

LUIS CARLOS RÍOS QUIROGA

LUIS CARLOS RIOS QUIROGA

**Avaliação da relação entre a Energia de Ativação e a Energia Útil para
Diferentes Misturas de Etanol e Gasolina Aplicados a Motores de Ignição
por Centelha**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área de
Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador : Profa. Dra Ivonete Avila

Co-orientador: Prof. Dr. José Antonio Perrella
Balestieri

Guaratinguetá
2016

R586a

Rios Quiroga, Luis Carlos

Avaliação da relação entre a energia de ativação e a energia útil para diferentes misturas de etanol e gasolina aplicados a motores de ignição por centelha / Luis Carlos Rios Quiroga – Guaratinguetá, 2016
134 f. : il.

Bibliografia: f. 102-109

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ivonete Ávila

Coorientador: Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri

1. Análise térmica
2. Motores de combustão interna.
3. Combustíveis para motores I. Título

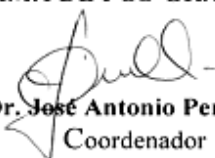
CDU 543.226 (043)

LUIS CARLOS RIOS QUIROGA

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

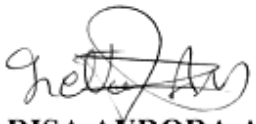

Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. IVONTE ÁVILA
Orientadora / UNESP-FEG


Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRE MATELLI
UNESP/FEG


Prof. Dr. ALEX MENDONÇA BIMBATO
UNESP/FEG


Prof.ª. Dr.ª. GRETTA LARISA AURORA ARCE FERRUFINO
INPE/Cachoeira Paulista


Prof. Dr. DELSON LUIZ MODOLO
UNESP/FEB

Novembro de 2016

DADOS CURRICULARES

LUIS CARLOS RIOS QUIROGA

NASCIMENTO	02.06.1964 – PEREIRA / RISARALDA / COLOMBIA
FILIAÇÃO	Oscar de Jesus Rios Ciro Marina Quiroga Tamayo
1984/1989	Curso de Graduação Engenharia Mecânica – Universidad Tecnológica de Pereira
1990/1992	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Universidad Tecnológica de Pereira.
2012/2016	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

À minha esposa Angélica que sempre me incentivou a realizar esta jornada, que nos momentos mais difíceis esteve ao meu lado, me apoiando nesta importante etapa da minha vida. Aos meus filhos por seu apoio, compreensão, carinho e paciência.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que, de alguma forma ou em algum momento, contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço em especial: à Professora Ivonete Ávila, orientadora deste trabalho, pela paciência, tempo, dedicação além das palavras de incentivo para a conclusão deste trabalho; ao Professor José Antonio Perrela, coorientador, pelo seu apoio, acompanhamento e ajuda em todo meu tempo de estudo na Faculdade.

A todos os professores do programa de Pós-graduação de Engenharia Mecânica com os quais muito pude aprender e obter grandes contribuições durante este trabalho.

A toda equipe do Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC₃), em especial aos pesquisadores, Dra. Gretta L. A. Arce Ferrufino e Dr. Carlos M. R. Luna, por contribuírem ativamente com diversas sugestões, idéias e questionamentos nesta pesquisa.

Aos técnicos do Laboratório de Máquinas Térmicas, em especial ao Antonio A. M. Rizzato, pela ajuda e amizade.

A meus amigos Adriana Lopez V., Germán Ibarra, Santiago Sánchez, Johan Cortez S., Jorge M, Avella, pelo apoio e amizade incondicional.

À minha família: meus pais Marina e Oscar, que jamais deixaram de me incentivar e dos quais sempre tive valiosos conselhos e palavras de apoio para alcançar esta etapa; minha sogra Margoth pelo acompanhamento e apoio nesta jornada.

À PAEDEX – AUPI pela bolsa de estudo, à UNESP pela oportunidade de continuar meus estudos e à Universidad Tecnológica de Pereira pelo apoio econômico.

QUIROGA, L. C. R. Avaliação da relação entre a Energia de Ativação e a Energia Útil para Diferentes Misturas de Etanol e Gasolina Aplicados a Motores de Ignição por Centelha. 2016, 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

Resumo

A aplicação do etanol como combustível ou como aditivo misturado à gasolina é muito importante para a maioria dos países que procuram reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e mitigar os gases de efeito estufa. O uso cada vez maior de misturas de etanol e gasolina torna cada vez mais relevante o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, de forma a favorecer uma melhor compreensão do efeito do teor de etanol na mistura com a gasolina no desempenho do motor. Esta tese tem por objetivo avaliar se existe, ou não, uma relação entre a energia de ativação da mistura de etanol e gasolina, obtida pelas técnicas de análise térmica, e a energia útil obtida em testes de motor. Foram utilizadas diferentes percentagem de etanol na mistura de etanol-gasolina denominadas por E0 (gasolina pura), E5 (5% v/v etanol), E10, E15, E20, E25, E30, E50 e E75. O estudo cinético foi realizado em um sistema simultâneo TG (termogravimetria) e DTA (análise térmica diferencial) com a metodologia para ensaios não isotérmicos para obter a energia de ativação. Além de utilizar a análise do sinergismo, entre os componentes das misturas, como ferramenta para avaliar o efeito do teor de etanol na mistura com a gasolina. A energia útil dos combustíveis foi obtida nos testes de dinamômetro no motor monocilíndrico padrão de ciclo Otto com seis taxas de compressão diferentes. Na análise dos dados verificou-se que existe sinergismo nas misturas com teor de etanol entre 5% e 30%. Estas misturas também foram as que apresentaram melhores resultados na potência, para taxas de compressão entre 6:1 a 7:1. Os resultados da análise térmica mostram que as misturas com baixo conteúdo de etanol (até 30%) apresentam maior volatilidade e, possivelmente, esta é característica que melhora a combustão nos motores de ciclo Otto.

Palavras chave: Análise térmica, motor padrão, gasolina, etanol, energia de ativação, energia útil.

QUIROGA, L. C. R. Evaluation of the Relationship Between Activation Energy and Useful Energy for Different Ethanol and Gasoline Mixes Applied to Spark Ignition Engines. 2016, 132 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering)– Engineering Faculty of Guaratinguetá Campus, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

Abstract

The use of ethanol as fuel or as an additive blended with gasoline is very important for most countries which aim to reduce the heavy dependence on fossil fuels and mitigate greenhouse gases emission. An increased use of ethanol and gasoline blends has placed great relevance on acquiring knowledge about their physical and chemical properties. Thus, knowledge of such properties favors a better understanding of the effect of the percentage of ethanol/gasoline blends on engine performance. This thesis aims to assess whether there is or not a relationship between the activation energy of the mixture of ethanol and gasoline, obtained by thermal analysis techniques, and the useful energy obtained in engine tests. They used different percentage of ethanol in the ethanol-gasoline blends denoted by E0 (pure gas), E5 (5% v/v ethanol), E10, E15, E20, E25, E30, E50 and E75. A kinetic study has been conducted through a simultaneous TG (thermogravimetry) and DTA (differential thermal analysis) by following the methodology of non-isothermal tests to obtain the activation energies of the tested mixtures. Was used the synergism analyze, between the components of the mixtures, as a tool to evaluate the effect of ethanol content in the gasoline mixture. The useful energy fuel was obtained by dynamometer tests to Otto cycle single cylinder standard engine with six different compression rates. In the data analysis was found that synergism exists in mixtures with ethanol content between 5% to 30%. These mixtures also showed the best power results for compression ratios of 6:1 to 7:1. The thermal analysis results showed that mixtures with low ethanol content (to 30%) exhibit higher volatility and, possibly, this characteristic improves combustion in Otto cycle engines.

Keywords: Thermal analysis, standard engine, gasoline, ethanol, activation energy, useful energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pressão de vapor de líquido nas misturas gasolina – etanol.....	14
Figura 2. Metodologia geral dos testes.....	18
Figura 3. Variação de concentração dos gases em função do Lambda.	27
Figura 4. Sistema TG/DTA Simultâneo Q600 da TA Instruments.	44
Figura 5. Cadinho de alumina com e sem tampa para testes TG.	45
Figura 6. Metodologia para os testes termogravimétricos TG e DTG.	51
Figura 7. Motor Petter A1 monocilíndrico.	53
Figura 8. Sistema de mudança da taxa de compressão.....	54
Figura 9. Carburador com válvula de agulha para ajuste da mistura.	55
Figura 10. Dinamômetro elétrico e balança.	55
Figura 11. Grupo de resistores elétricos para simulação de carga.....	56
Figura 12. Diagrama esquemático dos equipamentos utilizados nos ensaios de combustão. ...	57
Figura 13. Metodologia para os testes de motor.....	58
Figura 14. Placa de aquisição de dados DAQ-USB 6211 NI.	61
Figura 15. Placa de condicionamento de sinais do motor.	62
Figura 16. Tela de apresentação do programa em LabView®.	62
Figura 17. Caracterização do sensor de pressão de vácuo.....	64
Figura 18. Curva característica do termopar tipo K.	65
Figura 19. Curva característica do sensor de temperatura NTC de líquido de resfriamento....	66
Figura 20. Curva de calibração do sensor de vazão de ar.....	67
Figura 21. Analisador de gases Discovery G4.	68
Figura 22. Montagem da sonda coletora de gases no cano de escapamento.	70

Figura 23. Curvas TG e DTG para (a) gasolina tipo A (E0) e (b) etanol (E100): (15±0,5) mg; ar sintético a 100 mL/min; 10° C/min.....	71
Figura 24. Testes TG e DTG para misturas E25 e E50: massa de (15±0,5) mg; ar sintético a 100 mL/min; 10° C/min.	72
Figura 25. Comparativo de testes TG e DTG de misturas de etanol e gasolina.....	73
Figura 26. Comparativo entre testes TG e DTA para todas as misturas com atmosfera de ar sintético 10mL/min.....	75
Figura 27. Testes TG: (15±0,5) mg; ar sintético a 100 mL/min; para misturas com 3 razões de aquecimento ($\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e 20°C/min).....	76
Figura 28. Método Cinético aplicado para a mistura E25: (15±0,5) mg; ar sintético a 100 mL/min para misturas com 3 razões de aquecimento ($\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e 20°C/min).	77
Figura 29. Comparativo de Energia de ativação (E_a) para todas as misturas.....	78
Figura 30. Análise comparativa dos eventos de perda de massa entre as curvas TG teórica e experimental para todas as misturas.	80
Figura 31. Análise comparativa das diferenças nas temperaturas dos eventos observados entre as curvas TG teórica e experimental para todas as misturas.	82
Figura 32. Teste para ajuste da máxima potência do Motor Petter em função (a) da relação ar-combustível e (b) do avanço da ignição para mistura E25.	85
Figura 33. Potência em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.....	86
Figura 34. Consumo específico de combustível em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.	87
Figura 35. Consumo de combustível em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.....	88
Figura 36. Parâmetro lambda em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.....	89
Figura 37. Temperatura dos gases de escape em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.	90

Figura 38. Emissões de dióxido de carbono (CO_2) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina	92
Figura 39. Emissões de oxigênio (O_2) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina	92
Figura 40. Emissões de monóxido de carbono (CO) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.....	93
Figura 41. Emissões de hidrocarbonetos (HC) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.	94
Figura 42. Emissões de óxido de nitrogênio (NO_x) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.	95
Figura 43. Potência do motor em função do teor de etanol nas misturas.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teores de etanol usado em alguns países atualmente e previsto para uso futuro.	12
Tabela 2. Propriedades do etanol.....	41
Tabela 3. Dados técnicos do motor.	51
Tabela 4: Parâmetros experimentais adotados e resultados obtidos nos testes.	60
Tabela 5. Dados de caracterização do Sensor de vácuo no sistema de admissão.....	63
Tabela 6. Dados de tensão em função da temperatura para o termopar tipo K.	64
Tabela 7. Dados de caracterização de sensor NTC de temperatura líquido de resfriamento. ..	65
Tabela 8. Dados para a caracterização do sensor de vazão de ar.	67
Tabela 9. Temperaturas e perdas de massa nos testes das misturas.	74
Tabela 10. Energia de ativação para as misturas testadas.	79
Tabela 11. Erro relativo para decomposição térmica da massa em misturas etanol e gasolina.	80
Tabela 12. Percentuais na interação das temperaturas de pico nas curvas DTG em misturas etanol e gasolina.	83
Tabela 13. Erro relativo da energia de ativação obtida em misturas etanol e gasolina.	83
Tabela 14. Parâmetros resultantes da etapa de calibração para mistura E25.	85
Tabela 15. Relações estequiométricas para os combustíveis testados.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/C	Relação ar/combustível
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BMEP	Pressão média efetiva (do inglês: <i>Brake Mean Effective Pressure</i>)
BSFC	Consumo específico de combustível (do inglês: <i>Break Specific fuel consumption</i>)
CFR	Motor monocilíndrico padrão (do inglês: <i>Cooperative Fuel Research</i>)
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DI	Injeção Direta (do inglês: <i>Direct Injection</i>)
DOHC	Duplo comando de válvulas (do inglês: <i>Double Over Head Cramshaft</i>)
DSC	Calorimétrica Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
ETBE	Etil Tert-Butil Éter
Exx	Misturas etanol-gasolina em xx percentagem de etanol em volume
GEE	Gases Efeito Estufa
HC	Hidrocarbonetos não queimados
HCCI	Sistema Homogêneo de Carga com Ignição por Compressão (do inglês: <i>Homogeneous-Charge Compression-Ignition</i>)
IMEP	Pressão média indicada (do inglês: <i>Indicated Mean Effective Pressure</i>)
ICE	Ignição por centelha
ICO	Ignição por compressão
IAD	Índice de Octanagem do Combustível ou Índice ante detonante
MAP	Sensor de Pressão do Ar de Admissão (do inglês: <i>Manifold Air Pressure</i>)
MAF	Sensor de Fluxo de Massa na Admissão (do inglês: <i>Mass Air Flow</i>)
MCI	Motores de Combustão Interna
MTBE	Metil Tert-Butil Éter
MON	Método de determinação de octanagem MON (do inglês: <i>Motor Octane Number</i>)
Mxx	Misturas metanol-gasolina em xx porcentagem de metanol em volume

NTC	sensor eletrônico de temperatura (do inglês: <i>Negative Temperature Coefficient</i>)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PME	Pressão Média Efetiva
PMI	Ponto Morto Inferior
PMS	Ponto Morto Superior
ppm	Partes por milhão
RON	Método de determinação de octanagem RON (do inglês: <i>Research Octane Number</i>)
RPM	Rotações por minuto
RVP	Pressão de vapor Reid
SI	Ignição por centelha (do inglês: <i>Spark Ignition</i>)
SAD	Sistema de Aquisição de Dados
T	Torque, medido em N.m
TG	Termogravimetria
VDC	Voltagem de Corrente Continua

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial de Arrhenius [kJ/mol]
E	Energia de ativação [kJ/mol]
$f(\alpha)$	Modelo de reação [n.a.]
$g(\alpha)$	Forma integral do modelo de reação [n.a.]
k	Coeficiente taxa de reação
kS	Mil amostras (do inglês: <i>kilo Samples</i>)
m	Massa da amostra [mg]
m_f	Massa final da amostra (no final da análise) [mg]
m_o	Massa inicial da amostra [mg]
N	Número de revoluções por unidade de tempo [rpm]
n	Ordem de reação
Q	Calor liberada durante a combustão [kJ]
R	Constante universal dos gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
rc	Taxa de compressão do motor
Vc	Volume da câmara de combustão do motor [cm^3]
Vd	Volume deslocado pelo pistão no motor [cm^3]
Wd	Potência medida no dinamômetro do motor [kW]

Símbolos Gregos

α	Grau de conversão
β	Razão de aquecimento
λ	Parâmetro lambda
η	Eficiência mecânica
ρ	Massa específica do ar na admissão do motor
τ	Atraso de ignição

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. OBJETIVOS	17
1.1.1. Objetivo Geral	17
1.1.2. Objetivos específicos.....	17
1.2. ORGANIZAÇÃO E FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. ESTADO ATUAL DO PROBLEMA DE PESQUISA.....	19
2.2. ANÁLISE TÉRMICA DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS	20
2.3. MISTURAS GASOLINA – ETANOL	22
2.4. EMISSÕES POLUENTES EM TESTES DE MOTOR.....	26
2.5. TESTES EM MOTOR PARA A OBTENÇÃO DE ENERGIA ÚTIL	31
2.6. ENERGIA DE ATIVAÇÃO E ATRASO DA IGNIÇÃO EM MISTURAS ETANOL- GASOLINA	34
2.7. AVALIAÇÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA PARA MISTURAS DE Etanol e gasolina	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. DESCRIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS	40
3.1.1. Álcool Combustível.....	40
3.1.2. Gasolina	41
3.2. APLICAÇÃO DA ANÁLISE TÉRMICA PARA COMBUSTÍVEIS	43
3.2.1. Modelo Cinético: <i>Model Free Kinetics</i>	46
3.2.2. Sinergismo nas misturas	49
3.2.3. Metodologia utilizada para análise dos resultados obtidos em análise térmica	50
3.3. CARACTERÍSTICAS DO MOTOR PADRÃO	51
3.3.1. Descrição do Motor Monocilíndrico	52
3.3.2. Instrumentação do Motor de Testes	56
3.4. PROCEDIMENTO DE TESTE NO MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA	57
3.5. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.....	60
3.5.1. Placa de Aquisição de Dados	60
3.5.2. Sistema de Condicionamento de Sinal.....	61
3.5.3. Programa em LabView®	62

3.6. CARATERIZAÇÃO DOS SENSORES	63
3.6.1. Caracterização do sensor de vácuo na admissão	63
3.6.2. Caracterização do sensor de temperatura de gases de escape.....	64
3.6.3. Caracterização do sensor de temperatura NTC do líquido de resfriamento.....	65
3.6.4. Caracterização do sensor de vazão de ar no sistema de admissão.....	66
3.7. ANALISADOR DE GASES	67
3.7.1. Procedimento de amostragem e análise de gases.....	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1. ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMBUSTÍVEIS	71
4.1.1. Análise dos Eventos de Decomposição dos Combustíveis.....	71
4.1.2. Análise Cinética	75
4.1.3. Sinergismo nas misturas	79
4.2. ENSAIOS NO MOTOR MONOCILÍNDRICO DE COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO.....	84
4.2.1. Ensaios de Desempenho do Motor Petter.....	84
4.2.2. Gases de escape	91
4.2.3. Correlação entre energia de ativação e energia útil do motor	96
5. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	97
5.1. CONCLUSÕES.....	97
5.1.1. Avaliação dos combustíveis através da análise térmica.	97
5.1.2. Análise do desempenho do motor	99
5.1.3. Correlação entre energia de ativação e energia útil	100
5.2. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
APÊNDICE A - Método de retirada do etanol da gasolina	109
APÊNDICE B – Elementos do sistema de instrumentação	110
APÊNDICE C - Painel frontal e diagrama de blocos da instrumentação de motor	121
APÊNDICE D - Procedimento inicial para usar o analisador de gases Discovery G4	123
APÊNDICE E – Tabela de resultados dos testes de motor	127
ANEXO A – Especificações da gasolina tipo A	130

1. INTRODUÇÃO

Energia é um dos fatores mais importantes que influenciam o desenvolvimento econômico e industrial. A combustão de combustíveis fósseis representava mais de 80% da utilização de energia primária do mundo no ano 2013 (U.S. DOE, 2015). O crescimento da população global, o aumento da mobilidade da população e da produção e consumo de bens e o transporte desses bens são preocupações consideráveis em estratégias energéticas futuras.

Custos variáveis do petróleo e um desejo para a segurança energética em países com recursos petrolíferos limitados são preocupações comuns (WESTBROOK, 2013). Os álcoois misturados à gasolina se apresentam como interessantes combustíveis alternativos, a fim de reduzir as emissões de poluentes. Isso porque os álcoois contêm oxigênio em sua molécula, são combustíveis muito voláteis e também há a possibilidade de adicionar pequenas quantidades de água na sua composição o que permite a redução da temperatura na câmara de combustão, melhorando a eficiência e diminuindo a saída de NOx e material particulado. Essas características são geralmente favoráveis para uma boa combustão. Além disso, a menor composição do carbono nos álcoois favorece a emissão quase nula de material particulado (WESTBROOK, 2013).

Em curto e médio prazo, o etanol misturado à gasolina será o biocombustível com maior potencial a ser utilizado mundialmente em veículos leves de passageiros. Este cenário é devido à tecnologia usada nos motores *flex fuel* (para misturas até 85% e 100% de etanol) e às pequenas mudanças que devem ser feitas nos motores do ciclo Otto convencionais para adequá-los ao uso de percentuais de etanol na gasolina, que podem variar de 10% a 20% (GALLAGHER; SLEPER, 2016). Anderson et al. (2012) estimam, segundo o desenvolvimento de cenários de disponibilidade futura de etanol nos Estados Unidos, que aumentos entre 4 e 7 pontos no RON (*Research Octane Number*) da gasolina serão possíveis através do aumento na mistura em 10% até 20% volume de etanol superior aos 10% já presente. Além disso, a substituição da gasolina por 100% de etanol permite a redução de Gases de Efeito Estufa (GEE) em até 74% em comparação com o uso de gasolina (CONSORCIO CUE, 2012).

Os Estados Unidos são o maior produtor de álcool a partir do milho, seguido do Brasil, que utiliza cana de açúcar. A União Europeia extrai o álcool de batatas e beterrabas, mas esse processo é pouco produtivo. A Colômbia estabeleceu-se como o segundo maior produtor de etanol, depois do Brasil, na América do Sul (CONSORCIO CUE, 2012).

Além da redução dos gases efeito estufa, outra vantagem para os países que têm potencial para obter o etanol a partir do cultivo da cana de açúcar é que este apresenta uma taxa elevada de retorno de energia. A taxa de retorno energético do etanol a partir da cana de açúcar tem um valor de 8, comparado com o etanol de milho que é de apenas 1,5 (MASIERO; LOPES, 2008).

Neste panorama, atualmente os países da América Latina que investem fortemente na cultura da cana de açúcar, como Brasil e Colômbia, lideram no uso e pesquisa de misturas etanol e gasolina. Ter uma melhor compreensão de misturas de etanol será, no futuro próximo, muito importante para desenvolver equipamentos que melhorem a eficiência de combustão de misturas etanol-gasolina. Além disso, decorrentes do uso do etanol na gasolina, acarretará na mitigação de poluentes na atmosfera das cidades com a maior densidade de veículos e, em geral, reduzir os GEE.

Globalmente, a *Global Renewable Fuels Alliance-GRFA* (2014) relata que em 2014 a produção de etanol foi de 90,38 bilhões de litros, o que ajuda na redução de GEE, podendo esta redução chegar a 106 milhões de toneladas de GEE apenas com a utilização de etanol na substituição de combustíveis fósseis.

O Brasil tem grande potencial para expandir a produção de etanol combustível de primeira geração. Bramatti e Cunsolo (2007) relatam que é necessária uma expansão no plantio de cana de açúcar de 20 milhões de hectares referentes à área atualmente ocupada com pastagem para substituir 5% de toda a gasolina consumida no mundo, ou o dobro desta expansão, caso o percentual de etanol na mistura chegue a 10%. A Colômbia, segundo o Consorcio CUE (2012), apresenta potencial para a expansão da terra arável dedicada a etanol, sendo que dos 40 mil hectares atuais há a possibilidade de um aumento de 1,52 milhões de hectares de áreas que são altamente adequadas, e de 3,4 milhões de hectares de áreas moderadamente adequadas (terras com pouca disponibilidade de água).

De 1986 a 1995 ocorreu no Brasil uma forte crise no setor sucro-alcooleiro devido à não garantia de disponibilidade do produto em conjunto com o aumento gradativo do preço do etanol em relação à gasolina. Além disso, houve a diminuição gradativa do incentivo ao Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI) para carros movidos a etanol. Esta crise, porém, favoreceu o desenvolvimento de uma tecnologia da “não dependência” de um único combustível. Desta forma, a indústria automotiva foi incentivada mais uma vez a desenvolver motores capazes de funcionar com mais de um combustível. Em março de 2003 surgiu a

primeira versão nas ruas do carro *flex fuel* ou bi-combustível (movido a etanol ou gasolina) introduzido pela Volkswagen com o carro Gol Total Flex.

A produção e a utilização do etanol, principalmente como combustível veicular, começou a ser praticada no Brasil desde 1931 e mais regularmente na década de 1970 com o programa Pro-Álcool. Porém, apenas nas últimas décadas do final do século XX e primeira deste século, é que o seu consumo evoluiu até alcançar a maturidade e consistência (RICO; MERCEDES; SAUER, 2010). Esta evolução no uso do etanol como combustível veicular transformou a cana-de-açúcar na segunda mais importante fonte primária e na principal forma de energia renovável na matriz energética brasileira. No ano de 2014 a produção e o consumo de etanol cresceram, respectivamente, 17,6% e 19,9% em relação ao ano anterior. Ressalta-se que a partir do ano de 2013 o governo determinou o aumento da proporção de álcool anidro na gasolina, de 20% para 25% e, conseqüentemente, o consumo de gasolina registrou queda de 0,2% para o mesmo período (EPE; MME, 2015).

O uso de etanol nas misturas com gasolina é hoje uma realidade em muitos países (LANE, 2015). Na Tabela 1 apresentam-se os teores atuais e futuros de etanol na mistura com gasolina em alguns países do mundo.

Tabela 1. Teores de etanol usado em alguns países atualmente e previsto para uso futuro.

PAIS	% Etanol atual		% Etanol futuro		Uso no país	Ref.
	Anidro	Hidratado	Anidro	Hidratado		
Brasil	25	100	27,5	100	Em geral	a
Paraguai	25		27,5		Em geral	a
Colômbia	10		20		Em geral	a
USA	7 e 15	85	20	100	Em alguns estados	a, b, c, d
Canadá	5 e 8,5		10		Em alguns estados	a,
Índia	5		10		Em algumas regiões	a, f
União Européia	2,6 e 5		10		A maioria dos países	a, g
China	7		10		Em algumas regiões	a, f
Japão	3		10		Em geral	a, e
Tailândia	10		15		Em geral	a,

Fonte: a. Biofuel Digget (2015), b. Anderson et al. (2012), c. EPA (2013), d. Rothamer, Jennings (2012), e. Orellana, Bonalume (2012), f. Sukumaran et al. (2010), g. Kampman et al. (2013).

Na Tabela 1 os países que usam etanol hidratado têm veículos com tecnologia *flex fuel* nos motores de combustão interna. Todos os países apresentam planos de aumentar o teor do etanol misturado com gasolina seja como combustível o como aditivo.

As necessidades globais de etanol combustível para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e para mitigar os gases de efeito estufa, tornam relevantes o conhecimento das propriedades físicas e químicas das misturas de etanol e gasolina. Assim, o conhecimento destes parâmetros favorece uma melhor compreensão do efeito do percentual de etanol na mistura com a gasolina no desempenho do motor.

Etanol e gasolina são substâncias amplamente estudadas e as suas características físico-químicas estão bem definidas. Entretanto, existe ainda a necessidade de caracterizar as misturas destes dois componentes, de forma a contribuir na otimização do processo de obtenção de energia durante a combustão, dependendo do teor de etanol na gasolina.

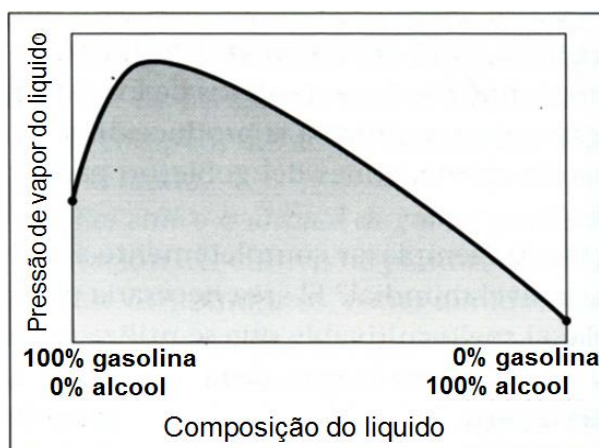
Em comparação com a gasolina, o etanol possui um maior índice de octano e calor latente de vaporização, o que permite maior taxa de compressão e, consequentemente, conduzir ao aumento da eficiência térmica. O etanol tem maior velocidade de combustão que também pode ajudar a aumentar a eficiência da combustão e minimizar a perda de energia (SILEGHEM et al., 2014; ZHUANG e HONG, 2013).

Segundo Cancino et al. (2011) nos combustíveis puros um conjunto diferente de reações e espécies químicas, para cada um deles, são necessários para a descrição do mecanismo de reação. Quando diferentes combustíveis são misturados, podem ocorrer reações cruzadas, além de diferentes reações de espécies intermediárias, sendo necessária a inclusão de reações adicionais no mecanismo de reação das misturas. Um exemplo do comportamento particular das misturas é a pressão de vapor (*Reid Vapour Pressure*, RVP). Segundo Rodriguez-Antón, Hernandez-Campos e Sanz-Pérez (2013), a adição de etanol à gasolina aumenta o RVP das misturas apenas até E30- E35, e o aumento máximo de RVP é de aproximadamente de 5 kPa até 6 kPa na gama de misturas de E4-E10.

As misturas de baixo teor de etanol são mais voláteis que a gasolina pura e ainda mais voláteis que o etanol puro, como pode ser observado na Figura 1.

Substâncias líquidas diferentes apresentam pressões de vapor também diferentes, numa dada temperatura. Isso porque tal propriedade física está completamente associada à intensidade das interações entre suas moléculas. Forças intermoleculares mais intensas, como é o caso das pontes de hidrogênio, provocam maior aderência entre as moléculas, tornando o líquido menos volátil, logo, sua pressão de vapor será menor. Por outro lado, quando a interação entre as moléculas é menos intensa, como nas forças de Van der Waals, o líquido é mais volátil, pois ligações fracas são rompidas com maior facilidade.

Figura 1. Pressão de vapor de líquido nas misturas gasolina – etanol.



Fonte: Adaptação a partir da www.ugr.es/~mota/Parte1-Tema04.pdf

Apesar do fato de que o RVP de etanol é muito menor do que da gasolina (por causa das interações mais fortes por pontes intermoleculares de hidrogênio entre as moléculas do etanol), algumas misturas destes combustíveis aumentam o RVP da mistura. Este desvio positivo do comportamento de mistura ideal (Lei de Raoult) ocorre porque as interações intermoleculares entre as moléculas do etanol e de hidrocarbonetos são mais fracas do que são nos dois líquidos puros e também devido à formação de misturas azeotrópicas entre o etanol e as frações mais leves da gasolina (n -butano, n-pentano, etc.) que reduzem a temperatura do ponto de ebulição e aumentam a pressão de vapor da mistura. Estes fatos foram confirmados pela análise do vapor de diferentes misturas de etanol-ETBE-gasolina¹ por cromatografia gasosa (RODRÍGUEZ-ANTÓN; GUTIÉRREZ-MARTÍN; MARTINEZ-AREVALO, 2015).

Para a caracterização de combustíveis, o atraso de ignição é um parâmetro crítico que influencia o comportamento dos motores de combustão interna (CANCINO et al., 2009). Muitas metodologias podem ser aplicadas para obter o parâmetro de atraso de ignição, entre elas as mais conhecidas são tubos de choque, máquinas de compressão rápida e reatores perfeitamente misturados (*batch*) (BRADLEY; HEAD, 2006).

O parâmetro RON, da sigla inglesa *Research Octane Number*, consiste na avaliação da resistência à detonação do combustível com o motor em baixa rotação, porém com carga plena. O parâmetro MON, da sigla inglesa *Motor Octane Number*, refere-se ao método contrário ao RON, no qual a resistência à detonação do combustível é avaliada em altas rotações do motor em plena carga. Os testes para obter RON e MON são feitos em motores

¹ ETBE (*Ethyl Tert-Butyl Ether*)

monocilíndricos padronizados e conhecidos como *Cooperative Fuel Research* (CFR), também são conhecidos como motores padrão. Nestes motores, a relação de compressão é variável, permitindo ajustes para geração da detonação, que pode estar sob controle e monitoramento. Este motor queima a mistura sob análise e misturas padrões conhecidos, compostas de uma mistura de n-heptano e isoctano em níveis de detonação padronizados e monitorados por um sensor eletrodinâmico, permitindo assim, por interpolação, calcular o índice de octano da amostra.

Segundo Bradley e Head (2006), a importância dos parâmetros RON e MON nas indústrias automotiva e de petróleo é tal que eles continuam a ser os parâmetros dominantes para a auto-ignição do combustível no motor. No entanto, o maior parâmetro da combustão é o princípio de atraso de auto-ignição para a mistura, sendo esta uma função do perfil temporal de temperatura e pressão.

Albahri, Riazi e Alqattan (2003), com relação à realização dos testes nos métodos *RON* e *MON*, e Sung e Curran (2014), com relação aos testes para obter o atraso de ignição com máquinas de compressão rápida e tubos de choque, concordam que estes ensaios são inviáveis em termos do alto custo e tempo necessário para a verificação do grande número de análises com combustíveis.

Para os motores ciclo Diesel e agora para os novos motores de ciclo Otto de injeção direta, (do termo em inglês *Gasoline Direct Injection* GDI), o ar aspirado para o interior do cilindro é depois comprimido pelo pistão. A compressão dos motores GDI é maior do que aquela que ocorre em motores a gasolina ou álcool que não utilizam esta tecnologia, fazendo com que o ar aspirado atinja temperatura superior a 500 °C. Após esse processo de elevação da temperatura do ar, o combustível é injetado na câmara de combustão, fazendo com que o mesmo entre em ignição. O tempo decorrido entre o início da injeção e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Este atraso é consequência do tempo requerido para que ocorra a pulverização; o aquecimento e evaporação do combustível; sua mistura com o ar e, finalmente, sua auto-ignição. Quanto menor for o atraso melhor será a qualidade de ignição do combustível. Um atraso longo provoca um acúmulo de combustível sem queimar na câmara, que quando entra em auto-ignição, já fora do ponto ideal, provoca aumento brusco de pressão e um forte ruído característico, chamado de batida diesel. O GDI é um sistema de injeção avançada para os motores a gasolina que, graças às altas pressões operacionais (acima de 100 bar) e estratégias sofisticadas de injeção multiponto combinadas com o turboalimentador, permitem a redução do tamanho do motor, melhor desempenho e reduções

significativas no consumo de combustíveis e emissões atmosféricas. A injeção direta GDI representa uma solução tecnológica com a finalidade de atender à tendência de redução de emissão exigida pelas regulamentações em diversos países.

Outros novos motores, nos quais é importante a propriedade de auto-ignição do combustível, são os motores HCCI (*Homogeneous Charge Compression Ignition*), capazes de operar com eficiências térmicas comparáveis aos dos motores de ignição por compressão convencionais com emissões de poluentes inferiores. Nos motores HCCI a ignição acontece em muitos pontos no mesmo tempo, sem frente de propagação de chama, como no caso dos motores SI (*Spark Ignition*). Dessa forma, o processo é controlado pela auto-ignição da mistura (ar – combustível). Por isso, urge ter controle sobre o tempo de início de auto-ignição e a duração da combustão (KUKKADAPU et al., 2013).

Neste contexto, o desenvolvimento de uma metodologia aplicada a testes de misturas etanol- gasolina usando técnicas termogravimétricas, para obter uma classificação dos mesmos em suas características mais importantes para o processo de combustão, surge como uma das motivações principais deste trabalho. Os testes de análise térmica são uma ferramenta econômica, rápida e simples comparada com os outros testes para classificação de combustíveis.

Considerando-se a aplicação das técnicas de análises térmicas, a termogravimetria tem sido amplamente aceita no estudo da cinética da combustão de combustíveis fósseis, mas hoje em dia também é usada para os biocombustíveis (JAIN; SHARMA, 2012).

Nos dias atuais, a instrumentação termoanalítica atingiu elevado grau de sofisticação, se popularizou em função de uma aplicação prática crescente e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores de vanguarda que se dedicam a pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Na pesquisa de Conconi, Crnkovic (2013) o retardamento da ignição está fortemente relacionada com a energia de ativação, por isso é importante na avaliação dos parâmetros de qualidade do combustível. Se a energia de ativação é menor, mais fácil é a combustão. A partir desta relação direta, faz-se uma classificação da qualidade dos diferentes combustíveis com base em sua energia de ativação.

Nesta tese de doutorado estudou-se a cinética de combustão de misturas de etanol e gasolina usando testes termogravimétricos com a aplicação do modelo cinético

isoconversional *Model Free Kinetics*. Também foi quantificada a energia útil obtida no virabrequim de um motor de ignição por centelha (motor SI), ao se utilizar diferentes misturas de etanol e gasolina.

Espera-se que estes resultados sirvam como subsídios para a melhor compreensão da cinética de queima de misturas de etanol e gasolina, para uso na otimização de projeto de motores e para o desenvolvimento de modelos de simulação.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Estabelecer a relação entre a energia de ativação obtida por análise termogravimétrica e a energia útil para diferentes misturas de etanol e gasolina em motores a ignição por centelha (motores SI). O estudo cinético é realizado com sistemas de análise térmica TG (Termogravimetria) seguindo a metodologia de ensaios não isotérmicos.

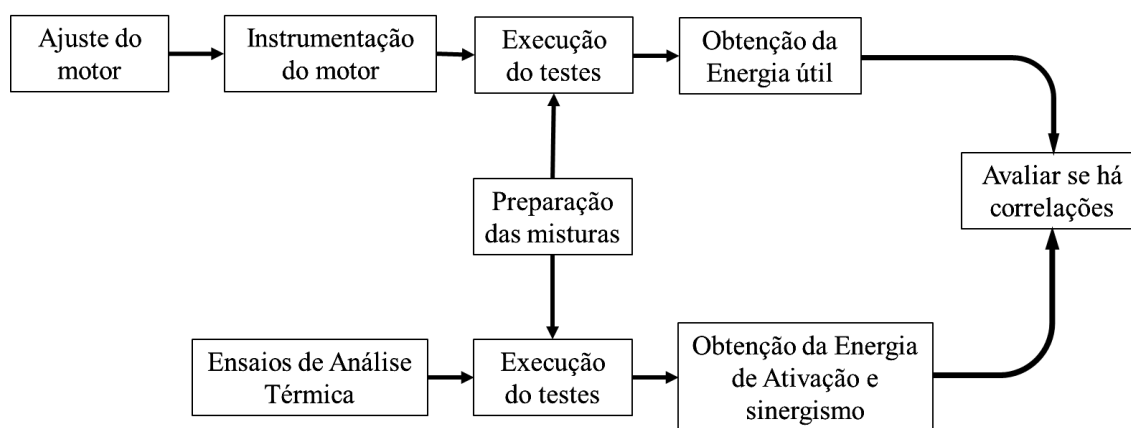
1.1.2. Objetivos específicos

1. Utilizar a sinergia entre dois ou mais componentes de uma mistura, como ferramenta de análise na interação do porcentual de etanol misturado na gasolina.
2. Quantificar a energia útil, obtida no virabrequim de um motor SI, ao utilizar diferentes misturas de etanol e gasolina.
3. Obter a energia de ativação das misturas etanol–gasolina utilizadas nos testes termogravimétricos.
4. Medir as concentrações dos gases emitidos durante os testes no motor SI para as diferentes misturas de etanol e gasolina.
5. Estabelecer a relação entre a energia útil obtida no motor com a energia de ativação do combustível.

1.2. ORGANIZAÇÃO E FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS

Em cumprimento aos objetivos propostos nesta tese, foram executados ensaios de combustão de misturas de etanol e gasolina em duas diferentes condições experimentais: testes de análise térmica e testes em motor. Nos testes de combustão em análise térmica avaliam-se as interações entre os combustíveis nas misturas de etanol-gasolina. Nos testes de combustão no motor avalia-se o efeito do percentual de etanol na mistura no desempenho do motor. Com os resultados obtidos nas duas condições experimentais avaliadas, é verificado se há relações entre eles. A Figura 2 mostra a metodologia geral utilizada neste trabalho de pesquisa.

Figura 2. Metodologia geral dos testes.



