contaminantes atmosféricos, utilizou-se um motor Diesel, monocilindro de pequeno porte, acoplado a um gerador elétrico .
- Para avaliação e quantificação dos contaminantes atmosféricos gerados no processo de combustão foi desenvolvido um procedimento de amostragem específico para a obtenção das frações sólida, líquida e gasosa que compõem a exaustão do motor.
- A avaliação dos contaminantes gerados no processo de combustão foi efetuada através de técnicas cromatográficas e ensaios de dessorção térmica. A quantificação do material particulado foi realizada por gravimetria, em função do volume de gás amostrado.
- Para o tratamento catalítico pós-combustão utilizou-se um microreator em bancada, variando-se a temperatura e a composição da mistura reativa.
- A atividade catalítica de oxidação do material particulado foi avaliada com o catalisador diretamente na descarga do motor, com controle de fluxo e temperatura do leito catalítico.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Combustíveis

Os combustíveis utilizados neste trabalho incluíram um óleo diesel fornecido pela Petrobras (denominado S-500) e biodiesel de soja (obtido por rota etílica) fornecido pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR). A qualidade dos combustíveis foi determinada pelos respectivos fornecedores sendo reportada através de certificados de ensaios, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Caracterização do óleo diesel segundo certificado de ensaio fornecido pela Petrobras

<i>Ensaio</i>	<i>Resultado</i>	<i>Norma ASTM</i>
Enxofre Total (% massa)	0,0420	D 4294
Massa Específica a 20°C (kg/m ³)	850,1	D 4052
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s=cSt)	2,56	D 445
Ponto de Entupimento (°C)	-2	D 6371
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1A	D 130
RCR nos 10% finais da destilação (% massa)	0,14	D 524
Número de cetano	42,2	D 613
Ponto de Fulgor (°C)	45,0	D 93
Destilação (°C)	Ponto de ebulição	136,2
	50% vol, recuperado	257,0
	85% vol, recuperado	351,8
Entalpia de Combustão (MJ/kg)*	46,4	D 240

* Determinado experimentalmente neste trabalho.

Tabela 5 – Caracterização do biodiesel de soja (ésteres etílicos de óleo de soja) segundo certificado de ensaio fornecido pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR)

<i>Ensaio</i>	<i>Resultado</i>	<i>Norma</i>
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	-
Contaminação total (mg/kg)	18	EN 12662
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1b	ASTM D 130
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	0,5	EN 14112
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,634	ASTM D 664
Índice de iodo (gI ₂ /100g)	120	EN 14111
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	878,5	ASTM D 1298
Número de cetano	51	ASTM D 613
Resíduo de carbono (% massa)	0,08	ASTM D 4530
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-8	ASTM D 6371
Ponto de fulgor (°C)	135,5	ASTM D 93
Destilação, 90% vol. recuperado (°C)	322	ASTM D 1160
Teor de água e sedimentos (% vol.)	< 0,05	ASTM D 2709
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s=cSt)	4,712	ASTM D 445
Teor de cálcio + magnésio (mg/kg)	Não detectado (< 1,0)	EN 14538
Teor de sódio + potássio (mg/kg)	Não detectado (< 2,0)	EN 14108
Teor de fósforo (mg/kg)	Não detectado (< 2,0)	ASTM D 495
Entalpia de Combustão (MJ/kg)*	40,9	ASTM D 240

* Determinado experimentalmente neste trabalho.

As formulações de biodiesel/diesel foram realizadas com os respectivos combustíveis nas proporções mássicas de 10, 20, 30 e 50% (m/m). A seguinte nomenclatura foi utilizada para a designação das formulações:

- B10: 10% em massa de biodiesel de soja e 90% em massa de óleo diesel;
- B20: 20% em massa de biodiesel de soja e 80% em massa de óleo diesel;
- B30: 30% em massa de biodiesel de soja e 70% em massa de óleo diesel;
- B50: 50% em massa de biodiesel de soja e 50% em massa de óleo diesel;
- B100: 100% em massa de biodiesel de soja .

4.1.2 Reagentes, padrões, gases e materiais de amostragem

Como reagentes foram utilizados: diclorometano P.A. (*F.Maia*[®] e *Merck*[®]), n-pentano (*J.T.Baker*[®]), hexano P.A (*Merck*[®]), n-heptano (*Merck*[®]), n-nonano 99% (*Acros Organics*[®]), n-decano P.S (*Vetec*[®]), metanol (*Merck*[®]), hidróxido tetramina platina (II), Pt(NH₃)₄(OH)₂ (*Johnson Mathey*[®], solução contendo 9,11% em massa de platina) e óxido de molibdênio (*Merck*[®]).

Os padrões utilizados incluíram: solução padrão de hidrocarbonetos parafínicos (*Hewlett Packard*[®]) contendo 0,033% (m/m) de n-tetradecano (C₁₄H₃₀), n-pentadecano (C₁₅H₃₂) e n-hexadecano (C₁₆H₃₄) em hexano; solução padrão de hidrocarbonetos na faixa do diesel C₉-C₂₈ (*Supelco*[®]); padrão qualitativo C₁₂-C₆₀ (*Supelco*[®]) e padrão quantitativo C₁₀-C₄₄ (*Supelco*[®]).

Os gases utilizados incluíram: Oxigênio (pureza > 99,99%) (*Air Liquid*[®]); Ar sintético (4.0) (*White Martins*[®]); Nitrogênio (5.0 ECD) (*White Martins*[®]); Argônio (5.0 Analítico) (*White Martins*[®]); Hidrogênio (5.0 Analítico) (*White Martins*[®]); Hidrogênio (4.5) (*White Martins*[®]); Hélio (5.0 Analítico) (*White Martins*[®]); Metano (2.0) (*White Martins*[®]); Mistura Padrão de Calibração Oxigênio/Argônio (5% de O₂) (*Air Líquid*[®]); Mistura Padrão de Calibração Hidrogênio/Argônio (5% de H₂) (*White Martins*[®]); Mistura Padrão de Calibração contendo 5007,4 ppm de NO em Hélio (*White Martins*[®]).

Os materiais utilizados para a micro-extração em fase sólida (SPME) manual, incluíram: um “holder” (*Supelco*[®]), uma fibra de 100 µm de polidimetilsiloxano (PDMS) (*Supelco*[®]) e frascos de vidro de 15 mL com septos e tampas (*Supelco*[®]). Para amostragem do material particulado gerado na combustão em motor ciclo Diesel foram utilizados microfiltros de fibra de vidro com 47 mm de diâmetro (*Macherey-Nagel*[®]).

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

A instrumentação para a execução deste trabalho, incluiu a utilização de:

- Controladores universais de processos, *Novus*[®];
- Controladores eletrônicos de vazão de gás, *Bronkhorst high tech*[®];
- Medidor de fluxo mássico de gás, 20 L/min, *Sensirion*[®];

- Célula de carga, 10 kg, *Alfa Instrumentos*[®];
- Sensores de temperatura: Termopares tipo “K” e Pt100;
- Termômetro digital, *Multi thermometer*[®];
- Registrador de temperatura, LogBox, *Novus*[®];
- Sistemas de Aquisição de Dados, CIO-DAS 08 A/D Computer Board;
- Cromatógrafos com detectores de:
 - ionização em chama (GC-FID), *Varian*[®], modelo 3900, com Hélio (5.0) ou Nitrogênio (5.0) como gás de arraste;
 - condutividade térmica (GC-TCD), *Shimadzu*[®], modelo 17A, com Hélio (5.0), Argônio (5.0) ou Hidrogênio (5.0) como gás de arraste;
 - massas (GC-MS), *Varian*[®], modelo Saturn 2100, com Hélio (5.0) como gás de arraste;
- Balança Analítica, com precisão de 0,0001 g – *Ohaus*[®], modelo AS 2005;
- Balança eletrônica, com capacidade de 30.000 g – *Urano*[®], modelo UDC 30000/5;
- Banho termostaticado com controle e indicação de temperatura;
- Banho com ultra-som, termostaticado, *Unique*[®];
- Mufla, com controle e indicação de temperatura, *Sanchis*[®];
- Fornos elétricos, com controle e indicação de temperatura;
- Reatores de quartzo;
- Ozonizador, *ZonAr*[®];
- Célula fotomultiplicadora, *Hamamatsu*[®];
- Bomba infusora, *Samtronic*[®];
- Seringa para injeção de líquido em bomba infusora (5 mL), *BD Plastipak*[®];
- Conjunto de peneiras (0,123mm-2,38 mm), *Granutest*[®];
- Compressor, *Shultz*[®], modelo Weg;
- Cilindros de inox (1,0 L, 3,5 L, 30L e 50L);
- Bombas de vácuo, *Edwards*[®], modelo E2M8;
- Registrador eletrônico de pressão, *Novus*[®], modelo *Field Logger*;
- Válvulas de três vias, agulha e bloqueio;
- Seringas para injeção cromatográfica de amostras líquidas e gasosas, *SGE*[®];
- Colunas Cromatográficas:

- coluna capilar HP-5 (5% fenilmetilsiloxano) (30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m) (Agilent[®]);
- coluna capilar CP SIL 8 CB LOW BLEED (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) (Varian[®]);
- coluna capilar DB PETRO (100% dimetilpolisiloxano) (3 m x 0,25 mm x 0,5 μ m) (Agilent[®]);
- coluna empacotada *Porapack Q* com 8,5 m x 1,6 mm (Supelco[®]);
- coluna empacotada com 2,0 m de comprimento (Supelco[®]);
- coluna para análise de ânions Ion Pac AS22 (4 mm x 250 mm);
- pré-coluna Ion Pac AG22 (4mm x 50 mm)

4.2.1 Motores ciclo Diesel

Os ensaios para avaliação da qualidade dos combustíveis em testes de desempenho, emissões e tratamento catalítico pós-combustão, foram realizados utilizando-se dois conjuntos motor/gerador Diesel. As especificações técnicas dos motores são apresentadas na Tabela 6 e as principais diferenças referem-se à taxa de compressão e ângulo inicial de injeção de combustível. Estes dois parâmetros refletem diretamente na potência máxima dos motores, na temperatura máxima dentro da câmara de combustão e na formação de óxidos de nitrogênio e material particulado. O motor com baixa taxa de compressão (M1) possui uma potência máxima inferior em relação ao motor com maior taxa de compressão (M2). As diferenças no ângulo inicial de injeção e taxa de compressão, como será visto nos resultados e discussão, refletem diretamente na formação de contaminantes.

Ambos os motores operaram com rotação fixa em 3600 rpm e tensão de saída do gerador de 240 V. Durante a operação do sistema motor/gerador, a energia produzida pelo gerador foi dissipada em um banco de resistências com potência ajustável de 400 a 2800 W. A tensão e a corrente elétrica fornecidas ao banco de resistências, foram continuamente digitalizadas através de um sistema de aquisição de dados computadorizado. O produto da voltagem pela corrente elétrica forneceu a potência dissipada pelo gerador no banco de resistências.

A instrumentação para os ensaios com o conjunto motor/gerador incluiu a utilização de controladores universais de processos (Novus[®]); placas de aquisições de dados (CIO-DAS 08 A/D); transdutor de sinal de tensão e corrente; sensores de temperatura (termopares tipo “K” e Pt100); registrador de temperatura (LogBox, Novus[®]) e uma célula de carga com capacidade de

10,0 kg (*Alfa Instrumentos*[®]) para medida do consumo de combustível que alimenta o motor. O conjunto motor/gerador, bem como os periféricos envolvidos na sua instalação, é ilustrado na Figura 17.

Tabela 6 – Especificações técnicas dos motores Diesel

Modelo	Toyama, T 70F (M1)	Branco, BD 7.0 (M2)
Tipo	Monocilindro, 4 tempos, injeção direta de combustível	Monocilindro, 4 tempos, injeção direta de combustível
Refrigeração	Refrigerado a ar	Refrigerado a ar
Diâmetro x Curso, mm	78 x 62	78 x 62
Cilindrada, L	0,296	0,296
Rotação nominal, rpm	3000 – 3600	3000 – 3600
Potência nominal, kW (HP)	4,0 (5,4) – 4,4 (6,0)	4,0 (5,4) – 4,4 (6,0)
Velocidade média do pistão, m/s	6,2 - 7,44	6,2 - 7,44
Pressão efetiva média, kPa (kgf/cm ²)	540,5 (5,52) – 496,6 (5,07)	540,5 (5,52) – 496,6 (5,07)
Relação de consumo de combustível, g/kW.h (g/HP.h)	< 280 (<206) - <292 (<215)	< 280 (<206) - <292 (<215)
Taxa de compressão	14:1	20:1
Relação de consumo de óleo lubrificante, g/kW.h (g/HP.h)	< 4,08 (<3)	< 4,08 (<3)
Quantidade de óleo lubrificante, L	1,10	1,10
Sentido de rotação do eixo	Horário, visto do volante	Horário, visto do volante
Tipo de lubrificação	Bomba de óleo	Bomba de óleo
Tipo de partida	Elétrica ou manual retrátil	Elétrica ou manual retrátil
Peso líquido, kg	33	33
Abertura da válvula de admissão	18° A.P.M.S.	18° A.P.M.S.
Fechamento da válvula de admissão	46° D.P.M.S.	46° D.P.M.S.
Abertura da válvula de exaustão	52° A.P.M.I.	52° A.P.M.I.
Fechamento da válvula de exaustão	12° D.P.M.I.	12° D.P.M.I.
Ângulo inicial de injeção de combustível	17° ± 1°	21° ± 1°
Temperatura dos gases de exaustão (°C)	< 480	< 480
Temperatura do óleo do motor (°C)	< 95	< 95
Fumaça (Bosch)	< 4	< 4
Pressão de injeção (MPa – kgf/cm ²)	19,6 ± 0,49 – 200 ± 5	19,6 ± 0,49 – 200 ± 5

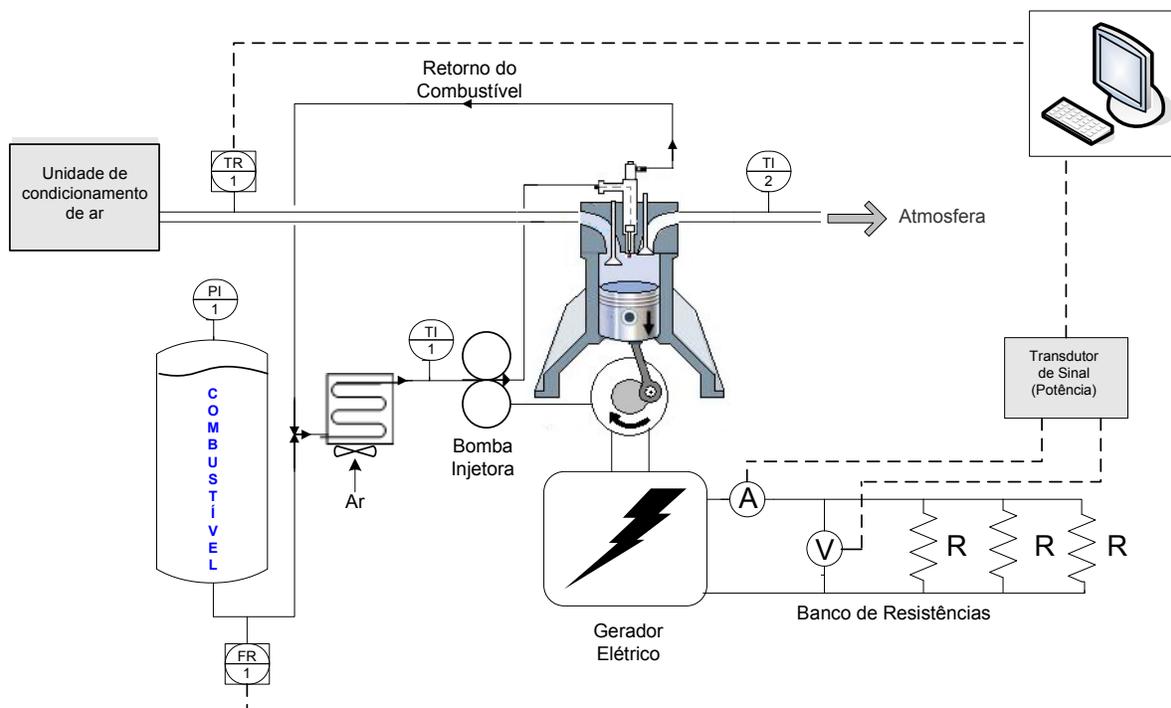


Figura 17. Representação esquemática do conjunto motor/gerador. *FR*: registrador de fluxo; *TR*: registrador de temperatura, *TI*: indicador de temperatura.

Durante os ensaios, as temperaturas dos gases de exaustão, do óleo lubrificante e do combustível para o injetor, foram monitoradas através de termopares dispostos na saída do gás, no cárter do motor e na entrada do combustível (antes da bomba injetora). No retorno do combustível do injetor, foi adaptado um sistema de refrigeração com ar.

A fim de manter constante a temperatura e a umidade do ar de admissão, estas foram controladas com auxílio de um sistema de refrigeração e a indicação da temperatura foi efetuada através de um Pt-100 acoplado a um registrador de temperatura (LogBox, *Novus*), cuja aquisição de dados foi realizada via computador.

O período de aquecimento e estabilização do motor antes dos ensaios foi de aproximadamente 40 min, que corresponde ao tempo necessário para que a temperatura do óleo lubrificante do cárter atingisse 80°C.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Composição molar do óleo diesel e do biodiesel de soja

A composição molar do diesel foi determinada por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID). A massa molar média, bem como a fórmula molecular média, foi obtida através da integração dos grupos de hidrocarbonetos, detectados por cromatografia, partindo-se do n-alcano conhecido. Para fins de identificação dos sinais dos n-alcenos, utilizou-se um padrão de hidrocarbonetos parafínicos na faixa do diesel (C₉-C₂₈ *Supelco*[®]). A massa do grupo por mol de diesel foi calculada multiplicando-se a massa molar média do grupo pela sua respectiva fração molar e a massa molar média do diesel foi obtida pelo somatório das massas dos grupos.

A instrumentação para a determinação da composição molar do diesel incluiu um cromatógrafo Varian[®], com detector de ionização em chama. Como gás de arraste utilizou-se Hélio (5.0), grau analítico. Para a análise cromatográfica utilizou-se uma coluna capilar HP-5 (*Agilent*[®], 5% fenilmetilsiloxano) com 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. As temperaturas do injetor e do detector foram de 250°C e 310°C, respectivamente. O volume de amostra injetado foi de 1,0 µL, com injeção automática e razão de *split* inicial de 1:100 e após 2 min 1:20. O fluxo de gás na coluna foi de 1,0 mL/min. A programação de aquecimento do forno partiu de uma isoterma a 80°C, durante 1 min, seguido de rampa de aquecimento com temperatura programada de 10°C/min até 320°C, permanecendo 10 min nesta temperatura, totalizando 35 min de corrida.

A composição molar dos ésteres etílicos de soja foi estimada teoricamente, considerando a conversão completa do triglicerídeo de soja, as concentrações molares dos ácidos graxos no mesmo e suas respectivas massas molares, conforme os valores indicados na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição molar média dos ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel de soja ¹⁹⁶

Ácido graxo			Composição (% molar)	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Nº de carbonos	Nomenclatura	Nomenclatura usual		
C16:0 ^a	Hexadecanóico	Palmítico	11	284
C18:0 ^a	Octadecanóico	Estearíco	4	312
C18:1 ^a (9) ^b	9-Octadecanóico	Oléico	23	310
C18:2 ^a (9,12) ^b	9,12-Octadecanóico	Linoléico	54	308
C18:3 ^a (9,12,15) ^b	9,12,15-Octadecanoico	Linolênico	8	306

^a Indica o número de insaturações.

^b Indica as posições das insaturações (ligações duplas).

4.3.2 Consumo específico de combustível

O consumo específico de combustível (g/kWh) foi obtido através da razão entre a vazão mássica de combustível que alimenta o motor (g/h) pela potência dissipada (kW) no banco de resistências. A vazão mássica de combustível foi determinada utilizando-se uma célula de carga, cujo sinal elétrico em função do tempo foi obtido continuamente através de um sistema de aquisição de dados computadorizado. O produto do coeficiente angular da reta (ajustada a partir dos valores da tensão da célula de carga em função do tempo) pelo fator de calibração da célula de carga (graficamente representado na Figura 18), forneceu a vazão mássica de combustível. A medida da potência dissipada no banco de resistências foi determinada pelo produto da voltagem e da amperagem, as quais foram obtidas através da aquisição dos seus respectivos sinais elétricos, multiplicados pelos seus fatores de correção, conforme expressos nas equações (6) e (7).

$$\text{Voltagem} = \text{sinal elétrico} \times 0,050 \quad (6)$$

$$\text{Amperagem} = \text{sinal elétrico} \times 4,0.10^{-3} \quad (7)$$

O consumo específico de combustível foi obtido juntamente com os ensaios de amostragem das emissões. O tempo de aquisição dos sinais da vazão mássica de combustível e da potência dissipada pelo gerador foi estabelecido em 10 min. Os ensaios foram realizados em dias diferentes e representam no mínimo 10 resultados para cada avaliação.

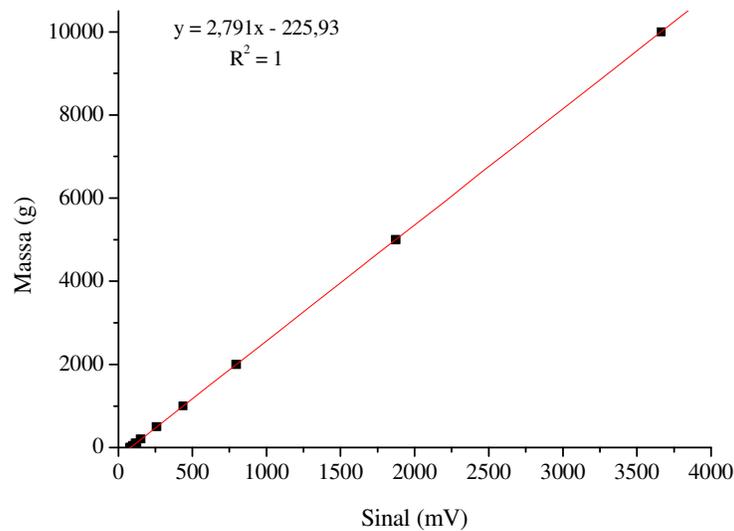


Figura 18. Curva de calibração da célula de carga.

4.3.3 Entalpia de combustão

O calor de combustão representa a quantidade de energia liberada por unidade de massa ou volume de combustível quando este é oxidado completamente, formando CO_2 e H_2O .

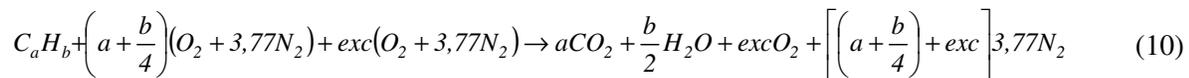
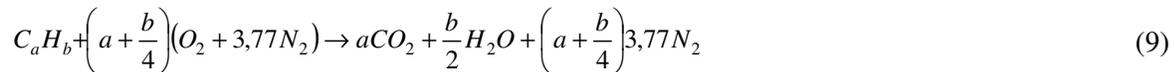
O calor de combustão do óleo diesel e do biodiesel de soja foram determinados experimentalmente, conforme a norma ASTM D 240. O procedimento consiste em oxidar uma amostra de combustível em excesso de oxigênio, utilizando uma bomba calorimétrica. O efeito térmico foi calculado a partir do aumento da temperatura do meio e das características térmicas dos reagentes, produtos e da instrumentação utilizada. Os resultados da entalpia de combustão de ambos óleo diesel e biodiesel de soja, foram utilizados para avaliação do consumo específico de combustível e da eficiência térmica do motor.

4.3.4 Relação ar/combustível (λ)

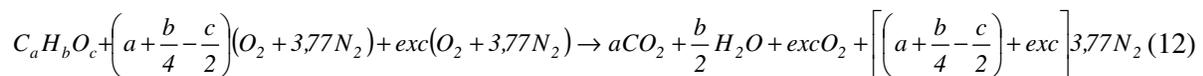
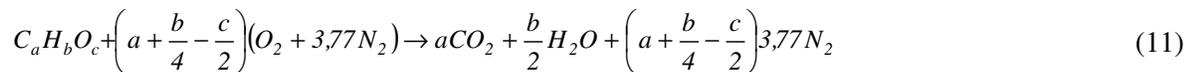
A relação ar/combustível (λ) é definida como a *razão entre as massas de ar e de combustível nas condições reais de operação do motor* dividido pela *razão estequiométrica entre as massas de ar e de combustível*, conforme expresso na equação (8):

$$\lambda = \frac{(Ar/Combustível)_{real}}{(Ar/Combustível)_{estequiométrica}} \quad (8)$$

Para o cálculo do λ é necessário estabelecer as equações globais das reações de combustão do diesel, considerando a combustão estequiométrica, conforme a equação (9), e a combustão com excesso de ar (nas condições reais de operação do motor), indicada pela equação (10):



No caso do biodiesel, o procedimento para a determinação das equações globais da combustão é o mesmo demonstrado acima, exceto que o oxigênio do combustível é incluído no balanço de oxigênio entre os reagentes e produtos, conforme expresso nas equações (11) e (12):



Para o cálculo da relação ar/combustível nas condições reais de operação, o excesso de ar foi determinado por cromatografia em fase gasosa com detector de condutividade térmica (GC-TCD). A instrumentação para a determinação da composição dos gases de exaustão do motor, incluiu um cromatógrafo com detector de condutividade térmica, com Argônio (5.0) como gás de arraste. A análise dos gases foi realizada em linha, utilizando uma válvula de 6 vias com *loop* de injeção e uma coluna de peneira molecular de 2 m de comprimento, conforme descrito no item 4.3.5.4.4 (O₂ e N₂).

4.3.5 Amostragem e quantificação dos contaminantes gerados no processo de combustão

A exaustão dos motores Diesel pode ser dividida em três frações: sólida, líquida e gasosa. Experimentalmente, o procedimento de amostragem destas três frações incluiu: a retenção da fração sólida em um filtro, resfriamento dos gases, condensação da fração líquida, compressão e estocagem da fração gasosa.

Para amostragem das frações sólida, líquida e gasosa, assim como, para os ensaios de reação pós-combustão, foi necessário trabalhar com um fluxo determinado e aproximadamente constante dos gases de exaustão. Experimentalmente, a otimização do fluxo de amostragem foi obtida em ensaios preliminares, nos quais se observou que para vazões inferiores a 4 L/min, a massa de material particulado amostrada apresentava altas dispersões devido a baixa velocidade do gás processado. Para vazões superiores a 15 L/min, a velocidade do gás era muito elevada, provocando grande diferencial de pressão no filtro (devido a alta deposição de material particulado) e a redução da pressão no condensador (dificultando a condensação da fração líquida). Para contornar estes problemas, optou-se em operar o sistema com vazões de gás na faixa de 4 L/min a 15 L/min, de modo a garantir baixas temperaturas dos gases e elevar a pressão no condensador.

O tempo de amostragem das frações da exaustão do motor foi determinado em função da massa de material particulado gerada na combustão (característica da qualidade de cada combustível³) e da massa de material particulado retida no filtro, de forma a obter uma quantidade representativa, próxima de 10% da massa do elemento filtrante.

