UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Yordanka Reyes Cruz

COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS: MISTURA DE ETANOL ANIDRO AO ÓLEO DIESEL PARA MOTORES DE CICLO DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO DE BOMBA ROTATIVA

Donato Alexandre Gomes Aranda
D. Sc.

Carlos Rodrigues Pereira Belchior

D. Sc.

Rio de Janeiro – RJ/Brasil
Março de 2009

COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS: MISTURA DE ETANOL ANIDRO AO ÓLEO DIESEL PARA MOTORES DE CICLO DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO DE BOMBA ROTATIVA

Yordanka Reyes Cruz

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Orientadores: Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda
Prof. Dr. Carlos Rodriguez Pereira Belchior

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Março de 2009

COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS: MISTURA DE ETANOL ANIDRO AO ÓLEO DIESEL PARA MOTORES DE CICLO DIESEL COM SISTEMA DE INJEÇÃO DE BOMBA ROTATIVA

Yordanka Reyes Cruz

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Aprovada por:

Orientador
Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Orientador
Prof. Dr. Carlos Rodriguez Pereira Belchior

Prof. Dr. Luiz Antonio d'Avila

Prof. Dr. Nei Pereira Junior

Prof. Dr. Ricardo Pires Peçanha

Prof. Dr. Maurício Assumpção Trielli

Dr. Nelson Furtado

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Março de 2009

Cruz, Yordanka Reyes.

Combustíveis alternativos: Mistura de etanol anidro ao óleo diesel para motores de ciclo diesel com sistema de injeção de bomba rotativa / Yordanka Reyes Cruz. – Rio de Janeiro, 2009.
Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, 2009.

XIX, 1605 f.:il

Orientadores: Prof. Dr. Donato A. G. Aranda
Prof. Dr. Carlos Rodriguez Pereira Belchior.

1. Influência do álcool nas propriedades físico – químicas do combustível diesel. 2. Desenvolvimento de aditivos para a mistura com 8% de etanol anidro. I. Aranda, Donato Alexandre Gomes (Orientador), Belchior, Carlos Rodriguez Pereira (Orientador). II. 3. Desempenho e consumo de combustível motores Diesel com bomba injetora em linha e bomba injetora rotativa. Emissão de poluentes. Teste acelerado de durabilidade.

RESUMO

CRUZ, Yordanka Reyes. **Combustíveis Alternativos: Mistura de etanol anidro ao óleo diesel para motores de ciclo diesel com sistema de injeção de bomba rotativa.** Orientadores: Donato Gomes Aranda, EQ/UFRJ e Carlos Rodriguez Pereira Belchior, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A redução no consumo de combustível diesel no Brasil vem sendo objeto de estudo nos últimos anos devido aos elevados custos de importação, às novas exigências ambientais e ao interesse de substituí-lo por fontes de energias renováveis. Visando atingir este objetivo, é importante a adoção de políticas sustentáveis que permitam a substituição do óleo diesel por outros energéticos, como por exemplo, a mistura álcool - diesel. No presente trabalho se estudou a influência do álcool nas propriedades físico – químicas do combustível diesel e se determinou que o diesel, com uma fração superior de moléculas apolares, permite concentrações muito baixas de etanol numa única fase. Além disso, adições de etanol ao diesel reduzem o número de cetano e a lubricidade do combustível. Desse modo, para adicionar ao combustível diesel teores de etanol superiores a 3%, é necessário utilizar tensoativos, que mantenham a mistura homogênea e incluir aditivos promotores de cetano e melhoradores de lubricidade. Baseados nestes resultados, desenvolveu-se uma nova formulação de aditivo denominado DIOLEFECT (0.5% SPAN 80 com 0.1% BIOMIX-D) que permite garantir a estabilidade da mistura com até 8% de etanol, cumprir com as exigências de lubricidade do sistema de injeção com bomba rotativa e melhorar a qualidade de ignição da mistura. A qualidade da mistura proposta foi avaliada em laboratório e em banco de motores. Os testes em motores realizaram-se inicialmente em um motor CUMMINS MOD BTAA 5.9 com bomba de injeção em linha, operando com óleo diesel e com a mistura (combustível diesel S-500 com 2% biodiesel + 8% de etanol anidro + 0.5% SPAN 80) sem Biomix-D. A utilização de 8% de etanol anidro no combustível causou uma redução média na potência do motor de 8.6%±2% e aumento médio de consumo específico de 2.8% reafirmando-se a necessidade de incluir na formulação um aditivo melhorador de cetano, de modo a recuperar a qualidade de auto-inflamação do combustível. Na segunda fase de avaliação, desenvolvida no motor MWM Modelo 4.10TCA com bomba de injeção rotativa utilizando a mesma mistura com Biomix-D, a perda de potência foi de 2.55±2% e o consumo aumentou em 1.8%. Nos testes de desempenho também se mediu a composição dos gases emitidos pelos motores. Em ambos os testes obtiveram-se reduções de NOx superiores a 15%. Na mistura aditivada com Biomix-D os resultados foram muito promissórios na redução de emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono, resultado de uma combustão mais completa. Os testes de durabilidade, etapa final deste trabalho, desenvolveram-se satisfatoriamente neste motor confirmando a efetividade do aditivo proposto para melhorar a lubricidade da mistura.

ABSTRACT

CRUZ, Yordanka Reyes. **Alternative fuels**: **Mixture of anhydrous ethanol to diesel for diesel engines with rotating pump injection system**. Guiding: Donato Gomes Aranda, EQ/UFRJ and Carlos Rodriguez Pereira Belchior, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2009. Dissertation (Doctor's degree in Technology of Chemical and Biochemical Processes).

