

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ROBERTA RUSCHEL CAMPEDELLI

**DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE CETANO
ATRAVÉS DE MEDIDAS DO TEMPO DE RETARDO DA
IGNIÇÃO NOS MOTORES DIESEL**

Porto Alegre, novembro de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ROBERTA RUSCHEL CAMPEDELLI

**DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE CETANO ATRAVÉS
DE MEDIDAS DO TEMPO DE RETARDO DA IGNIÇÃO
NOS MOTORES DIESEL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses
Orientador

Porto Alegre, novembro de 2011

SUMÁRIO

	AGRADECIMENTOS	
	ÍNDICE DE FIGURAS	
	ÍNDICE DE TABELAS	
	RESUMO	
1.	APRESENTAÇÃO.....	1
2.	ESTADO DA ARTE.....	3
	2.1 MOTORES.....	3
	2.2 MOTOR DIESEL.....	3
	2.3 COMBUSTÍVEL DIESEL.....	5
	2.4 NÚMERO DE CETANO.....	6
3.	SITUAÇÃO ATUAL.....	7
	3.1 CERTIFICAÇÕES EXISTENTES NO MERCADO.....	7
	3.2 MERCADO DO DIESEL.....	9
	3.3 RESOLUÇÃO AMBIENTAL.....	10
4.	OBJETIVO.....	11
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	12
6.	METODOLOGIA.....	14
	6.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	14
	6.2 MATERIAIS.....	17
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
	7.1 RESULTADO UTILIZANDO COMO REFERÊNCIA SOMENTE OS COMBUSTÍVEIS U_{17} E T_{23}	20
	7.2 RESULTADO UTILIZANDO COMO REFERÊNCIA A PRÓPRIA AMOSTRA E 20% DOS COMBUSTÍVEIS U_{17} E T_{23}	22
	7.3 RESULTADOS UTILIZANDO COMO REFERÊNCIA O COMBUSTÍVEL S50 E PEQUENAS FRAÇÕES DOS COMBUSTÍVEIS U_{17} E T_{23}	23
8.	CONCLUSÃO.....	28
9.	BIBLIOGRAFIA.....	29
10.	ANEXOS.....	31

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Wanderlei e Susana, por todo amor incondicional e por terem me dado toda a base e incentivo para a conclusão do curso. Minha mãe, pelo exemplo de força e determinação e meu pai, pela tranquilidade e serenidade, sem os quais não seria possível.

Agradeço ao Prof. Dr. Renato Cataluña pela orientação dada neste trabalho, pelos ensinamentos repassados, pela confiança e pela oportunidade de executá-lo.

Agradeço ao meu irmão Ricardo por todo carinho e alegria.

Aos meus familiares, pela torcida e incentivo.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Casagrande Jr. por ter me iniciado na pesquisa.

Aos colegas do laboratório de combustíveis, Gabriel, Elias, Talita e Pedro.

Aos amigos que a química me deu, Kácris Matos, Lucilene Oliveira, Adão Bergamo, Vinícius Praia e Gabriel Cardoso pela amizade, estudos e alegrias divididas durante esses longos anos.

Aos colegas do laboratório de catálise molecular, Ana Helena, Fernando Gomes, Joice Klitzke, Bárbara Leal, Adriana Pinheiro e Alessandra Caovilla.

As minhas amigas de coração, sem as quais minha vida não teria menor sentido, por todo amor, alegrias, compreensão, energias e momentos compartilhados.

A todos que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Motor CFR.....	8
Figura 2. Equipamento FIT.....	8
Figura 3. Estrutura do consumo de combustível no setor de transporte.....	9
Figura 4. Preço médio do óleo diesel pago pelo consumidor.....	10
Figura 5. Representação do Motor Diesel Toyama.....	12
Figura 6. Esquema do motor	15
Figura 7. Curva de pressão obtida pelo sensor e sistema de aquisição de dados.....	16
Figura 8. Perfil de pressão interna e da injeção.....	16
Figura 9. Comportamento da curva de pressão do combustível de referência formulado com o U_{17} e T_{23}	21
Figura 10. Comportamento da curva de pressão do combustível M500.....	21
Figura 11. Gráfico do tempo de retardo em função do número de cetano.....	24
Figura 12. Gráfico do tempo de retardo em função do número de cetano.....	25
Figura 13. Gráfico do Tempo de retardo em função do número de cetano.....	28

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Comparação dos diferentes tipos de certificações de número de cetano.....	9
Tabela 2. Especificações técnicas do Motor Diesel.....	14
Tabela 3. Combustíveis amostras e seus respectivos números de cetano certificados.....	17
Tabela 4. Formulações dos combustíveis e seus números de cetano.....	18
Tabela 5. Formulações dos combustíveis padrões.....	19
Tabela 6. Temperatura média e tempo de retardo dos combustíveis.....	20
Tabela 7. Temperatura de destilação dos combustíveis.....	22
Tabela 8. Número de cetano obtido experimentalmente e número de cetano certificado.....	22
Tabela 9. Valores da temperatura e tempo de retardo dos combustíveis analisados.....	23
Tabela 10. Valores dos tempos de retardo e número de cetano.....	24
Tabela 11. Valores dos tempos de retardo e número de cetano.....	25
Tabela 12. Valores dos tempos de retardo e número de cetano.....	26
Tabela 13. Número de cetano obtido experimentalmente e número de cetano certificado.....	27

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo criar uma nova metodologia para determinação de forma direta do tempo de retardo nos motores diesel e correlacionar esse com a estimativa do cálculo do número de cetano no diesel. Para obter os resultados, foi utilizado um motor Diesel Toyama, com o auxílio de sensores de pressão, temperatura e sistema digital para aquisição de dados.

O número de cetano é um dos parâmetros de qualidade do combustível, ele está relacionado com a ignição, mais precisamente com a facilidade de auto-ignição do combustível. O tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão influencia significativamente na qualidade da combustão e eficiência do ciclo térmico.

Os resultados deste trabalho mostrou que é possível a obtenção direta, a partir de um motor diesel, do tempo de retardo da ignição e com este fazer uma correlação com a propriedade do número de cetano. O número de cetano encontrado experimentalmente foi bem próximo dos resultados quando comparado com as certificações existentes no mercado atual.

A utilização do motor diesel como metodologia de ensaio para o cálculo do número de cetano, além de ser uma alternativa economicamente viável em relação às técnicas existentes, se aproximam da realidade dos veículos que utilizam este combustível.

1. APRESENTAÇÃO

Atualmente, o óleo diesel é a principal fração retirada do processo de petróleo no Brasil, tendo em vista que o transporte rodoviário é o meio mais utilizado no país. A importância do transporte de cargas é evidente, visto que ele representa cerca de 70% da movimentação total de produtos no país. O consumo de combustível diesel, ainda pode ser dividido no setor agropecuário e de transformação^[1].

O óleo diesel corresponde à fração de destilação do petróleo processada entre 130° e 370°C, sua composição predominante é de hidrocarbonetos alifáticos com cadeias de 9 a 28 carbonos^[2]. A composição do diesel varia com a origem do petróleo e os diferentes tipos de refino. As características físico-químicas deste combustível interferem significativamente no desempenho dos motores, devido a isso, existe uma série de normas e legislações referentes às exigências e padronização de diversas especificações, tais como: densidade, volatilidade, teor de enxofre, número de cetano, destilação, entre outras.

O número de cetano é um dos parâmetros de qualidade do combustível, ele está relacionado com a ignição, mais precisamente com a facilidade de auto-ignição do combustível. No Brasil, a legislação define o número de cetano de no mínimo 42 para óleo diesel metropolitano e, em países onde a legislação ambiental é mais rigorosa, o número de cetano é definido de no mínimo 50^[3].

Combustíveis com elevado teor de parafinas apresentam alto número de cetano e combustíveis ricos em aromáticos, possuem baixo número de cetano. O tempo de retardo, que significa o tempo transcorrido entre o início da injeção do combustível e o começo da reação de combustão, está relacionado com o número de cetano^[4]. Quanto maior o número de cetano de um combustível, menor será seu tempo de retardo, ou seja, ele tende a iniciar a reação de queima mais rapidamente do que os combustíveis com menor número de cetano, que possuem elevado tempo de retardo.

A importância do conhecimento do número de cetano tem feito com que muitos estudos sejam realizados no desenvolvimento de novas formulações de combustíveis, tanto para melhoria do rendimento e desempenho dos motores quanto para redução na emissão de poluentes atmosféricos e utilização de combustíveis de fontes renováveis.

A determinação do número de cetano atualmente é realizada seguindo a norma ASTM D-613, que opera com o motor CFR (*Cooperative Fuel Research Commite*), o FIT (*Fuel*

Ignition Tester) e o FIA (*Fuel Ignition Analysis*). Essas normas avaliam o desempenho da ignição a partir de testes padronizados, baseando-se em combustíveis de referência.

Combustíveis que possuem número de cetano maior que 45 podem utilizar uma alternativa para a certificação deste parâmetro. Sua determinação pode ser feita a partir do cálculo do índice de cetano, conforme NBR 14759 ou ASTM D-4737. O índice de cetano é uma alternativa ao ensaio do número de cetano, permitida por lei quando este for maior que 45. O número de cetano é utilizado por refinarias de petróleo, fabricantes de motores e no comércio de combustíveis.

Tendo em vista a importância do número de cetano na qualidade do combustível, no desempenho dos motores e no meio ambiente, bem como no elevado custo para a certificação dos combustíveis, esse trabalho visa criar uma nova metodologia para a determinação do número de cetano no diesel, utilizando-se de uma metodologia com equipamentos economicamente viáveis para pequenas indústrias e com confiabilidade dos resultados obtidos.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. MOTORES

Os motores térmicos mais utilizados são o Ciclo Otto, que utiliza como combustível a gasolina e Ciclo Diesel, que opera com o diesel. Esses motores trabalham transformando a energia da reação de combustão em energia mecânica ^[5] e diferem principalmente pela sua alimentação.

