Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

"ANÁLISE DO PROCESSO DE COMBUSTÃO E EMISSÕES EM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO UTILIZANDO MISTURAS DE FARNESENO E DIESEL COMERCIAL E D-LIMONENO COMO ADITIVO"

Filipe Neves Braga Soares Ribeiro

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Bauru, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

BAURU -SP

2021

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Filipe Neves Braga Soares Ribeiro

Análise do processo de combustão e emissões em motores de ignição por compressão utilizando misturas de farneseno e diesel comercial e d-limoneno como aditivo.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Bauru, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Délson Luiz Módolo

Bauru - SP
2021

R484a

Ribeiro, Filipe Neves Braga Soares

Análise do processo de combustão e emissões em motores de ignição por compressão utilizando misturas de farneseno e diesel comercial e d-limoneno como aditivo. / Filipe Neves Braga Soares Ribeiro. -- Bauru, 2021

101 p. : tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia, Bauru

Orientador: Délson Luiz Módolo

1. Biocombustíveis. 2. Farneseno. 3. D-limoneno. 4. Biodiesel. 5. Aditivos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Engenharia, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FILIPE NEVES BRAGA SOARES RIBEIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 01 dias do mês de setembro do ano de 2021, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FILIPE NEVES BRAGA SOARES RIBEIRO, intitulada **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO D-LIMONENO COMO ADITIVO À MISTURAS DIESEL/BIODIESEL/FARNESENO EM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO**. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Prof. Dr. DELSON LUIZ MODOLO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. MÁRCIO TURRA DE ÁVILA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica (DEMec) / UFSCar, Prof. Dr. SANTIAGO DEL RIO OLIVEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final:_ APROVADO _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. DELSON LUIZ MODOLO

PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

A BANCA EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DO ALUNO: FILIPE NEVES BRAGA SOARES RIBEIRO

DE: "ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO D-LIMONENO COMO ADITIVO À MISTURAS DIESEL/BIODIESEL/FARNESENO EM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO"

PARA: – **"ANÁLISE DO PROCESSO DE COMBUSTÃO E EMISSÕES EM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO UTILIZANDO MISTURAS DE FARNESENO E DIESEL COMERCIAL E D-LIMONENO COMO ADITIVO"**

Bauru, 01 de setembro de 2021.



Prof. Dr. Delson Luiz Modolo
Orientador

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Edilson e Cláudia
ao meu querido irmão, Lucas
e à melhor parte de mim, Fernanda.

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, aos meus pais, Edilson Soares Ribeiro e Cláudia Emília Neves Braga Ribeiro, porque eu não teria chegado até aqui sem o amor e o grande apoio dado a mim constantemente. Saibam que tudo o que já alcancei até aqui é uma conquista compartilhada, que é de vocês também.

Agradeço ao meu irmão, Lucas Ribeiro, a quem eu admiro muito, por todo apoio em todos os momentos, e por nunca medir esforços em ajudar em tudo o que está a seu alcance.

Agradeço à minha esposa, Fernanda, que me faz muito feliz e que está ao meu lado nos bons e maus momentos, sempre apoiando em todas as situações e, às vezes, acreditando mais em mim do que eu mesmo. Obrigado por seu apoio, pela paciência, e por sempre me incentivar a seguir em frente. É um privilégio muito grande poder contar com uma companheira tão excelente.

Agradeço de forma especial ao meu orientador e amigo, professor Dr. Délson Luíz Módolo. Obrigado por tudo que me ensinou ao longo desses anos, pelas oportunidades e responsabilidades que confiou a mim.

Agradeço aos amigos que trabalharam ao meu lado e que tornaram este trabalho possível, agradeço muito ao Dr. Luiz Eduardo, que tanto trabalhou para viabilizar todos os ensaios, bem como ao Bruno e ao Ciro, que foram essenciais para o trabalho no laboratório. Sou grato por tudo que pude aprender junto a vocês, e por ter tido o privilégio de trabalhar ao lado de pessoas tão competentes. Agradeço também ao Rodrigo, que também ajudou e contribuiu em diversas situações durante os ensaios.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte da minha formação, pois sei que sem cada um dos meus professores eu jamais chegaria até aqui.

Agradeço também à empresa DSM que, através do Fabiano A. Souza e da Amanda Gracindo, cedeu gentilmente o Farneseno (Biofene). Agradeço também de forma especial à Amyris que foi essencial no processo de liberação do material, através do Dr. Derek

McPhee, que possibilitou a realização deste projeto. Agradeço especialmente à empresa Brejeiro, que concedeu o biodiesel para nossos projetos, através do Rodolfo Sofiatti.

Agradeço ao apoio à pesquisa que recebi através da CAPES, processo 88882.43810/2019-01.

Por fim, agradeço a Deus, de quem eu creio que tudo procede, e que me deu a vida e o sentido para a vida. Agradeço por ter me dado todas as condições necessárias e a força para chegar até aqui. Agradeço o privilégio de ter uma família maravilhosa, e que foi tão importante em todos os momentos da minha vida.

Resumo

O estudo e desenvolvimento de combustíveis renováveis se mostra crucial no atual cenário mundial. Na área de motores a combustão interna de ignição por compressão o uso de ésteres de óleos vegetais (biodiesel) está aumentando ano após ano no Brasil, especialmente devido à exigência legal de mistura ao óleo diesel fóssil comercializado. Biocombustíveis avançados têm sido estudados como substitutos ao diesel fóssil. O farneseno é um hidrocarboneto obtido através de um micro-organismo geneticamente modificado, desenvolvido pela Amyris, do qual pouco se conhece sobre sua aplicabilidade como combustível. A possibilidade de utilizar biomassa para aditivar combustíveis pode ser a resposta para adequar melhor as características físico-químicas das misturas de forma a obter melhores desempenhos e menores emissões de gases tóxicos. O d-limoneno é um terpeno monocíclico obtido da casca da laranja, faz parte dos rejeitos da produção cítrica e recentemente tem sido estudado como componente/aditivo de combustíveis para motores de combustão interna. Neste trabalho foi realizada, de forma inédita, a aplicação de farneseno como componente de uma mistura contendo diesel e biodiesel (diesel comercial brasileiro), bem como um estudo dos efeitos do uso de d-limoneno como aditivo à mistura. Foi utilizado um motor monocilíndrico de ignição por compressão, e os combustíveis foram testados de acordo com suas emissões de O_2, CO_2, CO, HC, NO_x e fumaça. Foram estudadas misturas com 0, 5, 10 e 15% em volume de farneseno misturado ao diesel, posteriormente d-limoneno foi adicionado em concentrações de 10, 15 e 20% nas misturas para avaliar sua influência como aditivo. Foram obtidas as curvas de pressão, taxa de liberação de calor, fração de combustível queimado e atraso de ignição para todas as misturas, e foram analisadas as emissões geradas pelo motor para cada ensaio. Os resultados apontam que a adição de até 15% de farneseno gerou uma combustão de qualidade comparável ao diesel S-10 utilizado. A presença do d-limoneno elevou o pico de liberação de calor, o qual demora mais para ser atingido devido à menor velocidade de queima inicial. As variações notadas nas emissões de gases são uma tendência de menor emissão de fumaça, menor quantidade de NO_x e CO_2 para as amostras contendo os compostos renováveis, com ligeira desvantagem para estes quanto à emissão de CO.

Palavras-chave: Biocombustíveis, Farneseno, D-limoneno, Biodiesel, Aditivos.

Abstract

The study and development of renewable fuels are crucial in the current world scenario. In the area of CI engines, the use of vegetable oils esters (biodiesel) is increasing every year in Brazil, due to the legal requirement to blend it in diesel oil. Advanced biofuels have been studied as substitutes for fossil diesel. Farnesene is a hydrocarbon obtained from a genetically modified yeast, developed by Amyris, about which applicability as a fuel is still unknown. The possibility of blending more biofuel to diesel fuel may be the way to achieve better physicochemical characteristics of the mixtures to obtain better performance and lower emissions of toxic gases. D-limonene is a monocyclic terpene obtained from orange peel, a waste from citrus production that has recently been studied as a fuel additive for internal combustion engines. In this work, an unprecedented application of farnesene as a component of a blend containing diesel and biodiesel (Brazilian commercial diesel) was carried out, as well as a study of the effects of using d-limonene as an additive to this blend. A single-cylinder CI engine was used to evaluate the fuel blends according to their emissions of O_2, CO_2, CO, HC, NO_X and smoke. Mixtures with 0, 5, 10 and 15% by volume of farnesene blends with diesel were studied, then d-limonene was added at concentrations of 10, 15 and 20% in new blends to evaluate its influence as an additive. The in-cylinder pressure curves, heat release rate curves, mass fraction burned curves and ignition delay were evaluated for each prepared fuel mixture. The emissions generated by the engine in each test were also analyzed. The results show that the addition of up to 15% Farnesene showed a good combustion, with comparable quality to the S-10 diesel used. The presence of d-limonene tends to increase the heat release peak, which takes longer to reach. It was observed that the burning speed at the beginning of combustion was lower for the samples containing d-limonene. Gas emissions presented lower smoke emission, lower amounts of NOx and CO_2 for all samples containing renewable fuel, with a slight disadvantage for these in relation to CO emission.

Keywords: Biofuels, Farnesene, D-limonene, Biodiesel, Additives.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação da molécula do β-farneseno 16
Figura 2. Evolução do consumo de diesel e biodiesel no Brasil. 25
Figura 3. Representação do Farnesano C15H32 27
Figura 4. Isômeros α-Farneseno (E,E) e β-Farneseno (E). 29
Figura 5. Pressão interna do cilindro e liberação aparente de calor das misturas diesel farneseno. 31
Figura 6. Representação do Limoneno 34
Figura 7. Gerador monocilíndrico do ciclo diesel, Branco BD 4000 CFE. 41
Figura 8. Bancada resistiva. 43
Figura 9. Analisador de gases Tecnomotor TM 131 e derivação do coletor de escape. 45
Figura 10. Opacímetro Tecnomotor, modelo TM 133. 45
Figura 11. Termopar do tipo K instalado no duto de escape do motor. 46
Figura 12. Bancada de Ensaios Lamobio. 47
Figura 13. Efeito do farneseno na pressão interna da câmara a 1500 W. 52
Figura 14. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na pressão interna da câmara a 1500 W. 53
Figura 15. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% de farneseno na pressão interna da câmara a 1500 W. 54
Figura 16. Efeito do farneseno na pressão interna da câmara a 2000 W. 55
Figura 17. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na pressão interna da câmara a 2000 W. 56
Figura 18. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% de farneseno na pressão interna da câmara a 2000 W. 57
Figura 19. Efeito do farneseno na pressão interna da câmara de combustão a 2500 W. 58
Figura 20. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de Farneseno na pressão interna da câmara a 2500 W. 59
Figura 21. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% de farneseno na pressão interna da câmara a 2500 W. 60
Figura 22. Efeito do farneseno na taxa de liberação de calor a 1500 W. 61
Figura 23. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na taxa de liberação de calor a 1500 W. 62

Figura 24. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% de farneseno na taxa de liberação de calor a 1500 W. 63
Figura 25. Efeito do farneseno na taxa de liberação de calor a 2000 W. 64
Figura 26. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na taxa de liberação de calor a 2000 W. 65
Figura 27. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% farneseno na taxa de liberação de calor a 2000 W. 66
Figura 28. Efeito do farneseno na taxa de liberação de calor a 2500 W. 67
Figura 29. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na taxa de liberação de calor a 2500 W. 68
Figura 30. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% farneseno na taxa de liberação de calor a 2500 W. 69
Figura 31. Atrasos de ignição para todas as misturas em todas as potências ensaiadas. 71
Figura 32. Integral da liberação de calor das misturas com farneseno (1500 W). 74
Figura 33. Integral da liberação de calor das misturas com 5% de farneseno e d-limoneno (1500 W). 74
Figura 34. Integral da liberação de calor das misturas com 10% de farneseno e d-limoneno (1500 W). 75
Figura 35. Integral da liberação de calor das misturas com farneseno (2000 W). 75
Figura 36. Integral da liberação de calor das misturas com 5% de farneseno e d-limoneno (2000 W). 76
Figura 37. Integral da liberação de calor das misturas com 10% de farneseno e d-limoneno (2000 W). 76
Figura 38. Integral da liberação de calor das misturas com farneseno (2500 W). 77
Figura 39. Integral da liberação de calor das misturas com 5% de farneseno e d-limoneno (2500 W). 77
Figura 40. Integral da liberação de calor das misturas com 10% de farneseno e d-limoneno (2500 W). 78
Figura 41. Diagrama do consumo específico para todas as misturas e condições ensaiadas. 80
Figura 42. Variação de emissão de O_2 em função da potência para todas as misturas. . 82
Figura 43. Variação de emissão de CO_2 em função da potência para todas as misturas.83
Figura 44. Variação de emissão de CO em função da potência para todas as misturas. 84

Figura 45. Variação de emissão de NO_x em função da potência para todas as misturas. 85
Figura 46. Variação de emissão de HC em função da potência para todas as misturas. 87
Figura 47. Diagrama da Opacidade das emissões de cada carga aplicada. 89

Lista de Tabelas

Tabela 1. Especificações ANP Biodiesel 39
Tabela 2. Propriedades do farneseno 40
Tabela 3. Propriedades do d-limoneno 40
Tabela 4. Especificações Técnicas do Gerador 42
Tabela 5. Especificações Analisador de gases TM131 44
Tabela 6. Composição das Misturas de Combustíveis 48
Tabela 7. Consumo específico em kg/kWh 80

Sumário

Sumário 12

1. Introdução 15

2. Fundamentos e Revisão Bibliográfica 19

2.1 Os Impactos da atual sociedade e o Acordo de Paris 19
2.2 O início da Era dos Combustíveis 21
2.3 Mercado de combustíveis: mundial e brasileiro 22
2.4 O diesel e o biodiesel no Brasil 24
2.5 Novos biocombustíveis 26
2.5.1 Farnesano 26
2.5.2 Farneseno 29
2.5.3 Terpenos: d-limoneno 33
3. Materiais e Métodos 38

3.1 Caracterização do combustível: diesel, farneseno e d-limoneno 38
3.2 Bancada de Testes 40
3.3 Instrumentação da Bancada 43
3.3.1 Instrumentação de Pressão 43
3.3.2 Instrumentação para Gases de exaustão 44
3.3.3 Consumo de Combustível 46
3.3.4 Temperatura 46
3.3.5 Bancada do Lamobio 47
3.4 Os ensaios 47
4. Resultados e Discussão 50

4.1 Pressão na câmara em função do ângulo do Virabrequim 50
4.1.1 Potência Nominal 1500 W 52
4.1.2 Potência Nominal 2000 W 55
4.1.3 Potência Nominal 2500 W 58
4.2 Taxa de Liberação de Calor 61
4.2.1 Potência Nominal 1500 W 61
4.2.2 Potência Nominal 2000 W 64
4.2.3 Potência Nominal 2500 W 67
4.3 Variação do atraso da ignição do combustível 70
4.4 Integral da taxa de liberação de calor 73
4.5 Consumo Específico 79

4.6 Emissões de gases 81
5. Conclusão 91
6. Sugestões para trabalhos futuros 92
7. Referências bibliográficas 93

1. Introdução

A sociedade atualmente, como um todo, depende fortemente do uso de combustíveis fósseis, sendo que o transporte de bens e pessoas é responsável por cerca de 20% de todo consumo primário de energia, bem como por 23% das emissões de gases do efeito estufa. Além disto, mais de 99% de todo transporte no mundo é impulsionado por motores à combustão interna (KALGHATGI, 2018).

Sabe-se que é necessário reduzir as emissões de carbono nas próximas décadas, a fim de evitar impactos ainda maiores causados pelo aquecimento global na natureza e na sociedade. O acordo de Paris vem de encontro a essa necessidade, com objetivo de reduzir o impacto causado não só pelos gases emitidos diretamente por veículos, mas em toda a cadeia de produção e obtenção de energia.

A "pegada de carbono" (*carbon footprint*) é um conceito importante neste contexto, uma vez que avalia a cadeia de carbono envolvida no uso de energia. O conceito do *well to wheel* (do poço à roda) contabiliza os gases do efeito estufa que são emitidos ou "capturados" desde a produção e obtenção do combustível até o ponto em que a energia é usada para mover o veículo, sendo muito relevante para a avaliação correta da redução de emissões. Por mais que um motor elétrico seja mais eficiente, e não emita nenhum gás de escape em seu funcionamento, grande parte da produção de energia elétrica no mundo hoje provém de fontes fósseis e não renováveis.

Neste contexto, a busca por combustíveis alternativos que podem unir o desenvolvimento sustentável e a conservação da energia, através de um bom gerenciamento da preservação ambiental, é de suma importância. O desenvolvimento de combustíveis provenientes de biomassa se apresenta com a vantagem de capturar carbono em sua cadeia produtiva, reduzindo, de forma eficiente, sua pegada de carbono.

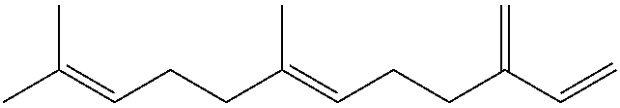
Biocombustíveis para motores de ignição por compressão têm sido estudados desde o início do século passado, e atualmente os ésteres metílicos produzidos a partir de oleaginosas (biodiesel) é uma solução bastante utilizada. Entretanto, o biodiesel apresenta fatores que limitam seu uso, que variam bastante de acordo com a oleaginosa utilizada

em sua produção. O Brasil tem histórico de ser pioneiro no desenvolvimento de fontes alternativas de combustíveis, como foi com o etanol aplicado a motores do ciclo Otto e no uso de biodiesel em escala nacional. Devido a isso, o estudo de novos componentes provenientes de biomassa que possam melhorar as características de combustão e emissões do biodiesel surge como uma excelente oportunidade para desenvolver e possibilitar ampliação do uso de biocombustíveis.

O farnesano ($C_{15}H_{32}$) é um hidrocarboneto parafínico que se assemelha ao hexadecano, e sabe-se que pode ser utilizado em motores do ciclo Diesel sem a necessidade de qualquer alteração no motor. Entretanto, sua produção é de alto custo, pois a levedura desenvolvida geneticamente modificada desenvolvida pela Amyris produz o farneseno, que então precisa passar pelo caro processo de hidrogenação.

O farneseno possui nome comercial Biofene®, registrado pela empresa *Amyris Biotechnologies*, e sua composição química é $C_{15}H_{24}$, sendo semelhante a uma parafina contendo quatro ligações duplas em sua cadeia carbônica. Essa característica faz com que a combustão libere menos energia, e aumenta o risco de maior formação de depósitos no motor. Ainda assim, a possibilidade de utilizar este composto menos dispendioso para verificação de sua queima e as emissões do motor se torna muito interessante. Sua molécula é conhecida como β-Farneseno, representada na Figura 1.

Figura 1. Representação da molécula do β-farneseno



Fonte: Henning; Yoo; Chao (2020)

O d-limoneno é um terpeno que tem sido estudado como combustível alternativo, e que apresenta características físico-químicas que o colocam como potencial aditivo excelente para misturas com farneseno. Trata-se de um produto natural que é extraído da casca da laranja, de forma que pode-se dizer que é extraído de subprodutos de rejeitos da citricultura, a qual está fortemente presente no estado de São Paulo. O d-limoneno também apresenta característica de solvente, de forma que pode contribuir para evitar a

formação de depósitos indesejados no motor devido às duplas ligações presentes no farneseno (MÓDOLO, 2017)

A possibilidade de viabilizar o uso do farneseno como combustível requer um estudo dos efeitos de sua presença na combustão e nas emissões de um motor do ciclo Diesel. Por ser de origem vegetal e renovável essa aplicação também se torna atraente do ponto de vista estratégico, visto que o Brasil é o maior produtor mundial de sua matéria prima, a cana-de-açúcar. Estudos sobre novas composições para biocombustíveis são escassos, representando, portanto, uma área de grande relevância no panorama atual, principalmente considerando o acordo de Paris e suas metas desafiadoras.

Assim sendo, o objetivo geral deste trabalho é investigar a combustão e as emissões de novas composições de biocombustíveis ao se utilizar diesel S-10, farneseno e d-limoneno, estudando os impactos da presença de combustíveis renováveis em misturas com combustível fóssil.

Para isso, foram realizados ensaios em bancada de amostras preparadas para análise do comportamento da combustão através de dados da variação da pressão interna na câmara de combustão. Avaliaram-se parâmetros como o atraso de ignição e a taxa de liberação de calor.

De forma semelhante foram avaliadas as emissões dos gases O_2, CO, CO_2, NO_x e HC determinadas pelo motor para cada amostra preparada, verificando a influência da composição das misturas de biocombustíveis empregadas.

Trata-se de um estudo inédito, visto que não foi encontrada nenhuma pesquisa que aplicou farneseno a uma mistura de diesel e biodiesel (caso do diesel comercial brasileiro). A aplicação do d-limoneno como aditivo também não foi amplamente estudada, e é inédita em misturas contendo farneseno.

De acordo com Butcher *et al.* (2018) o estudo de novas misturas de biocombustíveis é uma questão central no desenvolvimento de novos combustíveis, já

que permite avaliar os efeitos de sua presença como componente de misturas com combustíveis fósseis ou com misturas 100% renováveis.

O capítulo 1 do presente trabalho apresenta a introdução, a justificativa e os objetivos do trabalho. O Capítulo 2 apresenta fundamentos e a revisão bibliográfica voltados para a necessidade do desenvolvimento de novos biocombustíveis. O capítulo 3 descreve a metodologia utilizada, bem como o Laboratório de Motores e Biocombustíveis (Lamobio) e os equipamentos da bancada utilizada. O capítulo 4 contém os resultados dos ensaios e a discussão realizada a partir dos dados. O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho e o capítulo 6 traz sugestões para trabalhos futuros.

2. Fundamentos e Revisão Bibliográfica

2.1 Os Impactos da atual sociedade e o Acordo de Paris

A atmosfera terrestre passou a sofrer influência das primeiras formas de vida no planeta cerca de 4 bilhões de anos atrás, quando se encontram os primeiros traços da existência de vida (TASHIRO et al., 2017). Desde então, as modificações em sua composição são constantes e sua dinâmica depende das formas de vida dominantes no planeta. Após o surgimento dos seres que realizavam fotossíntese, a atmosfera, que era então composta por cerca de 90% de CO_2, passou a ser transformada pela liberação do gás oxigênio ao longo de milênios, de forma que ao longo do tempo, o carbono presente na atmosfera foi sendo capturado e transformado pela produção de glicose e matéria orgânica (GRASSI; PEREIRA, 2019).

A sociedade humana se desenvolveu durante milhares de anos modificando o mundo de diversas formas, com atividades relacionadas à sobrevivência da espécie, como a capacidade de produzir fogo, construir instrumentos de pedra, cultivar plantações e desenvolver pecuária. Entretanto, a interação do ser humano com o planeta e o meio ambiente passou a gerar mudanças mais drásticas a partir da revolução industrial, especialmente com o início da utilização de combustíveis fósseis. O uso de energia de fontes fósseis foi um dos fatores responsáveis pelo crescimento acelerado da população mundial (ZABEL, 2009). Neste cenário, vive-se em uma espécie de bolha de energia de mais de um século, a qual não pode ser mantida por longo prazo dados os impactos que têm causado e pela a finitude dos recursos energéticos fósseis. As crises do petróleo de 1973, 1979 e 1986, que representam dois momentos de forte alta no preço do barril e uma forte queda no preço desta commodity respectivamente, levaram o mundo como um todo a um estado de alerta em relação aos riscos de ser fortemente dependente destes combustíveis (GRASSI; PEREIRA, 2019; HÉMERY; DEBEIER; DELÉAGE, 1993).

A demanda diária mundial por petróleo cresceu aproximadamente 0,8 milhão de barris/dia, segundo a Administradora de Informações Energéticas Norte Americana (U.S. Energy Information Administration (EIA, 2020). Atingiu-se a marca de 100,77 milhões de barris consumidos por dia no ano de 2019. O mundo encontra-se diante do desafio de

modificar sua atual forma de produzir e consumir energia, especialmente no que se refere ao uso de combustíveis fósseis. Muito além do consumo elevado de petróleo e seus derivados, atualmente uma grande preocupação internacional é o acelerado aquecimento global e os níveis alarmantes de emissões dos gases do efeito estufa (GEE). Baker et al. (2018) correlacionam o aumento registrado das temperaturas médias no planeta ao aumento da frequência de eventos ambientais extremos através de uma análise de dados pluviométricos e de temperatura mundiais.

Segundo Grassi e Pereira (2019) o fato de a humanidade não possuir "plano B" ao planeta Terra precisa se constituir como um conceito fundamental, de forma a ampliar e intensificar a busca por mitigar os efeitos ambientais causados pela ação humana, ampliando a captura de carbono e reduzindo as emissões através do desenvolvimento de novas fontes renováveis de energia. Baker et al. (2018) registram que esforços para reduzir a concentração de CO_2 na atmosfera utilizando metas explícitas para controlar o aumento da temperatura média global devem levar a uma redução do risco de ocorrência de intempéries extremas de alto impacto.

O Acordo de Paris descreve em seu artigo 2.1 um de seus principais objetivos: manter o aumento na média de temperatura global menor do que 2° C acima dos níveis pré-industriais, concentrando esforços para que o limite seja de 1,5° C de aumento. Essa meta requer que a rede de emissões dos GEE apresente, ao menos, o balanço igual a zero na segunda metade do século XXI, o que representa o prazo de desenvolvimento para se atingirem esses resultados. Desta forma todas as regiões do planeta e todos os setores precisam estar comprometidos a ponto de alcançarem níveis negativos de rede de emissões, para compensar outros setores ou regiões (WAISMAN et al., 2019).

O setor energético é sem dúvidas o maior responsável pelas emissões que causam o aquecimento global (COZZI; GOULD, 2020). Porém, o setor de transportes certamente ocupa uma posição de suma importância para que se alcancem as metas do Acordo de Paris. Ainda segundo os autores, o desafio de refrear as mudanças climáticas no mundo é imenso, porém fácil de definir: é necessário alcançar, o mais rápido possível, o equilíbrio entre emissões de GEE e captura de carbono, atingindo emissão de rede igual a zero.

De acordo com La Rovere (2018) o Brasil se encontra em posição privilegiada no que diz respeito às emissões dos GEE, uma vez que sua emissão per capita de GEE relacionada à energia é relativamente baixa (2.3 t de CO_2 em 2014 e 2.0 em 2017, segundo a IEA) devido ao amplo emprego de energias renováveis na matriz nacional de energia. O mesmo autor ainda afirma que se as medidas políticas corretas forem tomadas, é possível que o país consiga associar crescimento econômico e desenvolvimento social sem que seja necessário aumentar as emissões de GEE (VILARDO; LA ROVERE, 2018).

Os efeitos do aquecimento global, associados às emissões de gases do efeito estufa (GEE), podem ser observados de múltiplas formas ao redor do mundo e, caso nada seja feito, a vida em sociedade e a biodiversidade do planeta estão ameaçadas. Apesar de sua posição de destaque em energias alternativas, o Brasil ainda mantém uma forte dependência de derivados de petróleo para diversas aplicações, possuindo ainda muito espaço para o desenvolvimento e utilização de mais fontes renováveis (KLEIN et al., 2019).

2.2 O início da Era dos Combustíveis

Zabel (2009) afirma que, a partir da revolução industrial, o homem passou a substituir o trabalho que antes era feito por forças humana e animal. O trabalho passou a ser realizado por máquinas alimentadas por material orgânico na forma de carvão e petróleo. A inserção e utilização destas novas formas de energia permitiu que a sociedade começasse a crescer em número de forma acelerada, sendo este crescimento relacionável ao uso de energia fóssil. A partir disto, seu estudo relaciona dados de utilização de combustíveis fósseis com o grande crescimento populacional mundial, apresentando que estes estão muito mais relacionados entre si do que a disponibilidade de alimento, a produtividade agrícola, os avanços da medicina, ou melhorias na higiene e cuidados sanitários.

No panorama internacional as preocupações em relação a mudanças climáticas têm gerado diversos esforços para desacelerar o aquecimento global. As principais iniciativas estão relacionadas a diminuição das emissões dos gases do efeito estufa (GEE). A agência internacional de energia (IEA) propôs o cenário-limite de 2° C de aumento da

temperatura terrestre, que tem sido considerado por diversos pesquisadores e elaboradores de políticas. A proposta é reduzir as emissões de dióxido de carbono até 2060 em 70% em relação aos níveis apresentados em 2014 (OH et al., 2018).

Somente a área de transporte é responsável por 23% das emissões de CO_2 no mundo, sendo um setor chave na busca pela redução proposta pela IEA. Alternativas, como a eletrificação de veículos, têm sido estudadas para reduzir o impacto desta área nas emissões de GEE, porém é provável que os melhores resultados venham da utilização massiva de biocombustíveis, especialmente devido a toda captura de carbono relacionada ao processo produtivo desta alternativa (AHLGREN; BÖRJESSON HAGBERG; GRAHN, 2017).

De acordo com Oh et al. (2018) ainda existem algumas barreiras a serem superadas no que diz respeito a implementação em larga escala dos biocombustíveis. Para suprir a demanda necessária os níveis de produtividade precisariam aumentar cerca de dez vezes.

2.3 Mercado de combustíveis: mundial e brasileiro

Segundo a IEA (International Energy Agency) (2020), no ano de 2017, 17,5% do consumo final de energia mundial foi proveniente de fontes renováveis, sendo que 10,5% vieram de fontes renováveis modernas como hidrelétrica, solar, eólica, entre outras.

A matriz energética mundial continua essencialmente baseada na utilização de fontes fósseis de energia, principalmente carvão mineral, petróleo, seus derivados e gás natural. Dados da IEA (2020) apontam que o principal emissor de CO_2 atualmente é o carvão mineral (14500 Mt CO_2), seguido pelo petróleo (11377 Mt CO_2). No cenário global, os biocombustíveis representaram apenas 3% do consumo de energia para transportes.