Reduction of diesel fuel consumption in Brazil has been object of study in recent years aiming reduction of importing cost, to the new environment regulations in addition to substitute fossil fuel for renewable sources of energy. Aiming at to reach this objective, the adoption of sustainable policies are important allowing the substitution of the diesel fuel for other energy, as for example, the ethanol – diesel blends. In the present work it was studied the influence of the alcohol in the physical - chemical properties of the diesel fuel. It was determined that the diesel, with a superior fraction of non polar molecules, allows very low ethanol concentrations in an only phase. Moreover, additions of ethanol to diesel reduce the cetane number and the lubricity of the fuel. In this manner, in order to add ethanol concentrations superiors to 3%, it is necessary to use co-solvents, to keeep the homogeneous mixture and to include additives promoter of cetane number and improve on lubricity. Based on these results, development of a new additive formulation denominated DIOLEFECT (0.5% SPAN 80 with 0.1% BIOMIX-D) that allow to guarantee the stability of the mixture with up to 8% of ethanol and to fulfill the requirements for lubricity of the rotary pump injection system and to improve the quality of ignition of the mixture. The formulation of the final additive it is based on the principles of action of co-solvent additives and a lubricant additive. Thus, it was evaluated patented stabilizing additive for these mixtures and the patented Cuban additive Biomix-D to improve the combustion of the diesel. The quality of the mixture proposal was evaluated in laboratory and in dynamometer. Engine tests were performed initially in an CUMMINS MOD BTAA 5,9 engine with in-line fuel injection pump, operating with diesel fuel and the mixture (diesel fuel S- 500 with 2% biodiesel + 8% anhydrous ethanol + 0.5% SPAN 80) without Biomix-D. The use of 8% anhydrous ethanol in the fuel caused an average reduction in the engine power of 8.6%±2% and average increase of specific consumption of 2.8% confirming it is necesary to include an additive to increase cetane number, in order to recover the quality of spontaneous ignition of the fuel. In the second phase of evaluation, using in a MWM Model 4.10TCA engine with rotary injection pump using the same mixture with Biomix-D, the lost of power was of 2.55±2% and the fuel consumption increased in 1.8%. In the performance tests, emissions were also evaluated for the engine. In both tests it was obtained superior reductions of NOx, about 15%. In the mixture with Biomix-D the results were very promissory in relation to the emission reduction of hydrocarbons and carbon monoxide, result of a more complete combustion. The durability tests, final stage of this work, presented very good results confirming the effectiveness of the considered additive to improve the lubricity of the mixture.

DEDICATORIA

Dedico esta tese:

Ao meu filho, Miguel Angel, motivo de entusiasmo e paixão pela vida.

A meu esposo, René González Carliz, por todo carinho, apoio e compreensão durante minha *presença ausente*, necessária para a realização deste doutorado.

A minha querida mãe, Olga Reyes Cruz, que me ensinou as prioridades na vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelas oportunidades ao longo da minha existência e por dar-me forças para suportar todas as dificuldades encontradas no decorrer destes anos que fiquei longe de minha família.

Aos meus orientadores Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda e Dr. Carlos Rodriguez Pereira Belchior, minha eterna gratidão por ter aceitado o desafio de me orientar e por participar de minha formação científica e profissional.

À meu esposo René, por existir; por estar ao meu lado, por suportar a distância e por acreditar em mim..... sempre!

À minha mãe e minha irmã, por estarem sempre comigo, mesmo à distancia.

À minhas irmãs de coração Neyda e Gisel, por apóia-me nos momentos difíceis e felizes de minha vida neste país.

Ao Pe. René Evelio Castillo Orellana, incentivo de minha vida espiritual, pela paciência, pelo carinho, interesse e falas tranqüilizadoras nos momentos pontuais do doutorado.

Á meus amigos Valentina Loginopoulo e Alberto Cavado, por serem pessoas especiais de que tanto me orgulho, pela amizade e por todo exemplo de profissionalismo e competência.

Ao Laboratório de Máquinas Térmicas da COPPE/UFRJ, por toda participação nos testes em motores, sem os quais este trabalho não teria ocorrido. Em especial, aos Engenheiros Pedro Paulo Pereira e Nauberto R. Pinto, pela colaboração constante ao longo dos testes.

Ao Laboratório de Ensaios físico – químicos do Centro de Pesquisas do Petróleo de Cuba (CEINPET), pela colaboração nas análises de caracterização dos combustíveis estudados.

Ao Prof. Dr. Maurício Assumpção Trielli, responsável pelo laboratório de motores – Divisão de Mecânica e Eletricidade – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A, pela colaboração com as análises de lubricidade.

À Prof^{a}. Dr. Luz Amanda Melgar Santander, Departamento de Estatística – Universidade Federal Fluminense, pela orientação na análise estatística.

Ao Prof. Dr. Nei Pereira Jr, pela acolhida e pela oportunidade de conhecer alguém com mente brilhante e espírito nobre.

Aos colegas, técnicos, mestrandos e alunos do GREENTEC – Laboratório de Tecnologias Verdes, pela amizade e por toda ajuda e colaboração.

Ao CNPq pelo fomento da pesquisa por meio da bolsa de Doutorado.