Fonte: Produção própria do autor.

Para melhor leitura e entendimento dos resultados neste trabalho, no capítulo 1 apresenta-se a introdução, objetivos e importância do tema pesquisado. No capítulo 2 tem a revisão bibliográfica das principais fontes. No capítulo 3 apresenta-se os equipamentos, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento dos testes. Finalmente no capítulo 4 estão os resultados em forma de figura e tabela de dados, e também, a análise de resultados. Além disso, apresenta-se conclusões e bibliografia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ESTADO ATUAL DO PROBLEMA DE PESQUISA.

A Universidade Tecnológica de Pereira, Colômbia, em acordo com o Ministério de Minas e Energia, a Ecopetrol e a Federação Nacional de Biocombustíveis daquele país, somaram recursos humanos e financeiros para desenvolver o projeto *Hacia el E20 en Colombia*. Como parte deste acordo consta o desenvolvimento de alguns projetos, tal como o Protocolo E12 - E15 (QUIRAMA et al., 2013), que investigou os efeitos de misturas de etanol e gasolina, em 12% e 15%, sobre a frota atual, sem nenhuma mudança para a combustão destas misturas nos carros de teste. Os testes foram feitos em curto prazo, sendo testados o desenvolvimento do motor, gases de escape, desempenho do sistema de injeção de combustível e os componentes poliméricos do motor.

Outro projeto é o Protocolo E20 (QUIRAMA et al., 2013), que avaliou os veículos mais representativos da frota no ano 2010, utilizando uma mistura de 20% de etanol na gasolina em testes de longa resistência (100 000 km). Verificou-se o rendimento do motor, comportamento dos gases de escape, desgaste nos componentes metálicos e plásticos por efeito do etanol na mistura com a gasolina, em testes periódicos para toda a pesquisa. Estes estudos forneceram informações ao governo colombiano acerca da possibilidade do aumento da percentagem de etanol na mistura até 20%, que neste momento é de até 10%. É importante ressaltar que a frota colombiana não é *flex fuel* e têm uma vida média de 12 anos, sendo que em 2011 estimou-se que mais de 40% dos veículos utilizavam ainda a tecnologia de carburador (QUIRAMA et al., 2013).

Nas pesquisas relacionadas ao Protocolo E12 - E15 e Protocolo E20 foram executados ensaios para avaliar o desempenho do motor e efeitos em seus materiais considerando-se misturas até 20% de etanol na gasolina. Agora é necessário pesquisar as características especiais que apresentam estas misturas na cinética de combustão.

Este tema de pesquisa é muito importante para os países dependentes de petróleo pois o uso de etanol nas misturas com gasolina contribui para a redução do consumo de combustíveis fósseis e poderia eliminar sua dependência da gasolina importada para uso veicular. Também é importante notar que o uso do etanol combustível na frota de veículos diminui a produção de gases de efeito estufa o que contribui para uma melhoria no ambiente

das cidades com a maior proporção de carros. Para isto é muito importante adquirir a experiência que o Brasil tem no uso de etanol combustível.

2.2. ANÁLISE TÉRMICA DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS

É um grupo de técnicas em que uma propriedade física da substância, e de seus produtos, é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

Técnicas de análise térmica têm sido utilizadas como ferramentas na compreensão do processo de combustão, pirólise, para estudar as características cinéticas, entre outros, que logo se usam na simulação de combustão de combustíveis. As técnicas mais empregadas são termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC). A partir das curvas TG é possível obter a curva da termogravimetria derivada (DTG), isto é, a primeira derivada da curva do TG em função do tempo ou da temperatura. Ensaios TG, DTA e DSC são rápidos e eficazes na determinação dos parâmetros cinéticos do processo de combustão de combustíveis em função da razão de aquecimento ou da temperatura (RUSTSCHEV, 1990).

Tadema (1956) é reconhecido como um dos primeiros pesquisadores a usar análise térmica para estudar os efeitos da combinação de diferentes óleos pesados e argilas para a combustão (HOPKIN, 1967; KöK, 1993). O autor indica que existem duas reações ou eventos térmicos principais, um de temperatura baixa e outro de temperatura elevada, mostrando a aplicabilidade da técnica DTA como ferramenta de análise térmica em óleos de petróleo bruto.

Termogravimetria é universalmente aplicada em problemas de análise térmica de combustíveis, incluindo o estudo de produtos derivados do petróleo. Além disso, muitos desses produtos são validados com a análise térmica. Leiva, Crnkovic e Santos (2006) estudaram diferentes óleos pesados e determinaram a energia de ativação (E_a) destes no processo de combustão. Os autores afirmam que a E_a é um dos parâmetros que também pode avaliar a qualidade de um combustível, pois está diretamente relacionada com o atraso de ignição (τ), que é uma função da pressão (P) e da temperatura (T). Assim, tanto melhor será a ignição quanto menor for o atraso de ignição do combustível e, conseqüentemente, menor a energia de ativação da combustão do óleo combustível. Estes parâmetros cinéticos podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais de análise térmica

No caso dos combustíveis líquidos derivados do petróleo, como diesel, querosene, gasolina e outros líquidos derivados de combustíveis sólidos, a termogravimetria é amplamente aplicada. Rustschev (1990) resume os principais trabalhos nesta área, afirmando que há uma grande utilização de técnicas termoanalíticas combinadas com outras técnicas físicas e químicas, as quais ajudam na interpretação das curvas obtidas na análise desses combustíveis.

Na área de combustíveis renováveis, ou biocombustíveis, encontra-se muitos estudos de análise térmica aplicada à biodiesel derivado de óleos vegetais. Oliveira (2010) avaliou o comportamento das curvas TG de alguns biodieseis a partir de três fontes diferentes, considerando duas atmosferas, nitrogênio e oxigênio. O estudo cinético das curvas TG em atmosfera de nitrogênio mostrou que quanto maior a energia de ativação do biodiesel maior a temperatura de início de degradação térmica (T_i). O biodiesel de palma é o mais volátil, seguido do biodiesel de babaçu e do biodiesel de sebo bovino. A termogravimetria em atmosfera oxidativa (oxigênio) mostrou que o biodiesel de sebo bovino apresenta maior estabilidade termo-oxidativa seguido do biodiesel de babaçu e do biodiesel de palma. Já a matéria-prima mais resistente à oxidação seria o óleo de babaçu, seguido do óleo de palma e do sebo bovino.

Uma das fontes mais estudadas de óleo para a produção de biodiesel é o pinhão manso (*Jatropha curcas*). Este combustível é analisado por diferentes investigadores, utilizando análise térmica. Os autores mais representativos de trabalhos com biodiesel de origem vegetal são: Singh (2013), Freire (2009), Jain (2012) e Rodriguez (2011). Eles analisam a estabilidade física, a energia de ativação, ponto nuvem, fluxo frio, entre outras características do biocombustível.

Crnkovic (2012), Oliveira (2010) e Jain (2010) desenvolveram pesquisas em análise térmica para o biodiesel proveniente de óleos de origem animal. Eles mostraram que estes óleos biodiesel têm características como ponto de neva, ponto de cristalização, que são mais pobres do que o biodiesel derivado de óleos vegetais.

Outro biocombustível com potencial de aplicação em todo o mundo é o etanol. No entanto, há poucos estudos que investigam a estabilidade térmica de etanol ou suas misturas com diesel, gasolina ou biodiesel aplicando análise térmica.

Li et al. (2012) realizaram uma pesquisa sobre etanol de segunda geração a partir de um material de bambu celulósico. Este documento mostra o processo de preparação de material

celulósico de bambu, que é irradiado com ultrassom numa solução aquosa de etanol para diluir a lignina. Em seguida, foram obtidas frações solúveis de etanol da lignocelulose. Essas frações foram submetidas a vários testes, incluindo TG e DTG para provar comparativamente a sua estabilidade térmica. As amostras irradiadas apresentam estabilidade térmica mais elevada e um teor mais elevado de lignina quando comparadas com as não-irradiadas.

Laza e Bereczky (2011) estudaram as misturas de óleos de sementes com etanol, fizeram a análise da estabilidade térmica das misturas e as alterações na viscosidade. Em todos os casos estudados, a degradação oxidativa começa a uma temperatura que está abaixo da degradação térmica. As curvas TG e DTG confirmou que parte do etanol, que tem um ponto de ebulição mais baixa, é mantida na mistura mesmo acima de 100 °C. Por isso, o etanol não tem efeito sobre a evaporação da mistura, só diminui a viscosidade.

Soto Pao (2005) pesquisou o comportamento do desempenho de motor do Ciclo Otto aplicando três taxas de compressão (8:1 - 9,5:1 - 11:1) num motor de 2,47 L com quatro pistões. A pesquisa correlacionou os resultados com a teoria da análise da cinética química de combustão das misturas etanol-gasolina, mas o autor não fez testes na balança termogravimétrica. Segundo o autor, a gasolina é uma mistura de compostos complexos, cujas reações de oxidação no processo de combustão em motores devem desenvolver-se em velocidades suficientemente elevadas, sendo que o etanol é queimado mais rapidamente que alguns dos compostos da gasolina. Esta é uma das causas pela qual a energia útil do combustível aproveitada pelo motor aumenta com a presença do etanol na gasolina.

Resumindo a revisão bibliográfica para o tema de análise térmica, ainda há poucas informações relacionadas às reações químicas de pré-ignição, retardo da auto-ignição e também poucos estudos empregando a análise térmica na determinação de parâmetros cinéticos para as misturas de etanol e gasolina. Assim, nesta pesquisa de doutorado será aplicada a análise termogravimétrica como ferramenta na classificação de qualidade na combustão das misturas de etanol e gasolina, determinando-se o valor da energia de ativação na decomposição térmica para cada mistura.

2.3. MISTURAS GASOLINA – ETANOL

Biocombustíveis de cadeias de carbono menores, principalmente álcoois, incluindo o etanol, metanol, n-butanol e iso-pentanol, são adequados para utilização em motores SI. As suas propriedades gerais de combustão são semelhantes às da gasolina e os obstáculos mais

comuns para a conversão de motores a gasolina para a utilização de etanol ou metanol têm sido a corrosão das linhas de combustível, filtros e juntas pelo álcool. Estes problemas têm sido normalmente resolvidos através da utilização de materiais diferentes para os componentes do motor e do sistema de combustível (BERGTHORSON; THOMSON, 2015). Motores SI requerem um combustível que se vaporiza facilmente e mistura-se rapidamente com o ar, e os biocombustíveis oxigenados de cadeias pequenas são adequados. A mistura de combustível é inflamada por uma vela de ignição e produz uma chama pré-misturada, turbulenta, que se propaga em toda a câmara com combustão quase homogênea (WESTBROOK, 2013). A ignição ocorre principalmente em locais em que a relação de equivalência é perto da estequiométrica e decresce marcadamente com misturas pobres. Limites de inflamabilidade e velocidades de chama para álcoois biocombustíveis (aproximadamente de 4% a 20%) são um pouco maiores que os da gasolina convencional (em torno de 1,4% a 7,6%) (VIVAS, 2012).

O objetivo do sistema de admissão, independentemente de qual seja, é que prepare a mistura a partir do ar ambiente e do combustível contido no tanque do veículo de forma que sejam satisfeitos os requisitos de funcionamento do motor para qualquer condição de trabalho. Em princípio, a melhor relação de mistura ar/combustível para motores SI de quatro tempos seria aquela em que o motor fornecesse a maior potência no eixo com o menor consumo de combustível, ou seja, o menor consumo específico de combustível. Na prática, obrigações com o controle de emissões ditam uma diferente situação, de forma que o consumo específico não seja o menor possível em certos casos (a mistura que determinar o menor consumo específico, e satisfizer os requisitos de controle de emissões, depende da rotação e da carga do motor).

O uso de biocombustíveis, em particular o etanol e biodiesel, em motores de combustão interna tem sido o foco de vários trabalhos recentes. Além de etanol, muitos compostos de cadeias lineares e ramificados da família dos álcoois, a partir de metanol até hexanol, têm sido estudados, com especial destaque para o estudo do butanol feito por He, Liu e Zhao (2015). Misturas etanol-gasolina e n-butanol-gasolina foram testadas num motor HCCI de um cilindro de quatro tempos, sob condições estequiométricas altamente diluídas por gases residuais. Os pesquisadores relatam que as misturas de n-butanol-gasolina têm autoignição mais cedo, menor duração da combustão e menor pressão indicada que as misturas com etanol, para os mesmos teores na mistura e condições constantes no motor.

Os álcoois combustíveis e as suas propriedades de combustão, incluindo ignição, propagação das chamas e as características de extinção, pirólise e reações de oxidação e seu potencial para produzir emissões poluentes, têm sido intensivamente investigados em experimentos de laboratório, enfatizando-se conceitos construtivos avançados no motor (SARATHY et al., 2014).

A pré-ignição é um fenômeno de combustão anormal que ocorre, principalmente, em motores turboalimentados em que a propagação da frente de chama estabelece-se antes do acionamento da vela de ignição. Pré-ignição é diferente da batida de pino tradicional, o que é um fenômeno de autoignição causado pelo aumento da temperatura e pressão da mistura de gás final em pontos diferentes à frente da chama iniciado pela faísca. Pré-ignição pode fazer com que a temperatura e pressão final do gás aumentem mais rapidamente do que ocorreria sob avanço da ignição convencional e pode assim levar a uma batida muito forte ou evento de super-batida ou detonação. A probabilidade da pré-ignição aumenta com o aumento da velocidade de chama laminar, para a mistura ar/combustível. No trabalho de Sarathy et al. (2014) foram considerados fenômenos de combustão relevantes para os motores como a velocidade laminar da chama para misturas de gasolina com álcoois. Metanol e etanol têm as maiores velocidades laminares de chama, embora estas velocidades sejam mais elevadas e possam aumentar a propensão à pré-ignição, outros fatores do combustível precisam ser considerados na avaliação da pré-ignição. Por exemplo, álcoois de baixo peso molecular têm maiores calores latentes de vaporização, o que pode reduzir as temperaturas no cilindro e diminuir a propensão à pré-ignição, sendo que seu elevado índice de octano pode inibir a ocorrência de super-batida (SARATHY et al., 2014).

Para estabelecer as diferenças entre as gasolinas produzidas e fornecidas nas refinarias dos Estados Unidos, Lacey et al. (2014) criou uma matriz de testes para oito gasolinas. O teor de etanol na gasolina foi de 10% e 20% em volume, especificamente para investigar o impacto da fração oxigenada em um motor monocilíndrico de combustão homogênea e ignição por compressão (HCCI). Com exceção do Brasil, esta concentração é mais elevada do que está atualmente disponível na maioria dos países, mas é relevante no contexto de recentes discussões sobre o aumento do teor de etanol na gasolina, em futuro próximo. As propriedades destes combustíveis variam de acordo com o conteúdo, em volume, de etanol, a sensibilidade ($S = \text{RON-MON}$) e conteúdo volumétrico de aromáticos e olefinas. Para cada combustível, foram realizados vários tipos de experiências para avaliar os efeitos do aumento do teor de etanol na combustão do motor HCCI. O aumento do teor de etanol levou a uma

série de mudanças importantes no desempenho do motor, incluindo o consumo específico de combustível, mas não se limitando a este.

Machado et al. (2011) estudaram combustíveis substitutos da gasolina comercial e misturaram eles com etanol. Testes no dinamômetro de motor foram realizadas, e o desempenho de gasolina oxigenada de alta octanagem foi reproduzido. Este estudo revelou que as misturas de iso-octano, tolueno, n-heptano e o etanol pode ser utilizadas como substituto aos combustíveis oxigenados. Estas misturas são usadas para investigar o efeito dos componentes individuais sobre as propriedades do combustível e seu desempenho em motores comerciais.

Bielaczyc et al. (2013) realizaram uma série de testes para determinar várias propriedades físico-químicas de misturas de etanol-gasolina, a partir de E5 (5% de etanol, 95% de gasolina) até E50 (etanol a 50%, 50% de gasolina). Estas misturas etanol-gasolina foram testadas no laboratório, num automóvel europeu de passageiros não modificado, em um dinamômetro de chassi, seguindo o novo ciclo europeu de condução (NEDC)². Foi empregado um amostrador de volume constante e analisadores para a quantificação dos gases de escape regulamentados e não regulamentados. Os resultados revelaram mudanças não lineares em resposta à adição de etanol ao combustível de base sobre certos parâmetros; e respostas lineares sobre os outros. Segundo os autores, o que é evidente é que a adição de etanol à gasolina afeta as emissões, através da modificação do processo de conversão catalítica, da injeção e da combustão.

O trabalho de Rodriguez-Antón, Gutiérrez-Martín e Martinez-Arevalo (2015) avalia o efeito da adição simultânea de etanol e ETBE (*ethyl tert-butyl ether*) em algumas propriedades físicas do motor a gasolina. Os autores pesquisaram os parâmetros mais relevantes destas misturas, a Pressão de Vapor Reid (RVP), a curva de destilação, o teor de oxigênio e a densidade. A principal conclusão de tal trabalho foi que o etanol, ETBE e gasolina nas misturas ternárias alteram alguns dos parâmetros importantes controlados pelos regulamentos oficiais dos combustíveis e podem afetar o desempenho do motor e as emissões gasosas.

Para tornar o uso do etanol combustível mais eficaz e eficiente, Zhuang e Hong (2014) estudaram o uso de dois pontos de injeção, um para a injeção direta do etanol e outro para a injeção de gasolina. Os autores relatam na investigação no sentido de mudar o tempo e o

² Os ciclos de condução são ciclos de referência para homologação de veículos, é um modelo de condução normalizado que é apresentado por um gráfico de velocidade/tempo.

ponto de injeção do etanol na mitigação da batida de pino e o uso de misturas pobres. Ao injetar diretamente etanol dentro do motor, as vantagens do etanol combustível, como o alto calor latente de vaporização, a alta velocidade da chama laminar, a grande inflamabilidade e melhor estabilidade na combustão de baixa temperatura, podem ser bem utilizadas para diminuir a batida de pino e melhorar o desempenho da combustão pobre. As vantagens da combustão pobre não se limitam às possíveis reduções das emissões. Em motores de combustão interna, as propriedades de equilíbrio termodinâmico dos reagentes e produtos da combustão pobre são susceptíveis a dar maior eficiência térmica.

Alguns autores como Kyriakides et al. (2013), Melo et al. (2012), Costa e Sodré (2010) e Schifter et al. (2013) estudam as misturas de etanol e gasolina hidratado com a finalidade de avaliar o desempenho do motor e os gases de escape da combustão, comparado com a gasolina tipo C (mistura de etanol anidro e gasolina). Muitos dos efeitos observados pelos pesquisadores são atribuídos ao elevado calor latente de vaporização da água, que diminui a temperatura da mistura quando é queimada, reduzindo assim a velocidade do processo de combustão.

2.4. EMISSÕES POLUENTES EM TESTES DE MOTOR

Na reação de combustão completa do combustível, também conhecida como teórica, os gases resultantes da combustão são o gás carbônico (CO_2), a água (H_2O) (normalmente em estado vapor) e o nitrogênio (N_2). Nessa reação, o único produto que é preocupante do ponto de vista ambiental é o CO_2 devido a impactos no efeito estufa e no aquecimento global. Porém, nas reações que ocorrem nos motores de combustão interna, outros gases também são formados, como o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), oxigênio (O_2), compostos orgânicos voláteis (COV) e outros.

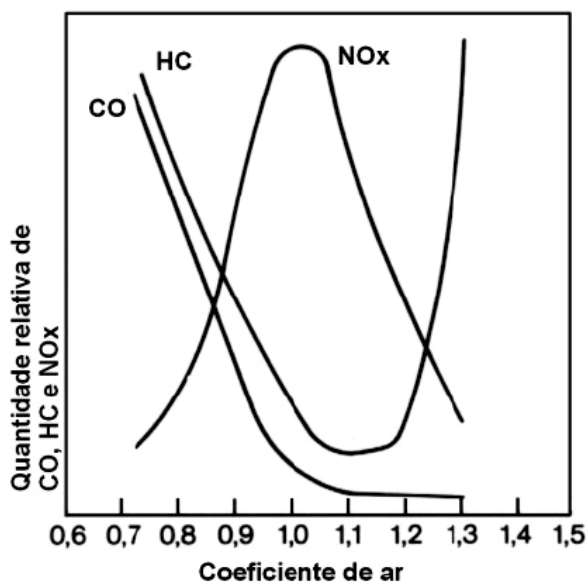
As razões de mistura ar-combustível são chamadas estequiométricas quando o O_2 é o necessário para queimar todo o combustível. A mistura ar-combustível, quando está com excesso de combustível, é chamada de mistura rica e apresenta, além do CO_2 e do H_2O , outros produtos tais como CO e HC . Por outro lado, quando há excesso de ar é chamada de mistura pobre. O parâmetro lambda (λ) representa a razão entre a relação ar-combustível real e a relação ar-combustível estequiométrica. A função λ representa a qualidade da mistura ar-combustível. A mistura é considerada rica quando a razão ar-combustível real é inferior à

razão ar-combustível estequiométrica, portanto $\lambda < 1$, e o caso contrário é mistura pobre, quando $\lambda > 1$.

Durante o funcionamento do motor tem-se uma variação da qualidade da mistura que ocorre por alguns motivos inerentes ao funcionamento. Forma-se CO no produto da combustão principalmente quando há insuficiência de oxigênio, ou seja, mistura rica. O HC é formado quando há a decomposição parcial do combustível durante a combustão. O NO_x é formado durante a combustão pela reação do oxigênio e o nitrogênio do ar em temperaturas de chama consideradas altas, acima de 1700°C (HEYWOOD, 1988), que usando misturas de etanol-gasolina podem estar em torno de 1900°C (QUIRAMA et al., 2013). Quando uma mistura pobre entra em combustão, devido ao excesso de oxigênio, a temperatura da chama será muito alta.

Pelo exposto, é possível verificar uma variação da quantidade dos gases considerados poluentes no escapamento em função da qualidade da mistura (λ). A Figura 3 detalha esta variação.

Figura 3. Variação de concentração dos gases em função do Lambda.



Fonte: Manual BOSCH, p. 37, fig. 3. (1995)

Não somente misturas consideradas ricas, mas também misturas próximas à estequiométrica pode aumentar a concentração de HC e CO. Apesar da mistura ser estequiométrica, parte do combustível não reage com o oxigênio devido à falta de homogeneidade da mistura. Ao empobrecer a mistura, ocorre o aumento da concentração de

NO_x. O máximo da concentração de NO_x ocorre por volta de λ entre 1,03 e 1,05, que normalmente corresponde a uma mistura considerada econômica no consumo de combustível (Figura 3).

A primeira tentativa para controlar e regulamentar as emissões de gases de exaustão baseadas em testes de motores foi introduzida na Califórnia em 1964 (SAMPAIO, 2011). A partir desta data, muitos outros regulamentos de emissões foram implementados globalmente.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão consultivo e deliberativo que estabelece, entre outros itens, os limites legais de emissões veiculares. A primeira resolução do programa que entrou em vigor no Brasil para estabelecer os limites de emissões no país foi a resolução CONAMA nº18, de 6 de maio de 1986.

Segundo Owen e Coley (1995) a primeira modificação no projeto do motor de combustão interna para reduzir as emissões de gases foi, provavelmente, a válvula de ventilação positiva do cárter. Essa válvula permite que alguns gases de dentro do motor que seriam expulsos ao ambiente (*blowby*) e outros gases sejam novamente injetados no coletor de admissão ao invés de serem lançados à atmosfera.

Segundo Costa, Sodré (2011) e Balki, Sayin (2014) outros fatores, como a taxa de compressão e avanço de ignição, têm relação direta com a formação de gases contaminantes. O aumento do valor do avanço de ignição pouco influi na produção de HC e CO, mas aumenta consideravelmente a formação de NO_x. A diminuição deste valor reduz a formação de NO_x, mas aumenta relativamente o consumo de combustível. O aumento da taxa de compressão provoca o aumento da temperatura máxima do ciclo e pode ocasionar, dependendo do motor, uma redução da relação volume/superfície. O primeiro fator aumenta a formação de NO_x e o segundo pode aumentar a formação de HC.

Nota-se, em geral, que todos estes fatores geram efeitos antagônicos em relação à formação destes três poluentes (CO, NO_x e HC). Por isso, há a necessidade, nos dias atuais, da utilização de um dispositivo de pós tratamento destes gases no escapamento. Este dispositivo é o conversor catalítico, ou conhecido apenas por catalisador, que converte os gases HC, CO e NO_x em CO₂, H₂O e N₂. Heywood (1988) explica que devido à sua alta energia intrínseca, os metais nobres são normalmente utilizados como elementos presentes nos catalisadores. A mistura entre Platina (Pt) e Paládio (Pd) é normalmente utilizada nos catalisadores automotivos.

Para a oxidação de CO, olefinas e metano, a atividade específica do paládio é maior do que a da platina. Na oxidação de compostos aromáticos, a platina e o paládio possuem efeitos semelhantes. O ródio é o principal ingrediente usado nos catalisadores comerciais para a remoção de NO_x, se comportando como um bom redutor de NO, sendo pouco afetado por compostos de CO e enxofre e produz menos NH₃ do que a platina.

No trabalho de Elfasakhany (2015), discute-se o desempenho e as emissões de escape do motor de ignição por centelha alimentado com misturas de baixo conteúdo (3% a 10%) de metanol e de etanol na gasolina. Os resultados do teste em motor indicam que as misturas ternárias com etanol, metanol e gasolina (EM) produziram menos poluentes do que as misturas binárias com etanol e gasolina (E) e o combustível puro gasolina (G). No entanto, as misturas de metanol e gasolina (M) têm as mais baixas emissões de CO e HC entre todos os combustíveis avaliados nos ensaios. As misturas binárias M revelaram emissões mais baixas de CO e HC do que as misturas ternárias EM, cerca de 5,5% e 6%, respectivamente. As misturas EM forneceram menores emissões de CO e HC, cerca de 5% e 2%, respectivamente. As misturas E apresentaram uma diminuição das emissões de CO e HC em torno de 31% e 14%, respectivamente, em comparação com a gasolina pura G. O autor também observou que adicionando maior quantidade de etanol ou metanol em misturas ternárias ou binárias com gasolina, o motor produz menos emissões.

Masum et al. (2015) aplicaram uma ferramenta de otimização para selecionar três proporções de misturas de álcoois e gasolina de forma a obter valor máximo de poder calorífico (MaxH), índice máximo de octano (MaxR) e máxima substituição de petróleo (MaxD). Estas misturas foram usadas para testes num motor a gasolina de quatro cilindros com a condição de ter a válvula de aceleração aberta totalmente, com velocidades diferentes. Os resultados obtidos foram comparados com os ensaios utilizando a mistura E15 e gasolina pura. Os resultados permitiram concluir que para todas as misturas de álcoois, incluindo a E15, ocorreu uma diminuição nas emissões CO e HC comparado aos dados obtidos com a gasolina pura. Entretanto, as emissões de NO_x nas misturas otimizadas de álcoois foi maior comparado aos ensaios com gasolina e menor que na mistura E15.

Costa e Sodré (2010) compararam o desempenho e as emissões de um motor ciclo Otto operando com etanol hidratado e com gasolina tipo C (gasolina misturada com 22% em volume de etanol anidro) evidenciando um aumento na eficiência térmica quando da operação com etanol hidratado, justificado pelo curto período de queima associado ao maior avanço de ignição. O etanol hidratado produziu emissões maiores para o CO₂ e NO_x e menores para o

CO e HC em comparação com a gasolina tipo C. O aumento das emissões de NO_x quando se utiliza etanol hidratado é devido ao avanço da ignição aplicado para obter maior potência de saída no motor.

Outras pesquisas, Bielaczyc et al. (2013); Costagliola et al. (2013); Melo et al. (2012); Melo Espinosa et al. (2012); Tongroon e Zhao (2013); Winther, Møller e Jensen (2012); Zhuang e Hong (2013) e Najafi et al. (2015), em que foram testadas misturas de combustíveis com gasolina-álcool resultaram também em menores emissões de HC, NO_x e CO e maiores emissões de CO₂ e aldeídos comparados à combustão de gasolina pura. O uso de combustíveis oxigenados proporciona elevadas emissões de compostos carbonílicos, um forte aumento em comparação com a gasolina (cerca de 3,5 vezes superior) foi medida por mistura de E85 e é principalmente devido ao acetaldeído. Esta mistura também apresenta uma redução nas emissões de 50% de benzeno e butadieno, classificadas como carcinogênico para humanos. Costagliola et al. (2013) concluiu que com o uso das misturas de álcool, as emissões de material particulado são fortemente reduzidas em comparação com a gasolina. A percentagem de redução do material particulado varia entre 60% e 90%.

Considerando-se as emissões de poluentes, a literatura mostra que os pesquisadores concordam que além do coeficiente de ar e do atraso de ignição, a emissão de gases poluentes pode ser influenciada pelas características construtivas e pelo tipo do motor de combustão interna, tais como a taxa de compressão, a forma da câmara de combustão, o tempo de abertura das válvulas (BERGTHORSON; THOMSON, 2015; ELFASAKHANY, 2015; MASUM et al., 2015; NAJAFI et al., 2015). As condições de operação do motor, como velocidade de rotação e carga, também interferem na emissão dos gases poluentes.

Os estudos e pesquisas deixam claro que são conhecidos os mecanismos de formação de poluentes provenientes dos MCI. Também já estão disponíveis algumas tecnologias de gerenciamento do controle de MCI com relação ao monitoramento de emissões e tratamento de gases emitidos no escapamento. Dessa forma, fica entendido que os níveis de emissões veiculares podem ser controlados e regulamentados, buscando-se o atendimento de alguns índices máximos de emissões e a menor poluição do meio ambiente. Em diversos países do mundo existem limites de emissões regulamentados, sendo que um melhor conhecimento das características cinéticas da combustão de misturas gasolina-etanol permitiram um melhor controle das emissões nos motores SI.

2.5. TESTES EM MOTOR PARA A OBTENÇÃO DE ENERGIA ÚTIL

A medida da pressão da câmara de combustão é um parâmetro de desempenho muito utilizado para projetos de desenvolvimento de motores, bem como para medidas da eficiência, uma vez que os valores desse parâmetro não dependem diretamente do tamanho do motor. Além disso, a medida de pressão é um parâmetro que descreve a qualidade do projeto. O uso da curva de pressão no interior do cilindro do motor, como uma ferramenta para o estudo dos fenômenos da combustão, tem grande aplicação não só nas universidades, mas também em empresas automotivas e de software que buscam nessa medição uma maneira de validar os modelos computacionais desenvolvidos.

Rothamer e Jennings (2012), usando a medição de pressão nos cilindros do motor, quantificaram a propensão da batida de pino em um motor monocilíndrico de bancada de injeção direta. Foram testadas misturas de biocombustíveis com teores baixos (5% a 15%) e comparados com a gasolina pura. O etanol mostrou uma maior capacidade para reduzir a tendência da batida de pino, pelo menos em parte, devido ao maior calor latente de vaporização, reduzindo a temperatura dentro do cilindro.

O estudo do desenvolvimento da combustão pode ser feito através da análise de liberação de calor dos ciclos de pressão medidos na câmara de combustão. Usando esta análise Costagliola et al. (2013) pesquisaram a influência de alguns bio-combustíveis na eficiência da combustão do motor de ignição por centelha. Um motor com injeção de combustível de 1,6 L convencional foi testado com algumas misturas de etanol e gasolina (E0, E10, E20, E30 e E85) e mais outra mistura de 10% em volume de n-butanol na gasolina.

No trabalho de Elfakhany (2015), o autor discute o desempenho e as emissões de escape do motor de ignição por centelha alimentado com misturas de baixo conteúdo (3% a 10%) de metanol, etanol e gasolina. Os testes foram executados num motor de ignição por centelha de 1 cilindro, com um diâmetro de 65,1 mm e um curso de 44,4 mm, 4 tempos com razão de compressão 7:1, resfriado por ar, sem unidade de catalisador e com um sistema de alimentação de combustível por carburador. Os resultados permitiram concluir que a mistura de metanol e gasolina apresentou a maior eficiência volumétrica e torque. As misturas etanol e gasolina forneceram uma potência efetiva mais elevada, enquanto misturas ternárias de etanol/metanol/gasolina mostram um nível moderado para a eficiência volumétrica, o torque e a potência efetiva, sendo que os menores valores para estes parâmetros foram obtidos para a gasolina.

Para um motor equipado com sistema de injeção direta (DI), o tempo de início da injeção (SOI) é um importante parâmetro de controle que afeta diretamente o desempenho do motor. Zhuang; Hong (2014) pesquisou o desempenho do motor com diferentes SOI, antes e depois do fechamento da válvula de admissão. O motor foi acoplado a um dinamômetro com gerador de corrente contínua, para controle de velocidade e medição de torque. A pressão interna do cilindro foi medida usando um transdutor de pressão inserido na vela de ignição *Kistler* com amplificador. Os resultados mostram que o sistema DI de combustível foi mais efetivo na supressão da batida de pino quando se faz a injeção depois do fechamento da válvula de admissão. No entanto, a potência indicada e a eficiência térmica do motor foram maiores para a injeção um pouco antes do fechamento da válvula de admissão.

Na pesquisa de Melo Espinosa et al. (2012), uma análise do desempenho de um motor de ignição por centelha foi feita, usando como combustível mistura E10, E20 e E30. Os parâmetros analisados em cada experimento foram o torque efetivo, potência efetiva, consumo específico de combustível e as emissões de monóxido de carbono. Nos resultados notou-se uma tendência de aumentar o torque efetivo e a potência efetiva para as misturas E10 e E20 em comparação com a E0, sendo que os melhores resultados foram para a mistura E10. No entanto, a mistura E30 mostrou um torque efetivo menor do que a E0 avaliada para todos os ensaios. Na avaliação do consumo específico de combustível, comparado à E0, as misturas E10 e E20 apresentaram menores valores e a E30 o maior consumo.

Nesta mesma linha de pesquisa, Najafi et al. (2015) testaram misturas desde E5 até E15 e compararam os resultados com os da gasolina pura. Os autores estudam o uso de RSM (metodologia de superfície de resposta) para otimizar os parâmetros de desempenho e emissões de escape de um motor SI com quatro cilindros KIA 1,3 L e sistema de injeção de gasolina. Em comparação com a gasolina, a potência efetiva e o torque aumentaram usando as misturas de etanol, e o consumo específico de combustível (BSFC) diminuiu.

Os principais métodos para medição de octanagem são o método motor (MON) e o método pesquisa (ROM). Foong et al. (2014) obtiveram os valores de RON e MON do etanol misturado à gasolina produzida na Austrália e de quatro misturas dos combustíveis substitutos da gasolina n-heptano, isooctano e tolueno. Os ensaios foram feitos desde misturas E0 até E100, resultando, como esperado, variações crescentes dos valores de RONs e MONs para todos os casos.

Utilizando também motor padrão, Wildener, Mello e Nogueira (2010) avaliaram a influência da relação de compressão, condição de mistura e avanço de ignição na velocidade

de propagação da chama. Os autores obtiveram o diagrama pressão versus volume para a avaliação do trabalho produzido por ciclo, valor do pico de pressão e ângulo em que este ocorre. Verificou-se que o ângulo de detecção de chama tem uma correlação indireta com a relação de compressão, com a razão de mistura e com o avanço da ignição, apresentando uma maior dispersão cíclica para as condições de menores relações de compressão e razão de mistura pobre.

O índice de octano é uma das características físico-químicas do combustível mais importantes, pois está diretamente relacionado com o desempenho e potência do motor. Assis et al. (2013) avaliaram a influência de diferentes componentes adicionados na gasolina vendida na área metropolitana de Salvador/BA, para avaliar o índice de octano. Várias amostras de gasolina foram formuladas com diferentes proporções de tolueno, m-xileno, n-hexano, n-heptano e 2-metil-2-butenos, e os seus índices de octano foram medidos num motor CFR. Os resultados contribuíram para a formulação de combustíveis mais eficientes usando o método de superfície de resposta e, ao mesmo tempo, menos prejudiciais para o ambiente, avaliando as concentrações relativas de certos compostos, mantendo o desempenho do combustível no motor.

Existem também motores monocilíndricos desenvolvidos especialmente para pesquisa de combustíveis. Nestes motores se pode mudar a taxa de compressão, a relação ar-combustível e avanço da ignição. Também tem acoplado ao seu eixo um dinamômetro para obter as principais variáveis do desempenho do motor com o combustível testado. Dependendo do fabricante e da data em que foi fabricado, pode ter maior a menor quantidade de instrumentação. Este tipo de motor foi utilizado em diversas pesquisas, dentre elas Balky, Sayin (2014); Çelik, Özdalyan, Alkan (2011); Elfasakhany (2015); Gómez, Ramos (2012); Sayin (2012); Schifter et al. (2013); Tongroon, Zhao (2013) e Turner et al. (2011), na busca de formas mais eficientes de combustão para aplicação nos motores atuais. Os estudos realizados foram baseados na variação da geometria do motor, variação das condições operacionais, bem como de iterações na pressão no interior do cilindro e avanço da ignição. Embora alguns dos resultados tenham sido contraditórios, todos estes estudos foram feitos buscando-se um combustível mais eficiente com um motor também mais eficiente e menos poluente.

2.6. ENERGIA DE ATIVAÇÃO E ATRASO DA IGNIÇÃO EM MISTURAS ETANOL-GASOLINA

A energia de ativação (E_a) do processo de combustão é um parâmetro importante que avalia a qualidade de um combustível, pois está diretamente relacionada com o atraso de ignição. Melhor será o combustível quanto menor for o atraso de ignição. Pois um atraso longo provoca um acúmulo de combustível sem a ocorrência da queima na câmara e, ao entrarem em auto-ignição, já fora do ponto ideal, causa um fenômeno indesejável denominado batida de pino (LEIVA; CRNKOVIC; DOS SANTOS, 2006).

O atraso de auto-ignição (τ) na pressão instantânea do cilindro (P), temperatura da mistura não queimada (T) e composição conhecida é normalmente dada por uma expressão de Arrhenius representando o passo limitante de auto-ignição, equação (1).

$$\tau = AP^{-n}e^{E_a/RT} \quad (1)$$

sendo A o fator pré-exponencial relacionado às colisões, n e E_a (energia de ativação) são parâmetros constantes que dependem da mistura de combustíveis (HEYWOOD, 1988).

Cancino et al. (2011) obtiveram no seu estudo a energia de ativação e o tempo de atraso, usando a ferramenta de análise de regressão múltipla, de misturas de etanol e combustíveis substitutos da gasolina. As medições foram comparadas com as previsões utilizando um detalhado modelo cinético proposto para misturas de componentes múltiplos, que é baseado no modelo de combustíveis substitutos (PRF) que incorpora sub-mecanismos para explicar a química de etanol, tolueno e di-isobutileno. O modelo foi testado usando os tempos de atraso de ignição medidos para os combustíveis substitutos. O modelo proposto reproduz a tendência dos dados experimentais para todos os combustíveis puros e misturas investigadas neste trabalho, incluindo a dependência da pressão.

Sarathy et al. (2014) avaliaram um amplo panorama da química fundamental de combustão, considerando estudos de álcool combustível em tubos de choque, máquinas de compressão rápida e reatores agitados. Os fenômenos relevantes considerados foram o tempo do atraso da ignição do combustível, velocidade da chama laminar e as características de emissões. O trabalho destes pesquisadores apresentou em destaque os progressos realizados para a compreensão detalhada da química durante a oxidação dos álcoois em baixa e alta temperatura. Com novos alvos experimentais e novas perspectivas teóricas foi possível

montar modelos semi-preditivos para álcoois combustíveis. O atraso de ignição de etanol/ar foi estudado em uma faixa de pressões e temperaturas de relevância para motores de combustão interna utilizando tubos de choque e máquinas de compressão rápida (RCM). O conhecimento da química de combustão do álcool, compilado nesta pesquisa, permitiu uma melhor compreensão da sua combustão nos motores. A avaliação química de combustão sugeriu que os álcoois são combustíveis alternativos adequados para diversas aplicações de combustão.