Nos países da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), apesar de haver uma tendência de aumento moderado da demanda energética do setor de veículos até 2040, representando um aumento equivalente de cerca

de 1.6 Mb/d (milhões de barris por dia), outros fatores como desenvolvimento tecnológico, melhorias que levem a redução das emissões de poluentes, e as previsões de substituição de parte da frota por veículo elétricos ou híbridos, devem resultar em uma diminuição da demanda deste setor (OPEC, 2017).

Entretanto, o panorama é completamente diferente quando se trata dos países em desenvolvimento, uma vez que o aumento equivalente do crescimento da frota de veículos previsto para até 2040 deve ser equivalente a um consumo de cerca de 26,4 Mb/d, de forma que mesmo considerando os débitos relacionados aos desenvolvimentos tecnológicos e de substituição de parte da frota por veículos híbridos ou elétricos, ainda assim o aumento na demanda por combustíveis deve apresentar um grande crescimento, em torno de 12 Mb/d (OPEC, 2017). De acordo com Grassi e Pereira (2019), o Brasil possui vantagem competitiva na produção e transformação de biomassa e pode se desenvolver através de novas formas de produzir combustíveis a partir deste tipo de matéria-prima. Um grande exemplo disso é a variedade de cana conhecida como "*energy-cane*", que é um tipo de cana que tem sido introduzido e que permite maior extração de açúcares totais aproveitáveis, especialmente se for aplicada a produção de etanol de segunda geração (GRASSI; PEREIRA, 2019).

O Brasil liderou a produção e exportação de biocombustíveis por muito tempo e o etanol produzido a partir da cana de açúcar é considerado o combustível mais sustentável atualmente, já que reduz as emissões globais de GEE em relação à gasolina. A indústria sucroalcooleira do Brasil segue sendo um modelo de sustentabilidade, com mais de 30 anos de desenvolvimento na produção de bioetanol a partir da cana de açúcar (IEA, 2014). Apesar de não ser o maior produtor de biocombustíveis do mundo desde 2006, quando os Estados Unidos tomaram a liderança na produção, e de não ser mais o maior exportador de biocombustíveis desde 2011, o Brasil segue sendo uma referência quando se trata de combustíveis renováveis. De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2020, 46,1% da oferta de energia interna do Brasil era renovável, representando um aumento em relação ao ano anterior, quando foi de 45%. No ano de 2018, 23% da energia utilizada pelo setor de transportes no Brasil veio de biocombustíveis (IEA, 2019), sendo que no ano de 2019 seu uso aumentou para 25% da energia utilizada neste setor (incluindo tanto etanol quanto biodiesel) (EPE, 2020).

A agência internacional de energia prevê ainda que, até 2024, a produção mundial de biocombustíveis deve aumentar cerca de 25% (IEA, 2019). O aumento registrado no ano de 2018 foi de 10 bilhões de litros, atingindo 154 bilhões de litros e representando um aumento de 7%, o maior registrado desde 2014 e o dobro do crescimento apresentado em 2017. A expectativa é de que o crescimento no mercado de biocombustíveis no Brasil, nos Estados Unidos e, principalmente, na China, continue de forma robusta.

De acordo com a análise da conjuntura dos biocombustíveis no Brasil (EPE, 2020) evidenciou-se a posição de destaque mundial do Brasil com relação à elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética. As emissões evitadas no Brasil pelo uso de etanol e biodiesel, em comparação ao que seria emitido com o uso de combustíveis fósseis, foram de 63,7 $MtCO_2$ no ano de 2018, e atingiram 72,3 $MtCO_2$ em 2019. Pode-se somar a isso as 2,6 $MtCO_2$ cuja emissão foi evitada a partir da bioeletricidade produzida através da cana.

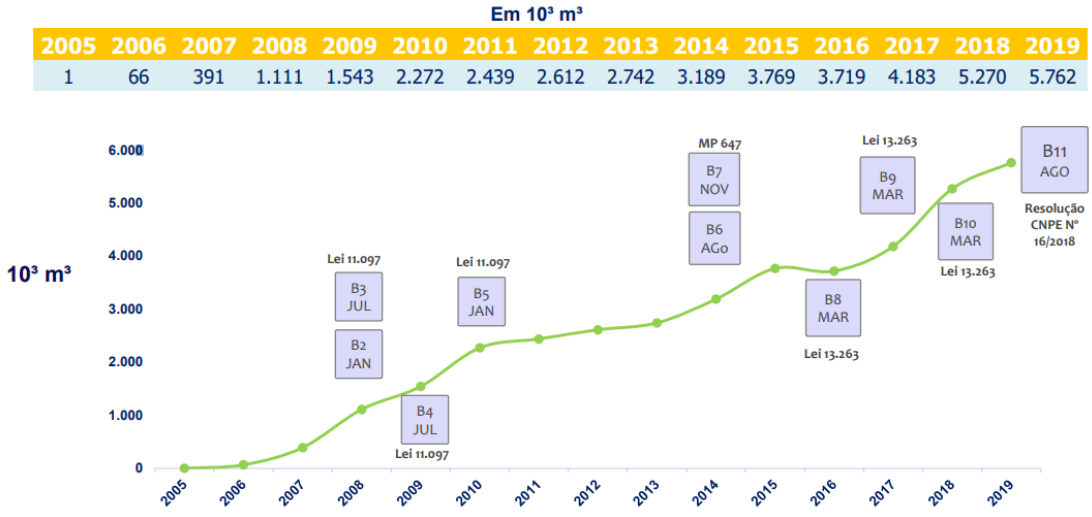
A produção e uso de biocombustíveis no Brasil têm sido crescente nos últimos anos. Em 2019, a produção de etanol no Brasil atingiu 36 Bilhões de litros, o que representa um aumento de 11% em relação ao ano anterior, e a produção de biodiesel no país cresceu 10,3%, atingindo o montante de 5,9 milhões de m^3. O percentual de biodiesel B100 adicionado compulsoriamente ao diesel mineral chegou a atingir a marca de 13% em março de 2020, devendo atingir novamente esse patamar somente em 2022. A principal matéria-prima foi o óleo de soja (67,8%), seguido do sebo bovino (11,4%) (EPE, 2020).

2.4 O diesel e o biodiesel no Brasil

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi parte de mais uma das políticas públicas brasileiras que incentivam o setor de combustíveis renováveis. Foi este programa que inseriu o biodiesel na matriz energética nacional. Ele buscava basicamente aumentar a sustentabilidade ambiental com viabilidade econômica, e foi construído com o objetivo de permitir a utilização das diversas oleaginosas existentes no Brasil, de acordo com as potencialidades de cada região, de forma a reduzir a

desigualdade entre as regiões (EPE, 2019b). Desde o início do Programa Nacional de Produção e Utilização do biodiesel (PNPB) já foram produzidos em território brasileiro mais de 40,6 bilhões de litros e o Brasil segue como segundo maior produtor mundial de biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. (EPE, 2020). A Figura 2 apresenta um diagrama da evolução, ao longo do tempo, do uso de diesel e biodiesel no Brasil.

Figura 2. Evolução do consumo de diesel e biodiesel no Brasil.



Fonte: (EPE, 2020)

Renovabio é como tem sido chamada a Política Nacional de Biocombustíveis, programa implementado pelo governo brasileiro que incentiva através de diversas medidas, a produção de biocombustíveis por meio de novas tecnologias, que apresentam potencial para crescimento especialmente no que diz respeito à captura e armazenamento de CO_2 da atmosfera. No ano de 2018, foram realizadas ações estruturantes para a implementação do RenovaBio como o estabelecimento das metas nacionais de redução de emissões e a publicação da resolução que regulamenta a Certificação da Produção ou Importação Eficiente de Biocombustíveis (GRASSI; PEREIRA, 2019).

A iniciativa relacionada à produção e à utilização em larga escala de biodiesel no Brasil existe desde o início do século XXI, sendo que em 2004 o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e utilização do Biodiesel (PNPB) com o objetivo de incluir o biodiesel na matriz energética nacional. Este programa pode ser considerado como um tipo de reedição do antigo Proálcool, o qual apresentou ótimos resultados na

década de 70, elevando a produção desde combustível de aproximadamente 600 milhões de litros em 1974/75 para 32,3 bilhões de litros em 2018, representando um resultado muito expressivo após 4 décadas (STATTMAN; HOSPES; MOL, 2013).

Apesar de apresentar algumas diferenças em relação ao seu antecessor, o PNPB apresentou semelhanças em relação ao Proálcool principalmente no que diz respeito a objetivos, implementação e metas (GARCEZ; VIANNA, 2009). O programa visou contribuir para a diversificação de fontes energéticas e para a soberania nacional, ao reduzir a dependência de combustíveis fósseis, criando um mercado sustentável técnica e economicamente, com foco em inclusão de produtores familiares e desenvolvimento regional (STATTMAN; HOSPES; MOL, 2013).

2.5 Novos biocombustíveis

Devido ao interesse crescente no desenvolvimento de novos combustíveis renováveis, pesquisas nesta área têm sido realizadas em diversos locais do mundo. Biocombustíveis representam uma forma de ajudar na redução da rede de emissões de carbono que agravam o efeito estufa.

Neste contexto, o farnesano é um dos biocombustíveis que têm sido avaliados, e que foi investigado e avaliado em alguns trabalhos citados na seção 5.2.1. Nas seções seguintes há uma breve revisão de trabalhos relacionados aos componentes provenientes de biomassa utilizados no trabalho.

2.5.1 Farnesano

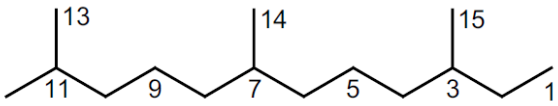
O farnesano é um hidrocarboneto saturado composto por 15 átomos de carbono e 32 átomos de hidrogênio ($C_{15}H_{32}$), obtido através da hidrogenação do farneseno. De acordo com Conconi (2016) o farnesano pode ser classificado como um biocombustível produzido a partir de açúcares fermentados, através da fermentação por leveduras geneticamente modificadas do xarope da cana. Conhecido no Brasil como diesel da cana, o farnesano já foi utilizado em parte da frota de ônibus municipais em um projeto realizado em parceria com as prefeituras da cidade de São Paulo e do Rio de Janeiro, com o objetivo de avaliar seu

desempenho e sua viabilidade econômica. Segundo Granville (2014), apesar de apresentar bons resultados no que diz respeito a desempenho e emissões, o custo não era suficientemente competitivo para ser implementado permanentemente.

As características físico-químicas do farnesano permitem sua aplicação direta, sem necessidade de modificações (*drop-in fuel*), tanto em motores do ciclo Diesel, como em motores a jato de aeronaves, substituindo o querosene. Esse fato fica evidente diante da permissão da EPA (*United States Environmental Protection Agency)* para ser comercializado em concentrações de até 35% no diesel em território estadunidense. Além disso, também possui certificação pela ASTM para ser utilizado como "*Jet-fuel A1*" em concentrações de até 10%. Uma das maiores vantagens do uso do farnesano como diesel renovável diz respeito a produzir 82% menos gases do efeito estufa em relação ao uso de diesel fóssil (EPA, 2014; WESTFALL; GARDNER, 2011).

Sua nomenclatura formal é 2,6,10-Trimetil dodecano, considerado um sesquiterpeno da família dos isoprenóides (Osswald et al., 2017), e sua molécula se constitui assim uma cadeia muito semelhante à das parafinas, como pode ser observado na Figura 3. Sua obtenção é realizada através da hidrogenação completa do farneseno.

Figura 3. Representação do Farnesano C15H32



Fonte: Breitmaier (2006)

A produção de farnesano através do farneseno foi desenvolvida por volta do ano de 2006 pela Amyris, e seu uso como biocombustível tem sido investigado por diversos pesquisadores. Uma vez que sua aplicação pode ser do tipo *drop-in*, pesquisas e testes relacionados ao desempenho em comparação ao diesel fóssil se tornam facilmente viáveis. Segundo Conconi (2016), Oliveira (2018) e Granville (2014) esse composto ficou conhecido no Brasil como "diesel da cana" (ou "diesel

verde") devido ao uso em motores do ciclo Diesel e ao fato de sua matéria prima ser sintetizada a partir da fermentação dos açucares presentes no caldo da cana.

A importância deste composto está diretamente atrelada ao seu uso como combustível renovável para motores de ignição por compressão e para uso como biocombustível de aviação. Diversos estudos relacionados à sua aplicação como combustível renovável têm sido realizados nos últimos anos (CONCONI; CRNKOVIC, 2013; GOWDAGIRI et al., 2014; GRASSI; PEREIRA, 2019; GROENDYK; ROTHAMER, 2015; GYSEL et al., 2014; MILLO et al., 2014; OSSWALD et al., 2017; RICHTER et al., 2018; SORIANO et al., 2018; SOTO et al., 2018)

Apesar de não ser o foco principal deste trabalho, ressalta-se o estudo realizado por Millo et al. (2014) que avaliaram o uso de uma mistura de diesel fóssil com 30% de farnesano, realizando ensaios em laboratório utilizando uma bancada com um motor diesel de baixo deslocamento. Seus resultados mostraram uma influência positiva do farnesano em relação ao diesel nas emissões de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (HC), sem que houvesse aumento nas emissões de óxidos de hidrogênio (NO_x), sendo que os níveis de "fumaça" emitidos foram reduzidos principalmente em média e alta carga. No que diz respeito a desempenho, mesmo sem nenhuma modificação no motor, a mistura apresentou torque equivalente ao do diesel fóssil em todas as faixas de rotação. Outra descoberta significativa foi obtida através das varreduras do EGR (*Exhaust Gas Recirculation*), que indicaram que se forem feitas recalibrações nos sistemas de controle do motor, mais benefícios podem ser obtidos utilizando este biocombustível.

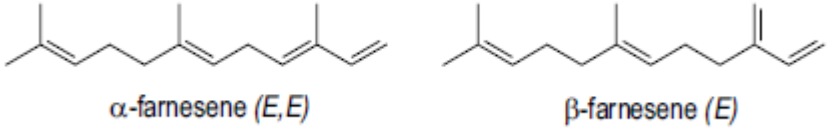
Benjamin et al. (2016) afirmam que futuramente a capacidade de produzir este composto pode aumentar, contribuindo para o avanço sustentável da área de biocombustíveis, em um cenário econômico que tende a ser mais favorável a ações efetivas de redução da pegada de carbono. A redução do impacto ambiental através do uso de biocombustíveis deverá ser essencial no desenvolvimento sustentável, visto que combustíveis representam um dos maiores mercados de "commodities" do mundo. Porém, os autores esclarecem que enquanto essas condições não se

concretizam, a produção do precursor farneseno pode continuar com foco nos diversos mercados nos quais ele pode ser aplicado.

2.5.2 Farneseno

Segundo Breitmaier (2006), o farneseno se trata de um sesquiterpeno que é encontrado no isômero (E,E) α-Farneseno em maçãs (HUELIN; MURRAY, 1966), peras e outras frutas, e no isômero (E) β-Farneseno em óleos essenciais de camomila e lúpulo, por exemplo. A Figura 4 ilustra os dois isômeros citados. Os isômeros variam de acordo com as posições das duplas ligações (HELLIER et al., 2013a).

Figura 4. Isômeros α-Farneseno (E,E) e β-Farneseno (E).



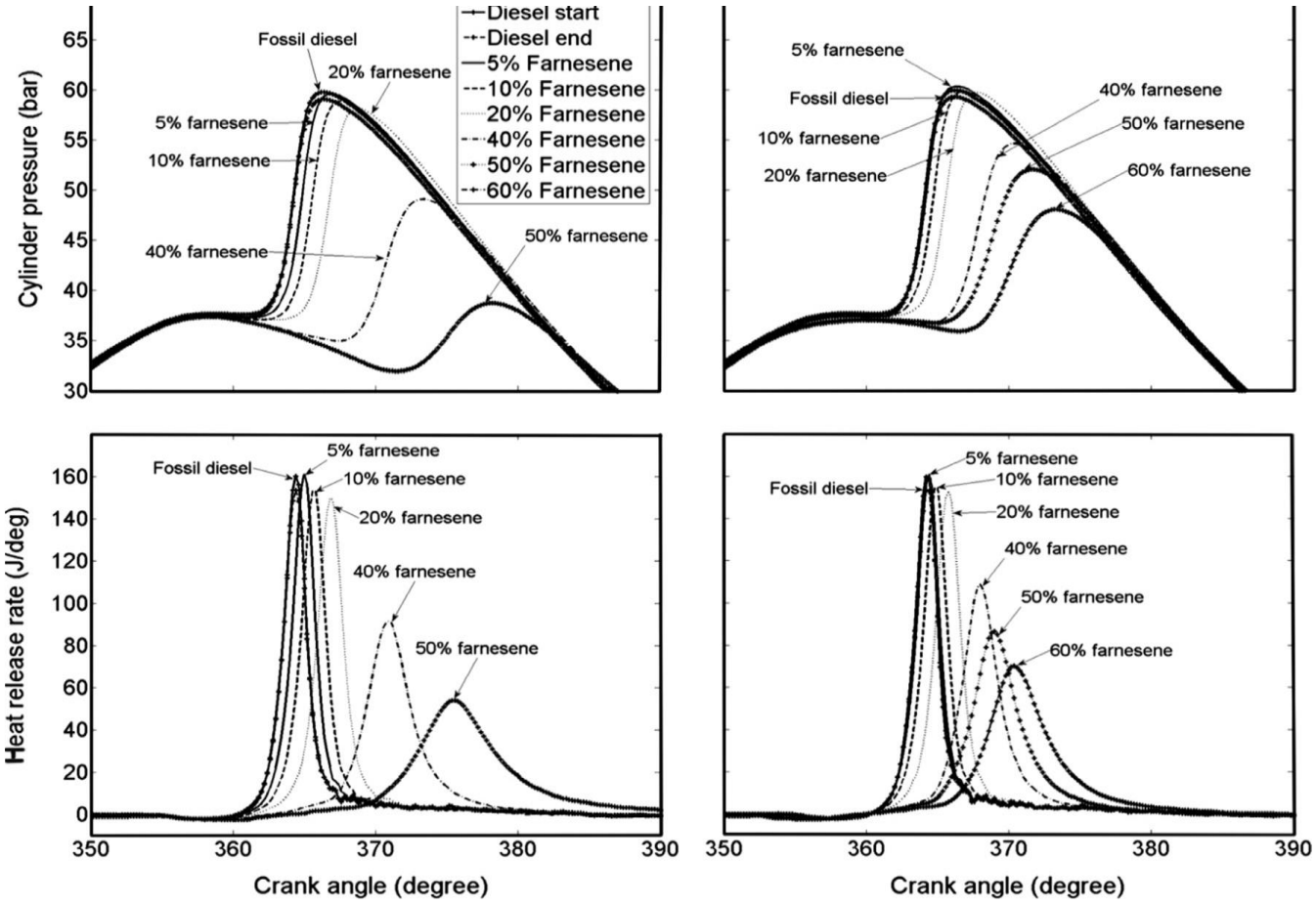
Fonte: Breitmaier (2006)

O β-Farneseno possui um par de duplas ligações em uma de suas pontas, o que facilita uma grande diversidade de modificações químicas. Este composto é produzido naturalmente por alguns insetos, também é encontrado em casca de maças (α-Farneseno) e como componente do óleo essencial de Camomila ("*Matricaria chamomilla*") (BENJAMIN et al., 2016).

Segundo Soto et al. (2019) a Amyris, utilizando o estado da arte no que diz respeito a bioengenharia e modificações genéticas, transformou a levedura produtora de etanol em uma levedura que converte açúcares em um hidrocarboneto, o farneseno. Este produto foi registrado como Biofene® pela Amyris e é produzido para ser utilizado como precursor para fármacos, cosméticos, polímeros e biocombustíveis como o "diesel da cana" (farnesano). O primeiro passo é utilizar a levedura *S. Cerevisae* geneticamente modificada para converter os açúcares presentes na planta (cana-de-açúcar) para obtenção do farneseno, o qual é hidrogenado por catálise química para se tornar farnesano (BUTCHER et al., 2018).

Estudos envolvendo a aplicação do farneseno como combustível são muito escassos, sendo que apenas um artigo reportando avaliação desta aplicação foi encontrado. Hellier et al. (2013b) realizaram testes com 12 diferentes tipos de terpenos como combustível puro para motores do ciclo Diesel, sendo todos eles potenciais produtos de fermentação de cianobactérias geneticamente modificadas. O farneseno foi um dos terpenos testados como combustível puro, sendo que sua combustão sob as condições impostas para o teste foi considerada a melhor, juntamente com a apresentada pelo geranial. Ainda de acordo com os mesmos autores, os testes destes dois compostos misturados ao diesel em um motor de ignição por compressão foram capazes de produzir combustão até 60% de concentração mássica de terpeno/diesel, quando o controle da injeção era baseado em manter a ignição constante no ponto morto superior. A exceção foi o farneseno, que sob o regime de funcionamento com tempo de injeção constante, entrou em combustão até a concentração de 50% no diesel de referência. A Figura 5 apresenta o comportamento da pressão no interior do cilindro obtida nos ensaios, dentre os resultados relatados pelos autores.

Figura 5. Pressão interna do cilindro e liberação aparente de calor das misturas diesel farneseno.



Fonte: (HELLIER et al., 2013b).

Observa-se que para composições contendo até 20% de farneseno, o impacto no atraso de ignição e na taxa de liberação de calor foi menos expressivo em relação ao apresentado a partir de 40%, quando a maior concentração de farneseno passou a prejudicar claramente a combustão. Nota-se também que a maior concentração para a qual a combustão ocorreu foi de 50% para o funcionamento com tempo de injeção constante e de 60% para o regime de ignição constante.

Brock et al. (2018) escreveram sobre o uso de terpenos como componentes para combustíveis como uma possibilidade interessante e promissora no campo da química verde/sustentável (*Green Chemistry*). Entretanto, em seu trabalho não foram reportados ensaios em motores de combustíveis contendo. Esses mesmos autores buscavam uma forma de viabilizar o uso do óleo de colza como

combustível, sem a utilização de nenhum aditivo que fosse prejudicial ao meio ambiente. Tanto o d-limoneno quanto o farneseno foram colocados como alternativas para tal, porém a alternativa escolhida submetida aos experimentos era composta por óleo de colza (61,7%), "2-Methylfuran" (28%) e éster metílico (biodiesel) de óleo de colza (10,3%).

As demais aplicações às quais o farneseno pode ser empregados são consideradas por Mohorčich (2019) como o principal fator que evitou a falência da empresa Amyris, uma vez que obter lucro através da produção de farnesano para ser utilizado como combustível ainda não é sustentável com a atual tecnologia. Esse fato decorre do seu elevado custo de produção com suas vendas afetadas pela variação do preço do barril de petróleo, o que o torna pouco competitivo no mercado de combustíveis.

Benjamin (2016) lista as principais aplicações do farneseno: óleos cosméticos, polímeros, lubrificantes, surfactantes e combustíveis. A intenção central de suas diversificadas aplicações é poder substituir derivados de petróleo em diversos produtos no Brasil e ao redor do mundo.

As moléculas do farneseno também podem ser consideradas, de acordo com McPhee (2013), como *chemical building blocks* (blocos de construção química), podendo ser utilizado para sintetizar moléculas mais complexas como o linalool que representa um intermediário importante em rotas de produção comercial de vitaminas E e K. O mesmo autor ainda afirma que os pesquisadores químicos da Amyris também têm estudado novas formas de utilizar o farneseno como unidade construtiva para desenvolver compostos para novas aplicações.

Uma das aplicações desenvolvidas é o uso do farneseno como matéria-prima para produção de lubrificantes, atuando como uma alternativa sustentável aos derivados de petróleo, que apresenta boa viabilidade econômica. Essa substituição traz ainda consigo uma grande vantagem atrelada ao rótulo sustentável que pode ser atribuído ao produto. Segundo Brown et al., (2017), essa substituição é uma alternativa viável graças ao fato de o farneseno ser uma olefina que pode ser

processada nos mesmos equipamentos que a indústria usa para os derivados de petróleo. Tais produtos derivados do farneseno receberam o rótulo ecológico de classificação de substâncias (do inglês *Ecolabel Lubricant Substance Classification List – LuSC*) sendo considerados 100% biodegradáveis e 100% atóxicos. De acordo com Benjamin et al., (2016), os produtos também receberam o rótulo ecológico da união europeia, o mais rigoroso sistema regulatório de lubrificantes industriais. São lubrificantes que apresentam desempenho equivalente aos que possuem como matéria-prima o petróleo, possuindo, entretanto, a vantagem de serem ecologicamente corretos.

A sintetização de polímeros de farneseno também é uma alternativa para gerar inter-polímeros e "polifarnesenos", utilizando, por exemplo, um monômero de vinil. Esta tecnologia permite diversos tipos de aplicação e gera produtos que são considerados ecologicamente corretos. Existem patentes descrevem detalhadamente processos e sínteses já desenvolvidos nesta área (MCPHEE, 2012; MCPHEE et al., 2013).

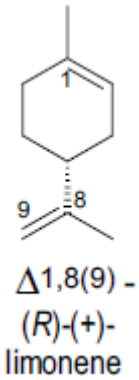
2.5.3 Terpenos: d-limoneno

Terpenos são uma classe de compostos naturais abundantemente encontrados em óleos essenciais de plantas, sendo assim chamados todos os compostos naturais resultantes da junção de subunidades de isopreno (BREITMAIER, 2006). Os óleos essenciais são óleos voláteis extraídos de vegetais e seus frutos apresentando aplicações diversas, principalmente nas indústrias farmacêuticas, cosmética e alimentícias (TRACY et al., 2009).

De acordo com Rahman et al. (2019) os óleos essenciais não foram completamente investigados como fontes renováveis para combustíveis, representando uma área importante de pesquisa e desenvolvimento a aplicação de terpenos como combustíveis ou como componentes para misturas/aditivos, o que tem se intensificado nas últimas décadas. Ainda segundo os autores, esses óleos apresentam característica de alta volatilidade e ocorrem naturalmente em diversas plantas, sendo responsáveis em muitos casos pelas fragrâncias que elas produzem.

O limoneno (4-isoprenil-1metil-ciclo-hexeno) é um monoterpeno monocíclico que é um dos mais abundantes na natureza, sendo componente majoritário em óleos das cascas de frutas cítricas, como laranja e limão (MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007). Esse composto é considerado um resíduo da citricultura, por ser agressivo ao meio ambiente devido a sua alta reatividade que pode causar contaminação em água (BROCK et al., 2018). Mattos (2006) observa que os terpenos estão entre os produtos mais abundantes do planeta, sendo os isômeros limoneno e pineno os mais frequentes. A Figura 6 ilustra a molécula de d-limoneno.

Figura 6. Representação do Limoneno



Fonte: Breitmaier (2006)

De acordo com Brock et al. (2018) e Mattos (2012), destinar subprodutos com alto potencial de toxicidade e que sejam subprodutos da produção do suco de laranja, por exemplo, é uma grande contribuição para o desenvolvimento sustentável. Para o presente trabalho o d-limoneno foi selecionado por possuir propriedades físicas e químicas que podem melhorar as características de misturas que contém biodiesel e farneseno, bem como por representar uma alternativa igualmente renovável.

Segundo Beller et al. (2015), apesar de os isoprenóides serem abundantes em diversas plantas, não seria economicamente viável utilizá-los como combustíveis ou “commodities” químicas, porque este passo necessitaria de uma produção em larga escala. Porém deve-se levar em consideração o fato de o estado de São Paulo ser uma das maiores referências em citricultura no mundo, sendo o maior produtor

do Brasil. Como o d-limoneno é um subproduto desta atividade agrícola, a oferta regional de d-limoneno é bastante elevada. Além disso, já são conhecidas outras formas de produção deste composto, como, por exemplo, através da bactéria E. Coli e de leveduras, que têm sido utilizadas como sintetizadoras deste composto.

Os monoterpenos myrceno e limoneno se mostraram bom aditivos a motores Diesel quando submetidos ao processo de hidrogenação (MEWALAL et al., 2017; TRACY et al., 2009). De acordo com Tracy et al. (2009), as insaturações presentes nos terpenos são muito reativas e poderiam causar problemas quando adicionadas diretamente ao diesel; desta forma, os autores utilizaram-se da hidrogenação para eliminá-las. Segundo os autores, tais aditivos continuariam sendo 100% renováveis por serem fabricados de tecido vegetal.

Um dos principais problemas dos combustíveis de motores de ignição por compressão é a solidificação das parafinas (cristalização), especialmente em regiões em que a temperatura é mais baixa (próxima de 0°C). Quando este efeito ocorre, conhecido como *fuel waxing*, pode ocasionar o entupimento do filtro de combustível e gerar diversos problemas no sistema de injeção. Uma das formas de contornar este problema é a utilização de aditivos para baixar a temperatura de cristalização. Benk e Coban (2020) estudaram a aplicação de óleos naturais com a finalidade de reduzir o problema relacionado à cristalização, e um dos compostos utilizados foi o d-limoneno. Ao aplicar os aditivos em concentração de 1/3 em massa, foi possível eliminar a cristalização até a temperatura de -35°C. Entretanto, neste estudo não foram estudados os efeitos da utilização dos aditivos no desempenho e funcionamento do motor.

O principal componente do óleo essencial de laranja é o d-limoneno, que representa 96,75% de sua composição. A aplicação deste óleo essencial como aditivo ou componente de misturas de combustível para motores do ciclo Diesel foi estudada por alguns pesquisadores, como Purushothaman (2009), Rahman (2019) e Reddy (2019). Seus resultados podem contribuir para compreensão do desempenho do d-limoneno no presente trabalho.