À FINEP e ECOMAT pelo apoio institucional e por todo o suporte financeiro para os testes de motores.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esta construção.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama geral para a formulação do combustível diesel comercial 8
Figura 2.2 Fórmula estrutural dos 16 HAP prioritários 24
Figura 2.3 Polaridade do Co-solvente 57
Figura 2.4 Associações por ligação de hidrogênio entre a extremidade polar do co-solvente e as moléculas de etanol e água 58
Figura 2.5 Distribuição de cargas da molécula comercial 59
Figura 2.6 Polarização da molécula de aromático por indução do etanol 60
Figura 2.7 Pontos críticos de contato de uma bomba rotativa com relação ao desgastes (adesivo e engripamento) 62
Figura 2.8 Formação do filme lubrificante pela adsorção de moléculas de substâncias polares 63
Figura 2.9 Estrutura do monooleato de sorbitan (SPAN 80) 65
Figura 2.10 Esquema ilustrativo do corte transversal da bomba injetora “em linha” 71
Figura 2.11 Esquema ilustrativo do corte angular da bomba injetora rotativa 72
Figura 2.12 Esquema ilustrativo do sistema de injeção eletrônica “common rail” 73
Figura 3.1 Desenho esquemático do equipamento HFR2 utilizado no ensaio HFRR 79
Figura 3.2 Motor CUMMINNS MOD BTAA 5.9 81
Figura 3.3 Motor MWM Série 10 modelo 4.10 TCA 83
Figura 3.4 Esquema ilustrativo do sistema de alimentação do motor usado no ensaio acelerado de durabilidade 87
Figura 4.1 Influencia da viscosidade no grau de atomização do combustível à câmara de combustão (Dispersão e Penetração) 95
Figura 4.2 Cicatriz de desgaste (amostras sob carga de 32 kg durante 10 seg.) 98
Figura 4.3 Bomba injetora rotativa desmontada após 1000 h de trabalho 141
Figura 4.4 Bicos injetores após 1000 h de teste no motor MWM 144

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 2.1 Níveis de enxofre no combustível diesel 21
Gráfico 2.2 Evolução do mercado internacional de álcool para combustível (1990 – 2007) 39
Gráfico 4.1 Curvas de destilação (Combustível Diesel Regular e suas misturas com diferentes teores de etanol anidro 93
Gráfico 4.2 Variação da viscosidade do combustível diesel com o aumento do teor de álcool 96
Gráfico 4.3 Variação da estabilidade das misturas com a temperatura 101
Gráfico 4.4 Teor de água nas misturas estudadas 108
Gráfico 4.5 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 1 112
Gráfico 4.6 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 2 112
Gráfico 4.7 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 3 113
Gráfico 4.8 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 4 113
Gráfico 4.9 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 5 114
Gráfico 4.10 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 6 114
Gráfico 4.11 Curvas Características do Motor CUMMINS MOD BTAA 5.9. Torque e Potência 119
Gráfico 4.12 Consumo Específico de Combustível 122
Gráfico 4.13. Curvas características do Motor MWM Modelo 4.10TCA. Torque e Potência 126
Gráfico 4.14 Consumo Específico de Combustível 129
Gráfico 4.15 Média das emissões expelidas na descarga do motor CUMMINS MOD BTAA 5.9 134
Gráfico 4.16 Média das emissões expelidas na descarga do motor MWM Modelo 4.10TCA 137
Gráfico 4.17. Curvas de potência do Motor MWM Modelo 4.10TCA. Teste de durabilidade (0 hora) x (1000 horas) 143
Gráfico 4.18. Curvas de potência do Motor MWM Modelo 4.10TCA. Teste de durabilidade (0 hora) x (1000 horas) x (1000 horas com limpeza e regulagem de conjunto porta injetor) 146
Gráfico 4.19 Consumo Específico de Combustível. Teste de durabilidade (1000 hora) x (0 horas) 148
Gráfico 4.20 Consumo Específico de Combustível. Teste de durabilidade (1000 horas com limpeza e regulagem de conjunto porta injetor) x (0 hora) 150

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades típicas dos componentes do combustível diesel comercial 9
Tabela 2.2 Especificações de qualidade do combustível diesel 17
Tabela 2.3 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio 18
Tabela 2.4 Evolução das especificações do combustível diesel no Brasil 19
Tabela 2.5 Níveis de enxofre no combustível diesel..... 20
Tabela 2.6 Especificação Européia do combustível para motores diesel..... 22
Tabela 2.7 Especificação do combustível para motores diesel nos Estados Unidos..... 22
Tabela 2.8 Dados estatísticos: Consumo, produção e importação de óleo diesel 29
Tabela 2.9 Estimativas da Petrobrás para o crescimento da demanda dos destilados médios entre 2003 –2010 30
Tabela 2.10 Especificações de qualidade do etanol 33
Tabela 2.11 Especificação do corante a ser adicionado ao álcool etílico anidro combustível (AEAC) 34
Tabela 2.12 Produção de álcool (2006 – 2007)..... 37
Tabela 2.13 Comparação das propriedades e características do etanol em relação ao combustível diesel convencional 44
Tabela 2.14 Propriedades físico - químicas do SPAN 80 66
Tabela 2.15 Principais especificações de biodiesel no mundo..... 68
Tabela 3.1 Características físico-químicas para a avaliação do óleo diesel e das misturas 75
Tabela 4.1 Caracterização físico – química do óleo diesel regular e das misturas com diferentes teores de AEAC..... 90
Tabela 4.2 Testes de Carga/Desgaste 98
Tabela 4.3 Caracterização físico – química do diesel e da mistura com 8% de etanol anidro..... 103
Tabela 4.4 Teor de água extra admissível em 100 ml das misturas estudadas a 25 ^{0}C..... 105
Tabela 4.5 Teor de água médio e mediano, e desvio padrão do teor de água das misturas 107
Tabela 4.6 Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de lubricidade 110
Tabela 4.7 Número de cetano nas amostras estudadas..... 117
Tabela 4.8 Desempenho do motor consumindo Óleo diesel –S-500 120