4.3.5.1 Amostragem da fração sólida (material particulado)

A fração sólida, genericamente denominada de “material particulado”, é constituída de carbono elementar, hidrocarbonetos condensados, sulfatos, nitratos, água associada e partículas metálicas. A composição da fração sólida é dependente da temperatura de amostragem. A porcentagem de hidrocarbonetos adsorvidos na fração sólida (fração carbonácea do material particulado), assim como, de hidrocarbonetos voláteis condensados junto com a água, varia com a temperatura do suporte (que contém o filtro para retenção do material particulado), com a

³ Gases de exaustão com baixo conteúdo de material particulado, requerem maiores tempos de amostragem.

pressão dos gases de exaustão e com a temperatura dos gases na saída do condensador ¹⁹⁷. Portanto, as temperaturas envolvidas no sistema de amostragem, afetam diretamente a distribuição dos compostos entre as fases sólida e líquida. Neste sentido, procurou-se otimizar a temperatura de amostragem de forma a possibilitar a quantificação do material particulado, quantificação dos compostos dessorvidos do material particulado, assim como, avaliar a composição da fração líquida condensada.

O procedimento de amostragem da fração sólida (material particulado) incluiu a utilização de filtros de fibra de vidro, com 47 mm de diâmetro (*Macherey-Nagel*[®]), suportes de aço inox, forno com controle de temperatura e indicador de vazão de amostragem.

Conforme o diagrama da Figura 19, o material particulado foi amostrado através da passagem de um fluxo, aproximadamente constante, dos gases de exaustão em um suporte de aço inox contendo um filtro. A temperatura do suporte foi ajustada utilizando um forno com controle eletrônico de temperatura. A sucção dos gases de exaustão foi realizada com auxílio de uma bomba de vácuo e a medida do fluxo dos gases foi obtida a partir de um indicador/registrador/integrador de vazão. A vazão de gás foi ajustada com uma válvula agulha (2), situada antes da sucção da bomba de vácuo.

A quantificação da fração sólida foi realizada por análise gravimétrica do material particulado coletado no filtro, em função do volume de gás amostrado. Para a análise gravimétrica, utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,0001g (*Ohaus*, AS 2005). O volume total de gás amostrado foi obtido a partir da integração da vazão do medidor de fluxo, em função do tempo de amostragem. O número de ensaios realizados para cada condição avaliada foi de no mínimo três, com desvio padrão menor do que 5% do valor médio obtido.

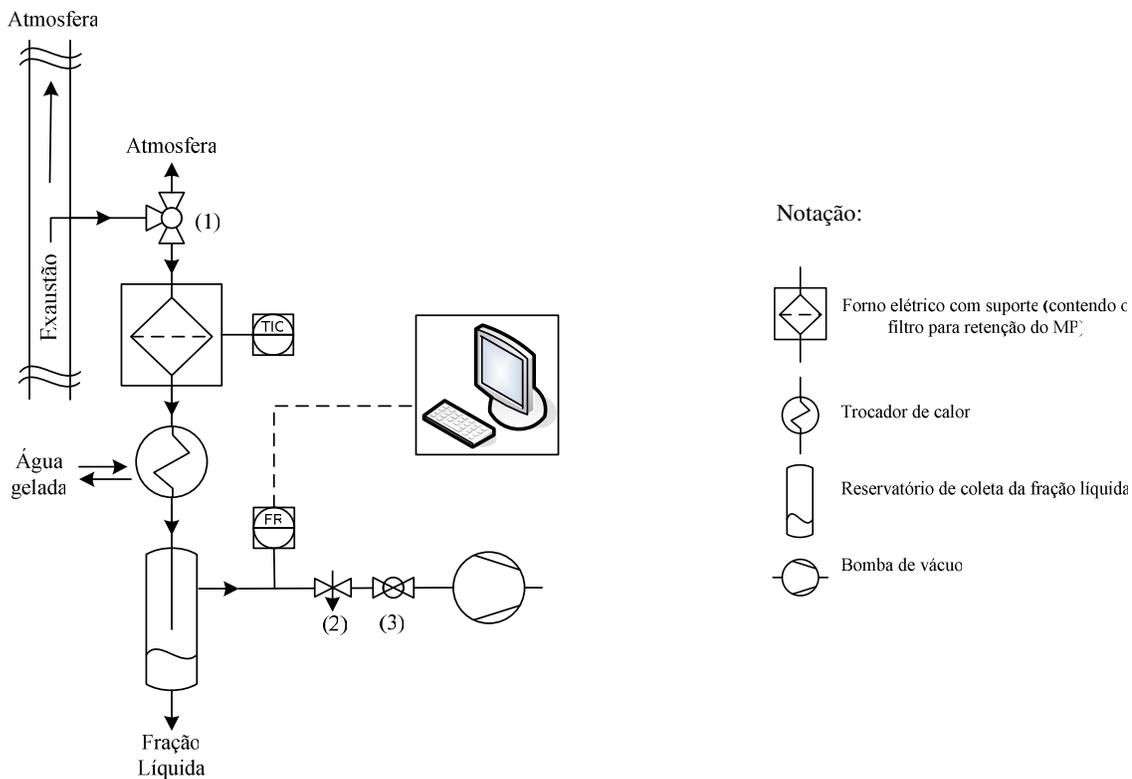


Figura 19. Amostragem do material particulado. *TIC*: controlador e indicador de temperatura; *FR*: registrador de fluxo; (1) Válvula de três vias; (2) Válvula de controle de fluxo; (3) Válvula de bloqueio.

- *Calibração do medidor de vazão de gás*

Para a determinação do fluxo de gás amostrado, utilizou-se um medidor de vazão mássica, com capacidade nominal máxima de 20 L/min (*Sensirion*[®]). Uma vez que o sinal do medidor de vazão é função do fluxo e da composição do gás, o procedimento de calibração foi realizado utilizando-se os gases de exaustão do motor Diesel. A instrumentação utilizada para a calibração do sistema incluiu: uma bomba de vácuo, um sensor de pressão acoplado a um cilindro de aço inox (50 L) e um sistema de aquisição de dados para o registro dos sinais dos sensores de vazão (*Sensirion*[®]) e de pressão (*FidelChart, Novus*[®]), conforme indicado na Figura 20.

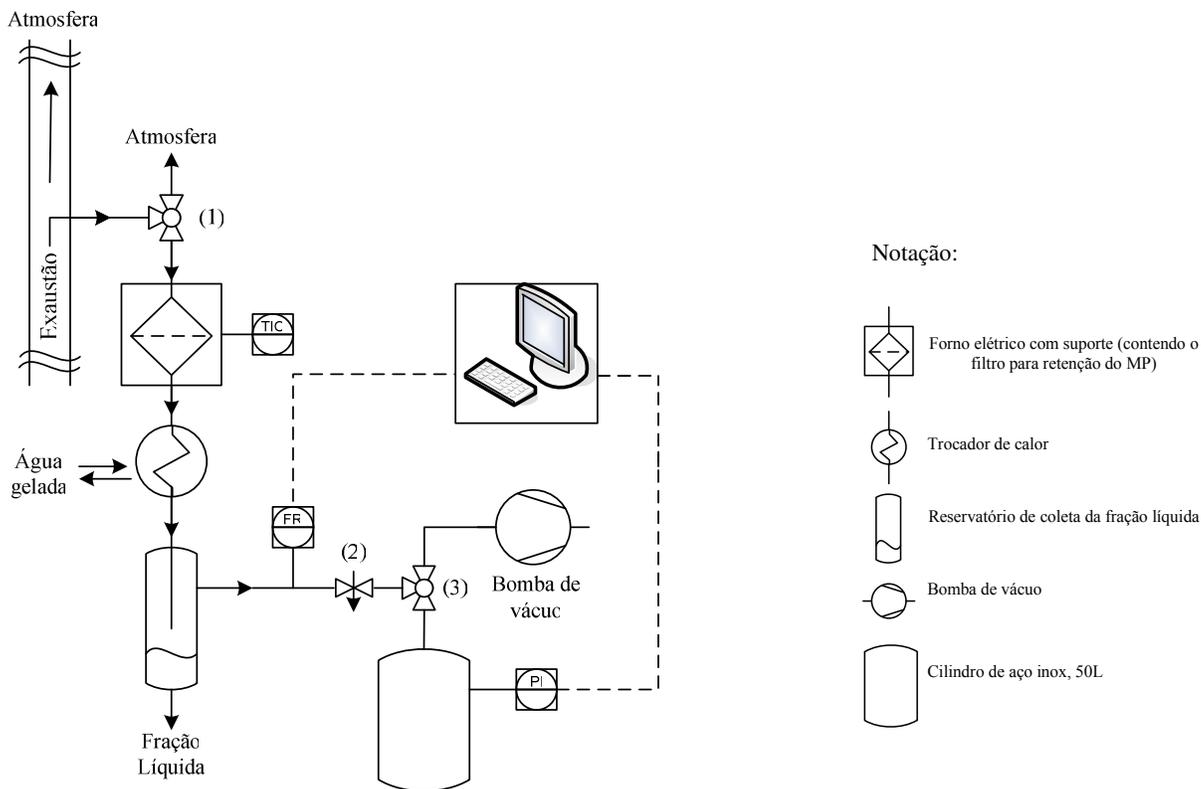


Figura 20. Sistema para calibração do medidor de vazão de gás utilizando os gases de exaustão do motor Diesel. *TIC*: controlador e indicador de temperatura; *FR*: registrador de fluxo; (1) e (3) Válvula de três vias, (2) Válvula agulha para abertura do medidor de vazão.

A calibração do medidor de vazão foi realizada em diferentes intervalos de fluxo. A vazão volumétrica de gás ($\Delta V/\Delta t$) é diretamente proporcional à variação de pressão em função do tempo ($\Delta P/\Delta t$) no interior do cilindro. Uma vez que o volume do cilindro é constante (igual a 50 L) e a faixa de operação do sensor de pressão situa-se entre 0-1000 mbar, o volume de gás que flui para o interior do cilindro é igual à variação de pressão multiplicada por 50 L/1000 mbar. Desta forma, para pequenos intervalos de variação de pressão, a inclinação da reta ajustada para o sinal de pressão em função do tempo, é proporcional ao sinal do sensor de vazão de gás.

A partir dos dados do sinal do medidor de vazão de gás e da vazão volumétrica correspondente, construiu-se uma curva de calibração, Figura 21, para a faixa operacional selecionada para o sistema de amostragem.

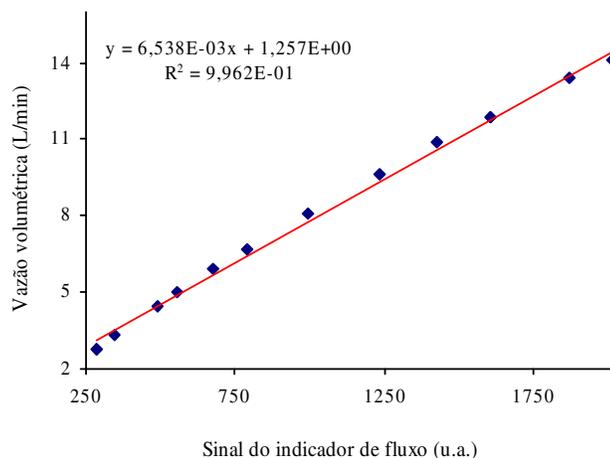


Figura 21. Curva de calibração do medidor de vazão de gás utilizando os gases de exaustão do motor Diesel.

4.3.5.2 Amostragem da fração líquida

A fração líquida da exaustão do motor é constituída por compostos leves que condensam junto com a água. O vapor d'água contido na porção gasosa da exaustão, é liquefeito ao ser resfriado em um trocador de calor, conforme indicado no diagrama da Figura 19. Como descrito anteriormente (item 4.3.5.1), a composição da fração líquida depende da temperatura de amostragem da fração sólida. Para baixas temperaturas do suporte (contendo o filtro), as frações voláteis (de alto peso molecular) condensam junto com o material particulado. Desta forma, para obter uma composição representativa das frações voláteis condensadas junto com a fração líquida é necessário que o suporte esteja numa temperatura próxima da temperatura dos gases de exaustão, maximizando a condensação destes compostos junto com a fração líquida. A amostragem da fração líquida foi realizada simultaneamente com a amostragem da fração sólida.

4.3.5.3 Amostragem da fração gasosa

A amostragem dos gases de exaustão foi realizada utilizando-se um compressor. Os gases de exaustão foram succionados (com auxílio do compressor) passando através de um filtro com temperatura controlada (para retenção do material particulado) e um trocador de calor com água

gelada (na qual a maior parcela da fração líquida foi condensada). Os gases comprimidos foram resfriados em um segundo trocador de calor com água gelada, para evitar a condensação de líquido no sistema de análise, visto que a análise dos gases foi realizada em base seca. Um manômetro, conectado na saída do segundo condensador, indicou a pressão dos gases e permitiu o controle da amostragem dos mesmos. Os gases foram armazenados em cilindros de inox (50 L) para posterior análise de sua composição. A Figura 22 apresenta esquematicamente o sistema de amostragem da fração gasosa da exaustão do motor.

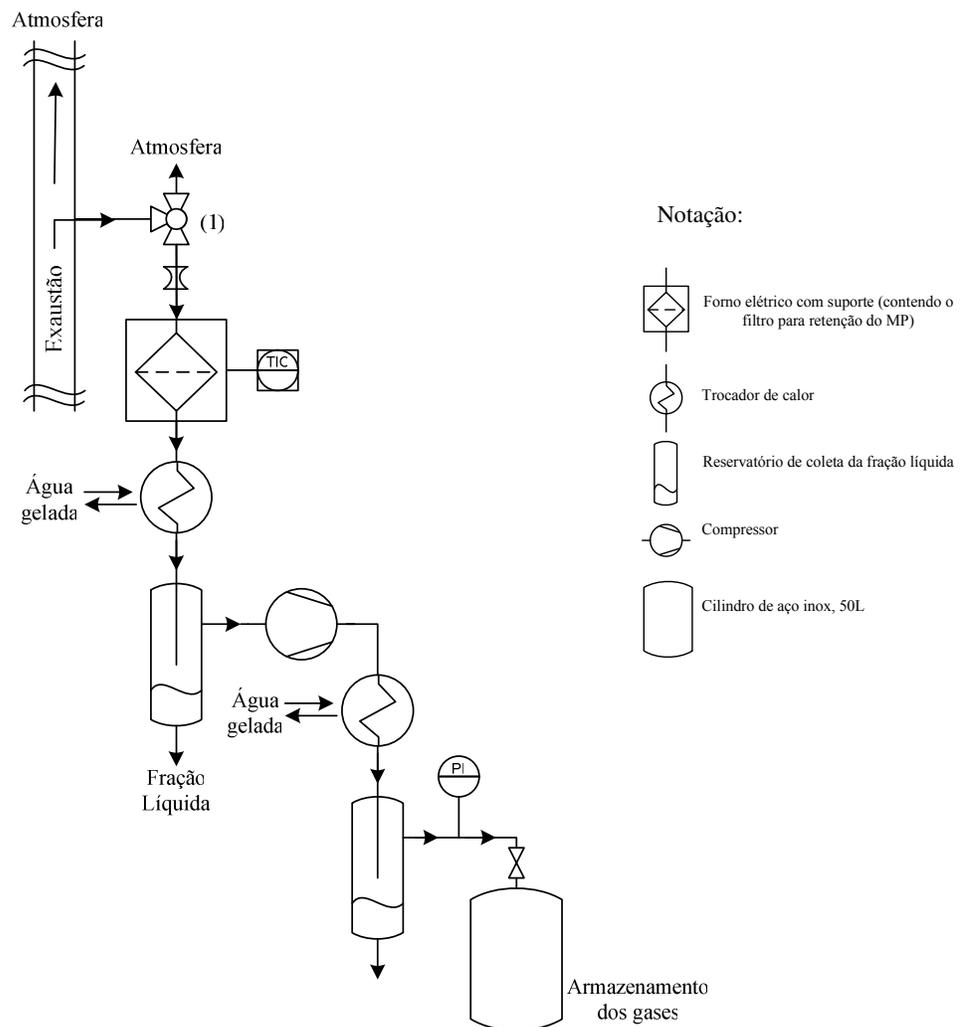


Figura 22. Amostragem da fração gasosa da exaustão do motor Diesel. *TIC*: controlador e indicador de temperatura; *PI*: indicador de pressão; (1) Válvula de três vias.

4.3.5.4 Análise e quantificação dos compostos da exaustão do motor Diesel

4.3.5.4.1 *Hidrocarbonetos adsorvidos no material particulado*

Os compostos orgânicos voláteis do material particulado foram quantificados a partir da dessorção térmica do material retido no filtro. O elemento filtrante, com massa conhecida de material particulado, foi colocado em um tubo de quartzo, com saída para atmosfera. A dessorção térmica foi realizada sob fluxo de argônio (20 mL/min), com taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 550°C. A fração dessorvida foi calculada através da variação da massa de material particulado antes e após o procedimento de dessorção.

Os compostos voláteis do material particulado, condensados na superfície interna fria do tubo de quartzo, foram solubilizados com 3,0 mL de diclorometano (*Merck*[®]) e avolumados, sob fluxo de Argônio, para 1,0 mL. A composição do produto foi analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama utilizando-se uma coluna capilar HP-5 (5% fenilmetilsiloxano) com 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. As temperaturas do injetor e do detector foram de 250°C e 310°C, respectivamente. O volume de amostra injetado foi de 2,0 µL, com injeção automática e razão de *split* de 1:10. O fluxo de gás na coluna foi de 1,0 mL/min. A programação de aquecimento do forno partiu de 80°C, seguido de 3°C/min até 300°C, permanecendo 5 min nesta temperatura. Utilizou-se Hélio 99,99% de pureza, como gás de arraste. Para a identificação dos hidrocarbonetos voláteis do material particulado do diesel, utilizou-se um padrão de hidrocarbonetos parafínicos lineares contendo 9 a 28 átomos de carbono (*Supelco*[®]).

4.3.5.4.2 *Quantificação dos hidrocarbonetos da fração líquida*

A quantificação dos hidrocarbonetos (na forma de CH₄) presentes na fração líquida da exaustão, foi obtida indiretamente a partir da quantidade de CO₂ produzida pela reação de oxidação da amostra (em fluxo) com uma mistura de Argônio/Oxigênio (5% de O₂ na mistura).

O procedimento para quantificação dos hidrocarbonetos da fração líquida envolveu a utilização de uma bomba infusora (*Samtronic*[®]), para injeção em fluxo constante da amostra líquida; um controlador de vazão de gás (*Bronkhorst high tech*[®]), para a obtenção de um fluxo

constante da mistura oxidante Argônio/Oxigênio; um reator de quartzo; um catalisador misto suportado em γ -Alumina, contendo 1% Cu, 0,5% Pt e 0,1% Rh; um forno elétrico com controle e indicação de temperatura; um condensador/amostrador; um banho com água gelada e uma seringa para injeção cromatográfica de gás (500 μ L).

Para a realização do ensaio, uma vazão de 5,0 mL/h da amostra líquida (fração condensada), foi eluída sob fluxo de 13 mL/min de Ar/O₂ através de um reator contendo 3 mL do catalisador misto. Durante o ensaio, a temperatura do leito catalítico foi mantida em 700°C. Após a passagem pelo catalisador, o efluente do reator passou por um condensador com água gelada. A fração líquida foi retida no condensador e a fração gasosa foi amostrada para determinação de CO₂ por GC-TCD. Este procedimento é esquematicamente representado na Figura 23.

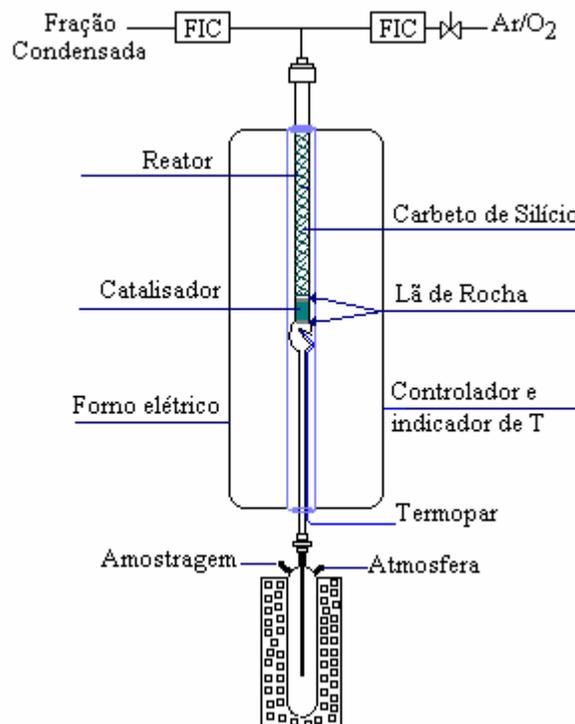


Figura 23. Diagrama esquemático do sistema para quantificação dos hidrocarbonetos da fração líquida dos gases de exaustão. *FIC*: controlador e indicador de fluxo.

Para análise de CO₂, por GC-TCD, utilizou-se Hidrogênio (5.0) como gás de arraste e uma coluna empacotada “*Porapack Q*” de 8,5 m x 1,6 mm. As temperaturas do injetor e do detector foram de 200°C e 240°C, respectivamente. O volume de amostra injetado foi de 200 μ L, com

modo de injeção sem divisão de amostra (*splitless*) e temperatura da coluna em isoterma a 40°C durante 4 min. A porcentagem em área de CO₂, obtida cromatograficamente, foi convertida em concentração de CH₄ através de uma curva de calibração com concentrações conhecidas de uma mistura de etanol em água (Figura 24).

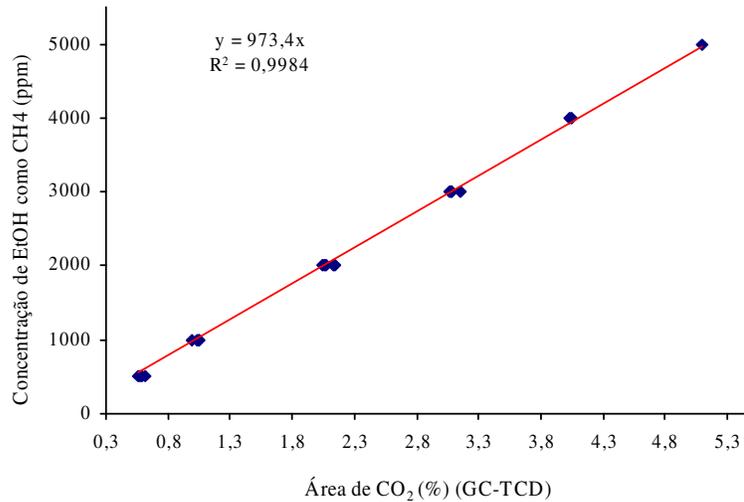


Figura 24. Curva de calibração do etanol como CH₄, para quantificação dos hidrocarbonetos da fração condensada dos gases de exaustão, por GC-TCD.

4.3.5.4.3 Análise da composição da fração líquida

A composição da fração líquida condensada dos gases de exaustão foi avaliada utilizando-se micro-extração em fase sólida (SPME) no modo *headspace*, juntamente com análise cromatográfica com detector de massas (GC-MS, Varian®).

- *Condições para SPME e análise por GC-MS*

A SPME foi realizada utilizando-se um volume fixo de 2,0 mL da fração líquida e uma fibra de 100 μm de polidimetilsiloxano (PDMS) (*Supelco*®). Para a extração, a fibra foi exposta na fase gasosa (*headspace*) da amostra durante um tempo previamente determinado. Após a exposição, a fibra foi retraída e imediatamente introduzida no injetor do cromatógrafo (GC-MS) para a dessorção. O período da dessorção térmica no injetor foi de 5 minutos. A análise cromatográfica (GC-MS) foi realizada utilizando-se uma coluna capilar CP SIL 8 CB LOW

BLEED (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). As temperaturas do injetor e da interface coluna/detector foram de 230°C e 200°C, respectivamente. As condições do GC foram: fluxo de gás na coluna igual a 1,0 mL/min, modo de injeção com pulso de pressão igual a 10 psi durante 0,25 min, injeção sem divisão de amostra (em modo *splitless*) e após 0,50 min com divisão (razão de *split*) de 1:10. A programação de aquecimento do forno, partiu de uma isoterma a 40°C durante 4 min, com taxa de aquecimento de 4°C/min até 120°C, seguido de 10°C/min até 230°C, permanecendo 10 min nesta temperatura; totalizando 47 min de corrida. O MS foi executado com varredura de íons com massa/carga (*m/z*) de 45 a 350. Utilizou-se Hélio 99,99 % de pureza como gás de arraste.

A eficiência da extração dos compostos voláteis no *headspace* foi avaliada em função do tempo de extração (5, 10, 20, 30, 45 e 60 min) e da temperatura do equilíbrio banho/amostra/*headspace* (30, 40, 50 e 60°C).

O tempo de extração deve ser o suficiente para que uma quantidade significativa dos analitos seja extraída e para que o equilíbrio de distribuição dos mesmos entre a matriz da amostra, do *headspace* e do revestimento seja atingido. Considerando a mesma temperatura de extração, constatou-se que à medida que aumenta o tempo, aumenta a concentração dos compostos adsorvidos na fibra, observados através das áreas dos seus respectivos sinais cromatográficos. Com relação à temperatura de extração, observou-se que o aumento desta, aumenta a pressão de vapor dos hidrocarbonetos, favorecendo o processo de adsorção destes compostos pela fibra, uma vez que os compostos mais pesados (de maior massa molecular) se evidenciam com sinais mais intensos. A partir desta avaliação optou-se em trabalhar com a SPME a 60°C, durante 60 min. Estabelecida a melhor condição de extração, otimizou-se a programação de aquecimento do GC para obter uma melhor separação dos sinais cromatográficos. Desta forma, o aquecimento do forno partiu de 40°C com taxa de aquecimento de 1°C/min até 230°C, totalizando 190 min de corrida.

4.3.5.4.4 Análise da composição da fração gasosa

- Óxidos de Nitrogênio (NO e NO₂)

Os óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) foram detectados por quimiluminescência. A instrumentação para detecção desses compostos, consta de um ozonizador, uma câmara de reação, uma fotomultiplicadora e controladores de vazão de gases para a amostra e oxigênio.

Durante os ensaios, a temperatura da câmara de reação foi mantida em 50°C. Esta temperatura foi selecionada de modo a evitar a condensação de água, garantir reprodutibilidade nos resultados (mesma temperatura em dias diferentes) e evitar danos às peças do sistema, devido à transmissão de calor da câmara de reação para a fotomultiplicadora, uma vez que estas se encontram muito próximas. A câmara de reação foi alimentada simultaneamente com ozônio e com a amostra, cujo fluxo foi ajustado eletronicamente para 200 mL/min⁴. O sinal da fotomultiplicadora foi registrado através de um sistema de aquisição de dados e convertido em concentração de NO através de uma curva de calibração com concentrações conhecidas de uma mistura padrão de NO em Hélio (Figura 25).

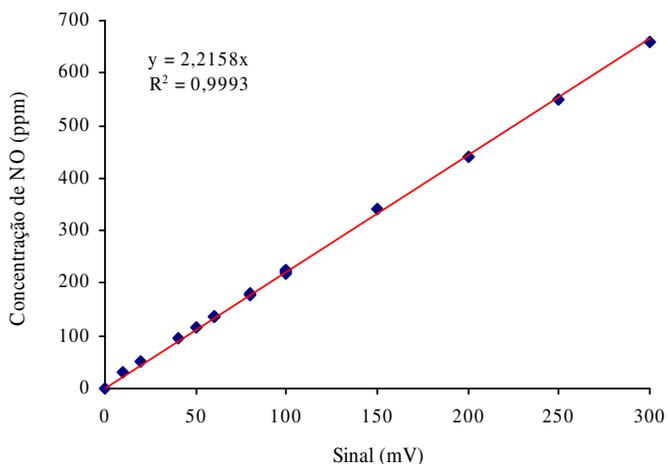


Figura 25. Curva de calibração para quantificação de NO da fração gasosa, por quimiluminescência.

⁴ O sinal da fotomultiplicadora é proporcional à concentração do analito na amostra, volume da célula de reação (200 mL) e tempo de residência do analito na célula de reação. Utilizando-se o fluxo constante de 200 mL/min o sinal da fotomultiplicadora é função unicamente da concentração de NO no gás.