No trabalho de Purushothaman (2009), foram ensaiadas amostras de 100% óleo de laranja, misturas com diesel fóssil e óleo de laranja em concentração de 30% e uma adição de éter dietílico ao óleo de laranja. O óleo essencial utilizado neste trabalho, de acordo com o autor, possuía massa específica de 0,8169 kg/L, viscosidade de 3,52 cSt@40°C, ponto de fulgor 74°C e número de cetano igual a 47. Foi observado que a presença do óleo de laranja produziu um aumento no pico de taxa de liberação de calor. Além disso, foi verificada uma redução das emissões de monóxido de carbono (CO), de hidrocarbonetos não queimados (HC) e da opacidade da fumaça nos gases de escape. Entretanto, foi registrado um aumento na emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x). Em geral, os melhores resultados deste trabalho foram obtidos com a adição do éter dietílico através do duto de admissão, com o objetivo de melhorar e tornar mais rápido o início da combustão.

Rahman (2019) utilizou diversas misturas de óleos essenciais ao diesel fóssil, para estudar os efeitos de sua presença na mistura com relação às emissões do motor. Foram estudadas misturas em concentrações de 5% e 10% dos óleos essenciais de laranja, de "árvore do chá" e de eucalipto em relação ao diesel fóssil. O óleo de laranja utilizado foi descrito com massa específica de 0,849 kg/L, viscosidade de 0,89 cSt@40°C, e número de cetano de 19,5. Desta forma, a presença do óleo de laranja levou a uma redução no número de cetano das misturas utilizadas. Com a adição do óleo de laranja, foi observada uma redução da emissão de CO e na emissão de NO_x, e um aumento na emissão de material particulado.

De acordo com Reddy (2019), a busca por combustíveis alternativos para motores de ignição por compressão tem se direcionado para o uso de compostos obtidos através de biomassa, sendo o óleo de laranja um composto promissor. Em seu estudo, este autor utilizou misturas de 10%, 30% e 50% de óleo de laranja misturados ao diesel fóssil. O óleo essencial utilizado neste trabalho possuía massa específica de 0,8169 kg/L, viscosidade de 3,52 cSt@40°C, ponto de fulgor 74°C. Observou-se uma redução nas emissões de CO e de HC, que ocorreu de acordo com o aumento da concentração do óleo essencial. Foram observados níveis 30% menores de opacidade na mistura que continha 30% de óleo de laranja, porém aumento de mesma magnitude nas emissões de NO_X. O autor afirma que o melhor

desempenho foi da mistura com 30% de biocombustível, que pode ser uma alternativa viável para aplicação em substituição de parte do diesel fóssil utilizado.

Por fim, diante do cenário atual e do aumento da necessidade de encontrar formas de reduzir os impactos dos combustíveis fósseis através de sua substituição por combustíveis renováveis e provenientes de biomassa, o estudo da combustão e das emissões de biocombustíveis se torna relevante para o desenvolvimento destas novas tecnologias. Tendo em vista o que foi apresentado na revisão bibliográfica, o presente trabalho se propõe a investigar de forma experimental a utilização do farneseno e do d-limoneno em motores de ignição por compressão em duas frentes: estudando o processo de combustão através da variação da pressão na câmara de combustão, e avaliando as emissões de gases produzidas pela combustão.

3. Materiais e Métodos

Todos os procedimentos experimentais utilizados nessa investigação, que envolvem misturas de biocombustíveis e sua aplicação como combustível para motores de ignição por compressão, foram realizados no Laboratório de Motores e Biocombustíveis (LAMOBIO) da Faculdade de Engenharia de Bauru – UNESP. Neste laboratório estão instalados o grupo gerador estacionário do ciclo Diesel e os respectivos equipamentos utilizados para as medições elétricas e mecânicas, bem como os aparatos usados para o preparo das misturas de combustíveis testadas.

3.1 Caracterização do combustível: diesel, farneseno e d-limoneno

Diesel S-10 é o nome comercial do óleo diesel com baixo teor de enxofre comercializado no Brasil, que está submetido às diretrizes da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Todos as amostras elaboradas durante o projeto utilizaram a mesma amostra de Diesel S-10, adquirida de uma só vez, de forma a garantir que a especificação do combustível utilizado como base para a elaboração das amostras ensaiadas não tivesse diferenças entre si. É importante ressaltar que o despacho N° 621 de 6 de agosto de 2019 estabeleceu, a partir da Resolução CNPE n° 16 de 2018, que a partir de 01/09/2019 o percentual mínimo de biodiesel a ser acrescido ao diesel comercializado no território nacional deveria passar a 11%. Todas as misturas preparadas neste trabalho utilizaram como base o Diesel S-10 contendo 11% de biodiesel em sua composição. O biodiesel presente nas amostras ensaiadas foi adicionado de acordo com as especificações da ANP pela distribuidora de combustíveis. A tabela 1 apresenta as especificações de biodiesel exigidas pela ANP. Consideraram-se para o combustível base utilizado (Diesel S-10 B11) as propriedades especificadas na resolução ANP N° 45, de 25 de Agosto de 2014.

Tabela 1. Especificações ANP Biodiesel

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	LII
Massa específica a 20º C	kg/m³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	ºC	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1
Número Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	-9
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.	hora	12

Fonte: ANP (2014)

O farneseno utilizado na composição das misturas ensaiadas neste trabalho foi produzido em Brotas-SP na fábrica da DSM, e foi cedido pela empresa após autorização da Amyris, empresa que desenvolveu e que detém os direitos sobre o mesmo, comercialmente chamado de Biofene®. Suas especificações foram fornecidas pela Amyris e estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades do farneseno

Propriedades	Farneseno
Ponto de ebulição (°C)	250,0 - 260,0 (760 mmHg)
Ponto de fusão (°C)	-70
Massa específica relativa (água = 1)	0,83
Solubilidade em água (g/L @ 20° C)	0,001
Pressão de vapor	0,117 kPa @ 20° C
Limite de inflamabilidade inferior	0,5% (25°C@758 mmHg)
Limite de inflamabilidade superior	6,5% (25°C@758 mmHg)
Temperatura de autoignição (°C)	237
Viscosidade cinemática	2,52 cSt @ 20° C
Ponto de fulgor (°C)	116,0

Fonte: Amyris (2013).

O d-limoneno utilizado no trabalho faz parte do acervo de combustíveis do Laboratório de Motores e Biocombustíveis da FEB UNESP. Suas propriedades estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades do d-limoneno

Propriedades	d-limoneno
Ponto de ebulição (°C)	175,5 - 176,0
Ponto de fusão (°C)	-74,35 -96,9
Massa específica (g/cm3 a 20° C)	0,8411
Massa específica relativa (água = 1)	0,84
Solubilidade em água (mg/L @ 25° C)	13,8
Pressão de vapor	0,19 kPa @ 20° C
Massa específica relativa de vapor (ar = 1)	4,7a
Limite de inflamabilidade inferior	0,7%
Limite de inflamabilidade superior	6,1%
Temperatura de autoignição (°C)	237
Viscosidade cinemática	0,9~1,05 cSt @ 20° C
Ponto de fulgor (°C)	48 (recipiente fechado)

Fonte: Adaptado de Módolo et al. (2017).

3.2 Bancada de Testes

Os ensaios experimentais foram realizados em uma bancada de testes constituída por um grupo gerador monocilíndrico do ciclo Diesel a 4 tempos (GGD). Este GGD é acoplado à bancada dissipadora de energia que opera como carga do sistema. O GGD é da marca Branco, modelo BD 4000 CFE, equipado com sistema de partida manual e elétrica, arrefecidos a ar, injeção direta e 7,0 cv (5,12 kW) de potência nominal. O

deslocamento volumétrico do motor (cilindrada) é de 0,296 L, sendo o pistão de 72 mm de diâmetro, o virabrequim de 62 mm de curso e o comprimento da biela igual a 102 mm (medido desde o centro do pino do pistão até o centro do colo do virabrequim). O motor possui a instrumentação necessária para aquisição dos dados para análise da pressão no interior da câmara de combustão, temperatura de funcionamento, emissões e consumo específico de combustível.

O gerador acoplado ao motor é do tipo monofásico, possui tensão de saída 127/220V, frequência de 60 Hz, potência máxima de 3300 W (3,3 kVA) e potência nominal de 3000 W e (3,0 kVA). O conjunto possui rotação nominal de 3600 rpm, a qual é mantida para todo regime de carga aplicado ao gerador. O nível de ruído apresentado pelo conjunto é igual a 77 dB a 7 m de distância. A Figura 7 representa o gerador utilizado e a tabela 4 apresenta as especificações do motor.

Figura 7. Gerador monocilíndrico do ciclo diesel, Branco BD 4000 CFE.



Fonte: (Branco, 2020)

Tabela 4. Especificações Técnicas do Gerador

Propriedades	Especificação
Modelo	BD - 7.0
Eixo	Horizontal
Combustível	Diesel
Potência Máxima	7.0 cv a 3600 rpm
Potência Contínua	6.0 cv a 3600 rpm
Código Comercial (Partida Elétrica)	90311801
Diâmetro x Curso	78 mm x 62 mm
Cilindrada (cm^3)	296
Taxa de compressão	20:1
Torque Máximo	1.50 kgfm a 2000 rpm
Sistema de Lubrificação	Bomba Óleo
Peso (kg)	33/38
Sistema de alimentação	Injeção
Ângulo de Injeção	$21° \pm 1°$ apms
Folga da Válvula de Admissão	0,15 mm
Folga da Válvula de Escape	0,15 mm
Tipo de Óleo para o motor	SAE 15W40
Capacidade de Óleo do Cárter (L)	1,10
Capacidade do Tanque de Combustível	3,5
Consumo (L/h)	1,4 a 1500 W

Fonte: Branco (2010)

Para permitir que sejam simuladas condições reais de funcionamento e carga no motor, é utilizada a bancada resistiva do laboratório. Ela é constituída por 10 lâmpadas de halogênio de 500 W cada uma, alojadas em holofotes apropriados, ligadas em paralelo. A bancada tem capacidade de dissipar uma potência nominal de até 5 kW, sendo que cada uma das lâmpadas pode ser acionada de forma independente. Os holofotes foram fixados em uma placa de madeira presa a uma estrutura metálica tubular soldada projetada sob medida, com rodízios para facilitar seu transporte. A Figura 8 mostra a Bancada resistiva descrita.

Figura 8. Bancada resistiva.



Fonte: Autor.

3.3 Instrumentação da Bancada

3.3.1 Instrumentação de Pressão

A aquisição dos dados de pressão na câmara de combustão é realizada através do transdutor de pressão piezoelétrico da marca AVL, modelo GH14DK, que coleta medidas dinâmicas entre 0 e 300 bar, com sensibilidade de 19 pC/bar, para temperaturas de operação superiores a 400° C, instalado internamente no cabeçote do motor. Este foi conectado ao "*AVL Indicating Data Acquisition*", modelo FlexIFEM Indi 601, o qual constitui um dispositivo completo para aquisição de dados e amplificação de sinais.

O motor está equipado com uma roda fônica do tipo 60-2 (GM 94.700.203) e com um sensor indutivo (MTE-THOMSON 7033) instalado a 1 mm da mesma. Desta maneira, é captada a rotação do motor bem como a localização do PMS (ponto morto superior) de rotação completa dele, enviando os dados ao "*AVL Indicating Data Acquisition*". Essa operação é realizada através do "*AVL Pulse conditioner Box 389*", um dispositivo que converte o sinal analógico fornecido pelo sensor indutivo da roda fônica em sinais digitais para a interação com o "*software*". A capacidade de localizar o PMS é essencial para que o "*software*" realize a medição dos dados de pressão, especialmente para permitir a análise das curvas de pressão, calor liberado e atraso de ignição. Mais detalhes sobre a

montagem da bancada do LAMOBIO podem ser encontrados no Relatório Científico Final do projeto 2014/12107-7, submetido à FAPESP.

3.3.2 Instrumentação para Gases de exaustão

A análise dos gases de exaustão é realizada através dos dados fornecidos pelo analisador de gases TM 131, da marca Tecnomotor. A coleta da amostra dos gases de escape é realizada através de uma válvula na derivação instalada no coletor de escape do motor. Os gases passam por uma sequência de 5 filtros (procedimento recomendado pelo fabricante) utilizados para reter o material particulado a fim de evitar danos ao analisador. A Figura 9 apresenta o analisador de gases e o dispositivo de coleta de gases para o analisador. As medições realizadas com este equipamento são de NO_x, CO, CO_2, O_2 e HC (Hidrocarbonetos não queimados). É importante ressaltar que foi realizado o envio do equipamento para o fabricante, no final do ano de 2019, para realização de manutenção e calibração com certificação do INMETRO. Os documentos referentes ao que foi realizado e ao certificado obtido estão presentes no anexo 1. A tabela 5 apresenta as especificações do analisador de gases, TM131, bem como a exatidão e resolução apresentadas pelo fabricante.

Tabela 5. Especificações Analisador de gases TM131

Gás	Faixa de Medição		Exatidão	Resolução
	Mínima	Máxima		
HC	0 0	20.000 ppm vol 40.000 ppm vol	4 ppm vol HC	1 ppm vol
CO	0	10% vol	0,02% vol CO	0,01% vol
CO_2	0	20% vol	0,3% vol CO_2	0,1% vol
O_2	0	25% vol	0,1% vol O_2	0,01% vol
No_x	0	5.000 ppm vol	25 ppm vol ou 0,4% vol 8% vol	1ppm vol

Fonte: Tecnomotor (2011)

Figura 9. Analisador de gases Tecnomotor TM 131 e derivação do coletor de escape.



Fonte: Tecnomotor (2020); Autor.

A medição da opacidade da fumaça contida nos gases de escape emitidos pelo motor é realizada pelo opacímetro modelo TM 133, do fabricante Tecnomotor. Este equipamento capta um fluxo parcial do gás de escape através de uma sonda inserida no final da tubulação do escapamento do motor e realiza a análise através da absorção da luz, em uma câmara de medição. O opacímetro, apresentado na Figura 10, é operado através do "*software*" IGOR, fornecido pela fabricante Tecnomotor. O equipamento foi programado para realizar aquisição e leitura contínua dos gases de escape, uma vez que o motor funciona em rotação constante (motor estacionário).

Figura 10. Opacímetro Tecnomotor, modelo TM 133.



Fonte: Tecnomotor (2020)

3.3.3 Consumo de Combustível

Devido à dificuldade de se manter uma constância de temperatura no interior do laboratório e no combustível ensaiado, optou-se por controlar a vazão pelo método mássico. Para obter a vazão mássica de combustível consumido pelo motor, é utilizada uma balança digital de bancada da marca DIGI-TRON de resolução igual a 0,001 kg (1g) e com capacidade para 10 kg. Um frasco Mariotte é utilizado para ser abastecido com o combustível a ser ensaiado, sendo posicionado na bandeja de aço inoxidável da balança, e o combustível é levado até o motor através de um duto instalado na saída deste. A balança está conectada a um computador, e os dados medidos são gravados em uma tabela (com uma taxa de 7,5 Hz) com as respectivas data e hora da realização do ensaio. Assim, foi possível registrar o consumo mássico de cada ensaio, ao realizar aquisições de períodos de 2 minutos. Após encontrar o consumo mássico (kg/h), bastou utilizar o dado de potência, aferida em cada ensaio através das medições realizadas, para encontrar o consumo específico do motor ao longo do ensaio de cada amostra.

3.3.4 Temperatura

Um termopar do tipo K (Cromel/Alumel) instalado no início do duto de exaustão bem próximo à válvula de escape, realiza a medição da temperatura dos gases gerados pelo motor, sendo os valores observados e registrados através de um multímetro digital automotivo da marca Instrutherm, modelo MDA 232 com resolução de 1° C. A Figura 11 mostra o local da instalação.

Figura 11. Termopar do tipo K instalado no duto de escape do motor.

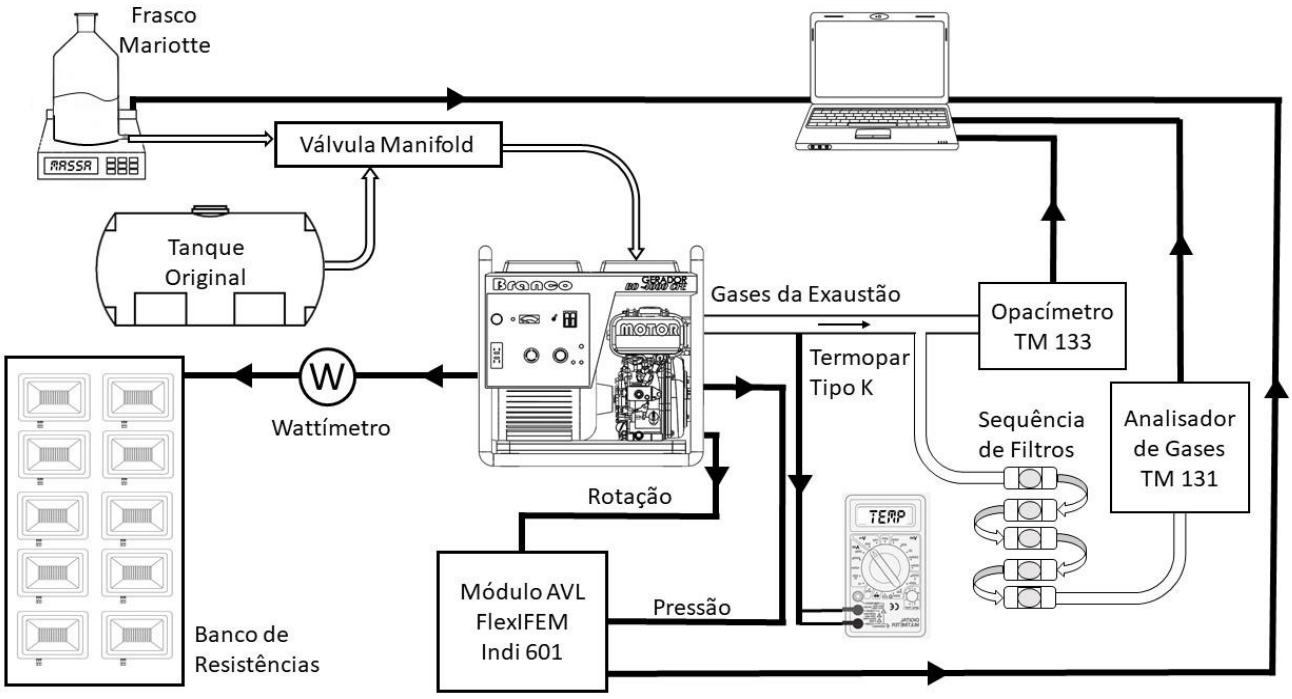


Fonte: Autor.

3.3.5 Bancada do Lamobio

A Figura 12 apresenta um diagrama que mostra toda a montagem dos equipamentos descritos nos subitens da seção 3.3.

Figura 12. Bancada de Ensaios Lamobio.



Fonte: Autor.

3.4 Os ensaios

As quantidades de farneseno e d-limoneno utilizadas no estudo foram selecionadas com base nos resultados dos estudos apresentados por Hellier et al. (2013) e Módolo (2017). Foram estabelecidas para o farneseno as concentrações de 5, 10 e 15% em volume, sendo cada uma destas aditivada utilizando d-limoneno a 10, 15 e 20%, em volume. Foram realizados ensaios com Diesel S-10 puro, como referência para as avaliações, bem como misturas de farneseno sem a presença de d-limoneno. A Tabela 6 apresenta detalhadamente as composições das amostras preparadas para cada litro de amostra para o ensaio.

Na última coluna da tabela 6 está apresentada denominação que será utilizada na sequência do trabalho para referência às misturas elaboradas. Para facilitar e simplificar

a nomenclatura, optou-se por chamar o combustível base utilizado de S-10, sendo importante ressaltar a presença de 11% de biodiesel no mesmo.

Tabela 6. Composição das Misturas de Combustíveis

Diesel S-10		Biocombustível (Farneseno)		Aditivo (d-limoneno)		Ref.
(%)	Massa (kg)	(%)	Massa (kg)	(%)	Massa (kg)	
100	-	-	-	-	-	S-10
95	0,8313	5	0,04150	0	0,0000	F5
85	0,7438			10	0,0841	F5L10
80	0,7000			15	0,1262	F5L15
75	0,6563			20	0,1682	F5L20
90	0,7875	10	0,08300	0	0,0000	F10
80	0,7000			10	0,0841	F10L10
75	0,6563			15	0,1262	F10L15
70	0,6125			20	0,1682	F10L20
85	0,7438	15	0,12450	0	0,0000	F15
75	0,6563			10	0,0841	F15L10
70	0,6125			15	0,1262	F15L15
65	0,5688			20	0,1682	F15L20
Total	10,5		1,2035		1,262	

Fonte: autor.

As misturas de combustíveis ensaiados foram elaboradas na sala de preparação de combustíveis do Laboratório de Motores e Biocombustíveis. Utilizou-se 3 amostras de combustível como base para todas as misturas: Diesel S-10 (com 11% de biodiesel), farneseno e d-limoneno, as quais se encontravam acondicionadas separadamente em recipientes próprios para essa finalidade. As misturas foram preparadas de acordo com as proporções apresentadas na Tabela 6, utilizando vidrarias apropriadas e balança de precisão. Após a realização da mistura, a amostra de combustível era acondicionada em um frasco adequado e etiquetado para identificação de cada mistura.

Preparadas as misturas, era realizado o acondicionamento da amostra a ser ensaiada no frasco Mariotte, o qual era posicionado na balança para medição do consumo mássico durante o ensaio. Após a partida do motor, o procedimento era de esperar que a temperatura medida se estabilizasse, para então submeter o conjunto à potência do ensaio através da bancada resistiva, ligando o número de lâmpadas correspondente ao necessário

para cada potência. Então, aguardava-se novamente que o conjunto atingisse o regime permanente, e então as medições eram iniciadas.

A aquisição dos dados ocorria de forma simultânea, sendo colocada a sonda do opacímetro na saída do escapamento, e aberta a válvula que direcionava a amostra dos gases de escape para o analisador de gases, permitindo o início do registro dos dados de emissões através dos "*softwares*" de cada equipamento. Os dados eram acondicionados em tabelas, separadamente. Ao mesmo tempo, através do computador, era ligada a aquisição dos dados do AVL IndiCon e da balança, sendo também neste momento registrados os valores de potência e corrente elétrica aferidos na saída do grupo gerador.

É importante salientar que as medições realizadas pelo sensor de pressão consistiram em uma média, que foi aferida conforme programado no "*software*" AVL IndiCon, baseada em 200 ciclos consecutivos do motor durante o ensaio. Foram realizadas 5 aferições através do "software" Softgas do analisador de gases em cada ensaio. As medições do opacímetro consistiram em 2 ciclos no "software" IGOR, que realiza 10 medições em cada ciclo.

Ao fim do ensaio de cada amostra, os dutos de combustíveis eram drenados, e o frasco Mariotte passava por um processo de lavagem e secagem, antes do próximo ensaio.

4. Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios definitivos realizados com as amostras preparadas especificamente para este trabalho. A organização dos dados obtidos foi realizada da seguinte maneira: primeiramente são apresentados os resultados provenientes do sensor de pressão na câmara, em seguida os consumos mássicos de combustível aferidos, os resultados obtidos através do analisador de gases e por fim, as opacidades aferidas.

Ressalta-se que o preparo das amostras contendo diesel S-10 (já adquirido com 11% de biodiesel), farneseno e d-limoneno, nas concentrações apresentadas na seção 3.4, foi concluído com sucesso, obtendo misturas homogêneas e monofásicas, sem nenhuma característica inesperada e sem nenhum tipo de formação de depósito nem de corpo de fundo.

Entretanto, é importante salientar que durante o ensaio da amostra contendo 10% de farneseno e 15% de d-limoneno (F10L15), o motor começou a apresentar funcionamento irregular, com nível de vibração maior do que o normal e maior dificuldade durante o procedimento de partida do motor. Constatou-se que o funcionamento voltava ao normal utilizando os combustíveis anteriores, de forma que foi tomada a decisão de interromper o ensaio sem utilizar a potência de 2500W, de forma a preservar os equipamentos. Também se optou pela não realização dos ensaios utilizando as misturas com concentrações superiores de d-limoneno adicionadas ao farneseno 10%, bem como os ensaios com as amostras com 15% de farneseno com presença do d-limoneno.

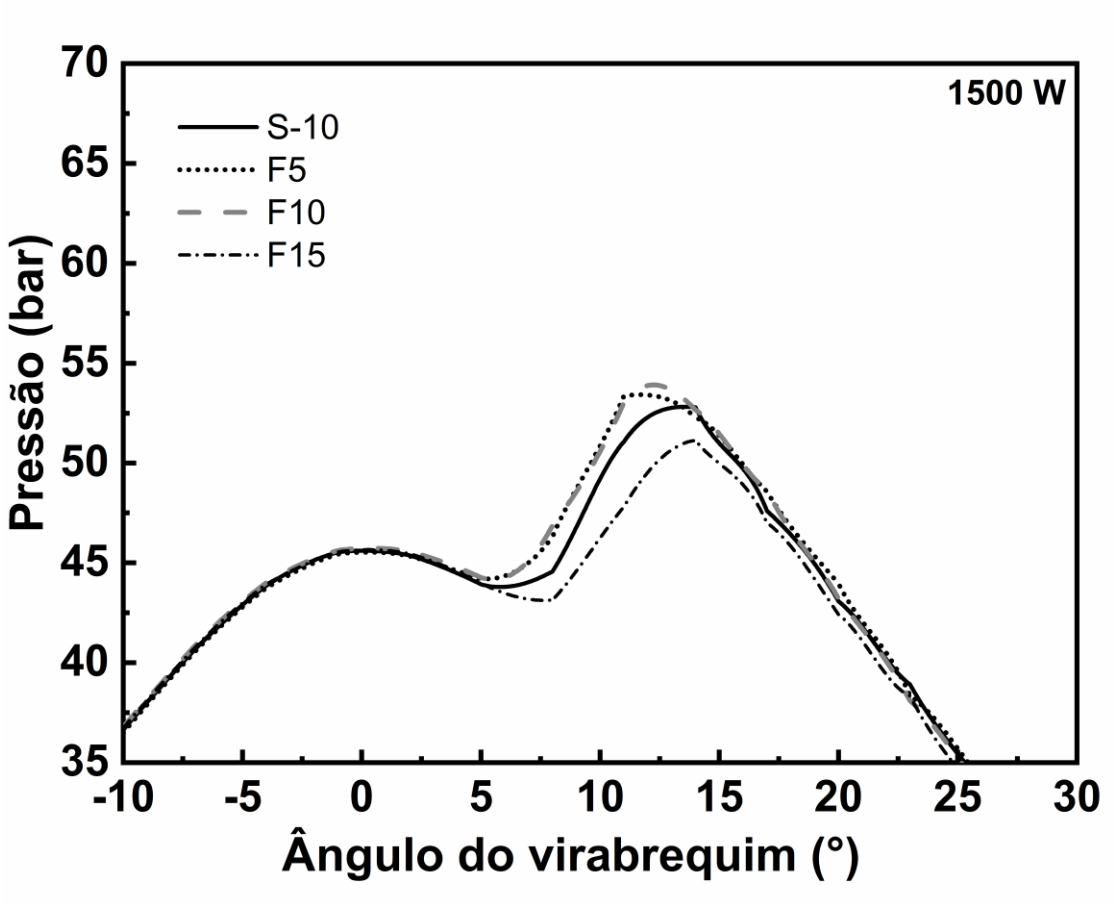
4.1 Pressão na câmara em função do ângulo do Virabrequim

A aquisição do sinal de pressão interna na câmara de combustão durante o funcionamento do motor permite a obtenção da curva de pressão em função do ângulo do virabrequim. Esta seção apresenta as curvas de pressão obtidas para cada combustível ensaiado. Os resultados são apresentados de acordo com a carga aplicada.

As Figuras de 13 a 21 apresentam a curva de pressão em função do ângulo do virabrequim para as cargas nominais de 1500, 2000 e 2500 W, respectivamente, mostrando os resultados das misturas de combustíveis estudadas. Os dados utilizados para elaboração dos diagramas são fornecidos diretamente pelo "*software*" AVL IndiCon, permitindo avaliação geral do comportamento da pressão ao longo do ciclo. Para dar ênfase à avaliação do comportamento da pressão durante o processo de combustão, foram plotados diagramas da pressão entre os ângulos de 10° antes do ponto morto superior (apms) e 25° depois do ponto morto superior (dpms).

4.1.1 Potência Nominal 1500 W

Figura 13. Efeito do farneseno na pressão interna da câmara a 1500 W.