Tabela 4.9 Desempenho do motor consumindo a mistura (Óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80) 120
Tabela 4.10 Perda de Potência do Motor ao consumir a Mistura 121
Tabela 4.11 Consumo específico de combustível 122
Tabela 4.12 Desempenho do motor consumindo combustível Diesel S-500 com 2% de Biodiesel – Torque e Potência 124
Tabela 4.13 Desempenho do motor consumindo a Mistura – Torque e Potência 125
Tabela 4.14 Perdida de potência do motor 127
Tabela 4.15. Consumo específico de combustível 128
Tabela 4.16 Resultados dos testes de Emissão 131
Tabela 4.17 Composição dos gases de emissão do motor estudado consumindo Óleo diesel S-500 + 2% Biodiesel 132
Tabela 4.18 Composição dos gases de emissão do motor estudado consumindo a Mistura (Óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80) 133
Tabela 4.19 Composição dos gases de emissão do motor estudado consumindo Óleo diesel S-500 + 2% Biodiesel 135
Tabela 4.20 Composição dos gases de emissão do motor estudado consumindo a Mistura (Óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC + aditivo DIOLEFECT (0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D)) 136
Tabela 4.21 Protocolo de medição da bomba distribuidora para inicio do teste de durabilidade 139
Tabela 4.22 Protocolo de medição da bomba injetora ao finalizar o teste de durabilidade 140
Tabela 4.23 Potência do motor MWM consumindo a Mistura - Teste de durabilidade 142
Tabela 4.24 Valores de exame de conjunto porta injetor antes da regulagem 145
Tabela 4.25 Valores de exame de conjunto porta injetor depois da limpeza e regulagem 145
Tabela 4.26 Potência do motor MWM consumindo a Mistura – Com limpeza e regulagem de conjunto porta injetor 146
Tabela 4.27. Consumo específico de combustível a cargas variáveis 147
Tabela 4.28. Consumo específico de combustível a cargas variáveis após limpeza e regulagem de conjunto porta injetor 149

SUMÁRIO

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO ***1***

1.1 Justificativa 1

1.2 Objetivos geral e específico 3

1.3 Estrutura do trabalho 4

CAPITULO 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA ***6***

2.1 Matérias-primas 6

2.1.1 Combustível Diesel 6

2.1.1.1 Definição 6

2.1.1.2 Processo de Produção 7

2.1.1.3 Características do óleo Diesel 9

2.1.1.4 Classificações do óleo Diesel de produção nacional. Especificações 15

2.1.1.5 Especificações do combustível Diesel a nível internacional 19

2.1.1.6 As emissões diesel 25

2.1.1.7 Estimativa do consumo de Óleo Diesel no Brasil 28

2.1.2 Álcool: Combustível limpo e renovável 30

2.1.2.1 Definição e Obtenção 30

2.1.2.2 Classificações dos álcoois combustíveis no Brasil. Especificações 32

2.1.2.3 Histórico e iniciativas atuais 34

2.1.2.4 O álcool como combustível no mundo 37

2.1.2.5 Perspectivas 39

2.2 Mistura Álcool ao Diesel 41

2.2.1 Histórico no Brasil 41

2.2.2 Aplicações. Vantagens e Desvantagens 42

2.2.3 Aspectos ambientais, tecnológicos, sociais e econômicos 45

2.2.3.1 Aspecto ambiental 45

2.2.3.2 Aspecto tecnológico 46

2.2.3.3 Aspecto social 46

2.2.3.4 Aspecto econômico 47

2.2.4 Experiências do uso das misturas álcool ao diesel no mercado internacional 48

2.2.5 A Experiência brasileira no desenvolvimento das misturas álcool ao diesel 49
2.2.5.1 Mistura de AEHC ao óleo diesel com aditivo emulsificador..... 50
2.2.5.2 Mistura de 3% de AEAC ao óleo diesel..... 51
2.2.5.3 Misturas de AEAC ao óleo diesel aditivadas com AEP-102 52
2.2.5.4 Outras iniciativas no campo das novas tecnologias de formulação destas Misturas 53
2.2.6 Características fundamentais das misturas 56
2.2.6.1 Estabilidade 56
2.2.6.2 Qualidade de Ignição..... 60
2.2.6.3 Lubricidade..... 62
2.2.7 Exemplos de Aditivos..... 64
2.2.7.1 SPAN 80..... 65
2.2.7.2 AEP-102 66
2.2.7.3 OCTIMISE D 7001 67
2.2.7.4 BIOMIX-D 67
2.2.7.5 Biodiesel..... 68
2.2.8 Sistemas de alimentação de combustível em motores diesel..... 70
CAPITULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... 74
3.1 Materiais..... 74
3.1.1 Matérias primas 74
3.2 Métodos e procedimentos experimentais 74
3.2.1 Influência do incremento do teor de álcool nas propriedades físico – químicas do combustível diesel 74
3.2.1.1 Caracterização físico – química do óleo diesel e das misturas estudadas 74
3.2.2 Desenvolvimento de aditivo para a mistura álcool ao diesel..... 75
3.2.2.1. Formulação e caracterização da mistura de diesel brasileiro com 8% de etanol anidro 76
3.2.2.2 Estabilidade da mistura. Aditivos 76
3.2.2.3 Testes de Lubricidade. Aditivo 77
3.2.2.4 Testes de número de cetano. Aditivo 80

3.2.3 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora em linha 81
3.2.4 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora rotativa 82
3.2.5 Emissão de poluentes no motor diesel alimentado com as misturas álcool ao diesel 84
3.2.5.1 Determinação do efeito da adição do álcool ao diesel sobre as emissões do motor 84
3.2.5.2 Análise da composição dos gases de emissão do motor Diesel com bomba injetora em linha 85
3.2.5.3 Análise da composição dos gases de emissão do motor Diesel com bomba injetora rotativa 86
3.2.6 Teste acelerado de durabilidade em bancada dinamométrica 86
3.2.6.1 Revisão da bomba injetora 87
3.2.6.1 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora rotativa após 1000 h de trabalho 88
CAPITULO 4. RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO 88
4.1 Influência do álcool nas propriedades físico – químicas do combustível diesel 88
4.1.1 Formulação das misturas 89
4.1.2 Caracterização físico – química do óleo diesel regular e das misturas estudadas 89
4.2 Desenvolvimento de aditivos para a mistura com 8% de etanol anidro 101
4.2.1. Formulação e caracterização das misturas bases para o desenvolvimento do aditivo 102
4.2.2 Avaliação e seleção de aditivos solubilizantes 104
4.2.3 Proposta e avaliação de aditivos de lubricidade na mistura 108
4.2.4 Proposta e avaliação de aditivos elevadores de cetano na mistura 115
4.2.5 Resumo da composição do aditivo 117
4.3 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora em linha 118