Dióxido de nitrogênio (NO_2) foi determinado por redução catalítica do NO_2 à NO , seguido da análise por quimiluminescência. A redução de NO_2 à NO foi promovida por um catalisador (óxido de molibdênio) na forma de partículas, com granulometria na faixa de 0,3 a 0,6 mm e massa de 500 mg. O catalisador (MoO) foi colocado em um reator de borosilicato, inserido em um forno com controle de temperatura. Durante o ensaio, a temperatura do leito catalítico foi mantida em 250°C . Esta temperatura foi selecionada em função da maior conversão de NO_2 a NO sem perda significativa de atividade do catalisador. Antes de cada ensaio, o catalisador foi regenerado, sob fluxo de hidrogênio, na temperatura de 550°C , durante uma hora. Este procedimento permitiu que o catalisador pudesse ser utilizado por um período mínimo de 30 min, sem perda significativa de atividade, minimizando o processo oxidativo no catalisador.

- *Oxigênio, Nitrogênio e Monóxido de Carbono*

Os gases: oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e monóxido de carbono (CO), foram analisados por cromatografia em fase gasosa com detector de condutividade térmica (GC-TCD). Para análise de O_2 e N_2 utilizou-se Argônio (5.0) como gás de arraste e para análise de CO utilizou-se Hélio (5.0) como gás de arraste.

As análises dos gases foram realizadas na temperatura ambiente, utilizando-se colunas empacotadas (com peneiras moleculares) de 2,0 m de comprimento. Antes da coluna cromatográfica utilizou-se um leito de sacrifício com peneira molecular para adsorção de água e CO_2 . Os sinais dos gases foram integrados e as áreas, corrigidas pelos respectivos fatores de resposta¹⁹⁸, foram proporcionais às concentrações molares dos gases na amostra.

- *Hidrocarbonetos*

A fração gasosa é constituída de hidrocarbonetos de baixo peso molecular. A quantificação dos hidrocarbonetos, como metano, foi determinada por cromatografia com detector de ionização em chama (GC-FID), utilizando-se Nitrogênio (5.0) como gás de arraste. Para a análise cromatográfica, utilizou uma coluna capilar DB PETRO (100% dimetilpolisiloxano) com 3 m x 0,25 mm x 0,5 μm . As temperaturas do injetor e do detector foram de 180°C e 280°C , respectivamente. O volume de amostra injetado foi de 200 μL , com modo de injeção sem divisão

de amostra (*splitless*). A temperatura da coluna foi mantida em 40°C e o tempo total de corrida foi de 0,7 min. O sinal relativo aos hidrocarbonetos totais foi integrado como um grupo e a área cromatográfica correspondente foi convertida em concentração de CH₄ através de uma curva de calibração com concentrações conhecidas de uma mistura de CH₄ em N₂ (Figura 26).

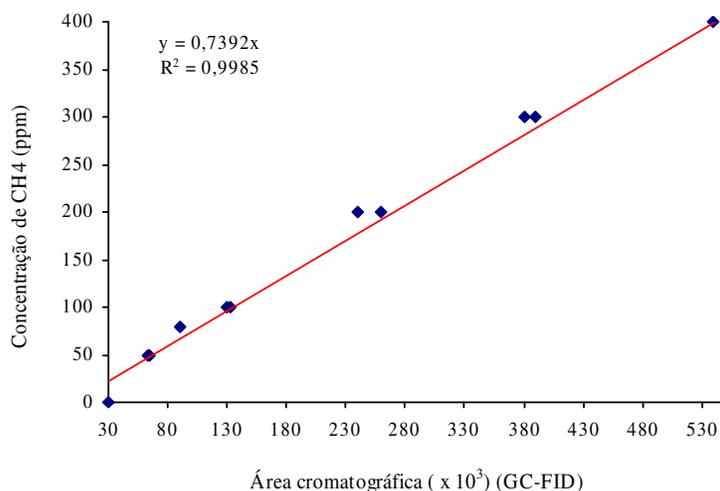


Figura 26. Curva de calibração do CH₄ para quantificação dos hidrocarbonetos da fração gasosa, por GC-FID.

4.3.6 Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos pós-combustão foram realizados utilizando-se um catalisador contendo 0,5% de platina, suportado em γ -Al₂O₃. O comportamento de oxi-redução do catalisador foi avaliado utilizando misturas reais dos componentes da exaustão, em ensaios de bancada e diretamente na descarga do motor. A avaliação da atividade catalítica de redução dos óxidos de nitrogênio e oxidação dos hidrocarbonetos foi realizada em ensaios em bancada, utilizando um micro-reator e fluxo constante dos gases de exaustão (200 mL/min). A avaliação da atividade de oxidação do material particulado, foi efetuada com o catalisador submetido diretamente na descarga do motor, a partir da análise gravimétrica da massa de material particulado retida no filtro.

O catalisador foi sintetizado utilizando-se o método de impregnação por umidade insipiente. O suporte empregado na síntese foi γ -Al₂O₃, “Condea Puralox”, com área superficial específica

(S_{BET}) de 200 m²/g na forma de esferas (diâmetro médio de 1,8 mm). O suporte foi previamente calcinado em mufla a 550°C, durante 3 horas, para posterior impregnação do precursor do metal ativo.

O método de impregnação por umidade insipiente consiste na impregnação do suporte com um volume de solução (contendo os íons do metal precursor) igual ao volume de retenção da massa do suporte empregado. O volume de retenção, como o próprio nome indica, é o volume necessário para preencher os poros do suporte e formar uma fina película de líquido na sua superfície. O volume de retenção da alumina foi determinado empregando-se diversas quantidades do sólido. Como resultado, obteve-se uma variação de 0,92–1,00 mL H₂O/g de suporte. Em consequência, para a impregnação, empregou-se um volume de 1,0 mL de solução por grama de γ -Al₂O₃¹⁹⁹. O catalisador foi seco a 80°C durante 12 horas e calcinado a 500°C durante 4 horas.

Para facilitar a designação do catalisador, utilizou-se a seguinte nomenclatura genérica: xM_a/A , onde: M_a representa o metal componente e x representa o conteúdo do componente, expresso em % em massa, relativo ao suporte. Desta forma, o catalisador 0,5% Pt(NH₃)₄(OH)₂/ γ -Al₂O₃ é referido como 0,5Pt/A.

4.3.6.1 Ensaio com o catalisador em bancada

A instrumentação utilizada para a avaliação da atividade do catalisador em bancada incluiu: um reator tubular de quartzo, fibra cerâmica, carvão de silício (CSi), indicadores e controladores de fluxo de gases, indicadores de temperatura (termopares tipo “K”) e forno elétrico com controle e indicação de temperatura.

O catalisador (previamente pesado) foi inserido no reator entre duas camadas de fibra cerâmica. Após, foi preenchido com CSi, com a finalidade de diminuir o volume morto do reator e melhorar a transmissão térmica no aquecimento dos gases reagentes. A temperatura do leito catalítico foi monitorada com auxílio de um termopar disposto na parte inferior do leito e o controle da temperatura foi realizado utilizando-se um forno elétrico, conforme representado esquematicamente na Figura 27.

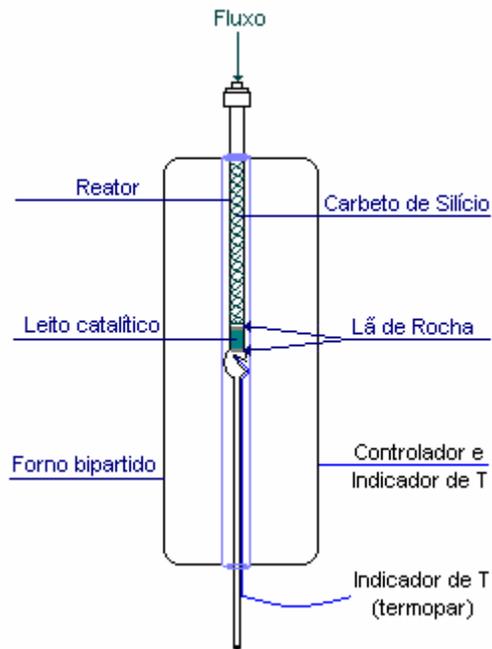


Figura 27. Diagrama esquemático do sistema de reação para avaliação da atividade catalítica em ensaios de bancada.

Previamente aos ensaios de oxi-redução, o catalisador foi calcinado com uma mistura padrão de Argônio/Oxigênio (5% de O_2 na mistura), com fluxo de 20 mL/min, na temperatura de 550°C, por 1,0 hora. Para os ensaios em bancada, o volume de catalisador utilizado foi calculado considerando a velocidade espacial de 50.000 h^{-1} e fluxo constante dos gases de exaustão igual 200 mL/min. Nestas condições, avaliou-se a atividade do catalisador para redução dos NO_x e oxidação dos hidrocarbonetos das frações líquida e gasosa.

A atividade do catalisador para redução dos NO_x foi avaliada por reação à temperatura programada, com os gases de exaustão passando pelo leito catalítico com fluxo constante de 200 mL/min. A reação partiu da temperatura ambiente até 550°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Após a passagem pelo leito catalítico, os gases de exaustão foram analisados conforme descrito no item 4.3.5.4.4.

A atividade do catalisador para oxidação dos hidrocarbonetos da fração líquida condensada dos gases de exaustão foi avaliada com auxílio de uma bomba infusora para injeção da parcela líquida. Os ensaios foram realizados mediante a passagem de um fluxo constante de 1,0 mL/h da fração condensada, eluída pelos gases de exaustão com fluxo de 200 mL/min. O fluxo de líquido

que passa no reator foi calculado considerando o excesso de ar na estequiometria da reação de combustão. Foram realizados ensaios com o catalisador em distintas temperaturas (200, 250, 300 e 350°C) e o efluente do reator foi analisado utilizando-se SPME e GC-MS, conforme descrito no item 4.3.5.4.3. A concentração das espécies nitrito e nitrato no efluente do reator, após a passagem pelo leito catalítico nas referidas temperaturas, foi determinada cromatograficamente utilizando-se um cromatógrafo iônico DX-120, com detector de condutividade, equipado com coluna para análise de ânions Ion Pac AS22 (4 mm x 250 mm) e pré-coluna Ion Pac AG22 (4mm x 50 mm), no modo aberto, com coluna supressora ASRS300. Como fase móvel foi utilizada uma mistura de Na₂CO₃/NaHCO₃ na concentração de 3,5 mM/1,0mM, com fluxo de 1,19 mL/min.

A avaliação da atividade do catalisador para oxidação dos hidrocarbonetos da fração gasosa foi realizada à temperatura programada com os gases passando pelo leito catalítico com fluxo constante de 200 mL/min, desde a temperatura ambiente até 550°C. A análise dos gases efluentes do reator foi realizada por GC-FID, utilizando-se o procedimento descrito no item 4.3.5.4.4 (hidrocarbonetos). A porcentagem de hidrocarbonetos oxidados foi calculada considerando o sinal cromatográfico do metano antes e após a passagem pelo leito catalítico.

4.3.6.2 Ensaio com o catalisador na descarga do motor

A instrumentação utilizada para a avaliação da atividade do catalisador exposto diretamente na descarga do motor incluiu: um reator de aço inox, no qual o catalisador foi inserido e um forno elétrico com controle e indicação de temperatura. A temperatura do leito catalítico foi monitorada com auxílio de um termopar disposto na parede central/externa do leito catalítico.

As emissões foram geradas a partir de dois motores Diesel, com distintas taxas de compressão (descritas no item 4.2.1). Para a avaliação das emissões com tratamento catalítico pós-combustão, um volume fixo de catalisador, correspondente a 5,0 mL, foi inserido no reator. O direcionamento do fluxo dos gases de exaustão para o reator foi efetuado com auxílio de uma válvula de três vias situada no tubo pescador da descarga do motor. Previamente aos ensaios de atividade catalítica, a válvula foi posicionada no sentido da atmosfera, minimizando a deposição do material particulado na tubulação. Com a válvula de três vias posicionada no sentido do reator e, com o auxílio de uma bomba de sucção e um controlador de vazão, uma parcela da exaustão

passa pelo leito catalítico. A vazão dos gases de exaustão foi ajustada para as velocidades espaciais desejadas.

Os ensaios de atividade catalítica para oxidação do material particulado foram realizados com o catalisador nas temperaturas de 350-650°C, com o suporte (contendo o filtro) mantido na temperatura de 300°C. Durante os ensaios, foram monitoradas as temperaturas do óleo lubrificante, gases de exaustão, retorno do combustível, catalisador e suporte contendo o filtro.

O efeito do catalisador sobre as emissões foi verificado através da análise gravimétrica do filtro contendo o material particulado, assim como, através da avaliação (GC-MS) da composição da fração líquida condensada (contendo os hidrocarbonetos que não ficaram adsorvidos no material particulado), ambos amostrados após a passagem dos componentes da exaustão pelo leito catalítico nas temperaturas de 350-650°C, com velocidades espaciais no intervalo de 30.000 h⁻¹ a 165.000 h⁻¹. As referidas velocidades espaciais foram selecionadas de modo a obter resultados representativos próximos da realidade, ou seja, em condições próximas às que seriam utilizadas em veículos de carga pesada. Em cada condição, os ensaios foram realizados em triplicata, com os resultados apresentando um desvio padrão de 5% em torno do valor médio obtido.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E COMPOSIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

Conforme as especificações descritas na Tabela 4, o óleo diesel apresenta número de cetano (42,2) próximo ao limite mínimo aceitável para a comercialização como combustível no Brasil (42). O biodiesel de soja (produzido por rota etílica) apresenta número de cetano igual a 51. O maior número de cetano do biodiesel em relação ao óleo diesel é justificado em função da cadeia carbônica (longa, linear e não ramificada) dos ácidos graxos constituintes do biodiesel de soja. As cadeias carbônicas são quimicamente similares às existentes nos *n*-alcanos do óleo diesel, no entanto, a composição em ácidos graxos do biodiesel de soja contém 16 a 18 átomos de carbono, enquanto que a composição do óleo diesel apresenta aproximadamente 14 átomos de carbono em sua cadeia (conforme será visto no item 5.1.2).

Outra propriedade que relaciona a qualidade do combustível ao processo de combustão no motor, refere-se à entalpia de combustão, que representa a energia, na forma de calor, que um combustível é capaz de desenvolver durante sua combustão. De acordo com a Tabela 4, o óleo diesel apresenta entalpia de combustão de 46,4 MJ/kg, enquanto que o biodiesel de soja apresenta entalpia de 40,9 MJ/kg (Tabela 5). Esses valores indicam que a entalpia de combustão do biodiesel de soja é inferior à do óleo diesel, sendo a diferença na ordem de 12%. A entalpia de combustão dos ésteres etílicos de óleo de soja situa-se na faixa de 37-40 MJ/kg ⁵⁴⁻⁵⁹. Combustíveis com entalpia de combustão inferior a especificada, comprometem o rendimento do motor, fazendo com que este opere com potência inferior a anunciada pelo fabricante.

Os motores Diesel são projetados para operar com combustíveis com determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. A variação na densidade do combustível altera o conteúdo energético da porção injetada e a relação ar/combustível na câmara de combustão. O limite especificado pela ANP ¹¹ para a densidade do óleo diesel S-500 situa-se na faixa de 820-865 kg/m³. De acordo com a Tabela 4, o óleo diesel apresenta densidade de 850 kg/m³, enquanto que o biodiesel de soja apresenta densidade de 878,5 kg/m³ (Tabela 5). A maior densidade do biodiesel é justificada em função de sua elevada massa molecular, interações intermoleculares e polaridade dos ésteres.

As propriedades de volatilidade e viscosidade influenciam no processo de atomização do combustível na câmara de combustão, podendo afetar a potência e a formação de contaminantes (material particulado e hidrocarbonetos não queimados). O aumento da volatilidade facilita a

vaporização do combustível, melhorando o processo de combustão e, conseqüentemente, o rendimento do motor, entretanto, combustíveis com alta volatilidade apresentam baixa viscosidade. A portaria ANP n° 310 ¹¹, estipula em 2,5 a 5,5 mm²/s os valores da viscosidade cinemática a 40°C para o óleo diesel. Comparando-se a viscosidade do óleo diesel (2,56 mm²/s) (Tabela 4) com o biodiesel de soja (4,712 mm²/s) (Tabela 5), verifica-se que o biodiesel apresenta viscosidade superior a do óleo diesel, sendo justificada por sua estrutura molecular. A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. Esta regra também é verdadeira para o álcool empregado na reação, porque a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente superior à dos ésteres metílicos. Fatores, como a configuração das duplas ligações, influenciam na viscosidade (duplas ligações em configuração *cis* apresentam viscosidade inferior à configuração *trans*), enquanto que a posição das ligações duplas tem menor efeito sobre a viscosidade.

A volatilidade de um combustível é expressa pela curva de destilação e pelo ponto de fulgor. Este último, não tem efeito direto sobre a combustão e desempenho em motor, mas está relacionado com a inflamabilidade do combustível, que é afetada em função do teor de compostos leves. Devido a isto, o ponto de fulgor limita o ponto inicial de ebulição do produto. De acordo com a Tabela 4, o óleo diesel apresenta ponto de fulgor de 45°C, enquanto que o biodiesel de soja apresenta o valor de 135,5°C (Tabela 5). O maior ponto de fulgor do biodiesel é justificado em função de sua elevada massa molecular e de sua composição química (ésteres com estruturas semelhantes, conferem características de um composto puro, quando obtido com 100% de conversão).

5.1.1 Curva de destilação do óleo diesel

A curva de destilação do óleo diesel afeta diretamente a evolução do processo de combustão. A ANP ¹¹ limita as temperaturas de destilação dos 50% e 85% em volume recuperados. A temperatura correspondente aos 50% recuperados, contribui para o bom desempenho do motor quando o mesmo já se encontra em regime uniforme de funcionamento e nas retomadas de velocidade. Para este ponto, a ANP estabelece os valores máximos de 245-310°C. A temperatura correspondente aos 85% vol. recuperados, visa controlar o teor de frações pesadas no óleo diesel, com o objetivo de minimizar a formação de depósitos no motor, assim

como, as emissões de hidrocarbonetos não queimados, material particulado e óxidos de nitrogênio. O limite previsto pela ANP para este ponto, é de no máximo 360°C. A Figura 28 apresenta a curva de destilação do óleo diesel S-500, determinada experimentalmente conforme a norma técnica ASTM D 86.

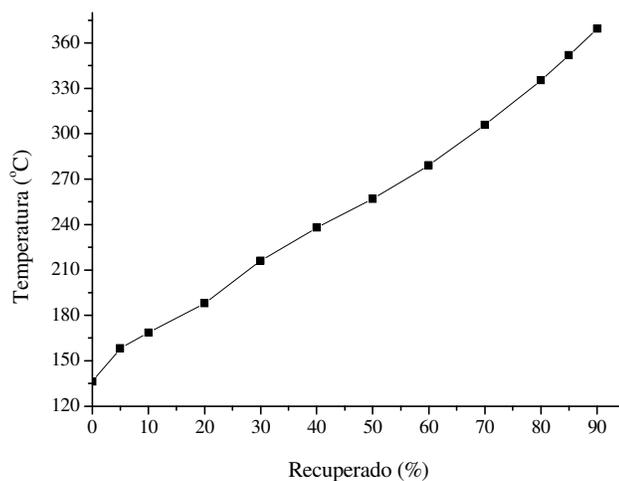


Figura 28. Curva de destilação do óleo diesel S-500 utilizado neste trabalho.

Conforme observado na Figura 28, o óleo diesel S-500 encontra-se dentro das especificações regulamentadas pela ANP para a destilação do produto. De acordo com esta figura, verifica-se uma linearidade no perfil de distribuição dos hidrocarbonetos com a temperatura, mostrando uma proporção regular entre as frações de hidrocarbonetos leves, médias e pesadas do óleo diesel. Com base nestes resultados, é possível estimar a composição média do diesel por comparação dos pontos de ebulição dos compostos evaporados, com os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos lineares saturados, referidos em literatura, conforme apresentados na Tabela 8. Deste modo, a fórmula molecular do diesel pode ser estimada em $C_{14}H_{30}$, que corresponde ao hidrocarboneto linear saturado, cuja temperatura de destilação correspondente aos 50% vol. recuperados situa-se próxima de 250°C. Uma correlação mais precisa pode ser obtida utilizando-se a cromatografia gasosa, como um instrumento de separação.

Tabela 8 – Ponto de ebulição dos hidrocarbonetos lineares saturados na faixa do diesel ^a

<i>n</i> -alcano	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)
Octano	C ₈ H ₁₈	114	125,7
Nonano	C ₉ H ₂₀	128	150,8
Decano	C ₁₀ H ₂₂	142	174,1
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	156	195,9
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170	216,3
Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	184	235,4
Tetradecano	C₁₄H₃₀	198	253,7
Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	212	270,6
Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	226	287,0
Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	240	301,8
Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	254	316,1
Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	268	329,7
Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	282	343,0
Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄	296	356,5
Docosano	C ₂₂ H ₄₆	310	368,6
Tricosano	C ₂₃ H ₄₈	324	380,2
Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	338	391,3
Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	352	401,9

^a Handbook of Chemistry and Physics. 52nd ed. 1971-1972.

A Figura 29 apresenta o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do óleo diesel (S-500), obtido por GC-FID, com identificação das *n*-parafinas através de um padrão de hidrocarbonetos lineares e parafínicos na faixa do diesel.

Mais de 200 hidrocarbonetos podem ser identificados como constituintes do óleo diesel, sendo estes divididos em três principais classes: parafinas (lineares e ramificadas), cicloparafinas e aromáticos. Destes, os hidrocarbonetos saturados representam maior percentual (>60%) na composição do óleo diesel ⁷⁰. De acordo com os resultados da Figura 29, as frações mais leves do óleo diesel, com temperaturas de ebulição entre 130°C a 195°C, representam os hidrocarbonetos contendo 8 a 11 átomos de carbono. Estas frações enquadram-se nas formulações de gasolina, porém, são adicionadas ao óleo diesel com o objetivo de aumentar sua produção, conseqüentemente aumentam a volatilidade do diesel e diminuem sua viscosidade. As frações mais pesadas, com temperaturas de ebulição acima de 315°C, representam os hidrocarbonetos

contendo 18 a 30 átomos de carbono. Estas frações são adicionadas à formulação do óleo diesel pela necessidade de maximizar sua produção, no entanto, o aumento destas frações, dificulta o processo de vaporização do combustível quando injetado na câmara de combustão. A vaporização completa do óleo diesel possibilita a redução das emissões de material particulado e hidrocarbonetos não queimados.

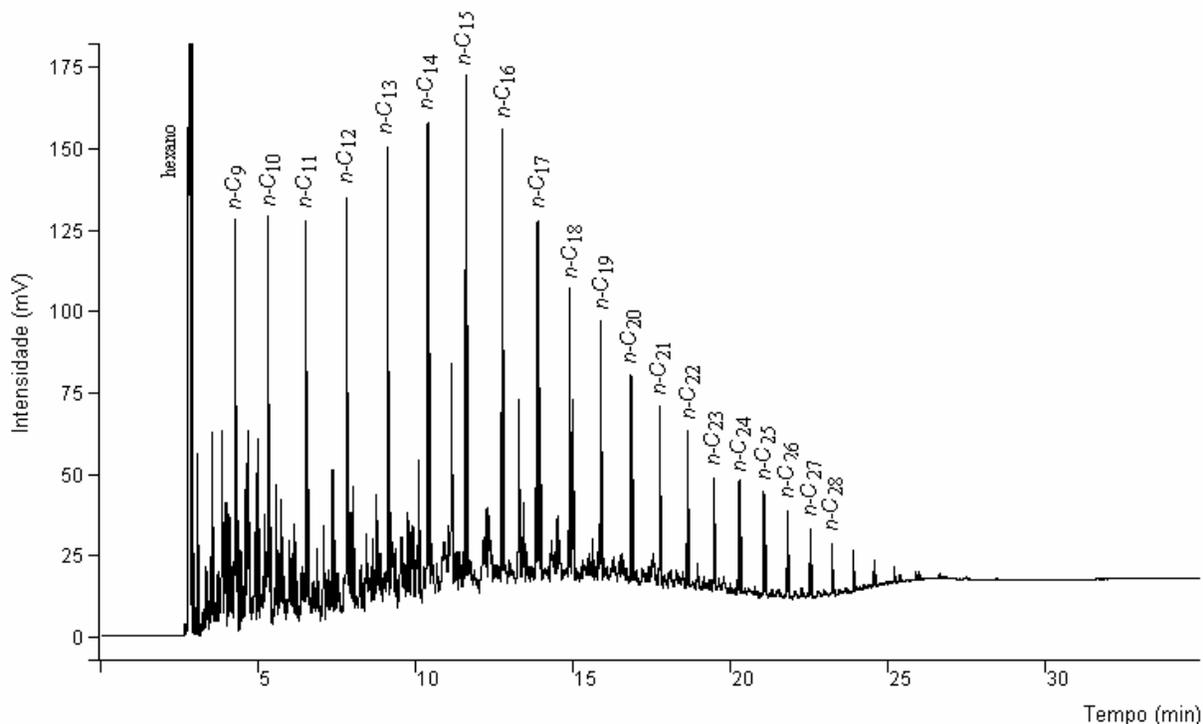


Figura 29. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos do diesel, por GC-FID.

5.1.2 Fórmula molecular e massa molecular média do óleo diesel e do biodiesel de soja

A Tabela 9 apresenta as massas moleculares dos grupos de hidrocarbonetos, obtidos cromatograficamente a partir da Figura 29, para a determinação da composição molar média do óleo diesel S-500. De acordo com os resultados expressos na Tabela 9, o óleo diesel, em média, contém aproximadamente 14 átomos de carbono e apresenta massa molar média próxima de 197 g/mol. Estes resultados são compatíveis aos observados a partir dos dados da curva de destilação do óleo diesel (Figura 28) e a estimativa feita por comparação da temperatura de ebulição do hidrocarboneto correspondente à temperatura dos 50% vol. recuperados.

Tabela 9 - Massas molares médias dos grupos de hidrocarbonetos, obtidos por GC-FID, para a determinação da composição molar média do óleo diesel S-500

<i>Grupo n-alcano</i>	<i>Massa molar n-alcano</i>	<i>% molar do grupo^a</i>	<i>N° de átomos de carbono^b</i>	<i>Massa molar do grupo/mol diesel</i>
C8	114	3,569	0,286	4,069
C9	128	11,672	1,050	14,940
C10	142	10,759	1,076	15,278
C11	156	7,347	0,808	11,461
C12	170	8,975	1,077	15,257
C13	184	9,099	1,183	16,743
C14	198	8,404	1,177	16,640
C15	212	10,082	1,512	21,374
C16	226	6,062	0,970	13,699
C17	240	6,623	1,126	15,895
C18	254	4,231	0,762	10,747
C19	268	3,242	0,616	8,688
C20	282	2,430	0,486	6,852
C21	296	1,831	0,385	5,420
C22	310	1,510	0,332	4,681
C23	324	1,075	0,247	3,482
C24	338	0,737	0,177	2,492
C25	352	0,561	0,140	1,974
C26	366	0,468	0,122	1,711
C27	380	0,442	0,119	1,678
C28	394	0,288	0,081	1,135
C>28	408	0,595	0,18	2,518
Somatório		100	13,909	196,733

^a: corresponde a % em área do grupo;

^b: (% molar do grupo/100)x n° de átomos de carbono no grupo

A fórmula molecular média e a massa molar média dos ésteres etílicos de óleo de soja foram estimadas teoricamente, considerando a conversão completa do óleo de soja e as concentrações molares dos ácidos graxos presentes no mesmo. A Tabela 10 apresenta as massas molares dos ésteres etílicos, para a determinação da composição molar do biodiesel de soja.