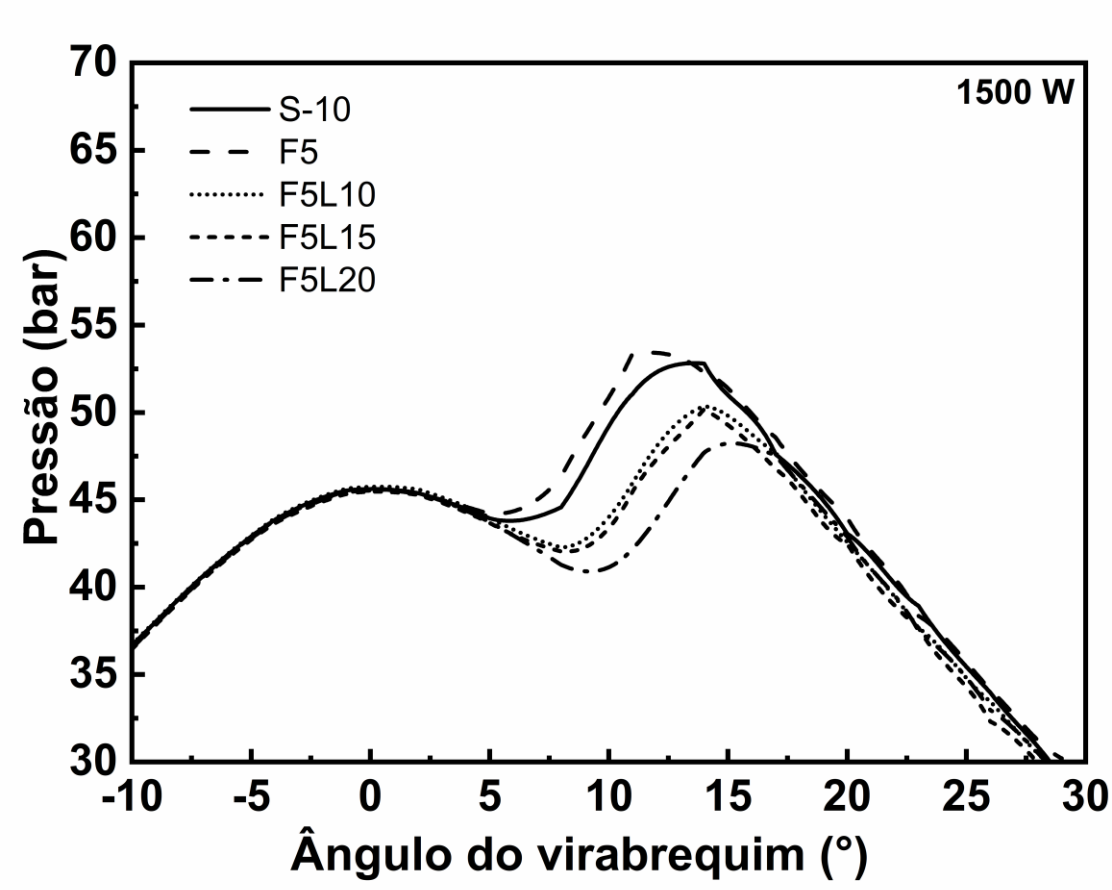


Fonte: Autor.

A Figura 13 apresenta as curvas de pressão na câmara de combustão obtidas nos ensaios de potência nominal de 1500W para as misturas de diesel S-10 e farneseno. Nota-se que a adição do farneseno à mistura diesel S-10 comercial com as menores concentrações (F5 e F10) gerou um aumento no pico da pressão na câmara de combustão. O comportamento da pressão indica que nos ensaios destas amostras o potencial de obtenção de potência mostrou-se maior em relação ao combustível base. O aumento da pressão interna do cilindro se inicia mais cedo durante o giro do virabrequim, o que pode indicar uma redução do atraso de ignição. O tópico 5.6 deste trabalho discute a questão do atraso de ignição, que foi investigado com mais detalhes e dados além da pressão interna. A mistura com F15 apresentou um comportamento ligeiramente pior do que o

diesel S-10, com menor pico de pressão e maior demora no aumento da pressão na câmara.

Figura 14. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na pressão interna da câmara a 1500 W.

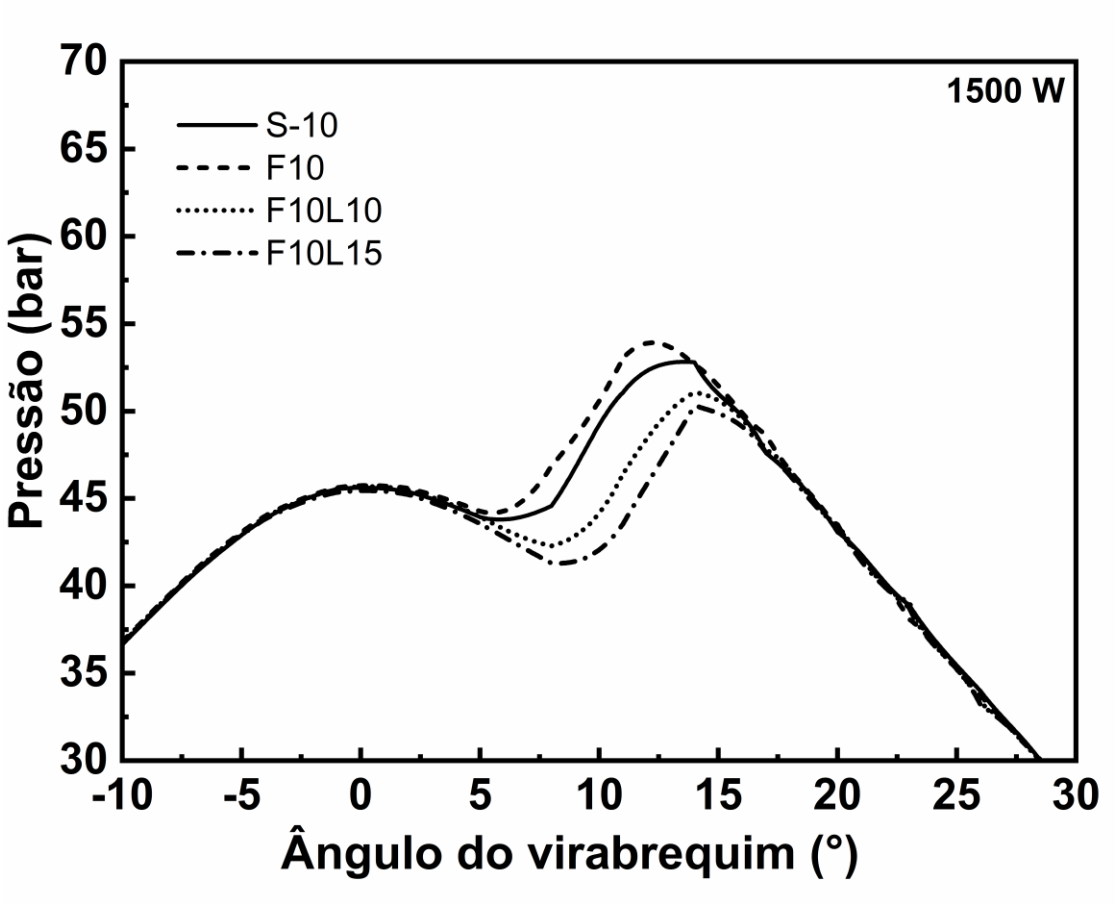


Fonte: Autor.

A Figura 14 contém as curvas de pressão obtidas nos ensaios realizados na potência nominal de 1500 W do diesel S-10 e de todas as amostras que continham 5% de farneseno. Ao adicionar d-limoneno em diferentes concentrações à mistura de 5% de farneseno, foi possível observar os efeitos de sua presença na mistura. Foi verificada a queda no pico da curva de pressão, de acordo com o aumento da quantidade de d-limoneno presente na mistura, assim como demora cada vez maior no aumento da pressão na câmara durante a combustão. O comportamento da pressão indica que o potencial de obtenção de potência foi menor com o aumento da quantidade de d-limoneno utilizada. As misturas F5L10 e F5L15 obtiveram um resultado muito semelhante entre si com leve vantagem para a

menor concentração de d-limoneno. Com a presença de 20% de d-limoneno na mistura, o pico da curva de pressão apresentou redução mais significativa, e maior demora, em graus do virabrequim, para o aumento da pressão. É importante ressaltar que o motor utilizado não possui controle para programação dos tempos de injeção, nem possibilidade de alteração no ponto de injeção, de forma que todos os ensaios utilizaram o momento de início da injeção original do motor.

Figura 15. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% de farneseno na pressão interna da câmara a 1500 W.



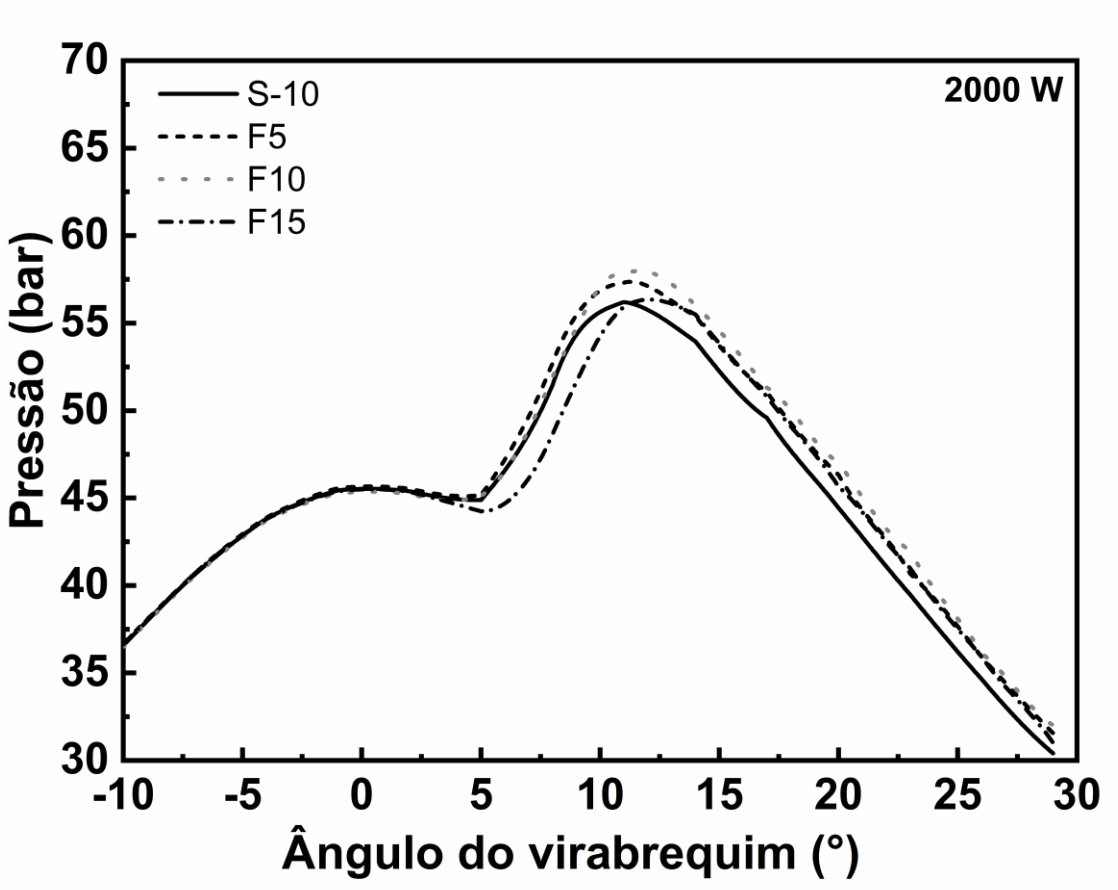
Fonte: Autor.

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos para a pressão na câmara de combustão nos ensaios a 1500 W para misturas do tipo F10 com adição de d-limoneno. Observou-se que a aplicação do d-limoneno à misturas contendo 10% de farneseno apresentou resultados semelhantes aos observados para a concentração de 5%. Nota-se que houve diminuição no pico da curva de pressão e maior demora para o início do aumento da pressão na câmara durante a combustão. Este comportamento se acentuou de acordo com

o aumento da concentração de d-limoneno. O desempenho da combustão novamente declina com o aumento da concentração de d-limoneno na mistura. O desempenho das misturas aditivadas com 10% e 15% d-limoneno teve um comportamento muito semelhante. Conforme dito no início da presente seção, nos ensaios da amostra F10L15 de d-limoneno, o motor passou a apresentar funcionamento mais irregular, com maior vibração e maior dificuldade na partida. A amostra F10L20 não foi ensaiada, conforme exposto na seção 4.

4.1.2 Potência Nominal 2000 W

Figura 16. Efeito do farneseno na pressão interna da câmara a 2000 W.

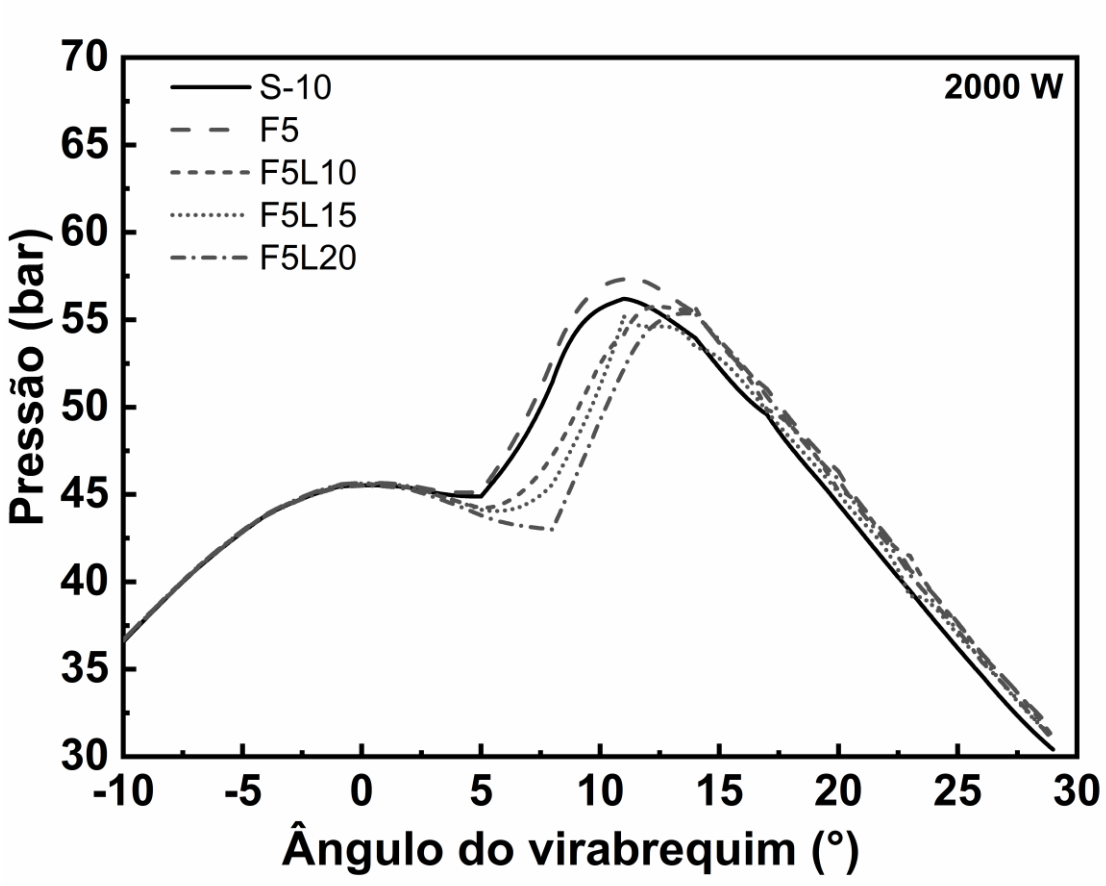


Fonte: Autor.

Na Figura 16 estão apresentadas as curvas de pressão na câmara de combustão dos ensaios a 2000 W das amostras compostas apenas de diesel S-10 e farneseno. De forma semelhante à observada na condição de carga de 1500 W, a aplicação de farneseno ao

diesel comercial nas misturas F5 e F10 levou a um aumento no pico da curva de pressão. Ainda que de forma bem menos significativa para essa carga, observou-se novamente que a pressão da câmara foi mais alta desde o início da subida, tanto a F5 quanto a F10. A mistura F15 obteve um desempenho pior em relação às misturas com menos farneseno, sendo que foi observada uma maior demora para o início da subida da pressão durante a combustão. Entretanto, nota-se que o pico da curva de pressão nesta potência foi praticamente o mesmo obtido pelo diesel S-10, porém ainda inferior às misturas F5 e F10.

Figura 17. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na pressão interna da câmara a 2000 W.

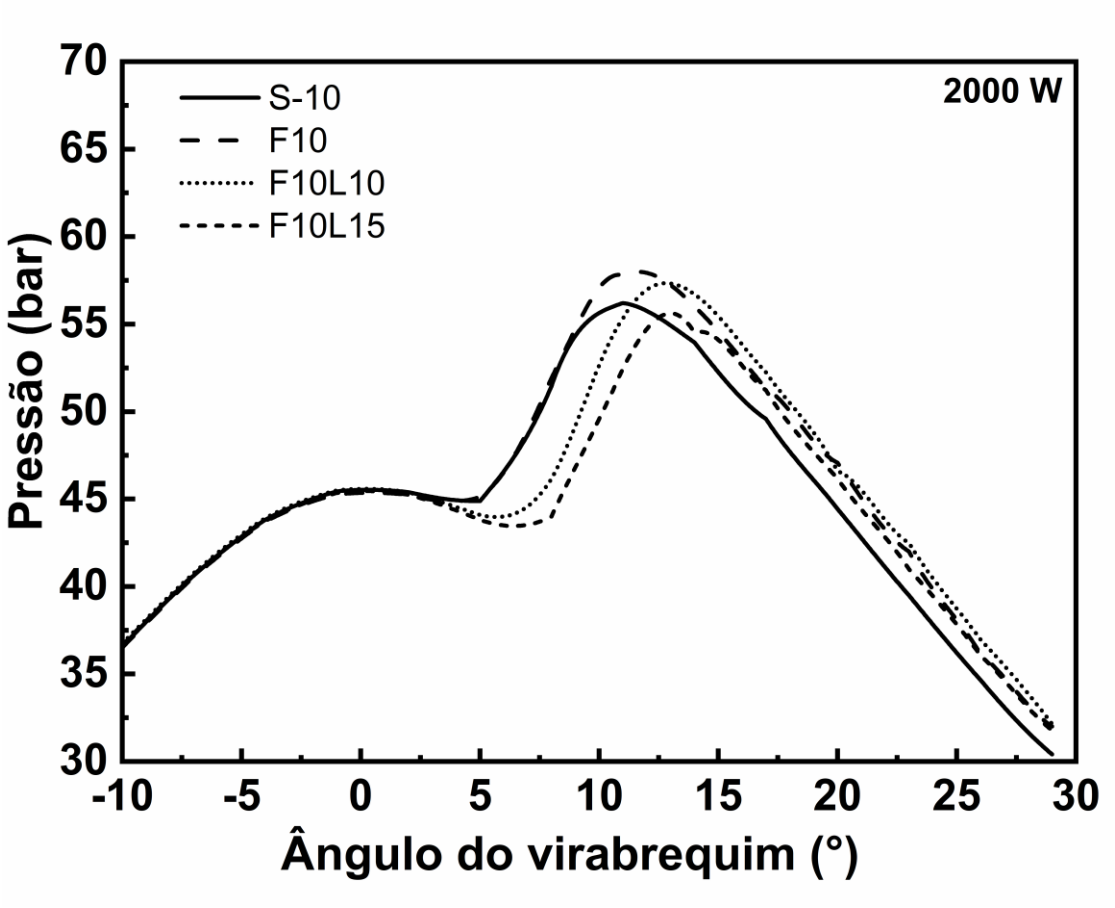


Fonte: Autor.

A Figura 17 contém as curvas de pressão obtidas nos ensaios realizados na potência nominal de 2000 W do diesel S-10 e de todas as amostras que continham 5% de farneseno. Nesta segunda condição de carga utilizada, observa-se tendência semelhante à do ensaio de 1500 W, uma vez que a adição do d-limoneno gerou diminuição no pico da curva de

pressão e aumento no tempo para o início da elevação de pressão causada pela queima do combustível. Entretanto, é notável que o aumento da carga aplicada ao motor tornou os picos da curva de pressão mais próximos entre si. A maior concentração de d-limoneno condiz com maior tempo decorrido para início do aumento da pressão interna devido à combustão.

Figura 18. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% de farneseno na pressão interna da câmara a 2000 W.



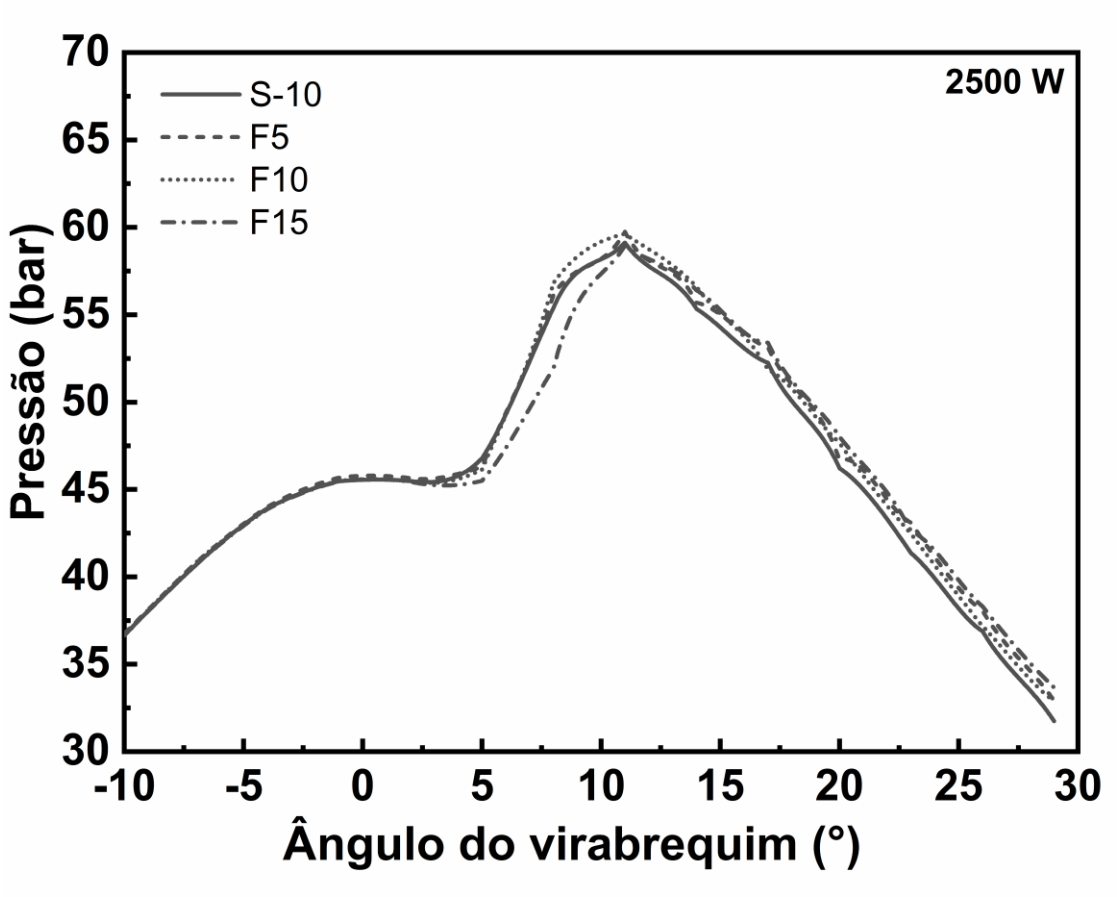
Fonte: Autor.

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos para a pressão na câmara de combustão nos ensaios a 2000 W para misturas do tipo F10 com adição de d-limoneno. As curvas de pressão obtidas apontam que ao adicionar d-limoneno a misturas com 10% de farneseno, houve queda no pico da curva de pressão e aumento no tempo para elevação da pressão devido à combustão. Observa-se que o pico da curva fica progressivamente mais baixo com a concentração de d-limoneno na mistura. Nota-se que os picos de pressão verificados as amostras F10 e F10L10 foram mais elevados do que o do diesel S-10, sendo

que a amostra F10L15 obteve pico próximo à curva do combustível de referência. A amostra F10L20 não foi ensaiada, conforme exposto na seção 4.

4.1.3 Potência Nominal 2500 W

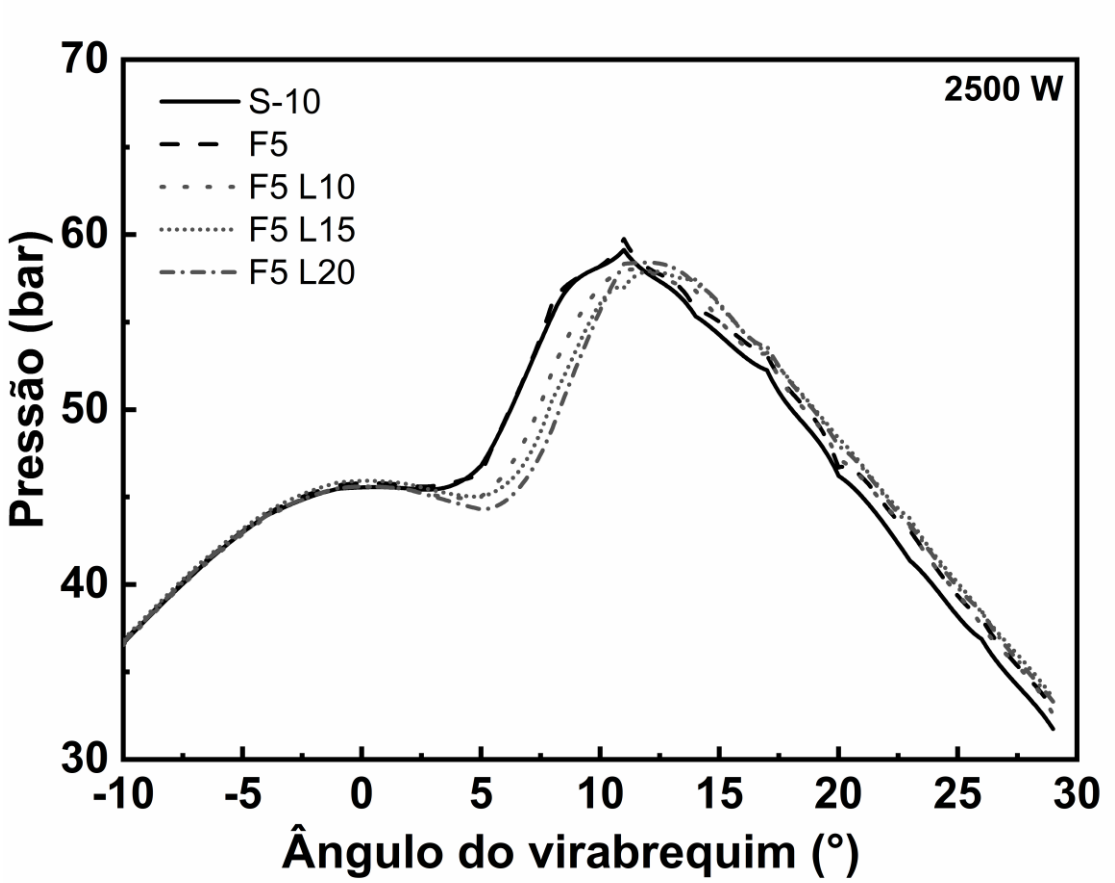
Figura 19. Efeito do farneseno na pressão interna da câmara de combustão a 2500 W.



Fonte: Autor.

Na Figura 19 estão apresentadas as curvas de pressão na câmara de combustão dos ensaios a 2500 W das amostras compostas apenas de diesel S-10 e farneseno. Observa-se que o com aumento da carga aplicada ao motor, junto aos maiores níveis de pressão e temperatura na câmara de combustão desta condição, verificou-se menor diferença entre as curvas de pressão de cada mistura de combustível. É possível observar pelo gráfico que a diferença entre os tempos para elevação da pressão ficou muito menor, sendo praticamente igual para as amostras S-10, F5 e F10. Há uma leve desvantagem para a mistura F15. O pico da curva de pressão ficou praticamente igual, com uma pequena vantagem para as misturas de F5 e F10.

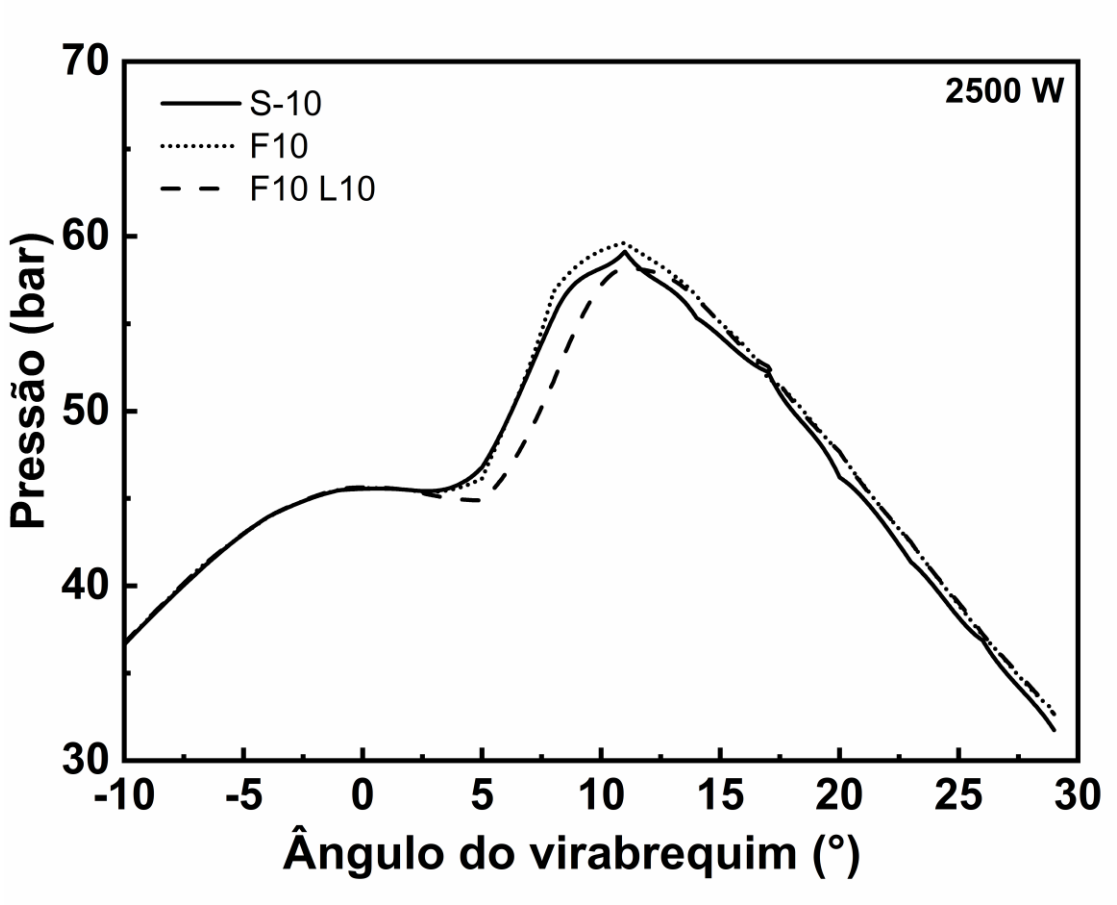
Figura 20. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de Farneseno na pressão interna da câmara a 2500 W.