Nos motores ciclo Otto, o combustível é vaporizado e misturado com 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 ^[6-7].

Nos motores ciclo Diesel, o ar é admitido, comprimido 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 ^[8].

Os combustíveis desses dois ciclos, devido à diferença das características de admissão, requerem propriedades físico-químicas adequadas para cada situação. No ciclo Otto são necessários combustíveis de alta volatilidade e capacidade de resistir à compressão sem entrar em auto-ignição, essa característica está relacionada com a octanagem da gasolina. No ciclo Diesel, os combustíveis precisam ter alta viscosidade e facilidade de entrar em auto-ignição quando em contato com ar aquecido, essa característica está relacionada com o número de cetano do combustível diesel ^[4].

2.2 MOTOR DIESEL

Os primeiros estudos sobre motores de combustão interna começaram por volta de 1890. Rudolf Diesel foi um dos responsáveis por diversos registros e patentes. Diesel (1858-1913) desenvolveu, em 1892, uma patente britânica sobre a combustão espontânea de combustível quando este entra em contato com ar comprimido com elevada temperatura. No primeiro protótipo de motor testado, por volta de 1893, foi usada gasolina, algumas mudanças foram necessárias, no diâmetro do pistão e também na vedação de alguns dispositivos, mas a auto-ignição proposta foi alcançada ^[9].

Herbert Akroyd-Stuart (1864-1927) também desenvolvia estudos sobre motores de ignição por compressão, mas defendia a ideia da necessidade de uma fonte externa de calor. Após um acidente com parafina, que resultou em uma explosão, Akroyd-Stuart desenvolveu o primeiro motor vaporizador a óleo sem uma centelha para ignição. Um aquecimento externo era necessário apenas para iniciar a queima. Outras patentes relevantes foram publicadas, propondo a injeção de ar puro ao invés de uma mistura de vapores de hidrocarbonetos, e o combustível líquido era pulverizado próximo do final do curso da compressão ^[10].

Por volta do final do século XIX, a evolução do motor diesel, de seus equipamentos e combustíveis veio sendo desenvolvida, paralelamente, com os motores de ignição por centelha, porém, em diferentes proporções.

Durante a Primeira Guerra Mundial (1914-1918) o progresso foi lento e limitado, principalmente no transporte rodoviário e aéreo. Depois da guerra, a escassez da gasolina, na Alemanha, forçou o desenvolvimento dos motores diesel e foi se difundindo por outros países da Europa. Apesar dos avanços em diversas áreas, o uso dos motores a diesel era restrito em veículos automotivos, e somente após a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), as vantagens econômicas do uso do combustível diesel foram reconhecidas e obteve amplo crescimento por toda Europa. Nos EUA, devido ao baixo custo, o uso de gasolina é predominante e o mercado de combustível diesel se restringe apenas a 2% ^[10].

A maioria dos motores diesel utilizados na época era com injeção direta, o combustível era injetado diretamente no cilindro e queimado na câmara de combustão. Para adequar o tamanho dos motores, principalmente para o uso automotivo, surgiu o motor com injeção indireta, neste motor o combustível é injetado e inflamado em uma pré-câmara conectada ao cilindro. Os motores pré-câmara têm menor eficiência que os motores de injeção direta, devido a perdas térmicas e de bombeamento, porém, são menos críticos quanto à qualidade do combustível.

O desempenho do motor diesel, a eficiência de combustão e emissões estão relacionados com o projeto do motor, a capacidade de executar os parâmetros e as propriedades do combustível. Esses parâmetros são importantes para otimização do desempenho do motor e para redução das emissões ^[11].

As vantagens do motor diesel, tais como: durabilidade, eficiência e baixo custo do combustível, fez com que seu uso se disseminasse rapidamente pela população mundial. O tempo de vida de um motor diesel chega a ser cerca de 10 vezes maior que um motor à gasolina.

2.3 DIESEL

O diesel é constituído predominantemente por hidrocarbonetos alifáticos, contendo de 9 a 28 átomos de carbono na sua cadeia, e pode conter outros derivados do petróleo que destilam na mesma faixa de temperatura, tais como, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos ^[2].

Com o advento dos motores diesel, a fração média do refino do petróleo, antes pouquíssimo utilizada, teve importante papel para produção de combustível. Conforme o design do motor foi se aprimorando, tornou-se necessário uma maior qualidade das características do combustível. A redução da viscosidade e emissão de resíduos resultou em um aumento da confiabilidade, eficiência e velocidade dos motores diesel.

A qualidade de ignição é uma das características mais importantes do combustível. Essa característica varia muito conforme a origem do petróleo bruto destilado. O petróleo importado pela Europa é de origem nos poços do Oriente Médio, caracteriza-se por ser parafínico e de boa ignição. No Brasil, o petróleo apresenta baixos teores de enxofre, no entanto, é rico em compostos de alto peso molecular.

Antigamente, a medida de qualidade de ignição era através do cálculo do Índice de Diesel. Esse cálculo era feito a partir da equação que relacionava a densidade do combustível com o ponto de anilina. ^[11]

Essa medida tornou-se obsoleta com o passar dos tempos e foi substituída pela ASTM D-613, que faz uma correlação com a taxa de compressão do motor e dois combustíveis de referência padrão para calcular a medida do número de cetano no combustível diesel. Atualmente, para calcular o número de cetano no diesel, além da ASTM D-613, que opera com o motor CFR, existem os equipamentos FIT e o FIA.

O índice de cetano também pode ser utilizado para estimar o número de cetano, a ASTM D-4737, faz essa estimativa, mas só pode ser utilizada para determinados tipos de combustível, tais como: combustíveis com temperatura de destilação de 90% recuperados menor que 382°C e quando não tiver aditivos melhoradores de cetano no diesel. Normalmente, essa estimativa é feita em combustíveis diesel quando o número de cetano é maior que 45.

2.4 NÚMERO DE CETANO

O número de cetano indica a capacidade do combustível de inflamar após ser injetado na câmara de combustão, ou seja, a tendência de auto-ignição do combustível. A qualidade de ignição é medida através do “tempo de retardo” ou atraso de ignição, esse tempo é o período entre a injeção do combustível na câmara de combustão e o início da reação de combustão [12-14].

Combustíveis com alto número de cetano possuem um menor tempo de retardo, ou seja, inflamam rapidamente quando injetados na câmara de combustão e assim conseguem fazer a reação de combustão completa. Combustíveis com menor número de cetano possuem um elevado tempo de ignição. Essa queima retardada pode ocasionar no mau funcionamento do motor, como danos mecânicos e perda de potência, além do aumento de emissões de fumaça e material particulado [12-14].

A duração da injeção de combustível exerce um impacto significativo sobre o consumo de combustível, além de efeitos de tensões mecânicas nos componentes do motor, ruído de combustão e emissão de poluentes [15].

O alto teor de parafina nos combustíveis corresponde a elevado número de cetano e os combustíveis ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano [16].

O número de cetano é definido quimicamente pela comparação do desempenho de um óleo diesel com porcentagem de volume de n-hexadecano, que é um parafínico conhecido como cetano normal, ou n-cetano, com fórmula química $C_{16}H_{34}$, que corresponde a um valor atribuído de 100 e do volume do alfa-metilnaftaleno, que é um composto aromático de fórmula química $C_{10}H_7CH_3$, com número de cetano atribuído igual a zero [17].

3. SITUAÇÃO ATUAL

O número de cetano do combustível diesel é um fator importante na determinação da qualidade de ignição do motor. Com o uso de combustíveis alternativos e motores cada vez mais modernos a determinação precisa dessa característica tornou-se ainda mais importante [17].

Os ensaios certificados que são responsáveis pelas medidas de número de cetano em diesel estão citados neste capítulo. Além destes, existem algumas patentes que foram depositadas em diferentes países, pesquisadas durante a execução deste projeto [18-19].

3.1. CERTIFICAÇÕES EXISTENTES NO MERCADO

Atualmente, existem três tipos de metodologia certificadas que fazem a análise do número de cetano: a ASTM D-613 [20], que utiliza o motor CFR (*Cooperative Fuel Research Commite*), o FIT (*Fuel Ignition Tester*) e o FIA (*Fuel Ignition Analysis*). Alternativamente a esses ensaios, existe a ASTM D-4737 [21] e a NBR 14759, que faz uma estimativa do Índice de Cetano, quando o número de cetano for superior a 45. Além desses métodos certificados, existem diversos estudos que fazem através de análises químicas qualitativas as estimativas do número de cetano como a espectroscopia de infravermelho.

O motor CFR, em condições padronizadas pela ASTM D-613, calcula o número de cetano a partir da interpolação dos dados da taxa de compressão do motor da amostra e de dois combustíveis de referência padrão. Os combustíveis de referência primária, estipulados nessa certificação, são: o n-cetano, com o valor de número de cetano atribuído igual a 100 e o alfametilnaftaleno, com valor atribuído igual a zero. Em relação à referência secundária, tem-se o combustível T₂₃, de alto cetano e o U₁₇, de baixo cetano, com diferentes combinações desses dois. A Figura 1 representa um típico motor CFR.



Figura 1. Motor CFR

O método FIT é feito em um equipamento que simula as condições de um motor diesel real. Este ensaio utiliza uma câmara de combustão a volume constante equipada com sensores que coletam os dados de tempo de ignição e software que permite a determinação automática do número de cetano. A calibração é feita com os combustíveis de referência n-heptano e metilciclohexano, bem como o ajuste da temperatura da câmara. A equação descrita para realizar o cálculo do número de cetano está no método ASTM D-7170 [22]. A Figura 2 representa o equipamento de análises FIT.