A detonação é a auto-ignição brusca de toda uma grande massa de mistura ainda não queimada na câmara de combustão. Com o avanço da chama principal a partir da vela, a mistura ainda não atingida sofre um processo de compressão e de aquecimento por radiação da frente da chama, podendo alcançar em todos os pontos a temperatura de auto-ignição do combustível. A detonação cria uma explosão com pressões e velocidades violentas dentro da câmara de combustão (STONE, 1999). Como o motor não pode utilizar essa maior energia, ela é dissipada em forma de calor e de vibrações de alta frequência (batidas de pino), causando esforços mecânicos além do projetado sobre os pistões e os anéis, erosão nas superfícies sólidas da cabeça do pistão, furos no topo do pistão e quebras nos anéis. Batida de pino é um dos principais fatores que limitam a eficiência dos motores de ignição por centelha. A introdução de misturas de álcool pode ajudar a mitigar a batida de pino devido à elevada resistência a auto-ignição destas misturas (SILEGHEM; WALLNER; VERHELST, 2015). O trabalho de pesquisa apresentado por estes últimos autores foi desenvolver um modelo para misturas etanol-gasolina usando uma regra simples para obter o atraso de ignição das misturas de álcool-gasolina. O modelo foi capaz de prever quase todos os inícios de detonação dentro das margens de erro do início da batida na parte experimental.

A detonação está mais relacionada à qualidade do combustível, taxa de compressão e carga do motor. Em contrapartida, a pré-ignição é causada por detritos dentro da câmara de combustão, velas de ignição incorreta para o motor, sistema de arrefecimento falho e até mesmo a própria detonação. Türköz et al. (2014) investigaram experimentalmente o melhor avanço da ignição num motor SI e utilizando uma mistura de etanol E85, alterando o ângulo de avanço para a mistura e comparando em relação ao da gasolina, avaliando os parâmetros de desempenho da potência de saída, como a eficiência. Os pesquisadores observaram um aumento no torque e, portanto, na potência de saída, com o avanço da ignição aumentado até 4° com relação ao valor de referência (o valor do ângulo de referência do avanço da ignição depende da velocidade do motor e pode ser desde 10° até 30°). A melhor eficiência global

também foi neste ponto. A variação no avanço da ignição não teve um efeito significativo sobre as emissões de CO e CO₂, porém resultou em uma perda substancial das emissões de NO_x e um aumento na saída de HC.

Para compreender melhor a auto-ignição subjacente nas misturas álcool e gasolina, Tongroon e Zhao, (2013) usaram diagnósticos ópticos baseados na quimiluminescência natural. Álcoois combustíveis, em particular o metanol, resultou em avançada auto-ignição e combustão mais rápida do que a da gasolina. Além disso, seu uso poderia levar a emissões de escape substancialmente mais baixas de HC, NO_x e CO. A ignição por centelha assistida foi mais eficaz na combustão de gasolina pelo avanço da ignição e também para iniciar o núcleo da chama no centro da câmara de combustão, mas teve efeito marginal sobre os álcoois avaliados. A auto-ignição, para todos os testes, ocorreu no perímetro da câmara e mais cedo com álcool devido à sua maior liberação de calor e à reforma das reações do combustível durante o período de sobreposição negativa das válvulas.

Os temas de auto-ignição, pré-ignição, misturas pobres, velocidade de chama e outros que melhoram a potência e diminuem os gases contaminantes também estão sendo estudados nos novos motores e técnicas de combustão de combustíveis (incluindo bicomcombustíveis).

Um desenvolvimento importante nos últimos anos tem sido um tipo de motor híbrido HCCI (*Homogeneous Charge Compression Ignition*) que se destina a combinar as vantagens dos motores de ciclo Otto (ICE) e motores diesel (ICO) sem os problemas de ambos. O conceito de base do motor HCCI é uma carga homogênea especial, pré-misturada com o ar, que é pobre de combustível e é inflamada pela compressão do êmbolo. Há uma variação deste motor que tem centelha. Uma vez que a combustão no HCCI é de carga pré-misturada, com mistura pobre, ocorrendo inteiramente na fase gasosa, ocasiona a diminuição na produção de fuligem comparado aos motores diesel, e adicionalmente utiliza uma alta taxa de compressão que proporciona uma elevada eficiência de combustível (WESTBROOK, 2013).

He et al. (2015); Kukkadapu et al. (2013); Lacey et al. (2014); Machado et al. (2011) e Westbrook (2013) trabalharam com misturas de etanol e gasolina em motores HCCI. Os autores estudaram a auto-ignição, estabilidade e duração do processo de combustão e a sua dependência dada pela interação entre o ambiente térmico nos cilindros e a cinética química de um determinado combustível. Este tipo de motor ao funcionar com o combustível muito pobre, fizeram com que as temperaturas do produto permanecessem relativamente baixas, de modo que a produção dos óxidos de nitrogênio que levam ao nevoeiro fotoquímico foi acentuadamente reduzido. A maior dificuldade neste motor e outros sistemas de combustão

extremamente pobres é que eles são geralmente sujeitos a altas emissões de hidrocarbonetos não queimados, HC e CO, inaceitáveis pela legislação.

Motores HCCI têm a atraente característica de serem apropriados para queimar quase qualquer tipo de combustível, desde óleo diesel até gasolinas, e que são capazes de queimar virtualmente qualquer bicomcombustível com alta eficiência e baixas emissões de NO_x. Uma extensão interessante deste conceito é a utilização de dois tipos de combustível no mesmo motor. Primeiro a injeção de uma pequena porção de um combustível que inflama facilmente, isto é, com elevado índice de cetano, tal como um combustível para motores diesel, seguido por uma segunda injeção de outro combustível mais difícil de inflamar, ou seja, alto índice de octano. O combustível injetado anteriormente estará queimando quando ocorre a segunda injeção, o que garante a ocorrência da ignição, sendo esta bastante rápida (WESTBROOK, 2013). Zhuang e Hong (2014) usaram esta estratégia de dois injetores de combustível em motores SI, sendo o segundo combustível o etanol. Outra estratégia usada nestes motores é chamada de auto-ignição controlada (CAI) pesquisada no trabalho de Tongroon e Zhao (2013). Por meio da sobreposição negativa das válvulas, diferentes quantidades de gás residual foram presos no cilindro para obter a auto-ignição controlada com e sem ignição assistida por centelha. Imagens de quimiluminescência foram capturadas com câmera de alta velocidade equipada com um intensificador de imagem de alta repetição. Metanol, etanol e suas misturas com gasolina foram testados e as suas características de combustão e de emissões foram comparados com os resultados da gasolina. Os álcoois, em particular o metanol, tem avançada auto-ignição e combustão mais rápida do que a da gasolina.

Os motores com injeção direta (DI), de ignição por centelha ou com ignição por compressão, também fazem parte dos estudos atuais de Rothamer, Jennings (2012), Turner et al.(2011), Wang et al.(2015) e Zhuang, Hong (2013) que utilizam diferentes proporções de mistura etanol e gasolina, em investigações experimentais no que diz respeito à regulação do tempo da ignição e às diferentes estratégias da injeção direta. Os resultados apresentaram, comparativamente com respeito a gasolina, mais velocidade de combustão o que representa mais pressão na câmara de combustão, menores emissões de CO por causa de melhor eficiência de combustão, aumento da eficiência do motor e similares emissões de NO_x.

2.7. AVALIAÇÃO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA PARA MISTURAS DE ETANOL E GASOLINA

Nesta revisão bibliográfica, todos os pesquisadores concordam que, além do coeficiente de ar e do avanço da ignição, a emissão de gases poluentes pode ser influenciada pelas características construtivas e tipo do motor de combustão interna. As principais características construtivas que influenciam as emissões poluentes do motor são: taxa de compressão, a geometria da câmara de combustão, o tempo de abertura das válvulas e o sistema de alimentação de combustível. As condições de operação do motor, como velocidade de rotação e carga do motor, também interferem na emissão dos gases poluentes. Outros componentes que compreendem uma pequena percentagem do gás de exaustão são a fuligem, que é produzida em condições de deficiência de ar extrema, dióxido de enxofre (SO₂) e fósforo, entre outros.

A revisão bibliográfica permite concluir que atualmente muitos pesquisadores trabalham com novos motores e tecnologias atuais usando misturas de gasolina com diferentes álcoois para, em geral, obter menor consumo de combustível, maior potência útil e menor saída de gases poluentes.

O uso de álcoois em motores de ignição por centelha aponta que este combustível de cadeias carbônicas pequenas, especificamente o metanol e o etanol, são as melhores alternativas energéticas para a substituição parcial ou total da gasolina (WESTBROOK, 2013).

Segundo Tencorang et al. (2015), o etanol agora parece competir com a gasolina como combustível veicular. Entretanto, no mundo, o etanol é majoritariamente utilizado como aditivo na mistura com a gasolina, sendo mais viável o uso de ambos como fontes de combustíveis complementares. Para o autor, mais etanol pode ser consumido apenas se mais gasolina é consumida, devido a que é uma mistura de máximo 20% quando o etanol é usado como aditivo. De outro lado, se o etanol é utilizado como combustível, em misturas com gasolina, pode substituir até 100% da gasolina, mas precisa do uso de carros com motor *flex fuel*.

Considerando a importância do uso de misturas de etanol e gasolina, o presente estudo está focado na combustão e misturas de baixo e médio conteúdo de etanol e correlação com a cinética da queima.

Contribuição da pesquisa

Nesta revisão bibliográfica foram lidas 145 referências e na tese foram utilizados 90 referências.

De todas as referências revisadas somente encontrou-se um artigo para congresso de Fonseca, Yoshida e Fortes (2003). Os autores fizeram ensaios TG para gasolinas tipo A e tipo C e obtiveram as curvas TG/DTG. Mas não fizeram análise cinética e tampouco obtiveram a energia de ativação para as gasolinas ensaiadas.

Não se encontraram referências bibliográficas de análise de sinergismo para misturas etanol-gasolina e não se encontrou nenhuma pesquisa que estude a Análise Térmica como ferramenta de classificação de combustíveis.

Para estudar a cinética de combustão nas misturas etanol-gasolina, o método de técnicas termoanalíticas é selecionado por ser inovador, para estas misturas, e simples em sua execução. A busca na literatura mostra que este método não tem sido utilizado recentemente para a análise destas misturas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DESCRIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS

3.1.1. Álcool Combustível

O álcool combustível pode ser utilizado em motores de combustão tanto sendo proveniente do etanol quanto do metanol. O termo etanol refere-se ao álcool etílico de fórmula C_2H_5OH . É um líquido incolor, transparente, volátil, de cheiro etéreo, sabor picante e miscível na água e em diferentes líquido orgânicos. É comercializado em duas formas, hidratado (95% a 96% em volume) e anidro (>99,6% em volume).

O etanol apresenta algumas vantagens e outras desvantagens em relação à gasolina. Uma das vantagens da utilização do etanol é sua origem renovável, o que traz uma ação para diminuição da dependência do consumo do petróleo. A principal desvantagem do etanol é sua menor densidade de energia quando comparado ao diesel e à gasolina. No entanto, a energia correspondente do combustível é basicamente o produto da vazão mássica de combustível pelo poder calorífico inferior do combustível. No caso do etanol, que tem menor densidade de energia e maior vazão, a energia calorífica é semelhante em ordem de grandeza à energia calorífica da gasolina.

Outra desvantagem que aparece na utilização do etanol é devido à sua baixa volatilidade quando comparado com a gasolina, dificultando a dirigibilidade e partida do motor em condições de baixa temperatura, normalmente sendo crítico em temperaturas abaixo de 10° C. Entre as formas de se minimizar esse problema, estão a injeção de gasolina durante a partida do veículo, aquecimento do combustível antes da partida e mistura do etanol combustível com gasolina.

O índice antidetonante do etanol é superior ao da gasolina. Essa propriedade pode ser aproveitada através de um motor adequado, no qual se podem variar parâmetros como a taxa de compressão do motor, tempo de avanço de ignição e relação estequiométrica, obtendo-se ganhos de pressão no interior da câmara que resultam em maiores valores de torques e potência.

O etanol anidro usado para os testes neste trabalho foi adquirido através do laboratório NEON comercial Ltda. O produto adquirido está referenciado como Álcool Etílico Absoluto 99,5% P. A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Na Tabela 2 apresentam-se as propriedades do etanol hidratado e anidro, usado nesta pesquisa.

Tabela 2. Propriedades do etanol.

PROPRIEDADES	ANIDRO	HIDRATADO
Fórmula	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH } 0,19\text{H}_2\text{O}$
Graus GL	>99,6	95,1 até 96
Índice de octano	106	110
Massa específica	0,79 kg/l (20 °C)	0,81 kg/l (20 °C)
Temperatura de autoignição	550 °C	580 °C
Poder calorífico inferior	6 439,58 kcal/kg	5 908,8 kcal/kg
Calor latente de vaporização	904 J/g	992 J/g

Fonte: Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ: BR0028. Versão: 6. Petrobras 2014

3.1.2. Gasolina

A gasolina é um produto obtido a partir do refino do petróleo e sua composição depende de sua utilização, para aviação ou automotiva, de sua origem e dos processos de refino do petróleo. A gasolina automotiva é uma mistura de hidrocarbonetos contendo desde 4 até 12 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 30°C e 225°C. Além disso, é um líquido inflamável, volátil, obtido por meio de processos de destilação direta, craqueamento, reforma, alquilação e isomerização. Com base no seu número de octano, as gasolinas automotivas são classificadas, de modo geral no Brasil e Colômbia, em dois tipos: regular e *premium*, sendo que a gasolina *premium* tem maior octanagem. No Brasil, a ANP (Agência Nacional do Petróleo) especifica três tipos de gasolinas automotivas, tipo A, tipo B e tipo C.

A gasolina tipo A é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às distribuidoras. É uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação da ANP. A gasolina tipo A, quando adicionada com álcool etílico

anidro combustível, passa a ser classificada como tipo C. Normalmente a gasolina tipo C tem entre 20% e 27% de etanol em volume, dependendo da oferta de etanol no mercado. Essa gasolina é a que se encontra disponível para ser comercializada nos postos revendedores.

Com o objetivo de aumentar o número de octano, a composição de hidrocarbonetos na gasolina vem sendo modificada através da incorporação de mais alcanos ramificados, olefinas, aromáticos, álcoois e éteres. No caso da gasolina brasileira, a adição de etanol anidro é utilizada para aumentar o número de octano. A gasolina tipo B está disponível somente para as forças armadas do Brasil.

O combustível adequado para os motores de combustão interna de ignição por centelha deve apresentar as seguintes características:

- Entrar em combustão por meio da centelha da vela de ignição, de forma homogênea e progressiva, sem detonar, proporcionando bom desempenho do motor, sem ocasionar danos;
- Vaporizar-se completamente no interior da câmara de combustão, em mistura com ar, de forma a queimar-se completamente e com o mínimo de formação de resíduos (depósitos);
- Vaporizar-se suficientemente com o motor frio, enviando para o motor a quantidade necessária para partir sem nenhuma dificuldade;
- Não vaporizar excessivamente antes de alcançar o sistema de injeção, para não acarretar problemas operacionais na bomba de gasolina e no sistema de injeção, tais como interrupção da vazão de combustível para o motor;
- Produzir o mínimo de resíduos por combustão e de depósitos por oxidação, para evitar entupimentos e danos às peças do motor;
- Apresentar aspecto límpido indicando ausência de água e depósitos;
- Não ser corrosiva para evitar desgastes do motor;
- Não formar quantidade excessiva de poluentes durante a queima para não produzir danos ambientais;
- Oferecer segurança e possuir baixo teor de produtos tóxicos.

A gasolina tipo A usada nos testes de TG foi fornecida pela PETROBRAS e o quadro com os resultados da análise realizada na refinaria encontra-se no Anexo A. Fizeram-se

misturas desta gasolina com o etanol anidro para formar misturas de E5, E10, E15, E20, E30, E50 e E75, as quais foram testadas na balança termogravimétrica.

Devido à grande quantidade necessária para os ensaios no motor, não foi possível obter a gasolina pura do distribuidor, sendo utilizada a gasolina tipo C adquirida em posto comercial. Assim, foi necessário fazer a retirada do etanol presente na gasolina (lavagem) para obter as misturas desejadas. A gasolina lavada foi misturada com etanol anidro para obter misturas de E5, E10, E15, E20, E30, E50 e E75, que foram usadas para os testes feitos no motor padrão. O procedimento de lavagem da gasolina está descrito no Apêndice A.

3.2. APLICAÇÃO DA ANÁLISE TÉRMICA PARA COMBUSTÍVEIS

Como foi definido por Ionashiro e Giolito (1980), as técnicas termoanalíticas são análises térmicas que atendem a três critérios: deve medir uma propriedade física (massa, entalpia), expressar essa medida em função da temperatura e realizar essa medida sob uma variação de temperatura programada, que permite estudar a cinética do processo de degradação térmica da sustância.

Para a análise do combustível e estudo cinético da combustão foi desenvolvida a metodologia de análise nos ensaios TG, uma vez que não foi encontrada na literatura a metodologia aplicada a misturas de etanol e gasolina. Foram seguidas as recomendações propostas pelos fabricantes de equipamentos e ajustados os parâmetros razão de aquecimento e de temperatura de acordo com as misturas analisadas.

As análises termogravimétricas (TG) das misturas (E5, E10, E15, E25, E30, E50 e E75), do etanol puro (E100) e da gasolina pura tipo A (E0) foram realizadas em equipamento de termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) simultâneo de alta resolução, modelo SDT Q600 da TA Instruments (Figura 4).

Para cada uma das diferentes misturas de etanol e gasolina, foram utilizadas três razões de aquecimento 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min. Aplicou-se uma razão de aquecimento desde a temperatura abaixo do ambiente, de 18 °C, até 220 °C. Preliminarmente foram feitas análises com razão de aquecimento de 10 °C/min para o estudo inicial de seu comportamento na degradação térmica. Empregou-se uma atmosfera oxidante de ar sintético para o arraste dos elementos que são volatilizados no desenvolvimento do teste, na vazão de 100 mL/min.

As massas das amostras de aproximadamente 15 mg (com desvio padrão de $\pm 0,12$ mg), foram colocadas em cadinhos de alumina com tampa. Na medida da massa de combustível utilizada nos testes TG, utilizou-se uma micropipeta de precisão de forma a garantir a manipulação segura de quantidades tão pequenas da amostra.

Figura 4. Sistema TG/DTA Simultâneo Q600 da TA Instruments.



Fonte: Produção própria do autor.

Ensaio adicionais foram necessários para a seleção dos cadinhos adequados para os combustíveis avaliados. O etanol, a gasolina e suas misturas são muito voláteis, o que faz com que tenham perdas rápidas da massa por evaporação. O sistema de pesagem, que é muito sensível, em alguns testes não estabiliza devido à alta velocidade de evaporação da amostra. Quando não há a estabilização do sistema da balança, o software interrompe o ensaio automaticamente e o ensaio deve ser reiniciado. Fez-se diferentes ensaios utilizando-se cadinhos de alumínio e alumina, com e sem tampa e outros com a tampa alumínio furada. O cadinho de alumina com tampa foi o único que forneceu bons resultados nos testes termogravimétricos. A temperatura do ambiente também foi um ponto crítico. Para fazer a pesagem da amostra a temperatura do laboratório deve ficar em torno de 16 °C e para iniciar o teste a temperatura deve ser menor ou igual a 18 °C. Na Figura 5 apresentam-se os tipos de cadinho utilizados.

As curvas de termogravimetria derivada (DTG), utilizadas para melhor visualizar a perda de massa ocorrida em função do tempo em cada temperatura, foram obtidas utilizando o software de tratamento de dados Universal Analysis da TA Instruments. Esta curva facilita a visualização e distinção das diferentes etapas de degradação térmica além de informar em que temperatura ocorre a maior taxa de perda de massa.

As curvas TG apresentam o comportamento da variação da massa em função da temperatura. Além disso, o equipamento utilizado também fornece as curvas DTA e DSC, as quais fornecem os dados do comportamento endotérmico ou exotérmico de cada etapa de degradação. A principal diferença entre as técnicas DTA e DSC é que na primeira o programa registra a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência (cadinho sem amostra) e a segunda mede o fluxo de calor envolvido em todo o processo (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Figura 5. Cadinho de alumina com e sem tampa para testes TG.



Fonte: Produção própria do autor.

A energia de ativação para uma transformação em função da conversão de massa, pode ser determinada por métodos isoconversionais que utilizam dados obtidos nas análises termogravimétricas realizadas de forma não-isotérmica e com razões de aquecimento constantes (pelo menos três, como anteriormente indicado). Desta forma verifica-se se o mecanismo da transformação está mudando com o grau de conversão para cada mistura testada.

Tendo como objetivo deste trabalho verificar qual é a influência da adição do etanol na gasolina quanto ao comportamento térmico e combustão das misturas avaliadas, a energia de ativação E_a permite verificar essa influência em função do grau de conversão α , além do que este parâmetro também pode-se usar como ferramenta de avaliação dos combustíveis.

Para todos os ensaios, inicialmente é preparada a mistura e, com o auxílio da micropipeta, faz-se a inserção da amostra no cadinho que se encontra na balança analítica. Quando a amostra estiver com aproximadamente 15,5 mg fecha-se o cadinho. Transfere-se o

cadinho para o porta-amostra do Sistema TG/DTA/DSC e aguarda-se a estabilização da massa em $(15 \pm 0,12)$ mg.

O processo de pesagem é crítico, pois devido às características das amostras dos combustíveis serem muito voláteis, é comum ocorrer erros no sistema devido a não estabilização da massa da amostra, sendo necessário reiniciar o processo de pesagem.

3.2.1. Modelo Cinético: *Model Free Kinetics*

O atual estado do conhecimento em cinética de reações complexas ainda não produziu alternativa claramente melhor, e a expressão de Arrhenius, equação (2), mantém-se largamente utilizada (CRNKOVIC et al., 2007).

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

sendo k a constante específica de taxa de reação, E_a a energia de ativação, A o fator pré-exponencial, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Na equação (2), os valores de k , E_a e A podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais, sendo que a Análise Térmica apresenta-se como uma ferramenta útil possibilitando tais determinações (LEIVA; CRNKOVIC; DOS SANTOS, 2006).

O fator de Boltzmann, $\exp(-E_a/RT)$, define a fração de todas as colisões que têm uma energia maior do que E_a , que é a energia necessária para que a reação ocorra (HEYWOOD, 1988).

Ozawa (1965) salienta que muitos métodos propõem a obtenção de parâmetros cinéticos por meio de termogravimetria e podem ser classificadas em duas categorias (isotérmicos e não isotérmicos), sendo que em ambas, as taxas de decomposição devem seguir a forma apresentada na equação (3):

$$\frac{dW}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot W^n \quad (3)$$

sendo W a fração residual da massa da amostra, t o tempo e n a ordem de reação.

Na primeira categoria integra-se equações de taxa global de reação em função da temperatura, gerando relações que, com a inclusão de dados empíricos termoanalíticos,

permitem a determinação dos parâmetros cinéticos. O outro procedimento, mais comum e só aplicável na decomposição da equação (3), consiste em transformar as equações de taxa global de reação para formas lineares, e então obter parâmetros cinéticos por regressão linear.

As reações estudadas na análise térmica são consideradas reações heterogêneas. Estas reações são mais fáceis de serem estudadas experimentalmente, pois a fração decomposta pode ser determinada em função da perda de massa do reagente e por expressões matemáticas. Em vários processos, a determinação da taxa de reação específica depende do grau de conversão, ou simplesmente conversão (α), temperatura (T) e do tempo (t). A taxa de reação representada como função da conversão $f(\alpha)$ é diferente para cada processo e o modelo de reação deve ser determinado experimentalmente. Para reações simples, é possível obter o valor estimado de $f(\alpha)$ com ordem de reação n. Para reações complexas a $f(\alpha)$ é complicada e geralmente desconhecida; neste caso o algoritmo de ordem n causa dados cinéticos imprecisos.

O modelo cinético aplicado, utiliza o conceito de variação da energia de ativação em função do grau de conversão (α), equação (4), que é definido em termos da mudança de massa na amostra, sendo determinado a partir da massa inicial (m_0), da massa final (m_f) e da massa (m) da amostra que varia com o tempo (t), obtidos a partir das curvas TG.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_f - m_0} \quad (4)$$

Dentre os modelos cinéticos mais utilizados para a determinação de parâmetros cinéticos em combustíveis podem ser citados os de Arrhenius, Coats e Redfern, Michelson e Eirnhorn (*Ratio model*), Ingraham e Marrier, Freeman e Carroll, Flynn e Wall, Ozawa e *Model-free kinetics* (LEIVA; CRNKOVIC; DOS SANTOS, 2006).

A equação (5) apresenta a equação geral da análise cinética da decomposição baseada no emprego do *Model Free Kinetics*, ajustado por Vyazovkin e Wight (1997a, 1997b), que permite obter informações para o cálculo da energia de ativação (E_α) para uma determinada conversão (α) dada pela equação (4).

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (5)$$

sendo $f(\alpha)$ a equação da taxa de reação dada em função da conversão (α) e k é a constante de velocidade de reação. Dividindo a equação(5) pela razão de aquecimento $\beta=dT/dt$, obtém-se a equação (6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT/dt}{\beta} kf(\alpha) \quad (6)$$

Rearranjando:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (7)$$

Substituindo k pela expressão de Arrhenius, equação (2), e fazendo a separação de variáveis:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (8)$$

Integrando-se a equação (8), define-se $g(\alpha)$, que é a forma integral do modelo de reação.

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d(\alpha) = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (9)$$

$g(\alpha)$ é a forma integral do modelo de reação.

Uma vez que $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura se aproxima da equação (10) (MAJCHRZAK-KUCEBA; NOVACK, 2003):

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E_\alpha} T^2 e^{-E/RT} \quad (10)$$

Assim, é obtida a equação (11), utilizada para se determinar a energia de ativação para qualquer valor de conversão (α):

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (11)$$

Assim, na equação (11) obtém-se E_α em que o subscrito indica a energia de ativação relacionada a um determinado valor de α , dada em [kJ/mol], β é dada [K/min] e T_α é a temperatura (K) relacionada a cada valor de α .

Para cada valor de conversão α (de 0 a 1), é obtida uma reta dada por $\ln(\beta/T^2)$ versus $(1/T_\alpha)$, cuja inclinação é $-E_\alpha/R$ sendo utilizado o Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear).

Para a aplicação do modelo é necessário fazer ensaios TGA pelo menos para três taxas de aquecimento diferentes. O parâmetro β e as respectivas curvas de conversão são calculados a partir de dados obtidos da análise termogravimétrica.

3.2.2. Sinergismo nas misturas

O sinergismo nas misturas é definido como o efeito combinado dos dois combustíveis sendo superior à soma dos efeitos de cada um deles quando atuam isoladamente. A fim de se identificar as interações entre os componentes das misturas, as curvas TG teóricas das misturas foram calculadas como na equação (12), proposta por Gil et al. (2010).

$$(\Delta m)_{Teo} = x_1(\Delta m)_{Etanol} + x_2(\Delta m)_{Gasolina} \quad (12)$$

sendo $(\Delta m)_{etanol}$ e $(\Delta m)_{gasolina}$ as taxas de perda de massa de cada um dos combustíveis e x_1 e x_2 são as proporções de etanol e gasolina na mistura, respectivamente.

A equação anterior foi utilizada também para obter a tabela de dados teóricos usando os dados obtidos de energia de ativação para o etanol e para a gasolina. A equação (13) define os valores teóricos de energia de ativação para as misturas etanol-gasolina testados em função do valor de conversão α .

$$(E_\alpha)_{Teo} = x_1(E_\alpha)_{Etanol} + x_2(E_\alpha)_{Gasolina} \quad (13)$$

Utilizou-se o erro relativo, Δm_{erro} em %, proposto por Oyedun et al. 2014 como uma ferramenta a fim de quantificar a possível interação sinérgica quando comparados os resultados experimentais da curva TG e os resultados teóricos obtidos com a equação (12). O erro relativo foi calculado usando a equação (14).

$$\Delta m_{\text{erro}} = \left[\frac{m_{\text{mistura}} - (x_1 m_1 + x_2 m_2)}{m_{\text{mistura}}} \right] \times 100 \quad (14)$$

Sendo m_{mistura} a perda de massa da mistura, m_i é a perda de massa de cada material, nas mesmas condições operacionais, e x_i é a fração em volume de cada material na mistura.

Na análise do efeito sinérgico do etanol em mistura com a gasolina na energia de ativação, foi usada a ferramenta do erro relativo como definido na equação (15).

$$E_{\alpha \text{ erro}} = \left[\frac{E_{\alpha \text{ mistura}} - (x_1 E_{\alpha 1} + x_2 E_{\alpha 2})}{E_{\alpha \text{ mistura}}} \right] \times 100 \quad (15)$$

O resultado do erro, em percentagem, representa o aumento ou diminuição do efeito sinérgico entre os componentes da mistura para a variável que se deseja analisar. Nesta pesquisa avaliou-se o efeito de sinergismo na perda de massa, a velocidade de perda de massa e a energia de ativação para cada uma das misturas testadas.

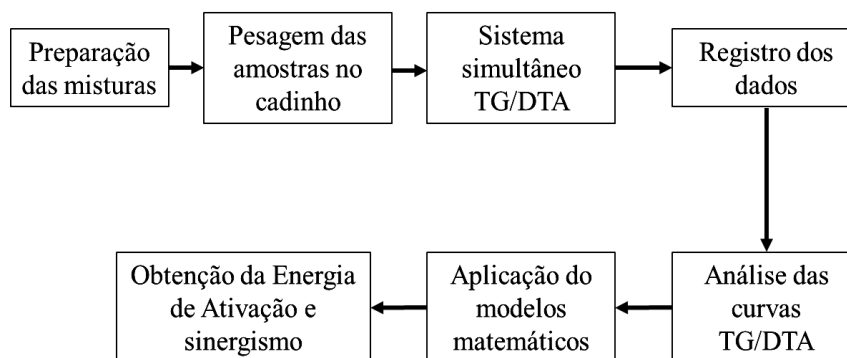
O cálculo do erro relativo proposto por Oyedun et al. (2014) considera as variações nas perdas de massa. Entretanto, a variação na temperatura em que ocorrem os eventos de máxima perda de massa da amostra é relevante para a análise de sinergismo. Assim, utiliza-se também a equação (16) para calcular o erro relativo entre as temperaturas em que ocorrem os eventos de máxima perda de massa quando comparados a os resultados experimentais da curva DTG e a os teóricos da equação (12).

$$\Delta T_{\text{pico}} = \left[\frac{T_{\text{pico-Teo}} - T_{\text{pico-Exp}}}{T_{\text{pico-Teo}}} \right] \times 100 \quad (16)$$

3.2.3. Metodologia utilizada para análise dos resultados obtidos em análise térmica

Para melhor entender o procedimento de análise dos resultados obtidos nos ensaios de análise térmica, apresenta-se na Figura 6 o fluxograma simplificado para a metodologia adotada nos testes com as misturas.

Figura 6. Metodologia para os testes termogravimétricos TG e DTG.



Fonte: Produção própria do autor.

3.3. CARACTERÍSTICAS DO MOTOR PADRÃO

A finalidade deste motor e seu sistema de testes é a de proporcionar uma avaliação dos efeitos da variação da razão de compressão, da razão ar combustível e do ponto de ignição para o desempenho do motor utilizando misturas etanol e gasolina. A Tabela 3 apresenta as principais características mecânicas do motor monocilíndrico usado nos testes.

Tabela 3. Dados técnicos do motor.

Parâmetro	Descrição
Marca	PETTER
Tipo de motor	Monocilíndrico A1, laboratório
Diâmetro do pistão	85 mm
Deslocamento	82,5 mm
Volume deslocado	468 cm ³
Taxa de compressão	4:1 - 10:1
Máxima Potência	3,5 kW
Máxima velocidade	2000 rpm
Sistema de alimentação	Carburador
Sistema de resfriamento	Camisa de água
Avanço da ignição	30 APMS - 20 DPMS

Fonte: Produção própria do autor.

3.3.1. Descrição do Motor Monocilíndrico

O motor denominado *Cooperative Fuel Research* (CFR) nasceu da necessidade das refinarias e dos construtores de motores em desenvolver meios de medir as características de combustão da gasolina. Em 1928 foi decidido pelo comitê de pesquisas de combustíveis (CFR) o desenvolvimento de um motor padronizado monocilíndrico para testes de gasolina. Este motor foi o primeiro a ser aceito universalmente e que poderia ser produzido em quantidades suficientes para suprir as necessidades da indústria. Este projeto é mantido até hoje sem alterações na geometria da câmara de combustão (ASTM, 1964).

Atualmente, a grande maioria das refinarias de petróleo precisam de testes em motores CFR pois, conforme a ABNT NBR ISO/IEC 17025 (2012), todo o combustível produzido deve ter uma amostra testada. Este motor requer manutenção e vistorias constantes, sendo periodicamente certificado e homologado para garantir a exatidão de suas medições.

O motor CFR é acoplado por uma polia e correias a um motor síncrono, que tem a função de estabilizar a rotação e, assim, garantir rotação constante, funcionando ora como freio, ora como motor. A alteração de rotação para os testes MON (900 RPM) e RON (600 RPM) é feita pela substituição da polia acoplada ao motor síncrono.

Existem também motores monocilíndricos padronizados nos quais não se pode obter os parâmetros de MON e RON, devido ao fato de não terem todas as características do motor CFR, mas são desenvolvidos especialmente para pesquisar o efeito dos combustíveis no motor. Nestes motores também se pode mudar a taxa de compressão, a relação ar-combustível e o avanço da ignição.

A escolha do motor monocilíndrico para a pesquisa de combustíveis é justificada uma vez que, por ser um motor padronizado e com geometria simples, é possível repetir os ensaios em qualquer outro motor monocilíndrico padronizado e obter resultados similares. Além disso, este motor possui todos os principais parâmetros de funcionamento constantes, permitindo que em um experimento seja alterada apenas as variáveis de interesse que, no caso deste trabalho, são a relação ar-combustível, a relação de compressão e o avanço da ignição, para cada uma das misturas testadas.

Para a realização dos testes utilizou-se o motor monocilíndrico padrão PETTER A1 de origem inglesa, mostrado na Figura 7, disponível no Departamento de Energia no Laboratório de Máquinas Térmicas, para testes de combustíveis. Como o intuito não é conhecer os

parâmetros ROM e MON das misturas etanol e gasolina, usa-se este motor nos testes para a obtenção da energia útil das misturas, ainda que ele não seja CFR.

Figura 7. Motor Petter A1 monocilíndrico.



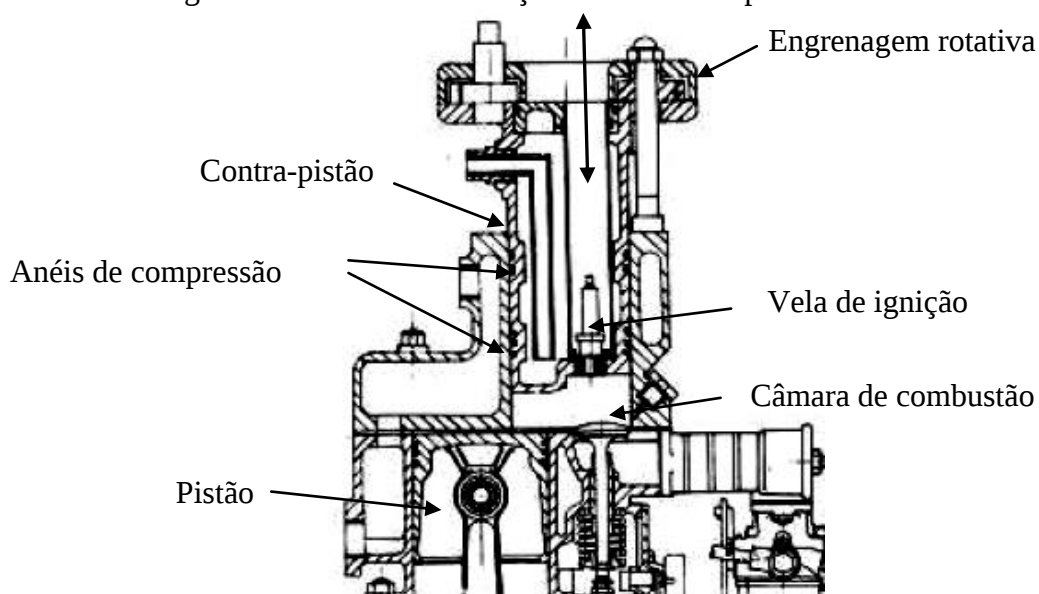
Fonte: Produção própria do autor

Basicamente, é um motor de concepção convencional, mas a cabeça do cilindro tem a característica especial de que o volume da câmara de combustão pode ser variado por meio de um contra-pistão. A taxa de compressão é alterada através do ajuste da posição do cilindro do contra-pistão feito de ferro fundido e resfriado com água.

O contra-pistão, o qual carrega a vela de ignição, é vedado por meio de anéis de compressão de ferro fundido e anéis de vedação de borracha de silicone. A sua extremidade forma a superfície superior da câmara de combustão. O contra-pistão é movido por uma engrenagem rotativa na parte superior da cabeça do cilindro. Este sistema é mostrado na Figura 8.

Os sistemas mecânicos que permitem a variação da relação de compressão de 4:1 a 10:1 são simples e precisos, sem afetar a regulagem das válvulas ou a configuração básica da câmara de combustão. Deslocar o cilindro inteiro para cima e para baixo em relação ao êmbolo é mais adequado do que trocar os calços, que mudam o volume da câmara de combustão, ou operar com relação de compressão fixa.

Figura 8. Sistema de mudança da taxa de compressão.



Fonte: Manual motor Petter.

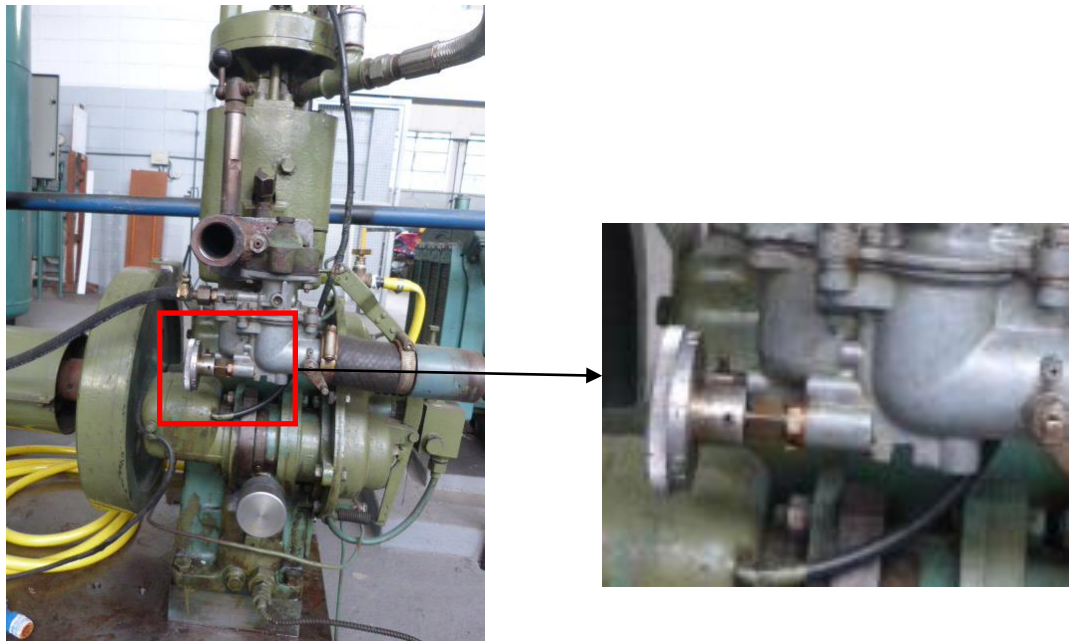
O motor é excepcionalmente robusto e os rolamentos são adequados para suportar batida severa. Uma bomba de engrenagem montada externamente fornece óleo para o sistema de lubrificação por imersão para os rolamentos do virabrequim e o cilindro. O fornecimento da mistura ar-combustível para o motor é feito através de um carburador simples. Os motores de testes de combustíveis podem ter três ou quatro cubas de combustíveis acopladas ao carburador. No motor do estudo em questão há duas cubas onde, para as medições, somente uma cuba foi utilizada para diminuir variações nos resultados.