Fonte: Autor.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos para a pressão na câmara de combustão nos ensaios a 2500 W para misturas do tipo F5 com adição de d-limoneno. É possível observar novamente uma maior proximidade nas curvas de pressão obtidas para as diferentes misturas. Entretanto, o efeito da aditivação das misturas de 5% de farneseno com d-limoneno segue o mesmo padrão apresentado nas condições de carga anteriores. Nota-se a diminuição no pico da curva de pressão com a adição de d-limoneno, entretanto, a mistura F5L20 apresentou um pico ligeiramente maior do que as concentrações de F5L10 e F5L15. Ainda assim nota-se que o aumento gradativo da concentração de d-limoneno na mistura coincide novamente com a maior tempo de elevação da pressão no início da combustão.

Figura 21. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% de farneseno na pressão interna da câmara a 2500 W.



Fonte: Autor.

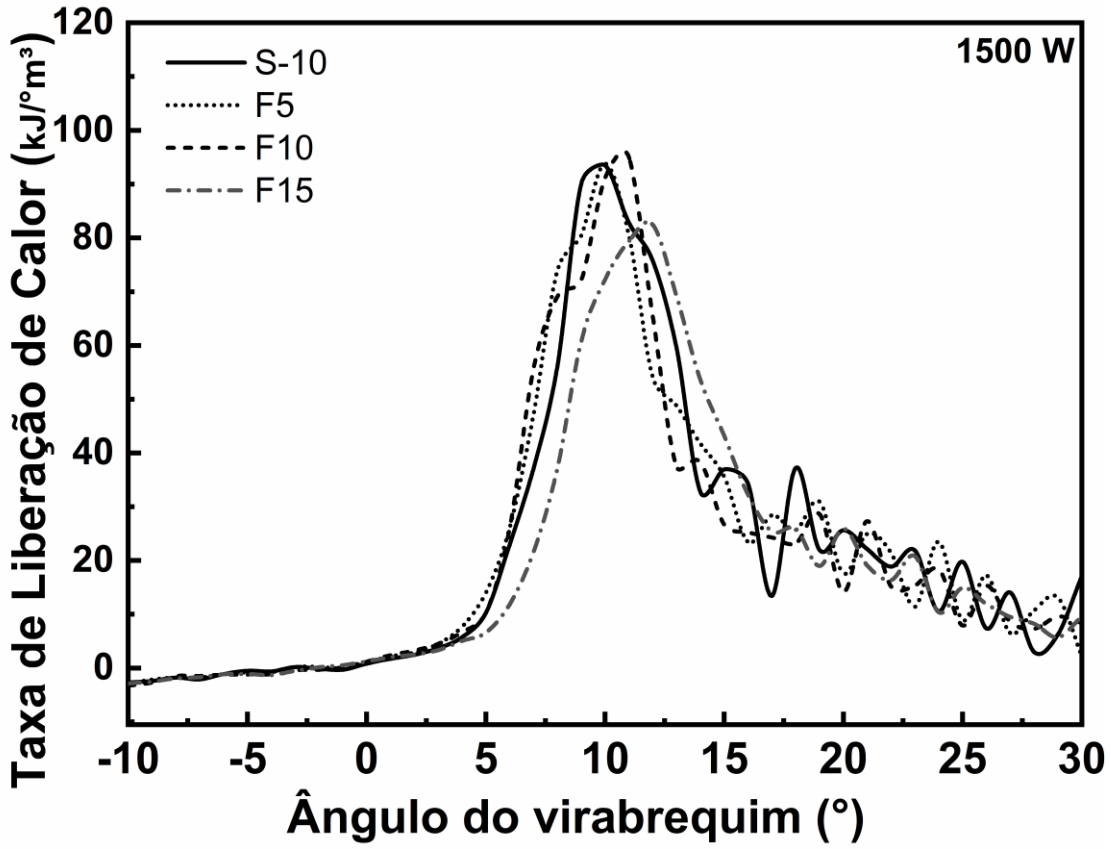
A Figura 21 contém as curvas de pressão obtidas nos ensaios realizados na potência nominal de 2500 W do diesel S-10 e de todas as amostras que continham 10% de farneseno. É possível observar que o comportamento do desempenho foi mais uma vez semelhante ao observado para as potências menores. Ao adicionar d-limoneno à mistura de 10% de farneseno, houve queda no pico da curva de pressão e elevação mais tardia na pressão interna devido à combustão. Durante o ensaio com a amostra F10L15, o motor passou a apresentar funcionamento irregular, com dificuldade no processo de partida e com vibração excessiva, de forma que o ensaio desta amostra com carga nominal de 2500 W não foi realizado.

4.2 Taxa de Liberação de Calor

As Figuras de 22 a 30 apresentam os diagramas de taxa de liberação de calor fornecidos pelo software AVL IndiCon para cada um dos ensaios realizados. A curva de taxa de liberação de calor permite uma observação mais detalhada do processo de combustão, sob a ótica da energia liberada durante a queima do combustível. É possível utilizá-la para verificar o momento do início da combustão, analisar a velocidade de queima e detectar a máxima taxa de calor liberada por cada mistura durante o ciclo do motor. Os dados apresentados seguem a mesma organização apresentada na seção 4.1, de acordo com a potência aplicada e a composição da amostra.

4.2.1 Potência Nominal 1500 W

Figura 22. Efeito do farneseno na taxa de liberação de calor a 1500 W.

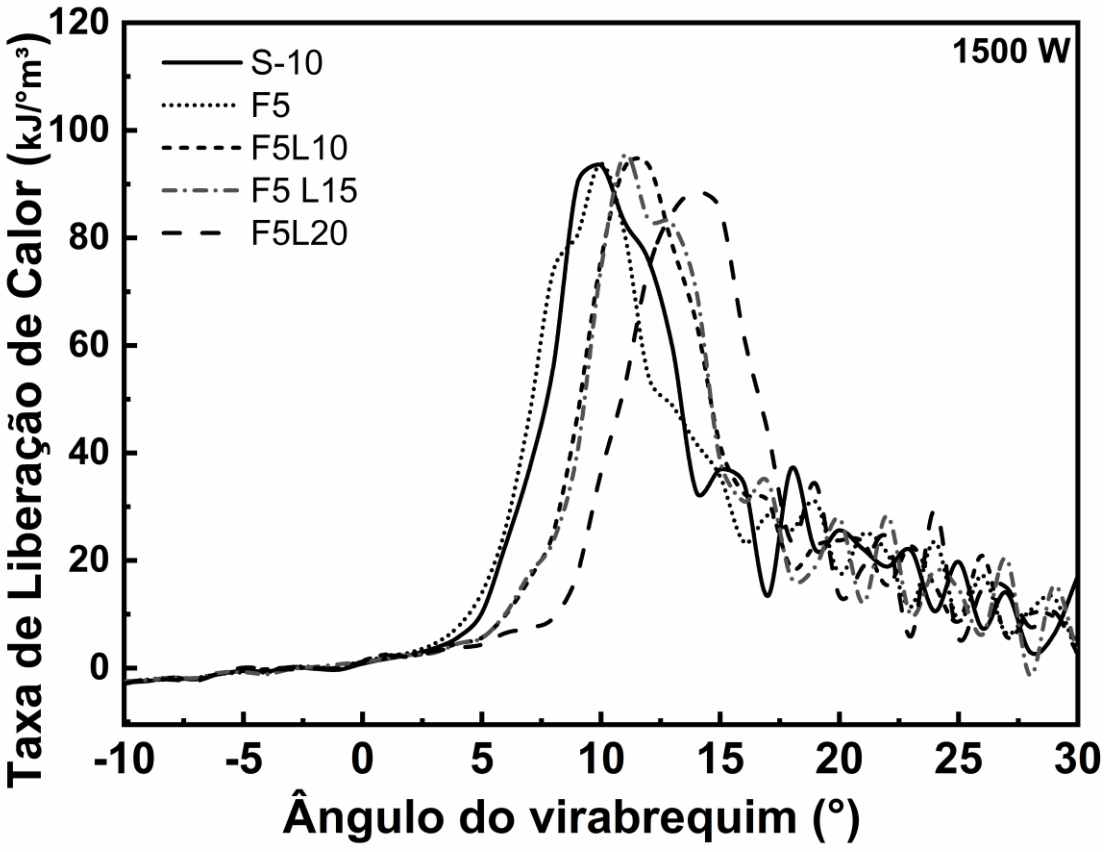


Fonte: Autor.

A Figura 22 apresenta o diagrama de taxa de liberação de calor obtido nos ensaios a 1500 W com misturas de S-10 e farneseno, em diferentes concentrações. É possível

observar que um dos efeitos da adição de farneseno ao diesel foi um leve aumento no pico da taxa de liberação do calor para o F5 e F10, sendo que a última apresentou um pico maior um pouco mais tardio. De acordo com Merker (2012) a combustão pode ser analisada em 3 fases: a "*initial pre-mixed* combustion", a "*mixture-controlled combustion*" e a "*reaction-kinetic controlled combustion*". O resultado apresentado pela amostra F15 foi uma demora maior no que seria o início da fase "*pre-mixed*" da combustão, com a taxa de liberação de calor levando mais tempo para atingir seu pico, cerca de 3° mais tarde, sendo este menor do que nas outras misturas.

Figura 23. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na taxa de liberação de calor a 1500 W.



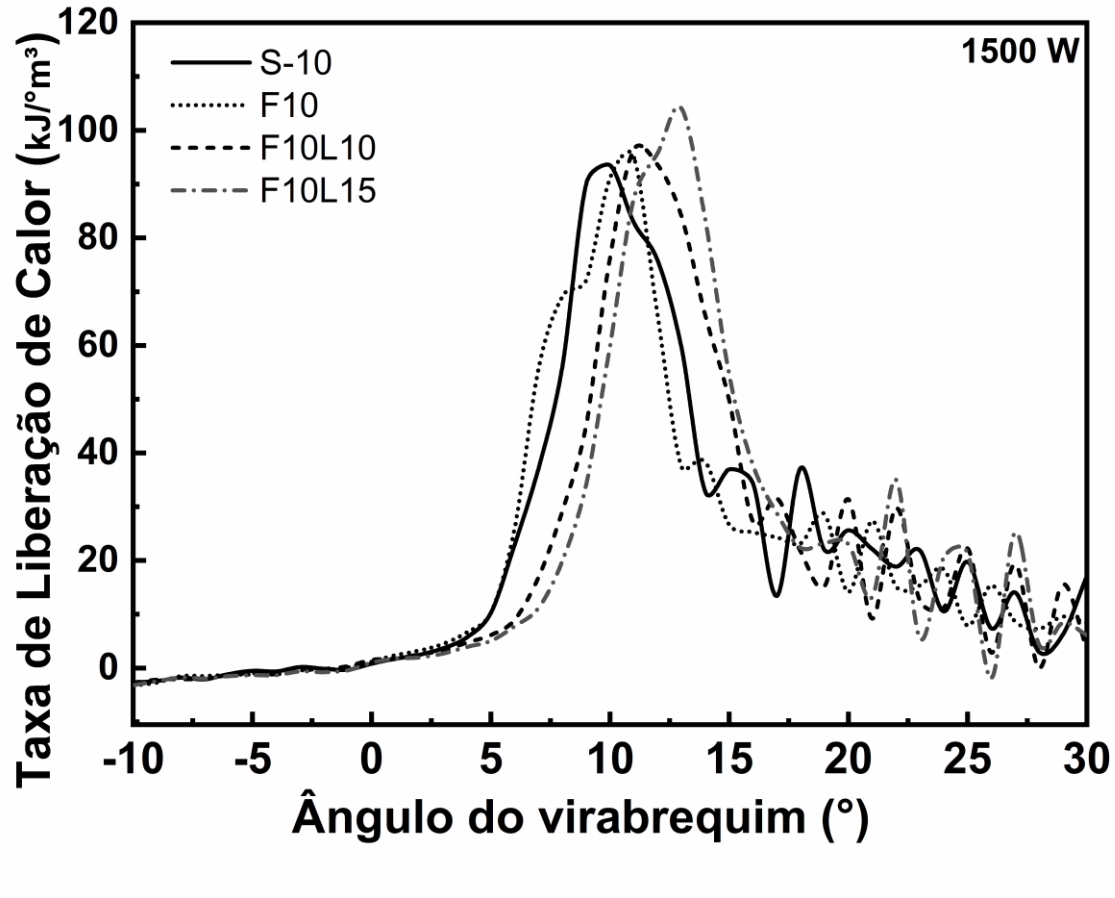
Fonte: Autor.

A Figura 23 apresenta os resultados das amostras que continham 5% de farneseno com adição de d-limoneno na mistura, na menor potência ensaiada. Observa-se que o pico da taxa de liberação de calor se manteve praticamente constante mesmo com a adição do d-limoneno, exceção feita à concentração de 20% do aditivo, entretanto, é possível

observar que a combustão demorou mais para se iniciar, de forma que o pico da taxa de liberação de calor foi atingido progressivamente mais tarde com o aumento da concentração de d-limoneno.

A inclinação da curva no início da combustão indica que possivelmente a queima teve um início mais lento nas misturas com maiores concentrações de d-limoneno. Este comportamento provavelmente está relacionado à fase de combustão denominada *pre-mixed*, em que a velocidade de queima é controlada pela velocidade das reações químicas durante a combustão.

Figura 24. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% de farneseno na taxa de liberação de calor a 1500 W.



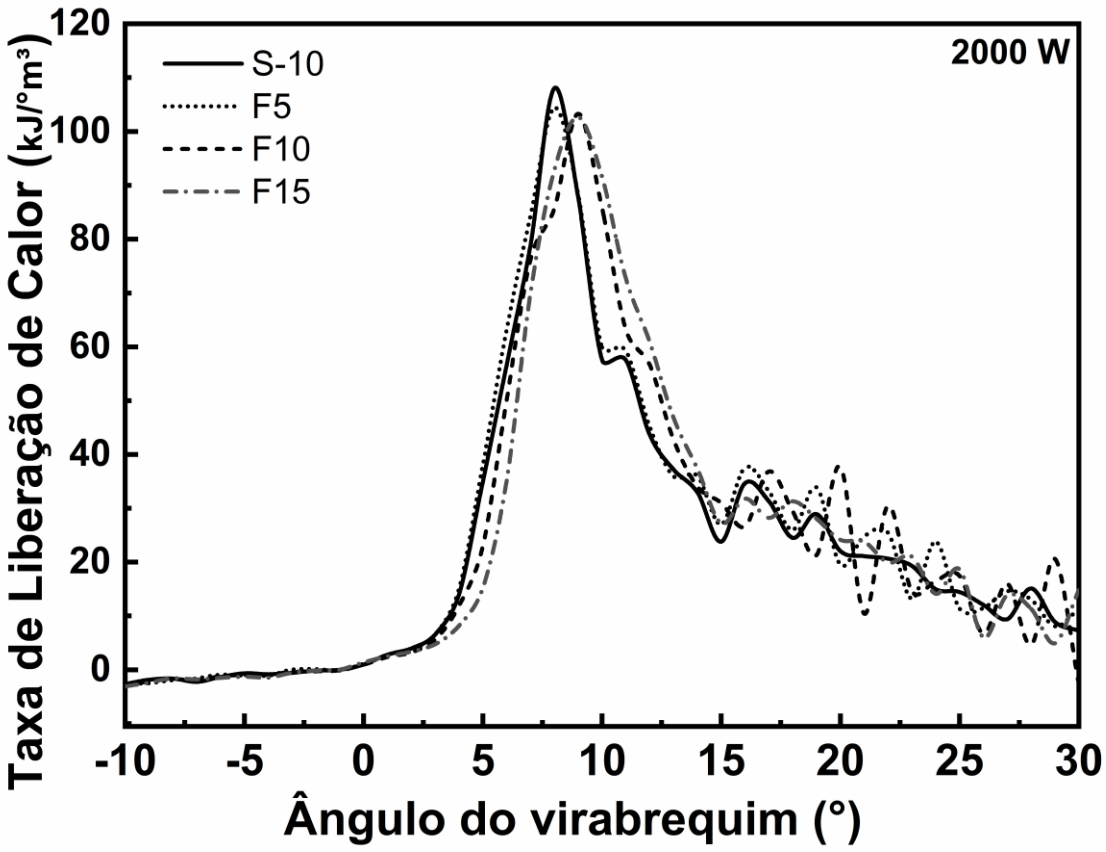
Fonte: Autor.

A Figura 24 mostra os resultados para as amostras que continham 10% de farneseno com adição de d-limoneno na mistura, na potência de 1500 W. Assim, pode-se observar os efeitos da adição de d-limoneno, nas diferentes concentrações com 10%

de farneseno. O menor pico da taxa de liberação de calor foi o da amostra S-10, sendo um pouco mais elevado para as amostras F10 e F10L10 e maior para a mistura F10L15. Novamente observou-se que no início da fase *pre-mixed* da combustão, a taxa de liberação de calor demorou mais para se elevar nas misturas que continham d-limoneno e os respectivos picos ocorreram mais tarde no giro do virabrequim, especialmente para a mistura F10L15.

4.2.2 Potência Nominal 2000 W

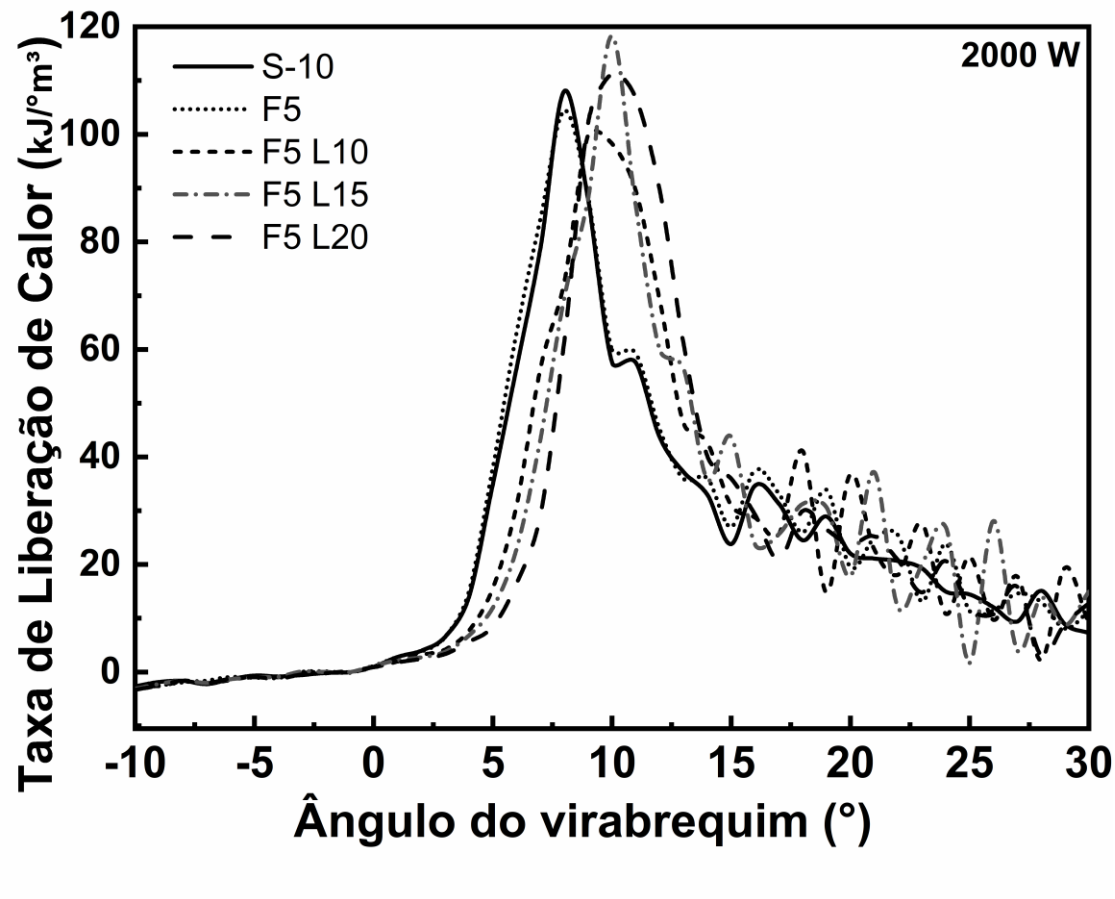
Figura 25. Efeito do farneseno na taxa de liberação de calor a 2000 W.



Fonte: Autor.

A Figura 25 apresenta o diagrama de taxa de liberação de calor obtido nos ensaios a 2000 W com misturas de S-10 e farneseno, nas 3 diferentes concentrações. O pico de taxa de liberação de calor ficou bem próximo para todas as amostras. Entretanto é possível observar que a amostra F15 demonstrou leve diferença no início da fase *pre-mixed* da combustão, com um pequeno atraso no aumento da taxa de liberação de calor.

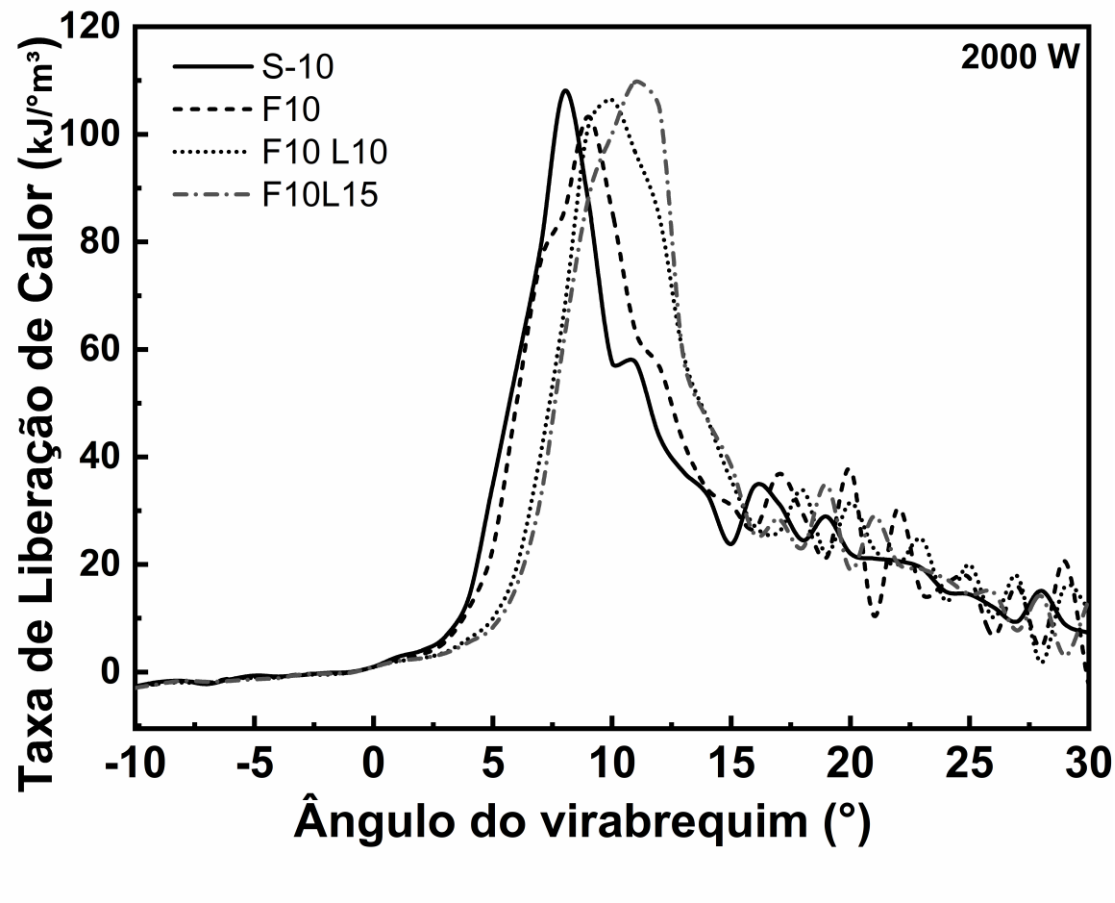
Figura 26. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na taxa de liberação de calor a 2000 W.



Fonte: Autor.

A Figura 26 apresenta os resultados de taxa de liberação de calor das amostras que continham 5% de farneseno com adição de d-limoneno na mistura, na potência de 2000 W. A adição de d-limoneno causou alterações significativas à taxa liberação de calor durante a combustão, atrasando a posição do pico da curva. A mistura que possuía 10% de d-limoneno apresentou uma leve queda no pico de taxa de liberação de calor, enquanto a mistura F5L15 observou um pico mais elevado e mais tardio. Já a mistura F5L20 apresentou a mesma característica da F5L15, com pico de taxa de liberação de calor um pouco menos elevado. Nota-se que de maneira geral uma demora maior no período inicial da fase *pre-mixed* da combustão, a qual se acentua de acordo com a quantidade de d-limoneno presente na mistura.

Figura 27. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% farneseno na taxa de liberação de calor a 2000 W.

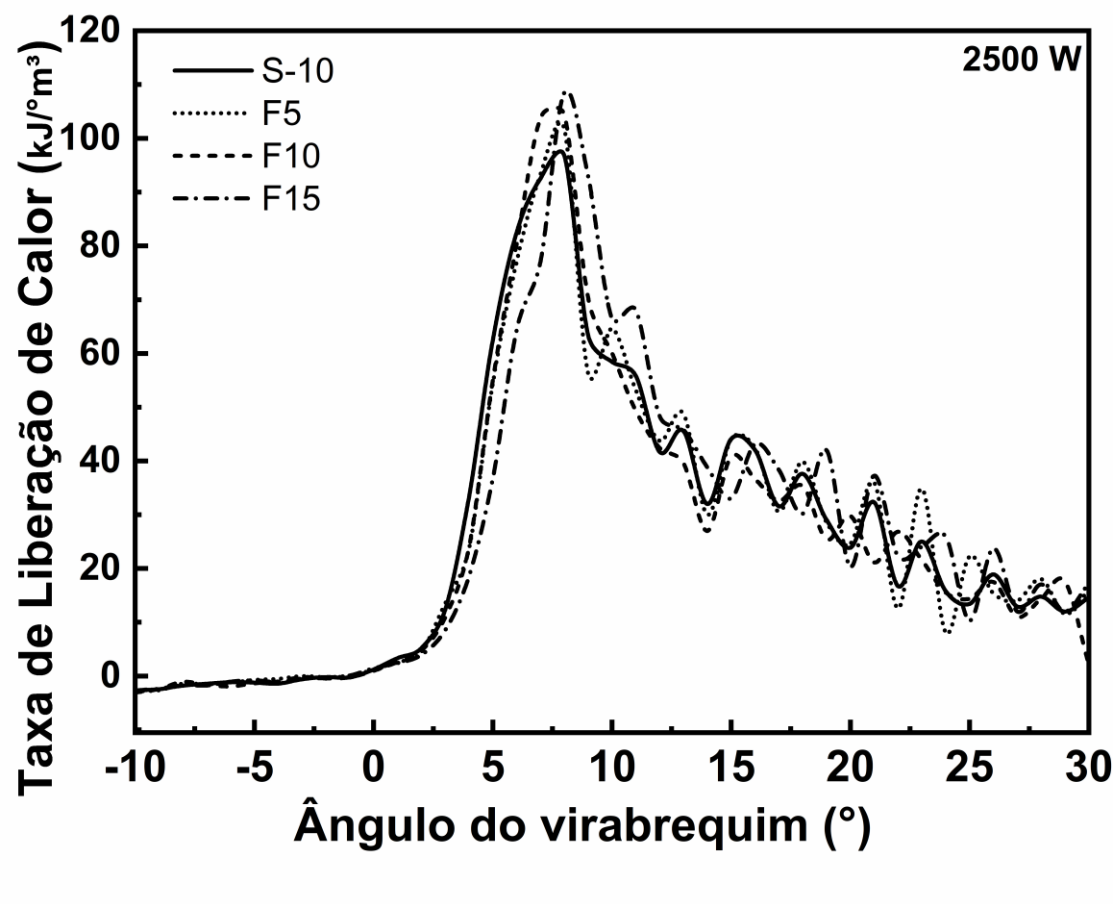


Fonte: Autor.

A Figura 27 apresenta os resultados de taxa de liberação de calor das misturas com 10% de farneseno e as diferentes concentrações de d-limoneno, nos ensaios a 2000 W. Nota-se que ambas as concentrações de d-limoneno causaram uma pequena elevação no pico da taxa de liberação de calor em relação à apresentada pela amostra F10. Entretanto, os picos apresentaram pouca diferença quando comparados ao diesel S-10, ficando bem próximos entre si. A comparação entre as curvas permite observar que a velocidade do aumento inicial da taxa de liberação de calor foi bem menor para o F10L10 e F10L15, no início da fase *pre-mixed*. Isso gerou um efeito semelhante ao que seria de um maior atraso de ignição, levando o pico a ocorrer cerca de 5° mais tarde.