Figura 2. Equipamento FIT

O cálculo do índice de cetano é feito a partir de uma equação que relaciona quatro variáveis: massa específica do combustível e as três temperaturas de destilação T_{10} , T_{50} e T_{90} , de 10%, 50% e 90% recuperados, respectivamente.

Esses ensaios são muito utilizados em refinarias de petróleo, laboratórios de pesquisas de qualidade e otimização de combustíveis e em indústrias de formulações de diesel com aditivos e outros tipos de combustíveis, como: etanol, biodiesel.

Os atuais métodos para o cálculo do número de cetano são precisos e de boa reprodutibilidade, porém, de alto investimento. Na Tabela 1, está descrito um comparativo com relação ao investimento entre os equipamentos de análise de número de cetano.

Tabela 1. Comparação dos diferentes tipos de certificações de número de cetano.

Método	Investimento (R\$) ¹	Tempo de Análise	Custo da Análise (R\$)	Nº de Operadores	Durabilidade (anos)
CFR	2 milhões	2h	2.500	2	>10
FIT	300 mil	curto	1000	1	< 3

¹Fonte: Laboratório de Combustíveis PETROBRAS

3.2. MERCADO DO DIESEL

O óleo diesel é o principal insumo do setor transportador rodoviário de cargas e representa, para alguns transportadores, cerca de 60% do valor do frete. Ou seja, o preço do combustível está diretamente associado à produção da economia brasileira, uma vez que tem impacto direto no setor de transporte e logística ^[23].

Na Figura 3, o gráfico retirado do Balanço Energético Nacional de 2010, ilustra a situação e porcentagem de utilização dos combustíveis, pode-se observar que o diesel é o combustível mais utilizado pelo transporte brasileiro.

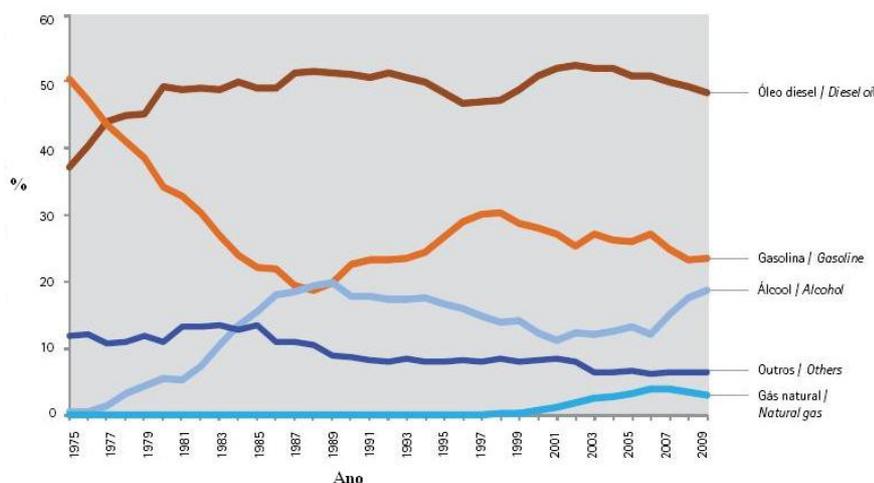


Figura 3. Estrutura do consumo de combustível no setor de transporte.

O preço do óleo diesel pago pelo consumidor não acompanha as flutuações do mercado de oferta e demanda pelo produto. Assim, o preço médio do diesel sofre poucas alterações ao longo do ano. A Figura 4 representa as oscilações do preço médio do diesel pago pelo consumidor no período de 2007 a 2010 ^[23].

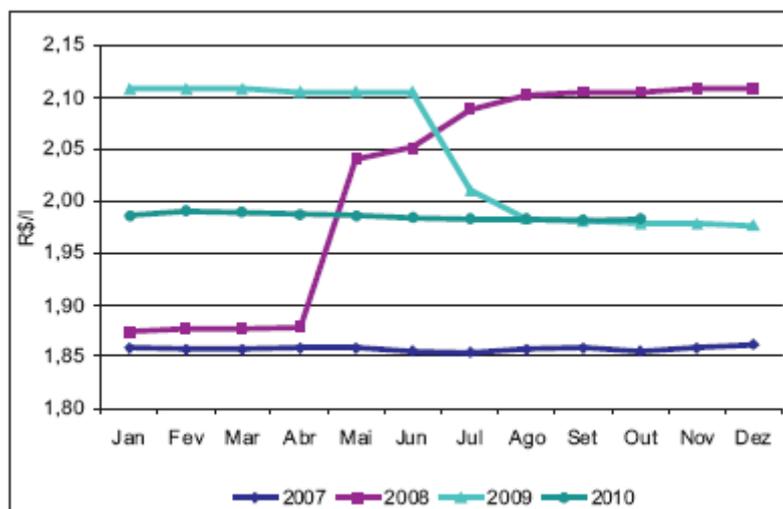


Figura 4. Preço médio do óleo diesel pago pelo consumidor.

3.3. RESOLUÇÃO AMBIENTAL

Compete à ANP, Agência Nacional do Petróleo, programar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis em todo território nacional. Tendo em vista os esforços do governo e de indústrias para o controle da poluição atmosférica de modo a promover a melhoria da qualidade ambiental e o bem-estar da população, a ANP estabelece a Resolução ANP N° 42, que classifica o óleo diesel de uso rodoviário em:

- Óleo Diesel A: combustível destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, sem adição de biodiesel.
- Óleo Diesel B: combustível destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, com adição de biodiesel.

Conforme Resolução ANP N° 33, o número de cetano tem um limite de 46 para o combustível diesel classificado como S50 A e B e de 42, para o combustível diesel classificado como S500 e S1800 A e B.

4. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi criar uma nova metodologia para determinar de forma direta o tempo de retardo nos motores diesel e correlacionar esse com a estimativa do cálculo do número de cetano no diesel.

O tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão influencia significativamente na qualidade da combustão e eficiência do ciclo térmico. Quanto menor o tempo entre a injeção e o início da reação melhor a qualidade da combustão, e menor formação de contaminantes atmosféricos.

Visando alcançar este objetivo, quatro tipos de combustível diesel, com diferentes números de cetano, foram testados. O resultado dos tempos de retardo foram correlacionados com os combustíveis de referência padrão e comparados com os testes padrão normatizados atualmente existentes na indústria.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica deste trabalho é a obtenção de uma nova metodologia para o cálculo do número de cetano em combustível diesel. Esse cálculo foi obtido através da determinação direta do tempo de retardo de um motor Diesel.

Com o objetivo de atender às normas vigentes, conseguir um máximo de rendimento com menor emissão de poluentes, faz-se necessário um controle da qualidade do combustível diesel dos veículos que rodam pelas estradas e rodovias, mais especificadamente, do número de cetano desses combustíveis.

Tendo em vista o alto custo das análises que determinam o número de cetano do combustível diesel atualmente existente, este trabalho propõe uma metodologia de baixo investimento inicial, de simples operação e boa precisão.

Os ensaios foram realizados em um motor Diesel Toyama, representado na Figura 5, com o auxílio de sensores de pressão, temperatura e sistema digital para aquisição de dados. O número de cetano do combustível é obtido a partir da interpolação do tempo de retardo dos combustíveis de referência e da amostra.

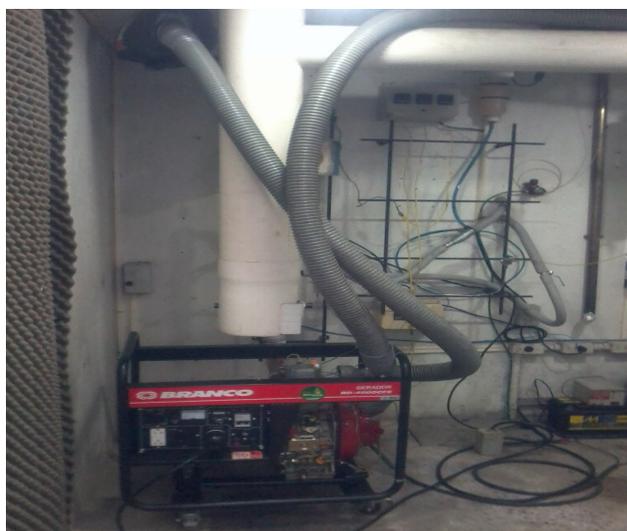


Figura 5. Representação do Motor Diesel Toyama

A estimativa do investimento inicial para realização deste projeto, considerando a aquisição do motor diesel, instrumentação necessária e obra civil, foi de 50 mil reais. Comparando com os investimentos dos ensaios existentes no mercado, que foram citados neste trabalho, essa metodologia é economicamente viável, com um custo de implantação

menor do que qualquer uma das alternativas disponíveis comercialmente. Entretanto existe a questão da certificação do método.

Por ter um baixo investimento de capital inicial, essa proposta tecnológica é uma boa alternativa para indústrias e empresas que formulam combustíveis diesel, bem como para empresas de certificações de qualidade de combustível, pois com baixo custo, podem entrar no mercado com o preço de análise inferior ao preço das certificações existentes.

6. METODOLOGIA

6.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os ensaios para a determinação do tempo de retardo do combustível diesel foram realizados em um motor/gerador Diesel Toyama, as especificações técnicas deste motor estão citadas na Tabela 2. O motor opera sempre na mesma condição e a energia transformada no gerador é dissipada em um banco de resistências com potência de 3200W.

A instrumentação para os ensaios com motor inclui a utilização de controladores universais de processo (*Novus*[®]), placa de aquisição 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 e *Novus*[®]) e uma célula de carga com capacidade de 10kg para medida do consumo de combustível que alimenta o motor.