A razão ar-combustível pode ser ajustada de forma limitada, através do dispositivo de ajuste do nível de combustível (Figura 9). Elevando-se o nível de combustível, aumenta-se a passagem de combustível, ou seja, enriquece-se a mistura. Esse ajuste é necessário quando se utiliza misturas de etanol e gasolina, como feito no experimento do trabalho.

O sistema de carburação possui um Venturi que é responsável por aumentar a velocidade do ar. O aumento da velocidade cria diferenças de pressões obrigando a mistura a passar pelo difusor, que é um componente que restringe a passagem de ar e, através do arrasto aerodinâmico, ocorre a pulverização do combustível.

A centelha de ignição é fornecida por um magneto e o ponto de avanço da ignição pode ser variado antes ou depois do ponto morto superior do motor.

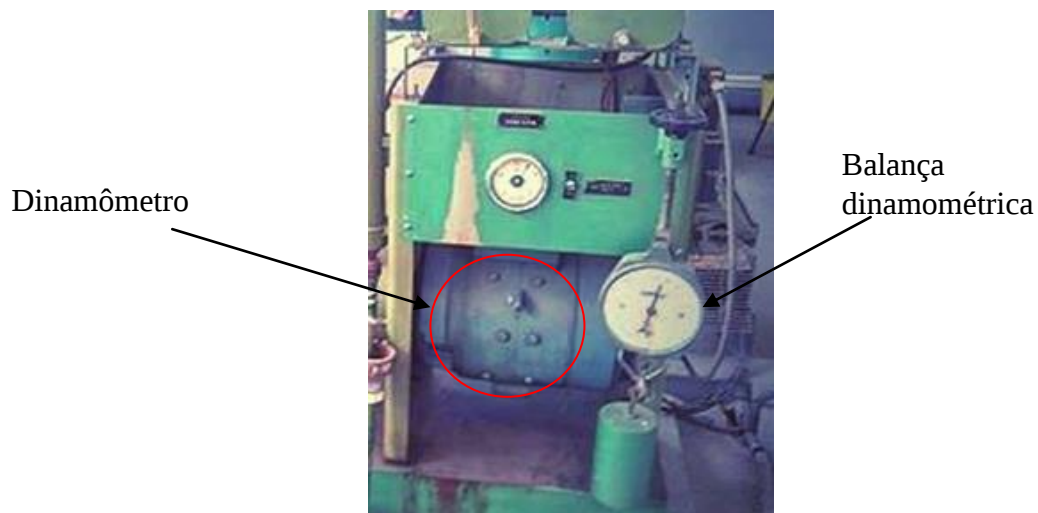
Figura 9. Carburador com válvula de agulha para ajuste da mistura.



Fonte: Produção própria do autor

O dinamômetro elétrico é uma máquina *shunt wound* de corrente contínua montado no eixo de saída do motor (Figura 10); o torque é medido por balança de mola. O dinamômetro pode ser usado não só para obter a potência desenvolvida pelo motor, mas também quando alimentado com baterias pode ser utilizado como motor de partida para o motor. Também serve para medir as perdas internas do motor padrão.

Figura 10. Dinamômetro elétrico e balança.

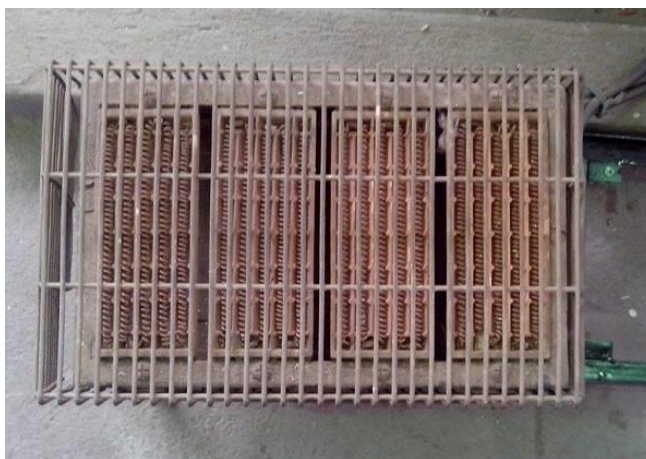


Fonte: Produção própria do autor.

Além do dinamômetro e a balança, o conjunto conta ainda com um grupo de cargas resistivas que podem ser acionadas separadamente durante os testes, para dissipar a energia mecânica gerada pelo motor. A Figura 11 mostra o grupo de resistores elétricos que estão divididos em quatro partes, comandadas por três acionadores, para ligar ou desligar as cargas. Os acionadores podem-se combinar de forma a obter a simulação de quatro cargas diferentes.

Para este trabalho utilizou-se 50% de carga constante, equivalente à metade dos resistores do banco mostrado na Figura 11.

Figura 11. Grupo de resistores elétricos para simulação de carga.



Fonte: Produção própria do autor.

3.3.2. Instrumentação do Motor de Testes

Para o desenvolvimento deste trabalho foram realizadas no motor algumas adequações para que fosse possível a implementação de um sistema de aquisição eletrônico de dados, além da utilização de sensores para a medição e monitoramento dos parâmetros de interesse. Todos os sensores montados, exceto o de pressão da câmara de combustão, tiveram que ser ajustados e definidas suas curvas de trabalho. O processo de ajuste é demorado e tem que ser feito com muito cuidado, bem como deve ser feita toda a programação para comunicar os sensores com o Sistema de Aquisição de Dados (SAD).

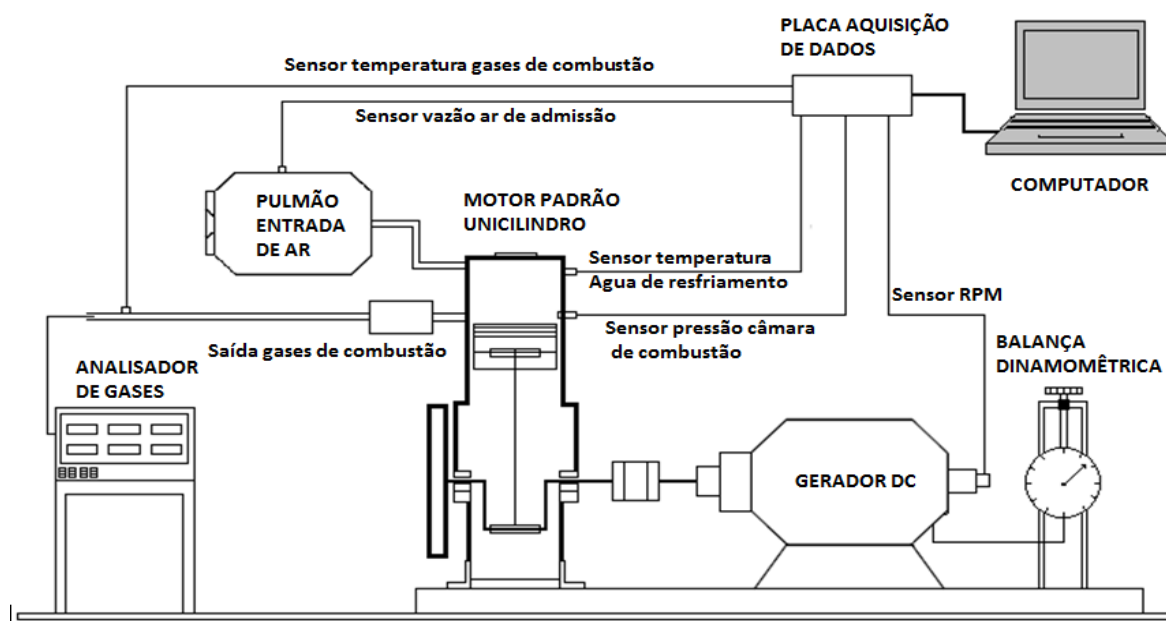
Para a realização dos testes, foi montado um sistema de instrumentação, sendo os componentes utilizados descritos a seguir.

- 1- Balança semi-analítica para medir o consumo de combustível
- 2- Encoder montado no eixo do motor para obter a velocidade angular e a posição do motor
- 3- Sensor de proximidade para obter o ponto morto superior do pistão
- 4- Termopar tipo K para medir a temperatura dos gases de escape
- 5- Termistor NTC para medir a temperatura da água de resfriamento
- 6- Sensor de vazão de ar no sistema de admissão.

A descrição dos instrumentos, seu funcionamento e o procedimento de montagem, bem como as curvas de ajuste obtidas, é apresentada no Apêndice B.

Um diagrama esquemático do sistema de instrumentação utilizado para a realização dos ensaios é mostrado na Figura 12.

Figura 12. Diagrama esquemático dos equipamentos utilizados nos ensaios de combustão.



Fonte: Produção própria do autor.

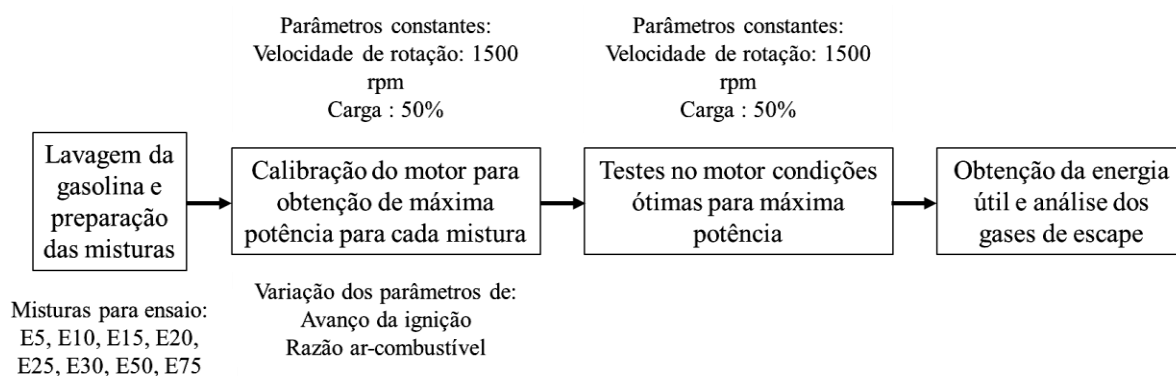
3.4. PROCEDIMENTO DE TESTE NO MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA

A metodologia utilizada consiste no uso de uma bancada dinamométrica para a obtenção dos resultados de potência da combustão do etanol, a gasolina tipo C e suas misturas no motor padrão monocilíndrico. A potência medida é a potência no eixo. Para obter a potência gerada

pelos gases de combustão na câmara de combustão, se montou um sensor de alta pressão na parede da câmara.

A metodologia seguida para avaliar os combustíveis consiste em três etapas, mostradas na Figura 13. Na primeira etapa, as misturas de etanol- gasolina são preparadas para os testes. Na segunda, obtém-se os parâmetros de combustão para o melhor desempenho do motor (maior potência obtida) para cada mistura testada. Na terceira etapa, com as condições ótimas definidas para cada mistura, avalia-se o consumo de combustível, potência, temperatura e análise dos gases de escape, mantendo-se as condições de velocidade e carga constantes.

Figura 13. Metodologia para os testes de motor.



Fonte: Produção própria do autor.

Para todos os ensaios no motor Petter, as condições de operação do motor adotadas são: velocidade rotacional de 1500 rpm e 50% de carga. A partir dos ensaios obtidos, na segunda etapa, foi possível definir o avanço da ignição em 30 graus antes do ponto morto superior (30° APMS) e razão ar-combustível rica.

Considerando-se as características do motor Petter utilizado neste trabalho, cuja rotação máxima é de 2000 rpm, observa-se que para baixas rotações (inferior à 1000 rpm) o motor perde calor pelas paredes do cilindro, e esta perda tem variações dependendo das condições atmosféricas circundantes. Isto é, há facilidade de transferência de calor e, portanto, não se tem controle sobre essa variável. Do mesmo modo, altas rotações (acima 1800 rpm) podem levar o motor a exceder o máximo fluxo de ar no orifício de entrada e, nesta situação, o rendimento volumétrico do cilindro seria afetada (HEYWOOD, 1988). Ambos os casos têm efeitos indesejáveis que serão refletidos como incertezas no teste, impedindo a análise dos efeitos dessas variáveis sobre os efeitos do próprio combustível.

Para o regime de funcionamento do motor, há um ponto de avanço da ignição que permite a otimização da pressão de combustão e melhoria do rendimento do motor (HEYWOOD, 1988; KYRIAKIDES et al., 2013). Outro parâmetro de correção é em relação à dosagem de combustível de forma a obter-se a mistura dentro das condições que entregue a máxima energia no eixo do motor.

Os parâmetros que se avaliam são: taxa de compressão, avanço da ignição e razão ar-combustível, até obter a potência máxima de saída no eixo. O motor tem duas formas de medir a potência: com as variáveis elétricas do gerador e com a obtenção do valor do torque (T) diretamente da balança dinamométrica, equação (17).

$$T = FL \quad (17)$$

sendo, F a força medida na balança em newton (N) e L o comprimento da alavanca o braço, em metros (m).

Para o motor Petter utilizado nos testes o comprimento do braço é de 265 mm. A equação de torque fica:

$$T = 0,265F \quad (18)$$

A potência gerada pelo motor, equação (19), é medida em watt [N·m/s] e está definida como torque multiplicada pela velocidade rotacional do eixo (n), dado em rpm.

$$P = \frac{1}{1000} \frac{2\pi n}{60} T = \frac{2(0,265)\pi n F}{60000} = \frac{nF}{36035} \quad (19)$$

Para melhor clareza, apresenta-se na Tabela 4 o planejamento dos experimentos, bem como os resultados obtidos para cada um dos testes.

Assim, considerando-se o planejamento apresentado na Tabela 4, para o desenvolvimento deste trabalho foram executados 108 testes no motor Petter, variando-se 6 taxas de compressão, utilizando-se 9 misturas com ensaios em duplicata.

Ressalta-se que para cada ensaio fez-se a aquisição dos dados utilizando o software LabView® tomando-se um total de 30 medidas no período de 30 segundos.

Tabela 4: Parâmetros experimentais adotados e resultados obtidos nos testes.

Parâmetros experimentais		Resultados Obtidos	
Taxa de compressão	Mistura de combustíveis	Desempenho do Motor	Emissões
6 condições (5, 6, 7, 8, 9 e 10)	9 condições (E0, E5, E10, E15, E20, E25, E30, E50, E75)	Potência	O ₂
		Consumo específico	CO ₂
		Consumo Total	CO
		Lambda	NO _x
		Temperatura dos Gases de Escape	HC

Fonte: Produção própria do autor.

3.5. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O Sistema de Aquisição de Dados (SAD) atua como a interface entre o computador e os sinais medidos do mundo exterior. Ele digitaliza os sinais analógicos de entrada de forma que o programa possa lê-los ou interpretá-los. São três os componentes principais encontrados em um SAD usados para medir um sinal de entrada. O primeiro refere-se aos dispositivos e circuitos eletrônicos de condicionamento de sinal, também chamados sistemas de condicionamento do sinal. O segundo é a placa de aquisição de dados com a porta ou barramento de comunicação com o computador e, finalmente, o programa de interação entre a placa e o computador.

3.5.1. Placa de Aquisição de Dados

O dispositivo selecionado para aquisição de dados foi do fabricante National Instruments modelo NI USB-6211 (Figura 14).

O modelo 6211 é composto de 16 entradas analógicas diferenciais de 16 bits cada, com frequência de amostragem compartilhada de 250 kS/s³, duas saídas analógicas de 16 bits e taxa de amostragem compartilhada de 250 kS/s, 4 entradas e saídas digitais, dois contadores de 32 bits e uma porta USB. Este dispositivo é compatível com o software LabView®.

Este dispositivo é caracterizado por ser de baixo custo, ter dimensões pequenas, alta frequência de medição e permitir aplicações complexas.

³ kS/s, mil amostras em cada segundo(S de *samples* em inglês).

Figura 14. Placa de aquisição de dados DAQ-USB 6211 NI.



Fonte: Manual National Instruments.

3.5.2. Sistema de Condicionamento de Sinal

Um sistema condicionador de sinais é um dispositivo que converte um tipo de sinal de forma adequada para interfaceá-lo com outros elementos. Quando a grandeza a ser medida não é elétrica, utiliza-se transdutores que geram um sinal elétrico desta grandeza. Os sinais analógicos têm de ser previamente condicionados a fim de estarem em condições adequadas de serem obtidos. A principal função do sistema de condicionamento é converter um sinal que seja difícil de ser lido por instrumentação convencional em um formato que pode ser lido mais facilmente. O condicionamento de sinal passa por várias etapas: amplificar, filtrar e equalizar o sinal para que este ganhe níveis de tensão adequados, com boa relação sinal/ruído e distorção harmônica mínima.

Neste trabalho foi usada uma placa de condicionamento de sinais (Figura 15) que recebe os sinais analógicos do motor (sensores de temperatura, pressão e posição) e são ajusta-os para serem recebidos pela placa de aquisição de dados.

Figura 15. Placa de condicionamento de sinais do motor.



Fonte: Produção própria do autor

3.5.3. Programa em LabView®

Desenvolveu-se um programa para a aquisição e tratamento dos dados obtidos durante os ensaios realizados. Na Figura 16 mostra-se a tela principal do programa desenvolvido em LabView® para o sistema de aquisição de dados utilizado nos testes de combustão.

Figura 16. Tela de apresentação do programa em LabView®.



Fonte: Produção própria do autor.

Os dados são adquiridos com base nos pulsos fornecidos pelo encoder (um sensor de movimento rotacional) acoplado ao eixo do motor. A cada pulso detectado na entrada digital da placa de aquisição de dados, o programa realiza a leitura e armazenamento dos dados de

todos os canais analógicos utilizados. Desta forma, todos os sinais medidos correspondem a um determinado ângulo do eixo de manivelas. O programa foi desenvolvido em blocos para facilitar sua posterior adaptação para outros trabalhos.

No Apêndice C encontra-se o diagrama de blocos, que é o software de programação de LabView®, onde se mostra o painel de instrumentos com suas equações e conexões detalhadas no sistema de aquisição de dados.

3.6. CARATERIZAÇÃO DOS SENSORES

Neste item são apresentadas as curvas características obtidas no ajuste do motor. Para isto diversos tipos de sensores foram utilizados. Detalhes das características destes sensores são apresentados no Apêndice B.

3.6.1. Caracterização do sensor de vácuo na admissão

O sensor MAP é caracterizado através da variação da pressão com uma bomba de vácuo, e tendo num multímetro a leitura da tensão para cada nível de pressão vacuométrica. Os dados obtidos da caracterização são mostrados na Tabela 5.

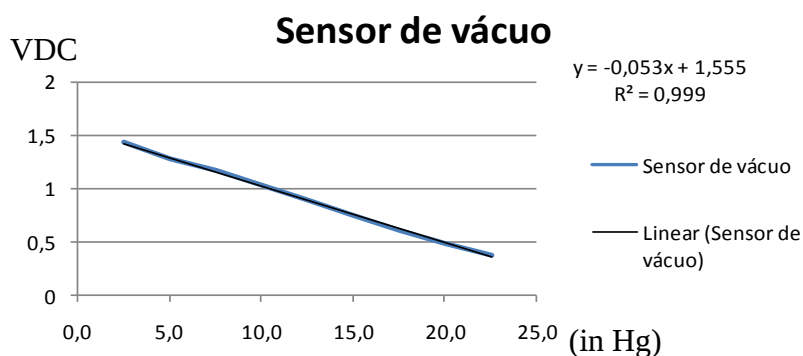
Tabela 5. Dados de caracterização do Sensor de vácuo no sistema de admissão.

Pressão de vácuo	
(in Hg)	VDC
22,5	0,37
20,0	0,48
17,5	0,61
15,0	0,75
12,5	0,89
10,0	1,02
7,5	1,16
5,0	1,28
2,5	1,43

Fonte: Produção própria do autor.

Da mesma forma, ajustam-se os dados gerados em níveis de pressão, pois o sensor MAP permite fazer medidas de pressão até 30 psi. Na Figura 17 apresenta-se a curva experimental para o sensor de pressão, considerando-se as medidas de vácuo [in.Hg].

Figura 17. Caracterização do sensor de pressão de vácuo.



Fonte: Produção própria do autor.

3.6.2. Caracterização do sensor de temperatura de gases de escape.

Utilizou-se uma fonte de calor, onde se pode variar a temperatura, a fim de avaliar as variações de tensão devido às propriedades de termopar tipo K. Os dados obtidos apresentam-se na Tabela 6.

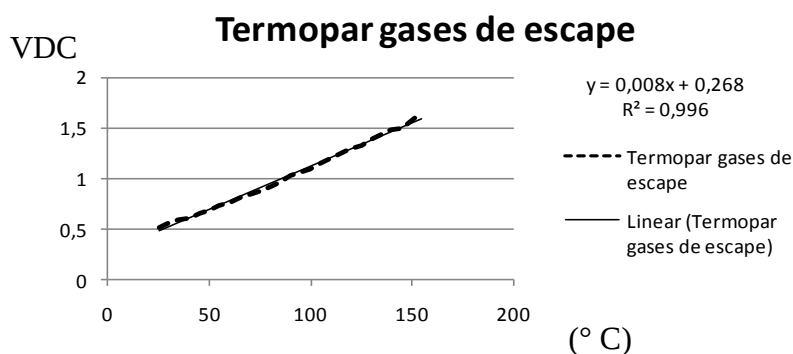
Tabela 6. Dados de tensão em função da temperatura para o termopar tipo K.

Temp (°C)	Tensão (V)	Temp (°C)	Tensão (V)	Temp (°C)	Tensão (V)
25	0,52	70	0,84	115	1,24
30	0,56	75	0,88	120	1,29
35	0,59	80	0,93	125	1,33
40	0,62	85	0,97	130	1,38
45	0,66	90	1,03	135	1,43
50	0,69	95	1,06	140	1,48
55	0,74	100	1,1	145	1,5
60	0,77	105	1,15	150	1,57
65	0,81	110	1,2	155	1,65

Fonte: Produção própria do autor.

Com os dados obtidos se fez a curva característica e foi obtida a equação para programar no sistema de instrumentação virtual e apresentar o dado na tela do computador. Na Figura 18 mostra-se a curva característica experimental para o termopar tipo K.

Figura 18. Curva característica do termopar tipo K.



Fonte: Produção própria do autor.

3.6.3. Caracterização do sensor de temperatura NTC do líquido de resfriamento.

O termistor é um dispositivo semicondutor tendo uma alteração na resistência de cerca de 4% por grau centígrado. Com os dados obtidos na caracterização do sensor apresentados na Tabela 7, a curva característica é construída de forma a obter a equação que modela o comportamento do sensor (Figura 19).

A equação é incluída no sistema de instrumentação virtual e o dado de temperatura é apresentado na tela do computador através do programa de LabView®.

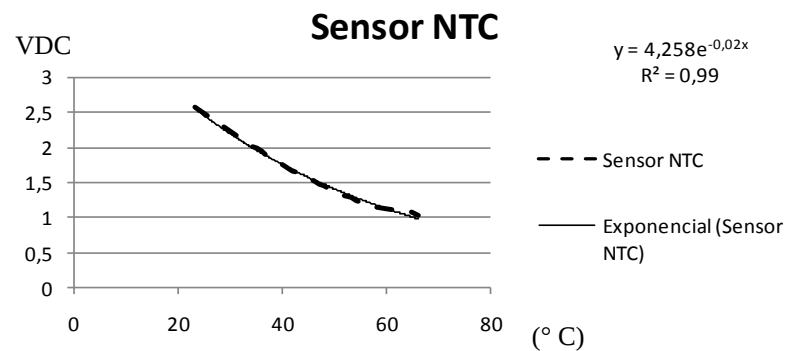
Tabela 7. Dados de caracterização de sensor NTC de temperatura líquido de resfriamento.

Temp (°C)	Tensão (V)	Temp (°C)	Tensão (V)
23	2,57	50	1,38
33	2,07	51	1,34
34	2,02	52	1,3
35	1,98	53	1,28
36	1,93	54	1,25
37	1,88	55	1,215

38	1,84	56	1,18
39	1,8	57	1,16
40	1,75	58	1,14
41	1,71	60	1,13
42	1,67	62	1,11
43	1,63	64	1,09
44	1,59	66	1,03
45	1,55	68	0,97
46	1,52	70	0,94
47	1,48	72	0,8
48	1,44	74	0,726
49	1,4	76	0,719

Fonte: Produção própria do autor.

Figura 19. Curva característica do sensor de temperatura NTC de líquido de resfriamento.



Fonte: Produção própria do autor.

3.6.4. Caracterização do sensor de vazão de ar no sistema de admissão

A Tabela 8 mostra os dados obtidos na caracterização do sensor de massa de ar na entrada do sistema de admissão.

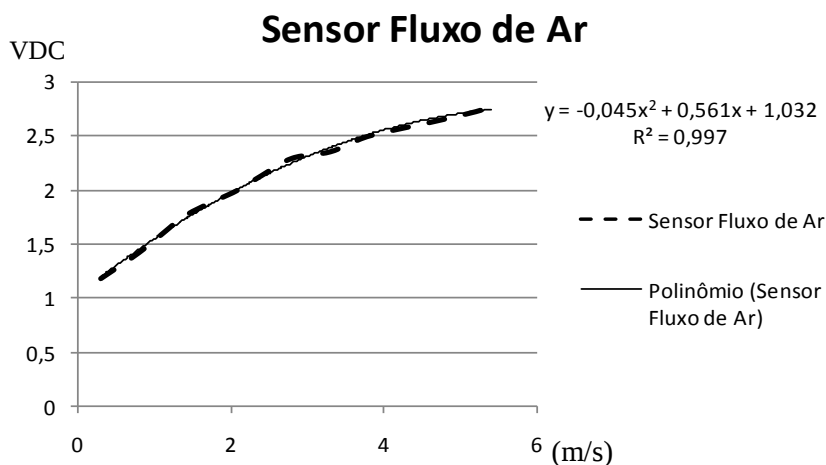
Tabela 8. Dados para a caracterização do sensor de vazão de ar.

VDC (V)	Vel. Ar (m/s)	VDC (V)	Vel. Ar (m/s)	VDC (V)	Vel. Ar (m/s)
0,3	1,18	1,8	1,9	3,7	2,47
0,8	1,42	2,1	2,0	4,0	2,53
1,2	1,65	2,4	2,13	4,6	2,62
1,3	1,71	2,8	2,29	5,2	2,72
1,5	1,8	3,3	2,35	5,4	2,77

Fonte: Produção própria do autor.

Na Figura 20 a característica experimental para este tipo de sensor de temperatura é mostrada, onde se vê a regressão para obter a equação que modela o sensor.

Figura 20. Curva de calibração do sensor de vazão de ar.



Fonte: Produção própria do autor.

3.7. ANALISADOR DE GASES

Utilizou-se o modelo Discovery G4 da Alfatest, o qual por meio de uma sonda introduzida na saída do escapamento do motor capta parte dos gases e conduz de forma forçada para o sistema de leituras (Figura 21).

Figura 21. Analisador de gases Discovery G4.



Fonte: Produção própria do autor.

Um fecho de luz de raios infravermelho, gerado por um transmissor, é enviado através dos filtros ópticos para os elementos de medição. Os gases presentes no banco de medição, em função de sua concentração, absorvem em diversos comprimentos de onda o fecho de luz. Os gases CO, CO₂ e HC absorvem os raios infravermelhos em comprimentos de ondas específicos. Os gases H₂, N₂ e O₂, por causa de sua composição, não absorvem os raios emitidos. Isto não permite medir a concentração pelo sistema infravermelho. O Discovery G4 possui um sensor químico capaz de obter o percentual de Oxigênio (O₂).

Os gases que podem ser analisados são: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), presença de oxigênio (O₂), hidrocarbonetos não queimados (HC) e óxidos de nitrogênio NO_x. As faixas de leitura suportadas pelo analisador de gases Discovery G4 são as seguintes:

- HC: 0 até 2000 ppm vol (Hexano).
- HC: 0 até 4000 ppm vol (Propano).
- CO: 0 até 15% vol
- CO₂: 0 até 20% vol
- O₂: 0 até 25% vol
- NO_x 0 até 5000 ppm vol

No processo de amostragem dos gases de escape, utilizam-se filtros para a retirada do condensado e materiais particulados, e em seguida faz-se a análise dos gases no analisador.

A medida de NOx é muito importante quando se trabalha com o aumento da taxa de compressão, devido ao aumento da temperatura na câmara de combustão.

Antes da aquisição dos dados, o equipamento necessita ser preparado para registrar os valores correspondentes a cada variável, neste caso, para cada mistura.

O analisador Discovery G4 foi conectado a um computador, e se utilizou o software Discovery G4, que auxilia na realização da leitura dos cinco gases.

3.7.1. Procedimento de amostragem e análise de gases

Para a realização da medição, primeiramente foi colocado um sensor de temperatura no compartimento onde se localiza o óleo do motor. Posteriormente, se colocou uma pinça indutiva no cabo de vela do motor, possibilitando a medição das rotações do motor.

Com os equipamentos conectados no motor, este foi ligado, para que o software do analisador de gases fizesse as leituras preliminares, como estabilização do motor e a medição da temperatura. Seguindo os passos dados pelo software, foi necessário fazer verificações da sonda coletora de gases do escapamento, como verificar vazamentos (prova de estanqueidade) e a limpeza interna da mangueira e a sonda coletora (descontaminação de hidrocarbonetos).

No Apêndice D são apresentados mais detalhadamente o procedimento de início do analisador. Todos esses procedimentos, anteriores ao início da coleta dos dados de emissões do motor, são obrigatórios para o bom funcionamento do analisador.

Através de um furo no tubo do escapamento do motor onde as reações nos gases estejam completamente desenvolvidas (Figura 22), coloca-se a sonda coletora de gases. As leituras são feitas no *display* digital, salvas no computador e/ou impressas.

Figura 22. Montagem da sonda coletora de gases no cano de escapamento.



Fonte: Produção própria do autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

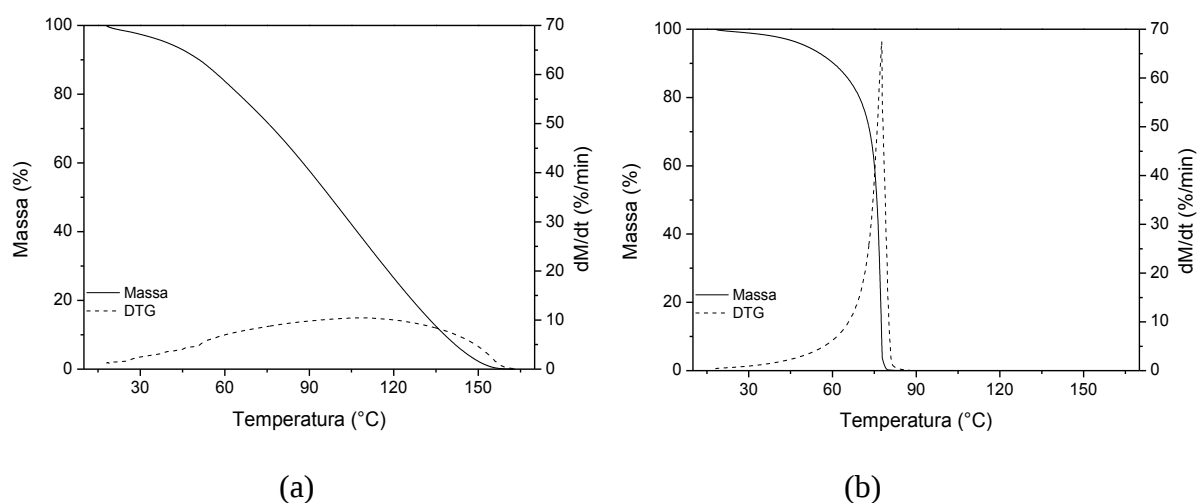
4.1. ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMBUSTÍVEIS

4.1.1. Análise dos Eventos de Decomposição dos Combustíveis

Os ensaios termogravimétricos foram executados em três razões de aquecimento ($\beta = 10$ °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min). Entretanto, para avaliar as etapas de decomposição apresentam-se neste item apenas os ensaios com $\beta = 10$ °C/min. A escolha desta razão de aquecimento é por ser a mais utilizada na literatura nos testes de análise termogravimétrica (BURATTI et al., 2016; EL-SAYED e MOSTAFA, 2014; HU et al., 2016). Ressalta-se que o comportamento da curva TG/DTG para outros valores de β são equivalentes, modificando a intensidade da perda de massa, obtendo-se então picos maiores para maiores valores de β .

A Figura 23 apresenta as curvas de variação da massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura, com o intuito de avaliar o perfil termogravimétrico das misturas etanol e gasolina em atmosfera de ar sintético, que é uma mistura gasosa composta de 20% de Oxigênio e 80% de Nitrogênio.

Figura 23. Curvas TG e DTG para (a) gasolina tipo A (E0) e (b) etanol (E100): (15±0,5) mg; ar sintético a 100 mL/min; 10° C/min.

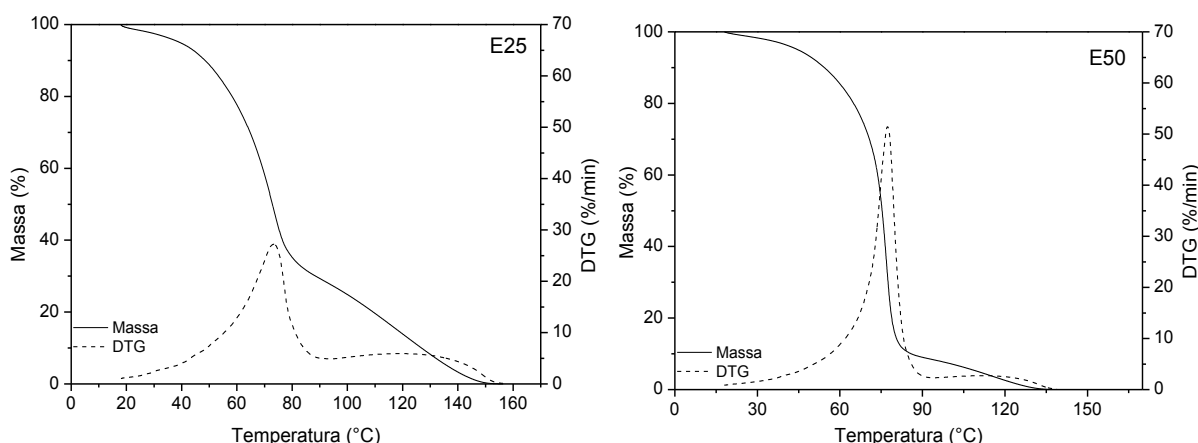


Fonte: Produção própria do autor.

Verifica-se na Figura 23a que a curva DTG da gasolina possui um comportamento longo e baixo, o que indica a variação da volatilização de cada uma das frações do combustível, que ocorrem sequencialmente e em diferentes temperaturas, iniciando em 25 °C e finalizando em 200 °C. Primeiro ocorre a volatilização das frações mais leves e depois as frações pesadas. Em contrapartida, na Figura 23b mostra-se a curva DTG do etanol, que por ser uma substância pura, o pico é mais estreito e mais intenso, mostrando uma alta velocidade de vaporização do etanol.

De forma a avaliar a influência do etanol na gasolina, apresenta-se na Figura 24 o comparativo dos testes TG/DTG para duas misturas (E25 e E50). A escolha destas misturas deve-se pelo fato que a E25 é o mais próximo da mistura comercial no Brasil e a E50 refere-se à proporção de 50:50.

Figura 24. Testes TG e DTG para misturas E25 e E50: massa de (15±0,5) mg; ar sintético a 100 mL/min; 10° C/min.

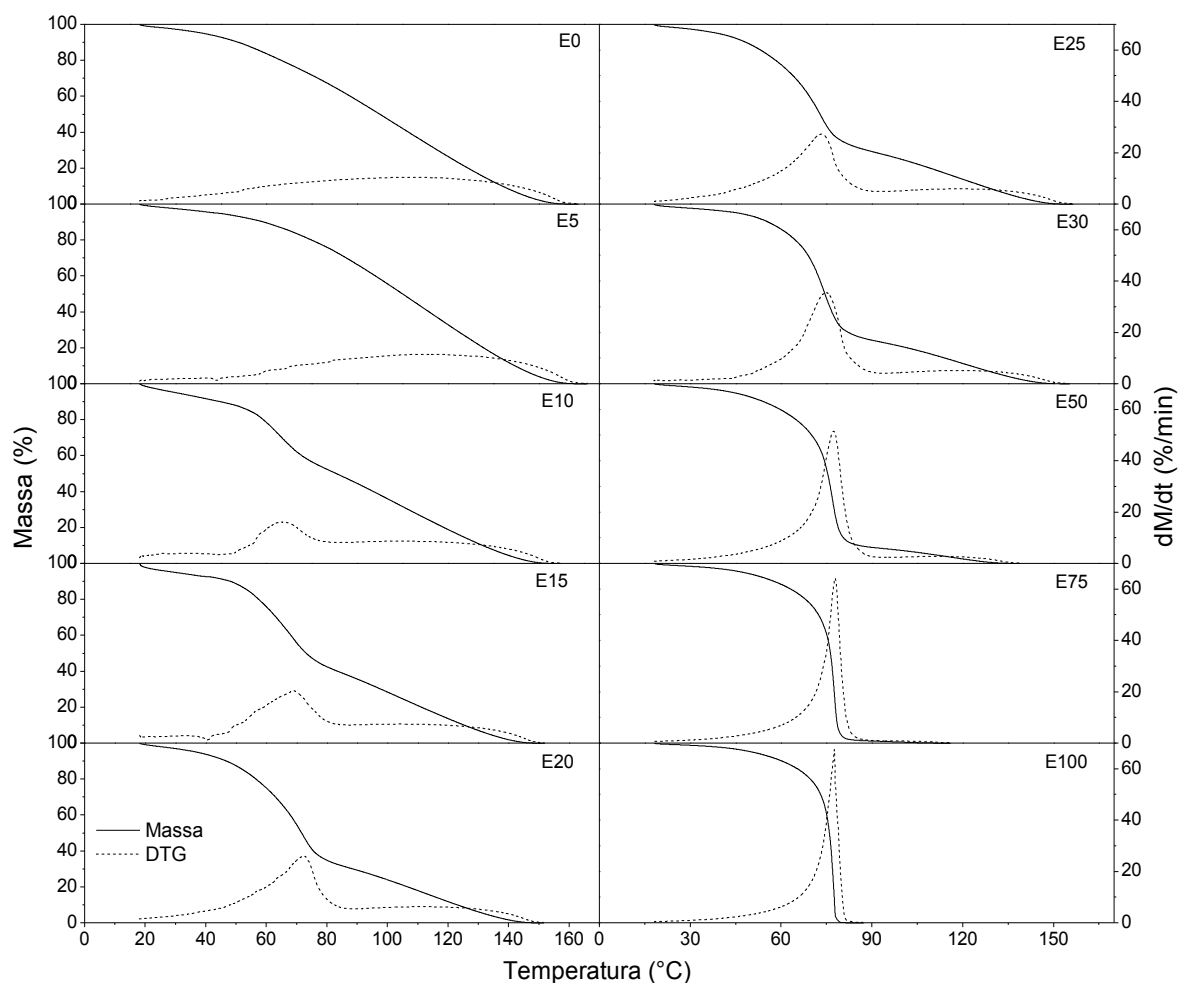


Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Figura 24 que para ambas as misturas ocorreram dois eventos de decomposição, o primeiro na faixa de temperatura de 18° C a 90° C e o segundo na faixa de 90° C a 150° C. A primeira tem um pico mais intenso que a segunda etapa, ou seja, a velocidade de decomposição da última é mais lenta. Com o maior percentual do etanol na mistura faz COM que o pico da primeira etapa também seja maior e mais estreito, mostrando o comportamento predominante do etanol na mistura.