4.4 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora rotativa 123
4.5 Emissão de poluentes em motores diesel alimentados com misturas álcool ao diesel 129
4.5.1 Determinação do efeito da adição do álcool ao diesel sobre as emissões do motor 129
4.5.2 Análise da composição dos gases de emissão do motor Diesel com bomba injetora em linha 132
4.5.3 Análise da composição dos gases de emissão do motor Diesel com bomba injetora rotativa 135
4.6 Teste acelerado de durabilidade em bancada dinamométrica 137
4.6.1 Revisão da bomba injetora 138
4.6.2 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora rotativa após 1000 h de trabalho 142
CAPITULO 5. CONCLUSSÕES E SUGESTÕES 151
5.1 Conclusões 151
5.2 Sugestões 155
CAPITULO 6. REFERÊNCIAS 155

Abreviaturas

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AEAC: Álcool Etílico Anidro Combustível.

AEHC: Álcool Etílico Hidratado Combustível.

ALCOPAR: Associação dos Produtores de álcool e açúcar de Paraná.

ANP: Agência Nacional de Petróleo do Brasil

ASTM: American Society Testing and Materials.

CIMA: Conselho Interministerial de Açúcar e Álcool.

COV: Compostos orgânicos não voláteis

CTC: Centro de Tecnologia Canavieira.

DA: Desaromatização.

ECOMAT: Ecológica de Mato Grosso.

GEM: Grupo Executivo de Monitoramento das misturas álcool ao diesel.

GT II: Grupo Técnico que avalia a viabilidade técnica da mistura álcool & diesel.

HAP: Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

HC: Hidrocarbonetos

HDF: Hidrogenação.

HLB: Balanço hidrófilo-lipófilo.

HC: Hidrocarbonetos

IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

LCO: Óleo leve de reciclo de craqueamento catalítico.

LADETEL – USP/RP: Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas, do Departamento de Química da Universidade de São Paulo/ Ribeirão Preto.

LDA: Dispositivo limitador de fumaça.

MAD: Mistura álcool ao diesel.

MCT: Ministério da Ciência e Tecnologia.

MP: Material Particulado.

NBR: Normas Brasileiras.

PFE: Ponto final de ebulição.

PROALCOOL: Programa Nacional do Álcool.

Proconve P6: Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores no Brasil.

QAV: Combustível de aviação

TECPAR: Instituto de Tecnologia do Paraná.

ÚNICA: União da Agroindústria Canavieira de São Paulo.

URBS: Companhia de Urbanização de Curitiba.

VGO: Gasóleo de vácuo.

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Nas décadas de 70 e 80, motivados pelas sucessivas crises de preços e de abastecimento de petróleo, foram realizados no Brasil e no exterior intensos estudos visando à redução do consumo de óleo diesel pela sua substituição parcial ou total por álcool.

Nos anos 90, em função das exigências ambientais, impôs-se a necessidade de produção de combustíveis "limpos", ressurgindo o interesse por tais estudos e incentivando o desenvolvimento de aditivos, eficazes e econômicos.

Como é do conhecimento da sociedade brasileira, a questão do óleo diesel ainda corresponde a um problema de difícil solução no Brasil.

Segundo o Anuário Estatístico da Agência Nacional do Petróleo –ANP [1], em 2007, o Brasil importou aproximadamente 5.099,40 mil m^3 de óleo diesel, quantidade 44% superior á importada em 2006.

Apesar da produção crescente de petróleo nacional [1], ainda permanece a dependência externa de combustíveis [1], em vista do consumo cada vez mais elevado. Tal dependência é particularmente significativa no que se refere ao óleo diesel [1].

Além destes aspectos devem ser considerados também os elevados custos de transporte para distribuição do óleo diesel em todo o país, ressaltando-se que os custos reais de óleo diesel nas diferentes regiões do país ainda são desconhecidos. [64]

Há que se considerar, também e especialmente, os aspectos ambientais. As emissões específicas do óleo diesel são significativas, não apenas no setor elétrico (geração em motores diesel em comunidades isoladas [22]), mas principalmente no setor de transporte, responsável por elevado consumo deste combustível [1].

Por todos estes motivos, a redução no consumo de óleo diesel vem sendo objeto de estudo por diversos especialistas no assunto, visando à redução no seu consumo, tanto no setor de transporte quanto no setor elétrico. Em particular, esta necessidade na redução do consumo de óleo diesel no país vai ao encontro da tendência mundial de redução nas emissões de carbono responsáveis pelo efeito estufa, dentro das negociações do Protocolo de Kyoto.

Visando atingir este objetivo, é importante a adoção de políticas sustentáveis que permitam a substituição do óleo diesel por outros energéticos de forma tecnicamente adequada, como por exemplo, a mistura álcool & diesel. Neste sentido, inclusive, já existe a autorização prévia da ANP, conforme Portaria 180, de 3 de dezembro de 1998 que autoriza a Prefeitura de Curitiba, Paraná, a utilizar em testes em ônibus a mistura óleo diesel (89,4%), álcool etílico anidro (8,0%) e o aditivo à base de soja AEP 102 (2,6%) [[1]]. Também em janeiro de 2005, a O2 Diesel Corporation recebeu aprovação da ANP para iniciar o uso da mistura combustível etanol-diesel, conhecida como O2 Diesel®, na frota de 300 caminhões da Usina Coruripe Açúcar e Álcool S/A (CORURIPE). [[1]]

Esta é uma perspectiva importante que pode colaborar na resolução de um sério problema na Matriz Energética do país, que é o elevado consumo de óleo diesel, com todas as conseqüências mencionadas anteriormente. Além disso, a possibilidade de utilização desta opção poderá permitir que, apesar das dificuldades ainda existentes relativas ao Programa do Álcool, possa caminhar na direção efetiva de um desenvolvimento sustentável.