Tabela 10 - Massas molares dos ésteres etílicos de óleo de soja, para a determinação da composição molar do biodiesel

<i>Fórmula do éster etílico</i>	<i>Nomenclatura do éster</i>	<i>Massa molar do éster etílico</i>	<i>% molar do éster etílico^c</i>	<i>Nº de átomos de carbono</i>	<i>Massa molar do éster/mol biodiesel</i>
$C_{16}H_{31}O_2C_2H_5$	Palmitato de etila [0 ^a]	284	11	1,98	31,24
$C_{18}H_{35}O_2C_2H_5$	Estearato de etila [0 ^a]	312	4	0,80	12,48
$C_{18}H_{33}O_2C_2H_5$	Oleato de etila [1 ^a (9) ^b]	310	23	5,29	71,30
$C_{18}H_{31}O_2C_2H_5$	Linoleato de etila [2 ^a (9,12) ^b]	308	54	10,8	166,32
$C_{18}H_{29}O_2C_2H_5$	Linolenato de etila [2 ^a (9,12) ^b]	306	8	1,60	24,48
Somatório			100	20,47	305,82

^a: Nº de duplas ligações; ^b: Posição das duplas ligações; ^c: Valor teórico;

De acordo com os valores expressos na Tabela 10, o biodiesel de soja etílico apresenta aproximadamente 20 átomos de carbono e massa molar média próxima de 306 g/mol. Esta característica confere ao biodiesel de soja, maior densidade, viscosidade e ponto de ebulição (se comparado com o óleo diesel S-500), além disso, devido a sua estrutura linear e tamanho da cadeia carbônica, o biodiesel também apresenta maior dificuldade ao escoamento quando submetido a baixas temperaturas.

A Tabela 11 apresenta as fórmulas moleculares médias e massas moleculares médias do óleo diesel e biodiesel de soja etílico. Estes resultados são compatíveis aos apresentados por Ozsezen⁵⁴ e Canakci⁵⁹ e são de fundamental importância para a definição dos coeficientes estequiométricos no cálculo da *relação ar/combustível*.

Tabela 11 – Fórmula molecular média e massa molecular média do óleo diesel S-500 e do biodiesel de soja etílico

Combustível	Fórmula molecular média	Massa molar média (g/mol)	Carbono (% molar)	Hidrogênio (% molar)	Oxigênio (% molar)
Óleo diesel	$C_{13,9}H_{29,8}$	196,7	84,8	15,7	-
Ésteres etílicos de soja	$C_{20,5}H_{28,2}O_2$	305,8	80,3	9,2	10,5

5.2 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO CONJUNTO MOTOR/GERADOR

O procedimento utilizado para a avaliação do processo de combustão, empregou dois motores ciclo Diesel (com variação na taxa de compressão e ângulo inicial de injeção de combustível), cujas especificações são apresentadas no capítulo 4, seção 4.2.1. A rotação de ambos os motores foi auto-regulada mecanicamente por um sistema governador centrífugo que atua diretamente na bomba injetora. A carga a qual os motores operaram, foi determinada mediante geradores elétricos acoplados ao eixo dos motores. De acordo com o trabalho mecânico realizado pelo eixo do motor, gera-se uma tensão elétrica no gerador, sendo a energia elétrica dissipada em um banco de resistências. A medida da potência dissipada no banco de resistências foi determinada pelo produto da voltagem e da corrente elétrica (conforme descrito no capítulo 4, seção 4.3.2).

Os motores Diesel mais antigos não possuem controle de entrada de ar para a câmara de combustão, sendo a vazão de ar para o sistema, determinada pela rotação do motor. Neste trabalho, como os motores operaram com rotação constante (3600 rpm), a vazão de ar foi mantida aproximadamente constante, ou seja, em um intervalo definido. Portanto, com a vazão de ar fixa, o que varia é a vazão de combustível para o motor. Variando-se a carga do motor, injeta-se mais ou menos combustível.

A fim de definir as melhores condições de operação dos conjuntos motor/gerador para avaliação do desempenho dos combustíveis, verificaram-se o efeito da variação da carga sobre a relação de mistura ar/combustível (λ), consumo específico de combustível e temperatura da exaustão. Os ensaios foram realizados com seis diferentes cargas utilizando-se óleo diesel como combustível. Os resultados representam no mínimo seis ensaios para cada condição avaliada e referem-se aos conjuntos motor/gerador desconsiderando a perda de eficiência no gerador, a qual foi estimada em aproximadamente 30% nas condições de projeto (4200 W para o motor e 2900 W para o gerador).

5.2.1 Razão ar/combustível (λ) e concentração de oxigênio nos gases de exaustão

Conforme descrito no capítulo 4, seção 4.3.4, a razão entre a “*massa de ar e a massa de combustível admitido nas condições reais de operação do motor*”, dividido pela razão entre a “*massa de ar e a massa de combustível estequiométrico*” é denominada razão de mistura ar/combustível (λ). Os motores Diesel são projetados para operar com razões de mistura próximas de 1,4. Entretanto, devido ao regime de trabalho (carga e rotação) do motor, este valor varia na faixa de 1,2 a 1,6. Portanto, a combustão nestes motores sempre ocorre com excesso de ar (mistura pobre em combustível).

A Figura 30 (A) apresenta os resultados da razão da mistura ar/combustível (λ) em função da potência dissipada no banco de resistências, utilizando o motor com baixa taxa de compressão (M1). A partir destes resultados observa-se uma linearidade e uma baixa dispersão no intervalo entre 1500-2800 W, indicando que o λ é inversamente proporcional à potência. Para o intervalo de potência <1500 W, constata-se um aumento da dispersão dos resultados e um desvio da linearidade. Este fato pode ser explicado pela instabilidade do sistema motor/gerador, ou seja, em operações com baixa carga, a rotação tende a disparar, estabilizando em um valor superior a 3600 rpm, com conseqüente aumento da vazão de ar e da razão de mistura ar/combustível (superior ao esperado, considerando a linearidade observada com cargas superiores).

De acordo com a Figura 30 (A) e (B), para potência na faixa de 400-1400 W, o motor opera com grande excesso de ar ($\lambda=2-1,6$ e $\%O_2=15,5-13,5$), bastante afastado das condições ideais de operação. No intervalo de 1500-2800 W, o motor opera com $\lambda=1,6-1,3$ e $\%O_2=13-9$, que corresponde à janela de operação da maioria dos motores Diesel comerciais. Para potência superior a 2800 W, a razão ar/combustível e a concentração de oxigênio diminuem conseqüentemente, há uma maior introdução de combustível na câmara de combustão. Nesta condição, o motor/gerador trabalha próximo do seu limite máximo de operação, podendo causar problemas mecânicos e a diminuição de sua vida útil.

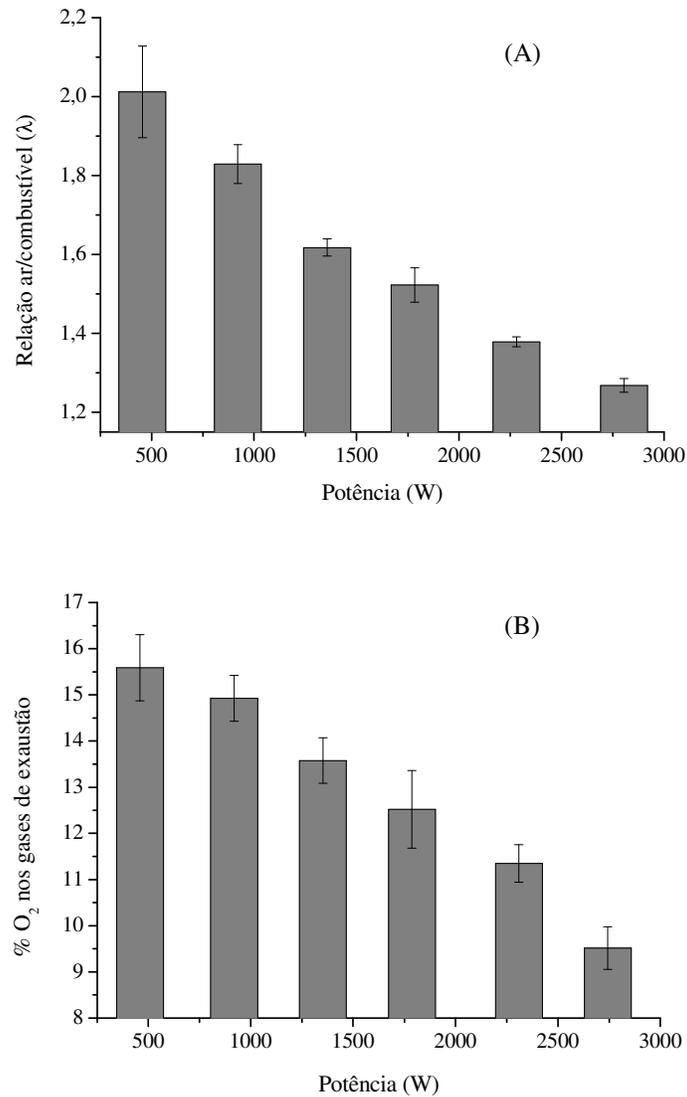


Figura 30. (A) Razão da mistura ar/combustível (λ) e (B) concentração de O_2 nos gases de exaustão do diesel, em função da variação da potência dissipada no banco de resistências, para o motor operando com baixa taxa de compressão (M1).

5.2.2 Consumo específico de combustível

O consumo específico de combustível (g/kWh) fornece um indicativo da eficiência do conjunto motor/gerador em produzir trabalho útil a partir da energia liberada no processo de combustão e corresponde ao fluxo mássico de combustível por unidade de potência produzida.

Segundo Heywood ², para motores de ignição por centelha (ciclo Otto) que operam com baixa taxa de compressão (entre 9-11) e λ entre 0,8-1,1, os valores mínimos do consumo específico aproximam-se de 270 g/kWh, enquanto que para motores de ignição por compressão (ciclo Diesel), com taxa de compressão entre 14-23 e λ entre 1,2-1,6, os melhores valores situam-se próximos de 200 g/kWh.

A potência dissipada no banco de resistências corresponde a uma parcela da energia liberada no processo de combustão. A Figura 31 apresenta os resultados do consumo específico de combustível (g/kWh) em função da potência dissipada no banco de resistências para os dois conjuntos motor/gerador M1 e M2.

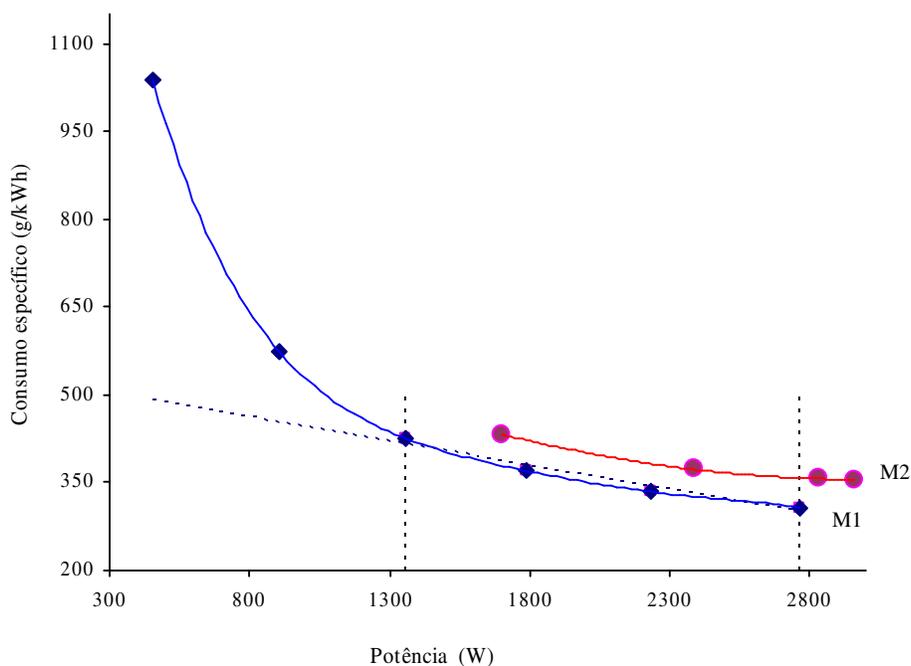


Figura 31. Consumo específico do óleo diesel em função da potência dissipada no banco de resistências, para os motores Diesel operando com baixa (M1) e com alta taxa de compressão (M2).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 31, observa-se um maior consumo específico para o motor com maior taxa de compressão (M2). Para o motor com maior taxa de compressão, espera-se um maior rendimento termodinâmico do ciclo, devido a maior temperatura da câmara de combustão, entretanto, os resultados da Figura 31 indicam um efeito contrário. O avanço no ângulo de injeção aumenta a pressão no interior da câmara de combustão durante a

fase de compressão, maximizando o trabalho que é fornecido ao sistema – trabalho negativo. Para uma mesma rotação e o mesmo volume da câmara de combustão, a maior taxa de compressão, resulta em um aumento da potência do motor. O aumento simultâneo da taxa de compressão com o avanço no ângulo de injeção não aumenta a eficiência do ciclo, uma vez que o trabalho negativo aumenta e a pressão após o ponto morto superior diminui rapidamente, como consequência do maior ângulo de injeção. Estas características explicam a maior potência, maior formação dos óxidos de nitrogênio e redução na formação do material particulado, uma vez que com o aumento da temperatura na câmara de combustão, aumenta a velocidade de queima do combustível e a formação de NO_x .

O consumo específico para a máxima potência do motor/gerador com menor taxa de compressão é de 307 g/kWh e para o motor com maior taxa de compressão o consumo específico é de 356 g/kWh. Considerando a eficiência de 70% do gerador, o consumo específico unicamente do motor deverá situar-se em 215 g/kWh (para o motor com menor taxa de compressão) e 250 g/kWh (para o motor com maior taxa de compressão), indicando que o rendimento térmico destes motores situa-se dentro da faixa esperada para os motores que operam com ciclo Diesel.

Conforme os valores expressos na Figura 31, a maior eficiência para o conjunto motor/gerador situa-se na faixa de 1800 a 2800 W. Com baixa carga (400-1400 W), o consumo específico aumenta significativamente devido, principalmente, à operação do sistema na região ultra-pobre (com grande excesso de ar, como pode ser observado na Figura 30 (B)), na qual boa parte da energia produzida no processo de combustão é utilizada simplesmente para aquecer o ar, promovendo uma redução da temperatura da câmara de combustão e, conseqüentemente, a redução da eficiência termodinâmica do ciclo. Nestas condições, portanto, o rendimento do motor é menor, devido às perdas térmicas no processo e à redução da eficiência termodinâmica do ciclo térmico, devido à redução da temperatura na câmara de combustão. Além disso, para potência inferior a 1400 W, o gerador opera numa condição distinta da condição de projeto, aumentando a perda de eficiência (>30%). Com carga superior a 1800 W, o consumo específico diminui, devido à redução das perdas térmicas em função da menor quantidade de ar e o gerador opera dentro da condição de projeto.

5.2.3 Temperatura de exaustão do motor

A temperatura da exaustão tem como limite superior a resistência das peças mecânicas e a qualidade do óleo lubrificante. Em condições extremas de operação do motor (máxima carga), as temperaturas dos gases e do óleo lubrificante aproximam-se do limite máximo de temperatura de operação do motor. A partir dos resultados indicados na Figura 32, observa-se um comportamento crescente da temperatura da exaustão do motor com a potência dissipada no banco de resistências.

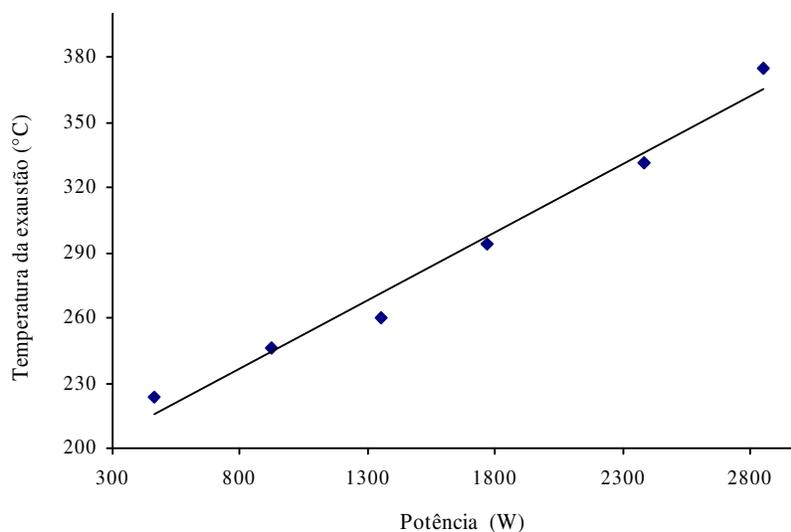


Figura 32. Temperatura dos gases de exaustão do diesel em função da potência dissipada no banco de resistências, para o motor operando com baixa taxa de compressão (M1).

Durante os ensaios com motor, constatou-se que para altos valores de potência (com máxima carga) e, conseqüentemente, elevados valores da temperatura do gás, a temperatura do óleo lubrificante atinge seu valor máximo (conforme recomendações do fabricante). Para altos valores de potência, o tempo de queima do combustível diminui, devido ao maior tempo de abertura do bico injetor, maximizando a formação de produtos decorrentes da combustão incompleta do óleo diesel.

Em função dos resultados obtidos para o consumo específico de combustível, relação de mistura ar/combustível (λ) e temperatura de exaustão do motor, optou-se em trabalhar com a potência próxima de 1800 W (que corresponde a quatro resistências), visto que nesta condição o consumo específico é reduzido, aproximando-se do valor indicado pelo fabricante e também em função dos resultados observados para temperatura de exaustão do motor. Estes ensaios preliminares serviram para estabelecer a condição de operação do sistema motor/gerador para avaliação do desempenho, emissões e tratamento catalítico pós-combustão do diesel, biodiesel e formulações.

5.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO EM MOTOR COM DIESEL, BIODIESEL E FORMULAÇÕES

A avaliação da qualidade dos combustíveis, diesel, biodiesel de soja etílico (B100) e suas formulações (BXX), foi realizada em testes de desempenho e emissões, utilizando o conjunto motor/gerador com baixa taxa de compressão (M1), em condições de velocidade (3600 rpm) e carga (1800 W) constantes, preliminarmente estabelecidas no item 5.2. Foram empregadas formulações de biodiesel de soja em óleo diesel nas proporções mássicas de 10% (B10), 20% (B20), 30% (B30) e 50% (B50). Nos itens seguintes são apresentados os resultados da avaliação dos respectivos combustíveis em ensaios com motor.

5.3.1 Consumo específico de combustível

A Figura 33 apresenta o consumo específico de combustível para o motor de baixa taxa de compressão, alimentado com diesel, biodiesel e formulações biodiesel/diesel, em condições de velocidade (3600 rpm) e carga (1800 W) constantes.

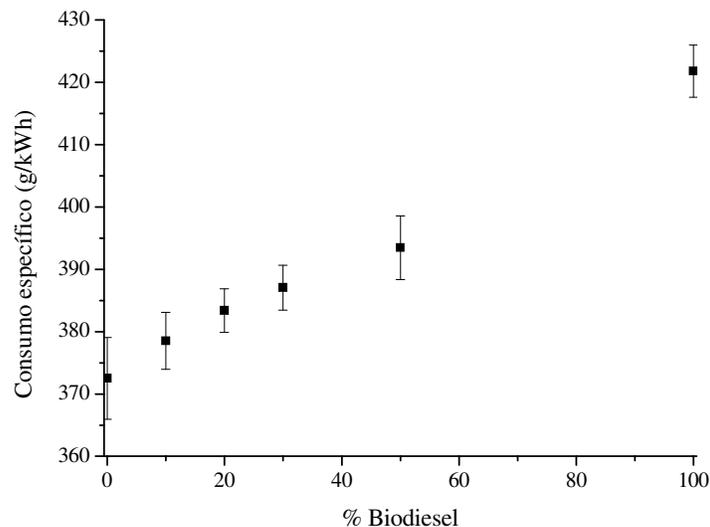


Figura 33. Consumo específico de combustível (g/kWh) para o motor operando com baixa taxa de compressão (M1), alimentado com diesel, biodiesel e formulações biodiesel/diesel, em condições de velocidade (3600 rpm) e carga (1800 W) constantes.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 33, observa-se que o biodiesel e suas misturas apresentam um consumo específico superior ao óleo diesel. Esta diferença pode ser atribuída às propriedades físico-químicas do biodiesel, relacionadas com sua massa específica, volatilidade, viscosidade e entalpia de combustão. O aumento na viscosidade do biodiesel altera o processo de atomização, trazendo como consequência, uma elevação do consumo específico. A presença de biodiesel nas formulações (BXX) diminui a volatilidade e aumenta a viscosidade da mistura. Aparentemente, para concentrações de biodiesel inferiores a 20% estas propriedades são pouco alteradas, minimizando o aumento do consumo específico decorrente da variação da viscosidade e da volatilidade das formulações.

O consumo específico de combustível depende da relação entre o sistema de injeção e as propriedades do combustível. Estudos mostram que a maior viscosidade do biodiesel pode reduzir a atomização e causar maior emissão de poluentes após longo tempo de operação^{62,200}. Combustíveis com alta viscosidade tendem a causar depósitos no injetor, bomba e cilindro, resultando na combustão incompleta do combustível²⁰¹. Ejim e colaboradores¹¹⁹ apresentaram uma comparação das características de atomização de vários biodieseis e misturas binárias de biodiesel/diesel. O estudo revelou que grandes diferenças na viscosidade, densidade e tensão

superficial dos biodieseis (em relação ao óleo diesel) dificultam o processo de atomização. O diâmetro médio das gotículas de biodiesel de soja (B100) foi aproximadamente 30% superior ao do óleo diesel (D-2). No entanto, formulações com B20 aumentaram aproximadamente 4% o tamanho das gotículas.

As diferenças entre as propriedades físico-químicas do óleo diesel e do biodiesel provocam uma pequena variação no tempo de injeção dinâmica dos combustíveis, assim como na distribuição da fração mássica do combustível evaporado e na velocidade do jato do *spray* (pulverização) dentro do cilindro ¹¹⁸. O biodiesel possui maior tempo de evaporação do que o óleo diesel, que é justificado pelo maior diâmetro das gotículas. Os fatores que retardam a evaporação do biodiesel são: sua maior viscosidade, maior tensão superficial, maior ponto de ebulição e menor pressão de vapor. Estes fatores são atribuídos a maior massa molecular do biodiesel em relação ao óleo diesel. Devido a sua maior dificuldade de evaporação (com formação de gotículas maiores) e menor velocidade de queima, as gotículas do biodiesel acabam se depositando nas paredes do cilindro e pistão. Além disso, durante o processo de atomização, o biodiesel craqueia formando hidrocarbonetos olefínicos, os quais polimerizam, se depositam junto às paredes do cilindro e escorrem para o cárter do motor, formando uma goma junto com o óleo lubrificante.

O aumento do consumo específico de combustível com a adição de biodiesel nas formulações é atribuído a menor entalpia de combustão do biodiesel de soja em relação ao óleo diesel. A entalpia de combustão ou poder calorífico do combustível indica a quantidade de energia liberada na reação de oxidação de 1,0 kg de combustível. De acordo com a Tabela 4, a entalpia de combustão do óleo diesel (46,4 MJ/kg) é superior à entalpia de combustão do biodiesel de soja (40,9 MJ/kg). Considerando os resultados da Figura 33, observa-se um aumento do consumo específico em 13% quando o motor opera com B100 (valor experimental). Este resultado é compatível com a diferença na entalpia de combustão do óleo diesel para o biodiesel de soja.

Resultados similares para o consumo específico foram obtidos por Canakci ⁵⁹ utilizando biodiesel de soja e formulações BXX. Neste caso, houve um aumento de 13,8% no consumo específico com a utilização de B100 e a diferença entre o poder calorífico dos combustíveis (diesel e B100) foi de 12%.

O maior consumo específico (g/kWh) para o biodiesel (em relação ao óleo diesel) requer uma maior massa de combustível injetada na câmara de combustão para produzir a mesma energia (1,0 kWh). No entanto, considerando as densidades dos dois combustíveis, espera-se que a diferença percentual no consumo volumétrico específico do biodiesel diminua em relação ao óleo diesel. O consumo volumétrico específico (L/kWh) corresponde ao volume (litro) de combustível necessário para gerar 1,0 kW/h de trabalho, sendo determinado a partir da densidade do combustível. A Tabela 12 apresenta os valores de densidade e consumo volumétrico específico do óleo diesel e biodiesel de soja utilizados neste trabalho.

Tabela 12 – Consumo volumétrico (L/kWh) do óleo diesel e biodiesel de soja etílico

Combustível	Densidade (kg/m ³)	Consumo específico volumétrico de combustível (L/kWh)*
Óleo diesel	850,1	0,488 (0,010)
Biodiesel de soja	878,5	0,534 (0,005)

*Média e desvio padrão correspondente a no mínimo cinco ensaios.

Conforme os resultados da Tabela 12, a maior densidade do biodiesel (3,3% superior a do óleo diesel) confere um consumo volumétrico específico 9,4% superior ao do óleo diesel. A diferença entre o aumento percentual em g/kWh (13%) e em L/kWh (9,4%) com a utilização de B100, equivale ao aumento percentual na densidade. Neste sentido, estima-se que formulações contendo 10% de biodiesel (B10) aumentem 1,3% o consumo específico mássico (g/kWh) e 0,9% o consumo específico volumétrico (L/kWh), em relação ao óleo diesel. O aumento do consumo específico de biodiesel em relação ao óleo diesel, é parcialmente compensado pela maior densidade do biodiesel no sistema de injeção.

5.3.2 Eficiência térmica

A eficiência térmica é definida como o trabalho específico realizado pelo motor (energia por unidade de massa) dividido pela entalpia de combustão do combustível. De acordo com a Tabela 13, a eficiência térmica do motor operando com biodiesel de soja e com óleo diesel é

praticamente a mesma. Isto significa que o motor converte a energia química do combustível (B100 e B0) em energia mecânica com eficiência muito próxima, para ambos combustíveis. Estes resultados concordam com os obtidos por outros autores^{42,57,59,66,70}.

Tabela 13 – Eficiência térmica do motor operando com óleo diesel e biodiesel de soja etílico

Combustível	Eficiência térmica (η), %
Óleo diesel	26,7
Biodiesel de soja etílico	26,8

A relação entre a energia utilizada e a energia fornecida é sempre inferior à unidade. Esta relação define o rendimento do ciclo térmico. Nos motores à gasolina, esse rendimento raramente ultrapassa 30%, ao passo que nos motores Diesel modernos, este valor pode chegar a 45%.

5.3.3 Porcentagem de oxigênio

A Figura 34 apresenta a concentração de oxigênio nos gases de exaustão em função da porcentagem de biodiesel nas formulações. Conforme previsto, uma vez que o motor opera com rotação, carga (potência) e vazão de ar constante, a adição de biodiesel aumenta a porcentagem de oxigênio nos gases de exaustão, devido à concentração de O_2 na composição do biodiesel. O aumento da concentração de O_2 nos gases de exaustão ocorre porque o biodiesel necessita de uma menor quantidade de ar estequiométrico para a reação de oxidação. De acordo com a respectiva figura, verifica-se que com o motor operando com óleo diesel, a concentração média de O_2 na exaustão, situa-se em 12%, enquanto que para o biodiesel e formulações, a quantidade de O_2 é de aproximadamente 14,5%.