Na Figura 25 apresenta-se o comparativo dos testes TG/DTG para todas as misturas etanol e gasolina, sendo observado até duas etapas de degradação térmica, caracterizando as misturas etanol-gasolina.

Figura 25. Comparativo de testes TG e DTG de misturas de etanol e gasolina.



Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Figura 25 que a mistura com menor conteúdo de etanol possui curvas TG/DTG similares ao da gasolina e, à medida que a quantidade de etanol é aumentada na mistura, o pico relacionado ao etanol torna-se mais evidente. Verifica-se que as curvas TG/DTG das misturas E5 e E75 apresentam comportamento similar aos combustíveis puros E0 e E100, respectivamente. A maior intensidade dos picos DTG, caracterizada por picos mais estreitos, está relacionada à maior velocidade de decomposição, mostrando que quanto maior é o conteúdo de etanol na mistura mais estreito e mais comprido é o primeiro pico.

As temperaturas iniciais, finais e temperatura do pico (T_{pico} que é a temperatura de máxima velocidade) para o etanol, a gasolina e suas misturas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Temperaturas e perdas de massa nos testes das misturas.

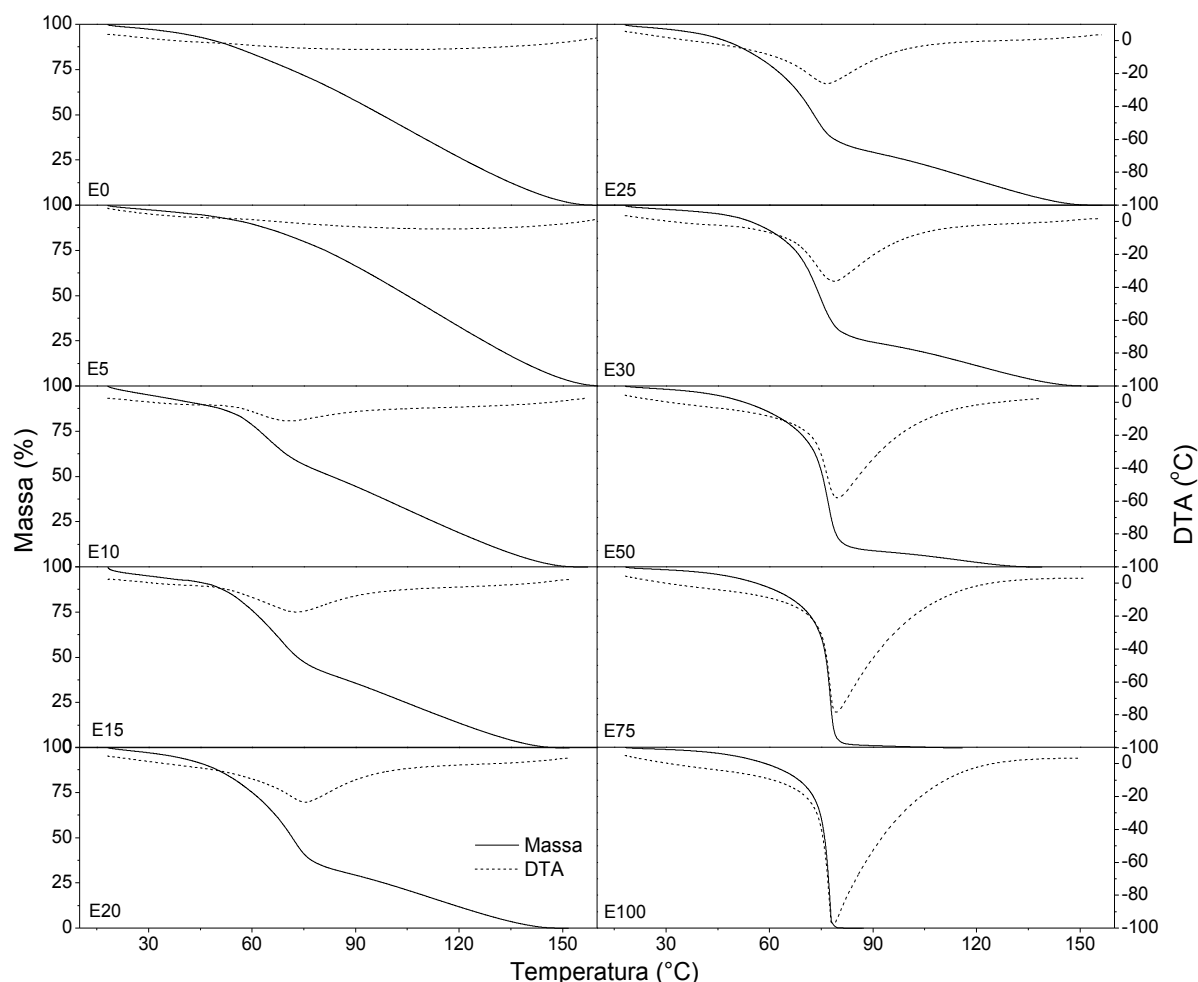
Combustível	ETAPA 1			ETAPA 2		
	Faixa de Temperatura (°C)	T _{pico} (°C)	Perda Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	T _{pico} (°C)	Perda Massa (%)
Gasolina (E0)	18-165	109	100	-	-	-
E5	18-165	113	100	-	-	-
E10	18-84	65	51	84-160	104	49
E15	18-86	69	59,9	86-154	105	40,1
E20	18-87	73	69,3	87-152	111	30,7
E25	18-92	73	72,2	92-157	119	27,8
E30	18-93	75	76,8	93-156	119	23,2
E50	18-92	77	93,6	92-138	112	6,4
E75	18-112	78	100	-	-	-
Etanol (E100)	18-85	78	100	-	-	-

Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Tabela 9 que as linhas em cinza se referem aos ensaios em que as curvas TG/DTG apresentam apenas uma etapa de decomposição, que era esperado para os combustíveis puros (E0 e E100). As misturas E5 e E75 praticamente apresentam uma etapa de decomposição, sendo difícil definir onde inicia/finaliza cada um dos dois eventos. Nota-se, porém, que na mistura E5 ocorreu um pequeno aumento na temperatura do pico (~ 3,7 %) comparado ao E0 e na mistura E75 ocorreu um aumento na temperatura final do evento (~31,8%) comparado ao E100, mostrando a influência daquele combustível em menor quantidade na mistura. Considerando-se as demais misturas, observa-se um aumento na temperatura do pico em função do aumento do etanol na mistura, mostrando o comportamento predominante do etanol na mistura.

Nas curvas DTA apresentadas na Figura 26, é possível verificar que na gasolina e nas misturas com etanol ocorre apenas uma transição endotérmica em cada curva referente à volatilização do combustível. O efeito da quantidade de etanol na gasolina é similar ao comportamento observado nas curvas DTG, mostrando que quanto maior o conteúdo de etanol mais intensa é a transição endotérmica.

Figura 26. Comparativo entre testes TG e DTA para todas as misturas com atmosfera de ar sintético 10mL/min.



Fonte: Produção própria do autor.

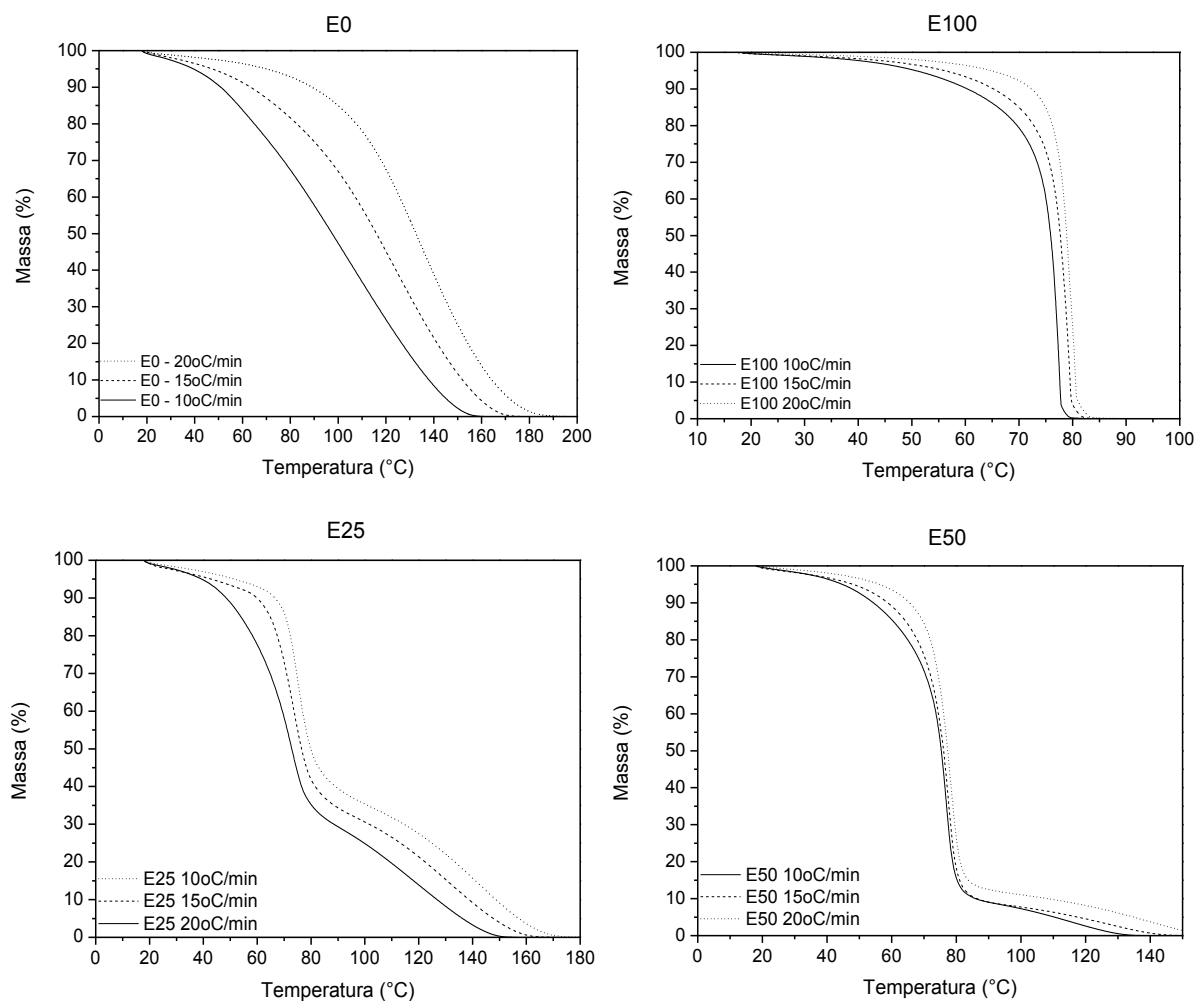
4.1.2. Análise Cinética

Na Figura 27 mostra-se as curvas TG considerando-se as 3 razões de aquecimento utilizadas no modelo cinético para os combustíveis puros e duas misturas. Demais misturas apresentam comportamento semelhante.

Observa-se na Figura 27 que os comportamentos das curvas de conversão estão de acordo com o esperado, uma vez que a curva relacionada à razão de aquecimento de 15°C/min é intermediária às demais. Nota-se também a influência da razão de aquecimento, sendo observado um deslocamento nas curvas TG, sendo que o aumento na razão de aquecimento leva a um aumento na temperatura de início e final da volatilização do combustível. De acordo com Cavalhero et al. (1995), a mudança na razão de aquecimento não altera a

temperatura em que ocorre o evento, porém varia a velocidade com que o equipamento consegue detectar a variação de massa, ocorrendo o deslocamento observado na Figura 27.

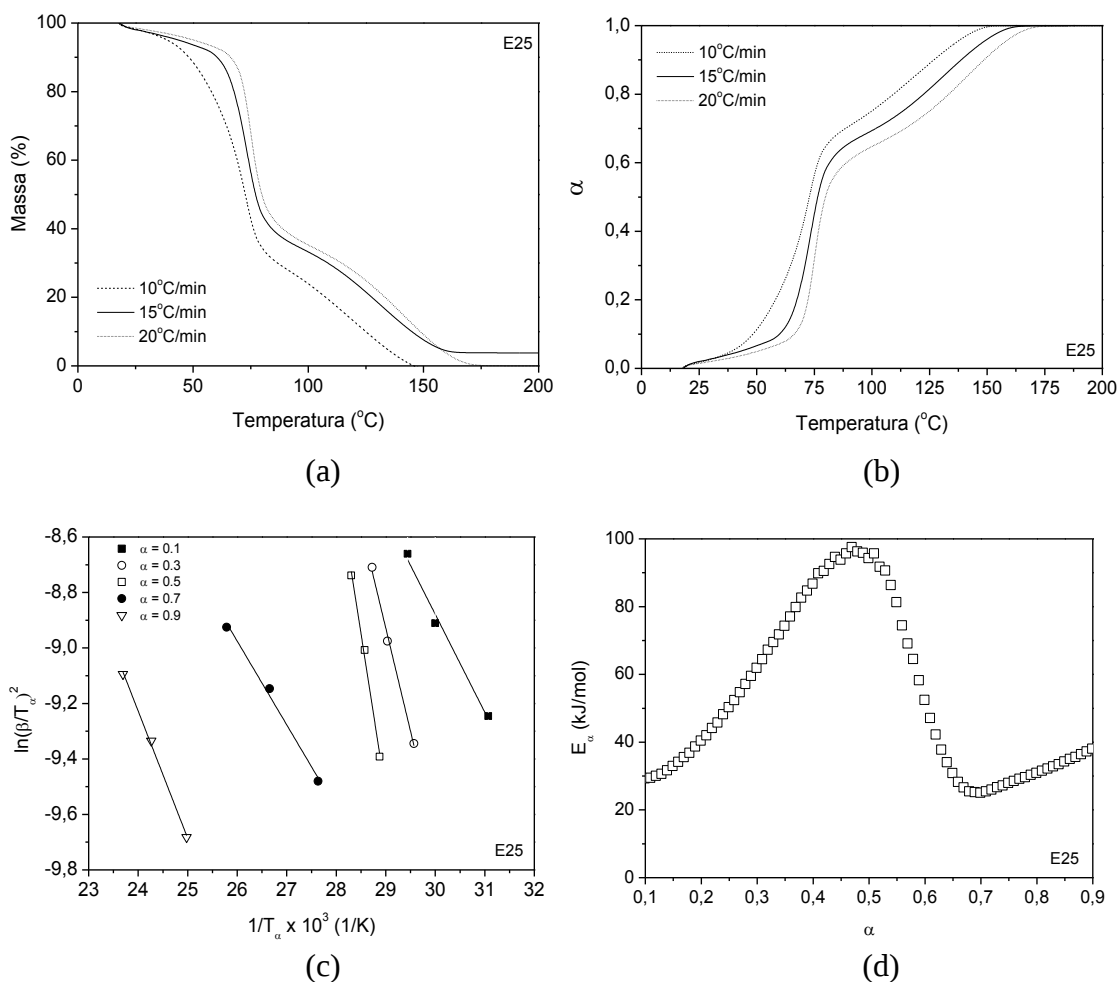
Figura 27. Testes TG: (15±0,5) mg; ar sintético a 100 mL/min; para misturas com 3 razões de aquecimento ($\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$).



Fonte: Produção própria do autor.

Na análise cinética considera-se como início do evento o ponto onde há mudança na linha base da curva DTG. Como mostrado nas curvas TG, o início da perda de massa da amostra é indicado no ponto onde a curva DTG sai da linha base ($dM/dt = 0$) e a taxa de perda de massa aumenta até atingir um ponto de máxima velocidade (pico da DTG). A partir deste ponto há um decréscimo na taxa de perda de massa até o retorno da curva DTG à linha base, indicando o final da etapa de transição.

Figura 28. Método Cinético aplicado para a mistura E25: (15±0,5) mg; ar sintético a 100 mL/min para misturas com 3 razões de aquecimento ($\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$).



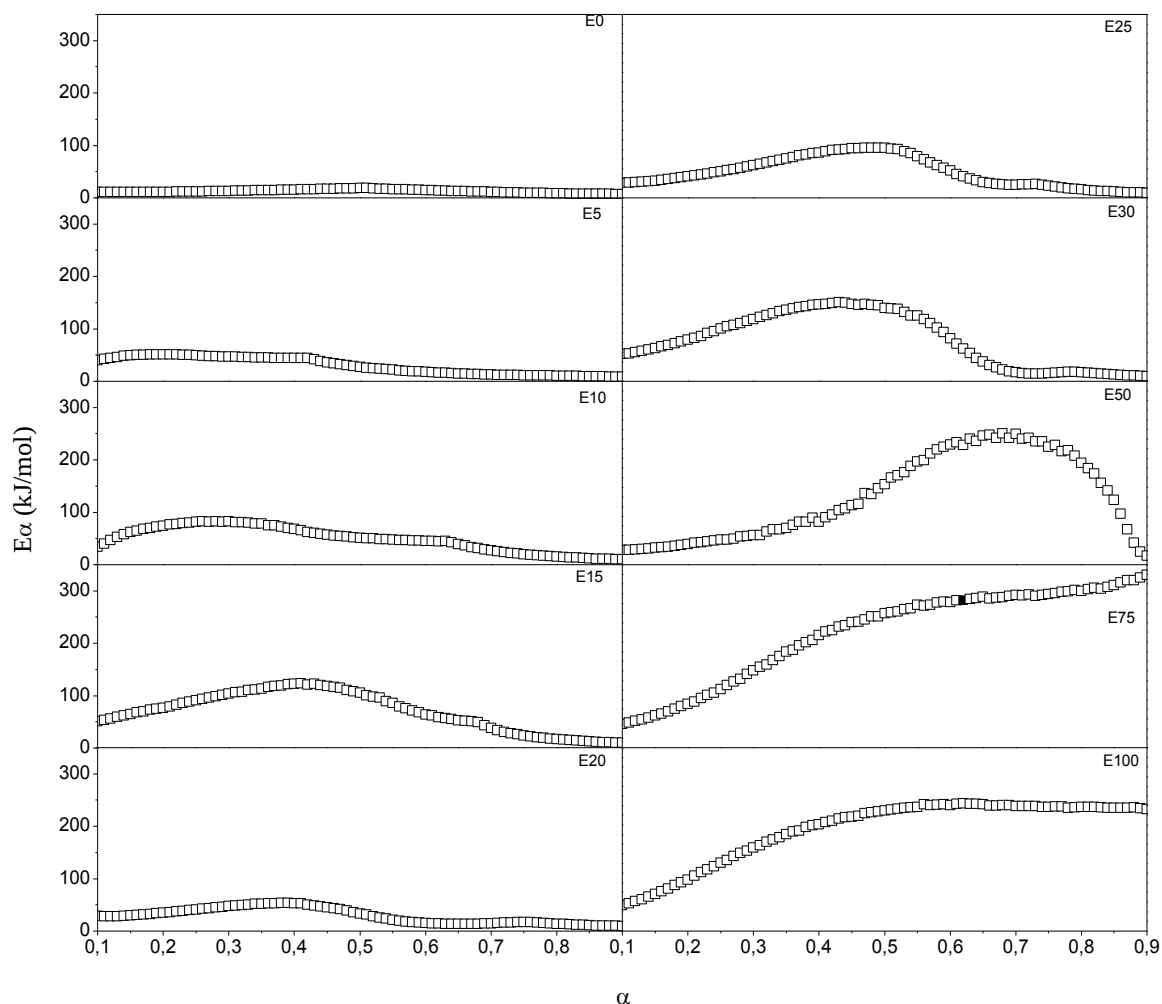
Fonte: Produção própria do autor.

Na Figura 28 ilustra-se a metodologia de análise cinética aplicada à mistura E25. Utilizam-se as curvas TG com três razões de aquecimento (Figura 28a), calcula-se a conversão utilizando-se a equação (4) (Figura 28b) para obter a energia de ativação em função da conversão (E_{α}) como mostrado na Figura 28d, utilizando-se o método dos mínimos quadrados e a equação (11). A Figura 28c representa as retas obtidas apenas para cinco valores de α , sendo que foram calculados 1000 valores desde $\alpha=0,000$ a $\alpha=1,000$ com intervalos de 0,001.

Os resultados da energia de ativação dependem fortemente das razões de aquecimento definidas (β). Por meio de regressão linear foi obtido o valor real das razões de aquecimento aplicadas em cada um dos testes termogravimétricos. Os resultados para as três razões de aquecimento são: $\alpha_1 = 10,1 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $\alpha_2 = 15,3 \pm 0,8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $\alpha_3 = 20,4 \pm 1,2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. O

mesmo procedimento descrito para a mistura E25 foi aplicado para todas as outras misturas. O resultado obtido é apresentado na Figura 29.

Figura 29. Comparativo de Energia de ativação (E_a) para todas as misturas.



Fonte: Produção própria do autor.

Para comparar de forma quantitativa calcularam-se os valores mínimo, médio e máximo da E_a , como apresentado na Tabela 10.

Observa-se na Figura 29 e Tabela 10 que a gasolina (E0) possui os menores valores de E_a . A adição de etanol influencia de forma a aumentar a energia de ativação, sendo que a mistura E20 é menor que a E15 e E25. Observa-se também que a mistura E50 possui o maior valor de E_a e, a partir desta composição, o valor da energia de ativação decresce com o aumento de etanol na mistura.

Tabela 10. Energia de ativação para as misturas testadas.

Mistura	E_a (kJ/mol)			
	Mínimo	Médio	Máximo	Variação da medida
E0	22,06	28,12	43,20	6,58
E5	38,90	48,50	53,71	3,49
E10	29,64	47,85	80,73	13,47
E15	46,72	82,05	138,54	31,51
E20	13,33	27,28	53,40	13,23
E25	25,01	43,31	97,89	24,76
E30	14,50	78,98	150,60	48,75
E50	19,77	280,96	360,55	108,33
E75	46,07	257,33	340,44	86,75
E100	49,38	230,78	245,53	59,74

Fonte: Produção própria do autor.

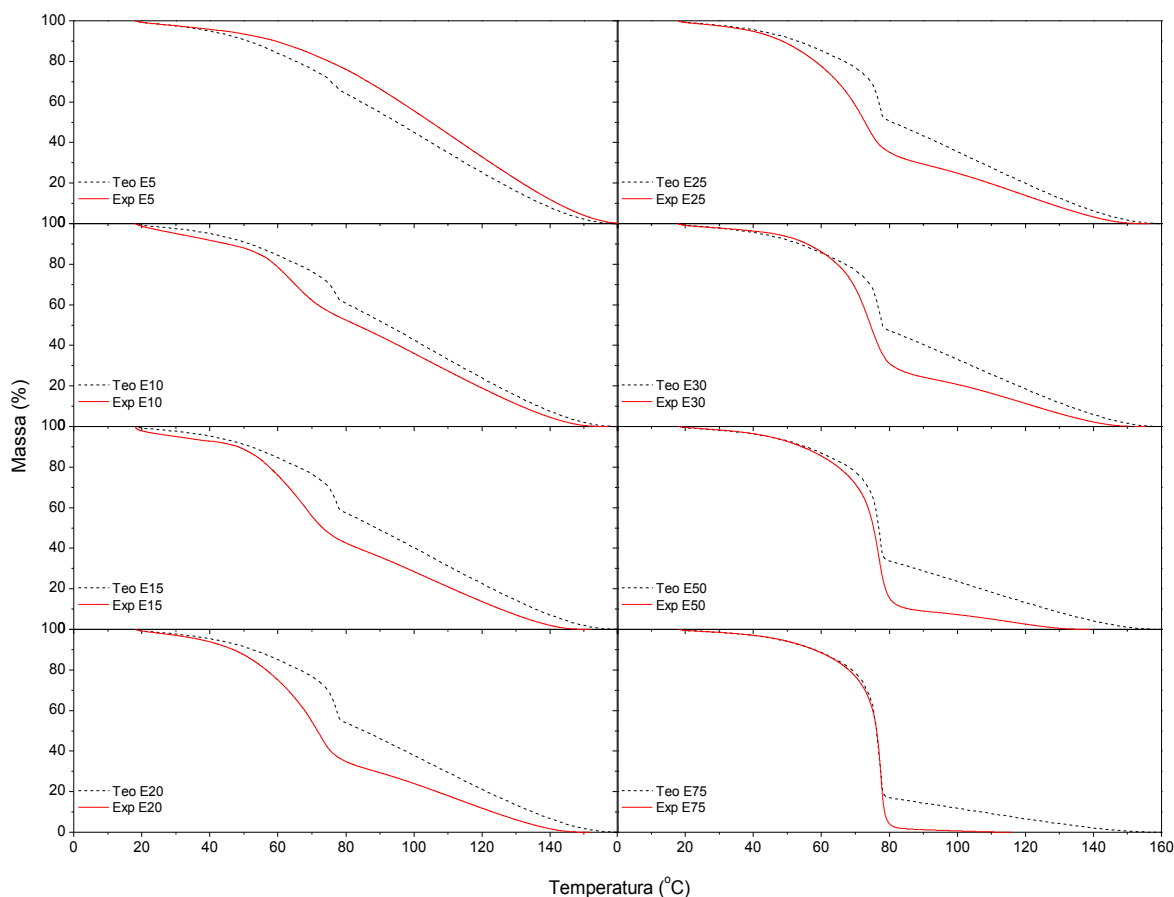
Os valores de energia de ativação obtidos indicam que, dentre as misturas avaliadas, possivelmente a melhor proporção de etanol na gasolina é de 20%. Este resultado deve ainda ser confrontado com os ensaios destas misturas em motores.

4.1.3. Sinergismo nas misturas

Na análise do sinergismo calculou-se as curvas teóricas, utilizando-se a equação (9). Na Figura 30, apresentam-se as curvas TG para a análise de interação das misturas, onde se observa a magnitude da interação comparando as diferenças na perda de massa entre a curva teórica com a curva experimental.

Pode-se observar, na Figura 30, que para a mistura E5 a curva teórica está abaixo da curva experimental e para as demais misturas a curva teórica está acima. A partir da mistura E10, os eventos de perda de massa acontecem em temperaturas mais altas nas curvas teóricas. Na mistura E75 a temperatura de perda de massa é a mesma na curva teórica e na experimental. Este comportamento, que mostra a diferença na temperatura entre as duas curvas, indica o efeito do sinergismo que tem o etanol nas misturas com gasolina.

Figura 30. Análise comparativa dos eventos de perda de massa entre as curvas TG teórica e experimental para todas as misturas.



Fonte: Produção própria do autor.

Para determinar os desvios de perda de massa, entre as curvas teóricas e experimentais da Figura 30, e de forma a quantificar o sinergismo nos testes de misturas etanol-gasolina, utilizou-se a ferramenta de erro relativo apresentada na equação (14). Os resultados dos erros relativos máximos e médios são listados na Tabela 11.

Tabela 11. Erro relativo para decomposição térmica da massa em misturas etanol e gasolina.

	E5	E10	E15	E20	E25	E30	E50	E75
Erro médio (%)	-23,14	20,88	18,03	21,83	17,40	7,24	7,85	5,36
Erro máximo (%)	1,58	50,81	48,63	48,86	45,07	39,78	28,67	14,25
Erro mínimo (%)	-53,40	1,58	-6,08	1,80	1,41	-26,88	-31,19	-1,86
Temperatura de erro máximo. (°C)	25	25	70	70	75	75	75	85

Fonte: Produção própria do autor.

Os resultados apresentados na Tabela 11 revelam que um alto sinergismo na decomposição da massa é observado, com desvios de até aproximadamente 51% no caso da mistura E10.

As misturas entre E10 e E30 apresentam os maiores valores médios e máximos de sinergismo o que demonstra a importância do etanol na mistura para o processo de decomposição térmica. No entanto, durante a etapa mais importante de decomposição térmica da massa entre 70 °C e 75 °C, onde a velocidade de perda de massa é maior, é observada uma grande defasagem entre os dados experimentais e os dados calculados para cada mistura, especialmente para misturas entre E15 e E20. As temperaturas em que o erro relativo máximo é observado para as várias misturas ocorrem na faixa de 70 °C a 85 °C, com exceção das misturas E5 e E10, onde a temperatura do erro máximo é mais baixa (25 °C) devido, possivelmente, ao baixo teor de etanol na mistura.

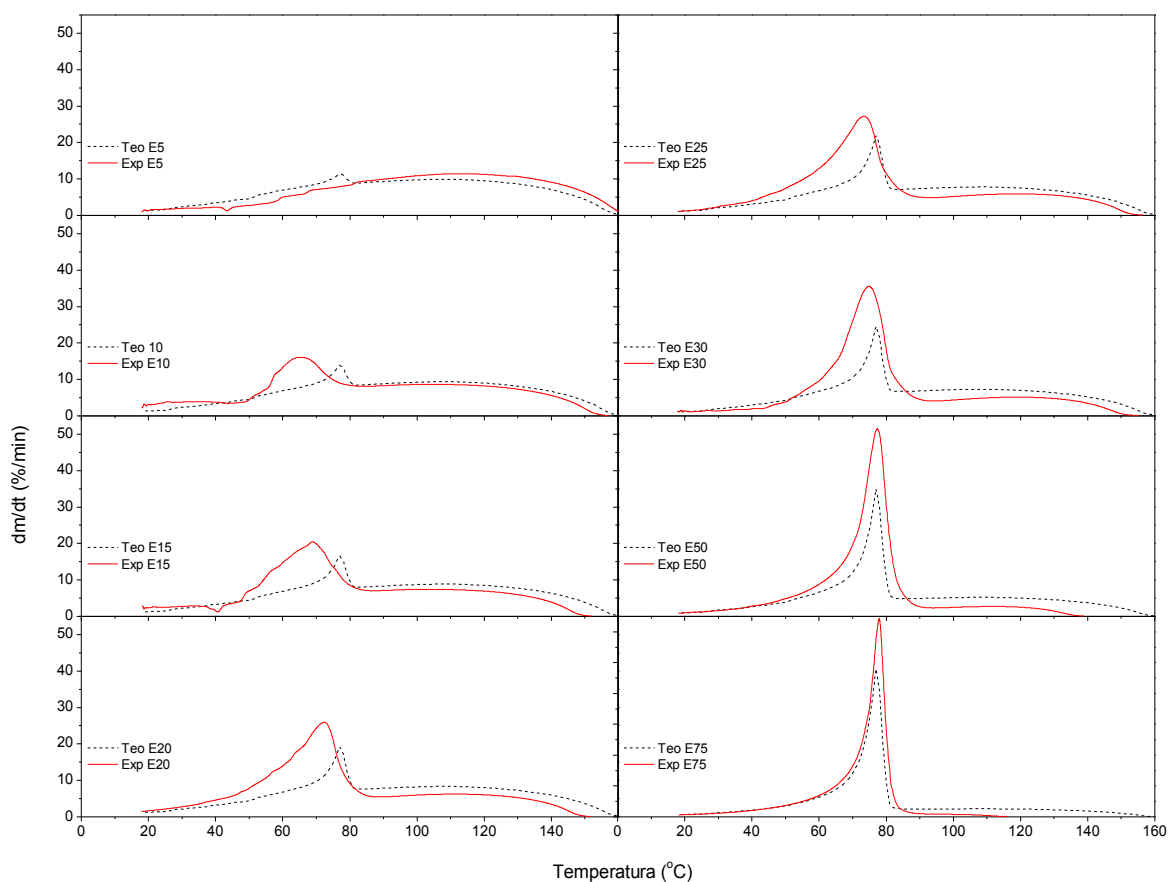
Os desvios máximos, com temperaturas entre 70 °C e 85 °C, podem ser atribuídos às características de decomposição do etanol em comparação com a gasolina. Devido à sua pureza, a decomposição do etanol ocorre numa faixa estreita, em torno de 75 °C, enquanto a gasolina tem uma faixa bem ampla, entre 20 °C e 180 °C, pois é uma mistura de muitos compostos com diferentes pontos de evaporação (Figura 23).

Para o sinergismo em perda de massa as misturas E10, E15, E20 e E25 apresentaram os maiores valores do erro de 20,88%, 18,03%, 21,83% e 17,4% respectivamente.

A temperatura de pico corresponde à condição termodinâmica onde se encontra a maior velocidade de decomposição térmica da massa de uma substância na análise termogravimétrica. Para melhor observar as diferenças nas temperaturas em que os eventos ocorreram, na comparação entre curvas teóricas e experimentais, na Figura 31 são apresentadas as curvas DTG para todas as misturas, sendo que a quantificação do sinergismo entre os componentes da mistura é medida pela diferença entre a temperatura de pico da curva experimental e da curva teórica.

Na Figura 31 pode-se observar claramente a sinergia que se apresenta na temperatura de pico para as misturas de baixo conteúdo de etanol E10, E15, E20, E25 e E30. A curva experimental de decomposição térmica da mistura E5 não apresenta temperatura de pico para comparar com a curva teórica. As misturas E50 e E75 não mostram sinergia para a temperatura de pico.

Figura 31. Análise comparativa das diferenças nas temperaturas dos eventos observados entre as curvas TG teórica e experimental para todas as misturas.



Fonte: Produção própria do autor.

Os motores de ignição por centelha requerem um combustível que se vaporiza facilmente e que rapidamente se mistura com o ar (WESTBROOK, 2013), e as misturas de etanol e gasolina com baixo teor de etanol vaporizam bem, como se pode observar na Figura 30. A propriedade descrita anteriormente mais a alta velocidade de chama que tem o etanol, tende a uma ignição mais rápida resultando em maior pressão na câmara de combustão do que a gasolina, além de maior potência e emissões mais baixas.

A sinergia positiva encontrada, avaliada mediante o erro de decomposição de massa, indica maior velocidade na reação de decomposição térmica nas misturas de baixo conteúdo de etanol do que na gasolina ou no etanol puro, o que pode levar a um melhor desempenho do motor.

Aplicando a equação (16) na interação das curvas DTG teóricas e experimentais, pode-se conhecer quantitativamente a sinergia da temperatura de pico. As medidas da interação do etanol na gasolina, para todas as misturas testadas, são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Percentuais na interação das temperaturas de pico nas curvas DTG em misturas etanol e gasolina.

	E10	E15	E20	E25	E30	E50
Temp de pico teo. (°C)	77,9	77,9	77,9	77,9	77,9	77,9
Temp de pico exp. (°C)	65,3	68,8	72,5	73,4	74,8	77,4
Interação (%)	16,17	11,68	6,93	5,78	3,98	0,64

Fonte: Produção própria do autor.

Na Tabela 12 pode-se observar que a mistura E10 apresenta a maior percentagem de sinergia para a temperatura de pico. A mistura E10 apresenta uma temperatura de pico experimental menor em 16,17% comparada com a temperatura de pico teórica. As porcentagens descritas como interação indicam que a sinergia é menor quando o conteúdo de etanol é maior na mistura com gasolina.

Utilizou-se os valores de energia de ativação da Tabela 10 e a equação (13) para obter os dados de Energia de ativação teórica para cada uma das misturas testadas. Comparando-se os dados de energia de ativação teórica e experimental por meio da equação (15) obtém-se o erro relativo mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Erro relativo da energia de ativação obtida em misturas etanol e gasolina.

	E5	E10	E15	E20	E25	E30	E50	E75
Erro médio (%)	1,83	19,54	21,82	-110,31	-50,63	-58,70	1,96	26,22
Erro máximo (%)	-88,55	-103,95	-149,27	-291,68	-313,89	-366,09	-52,68	9,52
Erro mínimo (%)	69,32	73,19	68,30	34,07	28,63	56,29	49,95	40,16
Faixa de Conversão (α)	0,8	0,8	0,8	0,6	0,8	0,7	0,3	n. o.
Onde acontece sinergia								

Nota: não observável.

Fonte: Produção própria do autor.

Para a análise de interação na energia de ativação das misturas etanol e gasolina, considera-se o erro negativo como sinergia. Isto é devido a o fato de que valores menores de energia de ativação apresentam melhor desempenho no processo de combustão.

Na Tabela 13 apresentam-se os erros relativos médios e máximos para todas as misturas de etanol e gasolina testadas. Ressaltam-se os dados obtidos para misturas entre E20 e E30 onde os valores são os maiores, tanto erro médio como erro máximo. A mistura de etanol na gasolina apresenta grandes valores de sinergismo na análise térmica para obter a energia de ativação.

A análise da cinética das misturas indica que pequenos aumentos na percentagem de etanol, na faixa de baixa percentagem, conduzem à diminuição da energia de ativação para a reação de decomposição na faixa de valores altos de conversão entre 0,6 e 0,8. Subsequentemente aumenta a energia de ativação para valores pequenos de conversão. Para misturas com teor de etanol menor de 30% o comportamento é completamente diferente as misturas de alto teor. A mistura com 75% de etanol não apresenta interação sinérgica na energia de ativação.

4.2. ENSAIOS NO MOTOR MONOCILÍNDRICO DE COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO

Nesta seção serão apresentados os resultados dos experimentos feitos no motor Petter, apresentando resultados de potências, consumos de combustíveis, temperaturas dos gases de escape e das emissões de poluentes, para todas as misturas testadas.

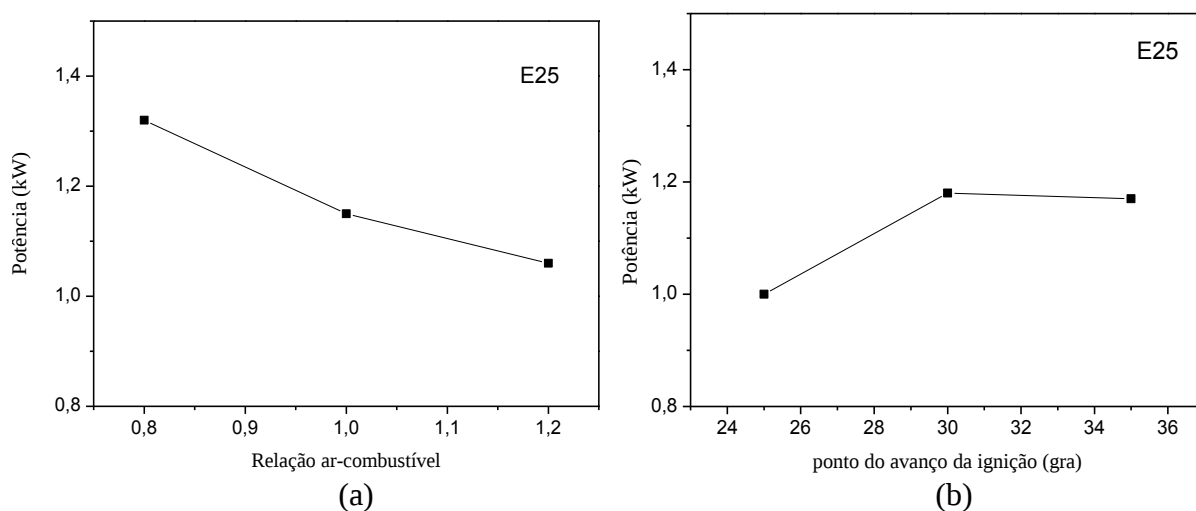
Observa-se que para as misturas de etanol-gasolina, definiu-se um valor máximo de 75% em volume de etanol devido ao motor apresentar falhas na combustão (*misfire*) quando utilizado valores maiores de etanol.

4.2.1. Ensaios de Desempenho do Motor Petter

Previamente aos ensaios no motor para todas as misturas, fez-se o ajuste do sistema para obtenção de máxima potência. Neste caso, utilizou-se a mistura E25 uma vez que é a mais próxima da mistura comercial. Inicialmente fez-se os ensaios para a máxima potência em função da relação ar-combustível e posteriormente em função do avanço de ignição. Os resultados são apresentados na Figura 32.

Observa-se na Figura 32a que a potência tem o maior valor para um fator λ de 0,8. Nota-se que aparentemente a potência poderia crescer ainda mais se λ fosse menor que 0,8, porém o sistema de dosagem de combustível é limitado, não possibilitando medições menores do fator λ . Na Figura 32b observa-se que a maior potência é atingida para o ponto de avanço de trinta graus (30° APMS). A escala mínima do avanço da ignição que se pode trabalhar no motor é de cinco graus. Existe um ponto especial de avanço da ignição no qual o torque do motor é máximo com a velocidade, composição e vazão da mistura fixas (HEYWOOD, 1998).