Geralmente nas diretrizes de Programas de desenvolvimento de combustíveis alternativos uma premissa é a de que o combustível seja aplicado na frota de veículos existentes, não importando o seu tempo de vida, devendo ser compatível à tecnologia de motores e ao sistema de preparo e distribuição do combustível. Esta mistura tem que permitir a perfeita integração para poder ser implantado em qualquer grande centro urbano com problemas ambientais ou sócio-econômicos; no primeiro caso, nas cidades com grande concentração de frotas cativas de veículos movidos a óleo diesel e que geram contaminação perigosa pelos poluentes associados a sua combustão, e no segundo, por exemplo, para regiões de fronteira agrícola, onde geralmente há produção de álcool, mas enorme dificuldade de abastecimento com o óleo diesel, em função das distâncias das refinarias e pelo alto custo associado ao transporte.

Mas a solução não é tão simples como pode parecer à primeira vista. Ocorre que o álcool não se mistura bem com diesel, ao contrário da gasolina, que apresenta boa miscibilidade com o etanol. O diesel, com uma fração superior de moléculas apolares, permite concentrações muito baixas de etanol numa única fase. Desse modo, para a adição de quantidades razoáveis de etanol ao diesel, faz-se necessária a utilização de tensoativos que mantenham uma mistura homogênea em condições de armazenamento, especialmente em baixas temperaturas e exposição à umidade do ar [16-46-47-48-49]. Além disso, as características do motor de ciclo diesel são bem diferentes do ciclo Otto. Se adições de etanol à gasolina possibilitam o aumento da octanagem, isso não ocorre com o número de cetano no diesel, o que implica na necessidade de adição de promotores de cetano a essa mistura. Outros aspectos, como a lubricidade do combustível, devem ser levados em conta para a obtenção de um combustível de qualidade aceitável.

De acordo com o programa de pesquisas desenvolvido no país, referente ao consumo destas misturas, apresenta-se o seguinte trabalho que tem como foco a seleção da melhor formulação, que garanta a funcionalidade da mistura em motores ciclo diesel com sistemas de injeção com bomba rotativa. Adicionalmente, será proposto um pacote de aditivos que melhorará as propriedades de estabilidade, lubricidade e número de cetano da mistura. O combustível final será avaliado a nível físico-químico, dentro das especificações internacionais do diesel, e também em bancada dinamométrica, com ensaios de desempenho, emissões e durabilidade.

1.2 Objetivos geral e específicos

O objetivo geral desta tese de doutorado é definir uma boa formulação da mistura aditivada, que garanta sua funcionalidade em motores ciclo diesel com sistemas de injeção com bomba rotativa, a partir da incorporação de aditivos que melhorem as propriedades de estabilidade, lubricidade e número de cetano da mistura.

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Avaliar a qualidade das matérias primas (diesel e álcool) e das misturas aditivadas através da caracterização físico – química.
- Determinar a influência do álcool nas propriedades físico – químicas do combustível diesel.

- Realizar estudos de estabilidade das mistura a diferentes temperaturas. Determinar a concentração de água limite.
- Estudar a lubricidade do óleo diesel e suas misturas com diferentes teores de álcool. Determinar o efeito da viscosidade nesta propriedade.
- Desenvolver nova formulação de aditivos que permitam garantir a estabilidade da mistura e cumprir com as exigências de lubricidade do sistema de injeção com bomba rotativa, assim como, a minimização de sua dosagem na mistura. Além de avaliar o efeito do aditivo cubano (BIOMIX-D) no incremento do número de cetano.
- Testar a mistura selecionada em bancada dinamométrica, com o correspondente levantamento das curvas de desempenho e consumo de combustível do motor Diesel com ambos sistemas de injeção (em linha e com bomba rotativa). Ensaio de durabilidade do motor e do sistema de injeção com bomba rotativa.
- Realizar medições das emissões de poluentes, que permitam quantificar o efeito da mistura diesel - etanol na poluição atmosférica.

1.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho é composto por seis capítulos, sumarizados a seguir:

O Capítulo 1 apresenta a motivação que levou ao desenvolvimento deste trabalho, dada à necessidade de estudar combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis, como as misturas álcool ao diesel, para motores veiculares equipados com bomba de injeção rotativa. Além do mais, apresenta a justificativa e os objetivos geral e específicos do trabalho.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos necessários para a realização deste trabalho, tais como, características físico–químicas, classificação, evolução do consumo e processos de obtenção das matérias primas, abordagem sobre as misturas álcool ao diesel, descrevendo seus aspectos históricos, ambientais, tecnológicos, econômicos e sociais, além de apresentar os principais estudos e experiências nacionais e internacionais sobre o desenvolvimento das misturas. Em seguida, se identificam os pontos fracos que limitam o consumo generalizado das misturas, relacionando alguns aditivos propostos para retribuir as propriedades do combustível diesel afetadas pela adição do etanol. As características básicas destes aditivos também estão descritas neste capítulo.

Os materiais e métodos se apresentam no capítulo 3, definindo as matérias primas utilizadas na formulação das misturas e a metodologia experimental a seguir para o desenvolvimento da tese.