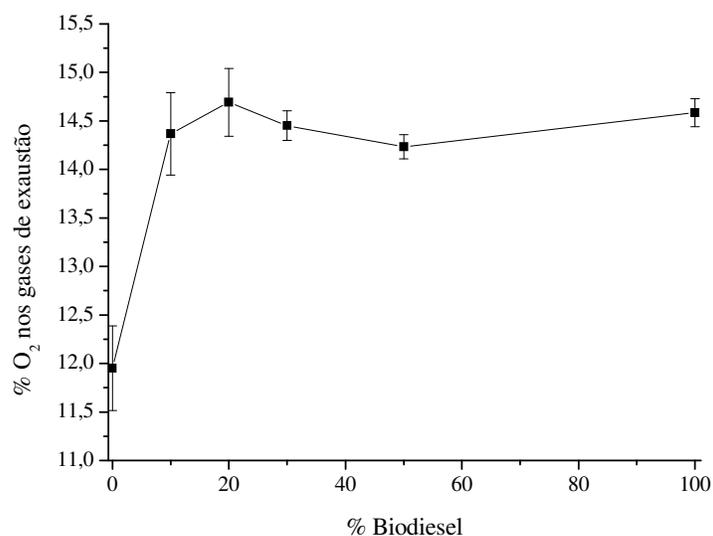


Figura 34. Concentração de oxigênio (%) nos gases de exaustão do diesel, biodiesel e suas formulações, para o motor operando com baixa taxa de compressão (M1).

Para as formulações (BXX), o aumento da concentração de O₂ nos gases de exaustão não é linear. Uma vez que o motor opera com carga e rotação constante, é necessária uma maior massa de combustível, devido a menor entalpia de combustão do biodiesel. Este efeito compensatório entre a menor quantidade de O₂ estequiométrico e a menor entalpia de combustão do biodiesel e formulações (maior massa de combustível a ser injetada) conduz a um aumento da concentração de O₂ nos gases de exaustão. De acordo com os resultados da Figura 34, para formulações BXX superiores a B10, a concentração de O₂ na exaustão mantém-se aproximadamente constante.

5.4 EMISSÕES DOS COMPOSTOS GERADOS NA COMBUSTÃO DO DIESEL, BIODIESEL E FORMULAÇÕES

A formação de contaminantes atmosféricos resultantes da utilização de máquinas térmicas que utilizam ciclo Diesel depende basicamente de três fatores: características físico-químicas do combustível (viscosidade e volatilidade), projeto da câmara de combustão (taxa de compressão) e condições de operação (velocidade, carga e pressão de injeção).

Uma característica essencial do combustível para utilização em motor ciclo Diesel, é que este deve apresentar viscosidade adequada para a auto-lubrificação do sistema de injeção. Além disso, o combustível deve entrar em auto-ignição em contato com o ar em temperaturas elevadas. Esta característica de auto-ignição é favorável ao arranque do motor e assegura uma combustão mais “suave” possibilitando à máxima produção de trabalho, minimizando, assim, a produção de contaminantes no sistema de exaustão. A facilidade de auto-ignição do combustível é indicada pelo número de cetano. Para obter alto rendimento térmico, o motor Diesel deve apresentar alta taxa de compressão, que permite alcançar elevadas temperaturas no momento da injeção do combustível na câmara de combustão, proporcionando a auto-ignição instantânea do combustível. O sistema de injeção deve permitir uma atomização adequada para que o combustível queime completamente sem atingir as paredes do cilindro.

As características físico-químicas do combustível, assim como, a temperatura e a pressão no interior da câmara de combustão irão influenciar diretamente no processo de formação de contaminantes em motores ciclo Diesel. O tempo de injeção e a pressão do injetor têm um efeito direto no rendimento térmico do ciclo e também influenciam no processo de formação das emissões. Os principais contaminantes gerados no processo de combustão em motores ciclo Diesel são: óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado (MP) e, em menores concentrações, hidrocarbonetos não queimados (HC) e monóxido de carbono (CO).

As emissões da exaustão, abordadas neste capítulo do trabalho, incluem NO_x , material particulado e hidrocarbonetos não queimados (HC). As emissões de monóxido de carbono (CO) apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do método utilizado, 0,01% (100 ppm), por isso não serão apresentadas neste capítulo.

5.4.1 Emissões de Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

O mecanismo de formação dos NO_x a partir do nitrogênio atmosférico ^{202,203}, tem sido extensivamente estudado e é aceito que ele é altamente dependente da temperatura, devido a alta energia de ativação necessária para as reações envolvidas.

A velocidade de formação dos NO_x depende da temperatura da reação e da concentração dos reagentes. Na região da frente de chama existe uma competição entre o oxigênio para formação dos NO_x e o oxigênio para a oxidação do combustível. Quanto maior a temperatura,

maior é a velocidade de deslocamento da frente de chama (ou velocidade de propagação) e maior é a formação dos NO_x . As características que influenciam a velocidade da frente de chama referem-se à volatilidade do combustível, razão de mistura ar/combustível, temperatura da mistura, modo de operação do motor, velocidade do motor e geometria da câmara de combustão. As emissões de NO_x nos processos de combustão aumentam exponencialmente com a temperatura e estão relacionadas com o excesso de ar ($\lambda > 1$) na mistura ar/combustível.

5.4.1.1 Emissões de NO com a utilização de Biodiesel

A Figura 35 apresenta as concentrações de NO nos gases de exaustão do diesel, biodiesel de soja (B100) e formulações (B10, B20, B30 e B50), empregando o conjunto motor/gerador com baixa taxa de compressão, em condições de carga e rotação constantes.

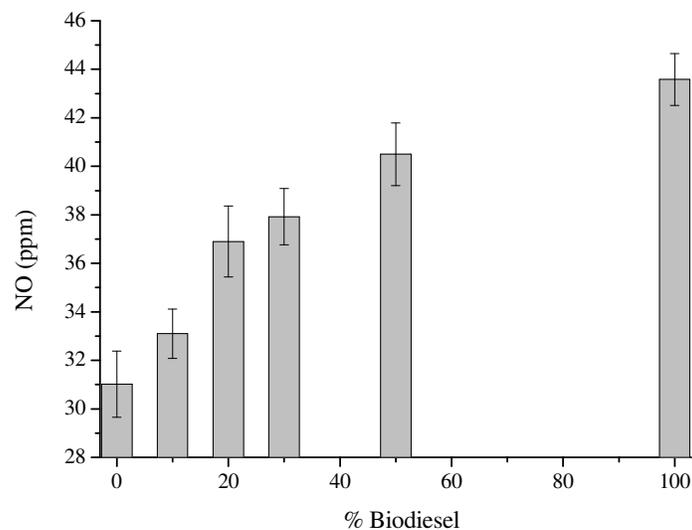


Figura 35. Concentração de NO nos gases de exaustão do diesel, biodiesel de soja e formulações biodiesel/diesel (B10, B20, B30, B50), com o motor operando com baixa taxa de compressão (M1).

Os resultados da Figura 35 indicam que a utilização de biodiesel tende a aumentar os níveis de NO nos gases de exaustão. Tomando como base a volatilidade do combustível, espera-se que, quanto menor a volatilidade, menor seja a temperatura da frente de chama e menor a formação de

NO. Entretanto, os resultados apresentados, indicam que, quanto maior a concentração de biodiesel na formulação (menor volatilidade), maior é a concentração de NO nos gases de exaustão. Desta forma, constata-se que a volatilidade não é o parâmetro principal para justificar o aumento da concentração de NO com a utilização de biodiesel.

De acordo com a literatura^{59,67,124,204}, o aumento da concentração de NO_x com a utilização de biodiesel está relacionado com a característica de compressibilidade do biodiesel. O biodiesel apresenta menor compressibilidade (maior *bulk modulus*) que o óleo diesel. Esta característica lhe confere um maior avanço de injeção, resultando em um aumento da pressão e da temperatura dentro da câmara de combustão, com conseqüente aumento das emissões de NO_x.

De acordo com resultados da Figura 35, comparando-se com o óleo diesel, verifica-se que o biodiesel (B100) aumenta em média 16% a concentração de NO. Este valor é consistente com os resultados observados por Murillo e colaboradores⁵⁸.

5.4.2 Emissões de Material Particulado (MP)

O material particulado forma-se em altas temperaturas em regiões da câmara de combustão ricas em combustível, a partir de gotículas individuais, envolvendo uma seqüência de etapas elementares. Nessas regiões, a reação de oxidação é limitada pela concentração de oxigênio, cujo transporte ocorre por difusão através da chama.

Usualmente, o material particulado (MP) é definido como qualquer massa de material coletado em um filtro do sistema de amostragem, em condições previamente estabelecidas. Tendo em vista facilitar a descrição do seu comportamento químico, o material particulado é dividido em duas frações: a fração insolúvel (composta basicamente de carbono e sulfatos) e a fração orgânica (composta do combustível e do óleo lubrificante não queimados ou parcialmente oxidados). A composição do material particulado é dependente do tipo de motor, das condições de operação e da qualidade do combustível.

5.4.2.1 Material particulado versus concentração de oxigênio nos gases de exaustão

Os ensaios para a quantificação do material particulado (mg/m^3) (MP) em função da concentração de oxigênio nos gases de exaustão (equivalente à carga do motor) foram realizados empregando-se o conjunto motor/gerador com baixa taxa de compressão (M1) e com a temperatura do suporte (contendo o filtro) mantida em 100°C . Os resultados da quantidade de material particulado (mg/m^3) retido no filtro, em função da concentração de O_2 nos gases de exaustão são apresentados na Figura 36.

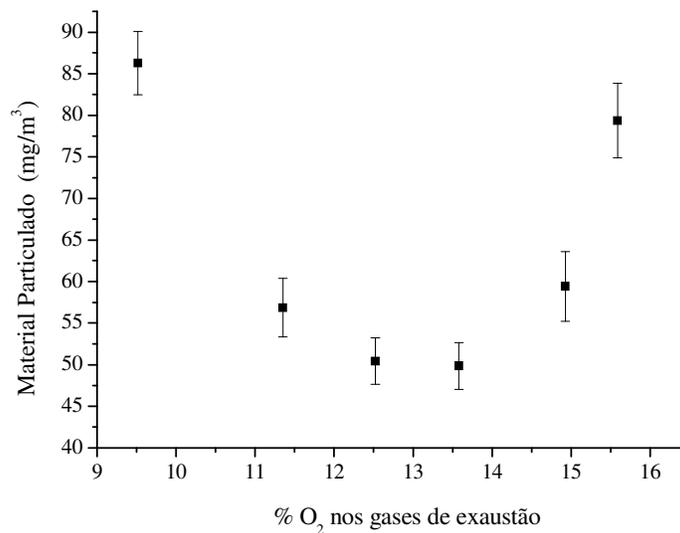


Figura 36. Material particulado do diesel em função da concentração de oxigênio nos gases de exaustão.

Conforme observado na figura acima, a menor quantidade de material particulado é obtida com concentrações de oxigênio na faixa de 12 a 14%, que representa a condição de projeto da maioria dos motores Diesel. Com o sistema operando nesta condição, a quantidade de material particulado formado é mínima, devido ao sistema de injeção trabalhar na condição ótima de operação, obtendo-se pequenas gotículas do combustível no interior da câmara de combustão, melhorando o processo de oxidação.

À medida que a concentração de oxigênio aumenta, a carga do motor diminui (ver Figura 30), afastando-se da condição de projeto do injetor, dificultando a atomização, reduzindo a temperatura da câmara de combustão e a velocidade de queima, com conseqüente aumento da

formação de incombustos e material particulado. Nestas condições, a maior parte do material particulado é formada por hidrocarbonetos não queimados, condensados nos núcleos carbônicos. A observação deste aumento da massa de material particulado em função da redução da carga do motor, somente foi possível devido à baixa temperatura do suporte (contendo o filtro). Lapuerta e colaboradores¹³⁰ observaram uma redução significativa das emissões de material particulado com o motor operando com baixa carga, a qual foi justificada, devido à baixa temperatura do cilindro, que causa dificuldade de vaporização e queima dos hidrocarbonetos de maior massa molecular.

Para regiões com altas concentrações de oxigênio, a pressão parcial dos hidrocarbonetos diminui favorecendo a vaporização, proporcionando uma redução da formação de material particulado. Entretanto, como a quantidade de combustível injetada na câmara de combustão diminui, a temperatura também diminui dificultando a vaporização do combustível. A análise entre a pressão parcial versus temperatura, não é suficiente para justificar o aumento da formação de material particulado com o aumento da concentração de oxigênio. Desta forma podemos supor que o aumento da quantidade de material particulado com a redução da carga (aumento da concentração de oxigênio) está relacionado com a eficiência do sistema de injeção e com a redução da temperatura da câmara de combustão.

A partir dos resultados da Figura 36 observa-se que para concentrações de oxigênio inferiores a 12%, a formação de material particulado aumenta. Este fato pode ser justificado em função do aumento da carga do motor, uma vez que para a mesma quantidade de ar na câmara de combustão, ocorre um aumento da quantidade de combustível injetado. Nestas condições a temperatura da câmara de combustão aumenta, favorecendo a vaporização do combustível. O aumento da formação de material particulado está relacionado com a maior velocidade do combustível injetado na câmara de combustão, fazendo com que as gotículas aproximem-se das paredes do cilindro com região de baixa temperatura ocorrendo a extinção da chama.

A quantificação do material particulado depende do procedimento de amostragem. A dispersão observada nos resultados se dá em função da temperatura do suporte na amostragem. Durante o processo de amostragem o filtro foi mantido na temperatura de 100°C com auxílio de um forno com controle eletrônico de temperatura. No entanto, a temperatura dos gases de exaustão apresenta uma pequena variação em função das condições ambientais e de operação.

Resultados semelhantes da variação do material particulado em função da carga do motor foram obtidos por Chen e colaboradores ¹³⁸. Eles observaram que a operação do motor com baixa carga conduz a um aumento da fração orgânica do material particulado (composta de hidrocarbonetos não queimados adsorvidos na porção seca do material particulado). Com alta carga a fração orgânica foi significativamente reduzida e a fração seca (fuligem) incrementada. Eles também verificaram que as emissões de hidrocarbonetos voláteis foram 4,5 vezes maior com a operação em baixa carga (em relação à operação com alta carga).

5.4.2.2 Quantificação do material particulado do diesel e avaliação de sua fração orgânica volátil

O sistema de amostragem para a quantificação do material particulado foi desenvolvido para avaliar os hidrocarbonetos condensados no material particulado e nos gases de exaustão do motor Diesel. O procedimento controla a temperatura de amostragem do material particulado e condensa a fração volátil dos gases de exaustão.

O túnel de diluição com ar atmosférico, segundo a norma NBR 14489 ²⁰⁵, serve para baixar a pressão parcial dos gases e evitar a condensação de compostos voláteis no sistema. Neste trabalho, o fluxo dos gases de exaustão passa diretamente através do filtro com controle de temperatura, sem o resfriamento proporcionado pelo sistema de diluição. Desta forma, há um aumento da pressão de vapor dos hidrocarbonetos, favorecendo a condensação destes no material particulado e no condensador. Este procedimento permitiu avaliar os hidrocarbonetos através da dessorção térmica do material particulado e da análise da fração líquida dos gases de exaustão. Adicionalmente, avaliou-se o efeito da temperatura de amostragem na quantificação do material particulado, na fração dessorvida do material particulado e na composição da fração líquida dos gases de exaustão, conforme será apresentado no decorrer das discussões.

A Tabela 14 apresenta a concentração de material particulado emitida durante a combustão do óleo diesel e a fração de hidrocarbonetos voláteis condensados no material particulado em função da temperatura de amostragem.

Tabela 14 – Material particulado (MP) (mg/m^3) e compostos dessorvidos do MP (mg/m^3) em função da temperatura de amostragem

Temperatura do suporte ($^{\circ}\text{C}$)	MP (mg/m^3)	Compostos dessorvidos do MP (mg/m^3)
300	50 (3,5)	9 (2,5)
100	69 (3,9)	47 (7,5)

Os valores correspondem à média de cinco amostragens, com o seu respectivo desvio padrão.

Comparando-se a massa de material particulado nas temperaturas de amostragem de 100°C e 300°C , observa-se que com baixa temperatura (100°C) a massa de material particulado é cerca de 30% maior que a massa amostrada a 300°C .

Os hidrocarbonetos com baixa pressão de vapor (elevada massa molecular), sulfatos e água começam a adsorver-se sobre o material particulado enquanto ainda estão dentro da câmara de combustão e continuam a adsorver-se conforme os componentes da exaustão são resfriados, devido ao contato com as partes frias da tubulação. Para a amostragem a 100°C os hidrocarbonetos de maior massa molar condensam nos núcleos carbônicos aumentando a massa do material particulado. Nesta temperatura ocorre também a condensação nas paredes frias do suporte, aumentando o desvio padrão das medidas. Com amostragem a 300°C (próximo da temperatura da descarga do motor), a fração de hidrocarbonetos condensados no filtro, suporte e tubulação, é menor. A Figura 37 apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos dessorvidos do material particulado com amostragem a 100°C .

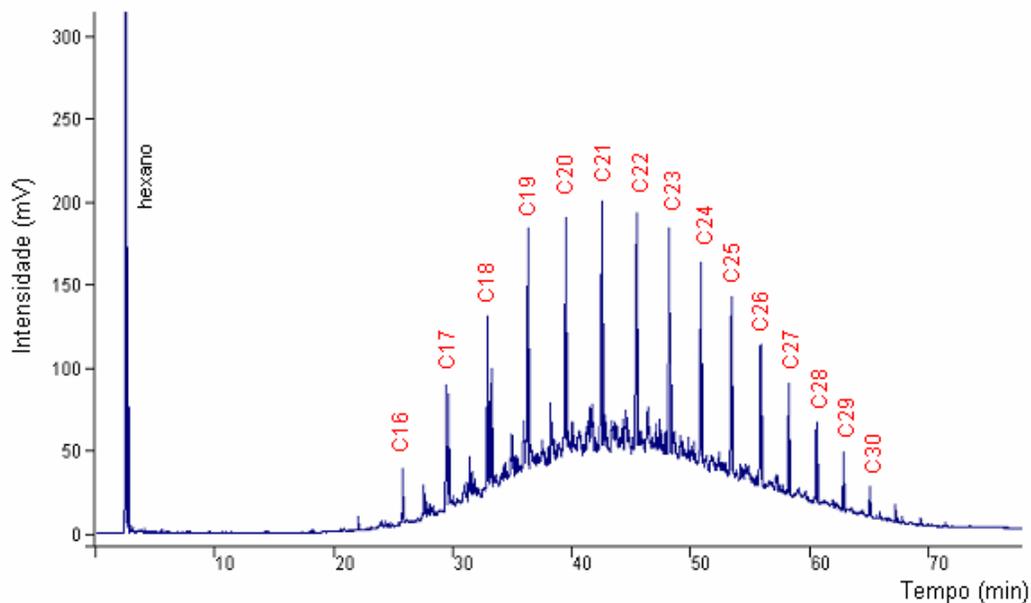


Figura 37. Distribuição dos hidrocarbonetos desorvidos do material particulado com amostragem a 100°C e identificação dos compostos com padrão de hidrocarbonetos lineares parafínicos na faixa do diesel.

Conforme a Figura 37, os compostos desorvidos do material particulado do diesel caracterizam-se basicamente como hidrocarbonetos saturados de elevada massa molar, contendo 16 a 30 átomos de carbono, indicando que a fração volátil do material particulado é formada, em grande parte, pela fração de compostos pesados que compõe o óleo diesel e o óleo lubrificante. Com amostragem a 300°C, a distribuição dos compostos é a mesma, porém com menor intensidade dos sinais, devido a menor fração de hidrocarbonetos condensados nos núcleos carbônicos.

5.4.2.3 Quantificação do material particulado das formulações biodiesel/diesel

A Figura 38 apresenta a concentração de material particulado para o óleo diesel, biodiesel de soja (B100) e formulações B10, B20 e B50, com o suporte (contendo o filtro) mantido na temperatura de 300°C.

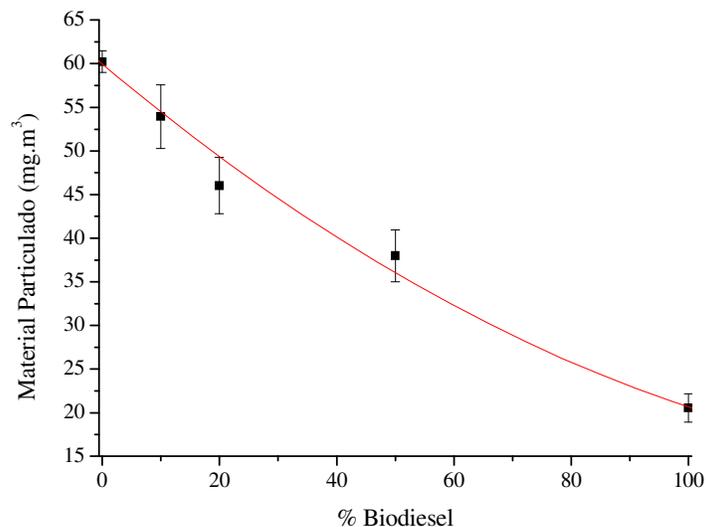


Figura 38. Material particulado amostrado a 300°C para o diesel, biodiesel de soja e formulações nas porcentagens mássicas de 10 a 50% de biodiesel.

Conforme observado na figura acima, a adição de biodiesel diminui a concentração do material particulado, coletado no filtro. Nestas condições, observa-se uma redução de 65% da concentração de material particulado total com a combustão do biodiesel puro (B100), em relação ao óleo diesel mineral.

Em função dos resultados discutidos anteriormente, espera-se que a redução da volatilidade, ocasionada pela presença de biodiesel nas formulações, aumente a emissão de material particulado. A redução na formação do material particulado em função da presença de biodiesel, segundo vários autores^{68,130-135}, é justificada pelo conteúdo de oxigênio na molécula de biodiesel, ausência de compostos aromáticos e ausência de compostos de enxofre. Entretanto, fatores fundamentais, como o maior tamanho da gotícula (em função da alta viscosidade) e a baixa volatilidade do biodiesel, são responsáveis pelo aumento da formação de material particulado quando o motor opera com biodiesel. A associação desses dois fatores conduz a formação de gotículas de maior tamanho com maior probabilidade de se chocar contra as paredes frias do cilindro. Desta forma, supõe-se que a utilização do biodiesel diminua as emissões, entretanto, não diminui a formação de material particulado, uma vez que boa parte do material particulado formado durante o processo de combustão do biodiesel ficará retida junto com o óleo lubrificante

do motor. Na prática, observou-se que quando o motor operou com biodiesel (B100), o óleo lubrificante apresentou depósitos com baixo tempo de operação.

5.4.3 Avaliação da fração líquida condensada dos gases de exaustão do diesel, biodiesel e formulações

A composição da fração líquida condensada dos gases de exaustão é influenciada pelas condições de amostragem, como: temperatura do suporte contendo o filtro para retenção do material particulado e geometria da tubulação de exaustão. Com a temperatura do suporte a 300°C (próximo da temperatura de exaustão do motor), maior é a concentração de hidrocarbonetos recolhidos no condensador. Com baixa temperatura, ocorre maior condensação dos hidrocarbonetos nos núcleos carbônicos do material particulado, bem como no suporte (contendo o filtro) - diminuindo a concentração destes compostos na fração líquida condensada.

A Figura 39 apresenta o perfil cromatográfico da distribuição dos compostos presentes nas frações condensadas do óleo diesel, biodiesel de soja e formulações B30 e B50, utilizando-se o suporte e tubulação à 300°C.

De acordo com a Figura 39, os hidrocarbonetos voláteis dos gases de exaustão produzidos a partir da combustão do óleo diesel, caracterizam-se como compostos contendo, basicamente, 13 a 20 átomos de carbono. A adição de biodiesel em formulações biodiesel/diesel (B30 e B50), reduz os níveis de emissões de hidrocarbonetos voláteis de baixa massa molecular, porém promove a formação de compostos pesados, típicos da composição do biodiesel (B100), tais como: palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila, linoleato de etila e linolenato de etila. Estes compostos são emitidos para a atmosfera na forma gasosa contribuindo para a poluição fotoquímica.

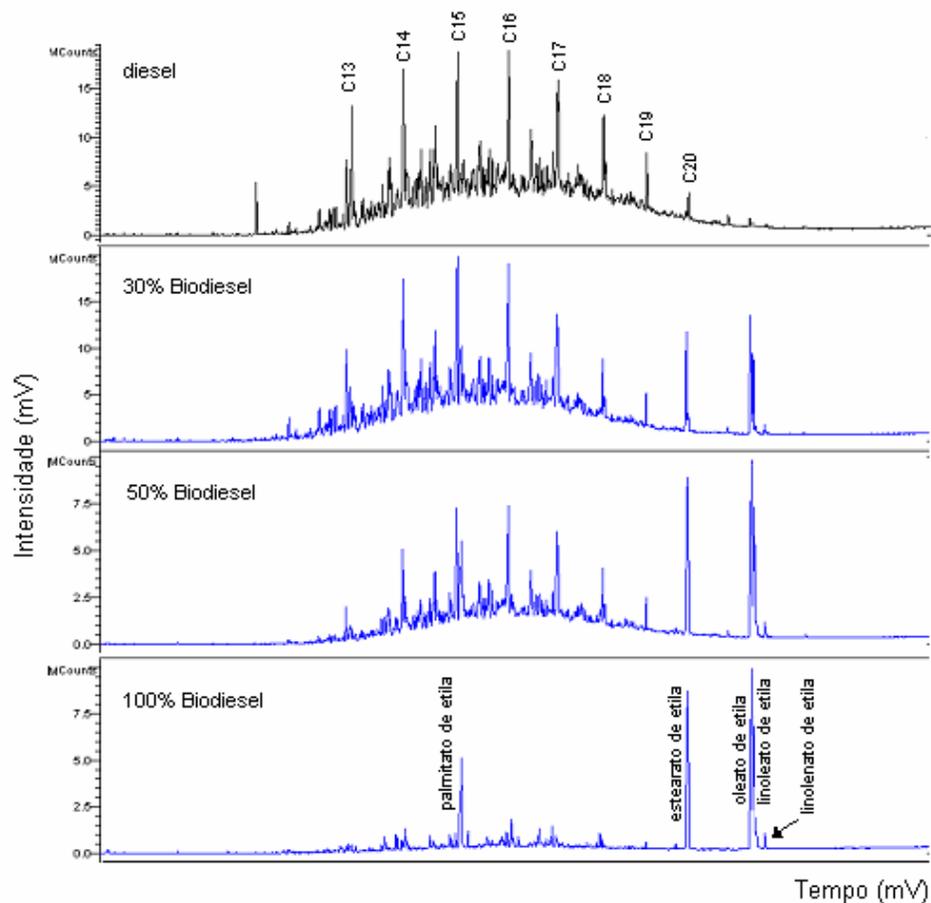


Figura 39. Distribuição dos compostos da fração condensada dos gases de exaustão do motor operando com diesel, biodiesel de soja e formulações B30 e B50, com amostragem a 300°C e identificação com padrão de hidrocarbonetos parafínicos na faixa do diesel.

5.5 ENSAIOS CATALÍTICOS PÓS-COMBUSTÃO

5.5.1 Escolha da forma geométrica do catalisador

Previamente aos ensaios de oxi-redução dos contaminantes atmosféricos gerados nos motores Diesel, realizou-se testes para a escolha da estrutura geométrica do catalisador que será submetido na descarga do motor. Com este objetivo, verificou-se a interferência dos fenômenos de difusão, utilizando-se um catalisador contendo 0,5%Pt/ γ -Al₂O₃, na forma esférica (0,5Pt/A_e,

diâmetro médio de 1,8 mm) e em partículas (0,5Pt/A_p, granulometria na faixa de 0,25-0,42 mm). Os ensaios foram realizados em bancada, a partir da reação de oxidação (à temperatura programada) dos hidrocarbonetos dos gases de exaustão, contendo diferentes concentrações de oxigênio. Estes resultados são expressos na Figura 40, nas quais, as linhas tracejadas indicam a atividade do catalisador 0,5Pt/A_p (em partículas) e as linhas cheias, a atividade do catalisador 0,5Pt/A_e (em esferas) para a oxidação dos hidrocarbonetos dos gases de exaustão contendo 6 e 0,5% molar de O₂.