Figura 32. Teste para ajuste da máxima potência do Motor Petter em função (a) da relação ar-combustível e (b) do avanço da ignição para mistura E25.



Fonte: Produção própria do autor.

Na Tabela 14 se apresentam os dados para os testes da mistura E25, depois da primeira etapa de ajuste do motor, para obter a potência máxima.

Tabela 14. Parâmetros resultantes da etapa de calibração para mistura E25.

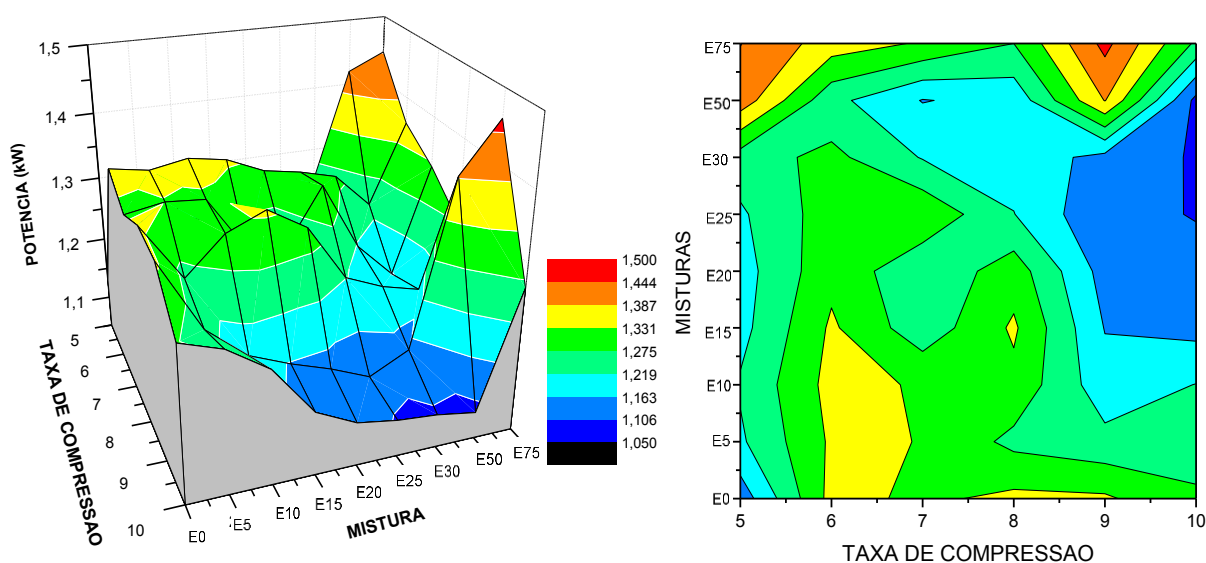
Parâmetro	Valor
Velocidade de rotação	1500 rpm
Parâmetro lambda (λ)	0,8
Avanço da ignição	25°
Carga	50%

Fonte: Produção própria do autor.

Com os parâmetros apresentados na Tabela 14, procederam-se os ensaios para todas as misturas para diferentes valores de relação de compressão. Os resultados foram representados graficamente em função das duas variáveis do processo, ou seja, taxa de compressão e teor de etanol na mistura etanol- gasolina. Ressalta-se que a apresentação dos resultados em gráficos 3D é vantajosa uma vez que os dois parâmetros analisados influenciam no desempenho do motor. Assim, é possível observar os resultados em função da variação de dois parâmetros experimentais ao mesmo tempo, facilitando a análise dos resultados. Para todas as figuras apresentadas, no plano horizontal vão as duas variáveis manipuladas (misturas e rc) e o eixo vertical representa os dados obtidos nos testes.

Os resultados de potência em função da taxa de compressão e teor de etanol nas misturas são apresentados na Figura 33.

Figura 33. Potência em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.



Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Figura 33 que as misturas E50 e E75 apresentam dois picos de alta de potência, isolados dos outros dados obtidos, esse comportamento pode ser um devido ao funcionamento irregular do motor com misturas de alto teor de etanol. Além disso, este motor foi desenvolvido para gasolina e não para misturas de etanol-gasolina que requer uma maior quantidade de combustível (até 30%) e o carburador está limitado a uma determinada vazão máxima para a gasolina, que é menor do que precisa para as misturas etanol-gasolina.

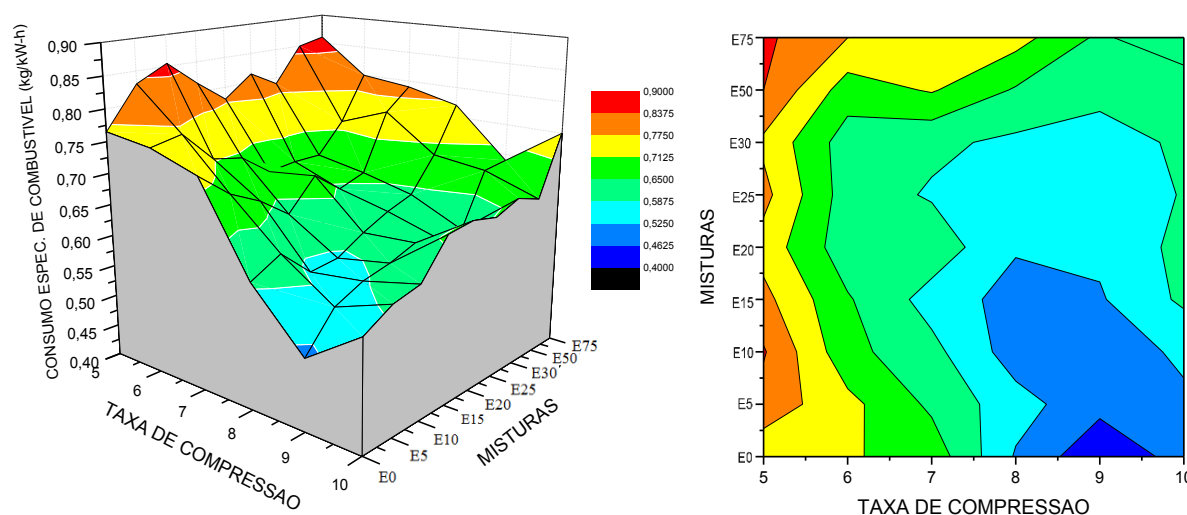
Para as misturas de baixo teor de etanol (entre 5% até 30%), de modo geral, a potência aumenta em função do aumento da taxa de compressão, para as taxas de compressão entre 6:1 até 8:1. Para faixa definida no parágrafo anterior foram observados altos valores de potência. Este fato sugere um efeito positivo de etanol na eficiência de combustão da mistura, que possivelmente neutralizou o efeito da diminuição do poder calorífico do combustível e manteve constante a potência, embora a mistura tivesse menos energia.

Para as taxas de compressão altas 9:1 e 10:1 a vedação da câmara de combustão é um parâmetro crítico. Acredita-se que o motor tem falhas na vedação da câmara de combustão e apresenta perdas de potência para as taxas de compressão maiores, como mostra a Figura 33.

O valor da potência foi um pouco abaixo do valor nominal (1,5 kW) devido ao teste não ser feito com a válvula do acelerador completamente aberta. Desta forma, ocorreram perdas por atrito na admissão do ar pelo motor. Para o motor estudado, o dinamômetro não possui controle de velocidade angular e, assim, não foi possível testá-lo com a válvula de entrada de ar totalmente aberta. Este fenômeno foi mostrado por Phuangwongtrakul et al. (2016) no trabalho de pesquisa em que os autores determinaram a taxa de mistura ótima dos combustíveis etanol-gasolina a fim de maximizar a eficiência térmica de um motor comercial de ignição por centelha.

Os resultados de consumo específico em função da taxa de compressão e teor de etanol nas misturas são apresentados na Figura 34.

Figura 34. Consumo específico de combustível em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.

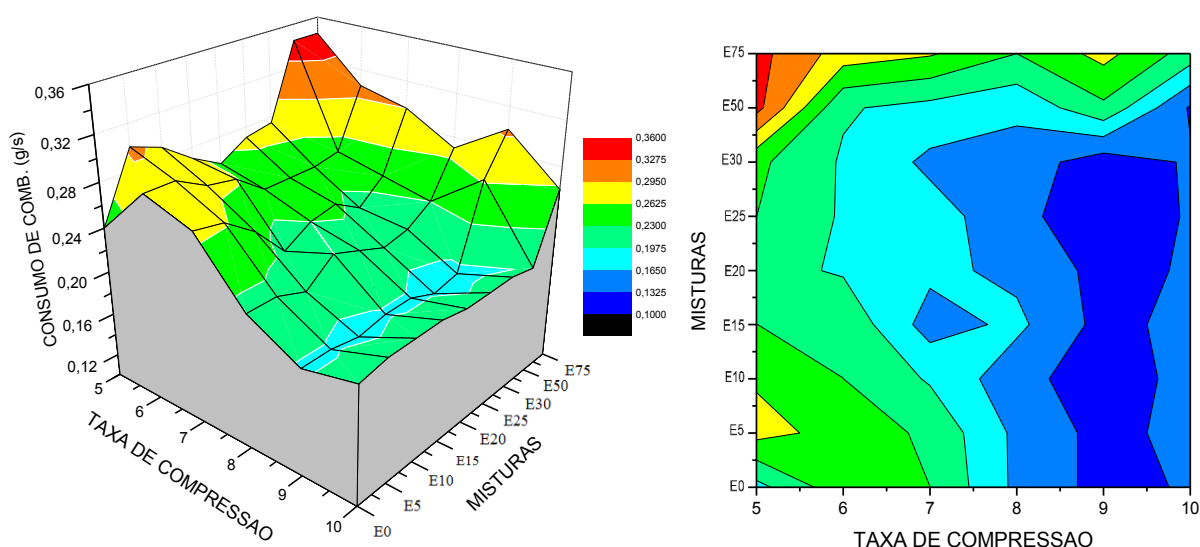


Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Figura 34, que é possível verificar que o consumo específico aumenta para taxas de compressão baixas e misturas com alto conteúdo de etanol. Este resultado era esperado, pois quanto maior o teor de etanol na mistura menor é o poder calorífico do combustível.

De forma a auxiliar na interpretação do consumo específico, são apresentados também os valores de vazão mássica de cada um dos combustíveis dos ensaios (Figura 35).

Figura 35. Consumo de combustível em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.



Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Figura 35 que a vazão mássica dos combustíveis líquidos aumenta paralelamente com a diminuição da taxa de compressão.

Da análise das Figura 34 e Figura 35 entende-se que para a taxa de compressão 9:1 e para as misturas de baixo teor de etanol existem condições favoráveis para o melhor aproveitamento do combustível. Além disso, era esperado que o consumo de combustível aumentasse com o aumento do teor de etanol na mistura, uma vez que ocorre a diminuição no poder calorífico do combustível. Porém, para a taxa de compressão de 9:1 o consumo foi baixo para as amostras com até 30% de etanol na mistura.

As relações estequiométricas (A/C) para todos os combustíveis usados são apresentadas na Tabela 15. A partir das relações A/C foram calculados os parâmetros λ para

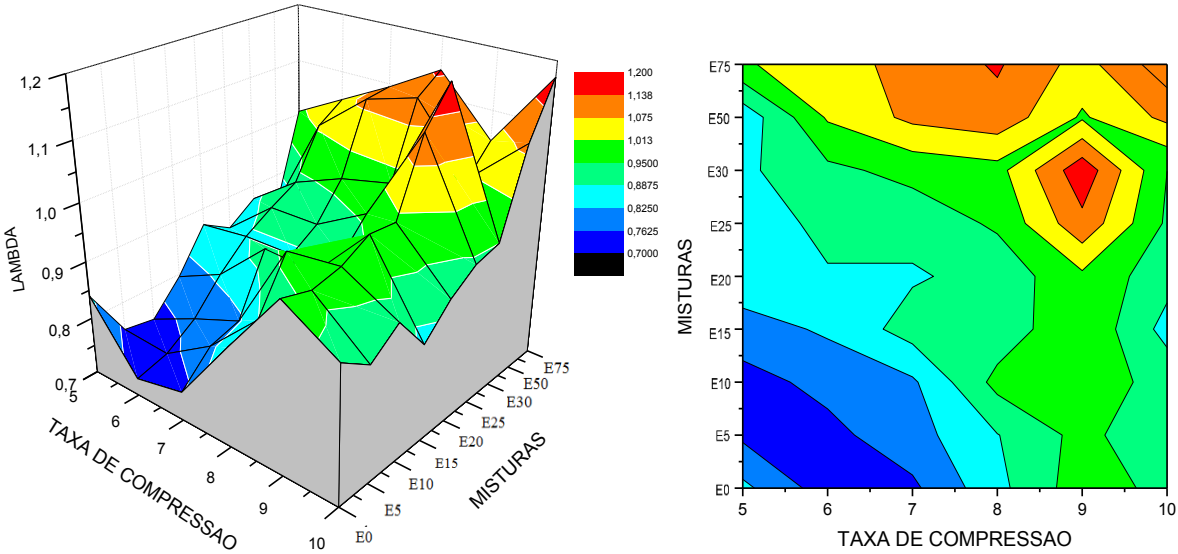
todas as misturas. Na Figura 36 apresentam-se os resultados da função lambda obtido para todos os ensaios.

Tabela 15. Relações estequiométricas para os combustíveis testados.

Combustível	Relação A/C estequiométrica
E0	14,7
E5	14,4
E10	14,1
E15	13,8
E20	13,5
E25	13,2
E30	12,9
E50	11,8
E75	10,4

Fonte: Produção própria do autor.

Figura 36. Parâmetro lambda em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.

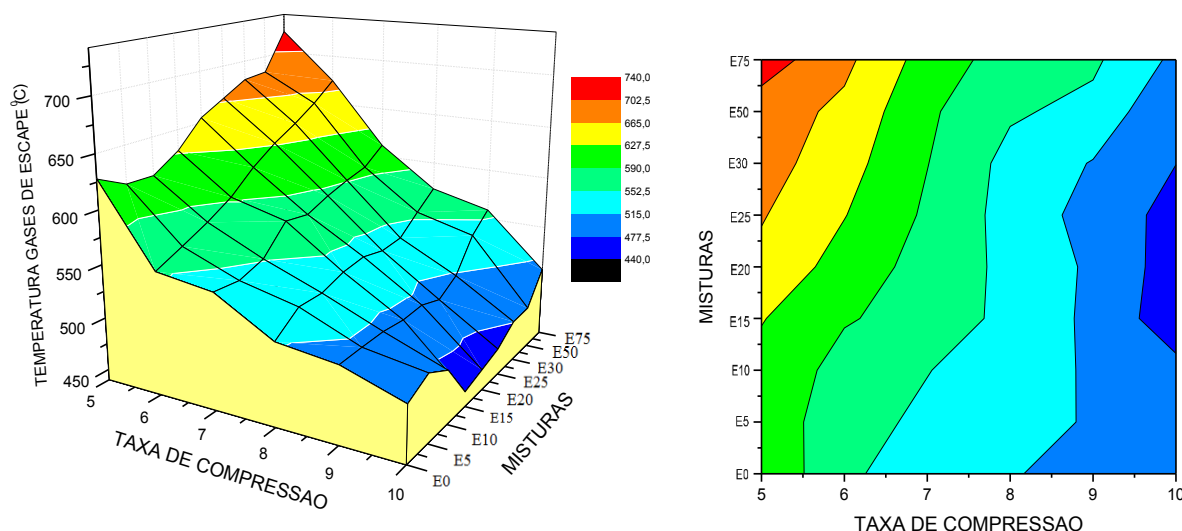


Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Figura 36 que para taxas de compressão baixas e misturas com baixo teor de etanol os combustíveis são ricos ($\lambda < 1$) e, conseqüentemente a potências são maiores. Assim como observado para os resultados de potência (Figura 34), o resultado de ter misturas pobres (E50 e E75) é devido a que o carburador não atinge as quantidades suficientes de combustível que precisam as misturas de alto conteúdo de etanol.

Outro parâmetro importante na análise de desempenho do motor é a temperatura dos gases de escape. Na Figura 37 apresentam-se os resultados desta temperatura com o aumento da taxa de compressão e teor de etanol na mistura.

Figura 37. Temperatura dos gases de escape em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.



Fonte: Produção própria do autor.

Verifica-se na Figura 37 que a temperatura dos gases de escape aumenta proporcionalmente com o aumento do teor de etanol na mistura, exceto para a taxa de compressão 10:1 onde os dados são um pouco contraditórios. Para todas as misturas há uma diminuição da temperatura dos gases de escape em função do aumento da taxa de compressão.

A temperatura dos gases de escape aumenta com o percentual maior de etanol na mistura devido ao aumento de oxigênio na combustão, proveniente do combustível. As temperaturas de saída dos gases é maior para valores de λ próximos de um (1,0) (KYRIAKIDES et al., 2013). Estes resultados são contraditórios comparado com algumas pesquisas (SARATHY et al., 2014; SCHIFTER et al., 2013; TURNER et al., 2011), nas quais os autores concluíram que a temperatura diminuiu com o aumento do etanol na mistura.

Entretanto, em outras pesquisas (NREL 2009; VIOLA, AVILA e RIOS, 2014) desenvolvidas para motores de combustão interna estacionários, os resultados mostraram comportamento similares.

A justificativa para a diminuição na temperatura dos gases de escape em função do aumento da taxa de compressão, possivelmente é devido ao valor do avanço da ignição definido para os testes. Utilizar tempos de avanço da ignição maiores pode conduzir a temperaturas mais baixas, uma vez que a combustão leva a um maior tempo para expansão do gás na câmara entre o fim da combustão e a abertura da válvula de escape. Maiores taxas de compressão e maiores avanços de ignição levam a menor temperatura dos gases de escape devido ao aumento da expansão de gás e a maior perda de calor (TURNER et al., 2011).

4.2.2. Gases de escape

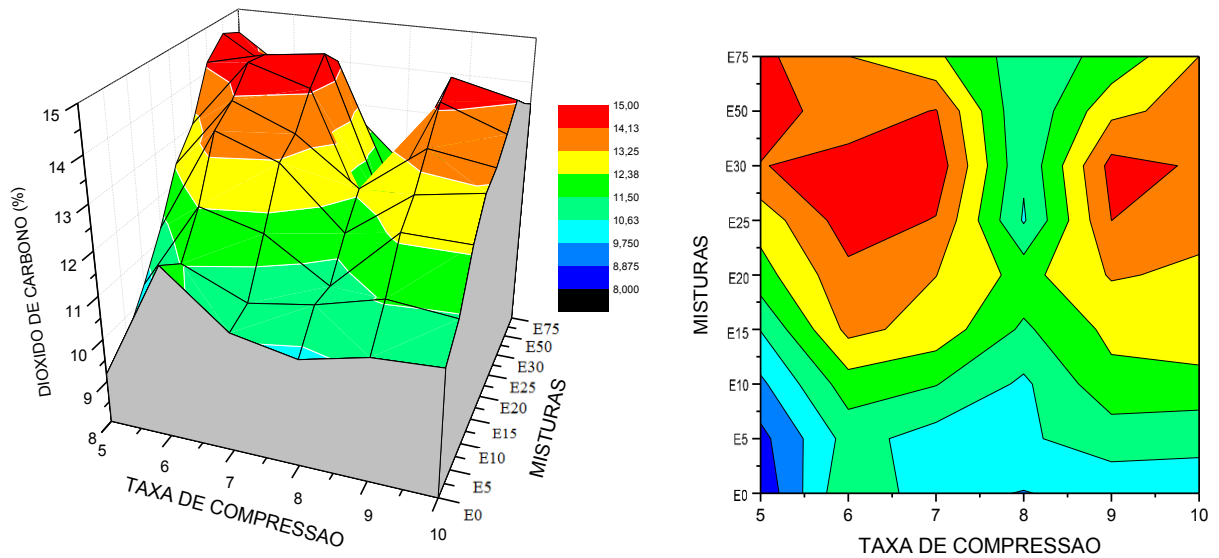
A partir das condições experimentais descritas na Tabela 14, executaram-se as análises das emissões geradas na combustão para todas as misturas. Observa-se que as emissões geradas dependem das condições estabelecidas para os testes.

A análise da concentração de dióxido de carbono (CO_2) nos gases de escape é importante para avaliar se a combustão é completa. As medidas das emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) nos gases de escape são importantes pois representam perda de energia devido à combustão incompleta, uma vez que o combustível não foi totalmente aproveitado no motor. Espera-se que, quando o etanol seja adicionado à gasolina, ele forneça mais oxigênio para melhorar o processo de combustão e, conseqüentemente, diminuir os níveis de emissões nos gases de escape (BALKI e SAYIN, 2014).

Na Figura 38 apresenta-se a variação do CO_2 em função das variáveis do processo.

Observa-se na Figura 38 que, para todas as taxas de compressão, o aumento do CO_2 é proporcional ao aumento do teor de etanol na mistura, exceto para a taxa de 8:1, em que a partir da mistura E25, o valor de CO_2 diminui. Os resultados experimentais indicam que a concentração de CO_2 aumenta à medida que o teor de etanol aumenta. As emissões de CO_2 dependem da disponibilidade de oxigênio no combustível e a concentração de emissões de CO. Como resultado da queima de combustível pobre associado com o aumento do etanol na mistura, aumenta-se a concentração nas emissões de CO_2 devido à melhor combustão, o que deverá levar à diminuição das concentrações de CO e HC.

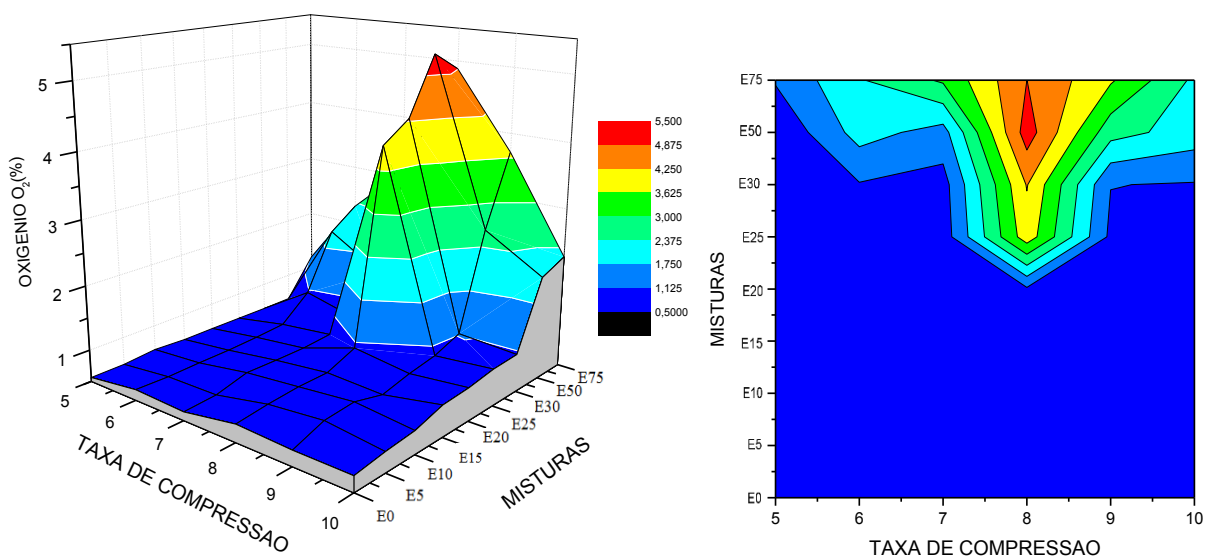
Figura 38. Emissões de dióxido de carbono (CO_2) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina



Fonte: Produção própria do autor.

Na Figura 39 apresenta-se a variação do teor de oxigênio livre (não reagido) em função das variações de teor de etanol na mistura e taxa de compressão.

Figura 39. Emissões de oxigênio (O_2) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina

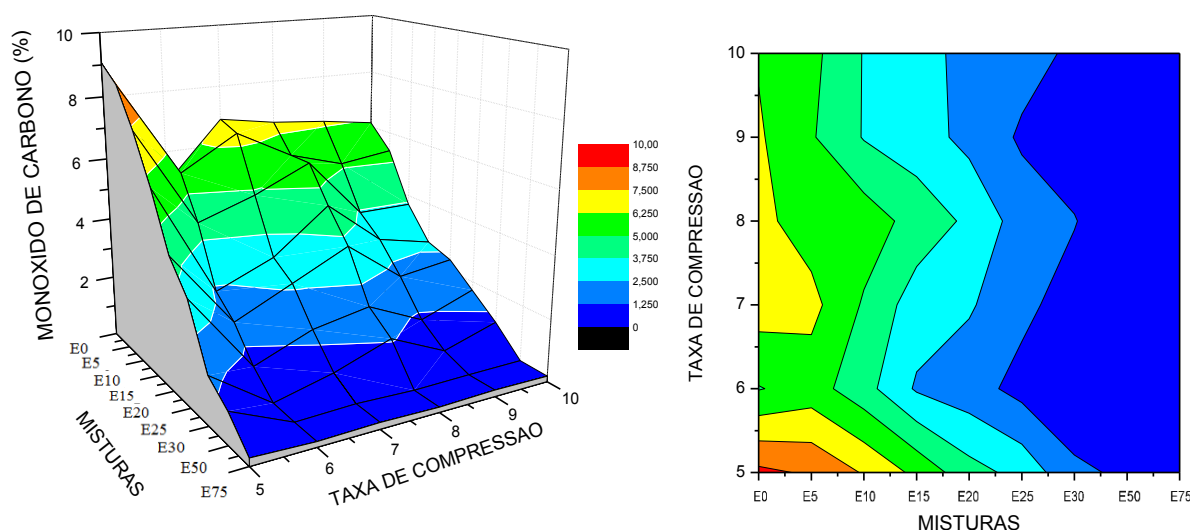


Fonte: Produção própria do autor.

O teor de O_2 na saída dos gases de escape do motor aumenta drasticamente para teores de etanol maiores que 30%, como pode ser observado na Figura 39. Este comportamento pode ser explicado pelo maior consumo de combustível que se precisa na combustão de misturas com maior teor de etanol. Além do maior consumo devido ao baixo poder calorífico, misturas com alto teor de etanol possuem mais oxigênio disponível, o que leva ao aumento de O_2 nas emissões. Para misturas com teores de etanol menores que 30% os gases de escape do motor apresentam valores baixos de oxigênio livre, indicando uma melhor combustão.

A variação nas emissões de CO em função da variação da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina é mostrado na Figura 40.

Figura 40. Emissões de monóxido de carbono (CO) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.



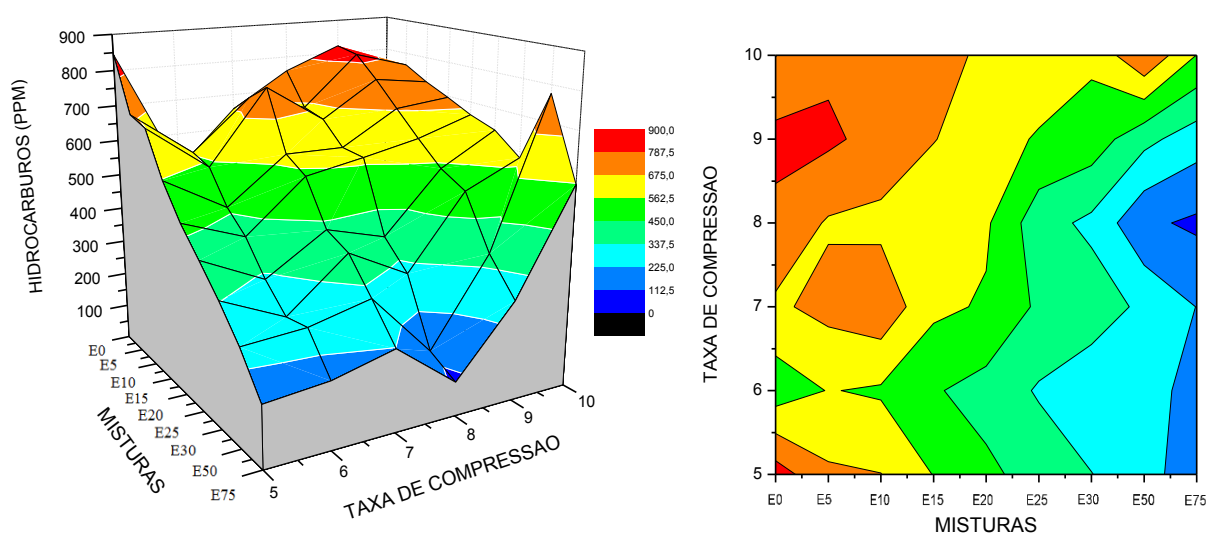
Fonte: Produção própria do autor.

Verifica-se na Figura 40 que quando a percentagem de etanol aumenta, a concentração de CO diminui. Isto pode ser explicado devido ao enriquecimento de oxigênio contido no etanol. O aumento na proporção de oxigênio irá promover uma maior oxidação de CO durante o processo de combustão. Além disso, a redução de CO é também ocasionada pela menor quantidade de átomos de carbono na molécula de etanol (C_2H_5OH) comparado à gasolina (C_8H_{18}). Observa-se, também que, quanto maior o conteúdo de etanol na mistura, menor a concentração das emissões de CO, sendo que com o aumento na taxa de compressão para cada uma das misturas não há uma variação significativa na concentração deste gás. Observa-se, ainda, que quando as condições da admissão e combustão no funcionamento de um motor

estão perto da razão de equivalência estequiométrica, os níveis de emissão de CO diminuem. Como visto na Figura 36, valores de λ para condições estequiométricas são também os que têm o maior teor de etanol.

O efeito das misturas de etanol e gasolina sobre as emissões de HC para diferentes taxas de compressão do motor é mostrado na Figura 41.

Figura 41. Emissões de hidrocarbonetos (HC) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.



Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Figura 41 que, quando a percentagem de etanol aumenta, a concentração de HC diminui e o aumento na taxa de compressão produz um aumento na concentração de HC. À medida que a taxa de compressão aumenta, a frente de chama atinge rapidamente a parede da câmara de combustão e se resfria, produzindo um aumento na concentração de HC (ÇELİK, 2011; BALKI, 2014).

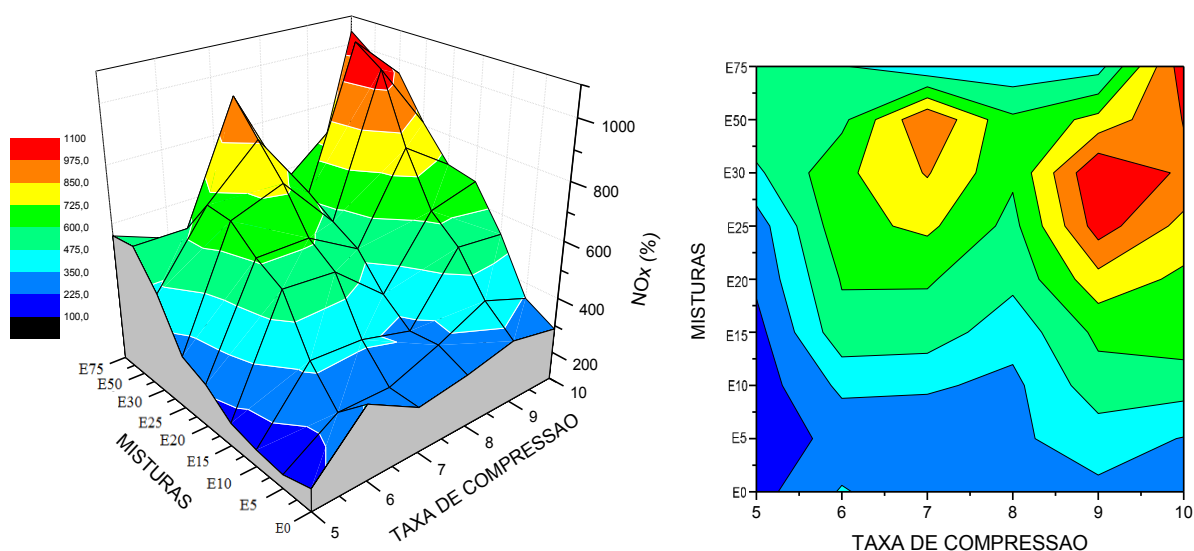
A concentração de HC pode atingir altos valores devido a uma combustão incompleta ou a uma falha de ignição para uma curta fração de ciclos de funcionamento do motor, em maior medida para misturas com alto teor de etanol.

A Figura 42 apresenta as emissões de NO_x em função das variáveis avaliadas.

O nível de emissões de NO_x é exponencialmente dependente da temperatura dentro do cilindro (temperatura de chama) (MASUM et al., 2015). Como a temperatura dentro do cilindro aumenta com a taxa de compressão, a formação de NO_x também aumenta. De acordo

com os resultados disponíveis na literatura (BALKI; SAYIN, 2014; CELIK, 2008; SOTO PAO, 2005), o aumento da taxa de compressão leva ao aumento da temperatura na câmara de combustão e ao aumento da concentração de NO_x nos gases de escape. Além disso, o aumento no avanço da ignição favorece a produção de maior pressão de pico e, portanto, maior temperatura na câmara de combustão. Este comportamento está parcialmente de acordo com o observado na Figura 42. Para a taxa de compressão 8:1, observam-se percentuais de NO_x significativamente menores comparada com as outras taxas de compressão.

Figura 42. Emissões de óxido de nitrogênio (NO_x) em função da taxa de compressão e teor de etanol na mistura de etanol-gasolina.



Fonte: Produção própria do autor.

Observa-se na Figura 42 que para todas as taxas de compressão, as emissões de NO_x aumentam com o aumento do teor de etanol na mistura. O aumento na concentração de oxigênio devido ao aumento de etanol na mistura, pode resultar em maiores emissões de NO_x (MASUM et al., 2015).

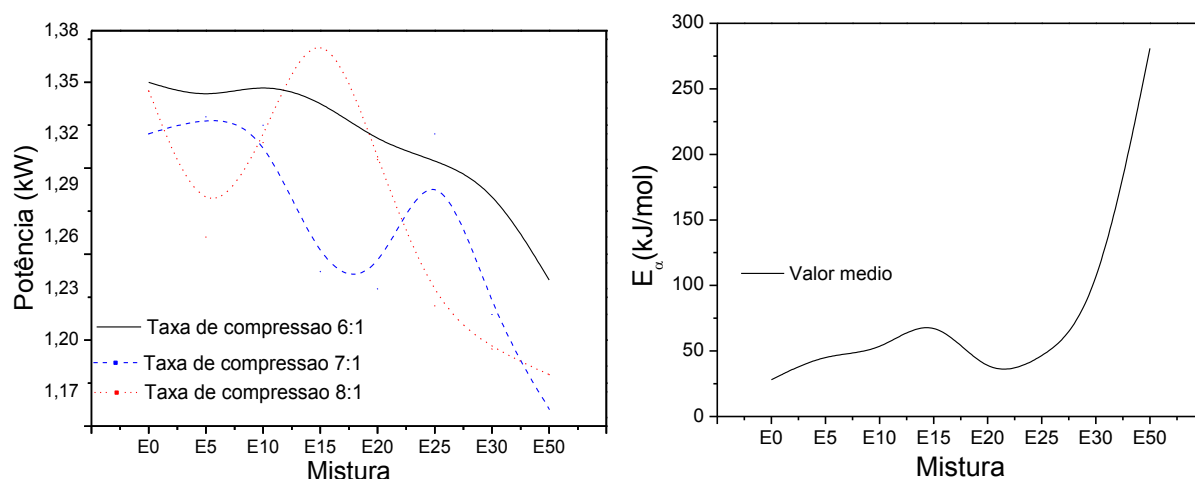
Os resultados dos testes de motores podem ser afetados por condições específicas no teste que levam a altas concentrações de NO_x. Entretanto, outras condições técnicas do motor poderiam, provavelmente, produzir menores concentrações de NO_x para misturas de etanol e gasolina.

4.2.3. Análise da relação entre energia de ativação e energia útil do motor

As análises térmicas mostram que a gasolina e as misturas de baixo teor de etanol apresentam menores valores na energia de ativação, sendo que para a mistura E20, obteve-se o menor valor. O etanol na mistura mostra um efeito positivo, o que está de acordo com o resultado obtido na análise de sinergismo, em que se observou alto sinergismo para as misturas de baixo teor de etanol.

Na Figura 43 apresentam-se os valores de potência no eixo para as misturas testadas com as condições definidas nos testes de motor.

Figura 43. Potência do motor em função do teor de etanol nas misturas.



Fonte: Produção própria do autor.

Para as taxas de compressão de 6:1 até 8:1 e sob as condições específicas definidas nos testes do motor, é possível estabelecer uma relação entre a energia de ativação e a energia útil desenvolvida no eixo do motor (A relação é definida por comparação entre os resultados de potência no eixo e E_a). A Figura 43 mostra as taxas de compressão 6:1, 7:1 e 8:1, notando-se altos resultados de potência para as misturas de baixo teor de etanol que, comparativamente, são as misturas que tem menor energia de ativação. Nota-se também, que a energia de ativação aumenta e a potência, em forma geral, diminui com o aumento do teor na mistura; para as taxas de compressão mostradas.

5. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

Nesta tese foram apresentados resultados de ensaios com análise térmica, através das técnicas TG (termogravimetria) e DTA (análise térmica diferencial), e testes em um motor monocilíndrico padrão de ciclo Otto. Para os dois tipos de teste estudados, utilizaram-se misturas de etanol e gasolina. A gasolina e etanol puro foram representados por E0 e E100, respectivamente, e as misturas de etanol-gasolina foram denominados por E5, E10, E15, E20, E25, E30, E50, E75 (o número refere-se ao percentual em volume de etanol na mistura).

Considerando-se as particularidades de cada uma das condições experimentais, apresentam-se na sequência as conclusões obtidas.

5.1.1. Avaliação dos combustíveis através da análise térmica

Para os ensaios TG/DTA foram executados 60 testes, considerando-se 10 amostras de combustíveis (E0, E5, E10, E15, E20, E25, E30, E50, E75 e E100), em 3 razões de aquecimento ($\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$). Os ensaios foram conduzidos em condição não isotérmica (de 18°C até $220\text{ }^{\circ}\text{C}$), vazão de 100 mL/min em atmosfera de ar sintético ($20\%\text{ O}_2 + 80\%\text{ de N}_2$), utilizando-se amostras de $(15\pm 0,5)\text{ mg}$.

Como esperado, os resultados TG/DTA mostraram que o comportamento térmico da volatilização da gasolina, etanol e suas misturas, diferem significativamente. A gasolina é uma mistura de diversos hidrocarbonetos com diferentes níveis de volatilidade, resultando em curva DTG alongada e baixa devido à decomposição térmica dos componentes que ocorre em temperaturas diferenciadas. No caso do etanol, a curva DTG é estreita e alta, caracterizando o comportamento de uma substância pura. As misturas apresentaram curvas DTG de decomposição que variam em sua forma em função do teor de etanol na mistura.

A gasolina, o etanol e as misturas E5 e E75 apresentam praticamente um único estágio de perda de massa e as demais misturas apresentam duas etapas de perda de massa. As curvas TG das misturas apresentaram perfis que mudam de acordo com o teor de etanol, havendo um deslocamento do perfil à medida que a percentagem do etanol aumenta na mistura. Misturas com menor teor de etanol apresentaram comportamentos térmicos mais próximos à gasolina E0, enquanto que as misturas de maior concentração se aproximaram do etanol E100. As

curvas TG das misturas etanol-gasolina em atmosfera de ar sintético apresentaram entre uma e duas etapas de decomposição térmica.

Observou-se também que a temperatura de estabilidade térmica do etanol é bem menor do que a da gasolina, sendo que as misturas possuem estabilidades térmicas intermediárias, com comportamento crescente em função do aumento do teor de etanol.

Todos os processos térmicos atribuídos à volatilização das misturas na mudança de fase líquido a vapor foram sustentados no comportamento das curvas DTA, que apresentam só uma etapa de evento endotérmico.