O tempo de retardo foi obtido de forma experimental através da utilização um sensor de pressão indutivo – Optrand D31294-Q – no sistema de injeção e no interior da câmara de combustão, para a aquisição dos sinais utiliza-se um sistema de aquisição de dados de alta frequência.

Tabela 2. Especificações técnicas do Motor Diesel.

Modelo	Toyama, T 70F
Tipo	Monocilindro, 4tempos, injeção direta de combustível
Rotação nominal, rpm	3000 – 3600
Potência nominal, kW	4 - 4,4
Pressão efetiva média, kPa	540,5 - 496,6
Tipo de lubrificação	Bomba óleo
Tipo de partida	Elétrica
Ângulo inicial da injeção de combustível	17°
Temperatura dos gases de exaustão, °C	< 480
Temperatura do óleo do motor, °C	< 95
Pressão de injeção, Mpa	19,6

Na Figura 6 está esquematizado o conjunto motor/gerador com todos os seus sensores e controladores.

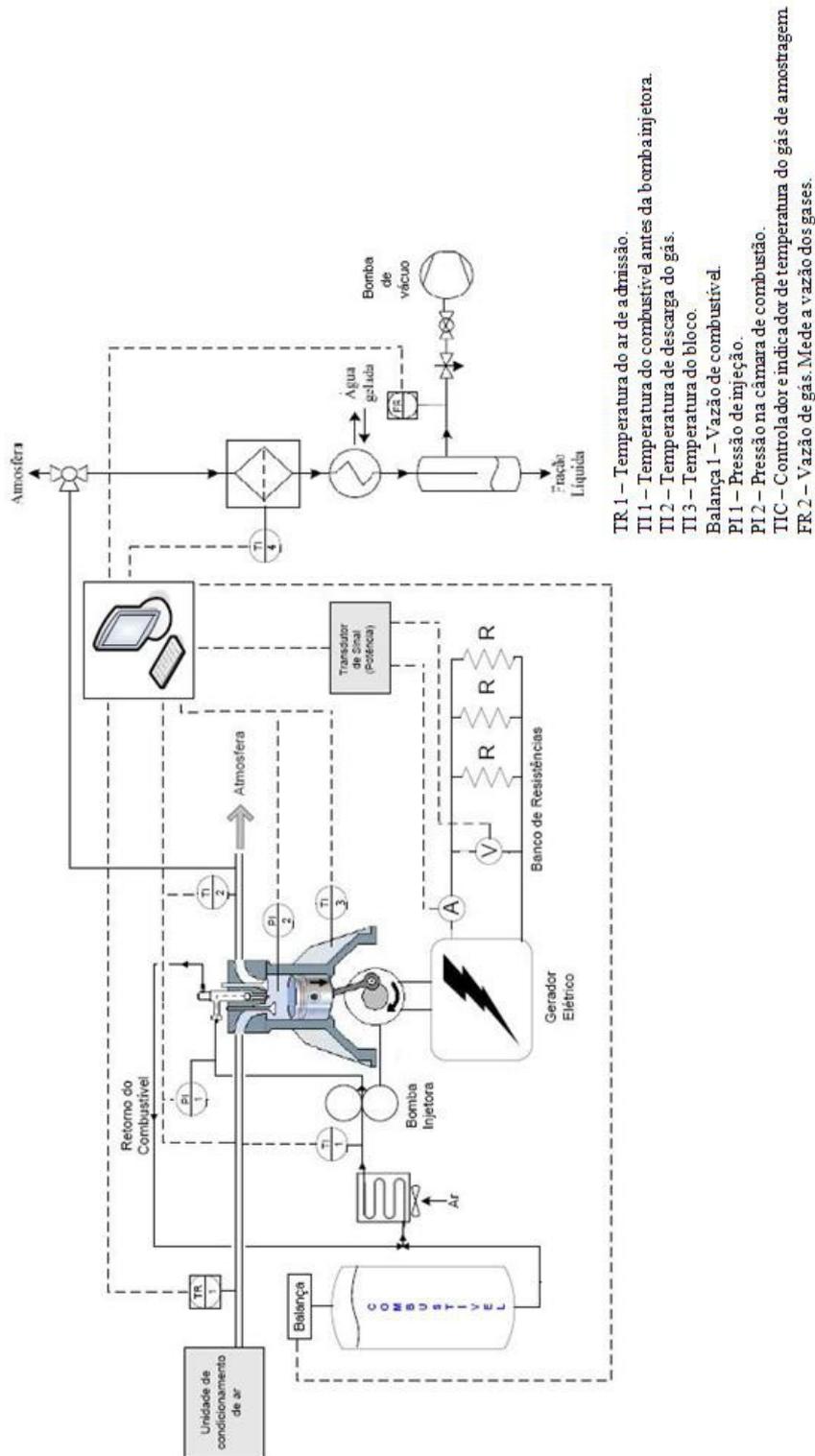


Figura 6. Esquema do motor.

A Figura 7 mostra os perfis de pressão durante a injeção e combustão obtidos a partir dos sensores de pressão acoplados no motor. A linha azul corresponde à pressão na tubulação do injetor e a linha amarela, à pressão no interior da câmara de combustão. A partir da análise dos perfis obtém-se o tempo de retardo para cada combustível analisado.

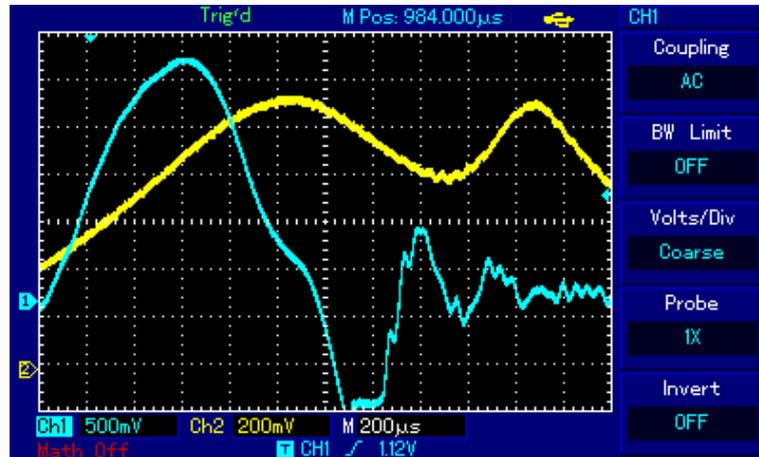


Figura 7. Curva de pressão obtida pelo sensor e sistema de aquisição de dados.

A linha amarela, Figura 8, mostra o perfil da pressão dentro da câmara de combustão. O ponto indicado com a seta de número (1) corresponde ao ponto morto superior (PMS) - a velocidade do pistão é zero. O parâmetro “tempo de retardo” associado ao combustível é obtido a partir da diferença entre o ponto morto superior e o ponto indicado pela seta de número (2) da linha amarela.

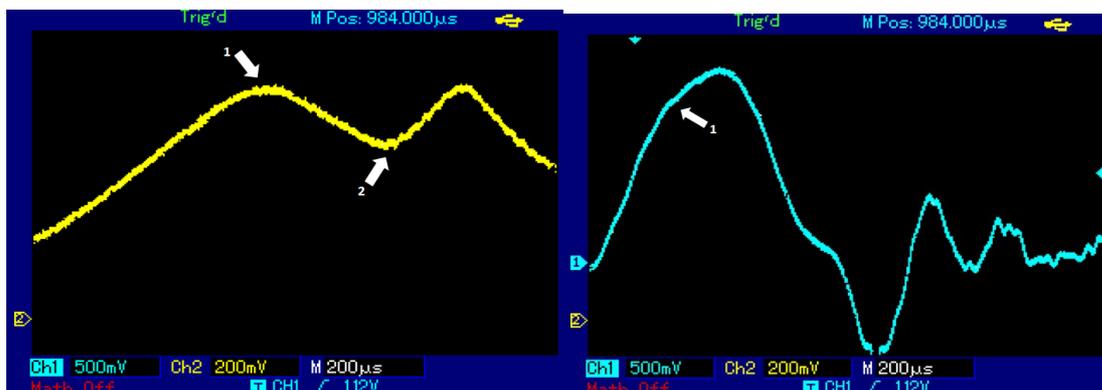


Figura 8. Perfil de pressão interna e da injeção.

Como pode ser visto na Figura 7, cada intervalo dos perfis de pressão corresponde a $200\mu\text{s}$. A linha azul mostra o perfil da pressão de injeção do combustível, após passar pela bomba injetora e antes de entrar na câmara de combustão. O ponto indicado pela seta 1, dessa linha, indica o início da injeção de combustível na câmara (abertura do injetor), o injetor abre por contra-pressão e o combustível é injetado na câmara.

6.2 MATERIAIS

Os testes foram realizados com quatro tipos diferentes combustíveis, que estão especificados na Tabela 3. Os combustíveis utilizados foram cedidos pela Refap S/A e são devidamente caracterizados, seus certificados estão no Anexo 1. Para fazer as formulações dos combustíveis de referência foram utilizados dois combustíveis de referência secundária, U₁₇ e T₂₃. Esses combustíveis são produzidos pela *Chevron Phillips Chemical Company LP*, suas especificações estão no Anexo 1.

O combustível U₁₇ tem número de cetano baixo e o T₂₃ tem alto número de cetano, 19,5 e 76, respectivamente. Com estes dois combustíveis de referência é possível fazer diversas formulações, com diferentes números de cetano, variando a porcentagem volumétrica de cada um. A *Chevron Phillips Chemical Company LP* disponibiliza uma tabela com as porcentagens, que são utilizadas para calibração da certificação ASTM D-613.