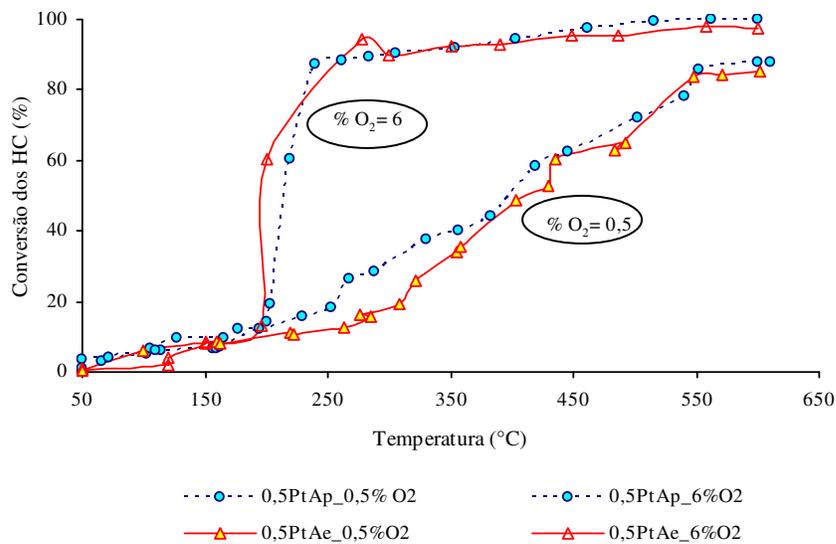


Figura 40. Conversão dos hidrocarbonetos dos gases de exaustão contendo distintas concentrações de oxigênio (6 e 0,5% molar) em função da temperatura, utilizando-se o catalisador 0,5Pt/A em esferas e em partículas, com velocidade espacial de 10.000 h⁻¹.

De acordo com a Figura 40, considerando a atividade catalítica para oxidação dos hidrocarbonetos dos gases de exaustão contendo 0,5% de O₂, observa-se um ligeiro deslocamento do perfil de conversão dos hidrocarbonetos para menores temperaturas quando se utiliza o catalisador na forma de partículas (0,5Pt/A_p), representado pela linha tracejada, indicando uma maior velocidade de reação para oxidação dos hidrocarbonetos da fase gasosa. Este efeito é atribuído à menor limitação da velocidade de reação pela difusão dos reagentes e produtos no interior do catalisador (em partículas). Em condições com maior excesso de oxigênio (6% O₂),

este efeito é praticamente insignificante em função da maior disponibilidade de oxigênio na fase gasosa. A velocidade de oxidação dos hidrocarbonetos no catalisador (em ambas as formas) possui ordem de reação positiva para a concentração de oxigênio, isto é, para uma mesma temperatura, a velocidade de reação aumenta com o aumento da concentração de oxigênio na mistura. Com grande excesso de oxigênio, a oxidação dos hidrocarbonetos ocorrerá na superfície externa do catalisador, com isso a limitação da reação por efeitos difusionais é minimizada.

Estes resultados são relevantes, visto que a oxidação do material particulado será realizada com o catalisador diretamente na descarga do motor, devido a isto, o catalisador na forma esférica torna-se mais atrativo por apresentar estrutura mais rígida, evitando a formação de finos, os quais podem alterar o resultado da quantificação do material particulado devido à sua deposição junto ao filtro.

5.5.2 Redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio

A redução catalítica seletiva dos NO_x foi verificada utilizando-se o catalisador 0,5 Pt/A (em esferas) e misturas reais dos gases de exaustão, gerados a partir de dois motores Diesel (M1 e M2), alimentados com biodiesel.

Os ensaios para avaliação da redução catalítica seletiva dos NO_x foram realizados em bancada, utilizando-se misturas reais dos gases de exaustão do motor, com fluxo constante de 200 mL/h e velocidade espacial de 50.000 h^{-1} . Os gases de exaustão utilizados nestes ensaios foram filtrados e comprimidos para a remoção do material particulado, hidrocarbonetos pesados e água gerada no processo de combustão. Os gases resultantes do processo de filtragem, resfriamento e compressão, foram armazenados em cilindros de aço inox de 50L na pressão de 8 bar. A concentração dos óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos voláteis nos gases armazenados variou em função da taxa de compressão e da carga do motor utilizado nos testes.

5.5.2.1 Efeito da concentração de oxigênio na redução catalítica seletiva de NO_x

Com o objetivo de verificar a influência da concentração de oxigênio dos gases de exaustão para redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio com o catalisador 0,5Pt/A, realizaram-se

ensaios com distintas concentrações de oxigênio, típicas da operação de motores Diesel. Para os ensaios, os gases de exaustão foram gerados a partir de um motor Diesel com baixa taxa de compressão (M1). A composição dos gases apresentou baixas concentrações de óxidos de nitrogênio (51 a 95 ppm, de acordo com a carga do motor), hidrocarbonetos voláteis (na forma de metano) na faixa de 100 ppm e água de saturação de aproximadamente 1% molar.

A Figura 41 apresenta os perfis de concentração dos óxidos de nitrogênio com reação catalítica a temperatura programada, utilizando os gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h^{-1} .

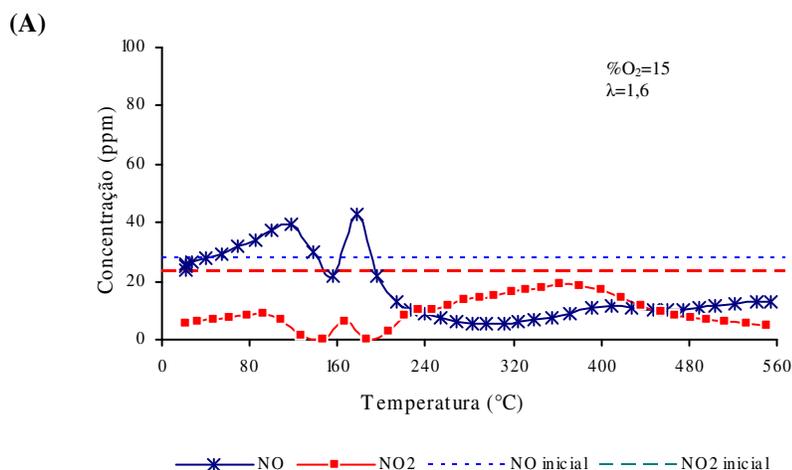
Na Figura 41 (A), os gases de exaustão foram obtidos com o motor Diesel operando com baixa carga, resultando em um grande excesso de oxigênio ($\%O_2=15$) na mistura gasosa. Nesta condição, os NO_x apresentaram as seguintes concentrações:

- Concentração inicial (ppm), sem passar pelo leito catalítico: $NO_x= 51$, $NO=28$, $NO_2=23$

Na Figura 41 (B), os gases de exaustão foram obtidos com o motor operando com maior carga, $\%O_2=11$. Nesta condição, os NO_x apresentaram as seguintes concentrações:

- Concentração inicial (ppm), sem passar pelo leito catalítico: $NO_x= 95$, $NO=53$, $NO_2=42$

Os baixos valores observados para as concentrações iniciais dos óxidos de nitrogênio em ambas as misturas gasosas da exaustão são justificados pela baixa taxa de compressão (14:1) do motor utilizado nos testes.



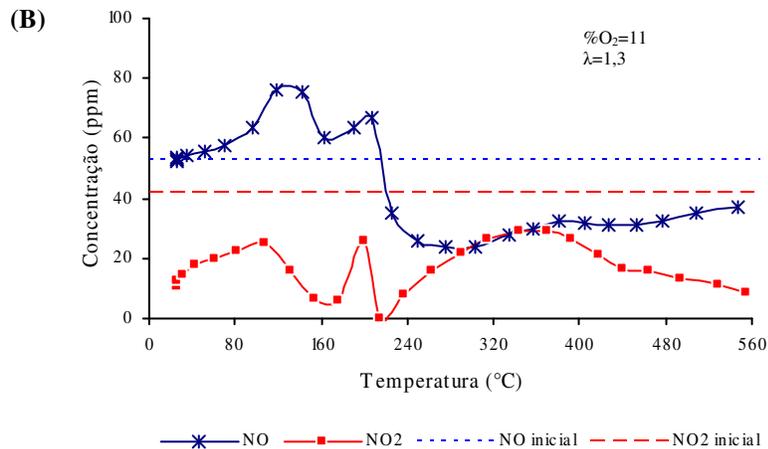


Figura 41. Concentração de NO e NO₂ em função da temperatura, utilizando o catalisador 0,5Pt/A e os gases de exaustão do biodiesel (B100) (gerados a partir de um motor de baixa taxa de compressão) contendo distintas concentrações de oxigênio e velocidade espacial de 50.000 h⁻¹. (A) %O₂=15; (B) %O₂=11.

A partir dos resultados expressos nos gráficos A e B da Figura 41, observa-se a existência de diferentes graus de interação entre as partículas gasosas e a superfície do catalisador. Verifica-se que no intervalo de concentração entre 11-15% de O₂, não ocorrem variações significativas nos perfis de NO e NO₂ na saída do reator. As variações nos perfis de concentração em função da temperatura ocorrem, devido, basicamente, a formação e decomposição de espécies nitrogenadas na superfície do catalisador, as quais são liberadas com o aumento da temperatura²⁰⁶⁻²¹¹. Estes resultados sugerem que a redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio, empregando o catalisador 0,5Pt/A, não apresenta variações significativas em função da concentração de oxigênio dentro dos limites de operação típicos dos motores Diesel.

5.5.2.2 Efeito das espécies adsorvidas na redução catalítica seletiva de NO_x

Com o intuito de investigar o comportamento do catalisador 0,5Pt/A em função das espécies adsorvidas na superfície do catalisador, realizaram-se ensaios em condições transientes e em patamares de temperatura. Os ensaios realizados em patamares de temperatura têm como

propósito minimizar os fenômenos de adsorção/dessorção observados em condições transientes. Os resultados foram obtidos utilizando-se os gases da combustão do biodiesel, gerados em um motor Diesel com alta taxa de compressão (M2). De forma análoga ao procedimento descrito anteriormente, os gases de exaustão foram filtrados e comprimidos, apresentando maiores concentrações de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos voláteis na faixa de 400 ppm e água de saturação de aproximadamente 1% molar.

A Figura 42 apresenta os perfis de concentração de NO e NO₂ utilizando o catalisador 0,5Pt/A, em transiente de temperatura, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com concentração de oxigênio igual a 11% molar e velocidade espacial de 50.000 h⁻¹.

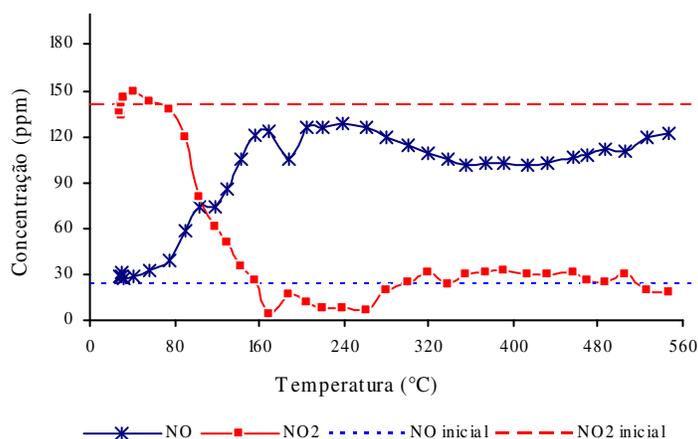


Figura 42. Perfis de concentração de NO e NO₂ utilizando o catalisador 0,5Pt/A, em transiente de temperatura, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h⁻¹.

As diferenças entre os perfis de concentração dos óxidos de nitrogênio observados nos ensaios com 11% de oxigênio, apresentados nas Figura 41B e Figura 42, são justificadas pela composição dos gases de exaustão em função do tipo de motor utilizado nos testes. Quanto maior a concentração de óxidos de nitrogênio nos gases de exaustão, menores são as oscilações observadas nos perfis de concentração ocasionadas pelos efeitos dos fenômenos de adsorção/dessorção.

A partir do ensaio em estado dinâmico (com transiente de temperatura), representado pelos perfis de concentração da Figura 42, verifica-se que para baixas temperaturas há uma redução da concentração dos óxidos de nitrogênio na saída do reator. Como o suporte (γ -Alumina) apresenta

elevada área específica e porosidade, ocorre uma grande adsorção de espécies superficiais nos interstícios de sua estrutura. Em baixas temperaturas, supõe-se que ocorra apenas a dessorção das espécies fisissorvidas na superfície do catalisador. O aumento da temperatura promove modificações das espécies adsorvidas. As espécies superficiais adsorvidas reagem com o catalisador e se decompõem com o aumento da temperatura, alterando os perfis de concentração na fase gás.

Em temperaturas próximas à ambiente, ocorre a fisissorção do NO e NO₂, reduzindo a concentração destas espécies na fase gás. Para minimizar este efeito, o leito catalítico foi mantido na temperatura ambiente, com o fluxo dos gases da amostra por 30 min, antes do início da programação de temperatura. Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento da concentração de ambos os óxidos, indicando que as espécies fisissorvidas (em T<40°C) dessorvem com o aumento da temperatura, proporcionando a elevação da concentração de NO e NO₂ na fase gás. O perfil de concentração do NO₂ apresenta um máximo na temperatura de 40°C indicando que entre a temperatura ambiente e 40°C o NO₂ fisissorvido dessorve para a fase gás e em temperaturas superiores inicia-se o processo de quimissorção do NO₂. Em temperaturas superiores a 60°C observa-se uma redução gradual da concentração de NO₂ na saída do reator.

No intervalo entre a temperatura ambiente até 60°C, o perfil de concentração de NO aumenta linearmente com o aumento da temperatura. Este aumento da concentração de NO na fase gás é devido à dessorção do NO fisissorvido. Para temperaturas superiores a 60°C observa-se um aumento da inclinação que coincide com a redução da concentração do NO₂. Estes resultados sugerem que para temperaturas superiores a 60°C o NO₂ reage quimicamente com a superfície da alumina formando nitritos, liberando NO para a fase gás²⁰⁶. Este processo se mantém no intervalo desde a temperatura ambiente até 240°C.

De forma a minimizar os fenômenos de adsorção/dessorção que ocorrem em estado transiente de temperatura, realizou-se o ensaio com temperaturas estáticas (em um intervalo de tempo até que as concentrações dos óxidos de nitrogênio permanecessem constantes). Os resultados da reação dos gases de exaustão utilizando o catalisador 0,5Pt/A em função da temperatura são apresentados na Figura 43.

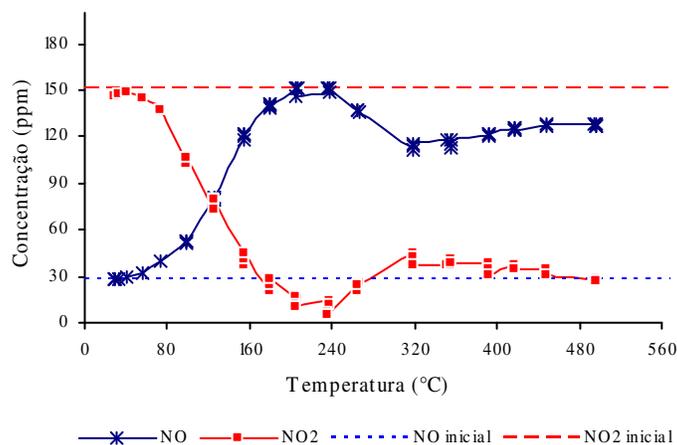


Figura 43. Perfis de concentração de NO e NO₂ utilizando o catalisador 0,5Pt/A em temperaturas fixas, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h⁻¹.

Os perfis de concentração de NO e NO₂ representados na Figura 43 não são afetados pelos fenômenos de adsorção/dessorção observados nos ensaios com temperatura programada (em transiente de temperatura). De forma análoga aos resultados da Figura 42, observa-se que a concentração de NO na saída do reator aumenta na mesma proporção em que ocorre a redução da concentração de NO₂. De acordo com a Figura 43, destacam-se os seguintes eventos:

Entre a temperatura ambiente até 200°C, observa-se um aumento da concentração de NO e uma redução da concentração de NO₂. Este fato indica que praticamente todo o NO₂ reagido é reduzido para NO, estabelecendo-se em um patamar constante entre 200°C e 240°C.

No intervalo de temperatura compreendido entre 240°C e 320°C, a concentração de NO na saída do reator diminui simultaneamente com o aumento da concentração de NO₂, indicando o início da decomposição das espécies nitrato superficiais. Para temperaturas superiores a 320°C, as concentrações de NO e NO₂ na fase gás permanecem aproximadamente constantes indicando que a oxidação catalítica dos hidrocarbonetos adsorvidos na superfície do catalisador ocorre através das espécies nitrato com dessorção de NO²⁰⁷.

5.5.2.3 *Efeito do suporte γ -Alumina na redução catalítica seletiva de NOx*

De modo a avaliar o efeito do suporte γ -Alumina, sem a presença da platina, na reação dos óxidos de nitrogênio presentes nos gases de exaustão do biodiesel, realizou-se um ensaio com transiente de temperatura, nas mesmas condições descritas anteriormente. Estes resultados são apresentados nos gráficos da Figura 44.

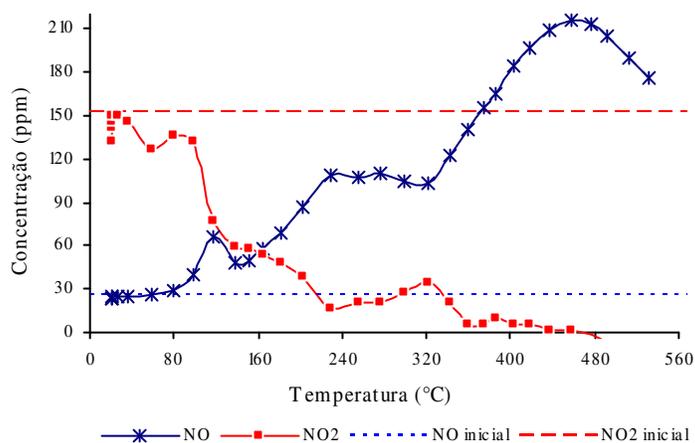


Figura 44. Perfis de concentração de NO e NO₂ com o suporte γ -Alumina em transiente de temperatura, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h⁻¹.

Semelhantemente aos resultados apresentados na Figura 42, a partir da temperatura ambiente até 320°C, os perfis de concentração do NO₂ e NO são similares para o catalisador 0,5Pt/A e para o suporte γ -Alumina. Estes resultados sugerem que neste intervalo de temperatura, os fenômenos de adsorção e dessorção não são afetados pela presença da Pt na superfície da alumina. Entretanto, para temperaturas superiores a 320°C, o perfil de concentração de NO aumenta progressivamente com a temperatura e a concentração de NO₂ diminui, indicando que todo o NO₂ reagido é convertido em NO. O máximo de concentração de NO observado na temperatura de 460°C corresponde a um valor superior ao somatório das concentrações de NO e NO₂ presentes na alimentação. Este aumento de concentração é devido à decomposição das espécies nitrato^{206,208,209}, formadas na superfície da alumina em temperaturas inferiores.

A adsorção do NO₂ sobre a superfície da alumina, assim como, a dessorção das espécies superficiais formadas, foi estudada por alguns pesquisadores^{210,211}. Os resultados obtidos durante

a exposição do NO₂, mostraram que espécies nitrato são formadas sobre a γ -alumina. Durante a adsorção de NO₂, foram identificados grupos nitrato monodentados, bidentados e em ponte, ligados aos sítios ácidos de Lewis Al³⁺ da alumina. As espécies hidróxido (OH⁻), presentes na superfície da alumina reagem durante a exposição do NO₂ e NO. Os grupos OH⁻ superficiais da alumina reagem com NO₂ e NO formando espécies nitrato e nitrito respectivamente. Nos mecanismos postulados para adsorção do NO₂ sobre alumina²¹⁰, o NO₂ adsorvido é particionado formando o íon nitrosil e espécies nitrato (equação 13).



Uma vez que o cátion nitrosil (NO⁺) é altamente reativo, ele reage rapidamente com os óxidos superficiais formando espécies nitrito (NO₂⁻) (equação 14), que são subsequentemente oxidadas pelo NO₂ (equação 15) resultando na produção de nitrato (NO₃⁻) e NO dessorvido.



O tratamento térmico das espécies nitrato (NO₃⁻) superficiais, conduz à sua decomposição em temperaturas superiores 250°C, resultando na dessorção de NO₂ e O₂. Todo este mecanismo ocorre na ausência de hidrocarbonetos e de água. Na presença de redutores, obviamente, o mecanismo é alterado, resultando em uma menor produção de NO₂.

5.5.2.4 Redução catalítica seletiva de NO_x na presença da fração condensada

A atividade do catalisador 0,5Pt/A para a oxi-redução dos gases de exaustão gerados no processo de combustão do biodiesel, em condições próximas às de operação normal dos motores Diesel, foi avaliada utilizando os gases obtidos conforme procedimento descrito no item 5.5.2, juntamente com a introdução da fração líquida condensada, obtida durante o processo de compressão e resfriamento dos gases. O fluxo da fração líquida condensada (1,0 mL/h) contém aproximadamente 5.000 ppm de hidrocarbonetos com uma massa molecular média estimada de 250 g/mol. A injeção de 1,0 mL/h da fração líquida condensada no fluxo de gás (200 mL/min),

corresponde a uma concentração final de água de aproximadamente 12% em volume e aproximadamente 40 ppm de hidrocarbonetos com alto peso molecular.

Os perfis de concentração dos óxidos de nitrogênio na saída do reator em função da temperatura, utilizando a fração líquida condensada, estão apresentados na Figura 45.

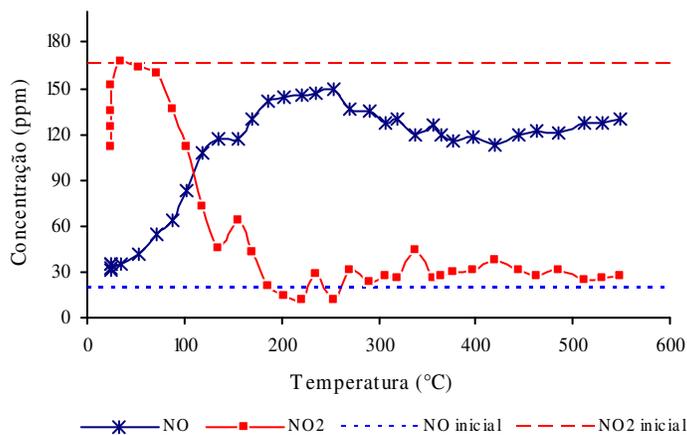


Figura 45. Perfis de concentração de NO e NO₂ com o catalisador 0,5Pt/A, em transiente de temperatura, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h⁻¹ e fluxo da fração líquida dos gases igual a 1 mL/h.

Comparando-se os resultados da Figura 45 com os obtidos nos ensaios na ausência da fração líquida condensada, representados na Figura 42, não se observam variações significativas no perfil de concentração dos óxidos de nitrogênio em função da temperatura. Este resultado indica que a atividade de oxi-redução do catalisador 0,5Pt/A não é afetada pela presença de elevadas concentrações de água nos reagentes.

- Concentração de Nitrito e Nitrato no efluente do reator

Com o objetivo de obter informações quanto à composição dos produtos resultantes após a passagem da mistura reagente (gases de exaustão e fração líquida condensada) pelo leito catalítico (0,5Pt/A), avaliaram-se as concentrações de nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻) das frações líquidas recolhidas após reação catalítica em fluxo nas temperaturas de 200°C, 250°C, 300°C e

350°C. Devido ao baixo fluxo da fração líquida reagente (1,0 mL/h), as reações foram processadas durante um longo período de tempo (~20h) em cada temperatura, de modo a obter quantidades representativas e suficientes para a análise da composição das amostras.

A medida do pH da fração líquida reagente (pH=5), bem como do pH das frações líquidas recolhidas após o catalisador (pH=3), indicaram a presença de compostos ácidos, sugerindo a formação de ácido nítrico (HNO_3) e ácido nitroso (HNO_2), devido à reação das espécies nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) com a água^{212,213}.

A Figura 46 apresenta as concentrações de nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) nas frações líquidas recolhidas após reação catalítica nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C.

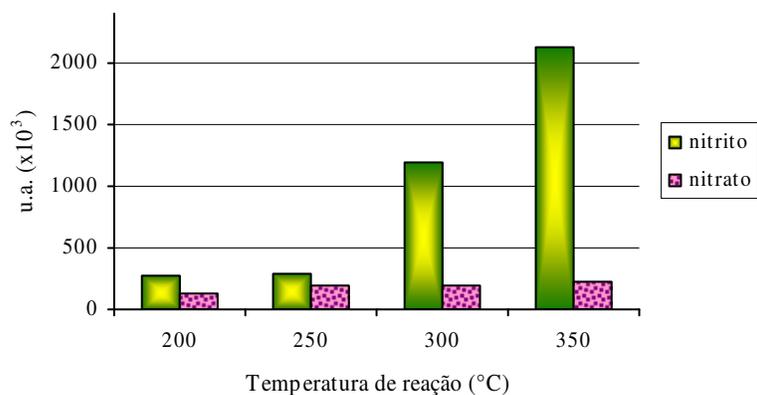


Figura 46. Concentrações de nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) nas frações líquidas recolhidas após reação catalítica nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C.

As espécies nitrito (NO_2^-) são formadas na superfície do catalisador em baixas temperaturas (200°C a 250°C) enquanto que as espécies nitrato (NO_3^-) são formadas em temperaturas superiores (250°C a 350°C)²¹². A formação de nitratos segue um mecanismo iônico, no qual duas moléculas de NO_2 , adsorvidas sobre os grupos superficiais OH^- da alumina, são particionadas em NO_2^- e NO_3^- . Em reação com a água, essas espécies formam seus respectivos ácidos (HNO_3 e HNO_2). Devido à presença de hidrocarbonetos na mistura reagente, estes hidrocarbonetos são facilmente oxidados a partir da reação com as espécies nitrato formadas a partir do NO_2 adsorvido na superfície do catalisador, minimizando a formação de nitratos superficiais e aumentando a concentração de NO , com conseqüente aumento das espécies nitrito. De acordo com os resultados apresentados na Figura 46, o aumento da concentração das espécies

nitrito na fase líquida, para temperaturas superiores a 250°C, pode ser explicado devido à redução das espécies nitrato superficiais, proporcionada pela presença dos hidrocarbonetos, com conseqüente formação de espécies nitrito.

5.5.3 Atividade catalítica para oxidação dos hidrocarbonetos voláteis e condensados

5.5.3.1 *Atividade catalítica para oxidação dos hidrocarbonetos voláteis*

Os hidrocarbonetos leves presentes nos gases de exaustão da combustão do biodiesel são constituídos basicamente por compostos entre C1-C5, com maior predominância de metano e acetileno. A atividade de oxidação destes hidrocarbonetos para o catalisador 0,5Pt/A e para o suporte γ -Alumina, foi avaliada com os gases amostrados conforme o procedimento anteriormente descrito (item 5.5.2), utilizando o motor com alta taxa de compressão (M2). A concentração inicial dos hidrocarbonetos, sem o tratamento catalítico, situa-se em 390 ppm. A Figura 47 apresenta os resultados da conversão dos hidrocarbonetos utilizando o catalisador 0,5Pt/A e o suporte γ -Alumina em temperaturas fixas, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h⁻¹.