4.2.3 Potência Nominal 2500 W

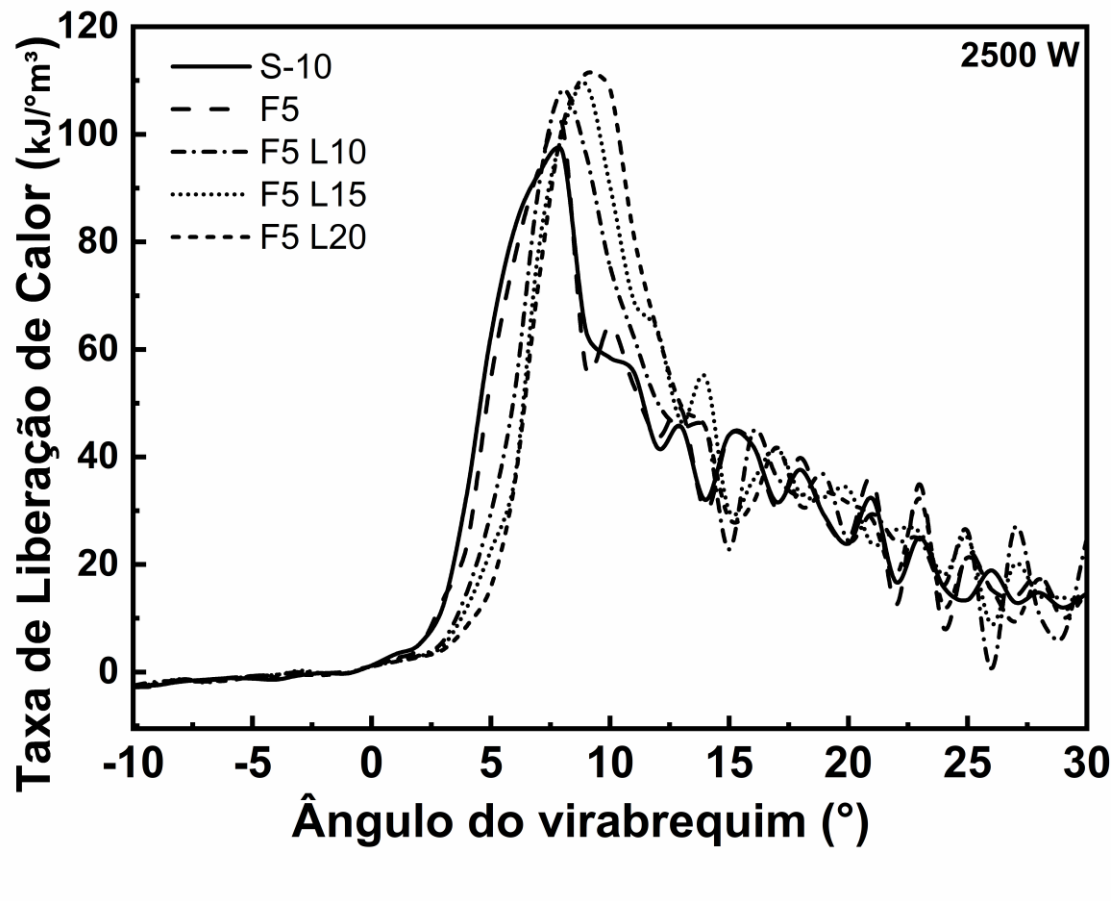
Figura 28. Efeito do farneseno na taxa de liberação de calor a 2500 W.



Fonte: Autor.

A Figura 28 apresenta os diagramas de taxa de liberação de calor obtidos nos ensaios a 2500 W para as misturas F5, F10 e F15 em comparação com o diesel S-10 comercial. É possível perceber que a adição de farneseno elevou um pouco o pico da taxa de liberação de calor em relação ao S-10. A condição de potência mais elevada, com maiores pressões e temperaturas no interior do cilindro, apresentou uma menor diferença de comportamento entre as misturas, sendo verificadas curvas muito mais próximas, entretanto a tendência de atraso no aumento da taxa de liberação de calor para a mistura F15 permaneceu presente, porém de forma mais discreta.

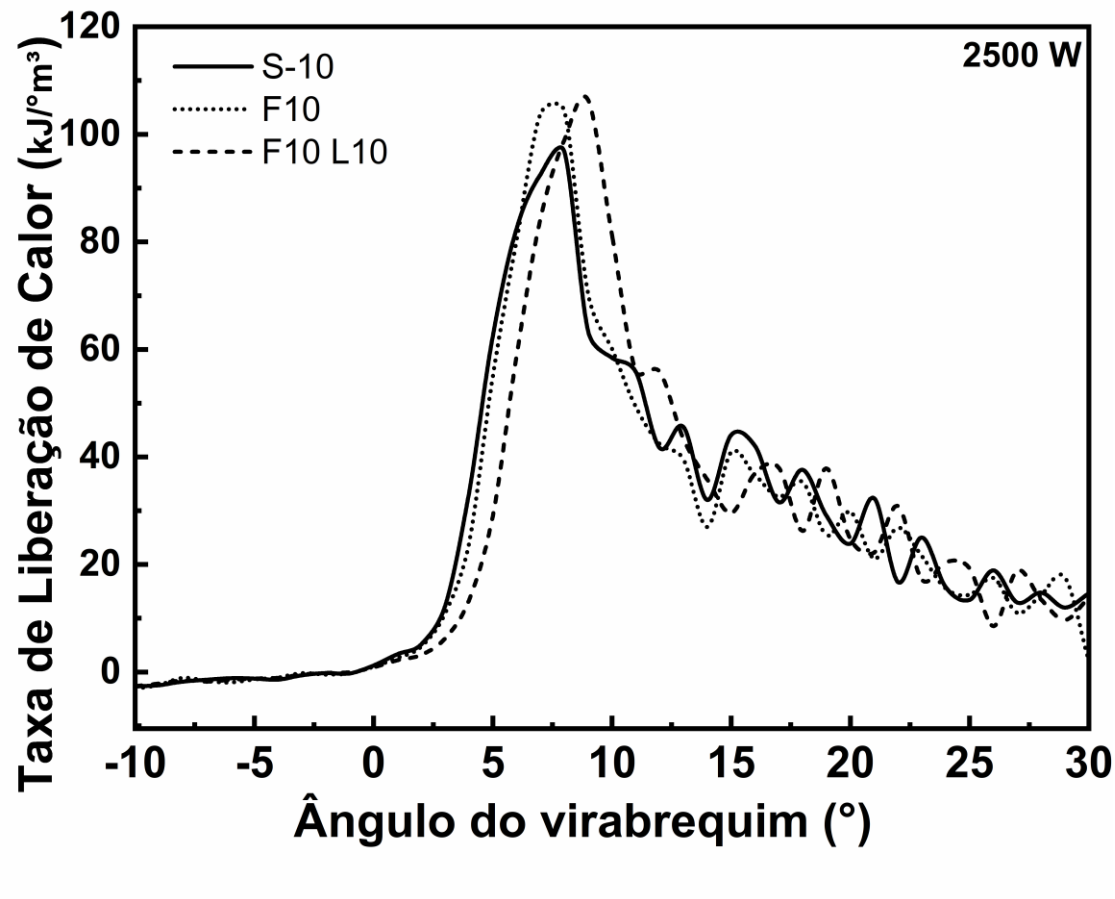
Figura 29. Efeito do d-limoneno nas misturas com 5% de farneseno na taxa de liberação de calor a 2500 W.



Fonte: Autor.

A Figura 29 apresenta o diagrama de taxa de liberação de calor das amostras que continham 5% de farneseno com adição de d-limoneno na mistura, nos ensaios a 2500 W. Observa-se que todas as concentrações de d-limoneno produziram pico da taxa de liberação de calor mais elevado. Nota-se também, com esta condição de carga, a maior demora no estágio inicial da fase *pre-mixed* da combustão, algo que foi característico em todas as condições ensaiadas, de acordo com a quantidade de d-limoneno presente na mistura.

Figura 30. Efeito do d-limoneno nas misturas com 10% farneseno na taxa de liberação de calor a 2500 W.



Fonte: Autor.

Na Figura 30 estão apresentados os resultados de taxa de liberação de calor das misturas com 10% de farneseno e 10% d-limoneno. É possível notar que os dois maiores impactos causados pela presença do d-limoneno foram a maior demora durante o início da fase *pre-mixed* e a ocorrência mais tardia do pico de taxa de liberação de calor. Observou-se um leve aumento no pico de taxa de liberação de calor, que provavelmente foi causado pelo fato do pico ter sido mais tardio.

De acordo com Ganesan (2013) um aumento no pico de taxa de liberação de calor pode ocorrer quando o atraso de ignição é maior, já que isso permite que haja mais combustível presente na câmara de combustão durante a *pre-mixed combustion*, a qual termina após o pico observado na curva. O resultado apresentado pelas amostras com d-limoneno em geral seguiu esta tendência de aumentar o pico de taxa de liberação de calor, enquanto a pressão demorava a subir durante a combustão. Porém, esta não foi a causa

do aumento observado no pico de liberação de calor, uma vez que o atraso de ignição, apresentado na seção 4.3, não sofreu alterações significativas que justifiquem as diferenças observadas.

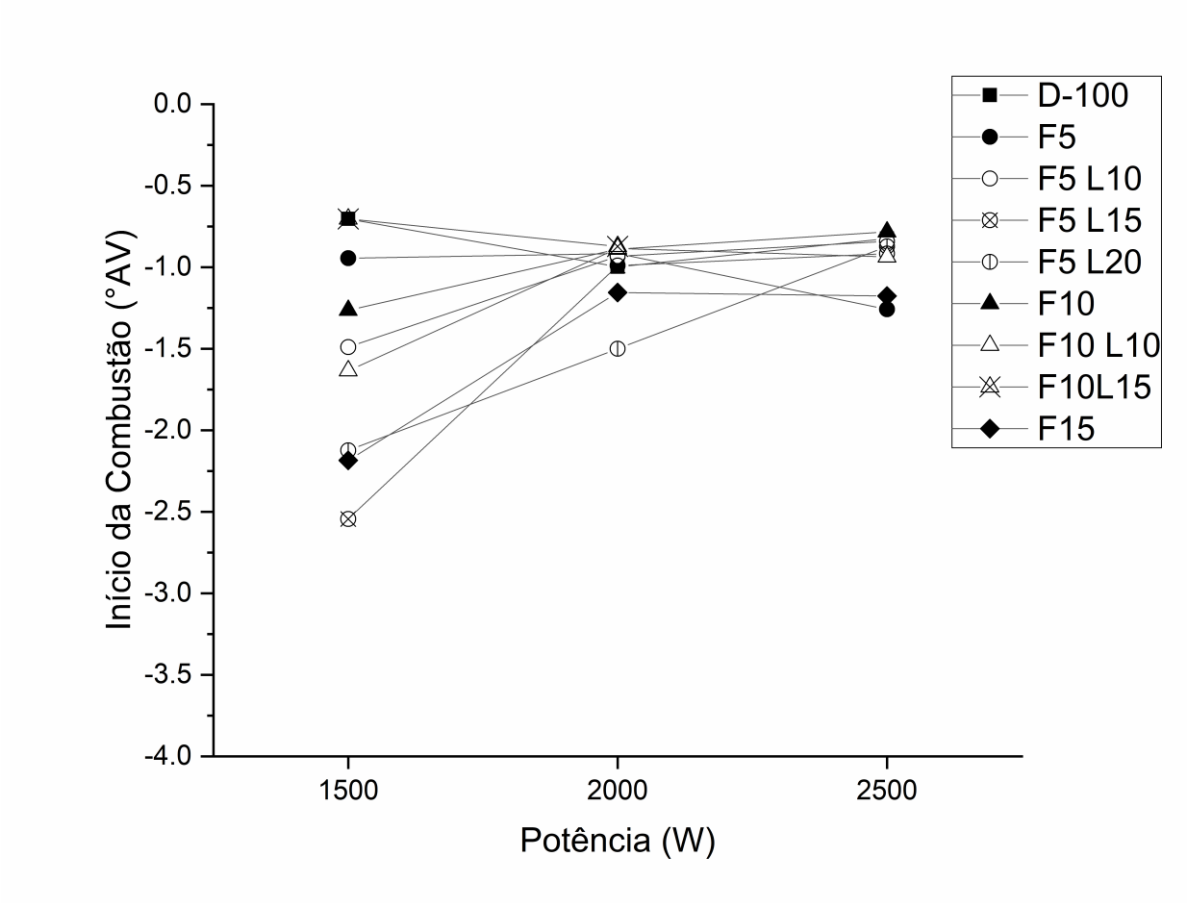
Entretanto, o resultado apresentado pelas amostras que continham apenas farneseno, com maior o pico de taxa de liberação de calor especialmente nas amostras F5 e F10, foi importante. Mesmo sem apresentar a mesma demora observada para o d-limoneno para subida da taxa de liberação de calor durante a combustão, o farneseno elevou o pico da curva. Nota-se, da mesma maneira, que a mistura F15 não apresentou esta característica de desempenho ao longo dos ensaios. Quando se avalia a quantidade do farneseno testado em relação à quantidade de biodiesel presente na mistura, observa-se que a melhora da combustão deixa de ocorrer a partir do momento em que há muito mais farneseno do que biodiesel.

4.3 Variação do atraso da ignição do combustível

Os resultados obtidos através da medição da pressão na câmara de combustão permitem encontrar o início da combustão. Este parâmetro é muito importante em motores do ciclo Diesel, e está diretamente relacionado ao atraso de ignição. O momento em que a curva de Fração de Combustível Queimado (*integral heat release)* inicia seu movimento ascendente, que coincide com o cruzamento da curva de taxa de liberação de calor como eixo *x*, aponta precisamente o início da combustão. De acordo com o manual do "*software*", o ideal para determinar o início da combustão do ciclo Diesel é utilizar o cruzamento com o eixo *x* da curva de taxa de liberação de calor.

Desta forma, foi possível determinar o ângulo do virabrequim no qual iniciou-se a queima do combustível em cada ensaio realizado. Uma vez que o início da injeção é realizado pelo sistema do motor no mesmo ponto, a análise dos dados obtidos permite uma avaliação comparativa do atraso da ignição. A Figura 31 apresenta a comparação dos ângulos de início da combustão para cada mistura nas 3 potências ensaiadas (1500, 2000, 2500 W).

Figura 31. Atrasos de ignição para todas as misturas em todas as potências ensaiadas.



Fonte: Autor.

Pode-se observar que a variação observada no momento de início da combustão entre as diferentes amostras foi muito pequena, de forma que não justificaria as diferenças observadas na análise do comportamento da pressão interna do cilindro durante a combustão. Apenas na menor potência nominal é observada uma variação visível do início da combustão, que aponta um início de queima mais rápido para as misturas que continham mais d-limoneno e farneseno.

O atraso de ignição é influenciado por complexas interações físicas e químicas. A primeira fase após o início da combustão é denominada *pre-mixed combustion* e a taxa de liberação de calor nesta fase da combustão é controlada de forma predominante pela velocidade das reações químicas e pela quantidade de mistura ar/combustível formada durante o atraso de ignição (Merker, 2012).

Observando o comportamento geral do atraso, as misturas contendo mais farneseno e d-limoneno apresentaram uma pequena redução no atraso na condição de menor carga. Comparando as curvas de pressão na câmara de combustão e de taxa de liberação de calor da potência nominal de 1500 W, observa-se que estas mesmas amostras foram as que tiveram o pico de taxa de liberação de calor inferior e mais tardio, bem como uma maior demora do início da subida da pressão na câmara. Portanto, a diferença observada no comportamento da combustão provavelmente não ocorreu devido a alterações no número de cetano da mistura de acordo com sua composição.

As misturas compostas apenas por S-10 e farneseno apresentaram resultados que indicam que a presença do farneseno, em concentrações semelhantes à do biodiesel presente no combustível base (S-10), influenciaram positivamente a combustão de forma especial na fase *pre-mixed*. Este resultado aponta que é provável que a velocidade das reações químicas da combustão dele seja superior à apresentada pelo biodiesel de soja. O resultado apresentado pela mistura F15 também corrobora esta hipótese, no sentido de que quando a presença do farneseno vai muito além da concentração de biodiesel, a combustão começa a sofrer uma piora em sua qualidade, uma vez que a concentração dos biocombustíveis passa a influenciá-la de forma mais intensa. Por apresentar três insaturações moleculares, a queima do farneseno certamente apresenta uma velocidade de queima menor do que a do diesel fóssil, mas parece ser, entretanto, superior à velocidade das reações na queima do biodiesel.

O comportamento das misturas do diesel S-10 e farneseno com a presença do d-limoneno apresentou um comportamento diferente. O que poderia ser interpretado como um maior atraso de ignição, devido à clara demora no aumento da pressão interna na câmara de combustão, na verdade foi uma diferença na fase *pre-mixed* da combustão dado que o atraso de combustão em si foi na realidade menor do que aquele das misturas sem d-limoneno. Foi observada uma elevação no pico de taxa de liberação de calor, além de uma redução muito pequena no atraso de ignição para a carga de 1500 W, e mesmo assim apresentou maior demora na subida da pressão.

O efeito observado indica que a fase "*pre-mixed combustion*" foi mais lenta em seu início e acabou produzindo o pico mais elevado, devido à presença de mais

combustível na câmara de combustão durante sua ocorrência. Torna-se mais provável que o fenômeno esteja relacionado devido ao fato de que esta fase da combustão, de acordo com Merker (2012), é "*chemically controlled*", e as diferenças na composição química do combustível podem ser a causa das diferenças na fase inicial da combustão. Com um pico mais elevado e tardio, há tendência de aumento do trabalho fornecido pelo ciclo com consequente aumento de eficiência térmica.

4.4 Integral da taxa de liberação de calor

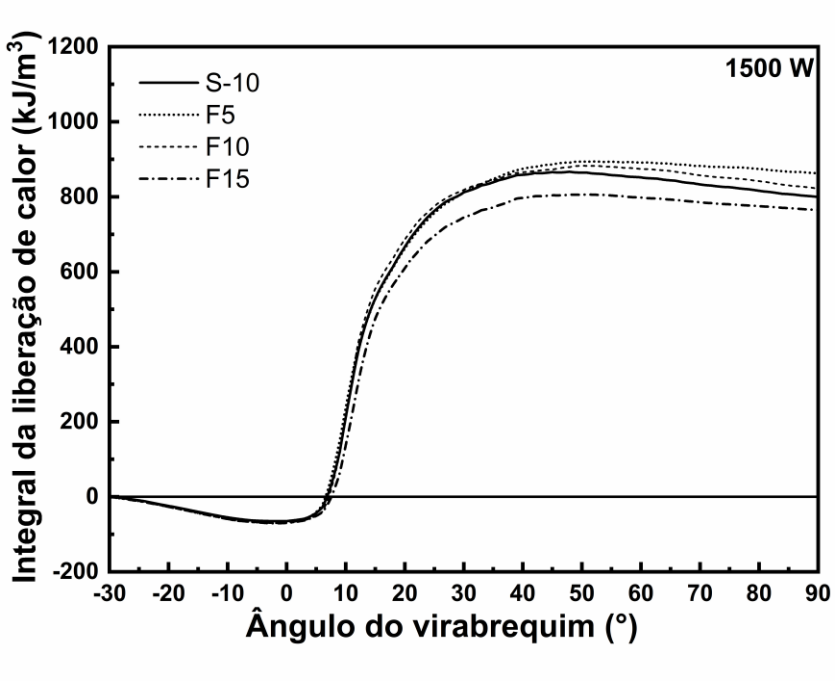
As Figuras 32 a 40 apresentam os diagramas fornecidos pelo software AVL IndiCon das curvas da integral da liberação de calor ("*integral heat release")*, que representam a liberação incremental de calor ao longo do processo de combustão, para cada uma das 3 potências ensaiadas.

A curva apresentada é comparável à curva de fração de combustível queimado, já que é possível observar o momento do início da combustão, bem como o fim da combustão, desde que seja definido um parâmetro para fim da combustão. Os diagramas cobrem a faixa de -30°AV a 90°AV, que é *set* de cálculo original do software. Foi adicionada uma linha de indicação para representar o eixo *x* (y=0) que é uma referência importante, sendo inclusive utilizada para identificar o início da combustão para motores do ciclo *Otto*.

No caso do ciclo Diesel, o início da combustão a ser considerado é o momento que esta curva marca seu ponto de mínima e passa a subir. A curva é inicialmente negativa devido à forma com que é calculada, sendo que a injeção de combustível na câmara de combustão impacta a pressão interna da câmara de combustão ao receber calor do interior do cilindro (o combustível pulverizado na câmara absorve calor dos gases no interior do cilindro enquanto suas gotículas vaporizam durante o processo de injeção).

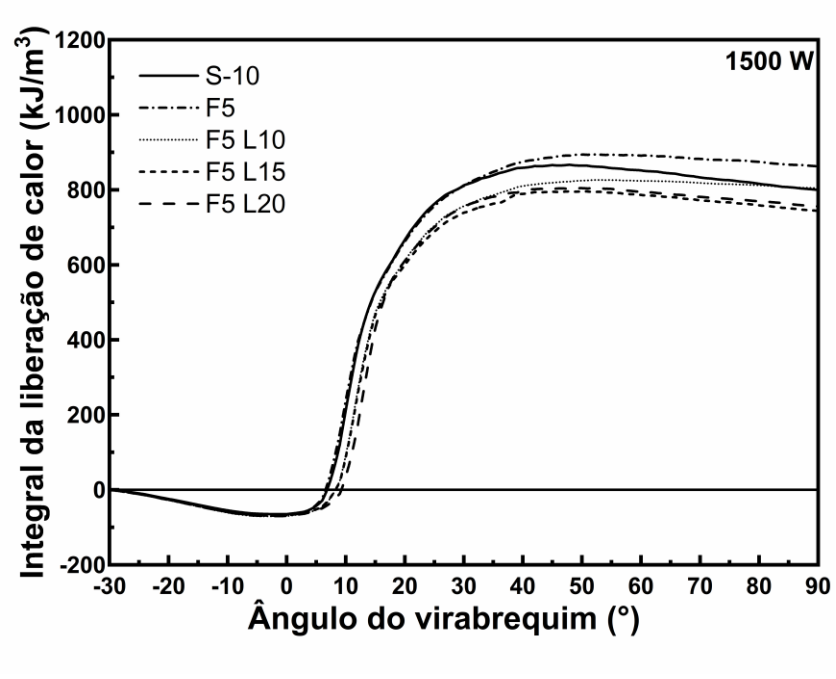
4.3.1 Potência Nominal 1500 W

Figura 32. Integral da liberação de calor das misturas com farneseno (1500 W).



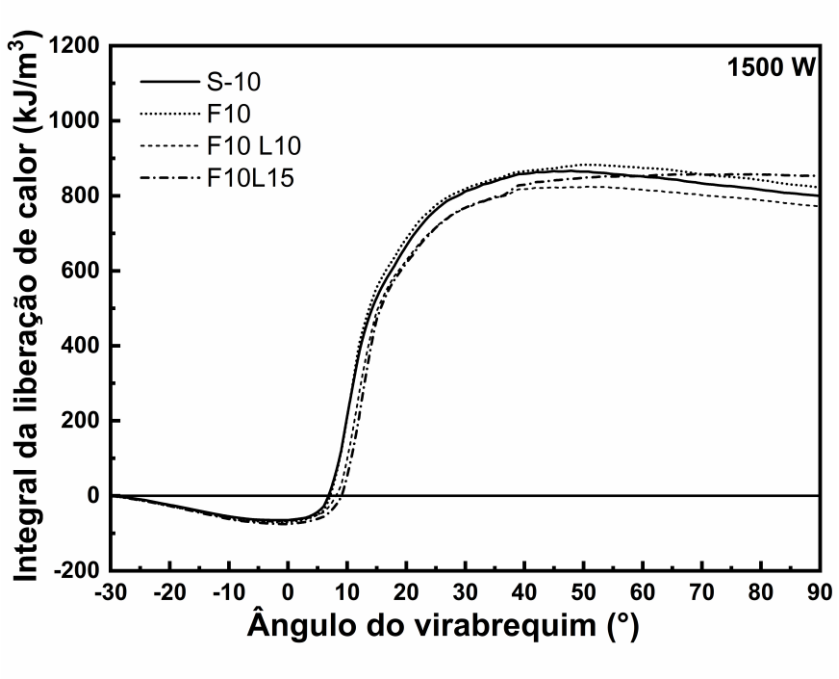
Fonte: Autor.

Figura 33. Integral da liberação de calor das misturas com 5% de farneseno e d-limoneno (1500 W).



Fonte: Autor.

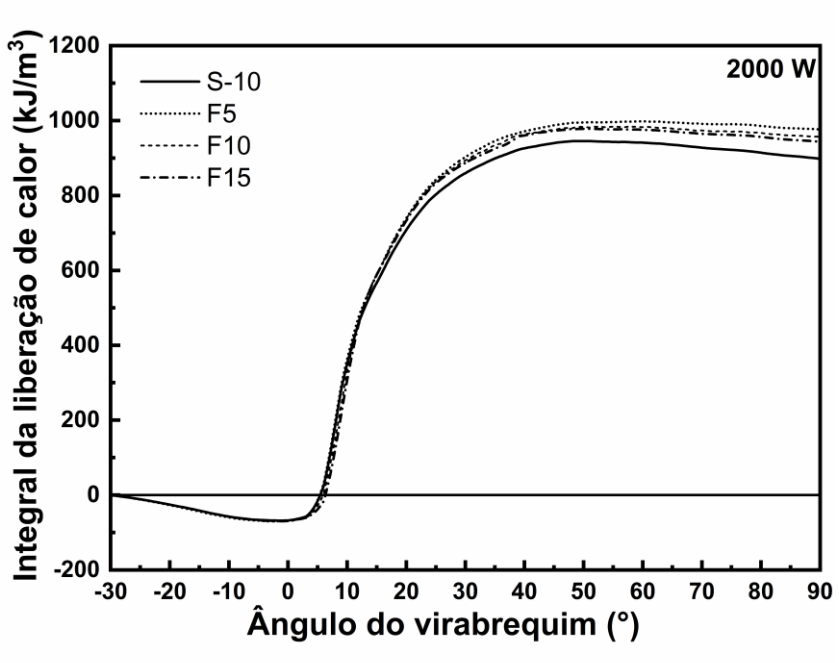
Figura 34. Integral da liberação de calor das misturas com 10% de farneseno e d-limoneno (1500 W).



Fonte: Autor.

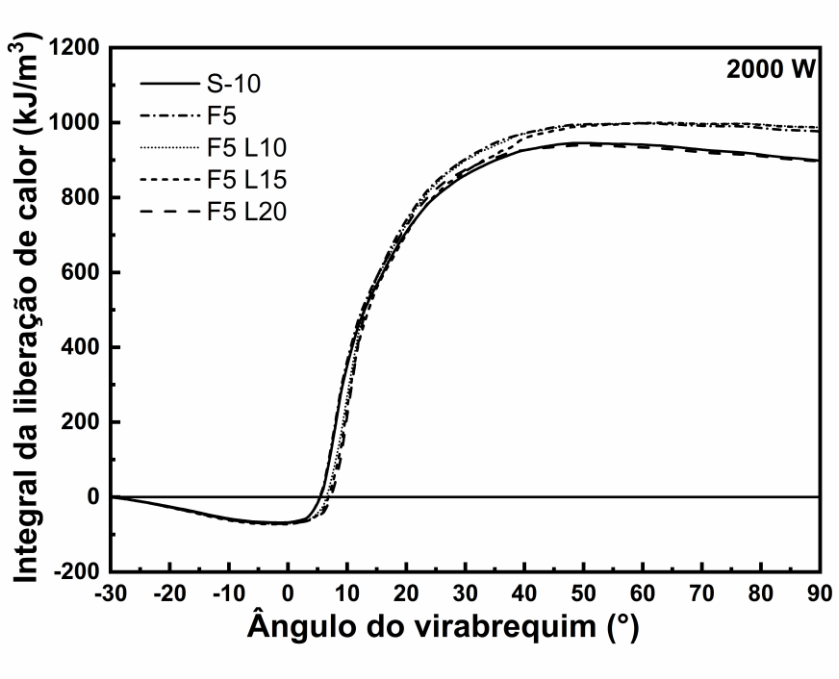
4.3.2 Potência Nominal 2000 W

Figura 35. Integral da liberação de calor das misturas com farneseno (2000 W).



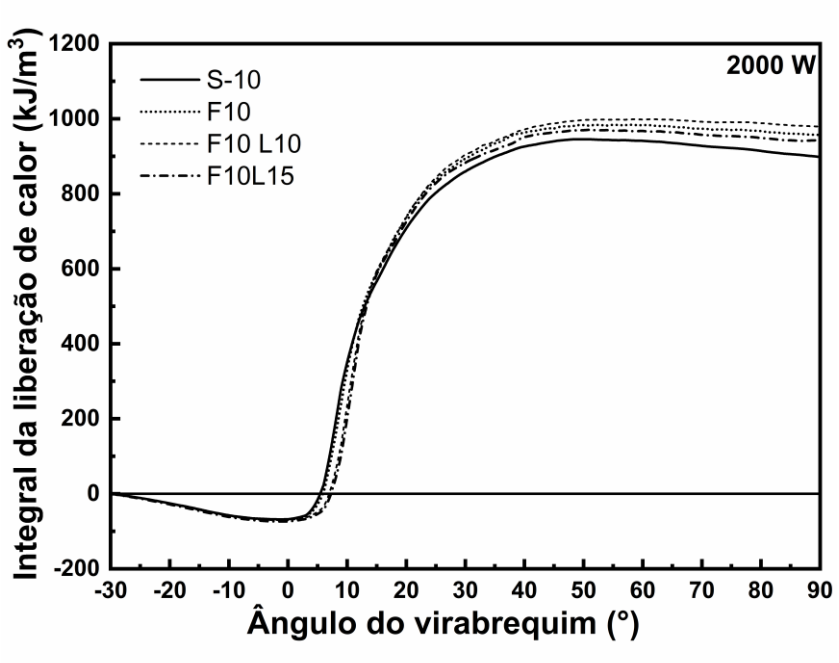
Fonte: Autor.

Figura 36. Integral da liberação de calor das misturas com 5% de farneseno e d-limoneno (2000 W).



Fonte: Autor.