Neste trabalho, dois combustíveis foram formulados com os padrões de referência secundária. Para a referência superior foi preparado um combustível com número de cetano de 50 e para inferior de 44,9. Utilizando a seguinte fórmula:

$$NC = 19,5.x + 76.y$$

Onde, x = volume do combustível U₁₇ e y = volume do combustível T₂₃. Esta fórmula relaciona a porcentagem volumétrica com os respectivos números de cetano para formular os combustíveis de calibração das certificações ASTM.

Tabela 3. Combustíveis amostras e seus respectivos números de cetano certificados.

Amostra	Combustível	Número de Cetano certificado
1	S500	44,6 ¹
2	M500	46 ²
3	S1800	49,9 ²
4	S50	49,6 ¹

¹Número de Cetano Certificado, ASTM D-613, ²Índice de Cetano Certificado, ASTM D-4737.

Devido às características físico-químicas dos combustíveis de referência secundária, U₁₇ e T₂₃, serem bem diferentes do óleo diesel utilizado comercialmente, não foi possível estabelecer uma correlação entre o número de cetano e o tempo de retardo.

Foi estabelecida uma nova formulação, que utilizou apenas uma fração dos combustíveis de referência secundária, a fim de obterem-se características similares aos combustíveis analisados. Para cada amostra de diesel, foi misturada uma fração do combustível T₂₃ para referência superior e uma fração do U₁₇ para a referência inferior. A seguinte equação foi utilizada para estas formulações:

$$NC = NC'.x + 76.(1-x) - \text{Formulação Superior}$$

$$NC = NC'.x + 19,5.(1-x) - \text{Formulação Inferior}$$

Onde, NC'= número de cetano do combustível amostra; x= volume de combustível adicionado e NC= número de cetano que se deseja obter.

Foram obtidas oito formulação de combustíveis, ou seja, dois para cada amostra, que estão descritos na Tabela 4, com os seus respectivos número de cetano.

Tabela 4. Formulações dos combustíveis e seus números de cetano.

Combustível	Número de Cetano Formulado
S50i	46,6
S50s	52,3
S500i	42,1
S500s	47,7
S1800i	46,9
S1800s	52,5
M500i	43,3
M500s	49

Nessas formulações, foi utilizada uma fração de 20% em volume dos combustíveis de referência U₁₇ e T₂₃, e o número de cetano formulado para cada referência foi com valores que variaram de ±4 pontos entre a referência superior e inferior e o combustível amostra.

Um terceiro protocolo foi desenvolvido a fim de obter resultados mais precisos. Um dos combustíveis, que no primeiro momento foi considerado como amostra, foi escolhido, para ser o combustível padrão, e a partir desse, foram feitas as formulações com uma pequena fração de volume dos combustíveis U₁₇ e T₂₃. O número de cetano formulado para o combustível padrão inferior e superior ficou bem próximo do número de cetano da amostra de diesel, variando de ± 2 , que é a mesma padronização utilizada pela ASTM D-613

As formulações foram feitas com o combustível S-50, que possui número de cetano de 49,6. Na Tabela 5, encontram-se os valores do número de cetano e a quantidade de combustível adicionada para cada formulação.

Tabela 5. Formulações dos combustíveis padrões.

Combustível	% de U₁₇ ou T₂₃ adicionado	Número de Cetano Formulado
S50-51	5 ¹	50,9
S50-49	2,5 ²	48,8
S50-47	10 ²	46,6
S50-44	20 ²	43,6

¹Combustível de referência secundária T₂₃, ²Combustível de referência secundária U₁₇

Para os combustíveis M500 e S500, que possuem número de cetano de 46 e 44,6 respectivamente, foi utilizado como combustível padrão superior e inferior o S50-47 e o S50-44 e para os combustíveis S1800 e S50, com número de cetano de 49,9 e 49,6 respectivamente, foi utilizado o S50-51 e S50-49 como combustíveis padrão para fazer a correlação.

Cada análise foi feita rodando no motor, primeiramente, o combustível de referência inferior, durante cada corrida foram coletados aproximadamente 15 valores do “tempo de retardo”. Após, foi coletado o tempo da amostra e por último o combustível superior.

Com a média dos tempos de retardos obtidos para cada combustível de referência foi possível traçar um gráfico relacionando-os com seus números de cetano, e a partir da média do tempo de retardo obtido pela análise da amostra, foi possível encontrar seu número de cetano através da interpolação destes resultados.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. RESULTADO UTILIZANDO COMO REFERÊNCIA SOMENTE OS COMBUSTÍVEIS U₁₇ E T₂₃.

Neste trabalho, os estudos iniciais foram realizados a partir da correlação entre dois combustíveis, formulados a partir dos combustíveis de referência secundária U₁₇ e T₂₃. A ideia inicial foi obter o parâmetro “tempo de retardo” do combustível de referência inferior e superior e correlacionar com o tempo do combustível amostra. O número de cetano, as respectivas temperaturas e o tempo de retardo obtido experimentalmente estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Temperatura média e tempo de retardo dos combustíveis.

Combustível	Número de Cetano	Temperatura Média (°C)	Tempo de Retardo (200µs)
Referência Inferior	44,9	501	8,1
M500	46	464	6,8
Referência Superior	50	474	6,9

Esses primeiros resultados não apresentaram uma correlação adequada entre o “tempo de retardo” e o número de cetano do combustível. Devido à diferença da característica dos combustíveis, ocorria uma variação e instabilidade da temperatura, por isso, não foi possível fazer uma comparação direta entre os tempos de retardo dos três combustíveis analisados. Usando combustíveis que apresentam baixo número de cetano, o motor perde potência em altas rotações, desta forma, com a utilização do combustível de referência inferior não foi possível estabilizar a temperatura dos gases de descarga, apresentando grandes oscilações.

Na Figura 9, é possível observar como se comportou a curva de pressão do combustível de referência e comparar com a Figura 10, que representa a curva de pressão do combustível M500. Essa instabilidade ocorre, principalmente, devido à alta volatilidade, favorecendo a vaporização e reduzindo a temperatura do combustível na câmara de combustão e como consequência, o aumento no tempo de retardo.

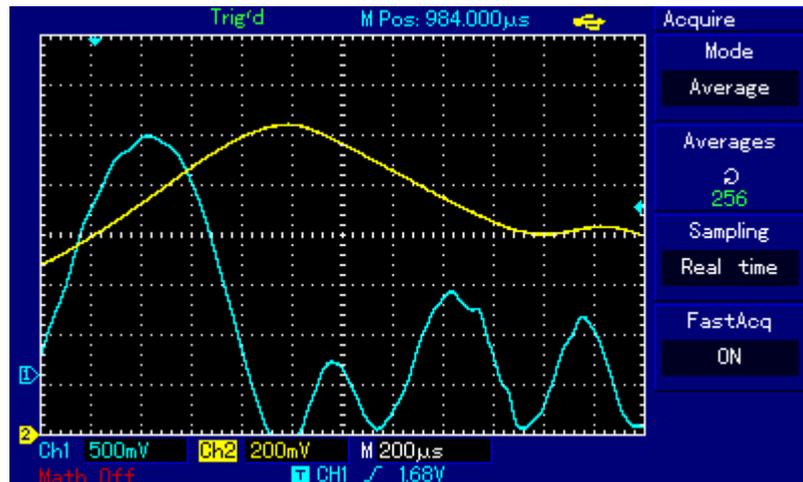


Figura 9. Comportamento da curva de pressão do combustível de referência formulado com U_{17} e T_{23} .

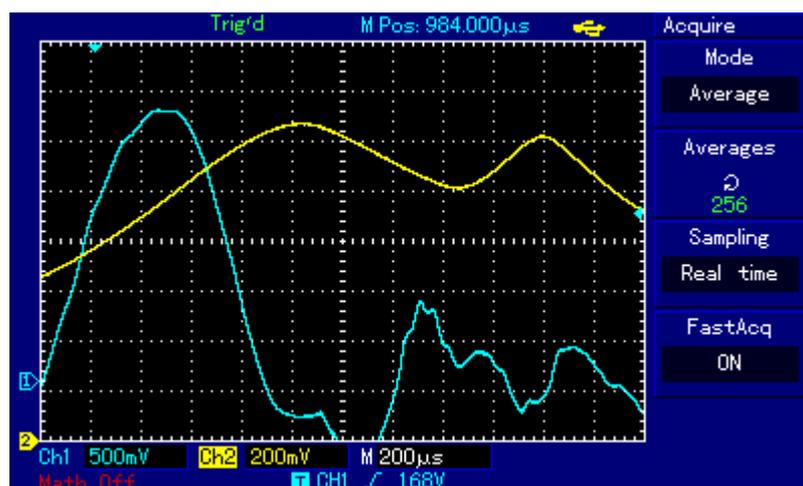


Figura 10. Comportamento da curva de pressão do combustível M500.

Através dos perfis de pressão, podemos observar que o máximo de pressão para o combustível formulado unicamente com U_{17} e T_{23} ocorre no final do ciclo de expansão ocasionando uma perda de potência. Devido à perda de potência, o sistema de controle do motor aumenta a injeção de combustível com consequente aumento da temperatura. Em temperaturas muito distintas não é possível correlacionar o tempo de retardo com o número de cetano.

Os combustíveis de referência secundária, U_{17} e T_{23} possuem uma curva de destilação com temperaturas inferiores ao combustível que foi utilizado como amostra. As diferenças das temperaturas estão representadas na Tabela 7.

Tabela 7. Temperatura de destilação dos combustíveis.

Temperatura de Destilação	Combustível		
	U ₁₇ (°C)	T ₂₃ (°C)	Amostra (°C)
10% recuperados	160	218	214
50% recuperados	177	250	283
90% recuperados	216	272	365

Por ter uma menor temperatura de destilação, os combustíveis de referência inferior e superior possuem maior pressão de vapor, facilitando a vaporização. Desta forma, quando o combustível é injetado na câmara de combustão uma massa maior de combustível passa para o estado vapor, reduzindo a temperatura no entorno do combustível injetado. Em temperaturas distintas, a cinética do processo de combustão é diferente, não sendo possível correlacionar o tempo de retardo com o número de cetano da amostra com o dos combustíveis de referência.