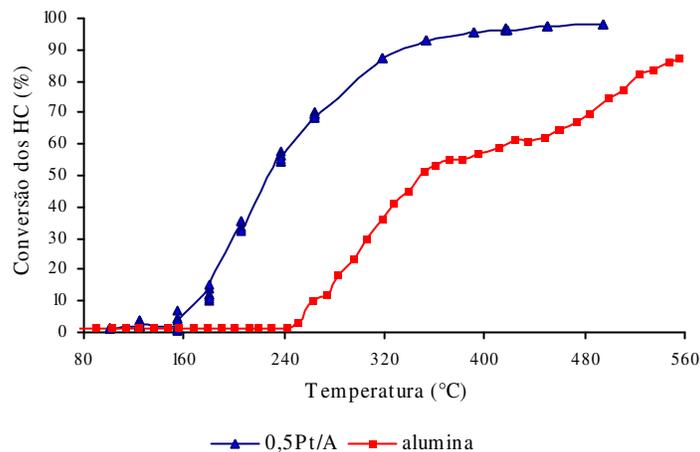


Figura 47. Conversão dos hidrocarbonetos utilizando o catalisador 0,5Pt/A e o suporte γ -Alumina, com reação à temperatura programada, sob fluxo dos gases de exaustão do biodiesel (B100), com velocidade espacial de 50.000 h⁻¹.

Com base nos perfis de conversão dos hidrocarbonetos em função da temperatura do leito catalítico, observa-se que a presença da platina desloca o início da atividade catalítica de 240°C (para o suporte γ -Alumina) para a temperatura de 160°C (para o catalisador 0,5Pt/A).

Para o catalisador 0,5Pt/A a oxidação dos hidrocarbonetos ocorre através de um único mecanismo, no qual os hidrocarbonetos são oxidados na superfície da Pt, indicado pela continuidade do perfil de conversão. Já para a γ -Alumina (sem a presença da Pt), observa-se uma mudança na inclinação do perfil de conversão (a 340°C), indicando uma mudança de mecanismo nesta faixa de temperatura, a qual está associada à decomposição das espécies nitrato superficiais para temperaturas superiores a 300°C.

5.5.3.2 Atividade catalítica para oxidação dos hidrocarbonetos da fração condensada

As concentrações de hidrocarbonetos presentes nas frações líquidas recolhidas após reação catalítica com 0,5Pt/A nas temperaturas de 200°C, 250°C, 300°C e 350°C são apresentadas na Figura 48.

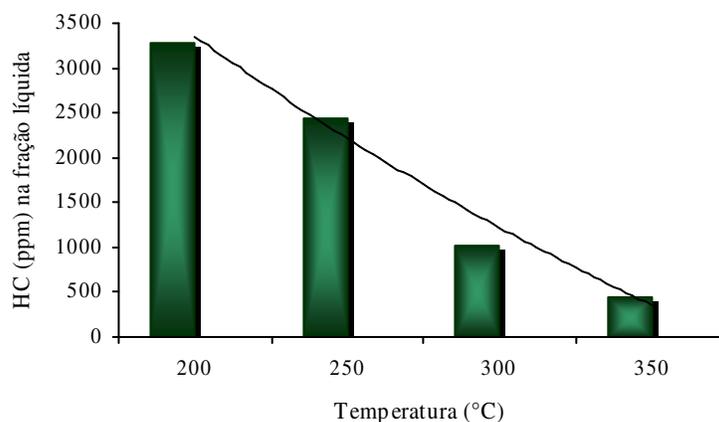


Figura 48. Concentrações de hidrocarbonetos presentes nas frações líquidas recolhidas após reação catalítica com o catalisador 0,5Pt/A nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C. A concentração inicial de hidrocarbonetos (sem passar pelo leito catalítico) é igual a 5000 ppm.

Com base nos resultados da Figura 48, observa-se uma redução na concentração dos hidrocarbonetos da fração líquida, recolhida na saída do reator, com o aumento da temperatura do leito catalítico. Considerando os resultados da Figura 47, a atividade de oxidação dos

hidrocarbonetos voláteis para o catalisador 0,5Pt/A, ocorre a partir de 160°C, contudo, como a velocidade de oxidação dos hidrocarbonetos presentes na fase líquida é mais lenta do que na fase gás (devido a dificuldade de vaporização), a redução observada na concentração dos hidrocarbonetos da fração líquida é devido, principalmente, à retenção dos hidrocarbonetos de maior massa molecular no leito catalítico. Isto pôde ser constatado através da análise GC-MS das frações líquidas recolhidas nas temperaturas de 200-250°C, no qual se observou a oxidação dos compostos mais leves e a redução da concentração dos compostos de maior massa molecular. Para temperaturas superiores a 250°C, observou-se um aumento dos compostos de maior massa molecular, indicando que a partir desta temperatura as espécies adsorvidas na superfície do catalisador desorvem e/ou são oxidadas. Estes resultados indicaram que a oxidação dos compostos de maior massa molecular ocorre em temperaturas superiores a 300°C e os hidrocarbonetos leves, a partir de 200°C. A análise GC-MS das frações líquidas recolhidas na saída do reator indicou a oxidação parcial e a formação de novos compostos oxigenados. Com o aumento da temperatura, as reações de oxidação dos hidrocarbonetos são favorecidas pela decomposição das espécies nitrato superficiais.

5.5.4 Oxidação catalítica do material particulado

A atividade catalítica para oxidação do material particulado com o catalisador 0,5Pt/A foi avaliada utilizando-se motores Diesel com baixa e alta taxa de compressão, em distintas velocidades espaciais e temperaturas. A atividade de oxidação foi medida em função da massa de material particulado retida no filtro, com e sem a presença de catalisador no reator. Esses ensaios foram realizados com o catalisador submetido diretamente na descarga do motor, com condições de fluxo e temperatura controladas. O material particulado foi amostrado após a passagem dos gases de exaustão pelo leito catalítico, com o fluxo ajustado para as velocidades espaciais desejadas. Nestas condições a temperatura do filtro foi mantida em 300°C.

O material particulado gerado no processo de combustão é constituído por uma *fração seca* (contendo basicamente carbono e espécies inorgânicas) e uma *fração orgânica* (contendo os hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente oxidados derivados do combustível e do óleo lubrificante). A composição do material particulado varia dependendo das condições de operação do motor, do procedimento de amostragem e da qualidade do combustível. Dependendo da

temperatura de combustão e das condições de operação do motor (velocidade e carga), a fração seca pode representar 50% ou mais da composição do material particulado. Esta fração é altamente resistente à oxidação (>1300K) devido à sua estrutura grafítica^{80,83,136}.

A Figura 49 apresenta os resultados da concentração de material particulado em função da temperatura do catalisador (γ -Alumina), utilizando os gases de exaustão do biodiesel, com velocidade espacial de 50.000 h^{-1} . Os gases de exaustão foram gerados a partir do motor M1 (com baixa taxa de compressão) e a quantidade inicial de material particulado, na ausência do catalisador, foi de aproximadamente 20 mg/m^3 .

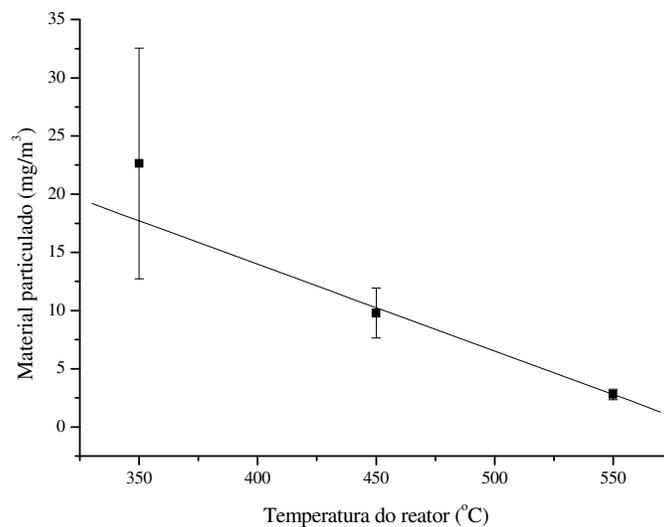


Figura 49. Material particulado em função da temperatura do catalisador (γ -Alumina), com velocidade espacial de 50.000 h^{-1} , utilizando os gases de exaustão do biodiesel, gerados a partir do motor de baixa taxa de compressão (M1).

De acordo com os resultados da Figura 49, observa-se a redução da quantidade de material particulado do biodiesel, com o aumento da temperatura do catalisador. Com o reator na temperatura de 350°C , observa-se uma grande dispersão dos resultados decorrente das características do material particulado, uma vez que este é constituído de compostos de elevada massa molecular, facilitando sua aderência na superfície do reator e suporte. Na temperatura de 450°C , a alumina reduz aproximadamente 50% da concentração de material particulado total e na temperatura de 550°C , a redução é de aproximadamente 86%. Nessas condições, o material particulado é formado basicamente de compostos de alta massa molecular, com estrutura amorfa

e com uma pequena parcela da fração seca. Conforme discutido anteriormente, com a operação do motor com baixa taxa de compressão, alimentado com biodiesel, a maior parte do material particulado gerado no processo de combustão, fica retido no óleo lubrificante. Este fato explica a alta atividade de oxidação do material particulado com o motor operando com biodiesel e baixa taxa de compressão, uma vez que este é formado, em grande parte, por hidrocarbonetos de alta massa molecular, que são facilmente oxidados no catalisador.

A Figura 50 apresenta os resultados da concentração de material particulado em função da velocidade espacial (50.000 h^{-1} , 100.000 h^{-1} e 150.000 h^{-1}) dos gases de exaustão do óleo diesel, com o catalisador 0,5Pt/A na temperatura de 450°C . Os gases de exaustão foram produzidos a partir do motor de baixa taxa de compressão (M1).

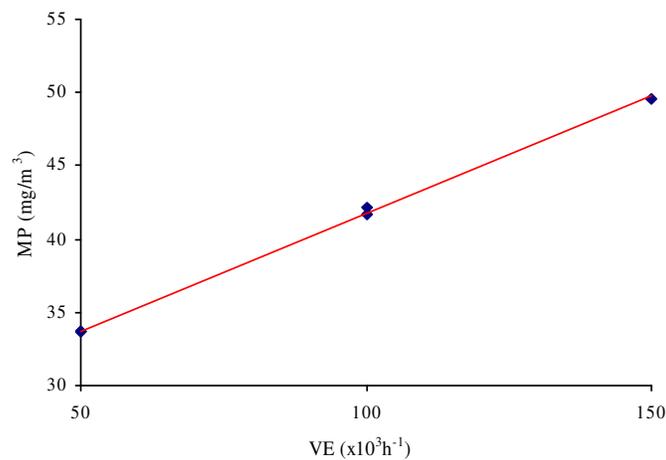


Figura 50. Material particulado em função da velocidade espacial (50.000 h^{-1} , 100.000 h^{-1} e 150.000 h^{-1}) dos gases de exaustão do óleo diesel (gerados a partir do motor M1) com o catalisador 0,5Pt/A na temperatura de 450°C .

Os resultados da concentração de material particulado com o motor M1 operando com óleo diesel são significativamente maiores do quando alimentado com biodiesel. De acordo com a Figura 50, observa-se claramente um aumento da massa de material particulado com o aumento da velocidade espacial dos gases de exaustão no reator. Comparando-se a massa de material particulado obtida na velocidade espacial de 50.000 h^{-1} (34 mg/m^3) com a massa obtida a 150.000 h^{-1} (50 mg/m^3), observa-se um aumento de aproximadamente 47% na quantidade de material particulado depositada no filtro. Este aumento é justificado em função do menor tempo de residência dos compostos da exaustão no leito catalítico, reduzindo o tempo de contato com a

superfície do catalisador^{137,173,214}. A redução da massa de material particulado do óleo diesel ocorre devido à oxidação da fração orgânica do material particulado. Dependendo das condições de operação do motor, as emissões de material particulado são reduzidas com a utilização de biodiesel, enquanto que a fração orgânica aumenta²¹⁵. O catalisador de oxidação, presente na exaustão do motor, é capaz de reduzir a massa total de material particulado, devido à oxidação da fração orgânica, no entanto, dificilmente reduzirá a fração seca do material particulado. O percentual de redução do material particulado total, na presença do catalisador de oxidação, dependerá das condições de operação do motor e da configuração do sistema de amostragem.

A Figura 51 apresenta os resultados da concentração de material particulado em função da temperatura do catalisador (γ -Alumina) (350°C, 450°C e 550°C) e da velocidade espacial (30.000 h⁻¹ e 165.000 h⁻¹) do reator, utilizando os gases de exaustão do óleo diesel, gerados a partir do motor de baixa taxa de compressão (M1).

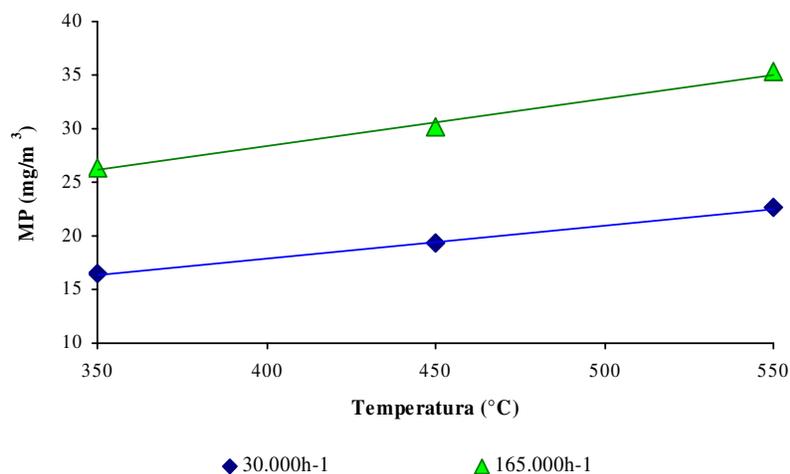


Figura 51. Material particulado em função da temperatura da γ -Alumina (350°C, 450°C e 550°C) e da velocidade espacial (30.000h⁻¹, 90.000h⁻¹ e 165.000h⁻¹), utilizando os gases de exaustão do óleo diesel, gerados a partir do motor M1. Os resultados representam a média de três ensaios para cada condição avaliada.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 51, para cada temperatura avaliada, observa-se um aumento da massa de material particulado com o aumento da velocidade espacial do reator, corroborando com os resultados apresentados na Figura 50. No entanto, de acordo com

a Figura 51, considerando uma única velocidade espacial, observa-se um aumento da massa de material particulado com o aumento da temperatura. É de se esperar que com o aumento da temperatura, a massa de material particulado diminua, caso ocorra oxidação da fração orgânica. Nesse caso, o aumento da concentração de material particulado com o aumento da temperatura, pode ser explicado em função da nucleação dos hidrocarbonetos de alta massa molecular com a formação de um material resistente à oxidação no catalisador. A nucleação dos hidrocarbonetos de alta massa molecular ocorre no reator de aço inox, antes do leito catalítico, uma vez que existe um volume morto para o aquecimento dos gases. Para uma única temperatura e diferentes velocidades espaciais, a diferença na concentração de material particulado é devido à oxidação da fração orgânica do material particulado em função do tempo de contato com a superfície do catalisador.

Os resultados da concentração de material particulado em função da temperatura do catalisador (0,5Pt/A) (550°C e 650°C) e da velocidade espacial (90.000 h⁻¹ e 165.000 h⁻¹) dos gases de exaustão do óleo diesel e do biodiesel, são apresentados na Figura 52. Neste caso, as emissões foram produzidas a partir de um motor/gerador com alta taxa de compressão (M2).

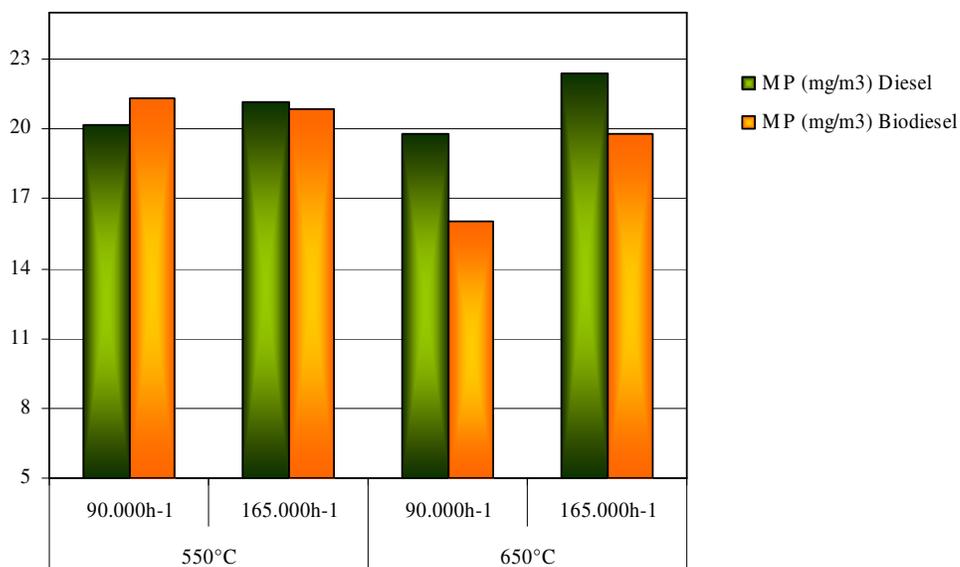


Figura 52. Material particulado em função da temperatura do catalisador 0,5Pt/A (550°C e 650°C) e da velocidade espacial (90.000 h⁻¹ e 165.000 h⁻¹) dos gases de exaustão do óleo diesel e do biodiesel, gerados a partir do motor M2. Os resultados são expressos como a média de três ensaios para cada condição avaliada.

Considerando a massa de material particulado obtida na ausência do catalisador 0,5Pt/A ($\sim 20 \text{ mg/m}^3$) e a massa obtida após o tratamento catalítico (valores expressos na Figura 52), observam-se reduções mais expressivas da massa de material particulado para o biodiesel, com o catalisador na temperatura de 650°C e velocidade espacial de 90.000 h^{-1} . A maior atividade catalítica para oxidação do material particulado do biodiesel, nestas condições, é decorrente da estrutura e composição do material particulado (maior fração orgânica e menor porção seca). Conforme discutido anteriormente, o material particulado do biodiesel é formado, basicamente, por hidrocarbonetos de elevada massa molecular, que são facilmente oxidados no catalisador. Para o óleo diesel, o aumento do material particulado com a temperatura, pode ser explicado pela nucleação no reator antes do leito catalítico.

6. CONCLUSÕES

➤ ***Desempenho em motor***

▪ Os resultados do consumo específico de combustível utilizando um motor monocilindro de pequeno porte são compatíveis com os resultados obtidos com motores de grande porte acoplados a um dinamômetro. A utilização de dinamômetros para medidas da potência do motor não é possível em motores monocilindros. A utilização de um gerador elétrico possibilita a obtenção de medidas de potência em motores monocilindro.

▪ O uso de biodiesel afeta as características de desempenho do motor, especialmente o consumo específico de combustível (g/kWh). A utilização de B100 (100% de ésteres etílicos de óleo de soja) aumenta em 13% o consumo específico de combustível em relação ao óleo diesel. Este aumento é influenciado pela composição do biodiesel (presença de oxigênio na molécula) e por suas propriedades físico-químicas: alta viscosidade e baixa entalpia de combustão, as quais afetam o processo de atomização e a combustão inicial.

▪ A eficiência térmica do motor operando com biodiesel é equivalente à eficiência do motor operando com óleo diesel.

➤ ***Emissões de contaminantes***

▪ O procedimento de amostragem do material particulado e hidrocarbonetos voláteis da exaustão dos motores Diesel, sem o resfriamento proporcionado pelo túnel de diluição, permite avaliar os hidrocarbonetos presentes na fração orgânica volátil do material particulado, bem como, os hidrocarbonetos voláteis dos gases de exaustão, correlacionando-os com a qualidade do combustível e com a eficiência do processo de combustão. A utilização deste procedimento possibilita a otimização de combustíveis e motores para a redução da contaminação ambiental.

▪ A composição das frações que compõem a exaustão do motor (fração sólida, líquida e gasosa) depende do procedimento de amostragem, condições de operação, tipo de motor empregado e da qualidade do combustível. A quantificação das frações sólida e líquida depende das temperaturas empregadas no suporte do filtro para retenção do material particulado. Quanto maior a temperatura do suporte, menor é a massa de hidrocarbonetos condensados no material particulado, aumentando a concentração de hidrocarbonetos na fração condensável.

- Os hidrocarbonetos oriundos da combustão incompleta do óleo diesel e do biodiesel são emitidos ao meio ambiente condensados no material particulado e na forma gasosa. Durante as fases de combustão e exaustão, os hidrocarbonetos de maior massa molecular condensam sobre os núcleos carbônicos aumentando a massa de material particulado. A fração orgânica volátil do material particulado do óleo diesel é composta por hidrocarbonetos na faixa de 16 a 30 átomos de carbono.

- Os compostos presentes na fração condensada da exaustão do óleo diesel, são constituídos por hidrocarbonetos não queimados, na faixa de 11 a 20 átomos de carbono, enquanto que a fração condensada do biodiesel de soja etílico é constituída por compostos de elevada massa molar (ésteres etílicos contendo principalmente 18 átomos de carbono), típicos de sua composição química

- A redução das emissões de material particulado com a utilização de biodiesel é devido à dificuldade de atomização do combustível, proporcionando gotículas de maior tamanho, as quais apresentam baixa velocidade de oxidação, ocasionando o choque destas contra as paredes do cilindro e a deposição do material particulado junto ao cárter do motor. Com a utilização de motores com maior taxa de compressão e maior pressão de injeção não se observa uma redução significativa nas emissões de material particulado com a utilização de biodiesel.

- As emissões de NO_x variam conforme o modo de operação e a qualidade do combustível. A adição de biodiesel de soja etílico, em formulação com óleo diesel, aumenta a concentração de NO. Comparado com o óleo diesel, a utilização de B100 aumenta em 16% as emissões de NO. Este aumento não está associado às características de volatilidade e viscosidade do biodiesel, mas sim, com a sua compressibilidade.

➤ *Tratamento catalítico pós-combustão*

- O catalisador 0,5 Pt/A apresenta atividade para redução do NO_2 nos gases de exaustão do motor. Para temperaturas superiores a 320°C , o catalisador promove a redução catalítica do NO_2 para NO, através da oxidação dos hidrocarbonetos contidos nos gases de exaustão.

- O catalisador de platina é ativo para a oxi-redução de hidrocarbonetos/ NO_2 em presença de água, em concentração de aproximadamente 10%, característica da exaustão dos motores ciclo Diesel.

- Na faixa de concentração de oxigênio entre 11-15 %O₂ (típica operação dos motores Diesel) não se observam mudanças significativas na atividade do catalisador para redução de NO_x.

- O catalisador 0,5 Pt/A apresenta atividade para oxidação da fração orgânica adsorvida no material particulado, porém a oxidação da fração seca, não é possível nas temperaturas dos gases de exaustão.

➤ **CONCLUSÃO GERAL**

A partir dos resultados obtidos neste trabalho constatou-se que é possível a obtenção de parâmetros relativos ao desempenho do motor, emissões de contaminantes e tratamento catalítico pós-combustão utilizando um motor de pequeno porte e um procedimento de amostragem específico. Os resultados indicaram que o consumo específico do óleo diesel, biodiesel de soja etílico e formulações biodiesel/diesel, apresenta uma correlação direta com a entalpia de combustão. A quantificação dos contaminantes é altamente dependente do procedimento de amostragem utilizado. A utilização de catalisador possibilita a oxidação das frações voláteis e condensáveis da exaustão do motor. A oxidação da fração orgânica adsorvida do material particulado reduz em até 86% a massa de material particulado total, utilizando biodiesel como combustível. O catalisador de platina não apresenta atividade de oxidação da fração seca que compõe o material particulado. O dióxido de nitrogênio (NO₂) é reduzido para NO através da oxidação dos hidrocarbonetos voláteis e condensáveis e não se observa redução dos NO_x para N₂.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Giacosa, D. *Motores endotermicos*. 2. ed. Barcelona: Hoepli, 1967, 722 p.
- [2] Heywood, J. B. *Internal combustion engine fundamentals*. New York: Mcgraw-Hill, 1988, 930 p.
- [3] Guibet, J-C., Faure-Birchem, E. *Fuels and Engines*. Paris: Technip, 1999, v.1, 385 p.
- [4] Soares, J. B., Pugliese, M., Gallo, M., Alves, D.S.R. *Motores diesel*. São Paulo: Hemus, 1978, v. 1, 228 p.
- [5] Mesny, M. *Motores Diesel*. Buenos Aires: Alsina, 1958, 495 p.
- [6] Owen, K., Coley, T. *Automotive Fuels Reference Book*. SAE, 1995, 961 p.
- [7] Taylor, C.F. *Análise dos motores de combustão interna 2*. São Paulo. Blucher, 1988, 530 p.
- [8] Taylor, C.F. *Análise dos motores de combustão interna*. São Paulo. Blucher, 1971, 558 p.
- [9] Castellaneli, M., Souza, S. N. M., Silva, S. L., Kailer, E. K. *Eng. Agríc. Jaboticabal* **2008**, 28, 145.
- [10] American Society for Testing and Materials. D 613-03b. Standard test method for cetane number of diesel fuel oil. West Conshohocken, PA, USA; 2003.
- [11] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria n° 310, de 27 de dezembro de 2001 – DOU 28.12.2001
- [12] <http://www.dieselnet.com>
- [13] Menezes, E. W., Silva, R., Cataluña, R., Ortega, R. J. C. *Fuel* **2006**, 85, 815.
- [14] Braun, S., Appel, L. G., Schmal, M. *Quím. Nova* **2003**, 27, 3, 472-82.
- [15] Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional (<http://www.mme.gov.br>)
- [16] Conjuntura & informação. Superintendência de estudos Estratégicos, Fevereiro-Março/99 n°3
- [17] Conjuntura & informação. Superintendência de estudos Estratégicos, Agosto-outubro/02 n°19.
- [18] Zaher, F. A. *Grasas y Aceites* **1990**, 41, 82.
- [19] Shay, E. G. *Biomass Bioenergy* **1993**, 4, 227.
- [20] Streitwieser, A., Heathcock, C. H., Kosower, E. M. *Introduction to Organic Chemistry*, 4 ed. Mcmillan: New York, 1992.
- [21] Rinaldi, R., Garcia, C., Marciniuk, L. D., Rossi, A.V., Schuchardt, U. *Quím. Nova* **2007**, 30, 5, 1374.
- [22] Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., Pereira, P. A. P., de Andrade, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1313.
- [23] Neto, P. R. C., Rossi, L. F. S., Zagonel, G. F., Ramos, L. P. *Quím. Nova* **2000**, 23, 4, 531.
- [24] Ryan, T. W., Godge, L. G., Callahan, T. J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 10.
- [25] Srivastava, A., Prasad, R. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2000**, 4, 111.
- [26] Tashtoush, G., Al-widyan, M. I., Al-Shyoukh, A. O. *Appl Therm. Eng.* **2003**, 23, 285.
- [27] Shwab, A. W., Dykstra, G. J., Selke, E., Sorenson, S. C., Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 1781.
- [28] Ma, F., Hanna, M. A., *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.
- [29] Geris, R., Santos, N. A. C., Amaral, B. A. A., Maia, I. S., Castro, V. D., Carvalho, J. R. M. *Quím. Nova* **2007**, 30, 5, 1369.
- [30] Li, H., Shen, B., Kabalu, J. C., Nchare, M. *Renewab Energy* **2009**, 34, 1033.
- [31] Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C. *Renewab Energy* **2004**, 29, 727.
- [32] Agarwal, A. K. *Progress energy combustion science* **2007**, 33, 233.
- [33] Candeia, R. A., Silva, M. C. D., Carvalho Filho, J. R., Brasilino, M. G. A., Bicudo, T. V., Santos, I. M. G., Souza, A. G. *Fuel* **2009** 88, 738.
- [34] Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C. *Fuel* **2005**, 84, 335.
- [35] Knothe, G., van Gerpen, J., Krahl, J., Ramos, L. P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Bluncher, 2006, 340 p.
- [36] Clark, S. I., Wagner, L., Schrock, M. D., Piennarr, P. G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 10.
- [37] Antolín, G., Tinaut, F. V., Briceño, Y., Castaño, V., Pérez, C., Ramírez, A.I. *Bioresource Technol* **2002**, 83, 111.
- [38] Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., Hertz, P. B. *Bioresource Technol* **2001**, 80, 53, 62.
- [39] Mittelbach, M., Tritthart, P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 7.
- [40] Dorado, M. P., Ballestos, E., Arnal, J. M., Gómez, J., López, F. J. *Fuel* **2003**, 82, 1311.