Os estudos realizados para determinação das energias de ativação em função do grau de conversão (E_α), através da aplicação do *Model free kinetics*, mostraram que as variações no valor médio da E_α foram menores para a gasolina e misturas com baixo teor de etanol (até E30). A mistura E20 apresentou valor médio de E_α inicial menor que o da gasolina E0, indicando que para essa concentração a interação etanol/gasolina foi efetiva no sentido de facilitar a volatilização do combustível. Observou-se, também, que maiores valores médios da E_α foram obtidos para as amostras E50, E75 e E100.

Com o intuito de avaliar quantitativamente o sinergismo nas misturas utilizou-se a ferramenta de erro relativo. A sinergia existente entre os componentes da mistura no processo de devolatilização térmica foi analisada comparando-se os valores médios calculados (teóricos) com os valores médios experimentais obtidos das análises.

Nesta tese, também foi proposta obter a quantificação do sinergismo entre o etanol e a gasolina, pelo erro relativo, através do cálculo da energia de ativação e variação na temperatura de pico. A temperatura de pico refere-se à temperatura onde a maior velocidade de volatilização de massa é observada. As análises dos dados mostraram que existe sinergismo entre os componentes das misturas com baixo teor de etanol (de 10% a 30%), sendo que as misturas E50 e E75 não apresentaram sinergismo. Os resultados de erro relativo na análise de temperatura de pico mostraram que a mistura E10 tem a maior interação com 16,17%, as outras misturas diminuem este valor em função ao aumento do teor de etanol na mistura.

5.1.2. Análise do desempenho do motor

Para o cumprimento dos objetivos propostos nesta tese, foram executados 108 testes no motor padrão Petter, variando-se 6 taxas de compressão (5, 6, 7, 8, 9 e 10) e utilizando-se 9 amostras de combustíveis (E0, E5, E10, E15, E20, E25, E30, E50, E75), procedendo os ensaios em duplicatas.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o motor padrão, com a instrumentação instalada no laboratório, tem a capacidade de reproduzir e monitorar fenômenos de combustão em motores de combustão interna. Os ensaios realizados no motor ciclo Otto para etanol, gasolina e misturas tem como resultado a potência atingida operando sob as diversas condições de ensaio. A variação do avanço da ignição, as diferentes taxas de compressão e a razão ar-combustível têm influência significativa na potência desenvolvida no motor.

As misturas com baixo teor de etanol, entre E5 até E25, apresentaram melhores resultados na potência em taxas de compressão entre 6:1 a 8:1. Os testes para misturas E50 e E75 mostram picos de maiores potências, mas o funcionamento do motor foi irregular, não garantindo bons estes resultados. Possivelmente, o comportamento irregular do motor observado para estas misturas (E50 e E75) foi devido ao fato dele ter sido desenvolvido para trabalhar com gasolina pura.

Os resultados de consumo específico de combustível e consumo total de combustível mostraram que altas taxas de compressão levaram a menores consumo, sendo que a taxa de compressão 9:1 com misturas de baixo teor de etanol, apresentaram melhores desempenhos. Como esperado, as misturas de alto teor de etanol apresentam maiores consumos de combustível devido ao seu baixo poder calorífico.

Nos resultados para o parâmetro lambda foi observado que as misturas ricas apresentaram baixos valores de teor de etanol na mistura e baixas taxas de compressão e o inverso foi observado para as misturas pobres.

De forma não esperada e contrário aos resultados disponíveis na literatura, os resultados obtidos para a temperatura de gases de escape apresentaram uma clara tendência a diminuir com o aumento da taxa de compressão. Para as condições específicas nos testes, maiores taxas de compressão e maiores avanços de ignição levam a menor temperatura de gases de escape devido ao aumento da expansão de gás e a maior perda de calor. Aumentando o teor de

etanol nas misturas, era esperado que as temperaturas dos gases de escape também aumentassem, pois a relação A/C tende a ficar mais pobre e com maior quantidade de oxigênio livre, fazendo com que a combustão ocorra em maior temperatura.

Nos resultados na análise dos gases de escape observou-se uma clara diminuição na concentração do CO e dos hidrocarbonetos HC e um aumento na concentração do CO₂ em função do aumento do teor de etanol na mistura. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura. A concentração de NO_x na saída dos gases de escape foi maior quando as taxas de compressão foram altas e para alto teor de etanol na mistura. Outro parâmetro importante na saída dos gases de escape é a concentração de oxigênio livre (não reagido) que aumenta drasticamente para misturas com alto teor de etanol.

5.1.3. Relação entre energia de ativação e energia útil

Para as taxas de compressão de 6:1 até 8:1, sob as condições específicas definidas nos testes do motor, foi possível estabelecer uma relação entre os dados obtidos nos testes da energia de ativação e da energia útil desenvolvida no eixo do motor.

A volatilidade é um parâmetro importante para as misturas de etanol e gasolina; quanto mais volátil, melhor o combustível. Portanto, as misturas de baixo teor de etanol (até E30) são as mais indicadas para sua utilização em motores de combustão interna tipo Otto.

5.2. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- I. A metodologia de estudo do comportamento térmico de misturas de combustíveis, apresentada neste trabalho, deve ser aplicada a outros tipos de misturas diferentes de etanol e gasolina, correlacionar com seu comportamento no motor e, assim, verificar a análise térmica como ferramenta de análise para combustíveis líquidos.
- II. Usar um motor de combustão interna tipo Otto com sistema de injeção de combustível, que é mais flexível para fazer os testes de misturas de etanol e gasolina. O motor usado nesta pesquisa tem carburador, limitando a vazão de combustível para misturas de alto teor de etanol.
- III. Com base neste estudo pode-se desenvolver um motor com maior eficiência utilizando as características favoráveis que tem as misturas com baixo teor de etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBAHRI, T. A.; RIAZI, M. R.; ALQATTAN, A. A. Analysis of Quality of the Petroleum Fuels. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 689 - 693, 2003.

ANDERSON, J. E. et al. High octane number ethanol-gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States. **Fuel**, v. 97, p. 585–594, 2012.

ASSIS, J. C. R. et al. Using the Doehlert matrix as a tool for studying the influence of gasoline components on octane numbers. **Fuel**, v. 113, p. 744–749, 2013.

BALKI, M. K.; SAYIN, C. The effect of compression ratio on the performance, emissions and combustion of an SI (spark ignition) engine fueled with pure ethanol, methanol and unleaded gasoline. **Energy**, v. 71, p. 194–201, 2014.

BERGTHORSON, J. M.; THOMSON, M. J. A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1393–1417, 2015.

BIELACZYK, P. et al. An examination of the effect of ethanol-gasoline blends' physicochemical properties on emissions from a light-duty spark ignition engine. **Fuel Processing Technology**, v. 107, p. 50–63, 2013.

BRADLEY, D.; HEAD, R. A. Engine autoignition: The relationship between octane numbers and autoignition delay times. **Combustion and Flame**, v. 147, n. 3, p. 171–184, 2006.

BRAMATI, D.; CUNSOLO, K. **Etanol é oportunidade histórica**. Disponível em: <<<http://terramagazine.terra.com.br/interna/0,,OI1470850-EI6579,00-Etanol+e+oportunidade+historica+dizem+cientistas.html>>>.

BURATTI, C. et al. Bioresource Technology Thermal behaviour and kinetic study of the olive oil production chain residues and their mixtures during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 266–275, 2016.

CANCINO, L. R. et al. Autoignition of gasoline surrogate mixtures at intermediate temperatures and high pressures: Experimental and numerical approaches. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32 I, n. 1, p. 501–508, 2009.

- CANCINO, L. R. et al. Ignition delay times of ethanol-containing multi-component gasoline surrogates: Shock-tube experiments and detailed modeling. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1238–1244, 2011.
- CAVALHEIRO, É. T. G. et al. A influência de fatores experimentis nos resultados de análises termogravimétricas. **QUÍMICA NOVA**, v. 18 (3), p. 305 – 308, 1995.
- CELIK, M. B. Experimental determination of suitable ethanol-gasoline blend rate at high compression ratio for gasoline engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, n. 5-6, p. 396–404, 2008.
- ÇELIK, M. B.; ÖZDALYAN, B.; ALKAN, F. The use of pure methanol as fuel at high compression ratio in a single cylinder gasoline engine. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1591–1598, 2011.
- 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.
- CONSORCIO CUE. Evaluación del ciclo de vida de la cadena de producción de biocombustibles en Colombia. **Asocana.Org**, 2012.
- COSTA, R. C.; SODRÉ, J. R. Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 287–293, 2010.
- COSTA, R. C.; SODRÉ, J. R. Compression ratio effects on an ethanol/gasoline fuelled engine performance. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 2-3, p. 278–283, 2011.
- COSTAGLIOLA, M. A. et al. Combustion efficiency and engine out emissions of a S.I. engine fueled with alcohol/gasoline blends. **Applied Energy**, v. 111, p. 1162–1171, 2013.
- CRNKOVIC, P. M. et al. Kinetic Study of the Oxidative Degradation of Brazilian Fuel Oils. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3415–3419, 2007.
- CRNKOVIC, P. M. et al. Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry. **Biomass and Bioenergy**, v. 44, p. 8–16, 2012.
- ELFASAKHANY, A. Investigations on the effects of ethanol–methanol–gasoline blends in a spark-ignition engine: Performance and emissions analysis. **Engineering Science and**

Technology, an International Journal, p. 1–7, 2015.

EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 165–172, 2014.

EPE; MME. **Balanço Energético Nacional 2015. Ano Base 2014**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese.aspx?anoColeta=2015&anoFimColeta=2014>>.

FOONG, T. M. et al. The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates. **Fuel**, v. 115, p. 727–739, 2014.

FREIRE, L. M. S. et al. Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas*. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 96, p. 1029 – 1033, 2009.

GALLAGHER, P. W.; SLEPER, D. The Market and Welfare Effects of Mid-Level Ethanol Blends in the U.S. Fuel Market Article. **Energy Policy**, v. 98, p. 149–159, 2016.

GIL, M. V et al. Bioresource Technology Thermal behaviour and kinetics of coal / biomass blends during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5601–5608, 2010.

GÓMEZ RAMOS, J. P. **ANÁLISIS COMPARATIVO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN DE GASOLINAS ADICIONADAS CON DIVERSOS COMPUESTOS OXIGENANTES**. [s.l.] UNIVERSIDAD VERACRUZANA FACULTAD, 2012.

GRFA; BAKER, B. **Biofuels are the Answer to Reducing Global Transport GHG Emissions**. [s.l: s.n.].

HE, B.; LIU, M.; ZHAO, H. Comparison of combustion characteristics of n-butanol / ethanol – gasoline blends in a HCCI engine. **Energy Conversion and Management**, v. 95, p. 101–109, 2015.

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. first ed. Massachusetts, USA: Mc Graw - Hill, 1988.

HU, M. et al. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 1–11, 2016.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **GIOLITO Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratoria Diferencial**. Segunda ed. Araraquara, SP. Brasil: GIZ Editorial e Livreria, 2014.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, p. 17 – 24, 1980.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1937–1947, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Fuel**, v. 93, p. 252–257, 2012.

KAMPMAN, B. et al. Bringing biofuels on the market Options to increase EU biofuels volumes beyond the current blending limits. 2013.

KUKKADAPU, G. et al. Autoignition of gasoline and its surrogates in a rapid compression machine. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, n. 1, p. 345–352, 2013.

KYRIAKIDES, A. et al. Evaluation of gasoline-ethanol-water ternary mixtures used as a fuel for an Otto engine. **Fuel**, v. 108, p. 208–215, 2013.

LACEY, J. et al. Influence of ethanol addition in refinery stream fuels and the HCCI combustion. **Fuel**, v. 126, p. 122–133, 2014.

LANE, J. **Biofuels mandates around the world**. Disponível em: <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/12/31/biofuels-mandates-around-the-world-2015/>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

LAZA, T.; BERECZKY, Á. Basic fuel properties of rapeseed oil-higher alcohols blends. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 803–810, 2011.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; DOS SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 940–946, 2006.

LI, M.-F. et al. Ultrasound-enhanced extraction of lignin from bamboo (*Neosinocalamus affinis*): Characterization of the ethanol-soluble fractions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19,

n. 2, p. 243–249, 2012.

MACHADO, G. B. et al. Investigations on surrogate fuels for high-octane oxygenated gasolines. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 640–646, 2011.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v. 51, n. 2, p. 60–79, dez. 2008.

MASUM, B. M. et al. Effect of alcohol–gasoline blends optimization on fuel properties, performance and emissions of a SI engine. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 230–237, 2015.

MELO, T. C. C. DE et al. Hydrous ethanol-gasoline blends - Combustion and emission investigations on a Flex-Fuel engine. **Fuel**, v. 97, p. 796–804, 2012.

MELO ESPINOSA, A. E. et al. Evaluation of the spark-ignition engine fueled with ethanol – gasoline blends. **Ingeniería Energética**, v. XXXIII, n. 2, p. 94–102, 2012.

NAJAFI, G. et al. Optimization of performance and exhaust emission parameters of a SI (spark ignition) engine with gasoline–ethanol blended fuels using response surface methodology. **Energy**, v. i, 2015.

NREL. **Effects of Intermediate Ethanol Blends on Legacy Vehicles and Small Non-Road Engines, Report 1 - Updated**. [s.l.: s.n.].

OLIVEIRA, L. E. D. E. **Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. [s.l.] USP - EEL Escola de Engenharia de Lorena, 2010.

OWEN, K.; COLEY, T. **Automotive Fuels Reference Book**. First ed. Warrendale, PA. USA.: Society of Automotive Engineers, Inc., 1995.

OYEDUN, A. O. et al. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 471–481, 2014.

PHUANGWONGTRAKUL, S. et al. Experimental study on sparking ignition engine performance for optimal mixing ratio of ethanol-gasoline blended fuels. **Applied Thermal**

Engineering, v. 100, p. 869–879, 2016.

QUIRAMA, F. et al. **Effect of the fuel blend E20 (gasoline 80 % - ethanol 20 %) on the light vehicles operating in**. Daegu, south Korea: [s.n.].

RICO, J. A P.; MERCEDES, S. S. P.; SAUER, I. L. Genesis and consolidation of the Brazilian bioethanol: A review of policies and incentive mechanisms. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1874–1887, 2010.

RODRÍGUEZ, R. P. et al. Thermal behavior of Jatropha curcas oils and their derived fatty acid ethyl esters as potential feedstocks for energy production in Cuba. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 1005 – 1012, 2011.

RODRÍGUEZ-ANTÓN, L. M.; GUTIÉRREZ-MARTÍN, F.; MARTINEZ-AREVALO, C. Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE ternary blends. **Fuel**, v. 156, p. 81–86, 2015.

RODRÍGUEZ-ANTÓN, L. M.; HERNÁNDEZ-CAMPOS, M.; SANZ-PÉREZ, F. Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE blends. **Fuel**, v. 112, p. 178–184, 2013.

ROTHAMER, D. A.; JENNINGS, J. H. Study of the knocking propensity of 2,5-dimethylfuran-gasoline and ethanol-gasoline blends. **Fuel**, v. 98, p. 203–212, 2012.

RUSTSCHEV, D. D. Application of thermal analysis for investigating liquid fuels, petroleum- and coke-chemical products. **Thermochimica Acta**, v. 168, p. 261–271, out. 1990.

SAMPAIO, M. **AVALIAÇÃO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO UTILIZANDO DIFERENTES TIPOS DE COMBUSTÍVEIS**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, 2011.

SARATHY, S. M. et al. Alcohol combustion chemistry. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 44, p. 40–102, 2014.

SAYIN, C. The impact of varying spark timing at different octane numbers on the performance and emission characteristics in a gasoline engine. **Fuel**, v. 97, n. x, p. 856–861, 2012.

SCHIFTER, I. et al. Combustion characterization in a single cylinder engine with mid-level hydrated ethanol-gasoline blended fuels. **Fuel**, v. 103, p. 292–298, 2013.

SILEGHEM, L. et al. Performance and emissions of iso-stoichiometric ternary GEM blends on a production SI engine. **Fuel**, v. 117, n. PART A, p. 286–293, 2014.

SILEGHEM, L.; WALLNER, T.; VERHELST, S. A quasi-dimensional model for SI engines fueled with gasoline–alcohol blends: Knock modeling. **Fuel**, v. 140, p. 217–226, 2015.

SINGH CHOUHAN, A. P.; SINGH, N.; SARMA, A. K. A comparative analysis of kinetic parameters from TGDTA of Jatropha curcas oil, biodiesel, petroleum diesel and B50 using different methods. **Fuel**, v. 109, p. 217–224, 2013.

SOTO PAO, F. **Análise experimental dos fenômenos da combustão e da emissão de gases em motores de combustão interna utilizando misturas de álcool e gasolina como combustível**. [s.l.] Universidade de São Paulo (USP), 2005.

STONE, R. **Introduction to Internal Combustion Engine Fundamentals**. third ed. [s.l.] Society of Automotive Engineers, Inc., 1999.

SUKUMARAN, R. K. et al. Lignocellulosic ethanol in India: Prospects, challenges and feedstock availability. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4826–4833, 2010.

SUNG, C.-J.; CURRAN, H. J. Using rapid compression machines for chemical kinetics studies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 44, p. 1–18, 2014.

TADEMA, H. J. **Mechanism of oil production by underground combustion** fifth world pet. congress. Section II. **Anais...**1956

TENKORANG, F. et al. Relationship between ethanol and gasoline: AIDS approach. **Energy Economics**, v. 50, p. 63–69, 2015.

TONGROON, M.; ZHAO, H. Combustion and emission characteristics of alcohol fuels in a CAI engine. **Fuel**, v. 104, p. 386–397, 2013.

TÜRKÖZ, N. et al. Experimental investigation of the effect of E85 on engine performance and emissions under various ignition timings. **Fuel**, v. 115, p. 826–832, 2014.

TURNER, D. et al. Combustion performance of bio-ethanol at various blend ratios in a gasoline direct injection engine. **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 1999–2006, 2011.

U.S. DOE. **Annual Energy Outlook 2015**. Disponível em:

<[http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2015\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2015).pdf)>.

VIOLA, M.; AVILA, I.; RÍOS, L. C. **Estudo da Geração de Energia Útil de Combustíveis Utilizando um Motor Petter W-1**. [s.l: s.n.].

VIVAS, B. **Determinação experimental de limites de inflamabilidade e temperatura de auto-ignição de petro e biocombustíveis em tubo de combustão**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2012.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics in solids. **Annual review of physical chemistry**, v. 48, p. 125–149, 1997a.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 44, p. 8279–8284, 1997b.

WANG, Z. et al. Comparative study on alcohols e gasoline and gasoline e alcohols dual-fuel spark ignition (DFSI) combustion for high load extension and high fuel ef fi ciency. **Energy**, v. 82, p. 1–11, 2015.

WESTBROOK, C. K. Biofuels combustion. **Annual review of physical chemistry**, v. 64, p. 201–19, 2013.

WILDNER, F. D.; MELLO, P. B.; NOGUEIRA, S. **Análise experimental da velocidade de combustão em motores de combustão interna**. Campina Grande, Paraíba. Brasil: [s.n.].

WINTHER, M.; MØLLER, F.; JENSEN, T. C. Emission consequences of introducing bio ethanol as a fuel for gasoline cars. **Atmospheric Environment**, v. 55, n. x, p. 144–153, 2012.

ZHUANG, Y.; HONG, G. Primary investigation to leveraging effect of using ethanol fuel on reducing gasoline fuel consumption. **Fuel**, v. 105, p. 425–431, 2013.

ZHUANG, Y.; HONG, G. Effects of direct injection timing of ethanol fuel on engine knock and lean burn in a port injection gasoline engine. **Fuel**, v. 135, p. 27–37, 2014.

APÊNDICE A - Método de retirada do etanol da gasolina

Como a gasolina comercializada em postos possui um percentual de etanol entre 24% e 27%, foi necessário realizar a retirada do etanol da gasolina de forma a obter os percentuais adotados nos ensaios. Este procedimento é adotado devido ao fato de ser muito difícil conseguir gasolina tipo A em fornecimento comercial nas quantidades demandadas para os testes necessários.

Para a retirada do etanol da gasolina utilizou-se uma solução de cloreto de sódio e água na proporção de 1 kg de cloreto de sódio para 10 L de água.

Primeiramente deve-se misturar 1 L de gasolina comercial com 1 L da solução salina em um funil de separação, pode ser qualquer quantidade é só manter a proporção dos dois componentes. Procede-se a agitação manual (aproximadamente 20 vezes) e deixa-se a mistura em repouso durante cerca de 3 min. Observa-se uma separação em 2 fases (mistura heterogênea bifásica). A gasolina, por ser menos densa, fica na parte superior e na parte inferior localiza-se a solução salina misturada com o etanol anidro extraído da gasolina. Este procedimento deve ser realizado três vezes, a fim de obter a gasolina isenta de etanol.

A partir da gasolina pura, procede-se a preparação das misturas etanol-gasolina nas porcentagens pré-estabelecidas, utilizando o etanol anidro (álcool absoluto 99,5%).

APÊNDICE B – Elementos do sistema de instrumentação.

Balança de precisão

A Figura 1 apresenta a balança de precisão utilizada para a medição das massas de combustíveis utilizados nos testes, da marca SHIMADZU, modelo BL 3200H, com capacidade máxima de 3200 g e mínima de 0,5 g, com precisão de medição de 0,01 g.

Figura 1. Balança semi-analítica para medir o consumo de combustível.



Fonte: Manual Balanças SHIMADZU.

Sensor de Pressão na Câmara de Combustão.

A pressão é medida por meio de um sensor marca PCB Piezotronics e modelo 113B22 SN LW29338 (Figura 2a) instalado mediante uma abertura feita na parede na câmara de combustão (Figura 3). O sensor possui uma faixa de medição de 0 a 15 kPa, com erro de $\pm 1\%$ do fundo de escala. O sinal de saída deste sensor (em tensão) está relacionada com a pressão por meio de uma curva de calibração pré-determinada pelo fabricante (Figura 2b).

Figura 2. (a) Sensor de pressão PCB 113B22; (b) Curva de calibração sensor de pressão.

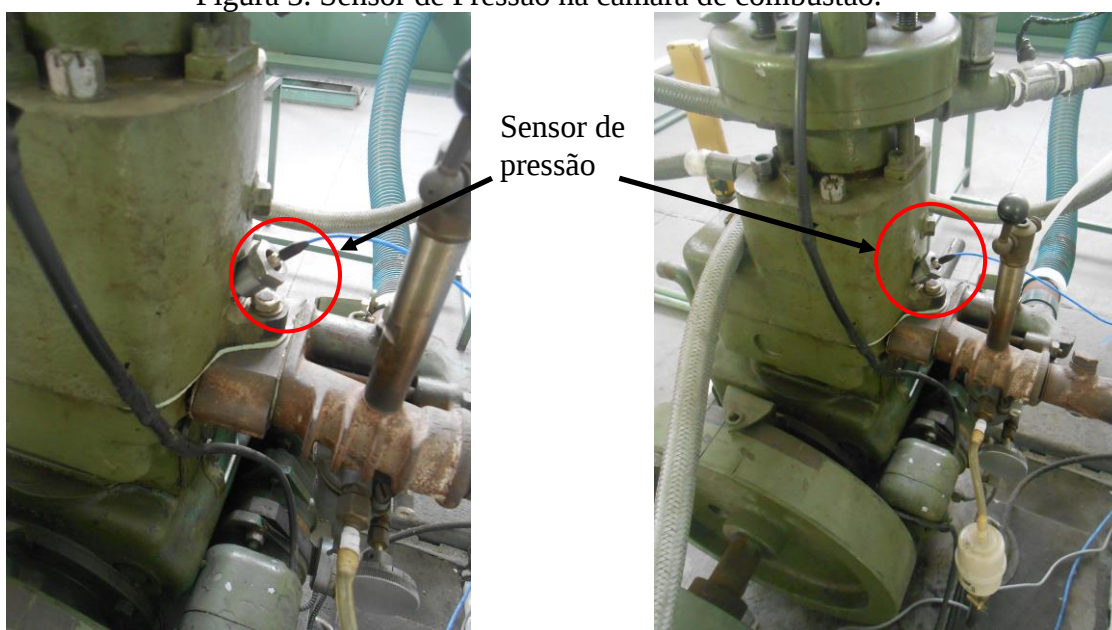


Fonte: Manual PCB *piezotroni* Entrada - PSI

Um sensor piezoelétrico é um dispositivo que mede a pressão ou tensão utilizando a piezeletricidade, que é um fenômeno pelo qual certos materiais podem gerar uma corrente elétrica, quando deformados, ou seja, a piezeletricidade é a capacidade que alguns cristais possuem de gerarem corrente elétrica em resposta a uma pressão mecânica exercida sobre o mesmo.

O sinal elétrico de saída gerado pelos sensores de pressão piezoelétricos decai rapidamente, o que favorece a medida de pressões dinâmicas, mas prejudica a medição de pressão estática.

Figura 3. Sensor de Pressão na câmara de combustão.

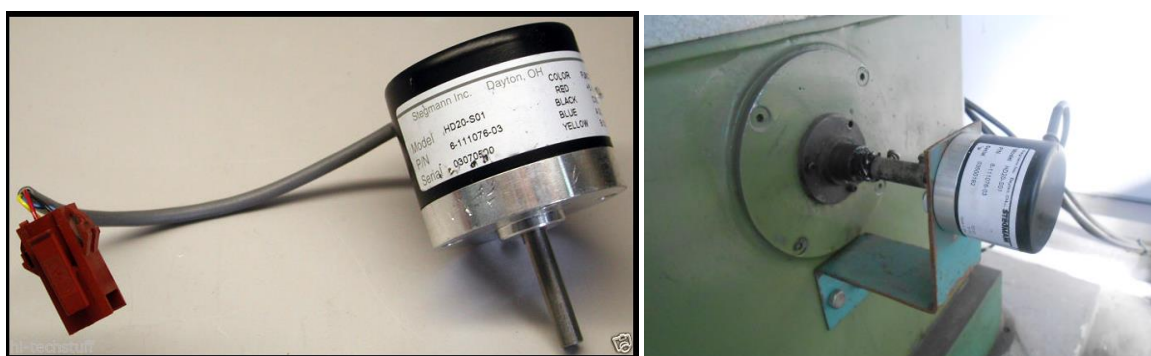


Fonte: Produção própria do autor.

Posição Angular do Eixo de Manivelas

O sistema utilizado para medir o ângulo do eixo de manivelas é constituído de um encoder incremental fabricado pela Stegmann, modelo HD20-S01 de 500 pulsos por revolução (Figura 4), ligado à parte traseira do dinamômetro diretamente acoplado no eixo, que é o mesmo eixo de manivelas, o que corresponde a uma resolução de 0,72 graus para cada pulso do encoder. Este instrumento permitiu, a cada leitura, a obtenção dos valores de pressão em 500 pontos por cada volta durante trinta ciclos consecutivos.

Figura 4. Encoder incremental HD20-S01. Sensor montado no motor.



Fuente: Manual Stegmann Encoders.

Medição do ponto morto superior (PMS)

O conjunto de determinação da referência da posição angular eixo de manivelas do motor (Figura 5) é fixado na parte traseira do motor no volante de inércia.

Figura 5. Sensor de proximidade do ponto morto superior.



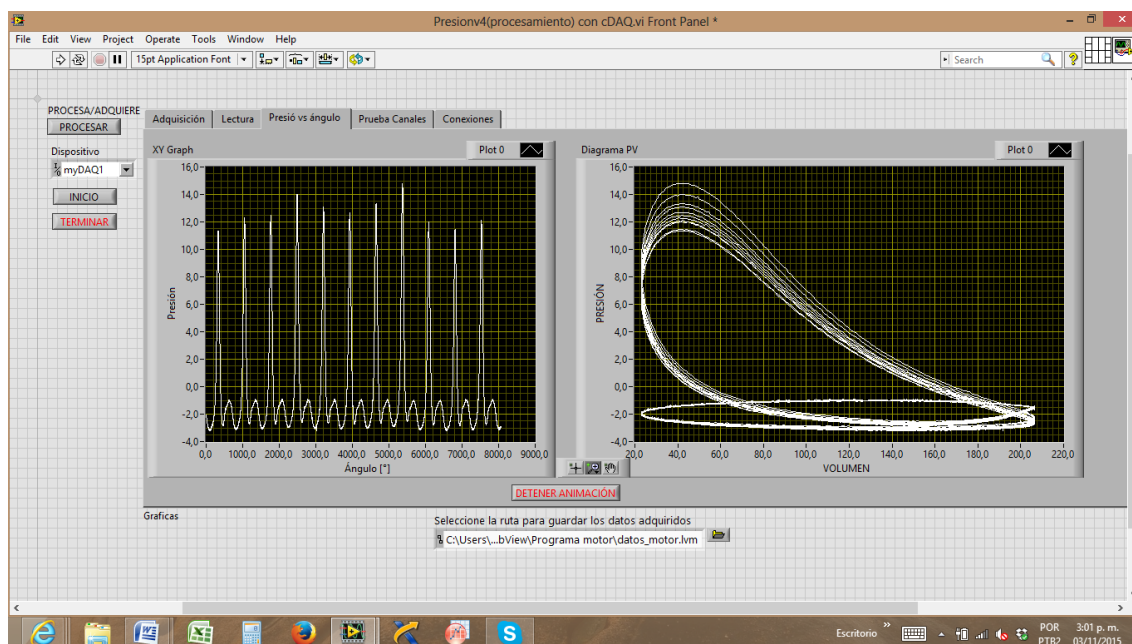
Fonte: Produção própria do autor.

O conjunto é constituído por um sensor óptico fixo na parte baixa do chassi do conjunto motor-gerador e de uma lâmina pequena precisamente posicionado de forma a interromper a passagem de sinal luminoso no PMS do eixo de manivelas. Os sinais são enviados à placa de aquisição de dados para serem tratados, interpretados e analisados.

Obtenção do Diagrama Pressão versus Volume e Cálculo do Trabalho por Ciclo

O diagrama pressão versus volume foi traçado durante a realização de cada ensaio. No aplicativo desenvolvido em LabView® implementou-se a equação de cálculo do volume contido no interior do cilindro em função da relação de compressão, da relação biela/manivela, do volume deslocado, e da posição angular do eixo de manivelas. São também apresentados os valores adquiridos de pressão em relação a cada posição angular do eixo de manivelas. Com base nos diagramas pressão versus volume traçados, pode-se calcular o valor do trabalho durante cada ciclo adquirido através integração das áreas correspondentes, considerando-se os quatro tempos do motor (Figura 6). Esta integração segue a distribuição das áreas referida por Heywood (1988).

Figura 6. Diagrama indicado e de Pressão - volume.



Fonte: Produção própria do autor.

Após a obtenção dos valores de trabalho dos trinta ciclos consecutivos, realiza-se o cálculo do valor médio do trabalho por ciclo das trinta amostras. Esta tarefa possibilita a determinação do trabalho líquido médio por ciclo em cada uma das condições ensaiadas e com este dado pode-se obter a potência útil entregue pelo combustível ao eixo do motor. Realiza-se também o diagrama pressão versus volume médio através da média do valor de pressão obtido para cada ângulo do eixo de manivelas.

MEDIÇÃO DAS TEMPERATURAS

Sensor de temperatura dos gases de escape.

O sensor utilizado para medir a temperatura nos gases de combustão é um termopar tipo K, que converte as mudanças de temperatura em pequenos níveis de tensão. A magnitude da sinal do sensor é da ordem de milivolts.

As características gerais do termopar são:

- Termopar: Tipo K
- N° pinos elétricos: 2
- Cores dos cabos: Vermelho, Amarelo.
- Rango de temperatura: (-200, 1350) °C
- Sensibilidade: $\sim 41\mu\text{V}/^\circ\text{C}$

A configuração elétrica dos pinos do termopar que mede a temperatura dos gases de escape são:

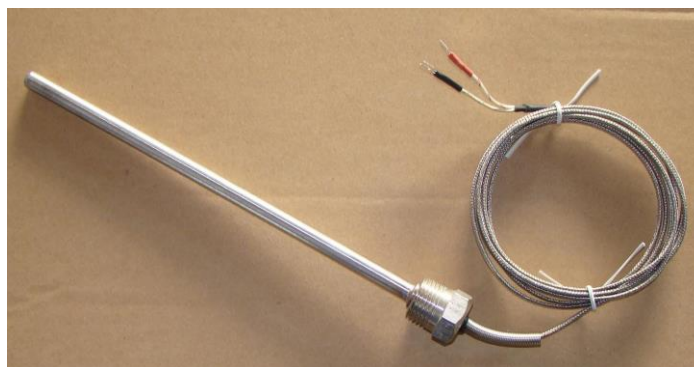
Pino 1 / Amarelo / Positivo

Pino 2 / Vermelho / Negativo

Optou-se por termopares tipo K (Cromo/Alumínio) devido à sua simplicidade de uso e seu baixo custo, que é usado para faixas de temperatura entre -200 °C até 1200 °C (Figura 7). O seu baixo custo consiste na principal motivação para a sua escolha. Os termopares são sensores que utilizam como princípio a tensão gerada em um par bimetálico quando as suas junções estão submetidas a temperaturas distintas. A tensão é diretamente proporcional à diferença de temperatura das junções. Vários tipos de termopares podem ser utilizados e sua classificação é dada pelos materiais utilizados em seu par metálico. São geralmente utilizados

para medições nas faixas de temperatura de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ que muito adequado para medir a temperatura de saída dos gases de escape que para este motor está entre $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sua sensibilidade é aproximadamente $41\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ e seu tempo de resposta depende do tipo de montagem, que pode ser aberta ou em cápsula. Na Figura 8 observa-se o termopar tipo K utilizado neste trabalho para o monitoramento da temperatura dos gases de escape.

Figura 7. Termopar tipo K dos gases de escape.



Fonte: Manual sensores KEHAO.

A faísca para a combustão do combustível é fornecida por um magneto mecânico mediante a rotação do motor. Esta faísca emite muito ruído eletromagnético, o que induz altas correntes nos fios do sensor e afeta a medida da temperatura. Observa-se na Figura 8 que o fio do sensor teve que ser isolado com malha metálica e foi feita uma conexão com o terra da placa de aquisição de dados através de um resistor de $100\ \Omega$ para eliminar o problema.

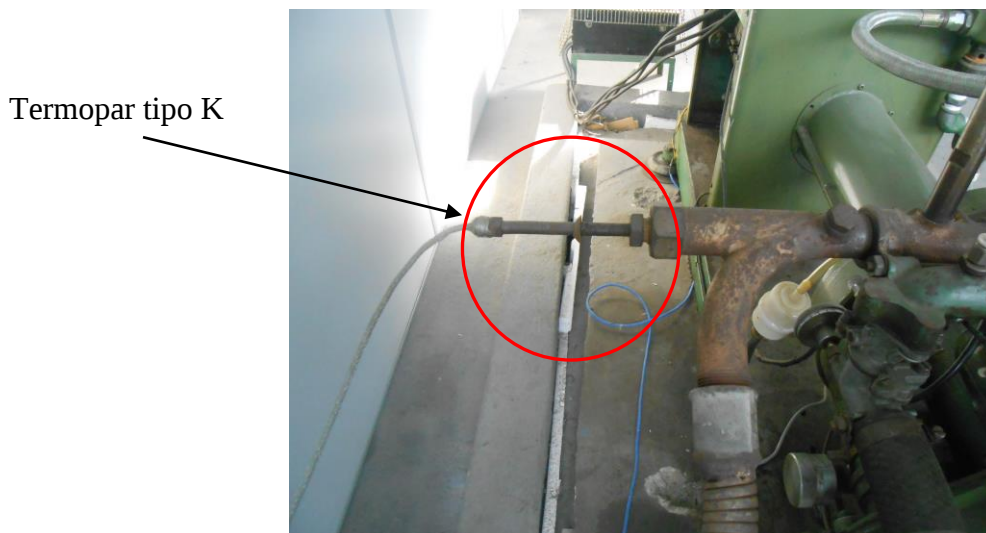
Figura 8. Resistência e malha de isolamento para termopar tipo K.



Fonte: Produção própria do autor.

O termopar precisa ser montado perto da saída dos gases no motor, pelo que foi montado na metade do cotovelo no tubo da saída dos gases. Na Figura 9 nota-se o termopar montado no escapamento do motor.

Figura 9. Sensor tipo K na saída dos gases de escape.



Fonte: Produção própria do autor.

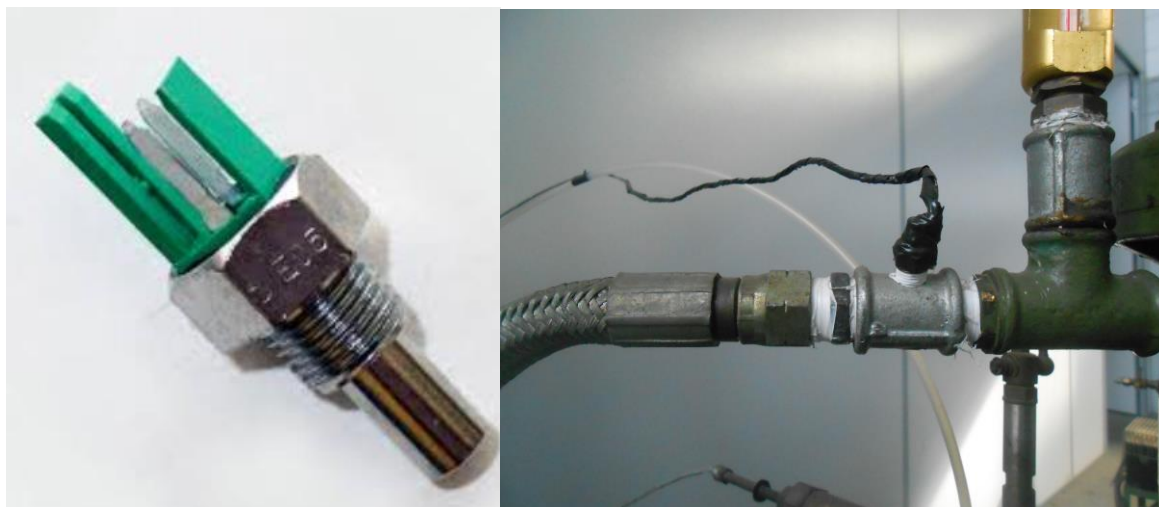
Sensor temperatura do líquido de resfriamento do motor

É utilizado um sensor NTC ou termistor para obter a temperatura da água de saída no sistema de resfriamento do motor. Na Figura 10 pode-se ver o sensor de temperatura NTC.

As características gerais do sensor de temperatura são:

- Rosca : 1/8"
- N° pinos elétricos : 2
- Tensão de alimentação: 5 VDC
- Rango de temperatura: (0-170) °C

Figura 10. Sensor NTC de água de resfriamento.



Fonte: Manual produtos MILATONI e produção própria do autor

Foram usados sensores de temperatura NTC (*Negative Temperature Coefficient*) para medir a temperatura de saída da água de esfriamento do motor. Sensores de Temperatura NTC (Figura 10) são fabricados a partir de um elemento resistor termicamente sensível que possui um coeficiente negativo, apresentam variação de resistência ôhmica em relação a temperatura submetida, quando aumenta a temperatura a resistência diminui. Fabricado a partir da mistura de óxidos de metais de transição, manganês, cobre, cobalto e níquel, os sensores NTC são utilizados para aplicações na faixa de -55 °C a 300°C. Estes oferecem estabilidade mecânica, térmica e elétrica, juntamente com um elevado grau de sensibilidade. A excelente combinação de baixo custo e desempenho levou ao amplo uso de NTC's em qualquer aplicação que necessite de medição de temperatura relativamente baixas.

Para todos os testes tem-se que garantir uma faixa de temperatura entre 35°C e 45°C na saída da água de resfriamento. O sistema de água de resfriamento para o motor tem uma válvula manual de controle de vazão que permite o controle da temperatura de saída da água. Este controle é importante para manter as condições dos testes estáveis para todas as misturas.

Sensor de vazão de ar (MAF)

O ar de admissão é uma das variáveis mais importantes para o funcionamento do motor.