7.2. RESULTADO UTILIZANDO COMO REFERÊNCIA A PRÓPRIA AMOSTRA E 20% DOS COMBUSTÍVEIS U₁₇ E T₂₃.

Os resultados da correlação do número de cetano com o parâmetro tempo de retardo foram satisfatórios para os quatro combustíveis analisados, como pode ser observado na Tabela 8. A diferença entre o número de cetano certificado e o encontrado experimentalmente foi de 2 a 3%. A fim de reduzir esse erro, novos testes foram feitos com novas formulações.

Os tempos de cada combustível e de suas amostras foram obtidos em duas potências diferentes do motor, 2700W e 3100W, foi possível observar que para potências menores o tempo de retardo é um pouco maior.

Tabela 8. Número de cetano obtido experimentalmente e número de cetano certificado.

Combustível	Número de Cetano Certificado	Número de Cetano Encontrado
S50	49,9 ¹	51,0
S1800	49,6 ²	51,5
S500	44,6 ¹	45,5
M500	46,0 ²	46,9

¹Número de Cetano Certificado, ASTM D-613, ²Índice de Cetano Certificado, ASTM D-4737.

7.3. RESULTADOS UTILIZANDO COMO REFERÊNCIA O COMBUSTÍVEL S50 E PEQUENAS FRAÇÕES DOS COMBUSTÍVEIS U₁₇ E T₂₃.

Utilizando combustíveis de referência com curvas de destilação próximas é possível obter uma correlação adequada entre o tempo de retardo e o número de cetano. As quatro amostras de combustíveis foram analisadas, cada uma foi comparada com duas referências de número de cetano próximo.

Para o combustível S500, que possui número de cetano certificado de 44,6; os combustíveis padrões utilizados foram o S50-44 e o S50-47, com número de cetano de 43,6 e 46,6, respectivamente.

Na Tabela 9 estão representados os tempos de retardos com as respectivas temperaturas. Devido à pequena variação de temperatura de cada ensaio, $\pm 2^\circ\text{C}$, foi necessário fazer uma média das temperaturas e dos tempos obtidos para cada um dos combustíveis.

Analisando os resultados da Tabela 9 é possível observar o comportamento linear do número de cetano em relação à temperatura e ao tempo de retardo. O combustível com maior número de cetano possui a menor temperatura e o menor tempo. Como descrito anteriormente, o número de cetano está relacionado com a capacidade do combustível de auto-ignição após ser injetado na câmara de combustão ^[12-14], ou seja, o combustível que tem maior número de cetano tem o menor tempo de retardo. Esse comportamento foi confirmado nos quatro combustíveis analisados.

Tabela 9. Valores da temperatura e tempo de retardo dos combustíveis analisados.

S500		S50-44		S50-47	
Temperatura (°C)	Tempo de Retardo (μs)	Temperatura (°C)	Tempo de Retardo (μs)	Temperatura (°C)	Tempo de Retardo (μs)
387	3,05	390	3,35	383	2,8
387	3,15	390	3,30	383	2,8
386	3,15	390	3,35	383	2,8
389	3,2	391	3,35	382	2,8
387	3,2	390	3,40	382	2,85
386	3,2	392	3,30	382	2,85
387	3,15	391	3,30	382	2,85
388	3,15	391	3,35	382	2,8
385	3,1	391	3,20	382	2,8
388	3,15	391	3,40	382	2,9

Utilizando a média dos resultados e o número de cetano de cada combustível padrão formulado, que estão demonstrados na Tabela 10, é possível obter o gráfico do tempo de retardo em função do número de cetano e, a partir desse, calcular por interpolação o número de cetano da amostra do combustível S500. O gráfico está demonstrado na Figura 11.

Tabela 10. Valores dos tempos de retardo e número de cetano.

Combustível	Média do Tempo de Retardo (200 μ s)	Número de Cetano
S50-44	3,33	43,6
S50-47	2,85	46,6
S500	3,10	44,6 ¹

¹ Número de Cetano Certificado, ASTM D-613

Através da interpolação dos resultados foi possível construir uma função que relaciona o tempo de retardo com o número de cetano. De posse deste resultado, e com o tempo de retardo da amostra, o valor encontrado para o número de cetano do combustível S500 foi de 45.

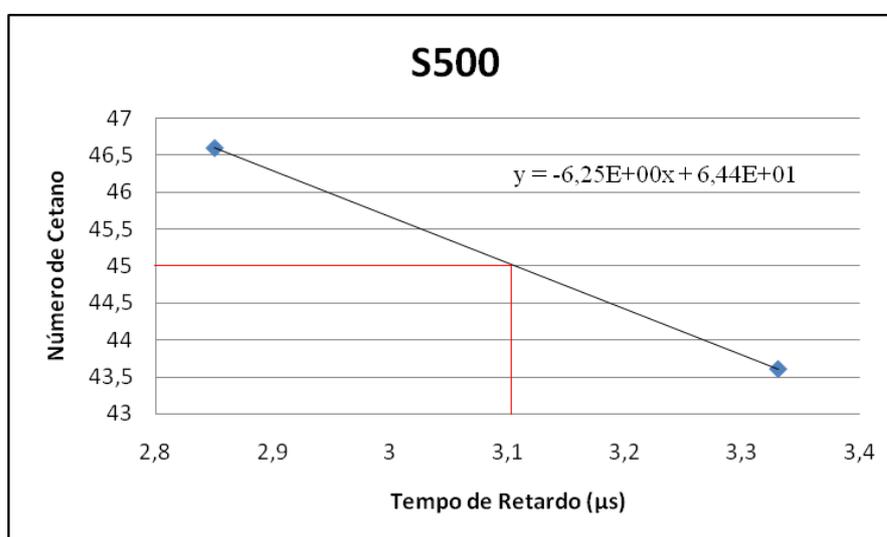


Figura 11. Gráfico do tempo de retardo em função do número de cetano.

O valor encontrado está bem próximo do certificado, o combustível S500 tem número de cetano certificado, conforme ASTM D-613, de 44,6. Com isso, foi possível afirmar que existe uma relação inversamente proporcional, como pode-se verificar na Figura 11, entre o tempo de retardo e número de cetano.

Para o combustível M500 que tem o número de cetano próximo do S500, foram utilizados os mesmos combustíveis de referência, S50-44 e S50-47. Na Tabela 11, estão representados os valores médios obtidos para o M500.

Tabela 11. Valores dos tempos de retardo e número de cetano.

Combustível	Média do Tempo de Retardo (200µs)	Número de Cetano
S50-44	3,39	43,6
S50-47	2,88	46,6
M500	3,12	46,0 ¹

¹Índice de Cetano Certificado, ASTM D-4737.

Com a média dos tempos de retardo obtido para os três combustíveis, foi feito o gráfico em função do número de cetano a fim de se obter por interpolação o número de cetano da amostra M500, com pode ser observado na Figura 12.

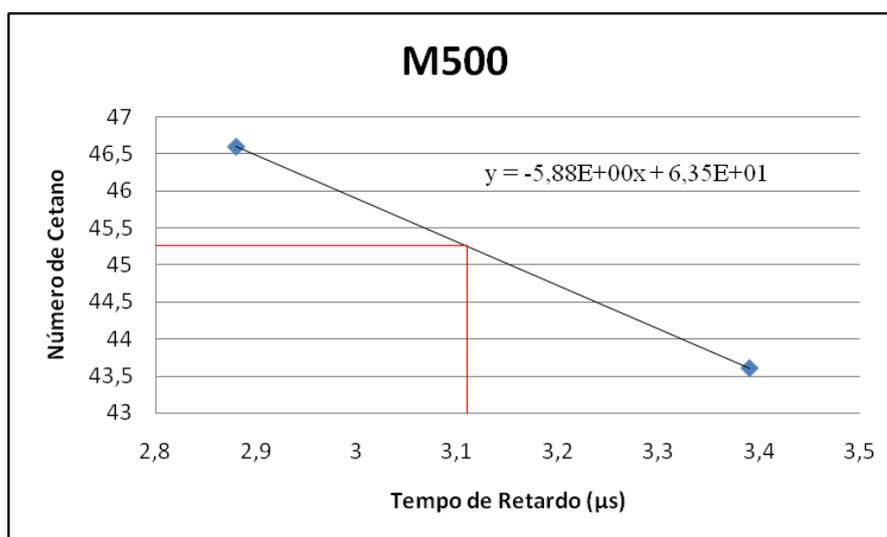


Figura 12. Gráfico do tempo de retardo em função do número de cetano.

O número de cetano encontrado experimentalmente para o combustível M500 foi de 45,2. Comparando com o dado da Tabela 11, o resultado encontrado está próximo do índice de cetano calculado conforme a certificação ASTM D-4737.

Os combustíveis S1800 e S50 foram analisados no mesmo ensaio, comparando seus tempos de retardo com o dos combustíveis padrões S50-51 e S50-49, que possuem número de cetano de 50,9 e 48,8, respectivamente.

É possível observar a redução dos tempos de retardo obtidos pelos combustíveis S50 e S1800 quando comparados com os combustíveis S500 e M500. Esse comportamento deve-se ao aumento do número de cetano, o combustível S50 possui número de cetano de 49,9 e o S1800 de 49,9. Na Tabela 12 está demonstrada a média do tempo de retardo encontrado para os dois combustíveis.

Tabela 12. Valores dos tempos de retardo e número de cetano.