- [41] Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 10.
- [42] Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., Lee, C., Buligan, S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 9.
- [43] Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., Maeda, Y. *Ultrasonics Sonochemistry* **2005**, 12, 367.
- [44] Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K. *Catal Communications* **2004** 5, 721.
- [45] Demirbas, A. *Energy Convers Manage* **2003**, 44, 2093.
- [46] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. *J Bioscience Bioengineering* **2001** 92, 5, 405.
- [47] Altin, R., Çetinkaya, S., Yücesu, H.S. *Energy Convers Manage* **2001**, 42, 529.
- [48] Makareviciene, V., Sendzikiene, E., Janulis, P. *Bioresource Technol* **2005**, 96, 611.
- [49] Zhou, W., Konar, S. K., Boocock, D. G. B. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, 80, 4.
- [50] Oda, M., Kaieda, M., Hama, S., Yamaji, H., Kondo, A., Izumoto, E., Fukuda, H.; *Biochemical Engineering J* **2005**, 23, 45.
- [51] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução nº 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – Retificada DOU 19.4.2005.
- [52] American Society for Testing and Materials. D 6751-03. Standard specific for biodiesel (B100) blend stock for distillate fuels.
- [53] UNE EN14214:2003. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines requirements and tests methods.
- [54] Ozsezen, A. N., Canakci, M., Turkan, A., Sayin, C. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 4, 2796.
- [55] Lin, Y-f., Wu, Y-p G., Chang, C.-T. *Fuel* **2007**, 86 1772.
- [56] Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R., Nedunchezian, N. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, 13, 653.
- [57] Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, Agudelo, J. R. *Bioresource Technol* **2008**, 99, 731.
- [58] Murillo, S., Míguez, J. L., Porteiro, J., Granada, E., Morán, J.C. *Fuel* **2007**, 86, 1765.
- [59] Canakci, M. *Bioresource Technology* **2007**, 98, 1167.
- [60] Özgünay, H., Çolak, S., Zengin, G., Sari, Sarikahya, H., Yüceer, L., *Waste Management* **2007**, 27.
- [61] Tat, M. E. Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines. PhD thesis 2003, Iowa State University. Available on line:
http://www3.me.iastate.edu/biodiesel/Technical%20Papers/Dissertation_link.htm.
- [62] Usta, N. *Energy Convers Manage* **2005**, 46, 2373.
- [63] Alam, M., Song, J., Acharya, R., Boheman, A., Miller, K. *SAE paper* **2004**, 2004-01-3024.
- [64] Szybist, J.P., Boheman, A. L., Taylor, J. D., McCormick, R. L. *Fuel Process Technol* **2005**, 86, 1109.
- [65] Boheman A. L., Song, J., Alam, M. *Energy Fuels* **2005**, 19, 1857.
- [66] Rakopoulos, C. D., Rakopoulos, D. C., Hountalas, D. T., Giakoumis, E. G., Andritsakis, E. C. *Fuel* **2008**, 87, 147.
- [67] Labeckas, G., Slavinskas, S. *Energy Convers Manage* 2006, 47, 1954.
- [68] Lapuerta, M., Armas, O., Rodríguez-Fernández. *J. Prog. Energy Combust. Science* **2008**, 34, 198.
- [69] Agarwal, A. K. *Progr Energy Combust Sci* **2007**, 33, 233.
- [70] Monyem, A., Van Gerpen, J. H., *Biomass and Bioenergy* **2001**, 20, 317.
- [71] Agarwal, D., Kumar, L., Agarwal, A. K. *Renewable Energy* **2008**, 33, 1147.
- [72] Sahoo, P. K., Das, L. M. Babu, M. K. G. Naik, S. N. *Fuel* **2007**, 86, 448.
- [73] Neeft, J. P. A., Makkee, M., Moulijn, J. A. *Fuel Process Technol* **1996**, 47, 1.
- [74] Guibet, J-C., Faure-Birchem, E., *Fuels and Engines*. Paris: Technip, 1999, v.2, 786 p.
- [75] Skoog, D., Holler, F.J., Nieman, T.A. *Princípios de análise instrumental*. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [76] Harrison, B., Wyatt, M., Gough, G. *Royal Society of Chemical* **1982**, 5, 127.
- [77] Cónsul, J. M. D., Thiele, D., Veses, R. C., Baibich, I. M. *Quím. Nova* **2004**, 27, 3, 432.
- [78] Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*, 7 th ed. London/Boca Ratón, FL: Lewis/CRC Press; 2000, chapter 11.
- [79] Zelenka, P., Cartellieri, W., Herzog, P. *App Catal B: Environ* **1996**, 10, 3.
- [80] Maricq, M. M. *Aerosol Science* **2007**, 38, 1079.
- [81] Kittelson, D. B. *Journal of Aerosol Science* **1998**, 29, 575.

- [82] SAE, 1993. In: *1993 SAE Handbook*, v. 3, *Engines, Fuels, Lubricants, Emissions, and Noise* Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 25.
- [83] Tree, D.R. Svensson, K. I. *Progr Energy Combust Sci* **2007**, 33, 272.
- [84] Choi, M. Y., Hamins, A., Mulholland, G. W., Kashiwagi, T. *Combust Flame* **1994**, 99, 174.
- [85] Hurt, R. H., Crawford, G. P., Shim, H. –S. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28, 2539.
- [86] Donahue, N. M., Robinson, A. L., Pandis, S. N. *Atmos Environ* **2009**, 43, 1, 94.
- [87] Su, D. S., Müller, J.-O., Jentoft, R. E., Rothe, D., Jacob, E., Schlögl, R. *Topics in Catalysis* **2004**, 30/31, 241.
- [88] Kinsey, J. S., Mitchell, W. A., Squier, W. C., Linna, K., King, F. G., Logan, R., Dong, Y., Thompson, G. J., Clark, N. N. *Aerosol Science* **2006**, 37, 63.
- [89] Sharma, M., Agarwal, A. K., Bharathi, K. V. L. *Atmos Environ* **2005**, 39, 3023.
- [90] Durán, A., Carmona, M., Monteagudo, J. M. *Atmos Environ* **2004**, 38, 6203.
- [91] Fernandes, M. B., Skjemstad, J. O., Johnson, B. B., Wells, J. D., Brooks, P. *Chemosphere* **2003**, 51 785.
- [92] Smith, O.I. *Prog Energy Combust Sci* **1981**, 7, 275.
- [93] Haynes, B.SaHGGW. *Prog Energy Combust Sci* **1981**, 7, 229.
- [94] Palmer, H. B., Cullis, C.F. In: Walker PL. *Chemistry and physics of carbon, the formation of carbon from gases*. 1965.
- [95] Bartok, W., Sarofim, A. F. editors. New York: Wiley, 1991.
- [96] Harris, S. J., Weiner, A. M. *Combust. Sci. Technol.* **1984**, 38, 75.
- [97] Smith, G. W. SAE Paper N° 820466, **1982**.
- [98] Burtscher, H. *Aerosol Science* **2005**, 36, 896.
- [99] Schäfer, F., van Basshuysen, R. Springer-Verlag, Wien. New York. 1995.
- [100] Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Sioutas, C., *Atmos Environ* **2007**, 41, 5684.
- [101] Harish, C. P., Sheesley, R. J., Fine, P. M., Sioutas, C. *Atmos Environ* **2007**, 41, 4653.
- [102] Sidhu, S., Graham, J., Striebich, R. *Chemosphere* **2001**, 42, 681.
- [103] Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W. F., Robinson, A. L., *Atmos Environ* **2006**, 40, 8002.
- [104] Gullet, B. K., Touati, A., Oudejans, L., Ryan, S. P. *Atmos Environ* **2006**, 40, 4037.
- [105] Wong, S. S., Sun, N. N., Keith, I., Kweon, C. B., Foster, D. E., Schauer, J. J., Witten, M. W. *Arch. Toxicol.* **2003**, 77, 638.
- [106] Dutcher, J. S., Sun, J. D., Lopez, J. A., Wolf, I., Wolff, R. K., McClellan, R. O. *Am Ind Hyg Assoc J.* **1984**, 45, 491.
- [107] Froines, J. R., Hinds, W. C., Duffy, R. M., Lafuente, E. J., Liu, W. C. *Am Ind Hyg Assoc J.* **1987**, 48, 202.
- [108] McClellan, R. O. *Am Ind Hyg Assoc J.* **1986**, 47, 1.
- [109] Steenland, K., Deddens, J., Stayner, L. *Am Ind Med.* **1998**, 34, 220.
- [110] Tokiwa, H., Ohnishi, O. *Crit Rev Toxicol.* **1986**, 17, 23.
- [111] Woskie, S. R., Smith, T. J., Hammond, S. K., Schenker, M. B., Garshick, E., Speizer, F. E., *Am Ind Med.* **1988**, 13, 381.
- [112] Zaebst, D. D., Clapp, D. E., Blade, L. M., Marlow, D. A., Steenland, K., Hornung, R. W., Scheutzle, D., Butler, J. *Am. Ind. Hyd. Assoc. J.* **1991**, 52, 529.
- [113] Tsolakis, A., Megaritis, A., Wyszynski, M. L., Theinnoi, K. *Energy* **2007**, 32, 2072.
- [114] Zheng, M., Mulenga, M. C., Reader, G. T., Wang, M., Ting, D, S-K., Tjong, J. *Fuel* **2008**, 87, 714.
- [115] Wang, W. G., Lyons, D. W., Clark, N. N., Gautam, M. *Environmental Science Technology* **2000**, 34, 6, 933.
- [116] Durbin, T., D., et al, Regulated emissions from biodiesel fuels from on/off-road applications, Atmospheric Environment (2007), doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.02.048.
- [117] Lee, S. W., Herage, T., Young, B. *Fuel* **2004**, 83, 1607.

- [118] Rakopoulos, C. D., Antonopoulos, K. A., Rakopoulos, D. C. *Energy Convers Manage* **2006**, 47, 1550.
- [119] Ejim, C. E., Fleck, B. A., Amirfazli, A. *Fuel* **2007**, 86, 1534.
- [120] Monyem, A., Van Gerpen, J. H., Canakci, M. *Trans. ASAE* **2001**, 44, 1, 35.
- [121] Tat, M. E., Van Gerpen, J. H., Soyulu, S., Canakci, M., Monyem, A., Wormley, S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, 77, 3, 285.
- [122] Ban-Weiss, G. A., Chen, J.Y., Buchholz, B. A., Dibble, R. W. *Fuel Process Technol* **2007**, 77, 3, 659.
- [123] Hess, M. A., Haas, M. J., Foglia, T. A. *Fuel Process Technol* **2007**, 88, 693.
- [124] Szybist, J. P., Kirby, S. R., Boheman, A. L. *Energy Fuels* **2005**, 19, 1484.
- [125] Watanabe, H., Tahara, T., Tamanouchi, M., Iida, J. *JSAE Review* **1998**, 19, 21.
- [126] Cheng, A. S., Upatnieks, A., Mueller, C. J. *Int J Engine Res* **2006**, 7, 4, 297.
- [127] Musculus, M. *SAE Technical Paper* 2005-01-0925, **2005**.
- [128] Graboski, M.S., McCormick, R. L., Alleman, T. L., Herring, A. M. *NREL Final Report*. SR-510-31461, **2003**.
- [129] McCormick, R. L., Alvarez, J. R., Graboski, M. S. *NREL Final Report*. SR-510-31465, **2003**.
- [130] Lapuerta, M., Armas, O., Ballesteros, R., Fernández, J. *Fuel* **2005**, 84, 773.
- [131] Shi, X., Yu, Y., He, H., Shuai, S., Wang, J., Li, R. *Fuel* **2005**, 84, 1543.
- [132] Turrio-Baldassarri, L., Battistelli, C. L., Conti, L., Crebelli, R., De Berardis, B., Iamiceli, A. L. *Sci Total Environ* **2004**, 327, 147.
- [133] Peterson, C. L., Reece, D. L. *SAE paper* **1996**, 961114.
- [134] Graboski, M. S., McCormick, R. L. *Progr Energy Combust Sci* **1998**, 24, 125.
- [135] Lapuerta, M., Armas, O., Ballesteros, R. *SAE paper* **2002**, 2002-01-1657.
- [136] Hansen, K. F., Jensen, M. G. *SAE paper* **1997**, 971689.
- [137] Yamane, K., Ueta, A., Shimamoto, Y. *Inst J Engine Res* **2004**, 4, 249.
- [138] Chen, H., Shuai, S-J., Wang, J-X. *Proceedings of the Combustion Institute* **2007**, 31, 2981.
- [139] Lapuerta, M., Fernández, J., Agudelo, J. R. *Bioresource Technology* **2008**, 99, 731.
- [140] Frijters, P. J. M., Baert, R. S. G. *Proceedings of VAFSEP2004* **2004**. Disponível on line: www.mate.tue.nl/mate/pdfs/4544.pdf.
- [141] Knothe, G., Sharp, C. A., Ryan, T. W. *Energy Fuels* **2006**, 20, 403.
- [142] Boheman, A. L., Song, J., Alam, M. *Energy Fuels* **2005**, 19, 1857.
- [143] Song, J., Alam, M., Boheman, A. L., Kim, U. *Combust Flame* **2006**, 146, 589.
- [144] Jung, H., Kittelson, D. B., Zachariah, M. R. *Environ Sci Technol* **2006**, 40, 16, 4949.
- [145] Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Resolução Nº 315, de 29 de outubro de **2002**.
- [146] http://eurodiesel.com.br/injecao_eletronica/index.htm
- [147] <http://www.omecanico.com.br/modules/revista.php?recid=116&edid=11>
- [148] Ladommatos, N., Abdelhalin, S., Zhao, F. *Inst J Engine Res* **2000**, 1, 11, 107.
- [149] Zheng, M., Reader, G. T., Hawley, J. G. *Energy Convers Manage* **2004**, 45, 883.
- [150] Agarwal, D., Sinhá, S., Agarwal, A. K. *Renewable Energy* **2006**, 31, 2356.
- [151] Fritz, A., Pitchon, V. *Appl Catal B: Environ* **1997**, 13, 1.
- [152] Nakajima, F. *Catal Today* **1991**, 10, 1.
- [153] He, H., Yu, Y. *Catal Today* **2005**, 100, 37.
- [154] Obuchi, A., Ohi, A., Nakamura, M., Ogata, A., Mizuno, K., Obuchi, H. *Appl Catal B: Environ* **1993**, 71.
- [155] Brosius, R., Arve, K., Groothaert, M. H., Martens, J. A. *Journal of Catalysis* **2005**, 231, 344.
- [156] Guo, Y., Sakurai, M., Kameyama, H. *Appl Catal B: Environ* **2008**, 79, 382.
- [157] Richter, M., Bentrup, U., Eckelt, R., Schneider, M., Pohl, M.-M., Fricke, R., A. *Appl Catal B: Environ* **2004**, 51, 261.
- [158] Dong, H., Shuai, S., Li, R., Wang, J., Xiaoyan, S., He, H. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135, 195.
- [159] Xie, S., Wang, J., He, H. *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical* **2007**, 266, 166.

- [160] Zhang, C., He, H., Shuai, S., Wang, J. *Environmental Pollution* **2007**, 147, 415.
- [161] Sadykov, V., Kuznetsova, T., Doronin, V., Bunina, R., Galina, A., Batuev, L., Matyslak, V., Rozovskii, A., Tretyakov, V., Burdeynayana, T., Lunin, V., Ross, J., *Catal Today* **2006**, 114, 13.
- [162] Houel, V., Millington, P., Pollington, S., Poulston, S., Rajaram, R. R., Tsolakis, A. *Catal Today* **2006**, 114, 334.
- [163] Bamwenda, G. R., Ogata, A., Obuchi, A., Oi, J., Mizuno, K., Skrzypek, J. *Appl Catal B: Environ* **1995**, 6, 311.
- [164] Adams, K. M., Cavataio, J. V., Hammerle, R. H. *Appl Catal B: Environ* **1996**, 10, 157.
- [165] Abu-Jrai, A., Tsolakis, A., Megaritis, A. *Int J Hydrogen Energy* **2007**, 32, 3565.
- [166] Medhekar, V., Balakotaiah, V., Harold, M. P. *Catal Today* **2007**, 121, 226.
- [167] Scholz, C. M. L., Gangwal, V. R., Hoebink, H. H. B. J., Schouten, J. C. *Appl Catal B: Environ* **2007**, 70, 226.
- [168] Ji, Y., Choi, J-S, Toops, T. J., Crocker, M., Naseri, M. *Catal Today* **2008**, 136, 146.
- [169] Tonkyn, R. G., Disselkamp, R. S., Peden, C.H.F. *Catal Today* **2006**, 114, 94.
- [170] Epling, W. S., Parks, J. E., Campbell, G. C., Yezerets, A., Currier, N. W. Campbell, L. E. *Catal Today* **2004**, 96, 21.
- [171] Muncrief, R. L., Khanna, P., Kabin, K. S., Harold, M. P. *Catal Today* **2004**, 393.
- [172] Matsumoto, S. *Catal Today* **2004**, 90, 183.
- [173] Lindholm, A., Currier, N. W., Fridell, E., Yezerets, A., Olsson, L. *Appl Catal B: Environ* **2007**, 75, 78.
- [174] Szailer, T., Kwak, J. H., Kim, D. H., Hanson, J. C., Peden, C. H. F. *Journal of Catalysis* **2006**, 239, 51.
- [175] Tuttlies, U., Schmeiber, B., Eigenberger, G. *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 4731.
- [176] Clacens, J-M., Montiel, R., Kochkar, H., Figueras, F., Guyon, M., Beziat, J. C. *Appl Catal B: Environ* **2004**, 53, 21.
- [177] Komatsu, T., Tomokuni, K., Yamada, I. *Catal Today* **2006**, 116, 244.
- [178] Forzatti, P., Castoldi, L., Nova, I., Lietti, L., Tronconi. *Catal Today* **2006**, 117, 316.
- [179] Hinot, K., Burtscher, H., Weber, A. P., Kasper, G. *Appl Catal B: Environ* **2007**, 71, 271.
- [180] Zelenka, P., Cartellieri, W., Herzog, P. *Appl Catal B: Environ* **1996**, 10, 3, 3.
- [181] Stein, H. J. *Appl Catal B: Environ* **1996**, 10, 69.
- [182] Clerc, J. C. *Appl Catal B: Environ* **1996**, 10, 99.
- [183] Summers, J. C., Houtte, S. V., Psaras, D. *Appl Catal B: Environ* **1996**, 10, 139.
- [184] Hosoya, M., Shimoda, M. *Appl Catal B: Environ* **1996**, 10, 83.
- [185] van Setten, B. A. A. L.; Makee, M., Moulijn, J. A. *Catal Rev.* **2001**, 43, 489.
- [186] Oi-Uchisawa, J., Wang, S., Nanba, T., Ohi, A., Obuchi, A. *Appl Catal B: Environ* **2003**, 44, 207.
- [187] Krishna, K., López-Bueno, A., Makkee, M., Moulijn, J. A. *Appl Catal B: Environ* **2007**, 75, 189.
- [188] Nhon, Y. N. H., Magan, H. M., Petit, C. *Appl Catal B: Environ* **2004**, 49, 127.
- [189] An, H., McGinn, P. J. *Appl Catal B: Environ* **2006**, 62, 46.
- [190] Krishna, K., López-Bueno, A., Makkee, M., Moulijn, J. A. *Appl Catal B: Environ* **2007**, 75, 201.
- [191] Houel, V., Millington, P., Pollington, S., Poulston, S., Rajaram, R. R., Tsolakis, A. *Catal Today* **2006**, 114, 334.
- [192] Neeft, J. P. A., van Pruisen, O. P., Makkee, M., Moulijn, J. A. *Appl Catal B: Environ* **1997**, 12, 21.
- [193] Ntziachristos, L., Sâmaras, Z., Zervas, E., Dorlhene, P. *Atmos Environ* **2005**, 39, 4925.
- [194] Hosoya, M., Shimoda, M. *Appl Catal B: Environ* **1996**, 10, 83.
- [195] Uner, D., Demirkol, M. K., Dernaika, B. *Appl Catal B: Environ* **2005**, 61, 334.
- [196] Ferrari, R. A., Oliveira, V. S., Scabio, A. *Quím. Nova* **2005**, 28, 1, 19.
- [197] Menezes, E. W., Cataluña, R. *Quím. Nova* **2008**, 31, 8, 2027.
- [198] Dietz, A. M. *Journal of Gas Chromatography* **1967**, 68.
- [197] Ferrari, R. A., Oliveira, V. S., Scabio, A. *Quím Nova* **2005**, 28, 19.
- [199] Veses, R. C. Tese de doutorado. Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. **1995**. Madrid, Espanha.

- [200] Pugazhivadivu, M., Jeyachandran, K. *Renewable Energy* **2005**, 30, 2189.
- [201] Kalam, M. A., Masjuki, H. H. *Biomass and bioenergy* **2004**, 27, 289.
- [202] Turns, S. R. *An introduction to combustion*. McGraw-Hill, Inc. United States. 1996. 561 p.
- [203] Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R. W. *Combustion*. 2 ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 1999. 295 p.
- [204] Kegl, B. *Bioresource Technology* **2008**, 99, 863.
- [205] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14489. *Motor diesel – Análise e determinação dos gases e material particulado emitidos por motores do ciclo diesel – Ciclo de 13 pontos*. Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
- [206] Forzatti, P., Castoldi, L., Nova, I., Lietti, L., Tronconi, E. *Catal Today* **2006**, 316.
- [207] Burch, R., Breen, J. P., Meunier, F. C. *Appl Catal B: Environ* **2002** 39, 283.
- [208] Brosius, R., Arve, K., Groothaert, M. H., Johan, A. M. *Journal of Catalysis* **2005**, 231, 344.
- [209] Guo, Y., Sakurai, M., Kameyama, H. *Appl Catal B: Environ* **2008**, 79, 382.
- [210] Apostolescu, N., Shröder, T., Kureti, S. *Appl Catal B: Environ* **2004**, 51, 43.
- [211] Sullivan, J. A., Burch, R., Shestov, A. A. *Trans IChemE* **2000**, 78, 947.
- [212] Salem, I., Courtois, X., Corbos, E. C., Marecot, P., Duprez, D. *Catalysis Communications* **2008**, 9, 664.
- [213] Sadykov, V. A., Isupova, L. A., Brushtein, I. A., Telyatnikova, T. V., Chernyshev, V. I., Lunin, V. V. *Appl Catal A* **2004**, 200, 59.
- [214] van Setten, B. A. A. L., Shouten, J. M., Makkee, M., Moulijn, J.A. *Appl Catal B: Environ* **2000**, 28, 253.
- [215] Bagley, S. T., Gratz, L. D., Johnson, J. H. *Environ Sci Technol* **1998**, 32, 1183.

ANEXOS

Anexo 1

Tabela 1 - Especificações do óleo diesel comercializado no Brasil

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES			MÉTODOS	
		TIPOS			ABNT	ASTM
		S500 (1)	Metropolitano (D) (2)	Interior (B)		
APARÊNCIA						
Aspecto		Límpido isento de impurezas			Visual (3)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0	3,0 (4) (5)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO						
Enxofre Total, máx.	mg/kg	500	2.000	3.500	NBR 14875 NBR14533	D 1552, D 2622, D 4294 D 5453
VOLATILIDADE						
Destilação	°C				NBR 9619	D 86
50% vol., recuperado, máx.		245,0 - 310,0				
85 % vol., recuperado, máx.		360,0	360,0	370,0		
Massa Específica a 20°C	kg/m³	820 a 865	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298, D 4052
Ponto de Fulgor, mín.	°C	38,0			NBR 7974 NBR 14598	D 56, D 93 D 3828
FLUIDEZ						
Viscosidade a 40°C,	(mm²/s) cSt	2,5 a 5,5			NBR 10441	D 445
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	°C	(6)			NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO						
Número de Cetano, mín. (7)	-	42			-	D 613
Resíduo de Carbono Ramsbottom no Resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	% massa	0,25			NBR14318	D 524
Cinzas, máx.	% massa	0,020			NBR 9842	D 482
CORROSÃO						
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1			NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES						
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05			NBR 14647	D 1796

(Nota)

(1) O Óleo Diesel S500 deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios relacionados no Anexo I.

(Nota)

(2) O Óleo Diesel Metropolitano (D) deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios relacionados no Anexo II.

(Nota)

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(Nota)

(4) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores

(Nota)

(5) As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão atender às exigências referentes à adição do corante a partir de 01/01/2003.

(Nota)

(6) Limites conforme Tabela II.

(Nota)

(7) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

Anexo 2

Tabela 1 - Especificação do Biodiesel B100 comercializado no Brasil

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	-	4294, 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108, EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)

Monoglicérides (6).	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Diglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Triglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP n° 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – Retificada DOU 19.4.2005.

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C, constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C, constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicérides, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicérides, triglicérides.

Tabela 2 – Especificação do Biodiesel comercializado nos Estados Unidos (ASTM D 6751) e na União Européia (14214)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	USA ASTM D 6751	EU EN 14214	ASTM	EN/ISO
		Limites	Limites		
Massa específica a 15°C	kg/m ³	-	860-900	D 1298	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm ² /s	1,9-6,0	3,5-5,0	445	EN ISO 3104 ISO 3105
Água e sedimento	% volume	0,05 máx.	0,05 máx.	D 2709	EN ISO 12937
Contaminação Total	mg/kg			-	EN 12662
Ponto de fulgor	°C	130 mín.	120 mín	D 93	EN ISO3679
Teor de ésteres	% massa	-	96,5 mín.	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 máx.		D 1160	1160
Resíduo de carbono (10% de destilado residual).	% massa	0,050 máx.	0,050 máx.	D 4530	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas	% massa	0,02 máx	0,02 máx	D 874	874
Metais alcalinos (Na + K)	mg/kg				EN 14108 EN 14109
Metais alcalinos terrosos (K + Mg)	mg/kg				EN 14538
Teor de Fósforo	mg/kg % massa	0,001 máx.	0,001 máx.	D 4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	-	Nº 3 máx.	Nº1 máx.	14359	EN ISO 2160
Número de cetano		47 mín.	51 mín.	D 613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	anotar	anotar	14747	6371
Acidez	mg KOH/g	0,8 máx.	0,5 máx.	D 664	EN 14104

Glicerina livre	% massa	0,02 máx.	0,02 máx.	D 6584	EN 14105 EN 14106
Glicerina total	% massa	0,240 máx.	0,250 máx.	D 6584	EN 14105
Teor de monoglicérides	% massa		0,80	-	EN 14105
Teor de diglicérides	% massa		0,20	-	EN 14105
Teor de triglicérides	% massa		0,20	-	EN 14105
Índice de Iodo	g iodo/100g	-	120 máx	-	EN 14111
Teor de ácido linolênico	% massa		12		EN 14103
Teor de FAME com 4 ou mais duplas ligações	% massa		1		
Teor de Metanol	% massa		0,20	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	-	6,0 mín.	-	EN 14112 (8)