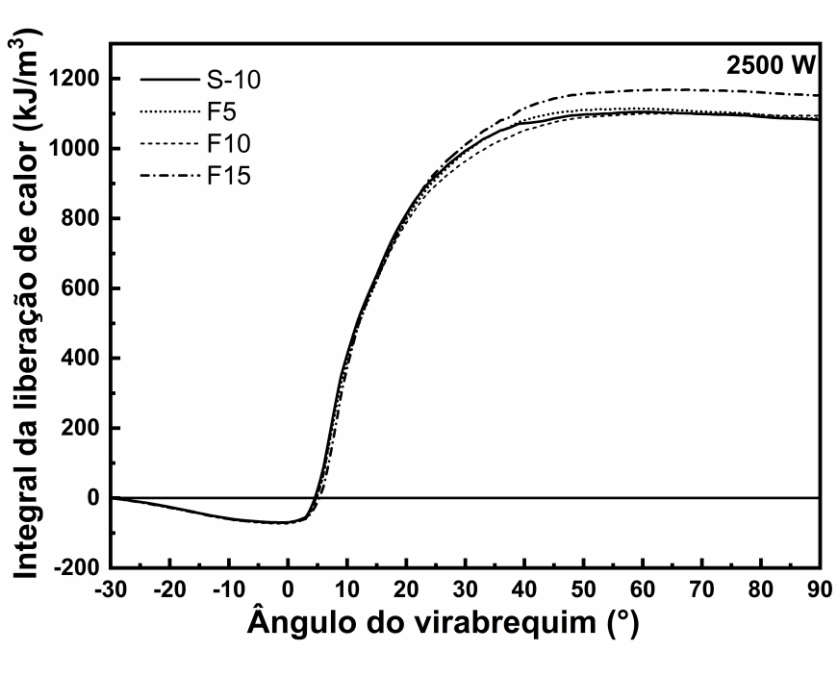
Figura 37. Integral da liberação de calor das misturas com 10% de farneseno e d-limoneno (2000 W).



Fonte: Autor.

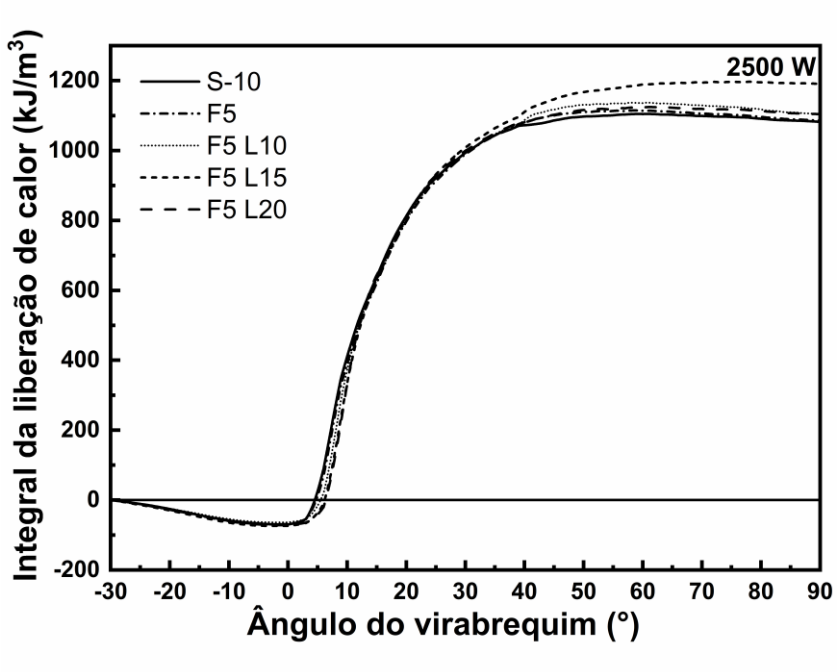
4.3.3 Potência Nominal 2500 W

Figura 38. Integral da liberação de calor das misturas com farneseno (2500 W).



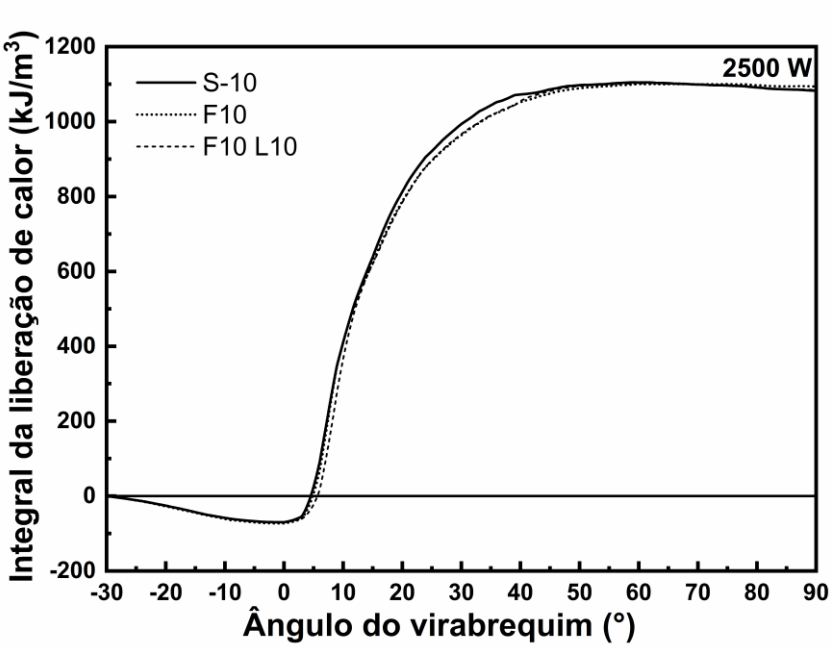
Fonte: Autor.

Figura 39. Integral da liberação de calor das misturas com 5% de farneseno e d-limoneno (2500 W).



Fonte: Autor.

Figura 40. Integral da liberação de calor das misturas com 10% de farneseno e d-limoneno (2500 W).



Fonte: Autor.

Os diagramas da Integral da liberação de calor não são ideais para que se observe o momento de início da combustão, porém permitem observar o total de energia liberada durante a combustão e possuem um referencial importante no eixo *x*, que oferece uma base de comparação para a velocidade da fase inicial da queima. Foi possível perceber que, novamente, a potência de 1500 W gerou um comportamento um pouco diferente das demais, sendo a condição em que as misturas contendo d-limoneno obtiveram o pior desempenho.

Nota-se que na menor potência ensaiada, apesar de não ter sido observado um maior atraso de ignição, todas as misturas que continham d-limoneno cruzaram o eixo *x* de forma sensivelmente posterior em relação às outras amostras e apresentaram uma diferença constante ao longo de toda a curva. Observou-se também que, de forma geral, a quantidade total de energia liberada foi menor para as amostras contendo d-limoneno.

Nas potências de 2000 e 2500 W, o comportamento apresentou uma diferença notável: mesmo com o cruzamento das curvas com o eixo *x* ocorrendo ainda com um certo atraso em relação às misturas sem d-limoneno, apontando novamente para a menor

velocidade de queima na fase inicial da combustão, todas as curvas se cruzaram em algum ponto. Além disso, de forma geral as amostras que continham d-limoneno apresentaram uma aparente liberação total de calor mais elevada.

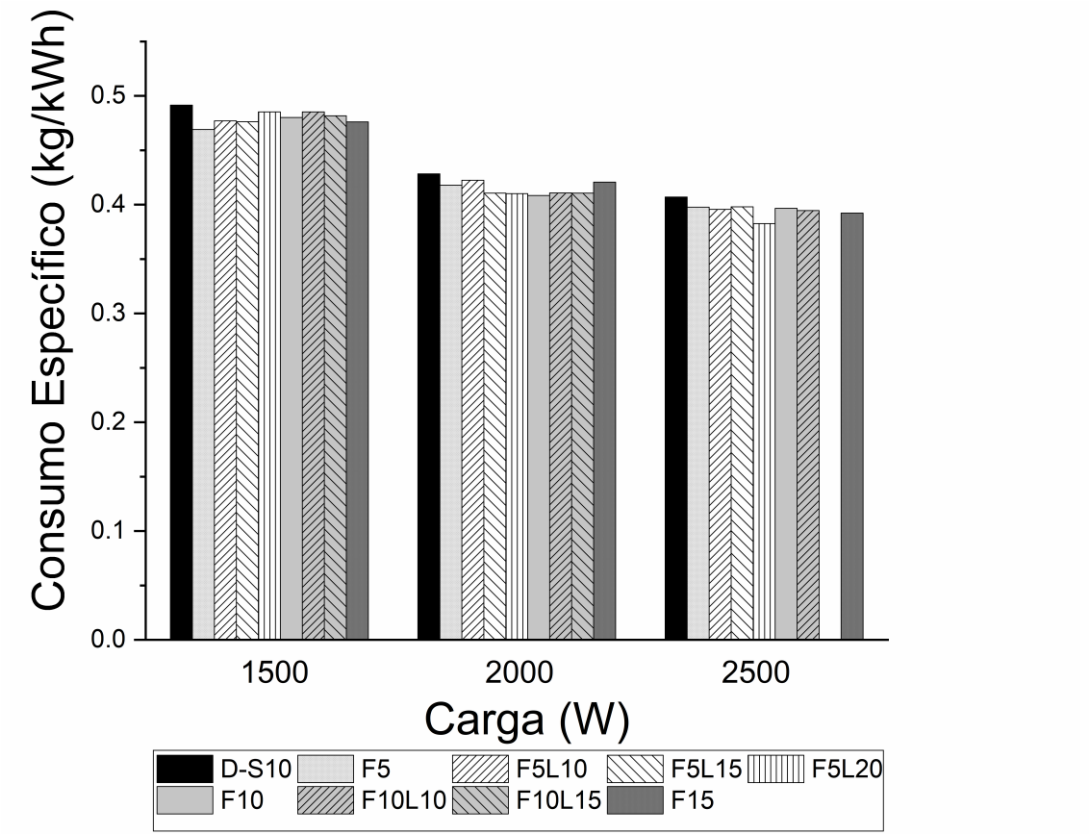
O comportamento observado corrobora também com o que foi discutido anteriormente, uma vez que a variação do atraso de ignição foi praticamente insignificante para as amostras ensaiadas, e quando houve diferença foi na direção contrária do que seria esperado pela observação da pressão na câmara de combustão. Isto provavelmente ocorreu pela característica físico-química dos aditivos usados, já que o atraso é influenciado pelo número de cetano, mas também pela viscosidade e massa específica. Mesmo com um início de queima basicamente igual entre as amostras, para 2 e 2,5 kW, a diferença na velocidade da queima ficou evidente tanto no início da fase *pre-mixed*, quando a queima das amostras com d-limoneno foi mais lenta, quanto no fim desta fase e início da segunda, visto que a velocidade de queima aumentava consideravelmente após o período inicial.

Por fim, pode-se dizer que para planejar o ajuste correto da combustão de composições contendo d-limoneno, o ponto de início da combustão não seria um bom referencial para o sistema de injeção. Uma possível alternativa viável é o ponto chamado CA50, que é o ângulo do virabrequim no qual 50% da massa de combustível já foi queimada.

4.5 Consumo Específico

Os dados obtidos em cada ensaio do consumo mássico de combustível foram compilados em tabelas. A partir dos dados da balança e da carga aferida na bancada foram calculados os consumos específicos de cada condição ensaiada. A Figura 41 apresenta um diagrama com os consumos específicos obtidos. Como os valores ficaram bem próximos, optou-se por incluir a Tabela 7, a qual apresenta os resultados de consumo específico em função da carga aplicada.

Figura 41. Diagrama do consumo específico para todas as misturas e condições ensaiadas.



Fonte: Autor.

Tabela 7. Consumo específico em kg/kWh

	1500 W	2000 W	2500 W
D-S10	0,491	0,428	0,409
F5	0,469	0,418	0,398
F5L10	0,477	0,422	0,396
F5L15	0,476	0,411	0,398
F5L20	0,485	0,410	0,383
F10	0,480	0,408	0,397
F10L10	0,485	0,411	0,399
F10L15	0,482	0,411	
F15	0,476	0,421	0,392

Fonte: Autor.

Com o motor submetido às menores cargas o consumo específico foi mais elevado, o que ocorre mesmo com o consumo mássico tendo sido menor, já que o conjunto não está trabalhando em sua condição ideal. Este resultado mostra-se coerente, visto que o rendimento do motor se altera com o regime de funcionamento. Pode-se notar que o consumo específico diminui quanto mais próximo da potência nominal do motor (3kVA), conforme o esperado. A comparação do consumo específico das misturas não apresenta variação significativa que possa ser considerada na avaliação da eficiência dos combustíveis. Conclui-se que não houve aumento do consumo específico devido à utilização dos biocombustíveis.

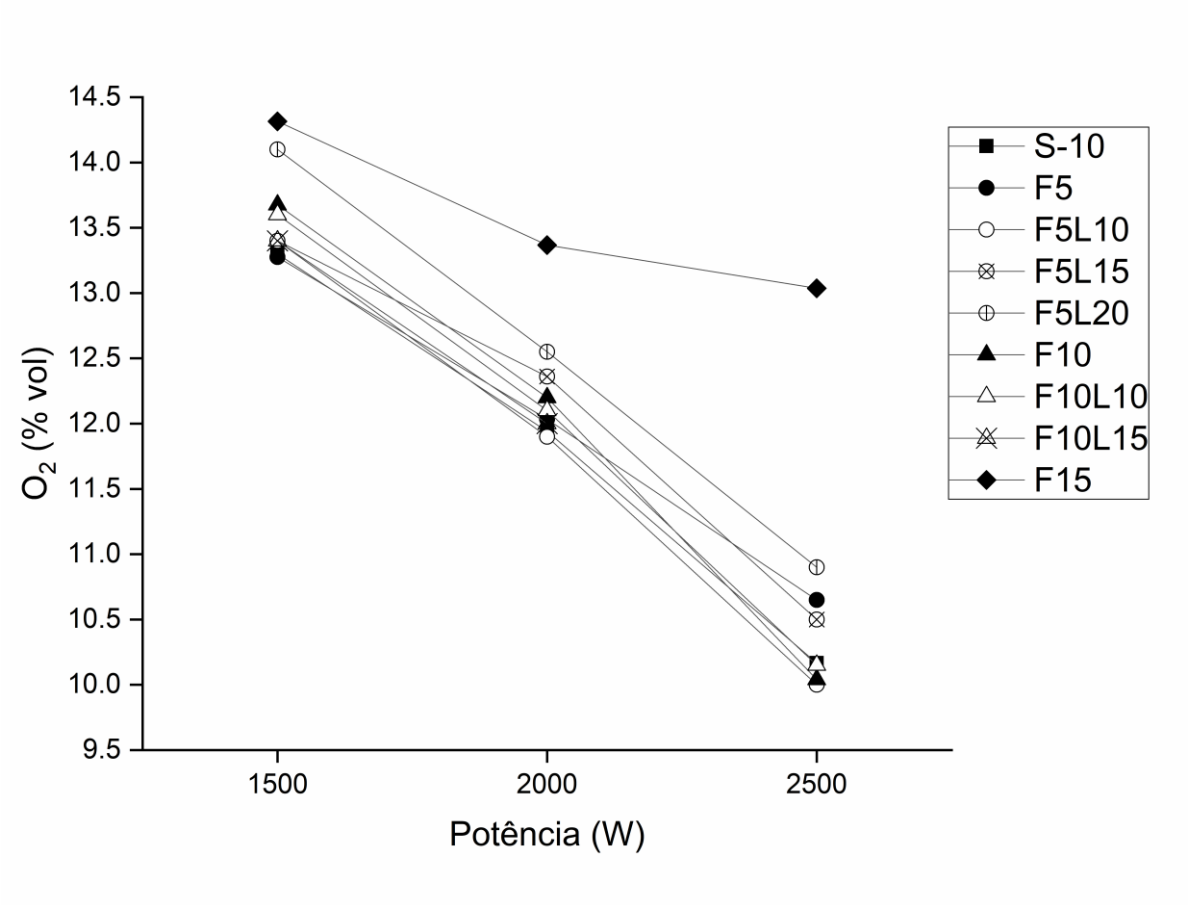
4.6 Emissões de gases

Todos os resultados para emissões de gases foram obtidos através do analisador de gases TM131 nos ensaios. As Figuras 42 a 46 apresentam os resultados de emissão em função da carga aplicada no motor para todas as misturas de combustíveis ensaiadas.

Antes da apresentação dos resultados desta seção, é importante citar que as medidas realizadas nos ensaios da amostra de F15 apresentaram inconsistências na leitura. Isso fica bastante perceptível nos diagramas apresentados a seguir, já que os dados basicamente não seguem a tendência observada nos demais. Foi constatado posteriormente que isso ocorreu devido a uma falha mecânica no duto da bancada que realizava a coleta da amostra. Esta falha possibilitou a entrada de ar atmosférico no duto, de forma que as medições ficaram comprometidas. Assim, os valores obtidos estão apresentados nos diagramas, entretanto não serão considerados na discussão dos resultados.

4.6.1 Emissões de O_2

Figura 42. Variação de emissão de O_2 em função da potência para todas as misturas.



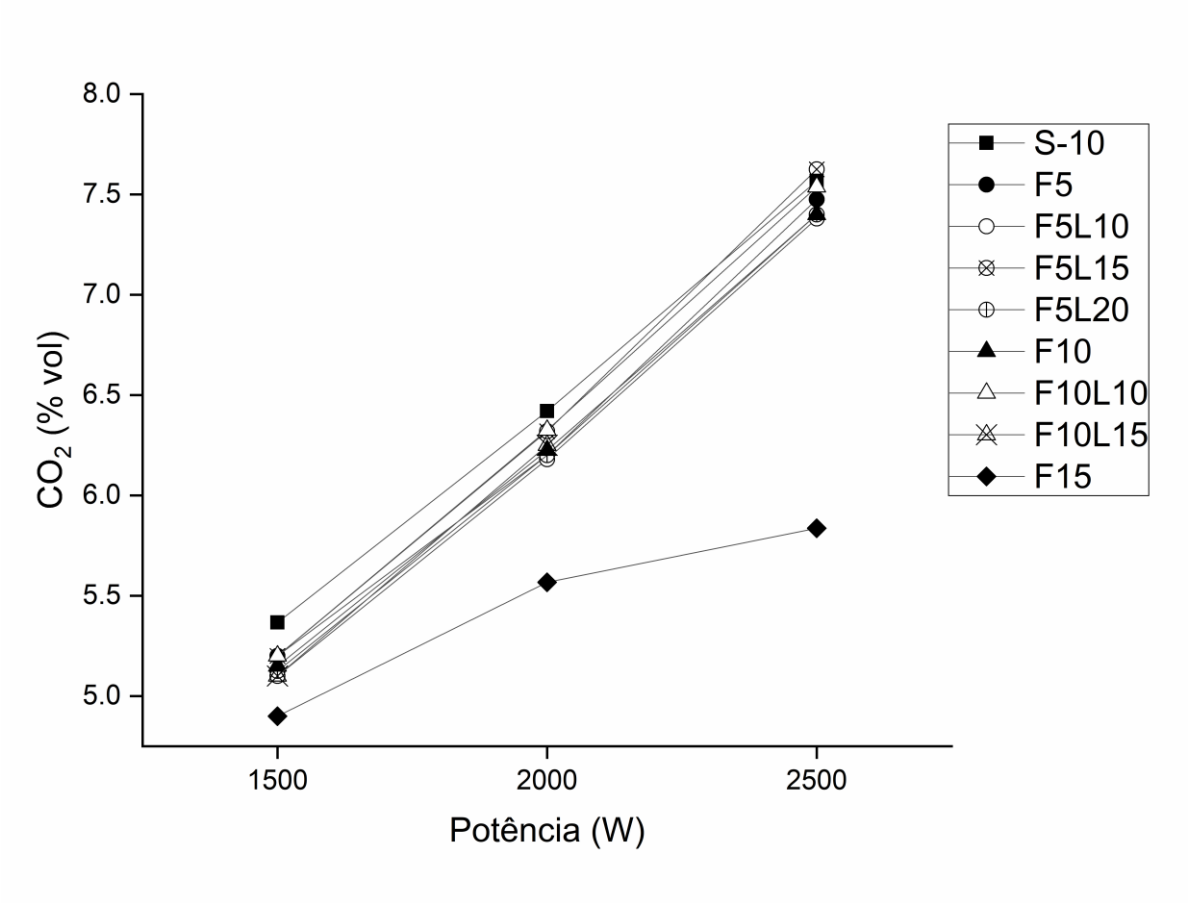
Fonte: Autor.

Na Figura 42, vê-se que o volume de O_2 presente nos gases de escape diminuiu com o aumento da potência aplicada ao motor, o que é coerente com o esperado, já que a potência é extraída ao oxidar o combustível durante a combustão. A quantidade de combustível injetada também era maior e, portanto, mais oxigênio admitido deveria ser consumido. Os níveis que foram encontrados para cada amostra foram muitos próximos entre si, não sendo observada uma correlação direta entre os componentes das misturas com biocombustíveis e a emissão de O_2. Entretanto, observa-se que a mistura que continha 20% de d-limoneno consumiu a menor quantidade de oxigênio entre todas as amostras, o que é coerente com a menor pressão máxima atingida observada na seção 4.1, e também indica que as condições de injeção não foram ideais para que pudesse ser observada a combustão ótima desta amostra. Também se destaca o desempenho, em

termos de consumo de O_2, das misturas F5L10 e F10, que obtiveram resultados muito próximos ao do diesel S-10.

4.6.2 Emissões de CO_2

Figura 43. Variação de emissão de CO_2 em função da potência para todas as misturas.



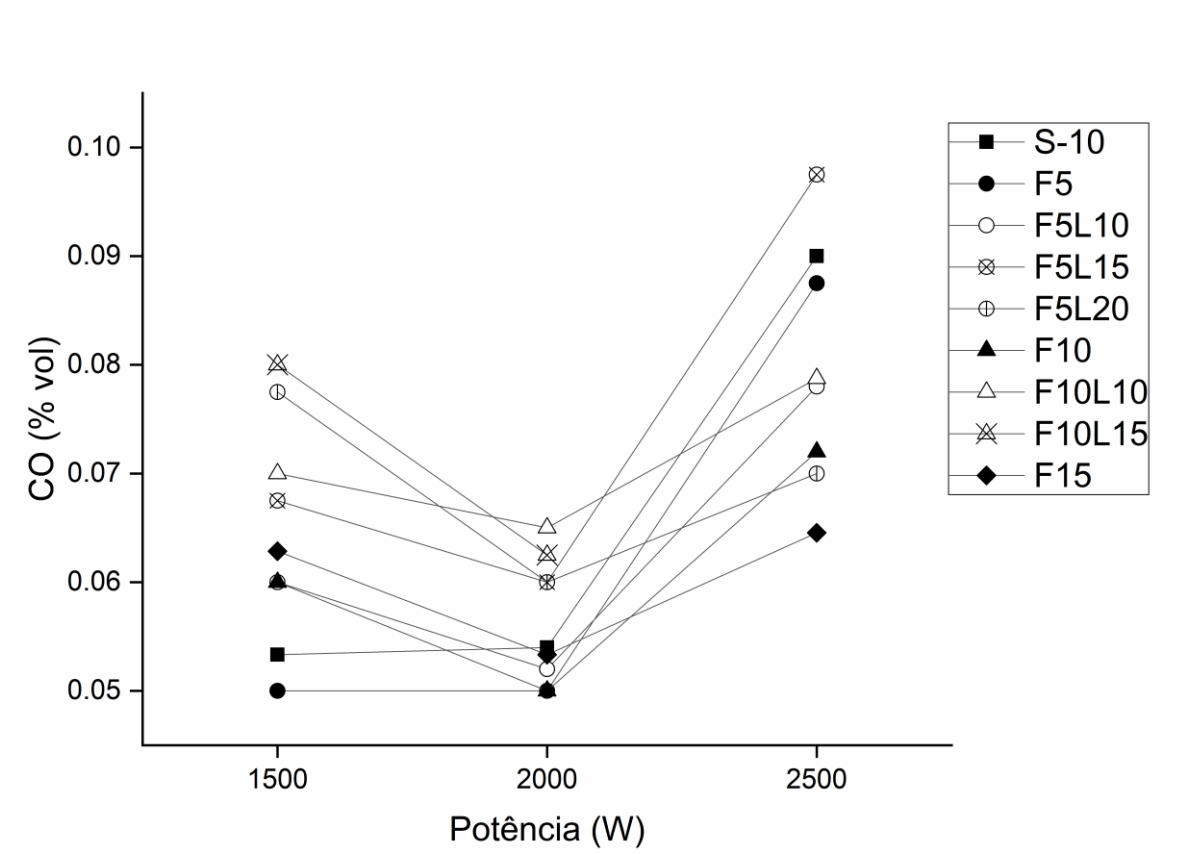
Fonte: Autor.

A Figura 43 apresenta os resultados de emissão de CO_2 obtidos em cada ensaio. Nota-se o aumento da emissão deste gás com o aumento da potência aplicada ao motor em cada ensaio. O aumento da emissão deste gás de acordo com o aumento da carga aplicada ao motor é esperado, uma vez que haverá maior quantidade de combustível sendo queimado. Houve pouca variação na emissão de CO_2 entre as amostras ensaiadas, porém as maiores emissões foram observadas no Diesel S-10. De forma geral, todas as misturas que continham farneseno e d-limoneno apresentam níveis muito próximos

entre si de emissão deste gás, ficando apenas um pouco abaixo da emissão apresentada pela amostra do combustível fóssil.

4.6.3 Emissões de CO

Figura 44. Variação de emissão de CO em função da potência para todas as misturas.



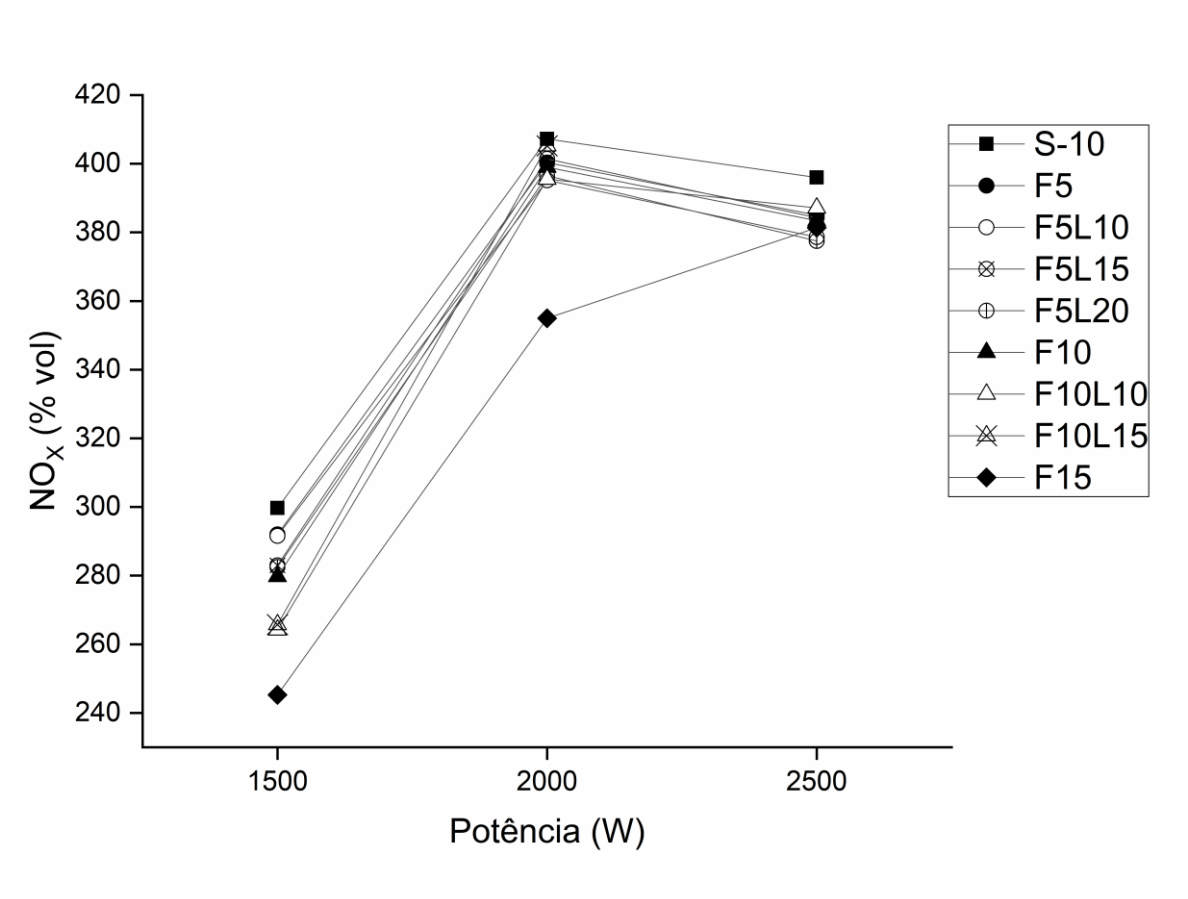
Fonte: Autor.

As emissões de CO de cada amostra nos ensaios realizados estão apresentadas na Figura 44. A quantidade de CO observada ficou dentro da faixa esperada de acordo com a literatura em todos os ensaios. Nota-se que houve uma diminuição da quantidade emitida por todas as amostras na potência de 2000 W. A potência de 2500 W foi a condição que obteve a maior emissão deste gás para todas as misturas ensaiadas. É possível observar que na maior solicitação do motor, a emissão de CO verificada para o S-10 só é menor do que a da amostra F5L15, enquanto todas as outras amostras com biocombustíveis apresentaram uma menor emissão deste poluente, inclusive a amostra

F5L20. Entretanto, o ensaio a 2500 W da amostra F10L15 não foi realizado. Nota-se também que todas as amostras que continham apenas farneseno apresentaram todas as emissões de monóxido de carbono menores ou iguais àquela apresentada pela amostra S-10 de referência, apesar de a diferença ser pouco representativa. De forma geral, a utilização dos biocombustíveis reduziu os níveis de emissão na potência próxima à nominal do motor.

4.6.4 Emissões de NOx

Figura 45. Variação de emissão de NO_x em função da potência para todas as misturas.