Combustível	Média do Tempo de Retardo (200µs)	Número de Cetano
S50-49	2,60	48,8
S50-51	2,33	50,9
S1800	2,51	49,9 ¹
S50	2,53	49,6 ²

¹Índice de Cetano Certificado, ASTM D-4737, ²Número de Cetano Certificado, ASTM D-613.

Os resultados encontrados experimentalmente estão próximos do resultado certificado pela atual metodologia existente no mercado. O gráfico que representa a média do tempo de retardo dos combustíveis de referência em função do número de cetano está demonstrado na Figura 13.

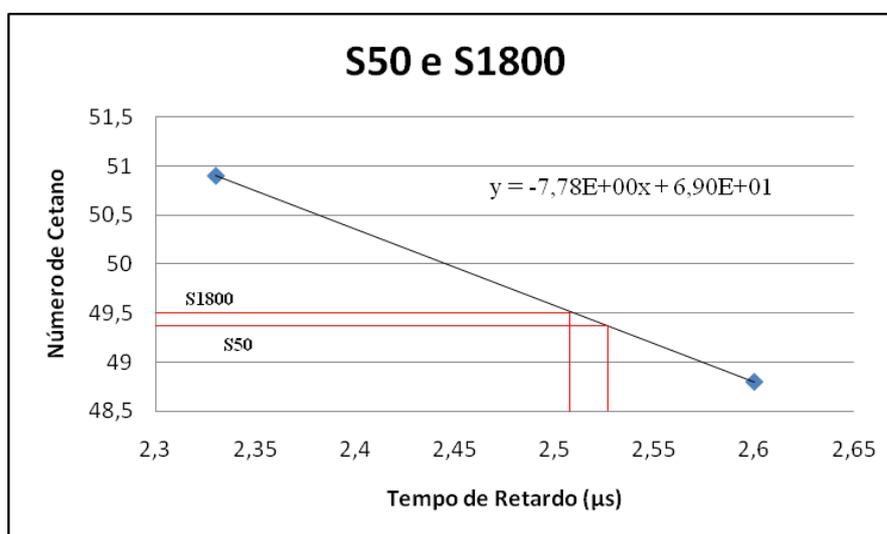


Figura 13. Gráfico do Tempo de Retardo em função do número de Cetano.

O resultado experimental mostrou-se satisfatório e bem próximo do certificado, pela função encontrada a partir da interpolação da Figura 13, o número de cetano para os combustíveis S1800 e S50 foi de 49,5 e 49,4, respectivamente.

Na Tabela 13 estão os resultados dos quatro combustíveis analisados. A diferença encontrada entre o número de cetano certificado e o do resultado experimental foi de 0,2 a 1%.

Tabela 13. Número de cetano obtido experimentalmente e número de cetano certificado.

Combustível	Número de Cetano Certificado	Número de Cetano Encontrado
S50	49,9 ¹	49,4
S1800	49,6 ²	49,5
S500	44,6 ¹	45,0
M500	46,0 ²	45,2

¹Número de Cetano Certificado, ASTM D-613, ²Índice de Cetano Certificado, ASTM D-4737.

Esses resultados ficaram mais próximos dos valores certificados do que os resultados obtidos com uma maior quantidade dos combustíveis de referência secundária U₁₇ e T₂₃. Comprovando que as características físico-químicas dos combustíveis interferem no desempenho do motor. Foi comprovado também que para obter-se uma correlação mais precisa entre o número de cetano e o parâmetro tempo de retardo é melhor a utilização de combustíveis de referência com número de cetano próximos ao do combustível amostra.

8. CONCLUSÃO

A metodologia proposta neste trabalho obteve resultados satisfatórios para o cálculo do número de cetano do combustível diesel. Foi possível a obtenção direta, a partir de um motor diesel, do tempo de retardo da ignição e com este fazer uma correlação com a propriedade do número de cetano.

O número de cetano encontrado experimentalmente foi bem próximo dos resultados quando comparado com as certificações existentes no mercado atual.

É possível observar que a característica do combustível, como o número de cetano, está diretamente ligada com o desempenho do motor. Visto que, quando alteradas algumas propriedades, como número de cetano ou a viscosidade, pode-se notar a variação e instabilidade do motor, devido aos controladores internos e externos acoplados no motor Diesel.

Os ensaios foram coerentes com a teoria, ou seja, como anteriormente citado neste trabalho, quanto maior o número de cetano menor será o tempo para o combustível entrar em ignição e vice e versa.

A utilização do motor diesel como metodologia de ensaio para o cálculo do número de cetano, além de ser uma alternativa economicamente viável em relação às técnicas existentes, se aproximam da realidade dos veículos que utilizam este combustível.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ministério de Minas e Energia. BEM (2009). Disponível em: <http://mme.gov.br> , acessado em (20/11/2012)
- [2] Menezes, E.W., Cataluña, R., Ortega, R.J.C. *Fuel*, v.85, p.815, **2006**.
- [3] Karonis, D., Lois, E., Stournas, S., Zannikos, F. *Energy & Fuels*, v.12, p.230-238, **1998**.
- [4] Guibet, J-C., Faure-Birchem, E. *Fuel and Engines*, v.1, **1999**.
- [5] Taylor, C.F. *Análise dos Motores de Combustão Interna*. São Paulo: Bulcher, p.558, **1971**.
- [6] Giacosa, D. *Motores Endotérmicos*. Barcelona: Hoepli, p. 722, **1967**.
- [7] Heywood, J.B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. New York: Mcgraw-Hill, **1988**, p.930.
- [8] Taylor, C.F. *Análise dos Motores de Combustão Interna 2*. São Paulo. Bulcher, **1988**, p.530.
- [9] Lilley, L.C.R. *Diesel Engine Reference Book*. Boston: Butterworths, **1984**.
- [10] Owen, K., Coley, T. *Automotive Fuels Reference Book*. Second Edition. SAE, **1990**.
- [11] Challen, B. *Diesel Engine Reference Book*. Society of Automotive Engineers, Bath Press, **1999**.
- [12] Lu, X.C., Yang, J.G, Zhang, W.G. *Fuel*, v.83, p. 2013-2020, **2004**.
- [13] Suppes, G., Chen, Z., Ying, R., Mason, M., Heppert, J.A. *Fuel*, v.78, p. 73-81 **1999**.
- [14] Ickes, A.M., Bohac, S.V., Assanis, D.N. *International Journal of Engines Research*, v.10, n.4, p. 251-263, **2009**.
- [15] Basshuysen, R.V., Schaefer, F. *Internal Combustion Engine Handbook – Basics, Components, Systems and Perspectives*. SAE International, **2004**.
- [16] Bunting, B.G., Wildman, C.B., Szybist, J.P., Lewis, S., Storey, J. *International Journal of Engines Research*, v.8, n.1, p. 7-15, **2007**.
- [17] Bezaire, N., Wadumesthrige, K., Simon, K.Y., Salley, S.O. *Fuel*, v.89, p.3807-3813 **2010**.

- [18] Yasuda, H. *Cetane Number Determination Apparatus for Fuel of Diesel Engine and Method of Determining Cetane Number of Fuel of Diesel Engine*. US **2011/0209533A1**.
- [19] Wang, Y-Y., Kweon, C.M., Haskara, I., Matekunas, F.A., French, D.T. *On-board Fuel Property Detection Using Pattern Recognition and Power Spectral Analysis of Cylinder Pressure Signal*. US **2011/0224886A1**.
- [20] American Society for Testing and Mterials. ASTM D-613. *Standard test method for cetane number of diesel fuel oil*. West Conshohocken, **2009**.
- [21] American Society for Testing and Mterials. ASTM D-4734. *Test method for calculated cetane index by four variable equation*. West Conshohocken, **2009**.
- [22] American Society for Testing and Mterials. ASTM D-7170. *Standard test method for determination of derived cetane number of diesel fuel oils – fixed range injection period, Constant volume combustion chamber method*. West Conshohocken, **2009**.
- [23] Confederação Nacional do Transporte (CNT). *Informe Econômico do Setor de Transporte - Combustíveis. Ed.002, 2010*.

10. ANEXOS

1. CERTIFICADO DO COMBUSTÍVEL U₁₇.



DATE OF SHIPMENT
03/6 2007

CUSTOMER PO NO.
NPC/046/07-C

SALES ORDER NO.
6404547

5 X 54 GAL DRUMS

MFG. DATE: 06-2006
SHELF LIFE: UNDETERMINED

CERTIFICATE OF ANALYSIS

DIESEL SEC CETANE RF U-17

<u>TEST</u>	<u>RESULT</u>	<u>SPECIFICATION</u>	<u>TEST METHOD</u>
Specific Gravity, 60/60	0.7831	Report	ASTM D-4052
API Gravity	49.2	Report	ASTM D-1250
Sulfur, ppm	1	Report	ASTM D-5453
Flash Point, °F	81	Report	ASTM D-93
Viscosity, cs 40° C	1.1	Report	ASTM D-445
<u>Distillation, °F</u>			<u>ASTM D-86</u>
IBP	301.0	Report	
5%	301.0		
10%	321.0		
20%	321.0		
30%	321.0		
40%	321.0		
50%	351.0		
60%	351.0		
70%	351.0		
80%	351.0		
90%	421.0		
95%	421.0		
EP	521.0		
Loss	0.7	Report	
Residue	1.2	Report	
<u>Hydrocarbon Type, vol%</u>			<u>ASTM D-1319</u>
Aromatics	21.0	Report	
Olefins	1.0	Report	
Saturates	78.0	Report	
Cetane Index	41.3	38.8 - 41.4	ASTM D-976
Cetane Number	18.2	18.0 - 20.0	ASTM D-613