No Capítulo 4, são apresentados, avaliados e discutidos os resultados do estudo experimental desenvolvido nestes quatro anos de pesquisa e comparados com os dados disponíveis na literatura.

Com base nos resultados relevantes do capítulo anterior, se detalham no Capítulo 5 as conclusões gerais obtidas de avaliar a viabilidade técnica da mistura estudada, além de sugestões para futuros trabalhos que possam levar a um conhecimento cada vez maior do assunto.

Finalmente, são apresentadas, no Capítulo 6 as referências bibliográficas (livros, páginas da internet, artigos publicados em periódicos internacionais) utilizadas ao longo deste texto.

CAPITULO 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Matérias-primas

As matérias-primas para a formulação das misturas álcool ao diesel são as seguintes:

- **Combustível Diesel**
- **Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)**

2.1.1 Combustível Diesel

2.1.1.1 Definição

Quando, em 1885, o engenheiro alemão Daimler construiu o primeiro motor de combustão interna capaz de mover um veículo com razoáveis condições de segurança e economia, começou uma corrida em busca de aperfeiçoamentos, que dura até hoje.

Em 1895, outro engenheiro franco-alemão, Rudolf Christian Carl Diesel, houve por bem simplificar o princípio de funcionamento do motor a explosão. Nasceu assim o motor diesel, que eliminou a necessidade de um circuito elétrico relativamente complicado para iniciar a combustão da gasolina.

Este motor foi desenvolvido com a intenção de que rodasse com diversas qualidades de óleos vegetais. No entanto, posteriormente o motor por ele desenvolvido foi capitalizado pela industria de petróleo que criou um óleo sujo e grosso, mais barato que os demais combustíveis, e o denominou "óleo diesel".

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contém átomos de carbono e hidrogênio) e em baixas concentrações de enxofre, nitrogênio e oxigênio. [35]

Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como querosene, gasóleos, nafta pesada, diesel leve e pesado, etc., provenientes das diversas etapas de processamento do óleo bruto. A incorporação destas frações e de outras obtidas

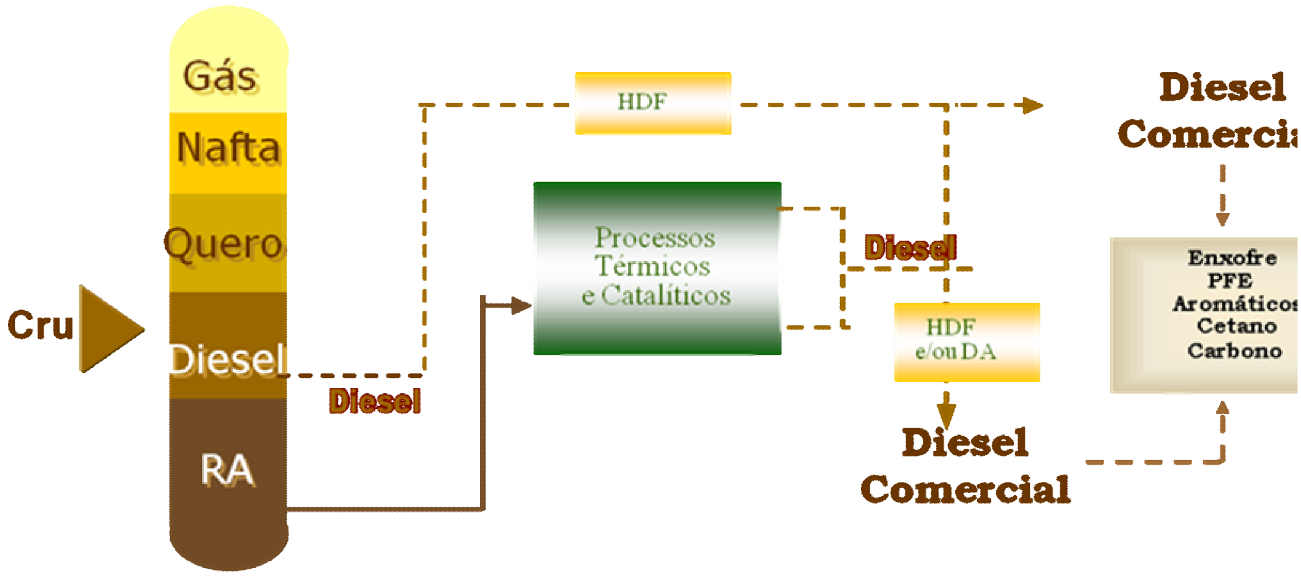
em outros processos secundários de refino, dependerá da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor. [94]

O diesel de mistura tem uma composição química muito variável, e as proporções relativas dos hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos dependem do petróleo, do processamento e do tratamento a que foi submetido. A distribuição desses diferentes tipos de hidrocarbonetos, cujas cadeias variam de nove a vinte átomos de carbono, determina as propriedades do combustível. [35-94]

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo). [35-94]

2.1.1.2 Processo de Produção

Os combustíveis para motores diesel são, em sua maioria, obtidos por destilação direta do petróleo. A fração de onde provém corresponde a um produto mais pesado do que o querosene e mais leve do que o gasóleo pesado. Na verdade, com o desenvolvimento de vários processos, a formulação do óleo diesel é muito complexa, intervindo frações de diferentes processos de conversão térmica e catalítica que devem cumprir com determinadas especificações. A produção de diesel estável e homogêneo requer de experiência, respaldada por um estrito controle de laboratório. O diagrama geral para a formulação da mistura de diesel comercial se apresenta na figura 2.1. [23-40]



RA: Resíduo atmosférico
HDT: Hidrogenação
DA: Desaromatização
PFE: Ponto final de ebulição

Figura 2.1 Diagrama geral para a formulação do combustível diesel comercial

A tabela 2.1 mostra as propriedades típicas dos componentes que podem estar presentes no combustível diesel comercial. [40]