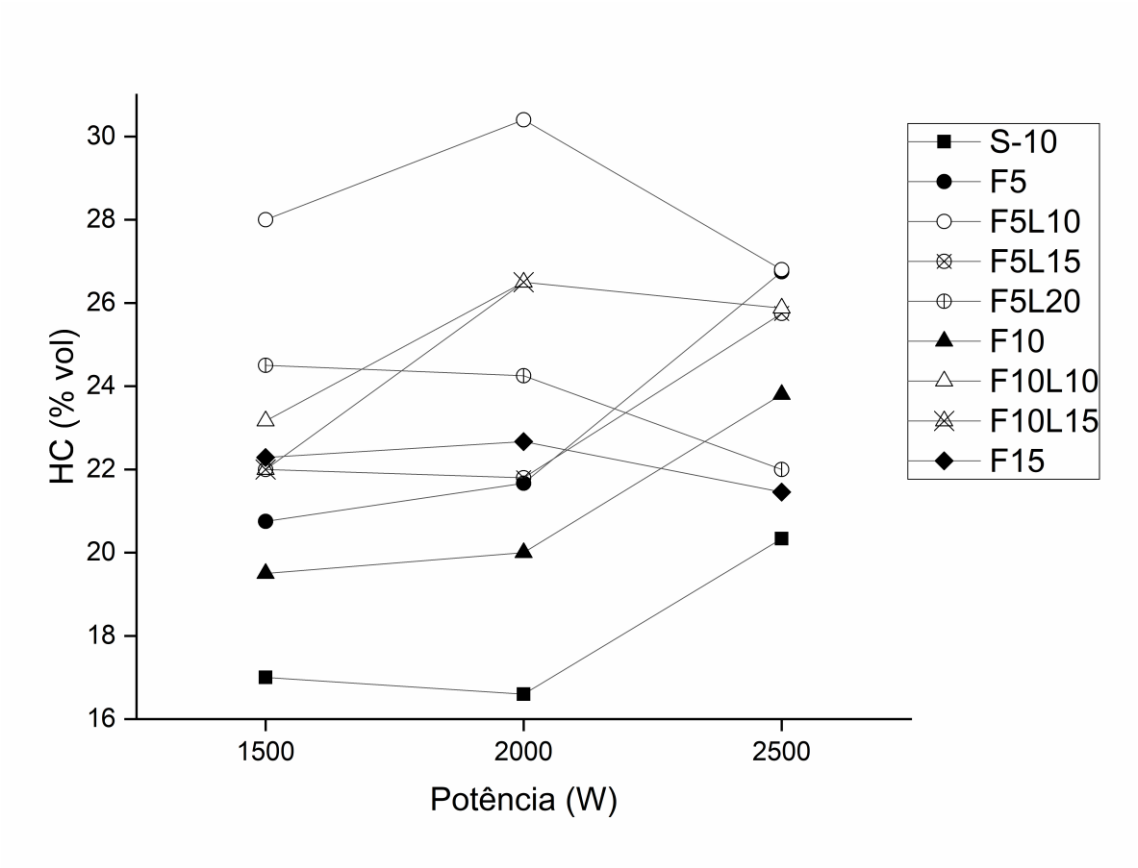
Fonte: Autor.

A Figura 45 apresenta os dados obtidos para emissão de NO_x em todas as condições ensaiadas. Pode-se observar que as emissões à carga mais baixa são muito inferiores às observadas nas cargas maiores, o que é coerente com as condições menos extremas observadas em termos de pressão e temperatura no interior do cilindro.

Os maiores níveis de emissões foram observados no ensaio a 2000 W. Nota-se menor produção de NO_x em todas as misturas em relação ao diesel S-10, de forma que a aditivação com farneseno e d-limoneno diminuiu esse tipo de emissão. Vale ressaltar que a produção de NO_x na combustão está relacionada a temperaturas muito elevadas durante a combustão. Ao relacionar os resultados observados anteriormente com o comportamento da pressão na câmara, pode-se dizer que provavelmente parte dessa redução se deve a menores temperaturas atingidas durante a combustão, especialmente no caso das amostras com d-limoneno. Entretanto, foi observado o mesmo padrão de redução de emissão de NO_x para o farneseno, sendo que possivelmente sua presença na mistura foi um dos fatores que contribuiu para o fato. A presença de d-limoneno em misturas para motores de ignição por compressão já apresentou redução nos níveis de emissão de NO_x em trabalhos realizados, mesmo que não tenha sido avaliado o comportamento da pressão interna do cilindro nos mesmos. (Rahman, 2019)

4.6.5 Emissões de HC

Figura 46. Variação de emissão de HC em função da potência para todas as misturas.



Fonte: Autor.

As emissões de hidrocarbonetos não queimados (HC) são mostradas na Figura 46. Observou-se uma grande variação nas medições realizadas, sendo que quanto maior a potência do motor, menor a diferença observada entre as amostras. Nota-se que o diesel S-10 apresentou as menores emissões, e que, de forma geral, a presença do farneseno gerou um aumento nos níveis de HC presente nos gases de escape. As misturas aditivadas com farneseno e d-limoneno apresentaram aumento nas emissões de HC, porém se observa uma tendência clara do aumento das concentrações de cada componente com o aumento observado nos níveis de HC gerados amostras ensaiadas. Entretanto, fica observa-se aumento desse tipo de emissão com a utilização de ambos os biocombustíveis. Com o estudo da pressão interna, nota-se que a combustão das misturas que continham

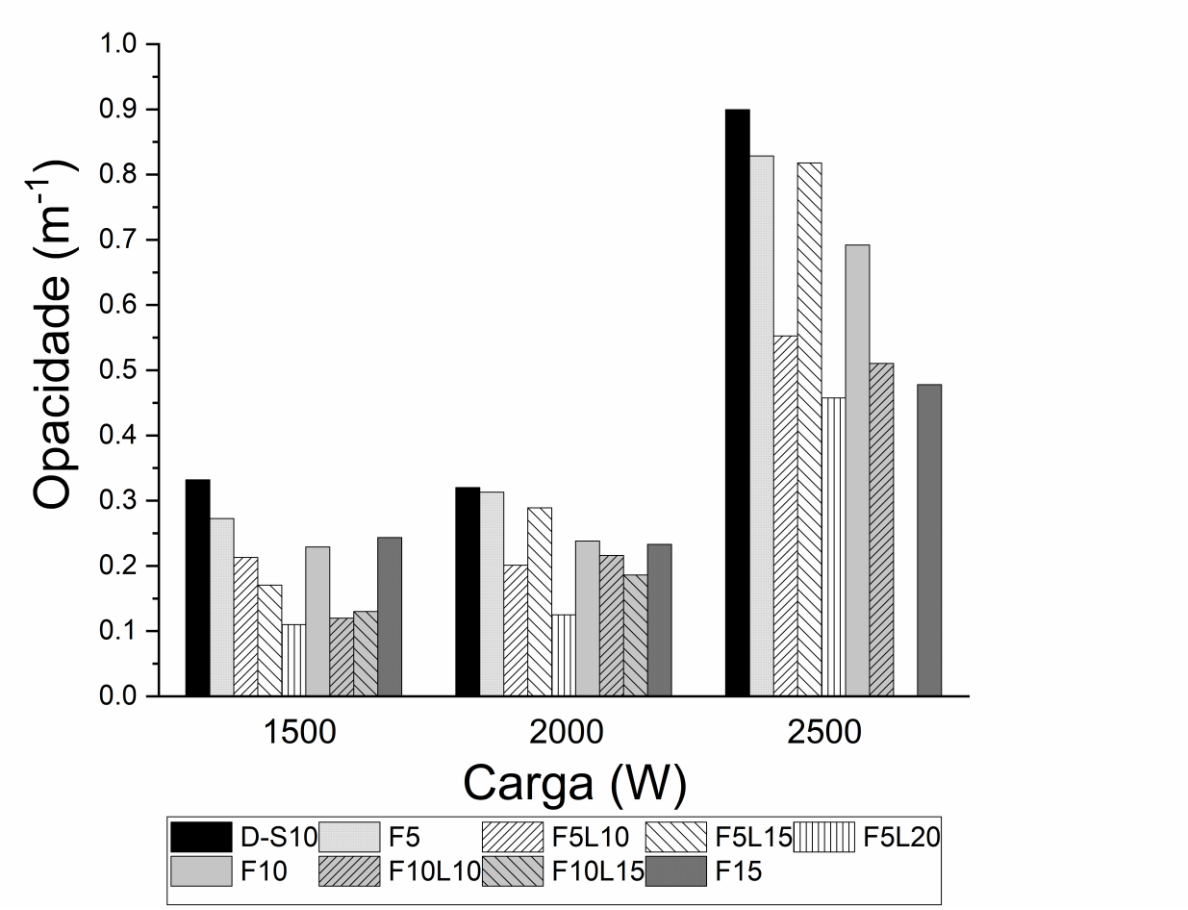
os dois aditivos utilizados demorava mais a atingir a maior elevação na taxa de liberação de calor, apresentando menor tempo disponível no processo de combustão para concluir a queima do combustível, o que pode ter causado o aumento observado nas emissões deste composto.

4.7 Emissões de Particulados (Opacidade)

As medições da opacidade da fumaça de cada ensaio foram realizadas com o opacímetro Tecnomotor TM 133, cuja sonda foi inserida na tubulação de escape do motor em cada ensaio realizado. Todos os resultados para emissão de material particulado obtidos nos ensaios foram tabelados, e sua média foi calculada de acordo com o indicado pelo fabricante.

A fumaça escura produzida por motores a diesel é composta por partículas de carbono liberadas devido à quebra térmica das longas moléculas de hidrocarbonetos presentes no combustível. Este é um processo que ocorre na região mais rica da chama, e a emissão de *smoke* (material particulado) aumenta com a carga aplicada ao motor, devido a uma combustão mais rica com maiores tempo de difusão da combustão, maiores temperaturas e menor oxidação durante a expansão dos gases que ocorre com menor concentração de oxigênio (SHER, 1998).

Figura 47. Diagrama da Opacidade das emissões de cada carga aplicada.



Fonte: Autor.

A Figura 47 apresenta os dados de opacidade obtidos para cada amostra e condição ensaiada. É possível observar que o aumento da carga aplicada ao motor gerou aumento gradual na opacidade da fumaça. Observou-se que em todas as condições ensaiadas, a presença de ambos os aditivos levou a uma redução na opacidade dos gases de escape. Nota-se que a presença do d-limoneno foi mais ativa neste processo, sendo que sua adição gradual levou à redução das emissões observadas. A presença do farneseno gerou uma leve melhora ao reduzir a opacidade de forma mais significativa apenas na maior carga ensaiada. Entretanto, o efeito da redução relacionado à presença do d-limoneno foi observado em todas as condições testadas.

Uma possível explicação para este comportamento observado está novamente ligada à forma que as misturas queimam durante a combustão em cada uma de suas fases. Na terceira fase da combustão, chamada "*post-combustion*" ou "*afterburn*", a queima volta

a ser "*chemically controlled*" (controlada pela velocidade das reações químicas) de acordo com Merker (2012). É nesta fase que ocorre a oxidação, ou queima, do material particulado (*soot*) produzido nas fases anteriores da combustão. Desta forma, o comportamento de queima mais lenta observado no estudo da combustão das misturas pode ter contribuído para a redução da presença deste poluente nos gases de escape, observados através da redução da opacidade dos gases de escape nas amostras que continham mais biocombustível. Assim como na combustão, o efeito foi mais acentuado nas misturas que mais continham d-limoneno. Outro fator que provavelmente teve influência neste resultado foi o fato de que tanto o farneseno quanto o d-limoneno são compostos livres de enxofre, de forma que sua adição gera redução na concentração desta molécula no combustível. Um combustível com menor teor de enxofre emite menos material particulado.

5. Conclusão

Foi possível preparar todas as misturas planejadas, obtendo-se misturas homogêneas e monofásicas. Também foram realizados os ensaios das misturas de diesel S-10 comercial e farneseno, assim como os ensaios com até 25% de biocombustíveis adicionados, além do próprio biodiesel presente no produto comercial, chegando a mais de 32% de biocombustível de forma global na mistura.

O motor apresentou funcionamento e partida normais durante quase todos os ensaios e somente começou a mostrar funcionamento irregular na potência mais elevada utilizada. Este efeito provavelmente poderia ter sido evitado caso fosse possível alterar o ponto de injeção de combustível do motor, para permitir uma melhor queima através do ajuste do avanço de injeção.

O comportamento da combustão das misturas F5 e F10 foi satisfatório e acima do esperado, indicando que o farneseno, apesar de não ser ideal para motores a diesel por possuir insaturações, apresenta características que podem melhorar a combustão em uma mistura que possui biodiesel em concentrações iguais ou superiores.

Apesar de no primeiro momento parecer causar prejuízos no processo de combustão, o d-limoneno mostrou ter potencial de ser um bom aditivo por seu desempenho nas potências mais elevadas. Sem aumento do consumo específico, apresentou redução nas emissões de NOx e de material particulado, podendo até apresentar resultados muito superiores desde que possam ser realizadas mudanças no tempo de injeção de acordo com a mistura utilizada.

Não houve alteração significativa no consumo específico observado para todas as amostras, a adoção de d-limoneno e farneseno não levou a um aumento do consumo do motor.

O desempenho observado de todas as misturas em termos de emissões foi positivo em relação ao observado para o combustível fóssil de referência. A redução mais significativa no que diz respeito à emissão de material particulado na forma de fumaça. A presença dos biocombustíveis, de modo geral, afetou positivamente as emissões.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Uma das alternativas a ser abordada é realizar ensaios que permitam caracterização mais profunda das misturas obtidas, como curvas de destilação, análise termogravimétrica, de forma a verificar a influência sobre as propriedades finais do combustível, bem como permitir avaliação da necessidade de inserção de novos componentes.

Também poderiam ser realizados testes utilizando diesel sem a presença de biodiesel, de forma a avaliar a influência isolada do Farneseno como componente do combustível, bem como seu comportamento com a adição de d-limoneno.

Outra possibilidade seria a aplicação de 10% de farneseno junto a outros aditivos para avaliar o desempenho e as emissões, inclusive buscando a melhor composição contendo d-limoneno. Utilizar etanol proveniente de cana de açúcar em junto ao farneseno e ao biodiesel também pode ser um estudo importante para avaliar mais aplicações de biocombustíveis renováveis.

Seria interessante realizar ensaios semelhantes aos que foram feitos utilizando bancadas mais versáteis, com motores de veículos, que possuam variáveis de ajuste de injeção, por exemplo, abrindo novos horizontes para o estudo do comportamento da combustão e das emissões variando os tempos de injeção por tempo e por ignição.

Pode ser relevante a realização de um estudo com ensaios de longa duração com as melhores misturas de farneseno e de farneseno com d-limoneno, para avaliar os efeitos nos componentes do motor, observando-se a carbonização dos componentes. Assim poderia ser verificada a capacidade do limoneno de livrar o motor de problemas devido à aplicação de um combustível mais reativo que contém 4 duplas ligações (caso do farneseno).

7. Referências bibliográficas

AHLGREN, E. O.; BÖRJESSON HAGBERG, M.; GRAHN, M. Transport biofuels in global energy–economy modelling – a review of comprehensive energy systems assessment approaches. **GCB Bioenergy**, v. 9, n. 7, p. 1168–1180, 2017.

AMYRIS. **Amyris safety data sheet: Biofene**. [s.l: s.n.]2014.

ANP (2014). Resolução ANP n° 45, de 25 de Agosto de 2014. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: < http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014 >. Acesso em 19 jan 2019.

BAKER, H. S. et al. Higher CO2 concentrations increase extreme event risk in a 1.5 °c world. **Nature Climate Change**, v. 8, n. 7, p. 604–608, 2018.

BELLER, H. R.; LEE, T. S.; KATZ, L. Natural products as biofuels and bio-based chemicals: Fatty acids and isoprenoids. **Natural Product Reports**, v. 32, n. 10, p. 1508–1526, 2015.

BENJAMIN, K. R. et al. Developing commercial production of semi-synthetic artemisinin, and of β-Farnesene, an Isoprenoid Produced by Fermentation of Brazilian Sugar. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 8, p. 1339–1345, 2016.

BENK, A.; COBAN, A. A simple method for the production of fuel and fuel additives from renewable low-viscosity mineral oils (Number-10 oil) and their mixtures. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1491–1499, 2020.

BRANCO. **Manual de serviço - Mores 2 Tempos e 4 Tempos Diesel**. Branco Podutos de Força e Energia. 2010.

BRANCO. **BD-4000**. Disponível em: <https://www.branco.com.br/la/pt_br/catalogo-de-produtos/geradores/bd4000.html>. Acesso em: 05 fev. 2020.

BREITMAIER, E. **Terpenes: flavors, fragrances, pharmaca, pheromones**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

BROCK, D. et al. New completely renewable biofuels: Formulations and engine tests on an unmodified up-to-date diesel engine. **Green Chemistry**, v. 20, n. 14, p. 3308–3317, 2018.

BROWN, J. et al. Farnesene-Derived Base Oils. In: **Environmentally Friendly and Biobased Lubricants**. Boca Raton: CRC Press, 2017. p. 4–34.

BUTCHER, M. G. et al. Fungal metabolites as precursors to renewable transportation fuels. **Fuel**, v. 215, n. November 2017, p. 123–141, 2018.

CNPE [Conselho Nacional de Política Energética] **Resolução CNPE nº 16, de 29 de Outubro de 2018**. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 29 de Outubro de 2018. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/arquivos/2018/resolucao_16_cnpe_29-10-18.pdf>. Acesso em: 23 Fev. 2019

CONCONI, C. C. **Avaliação Físico-Química E O Potencial De Desempenho Do Farnesano, Biodiesel De Soja, Diesel Fóssil E Suas Misturas Por Meio Da Energia De Ativação E Da Correlação Com As Emissões Em Motores Diesel**. Tese (Doutorado em Ciências - Térmica e Fluidos) Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 2016

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

COZZI, L.; GOULD, T. **What would it take to limit the global temperatura rise to 1.5 c**. Disponível em: <https://www.iea.org/commentaries/what-would-it-take-to-limit-the-global-temperature-rise-to-15c>. Acesso em: 23 jan. 2020.

DE OLIVEIRA, M. Diesel de cana. **Pesquisa Fapesp 153**, 2008.

EIA. **World Petroleum and Other Liquids Consumption (million barrels per day)**. Disponível em: <https://www.eia.gov/outlooks/steo/tables/pdf/3dtab.pdf>. Acesso em: 4 fev. 2020

EPA. **Presidential Green Chemistry Challenge: 2014 Small Business Award**. Disponível em: <https://www.epa.gov/greenchemistry/presidential-green-chemistry-challenge-2014-small-business-award>. Acesso em: 2 fev. 2020.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética](2019) **Balanço Energético Nacional (BEN)**. Disponível em < https://ben.epe.gov.br>. Acesso em: 19 jun. 2020.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética] (2019) **Análise de conjuntura dos biocombustíveis.** Ano base 2018 Disponível em <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2018>. Acesso em: 20 jun. 2020.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética] (2020) **Balanço Energético Nacional (BEN)**. Disponível em < https://ben.epe.gov.br>. Acesso em: 19 jan. 2021.

GANESAN, V. **Internal Combustion Engines (Fourth Edition)**. [s.l.] Tata McGraw-Hill Education Pvt. Ltd, 2013.

GARCEZ, C. A. G.; VIANNA, J. N. DE S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 645–654, 2009.

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

GRANVILLE, A. **Estudo Comparativo entre Combustíveis Utilizados na Frota de Ônibus Urbanos da Cidade de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Energia).

Universidade de São Paulo, 3 out. 2014.

GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial Crops and Products**, v. 129, n. December 2018, p. 201–205, 2019.

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

GYSEL, N. R. et al. Impact of sugarcane renewable fuel on in-use gaseous and particulate matter emissions from a marine vessel. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 6, p. 4177–4182, 19 jun. 2014.

HELLIER, P. et al. The importance of double bond position and cis-trans isomerisation in diesel combustion and emissions. **Fuel**, v. 105, p. 477–489, 2013a.

HELLIER, P. et al. Combustion and emissions characterization of terpenes with a view to their biological production in cyanobacteria. **Fuel**, v. 111, p. 670–688, 2013b.

HÉMERY, D.; DEBEIER, J.-C.; DELÉAGE, J.-P. **Uma história da energia**. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 1993.

HENNING, S. K.; YOO, T.; CHAO, H. S. **Farnesene-based macromonomers and methods of making and using the same**United States, 2020.

HUELIN, F. E.; MURRAY, K. E. **α-farnesene in the natural coating of apples [19]Nature**Nature Publishing Group, , 1966.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Bioenergy**. Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/bioenergy>. Acesso em: 15 dez. 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Data and statistics**. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Sustainable Development Goals&indicator=Renewable share in final energy consumption (SDG 7.2)>. Acesso em: 20 jan. 2020.

IEA Bioenergy. **Biofuels in Brazil**. Commercializing Conventional and Advanced Liquid Biofuels from Biomass. IEA Energy Technology Network A Bioenergy Task 39. 2014

KALGHATGI, G. Is it really the end of internal combustion engines and petroleum in transport? **Applied Energy**, v. 225, p. 965–974, 1 set. 2018.

KLEIN, B. C. et al. Low carbon biofuels and the New Brazilian National Biofuel Policy (RenovaBio): A case study for sugarcane mills and integrated sugarcane-microalgae biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, n. September, p. 109365, 2019.

LA ROVERE, E. L. et al. Economic and social implications of low-emission development pathways in Brazil. **Carbon Management**, v. 9, n. 5, p. 563–574, 2018.

MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Revisão. v. 30, n. 2, p. 382–387, 2007.

MATTOS, R. A. DE. **Estudo da influência de aditivos naturais nos pontos de entupimento a frio, de turbidez e de fulgor de biodiesel e de misturas diesel-biodiesel**. [s.l: s.n.].2012

MCPHEE, D. J. **FARNESENE INTERPOLYMERS**, 2012.

MCPHEE, D. J. Sesquiterpenes as chemical building blocks: β-Farnesene. In: **Catalytic Process Development for Renewable Materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. p. 56–76.

MCPHEE, D. J. et al. **POLYFARNESENES**, 2013.

MERKER, G. P. Combustion Engines Development, Mixture formation, Combustion, Emissions and Simulation. Springer, 2012

MEWALAL, R. et al. Plant-Derived Terpenes: A Feedstock for Specialty Biofuels. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 3, p. 227–240, 2017.

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

MÓDOLO, D. L. et al. Avaliação do Desempenho e das Emissões de um Motor Diesel Operando com Misturas Diesel , Biodiesel e D- Limoneno Materiais e Métodos. **Cimcco**, v. 4, p. 1–7, 2017.

MÓDOLO, D. L. **Utilização do D-Limoneno como aditivo ao biodiesel em motores de ignição por compressão**. Bauru, SP: [s.n.]2017.

MOHORČICH, J. What can biofuel commercialization teach us about scale , failure , and success in biotechnology ? Sentience Institute p. 1–68, 2019.

OH, Y. K. et al. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. **Bioresource Technology**, v. 257, n. February, p. 320–333, 2018.

OPEC. **2017 OPEC World Oil Outlook**. [s.l: s.n.]. v. 4

OSSWALD, P. et al. An experimental flow reactor study of the combustion kinetics of terpenoid jet fuel compounds: Farnesane, p-menthane and p-cymene. **Fuel**, v. 187, p. 43–50, 2017.

PURUSHOTHAMAN, K.; NAGARAJAN, G. Experimental investigation on a C.I. engine using orange oil and orange oil with DEE. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1732–1740, 2009.

RAHMAN, S. M. A. et al. Fuel properties and emission characteristics of essential oil blends in a compression ignition engine. **Fuel**, v. 238, n. October 2018, p. 440–453, 2019.

REDDY, S. Performance study of four stroke C.I. engine using diesel - orange oil blend. **International Journal of Engineering Technology and Management Sciences**, v. 3, n. 3, 2019.

RICHTER, S. et al. Experimental and modeling study of farnesane. **Fuel**, v. 215, n. November 2017, p. 22–29, 2018.

SHER, E. Handbook of air pollution from internal combustion engines : pollutant formation and control. p. 663, 1998.

SORIANO, J. A. et al. Influence on Performance and Emissions of an Automotive Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Paraffinic Fuels: GTL and Biojet Fuel Farnesane. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 4, p. 5125–5133, 2018.

SOTO, F. et al. The determination of the activation energy of diesel and biodiesel fuels and the analysis of engine performance and soot emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 174, n. November 2017, p. 69–77, 2018.

SOTO, F. et al. A comparative study of performance and regulated emissions in a medium-duty diesel engine fueled with sugarcane diesel-farnesane and sugarcane biodiesel-LS9. **Energy**, v. 176, p. 392–409, 2019.

STATTMAN, S. L.; HOSPES, O.; MOL, A. P. J. Governing biofuels in Brazil: A comparison of ethanol and biodiesel policies. **Energy Policy**, v. 61, p. 22–30, 2013.

TASHIRO, T. et al. Early trace of life from 3.95 Ga sedimentary rocks in Labrador, Canada. **Nature**, v. 549, n. 7673, p. 516–518, 2017.

TECNOMOTOR. Manual de instruções - Analisador de gases TM131. 2011.

TECNOMOTOR. **"TM 131 - Analisador De Gases"**. 2020, Disponível em: <http://www.tecnomotor.com.br/novosite/index.php/produtos/inspecao-veicular/tm-131-gas-analyzer>. Accesso em: 02 Fev 2020.

TECNOMOTOR. **"TM 133 - Opacímetro"**. 2020, Disponível em: <http://www.tecnomotor.com.br/novosite/index.php/produtos/inspecao-veicular/tm-133-opacimeter>. Accesso em: 02 Fev 2020.

TRACY, N. I. et al. Hydrogenated monoterpenes as diesel fuel additives. **Fuel**, v. 88, n. 11, p. 2238–2240, 2009.

VILARDO, C.; LA ROVERE, E. L. Multi-project environmental impact assessment: insights from offshore oil and gas development in Brazil. **Impact Assessment and Project Appraisal**, v. 36, n. 4, p. 358–370, 2018.

WAISMAN, H. et al. A pathway design framework for national low greenhouse gas emission development strategies. **Nature Climate Change**, v. 9, n. 4, p. 261–268, 2019.

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

ZABEL, G. **Peak People: The Interrelationship between Population Growth and Energy Resources**. Disponível em: <https://www.resilience.org/stories/2009-04-20/peak-people-interrelationship-between-population-growth-and-energy-resources/>. Acesso em: 20 jan. 2020.

Anexo 1 – Documentos do Analisador de Gases

Certificado de verificação do Analisador de Gases

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO

Doc. 19

CERTIFICADO DE VERIFICAÇÃO: 15794173

Executor: 104		Número do Inmetro: 0039961-2	
Instrumento: Medidor de Gases de Exaustão Veicular	Marca: TECNOMOTOR	Modelo: TM 132	Número de Série: 0000000000099481
Dados Complementares: Marca de Selagem: G9630315-2; Classe de Exatidão: Classe 0; Marca de Verificação: 1386907-3; Nº PEF: 0,500; Validade até:21/03/2020; Data de Emissão: 25/09/2019		Código Serviço: 0226	Valor: R$ 425,55
		Número do Documento de Arrecadação: 294103213001339948	
		CNPJ ou CPF: 48.031.918/0030-69	
Nome/Razão Social: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO		Data: Verificado em 23/09/2019 conforme Portaria 155/2005 sendo APROVADO	
Endereço: ENGENHEIRO LUIZ EDMUNDO CARRIJO COUBE - 14-01			
Bairro: VARGEM LIMPA	CEP: 17033-360	Agente Metrológico: 360 - VALMIR DITOMASO	
Município: Bauru	U.F.: SP / Telefone:		

Manutenção de calibração realizada no Analisador de gases

TECNOMOTOR DISTRIBUIDORA S.A.

RUA MARCOS VINÍCIUS DE MELLO MORAES, 657 - SANTA FELÍCIA - SÃO CARLOS-SP
CNPJ: 01.811.547/ 0001-30 I.E.: 637.321.580.110
TELEFONE: 16 2106 8000
ORDEM DE SERVIÇO Nº: 14563

P.A.M.: ☒ 54/2009 - Analisador de Gases ☐ 103/2009 - Opacímetro TM 133 ☐ 196/2009 - Opacímetro BEA 714
MÊS: SETEMBRO - 2019
AUTORIZAÇÃO: 10001631
Nº LACRE RETIRADO: C6026612-0
Nº LACRE COLOCADO: REPARADO

ESTABELECIMENTO / CNPJ	ENDEREÇO	DATA	MARCA MODELO	Nº SÉRIE
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA F 48031918003069	AV ENG LUIZ EDMUNDO C COUBE 14-01 BAURU – SP 17033360 VARGEM LIMPA	10-09-2019	TM 131 TECNOMOTOR	099481

Nº INVENTÁRIO	ETIQUETA	SERVIÇO EXECUTADO	QTDE	DESCRIÇÃO DE PEÇAS
00399612		AÇÃO TOMADA: - FEITA A TROCA DOS COMPONENTES DANIFICADOS - FEITA A REVISÃO E LIMPEZA INTERNA, TROCA DAS MANGUEIRAS RESSECADAS - TESTADO, CALIBRADO E SELADO.	02 01 01 01 01	MINI FILTRO C TM131/132*79818 ELEM COAL GR8P3A-KA00E8*09017 SENSOR DE OXIGENIO 081438 LACRE PLAS(INMETRO) COR CINZA ETIQUETA VALIDADE CALIBRACAO

Executor do serviço
RG: 45.652.480-0

IMPORTANTE:

De acordo com a Portaria 065/2015, Art. 5º *Estabelecer que o proprietário, responsável pelos instrumentos de medição regulamentados, deverá assinar e manter no local de uso, as ordens de serviço para cada manutenção realizada pelos proponentes/permissionárias por um período de 2 anos.*

Este documento deve estar disponível para o fiscal do IPEM por um período de 2 anos a partir da data de realização do serviço.