Chris Sweiker
Chris Sweiker
Fuels Unit Team Leader

SLS: teh
4/16/07

2. CERTIFICADO DO COMBUSTÍVEL T₂₃.



CoA Date: 01/16/2006

Certificate of Analysis

Shipped To: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY DELTA CHEMICAL SERVICES 334 TIDAL ROAD DEER PARK TX 77536-1134 USA Recipient: Unknown Fax:	PO #: 4502619764 CPC Delivery #: 87055617 Ship Date: 01/16/2006 Package/Mode: 54 GAL DRUM Quantity: 1 EA Certification Date: 01/06/2006 Transportation ID: Shelf Life: Undetermined
---	--

Product: DIESEL SEC CETANE RF T-23, 54 GAL DRUM

Material Code:1024274

Lot Number: T-23

Property	Test Method	Specification	Value	Unit
Specific Gravity 60/60	ASTM D-4052	0.7900 - 0.7975	0.7923	
API Gravity	ASTM D-1250	45.9 - 47.6	47.1	
Flash Point, PM	ASTM D-93	141 - 165	158	FAH
Sulfur	ASTM D-5453	120.0 - 150.0	126.9	ppm
Viscosity @ 40C	ASTM D-445	2.1 - 2.3	2.1	CST
Distillation - IBP	ASTM D-86	360 - 380	366	FAH
Distillation - 5%	ASTM D-86		411	FAH
Distillation - 10%	ASTM D-86	420 - 440	425	FAH
Distillation - 20%	ASTM D-86		448	FAH
Distillation - 30%	ASTM D-86		463	FAH
Distillation - 40%	ASTM D-86		474	FAH
Distillation - 50%	ASTM D-86	475 - 500	482	FAH
Distillation - 60%	ASTM D-86		488	FAH
Distillation - 70%	ASTM D-86		494	FAH
Distillation - 80%	ASTM D-86		503	FAH
Distillation - 90%	ASTM D-86	520 - 550	523	FAH
Distillation - 95%	ASTM D-86		552	FAH
Distillation - EP	ASTM D-86	590 - 630	592	FAH
Distillation - Loss	ASTM D-86		0.5	ML
Distillation - Residue	ASTM D-86		1.0	ML
Aromatics	ASTM D-1319	5.0 - 8.0	6.7	LV%
Olefins	ASTM D-1319	1.0 - 3.0	2.4	LV%
Saturates	ASTM D-1319		90.9	LV%

Chevron Phillips Chemical Co. LP, manufacturer and packager of this material, guarantees the contents of this container are part of Lot T-23, prepared September 2002, and has been calibrated by engine tests conducted under the supervision of ASTM.

NOVA PETRENE CONSULTORIA

3. CERTIFICADO DO COMBUSTÍVEL S50.

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: OLEO DIESEL A S50		Código: 65P		
Local de Amostragem: TQ 373507		Laboratório: REFAP/DC/DP		
Data/ hora Amostragem: 20/06/11 11:30		Endereço: Av. Getúlio Vargas, 11001		
Data/ hora Recebimento: 21/06/11 01:16		92420-221 Canoas - RS		
		Telefone: (51)3415-2243 Fax: (51)3415-2246		

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	VIS 000	PASS (1)	PASS	N/A
COR	VIS 000	INAM (2)	INAM	N/A
COR ASTM	D 1500	3,0 max	L1,0	N/A
10% RECUPERADOS	D 86	Anotar	209,2	grau C
50% RECUPERADOS	D 86	245,0 a 310,0	264,4	grau C
90% RECUPERADOS	D 86	360 max	338,3	grau C
PONTO DE ENTUPIMENTO	D 6371	0 max	-9	grau C
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	820 a 850	839,4	kg/m3
VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC	D 445	2,0 a 5,0	2,853	mm2/s
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	D 130	1 max	1A	N/A
ESTABILIDADE A OXIDACAO	D 5304	Anotar	1,3	mg/100 mL
INDICE DE NEUTRALIZACAO	D 974	Anotar	0,10	mg KOH/g
CINZAS	D 482	0,010 max	<0,0010	% massa
RCR NOS 10% FINAIS DA DESTILACAO	D 524	0,25 max	0,07	% massa
NUMERO DE CETANO	D 613	46 min	49,6	N/A
AGUA E SEDIMENTOS	D 2709	0,05 max	0,000	% volume
AGUA (KARL FISCHER)	D 6304	Anotar	64	mg/kg
HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS	D 6591	Anotar	1,61	% massa
PONTO DE FULGOR	D 93	38,0 min	72,0	grau C
ENXOFRE TOTAL	D 7039	50 max	10,0	mg/kg
LUBRICIDADE A 60 GRAUS CELSIUS	D 6079	520 max	336	u
CONDUTIVIDADE ELETRICA	D 2624	25 min	98	pS/m

Notas:

- Todos os limites especificados sao valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29.
- Atende a Resolução ANP Nº42, de 16 de Dezembro de 2009; Regulamento Técnico ANP Nº 8/2009. Resolução nº 6 do CNPE, de 16 de setembro de 2009.
- (1) PASS(PASSA)–Limpido e isento de impurezas.
- (2) Usualmente de Incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.
- Navio: MT HIGH LIGHT, RGE Nº 2481/11.

Data de Emissão: 22/06/2011 09:25:42	Página: 1 de 1
Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada. Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.	
Original Assinado Por: Responsável: Eng. Processamento Luiz Carlos Hoff CRQ: 5ª Região 05301033	

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: OLEO DIESEL A S500		Código: 658		
Local de Amostragem: TQ 88676G		Laboratório: REFAP/DC/DP		
Data/ hora Amostragem: 19/06/11 05:00		Endereço: Av. Getúlio Vargas, 11001 92420-221 Canoas - RS		
Data/ hora Recebimento: 19/06/11 07:53		Telefone: (51)3415-2243 Fax: (51)3415-2246		
Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	VIS 000	PASS ⁽¹⁾	PASS	N/A
COR	VIS 000	INAM ⁽²⁾	INAM	N/A
COR ASTM	D 1500	3,0 max	1,0	N/A
10% RECUPERADOS	D 86	Anotar	180,2	grau C
50% RECUPERADOS	D 86	245,0 a 310,0	267,8	grau C
85% RECUPERADOS	D 86	360,0 max	356,0	grau C
90% RECUPERADOS	D 86	Anotar	376,8	grau C
ENXOFRE TOTAL	D 4294	500 max	327,000	mg/kg
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	820,0 a 865,0	850,2	kg/m ³
VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC	D 445	2,0 a 5,0	2,829	mm ² /s
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	D 130	1 max	1A	N/A
PONTO DE ENTUPIMENTO	D 6371	0 max	-10	grau C
CINZAS	D 482	0,010 max	<0,0010	% massa
RCR NOS 10% FINAIS DA DESTILACAO	D 524	0,25 max	0,10	% massa
NUMERO DE CETANO	D 613	42 min	44,6	N/A
LUBRICIDADE A 60 GRAUS CELSIUS	D 6079	520 max	376	u
AGUA E SEDIMENTOS	D 2709	0,05 max	0,000	% volume
PONTO DE FULGOR	D 93	38,0 min	50,5	grau C
Notas: - Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29. - Atende a Resolução ANP Nº42, de 16 de Dezembro de 2009; Regulamento Técnico ANP Nº 8/2009. Resolução nº 6 do CNPE, de 16 de setembro de 2009. (1) PASS(PASSA)=Limpido e Isento de impurezas. (2) Usualmente de Incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.				

Data de Emissão: 19/06/2011 22:23:36	Página: 1 de 1
Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada. Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.	

Original Assinado Por:
Responsável: Eng. Processamento Luiz Carlos Hoff CRQ: 5ª Região 05301033

5. CERTIFICADO DO COMBUSTÍVEL S1800.

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: OLEO DIESEL A S1800		Código: 65S		
Local de Amostragem: TQ 88601B		Laboratório: REFAP/DC/DP		
Data/ hora Amostragem: 17/06/11 11:00		Endereço: Av. Getúlio Vargas, 11001		
Data/ hora Recebimento: 17/06/11 13:28		92420-221 Canoas - RS		
		Telefone: (51)3415-2243 Fax: (51)3415-2246		
Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	VIS 000	PASS (1)	PASS	N/A
COR	VIS 000	INAM (2)	INAM	N/A
COR ASTM	D 1500	3,0 max	1,5	N/A
ENXOFRE TOTAL	D 4294	1800 max	1370,000	mg/kg
10% RECUPERADOS	D 86	Anotar	164,4	grau C
50% RECUPERADOS	D 86	245,0 a 310,0	258,5	grau C
85% RECUPERADOS	D 86	370,0 max	342,4	grau C
90% RECUPERADOS	D 86	Anotar	360,7	grau C
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	820 a 880	825,6	kg/m3
VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC	D 445	2,0 a 5,0	2,411	mm2/s
PONTO DE ENTUPIMENTO	D 6371	0 max	-8	grau C
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	D 130	1 max	1A	N/A
AGUA E SEDIMENTOS	D 2709	0,05 max	0,000	% volume
CINZAS	D 482	0,010 max	<0,0010	% massa
RCR NOS 10% FINAIS DA DESTILACAO	D 524	0,25 max	0,11	% massa
INDICE DE CETANO CALCULADO	D 4737	45 min	49,9	N/A
PONTO DE FULGOR	D 93	38,0 min	43,0	grau C
Notas: - Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29. - Cor Vermelha - Corante adicionado na entrega do Produto. - Atende a Resolução ANP Nº42, de 16 de Dezembro de 2009; Regulamento Técnico ANP Nº 8/2009. Resolução nº 6 do CNPE, de 16 de setembro de 2009. (1) PASS(PASSA)-Limpido e isento de impurezas. (2) Usualmente de Incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.				

Data de Emissão: 18/06/2011 04:25:41	Página: 1 de 1
Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada.	
Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.	

Original Assinado Por:
Responsável:
Eng. Processamento Luiz Carlos Hoff
CRQ: 5ª Região 05301033