Os sensores de vazão de ar são utilizados para informar, à unidade de comando, a quantidade de ar que está sendo admitida pelo motor. O sensor MAF informa, diretamente, a

massa de ar admitida fornecendo um sinal de tensão variável cujo valor depende da massa de ar que o atravessa. Está instalado na corrente de ar, entre o filtro de ar e o corpo de borboleta, e fornece um sinal de tensão ou de frequência variável, que é proporcional à massa de ar que o atravessa.

Entre as vantagens oferecidas pelo sensor MAF, menciona-se:

1. Mede diretamente a massa de ar. Não requer correções por variação de densidade, devido a mudanças de temperatura ou altitude.
2. Não possui partes móveis (simplicidade mecânica).
3. Oferece uma resistência desprezível à passagem do ar. Ainda com vazão máxima, a resistência oferecida é da ordem de miligramas.

Na Figura 11 observa-se ver o sensor de vazão de ar Gauss GH5013 produzido pela BOSCH montado à entrada do pulmão, que é um dispositivo criado para reduzir as pulsações do ar admitido pelo motor, e assim melhorar as condições da medida de vazão.

Figura11. Sensor de vazão de ar montado à entrada do pulmão.



Fonte: Produção própria do autor.

O sensor trabalha mantendo a temperatura constante no fio quente, seja muito ou pouca a quantidade de ar que passa através do sensor. De modo que ao aumentar a circulação de ar que entra no motor (esfriar o fio), o sensor tem que aumentar a corrente de alimentação (amperes) na resistência térmica para manter a temperatura constante no fio. Esta variação no

sinal de corrente (de acordo com a massa de ar que entra no motor) é transformada em um sinal de tensão variável. Na figura 12 apresenta-se um sensor de vazão de ar utilizado nos testes.

Figura 12. Sensor de vazão de ar de fio quente.



Fonte: Manual de sensores BOSCH.

Sensor de pressão na admissão de ar

Na Figura 13 mostra-se o sensor de vácuo utilizado para medir a pressão do ar de admissão antes da câmara de combustão.

Figura 13. Sensor de vácuo no sistema de admissão.



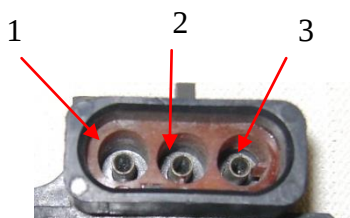
Fonte: Manual sensores BOSCH.

Características gerais:

- Acoplamento: 1/4"
- Nº pinos elétricos: 3
- Tensão de alimentação: 5 VDC
- Pressão de Vácuo (0-30) in Hg, manométrica.

Os pinos do sensor estão distribuídos geometricamente conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14. Pinos do Sensor de vácuo no sistema de admissão.



Fonte: Manual sensores BOSCH

As configurações dos pinos são:

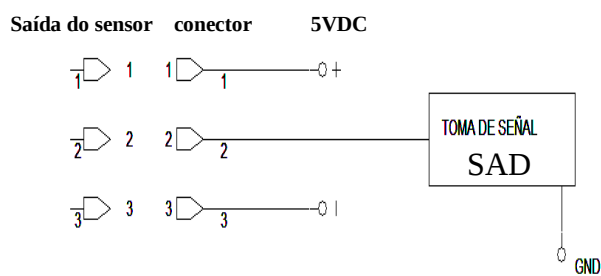
Pino 1 / Cinza / Positivo

Pino 2 / Roxo / Sinal

Pino 3 / Preto / Negativo

A ligação elétrica é feita para polarizar os pinos do sensor 1 e 3, tal como mostrado na Figura 15 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, com uma fonte de tensão de 5 V, DC, e ligando o pino 2 à placa de condicionamento.

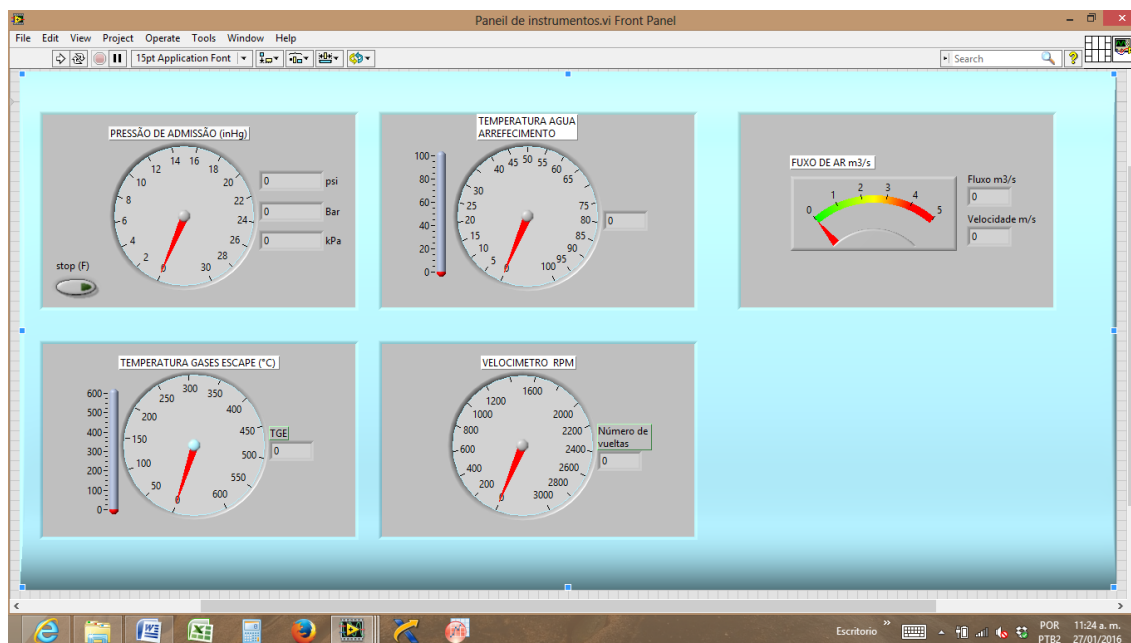
Figura 15. Conexão elétrica do sensor de pressão na admissão.



Fonte: Produção própria do autor.

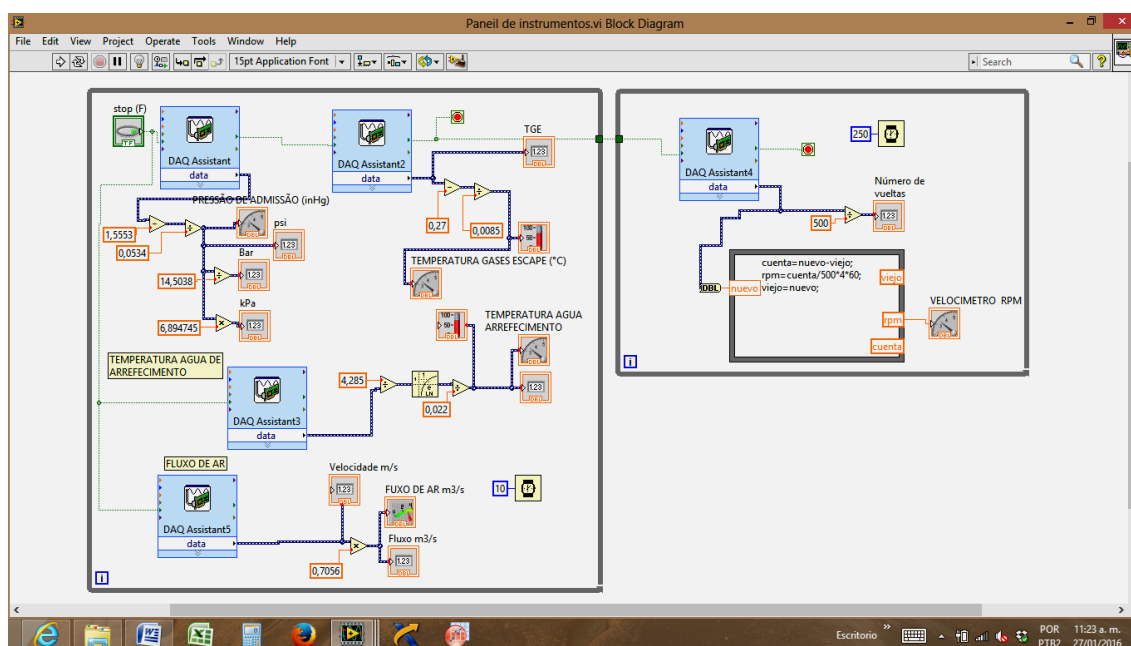
APÊNDICE C - Painel frontal e diagrama de blocos da instrumentação de motor.

Figura 1. Painel frontal de instrumentos do motor.



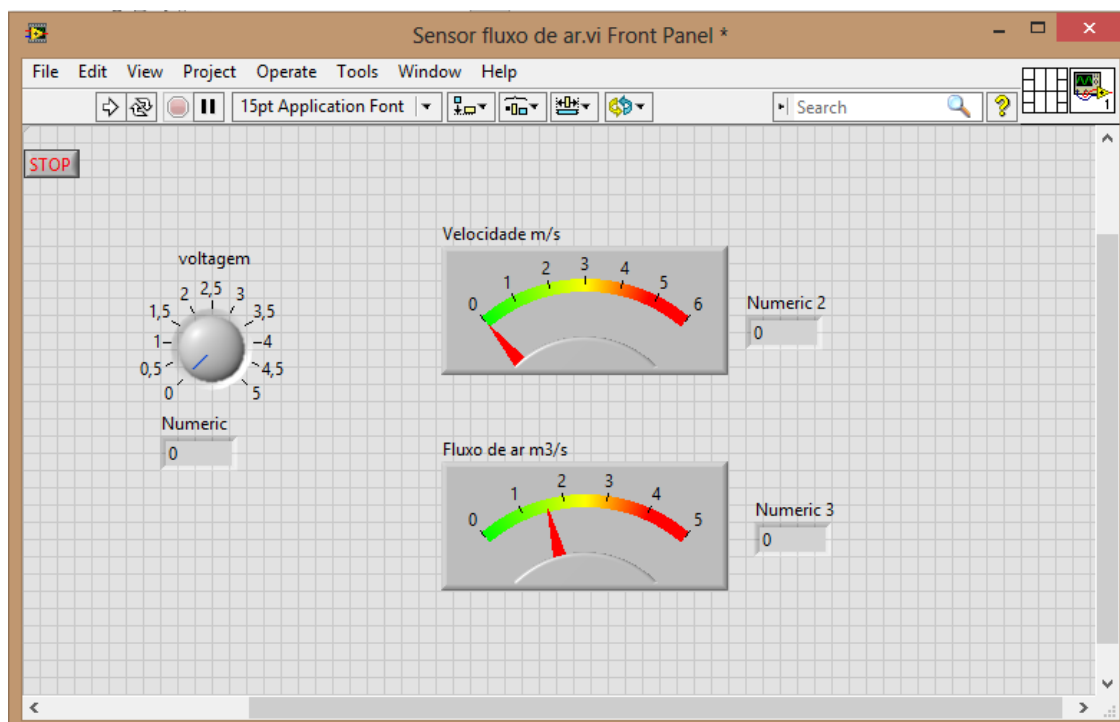
Fonte: Produção própria do autor – Programa LabView® .

Figura 2. Diagrama de blocos da instrumentação do motor.



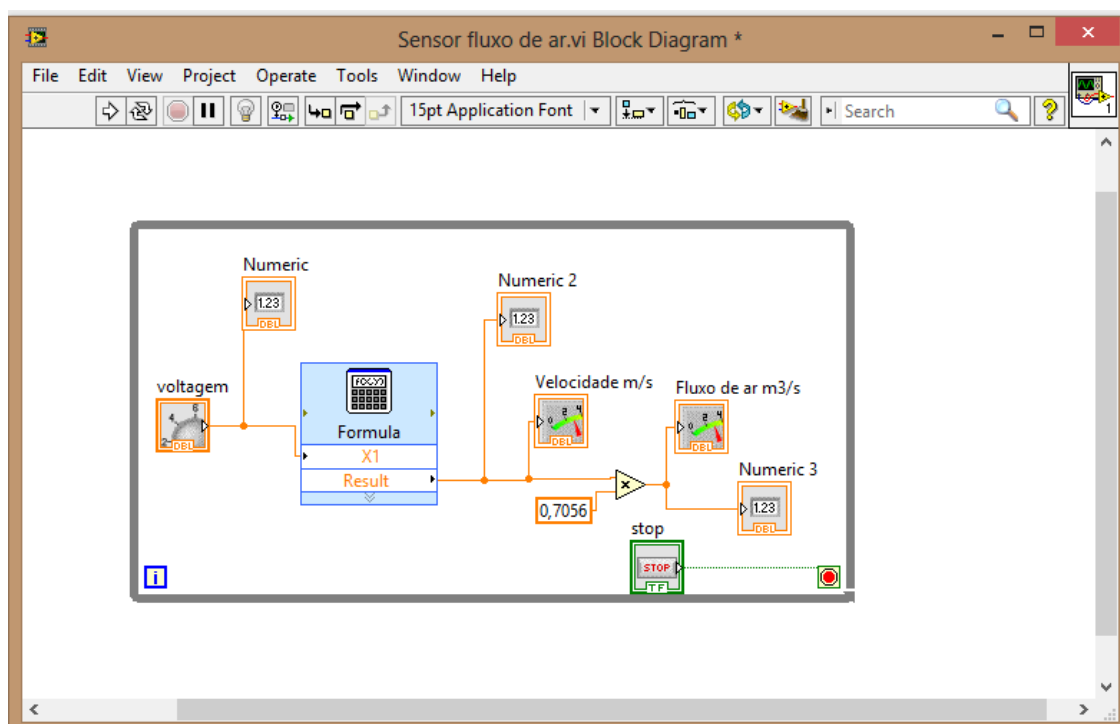
Fonte: Produção própria do autor - LabView® .

Figura 3. Painel do sensor de vazão de ar.



Fonte: Produção própria do autor – Programa LabView.

Figura 4. Diagrama de blocos do sensor de vazão de ar.



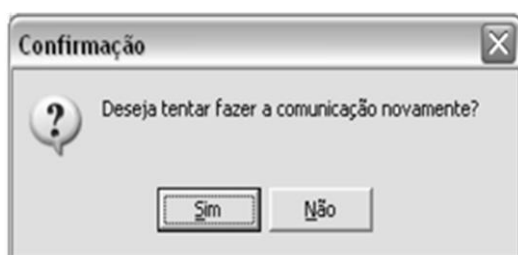
Fonte: Produção própria do autor Programa LabView® .

APÊNDICE D - Procedimento inicial para usar o analisador de gases Discovery G4.

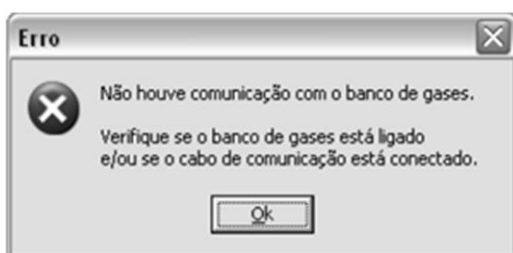
MANUAL DESENVOLVIDO POR ALFATEST

Para o uso do analisador de gases de escape, consultou-se o manual do equipamento. Neste apêndice são dadas algumas informações básicas. Para melhores detalhes, sugere-se que seja consultado o manual do Analisador Discovery G4 de Alfatest no endereço: http://alfatest.com.br/wordpress/wp-content/uploads/manuais/Anal_Gases_Discovery_G4_PT.pdf

AO LIGAR: Ao ser executado o aplicativo verifica se a comunicação entre o equipamento e o computador está em ordem. Caso ocorra alguma falha, o aplicativo apresenta a seguinte mensagem ao usuário:

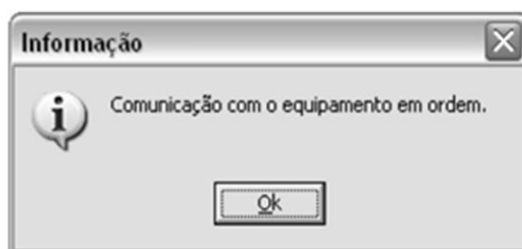


Clicando em "Sim" aparecerá a mensagem:



Verifique se o equipamento está conectado ao computador, se o equipamento está ligado, se a porta de comunicação está configurada corretamente (item 4.2.1 do manual - Configuração da porta de comunicação), se o driver do conversor USB-SERIAL foi instalado e reconhecido corretamente pelo Windows (se estiver usando conversor).

Se a comunicação entre o aplicativo e o equipamento estiverem em ordem, a seguinte mensagem será apresentada:



TELA INICIAL: Preste muita atenção em TODAS as mensagens que são mostradas pelo aplicativo e siga as orientações. O botão Liga/Desliga estabelece uma nova conexão com o equipamento. Para ligar e desligar o Analisador de Gases utilize o botão ON/OFF no painel frontal do mesmo.



LEDS DE STATUS

Auto Zero: Quando o banco entra em Auto Zero este led fica piscando. Nesse estado, o software ficará indisponível. O Discovery entra em Auto Zero automaticamente quando for necessário.

Aquecimento: Quando o banco é ligado ele automaticamente entra em aquecimento, porque para realizar qualquer leitura o banco tem que estar na temperatura certa. O tempo de aquecimento pode variar dependendo da temperatura externa e da umidade. O banco fornece ao software o tempo provável que ele demorará para aquecer. O banco estando em aquecimento o led ficará piscando e o software ficará indisponível.

Sensor Instalado: Ao instalar o sensor de O₂, o banco irá testa-lo e enviará ao software se a instalação foi bem sucedida, se sim este LED ficará piscando.

Calibração: Durante a calibração este led ficará piscando. O procedimento de calibração só poderá ser realizado pela Assistência Técnica. Veja mais

Estanqueidade: Durante o teste de estanqueidade este led ficará piscando.

LEDS DE AVISOS

Baixa Vazão: Quando o Discovery G4 detectar baixa vazão de ar na câmara, este led piscará e um sinal sonoro será emitido. Se a vazão não voltar ao normal em 5 segundos o software desligará a bomba de ar, para sua preservação.

Imprecisão: Se o Discovery G4 detectar que as informações não estão confiáveis, este led começará a piscar. Este estado pode ocorrer temporariamente podendo a leitura voltar ao normal, se isso não ocorrer contate a Assistência Técnica.

Condensação: Se o Discovery G4 detectar condensação dentro da câmara, este led começará a piscar. Este estado pode ocorrer temporariamente podendo a leitura voltar ao normal, se isso não ocorrer contate a Assistência Técnica.

Sensor Defeituoso: Quando o sensor de O₂ estiver saturado ou apresentar defeito este led começará a piscar.

Erro: Se o Discovery G4 detectar algum erro irreversível este led começará a piscar. Desligando e ligando o equipamento esse erro poderá desaparecer, se isso não ocorrer contate a Assistência Técnica.

VERIFICAÇÕES AUTOMÁTICAS

Ao iniciar a comunicação entre o microcomputador e o equipamento de análise de gases, são verificados o estado do equipamento, seguindo a ordem:

Aquecimento: o Analisador de Gases entra automaticamente em procedimento de Aquecimento assim que ligado. Este procedimento leva aproximadamente 3 minutos e enquanto está sendo realizado o aplicativo fica desabilitado.

Auto Zero: O procedimento de Autozero é executado após o aquecimento e sempre que solicitado pelo Analisador de Gases. Esta operação, que leva um minuto para ser realizada, calibra o equipamento com novos valores que serão utilizados como zero absoluto e que servirão de referência para as próximas leituras.

Calibração do Oxigênio: Rotina que calibra o sensor químico de oxigênio (O_2) utilizando a referência de 20% de oxigênio no ar.

Teste de HC: esta rotina identifica se o circuito pneumático do Analisador de Gases está contaminado com hidrocarbonetos (HC). Este procedimento é realizado automaticamente no início de cada operação e se for identificada contaminação o aplicativo não permite a continuação da leitura até que o problema seja solucionado. No teste oficial o aplicativo entra e liga as bombas na tentativa de eliminar a contaminação. Caso o problema persista, contate a Assistência Técnica.

Teste de Estanqueidade: A rotina identifica se o circuito pneumático possui vazamento. O Teste é realizado uma vez por dia e se for reprovado o aplicativo será encerrado executando um novo teste na próxima vez que for executado. Ao iniciar o teste o aplicativo solicita que se tampe a entrada da sonda. Ao identificar baixa vazão a bomba é desligada e a estanqueidade deve ser mantida pelo tempo de 10 segundos (configurável).

Filtros: O aplicativo verifica se as chaves dos filtros foram digitadas e se nenhum filtro está vencido.

APÊNDICE E – Tabela de resultados dos testes de motor.

DADOS OBTIDOS NOS TESTES DO MOTOR PETTER A1										
TAXA DE COMPRESSÃO	MISTURAS	DESEMPENHO DO MOTOR				EMISSÕES				
		POTÊNCIA	CEC	LAMBDA	TGE	CO	CO ₂	HC	O ₂	NO _x
		kW	kg/kW·h		°C	%	%	ppm	%	ppm
5 : 1	E0	1,15	0,74	0,87	614,80	8,97	9,22	879,00	0,56	187,40
		1,11	0,79	0,81	640,52	9,13	9,12	810,40	0,56	169,00
	E5	1,20	0,92	0,69	596,67	8,57	9,52	710,40	0,56	148,60
		1,21	0,83	0,75	614,68	8,58	9,52	677,60	0,56	147,80
	E10	1,22	0,88	0,73	604,70	7,62	10,20	729,60	0,61	155,00
		1,23	0,83	0,75	623,17	7,16	10,48	624,80	0,60	162,40
	E15	1,21	0,84	0,77	610,18	5,80	11,38	566,60	0,59	185,00
		1,19	0,79	0,82	649,35	6,08	11,18	551,80	0,56	177,40
	E20	1,20	0,82	0,83	646,73	4,58	12,18	485,40	0,57	229,20
		1,19	0,74	0,91	662,60	3,87	12,70	460,40	0,57	271,80
	E25	1,21	0,85	0,81	644,25	3,54	12,96	416,40	0,57	267,60
		1,21	0,78	0,87	691,53	3,15	13,16	398,60	0,56	307,00
	E30	1,22	0,81	0,87	675,52	2,34	13,76	375,20	0,56	390,60
		1,28	0,77	0,88	687,21	0,71	14,68	305,40	0,56	514,00
	E50	1,42	0,88	0,84	655,00	1,04	14,60	280,20	0,59	563,20
		1,42	0,85	0,85	683,77	0,98	14,70	245,40	0,54	573,60
	E75	1,46	0,88	0,97	713,94	0,26	14,48	176,20	1,13	563,20
		1,43	0,84	1,04	729,91	0,22	14,40	155,00	1,24	550,80
6 : 1	E0	1,35	0,74	0,75	547,05	3,66	12,78	432,40	0,69	474,00
		1,35	0,77	0,71	561,73	6,19	11,10	560,40	0,63	249,60
	E5	1,35	0,80	0,73	552,95	5,43	11,60	559,60	0,66	269,00
		1,33	0,73	0,76	579,44	5,69	11,48	574,80	0,63	261,80
	E10	1,36	0,73	0,76	563,45	4,29	12,36	562,20	0,66	370,60
		1,34	0,70	0,80	593,01	4,16	12,44	534,60	0,66	384,20
	E15	1,33	0,73	0,82	576,06	2,40	13,64	471,40	0,66	546,80
		1,35	0,68	0,85	609,26	2,30	13,78	449,60	0,66	571,00
	E20	1,31	0,68	0,88	603,17	1,81	14,04	424,60	0,70	599,20
		1,32	0,66	0,88	622,86	1,76	14,08	394,00	0,66	621,60
	E25	1,30	0,70	0,86	616,77	0,95	14,56	339,80	0,72	662,40
		1,31	0,65	0,96	641,21	0,71	14,70	312,00	0,70	709,00
	E30	1,29	0,69	0,91	627,17	0,22	14,60	274,00	1,07	688,40
		1,29	0,66	0,96	656,81	0,18	14,48	251,40	1,10	699,20
	E50	1,27	0,72	1,01	654,38	0,17	14,04	309,60	1,81	628,80
		1,20	0,73	1,03	658,40	0,17	13,60	238,80	2,19	506,40
	E75	1,34	0,80	1,07	668,20	0,17	13,58	192,60	2,25	513,60
		1,38	0,80	1,03	679,93	0,17	13,44	169,40	2,39	456,20

TAXA DE COMPRESSÃO	MISTURAS	DESEMPENHO DO MOTOR				EMISSÕES				
		POTÊNCIA	CEC	LAMBDA	TGE	CO	CO ₂	HC	O ₂	NO _x
		kW	kg/kW·h		°C	%	%	ppm	%	ppm
7 : 1	E0	1,32	0,73	0,75	547,28	6,29	11,18	620,20	0,63	292,60
		1,32	0,73	0,74	548,01	7,47	10,32	693,40	0,63	226,80
	E5	1,34	0,75	0,73	526,50	6,57	11,02	694,80	0,69	263,80
		1,33	0,69	0,80	545,37	6,70	10,82	723,20	0,63	261,60
	E10	1,32	0,68	0,80	543,63	4,51	12,24	788,80	0,80	395,60
		1,33	0,65	0,83	563,72	5,19	11,82	721,40	0,77	339,60
	E15	1,24	0,64	0,90	572,51	3,10	13,22	589,60	0,78	547,20
		1,24	0,62	0,93	584,85	3,11	13,20	585,60	0,77	544,40
	E20	1,22	0,72	0,84	561,98	2,59	13,56	551,60	0,79	617,00
		1,24	0,64	0,92	588,24	2,70	13,46	548,40	0,75	607,20
	E25	1,31	0,67	0,89	569,38	1,49	14,26	478,80	0,80	755,20
		1,33	0,62	0,93	599,10	1,66	14,16	383,36	0,79	749,20
	E30	1,21	0,69	0,94	581,72	0,53	14,76	394,60	0,91	865,60
		1,22	0,63	1,00	600,14	0,81	14,66	404,00	0,85	853,40
	E50	1,17	0,69	1,14	574,87	0,23	14,36	322,00	1,42	993,00
		1,15	0,82	1,04	617,77	0,22	14,22	305,20	1,58	946,20
	E75	1,33	0,80	1,07	605,52					
		1,32	0,78	1,12	617,48	0,27	14,08	239,60	1,71	835,00
8 : 1	E0	1,34	0,59	0,87	505,94	6,40	10,58	767,00	0,81	296,00
		1,35	0,60	0,87	526,22	6,76	10,34	749,00	0,72	271,80
	E5	1,27	0,64	0,86	521,50	5,50	11,20	723,60	0,89	331,80
		1,25	0,60	0,91	545,13	5,83	11,12	603,20	0,76	325,20
	E10	1,32	0,58	0,96	518,78	5,46	11,30	647,60	0,91	343,20
		1,31	0,57	0,98	547,32	5,88	10,92	645,80	0,82	296,00
	E15	1,41	0,60	0,88	527,30	4,42	11,96	567,20	0,86	408,60
		1,39	0,56	0,94	553,85	4,63	11,78	604,60	0,86	385,20
	E20	1,31	0,61	0,95	529,06	3,60	12,44	587,60	1,06	495,60
		1,30	0,60	0,87	558,30	3,43	12,54	571,60	1,02	523,20
	E25	1,24	0,62	0,96	526,93	2,00	11,12	396,20	4,00	535,80
		1,20	0,63	0,96	550,61	1,83	11,22	369,60	3,97	587,40
	E30	1,19	0,65	0,98	533,89	1,34	11,34	327,20	4,34	609,00
		1,20	0,63	1,00	548,02	1,30	11,40	297,40	4,24	635,80
	E50	1,18	0,70	1,12	554,30	0,16	11,36	135,60	5,14	633,20
		1,18	0,69	1,11	560,18	0,16	11,30	133,80	5,21	615,80
	E75	1,27	0,77	1,14	560,74	0,15	10,48	92,20	6,24	365,20
		1,28	0,77	1,15	584,86	0,18	12,72	93,40	3,52	401,00

TAXA DE COMPRESSÃO	DE MISTURAS	DESEMPENHO DO MOTOR				EMISSÕES				
		POTÊNCIA	CEC	LAMBDA	TGE	CO	CO ₂	HC	O ₂	NOx
		kW	kg/kW·h		°C	%	%	ppm	%	ppm
9 : 1	E0	1,35	0,52	0,95	498,74	6,67	10,68	812,60	0,73	307,20
		1,33	0,50	1,02	520,73	6,14	10,96	830,20	0,73	338,00
	E5	1,24	0,58	0,94	495,62	5,07	11,62	816,60	0,92	415,60
		1,23	0,55	1,00	525,06	5,19	11,52	800,00	0,89	404,00
	E10	1,19	0,58	0,98	498,43	3,68	12,54	746,20	0,95	551,20
		1,18	0,59	0,98	522,23	3,68	12,52	749,80	0,93	543,60
	E15	1,16	0,60	0,99	482,89	2,97	12,98	681,60	0,82	629,80
		1,16	0,59	1,02	507,46	3,16	12,90	677,80	0,82	628,00
	E20	1,14	0,62	0,98	499,38	2,14	13,56	622,80	0,96	801,00
		1,14	0,60	1,00	517,53	2,16	13,58	604,00	0,88	810,80
	E25	1,12	0,61	1,17	490,41	1,04	14,26	547,20	0,99	1038,00
		1,11	0,59	1,18	511,48	1,11	14,24	554,60	0,99	1032,80
	E30	1,14	0,60	1,23	512,74	0,47	14,50	522,40	1,17	1095,20
		1,15	0,60	1,24	485,86	0,52	14,50	504,40	1,11	1100,80
	E50	1,39	0,70	0,98	533,98	0,19	13,10	377,40	2,80	660,00
		1,39	0,67	1,03	551,11	0,19	13,50	363,40	2,43	869,80
	E75	1,46	0,75	1,03	555,49	0,21	12,20	276,40	3,71	422,60
		1,46	0,63	1,07	562,81					
10 : 1	E0	1,28	0,58	0,93	482,63	5,75	11,18	620,60	0,75	317,00
		1,28	0,56	0,93	500,46	6,55	10,64	724,60	0,72	257,80
	E5	1,27	0,60	0,89	496,25	5,25	11,48	746,60	0,81	351,20
		1,25	0,59	0,90	507,42	5,47	11,38	781,20	0,79	337,80
	E10	1,22	0,61	0,94	482,48	3,64	12,50	748,80	0,88	531,20
		1,22	0,60	0,92	495,61	3,73	12,54	704,60	0,81	528,40
	E15	1,16	0,66	0,86	451,40	2,65	13,18	706,80	0,99	664,00
		1,13	0,66	0,87	456,35	2,65	13,20	686,80	0,96	686,80
	E20	1,11	0,68	0,90	453,88	2,33	13,38	666,20	1,02	703,00
		1,12	0,65	0,92	464,77	2,43	13,34	661,20	0,99	689,60
	E25	1,10	0,67	0,92	455,59	1,75	13,66	675,20	1,10	777,20
		1,11	0,64	0,96	473,83	1,68	13,78	620,20	1,04	834,80
	E30	1,09	0,65	0,99	471,03	1,06	14,14	595,00	1,08	937,20
		1,11	0,69	0,91	485,00	1,00	14,20	571,20	1,08	966,80
	E50	1,10	0,66	1,08	477,24	0,19	13,82	798,60	2,10	976,20
		1,08	0,65	1,10	480,23	0,20	13,80	756,00	2,08	983,40
	E75	1,26	0,75	1,19	503,46	0,19	13,52	572,80	2,20	1087,00
		1,27	0,75	1,16	509,91	0,18	13,48	546,20	2,29	1006,40

ANEXO A – Especificações da gasolina tipo A

Petrobras - BDEMQ

Página 1 de 2

PETRÓLEO BRASILEIRO 5/A - PETROBRAS - BDEMQ

Consultar Amostras

Emissão: 20/07/15 05:39

Tanque: 43131

Produto: GASOLINA A

Solicitante: 285 - REVAP

Executante: 285 - REVAP

Certificado: 2630 - 10/07/15 21:21

Finalidade: NAC - VENDA NACIONAL

Inspeccionada: Não

Situação: Atual

Tipo Amostr.: 004 - CORRIDA

Comentário Amostra:

Resultados dos Ensaios

Ensaio	Resultado	Unidade de Medida	Método	Grupo Característica Produto	Fin.	
CORR. CU 3H 50 GC	1		D - 130	CORROSAO	NAC	E
IAD(ROD+MON)/2-26%ET	90,9		D - 2699	PODER ANTIDETONANTE	NAC	E
RON(GAS+26% ETANOL)	97,7		D - 2699	PODER ANTIDETONANTE	NAC	I
MON(GAS+26% ETANOL)	84,0		D - 2700	PODER ANTIDETONANTE	NAC	E
BENZENO C/ 26% EAC	,47	% volume	D - 3606	COMPOSICAO	NAC	E
G.ATUAL LAV.N/AVIACA	0,5	mg/100 mL	D - 381	CONTAMINANTES	NAC	E
DENS. 20/4 GC	0,7431		D - 4052	VOLATILIDADE	NAC	I
MASSA ESPECIF. 20 GC	743,1	kg/m3	D - 4052	VOLATILIDADE	NAC	E
ASPECTO	PASS		D - 4176	APARENCIA	NAC	E
P. DE VAPOR 37,8 GC	63,9	kPa	D - 5191	VOLATILIDADE	NAC	E
PER.IND.C/28% ETANOL	>720	min	D - 525	ESTABILIDADE	NAC	E
AGUA	243	mg/kg	D - 6304	CONTAMINANTES	NAC	I
ENXOFRE C/ 26% EAC	29,6	mg/kg	D - 7039	COMPOSICAO	NAC	E
05% EVAPORADOS	48,9	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
10% EVAPORADOS	57,1	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	E
20% EVAPORADOS	59,9	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
30% EVAPORADOS	73,0	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
40% EVAPORADOS	87,2	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
50% EVAPORADOS	101,8	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	E
60% EVAPORADOS	115,2	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
70% EVAPORADOS	130,2	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
80% EVAPORADOS	145,0	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
90% EVAPORADOS	164,6	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	E

PETRÓLEO BRASILEIRO S/A - PETROBRAS - BDEMQ

Consultar Amostras

Emissão: 20/07/15 05:39

Tanque: 43131

Produto: GASOLINA A

Solicitante: 285 - REVAP

Executante: 285 - REVAP

Certificado: 2630 - 10/07/15 21:21

Finalidade: NAC - VENDA NACIONAL

Inspeccionada: Não

Situação: Atual

Tipo Amostr.: 004 - CORRIDA

Comentário Amostra:

Resultados dos Ensaios

Ensaio	Resultado	Unidade de Medida	Método	Grupo Característica Produto	Fin.	
95% EVAPORADOS	179.8	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
PFE	189.9	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	E
PIE	32.5	grau C	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	I
RESIDUO	1.9	% volume	D - 86	VOLATILIDADE	NAC	E
AROMATICOS 26% EAC	19,81	% volume	N - 2377	COMPOSICAO	NAC	E
OLEFINICOS 26% EAC	20,20	% volume	N - 2377	COMPOSICAO	NAC	E
SATURADOS 26% EAC	33,99	% volume	N - 2377	COMPOSICAO	NAC	E
ETANOL ANIDRO COMB.	<1	% volume	NBR - 13992	COMPOSICAO	NAC	E
SILÍCIO EM GASOLINA	<1	mg/kg	PE - FGAA	CONTAMINANTES	NAC	E
NÚMERO DO LACRE	7553		PE - LACRE	COMPOSICAO	NAC	E
COR	INAM		VIS - 000	APARENCIA	NAC	E

Legenda		
-	E	F
Ensaio não realizado	Ensaio especificado	Ensaio fora de especificação



BOLETIM DE ENSAIO

Certificado de Ensaio: 2630-15 G

Local: TQ - 28543131

Número da Amostra: 6700272

Tipo: AMOSTRA CORRIDA

Data/Hora do recebimento: 10/07/2015 07:35:00

Finalidade: VENDA NACIONAL

Data/Hora da amostragem: 10/07/2015 06:40:00

Executante: REVAP - REFINARIA HENRIQUE LAGE

Solicitante: REVAP - REFINARIA HENRIQUE LAGE

Produto: 620 - GASOLINA A

Característica	Método	Result.	Und.	Esp	
COR	VIS 000	INAM		G	T
ASPECTO	D 4176	PASS		G	T
ETANOL ANIDRO COMBUSTIVEL	NBR 13992	<1	% volume	G	T
MON(GASOLINA+26% ETANOL)	D 2700	84,0		G	T
IAD(ROD+MON)/2-26%ETANOL	D 2699	90,9		G	T
PERIODO DE INDUCAO C/28% ETANOL	D 525	>720	min	G	T
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	743,1	kg/m3	G	T
10% EVAPORADOS	D 86	57,1	grau C	G	T
50% EVAPORADOS	D 86	101,8	grau C	G	T
90% EVAPORADOS	D 86	164,6	grau C	G	T
PONTO FINAL DE EBULICAO	D 86	189,9	grau C	G	T
RESIDUO DA DESTILACAO	D 86	1,9	% volume	G	T
PRESSAO DE VAPOR A 37,8 GC	D 5191	63,9	kPa	G	T
GOMA ATUAL LAVADA P/COMB. NAO AVIACAO	D 381	0,5	mg/100 mL	G	T
RON(GASOLINA+26% ETANOL)	D 2699	97,7		P	
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	D 130	1		G	T
ENXOFRE 26% DE ETANOL ANIDRO COMBUSTIVEL	D 7039	29,6	mg/kg	G	T
BENZENO C/ 26% ETANOL ANIDRO COMBUSTIVEL	D 3606	,47	% volume	G	T
SILICIO EM GASOLINA	PE FGAA	<1	mg/kg	G	T
AROMATICOS 26% ETANOL ANIDRO COMBUSTIVEL	N 2377	19,81	% volume	G	T
OLEFINICOS 26% ETANOL ANIDRO COMBUSTIVEL	N 2377	20,20	% volume	G	T
SATURADOS 26% ETANOL ANIDRO COMBUSTIVEL	N 2377	33,99	% volume	G	T
NÚMERO DO LACRE	PE LACRE	7553		G	
95% EVAPORADOS	D 86	179,8	grau C		
70% EVAPORADOS	D 86	130,2	grau C		
PONTO INICIAL DE EBULICAO	D 86	32,5	grau C		
60% EVAPORADOS	D 86	115,2	grau C		
40% EVAPORADOS	D 86	87,2	grau C		
80% EVAPORADOS	D 86	145,0	grau C		
20% EVAPORADOS	D 86	59,9	grau C		
05% EVAPORADOS	D 86	48,9	grau C		
TEOR DE AGUA	D 6304	243	mg/kg		
DENSIDADE RELATIVA A 20/4 GC	D 4052	0,7431			
30% EVAPORADOS	D 86	73,0	grau C		

Os resultados deste boletim referem-se à amostra acima indicada, sendo sua circulação restrita à PETROBRAS e PROPRIETÁRIO DO PRODUTO

Responsável:
Alexssander Shigueru Araujo
CRQ: 4244796

Data de Emissão: 20/07/2015 05:45:11 , por Rodrigo Rodrigues de Oliveira -

Página 1/2

**BOLETIM DE ENSAIO****Certificado de Ensaio: 2630-15 G****Local:** TQ - 28543131**Número da Amostra:** 6700272**Tipo:** AMOSTRA CORRIDA**Data/Hora do recebimento:** 10/07/2015 07:35:00**Finalidade:** VENDA NACIONAL**Data/Hora da amostragem:** 10/07/2015 06:40:00**Executante:** REVAP - REFINARIA HENRIQUE LAGE**Solicitante:** REVAP - REFINARIA HENRIQUE LAGE**Produto: 620 - GASOLINA A****NOTAS:****Produto especificado na(s) característica(s) avaliada(s).**

Os resultados deste boletim referem-se à amostra acima indicada, sendo sua circulação restrita à PETROBRAS e PROPRIETÁRIO DO PRODUTO

Responsável:
Alexssander Shigueru Araujo
CRQ: 4244796

Data de Emissão: 20/07/2015 05:45:11 , por Rodrigo Rodrigues de Oliveira -

Página 2/2