Tabela 2.1 Propriedades típicas dos componentes do combustível diesel comercial

Componentes	Ponto de Ebulição ºC	Enxofre ppm	Poli – aromáticos % m/m	Aromáticos totais % m/m	Densidade g/ml	Índice de Cetano
Querosene de Hidrocraqueamento	180 - 280	1 - 3	0.3 - 3	1 - 20	0.78 - 0.82	45 - 50
LCO de Hidrocraqueamento	220 - 325	5 - 50	0.5 - 5	1 - 30	0.82 - 0.86	50 -65
LCO Hidrotratado	200 - 340	100 - 500	10 - 20	30 - 40	0.84 - 0.88	35 - 45
Querosene de Desaromatização	180 - 250	300 - 3 000	0.5 - 5	10 - 20	0.78 - 0.82	40 -48
VGO Leve	220 - 330	500 - 15000	15 - 25	20 - 30	0.84 - 0.88	45 - 55
Querosene de Coqueamento	180 - 250	2000 - 20000	10 - 25	20 - 35	0.79 - 0.83	32 -42
LCO de Coqueamento	240 - 340	5000 - 30000	20 - 45	30 - 50	0.83 - 0.87	36 - 46
Nafta Pesada de Craqueamento	180 -260	1000 – 20000	20 - 70	40 - 75	0.86 - 0.90	10 - 20
LCO de Craqueamento	250 - 350	5000 - 30000	40 - 85	60 - 90	0.90 - 0.94	15 - 30

2.1.1.3 Características do óleo Diesel

O óleo diesel é produzido de modo a atender os diversos requisitos em sua utilização em motores e tem algumas características controladas para que os veículos tenham desempenho adequado, com emissões de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais. Tais características se relacionam a continuação:

- ***Aspecto:*** É uma indicação visual da qualidade e de possível contaminação do produto. O diesel deve apresentar-se límpido e isento de materiais em suspensão que, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros do equipamento. [25]

  O teste é feito observando-se, contra a luz natural, uma amostra de 0,9 litros do produto contido em recipiente de vidro transparente e com capacidade total de 1 litro.

- ***Cor ASTM:*** É uma avaliação da cor característica do produto. Alterações na mesma pode ser indicativo de problemas no processo produtivo, contaminação ou degradação do diesel (o que ocorre quando o mesmo é estocado por períodos longos ou quando fica exposto a temperaturas acima da ambiente). O teste é feito comparando sua cor com discos coloridos que apresentam uma faixa de valores de 0 a 8,0. Nesse ensaio utiliza-se uma fonte de luz padrão que compõe uma aparelhagem específica para esta avaliação. Na expressão do resultado desse teste, a letra L

colocada antes de um valor numérico significa que a cor do produto foi definida como sendo menor que a cor do padrão indicado e maior do que o padrão imediatamente inferior. Por exemplo, uma cor expressa como L3 indica que a cor é menor que 3, porém, maior que o valor anterior da escala de padrões, isto é, maior do que 2,5. [25]

- ***Teor de enxofre:*** O enxofre é um elemento natural em todos os óleos crus. Os combustíveis pesados usualmente têm teor de enxofre alto. Os combustíveis destilados (ex: óleo diesel) têm o teor de enxofre mais baixo porque pode ser reduzido ou eliminado durante o processo de refino. A presença do enxofre no óleo diesel, durante sua queima, na câmara de combustão do motor, dá origem à formação de óxidos de enxofre, que reagem com o vapor de água, formando o indesejável ácido sulfúrico. Do mesmo modo que o ácido sulfúrico, se esses vapores ácidos condensarem-se, atacam as superfícies metálicas das guias de válvulas e camisas e podem afetar os mancais. Por exemplo, quando a temperatura das camisas está mais baixa que o ponto de orvalho do ácido sulfúrico e o óleo lubrificante não tem reserva alcalina (TBN) suficiente para neutralizar o ácido, as camisas podem desgastar-se dez vezes mais rapidamente. [58-100]

Quando ocorre avaria pelo enxofre do combustível, a alteração no rendimento dos motores ocorre de forma lenta, porém constante e irreversível, acarretando inicialmente, alteração nas folgas entre as partes móveis e terminando com a necessidade de reforma geral bastante dispendiosa. [58-100]

Durante muitos anos a presença do enxofre no óleo diesel, em função de seu alto teor, era considerado o motivo da maior preocupação entre fabricantes de motores e usuários dos veículos e equipamentos. Com a evolução da qualidade dos óleos lubrificantes (passaram a ser produzidos com reservas neutralizadoras de ácidos cada vez mais compatíveis com a necessidade – TBN), e com a gradativa redução da presença de enxofre no óleo diesel ofertado pelas refinarias, outros componentes do diesel passaram a ser objeto de permanente acompanhamento. O cuidado para com o meio ambiente tornou-se um grande aliado daqueles que sempre buscaram diesel de qualidade. Por isso, não poderíamos deixar de mencionar os danos ambientais causados pelas emissões, através dos canos de descargas dos motores, de gases oriundos da queima de combustíveis portadores de enxofre. [58-100]

- ***Destilação de 50% do produto, recuperado (ºC):*** Uma determinada quantidade de óleo diesel é gradativamente aquecida, onde a medida que vai sendo destilado as suas temperaturas vão sendo observadas. Para o caso da destilação de 50% do produto, recuperado, significa a temperatura em que 50% do volume do produto é destilado. [58]

  O controle desse ponto da destilação contribui para o bom desempenho do motor quando o mesmo já se encontra em regime uniforme de funcionamento e nas retomadas de velocidade. [58]

- ***Destilação de 85% do produto, recuperado (ºC):*** Segue o mesmo principio do teste anterior, porém, nesse caso, consiste na temperatura em que 85% do volume do produto é destilado. Essa análise visa controlar o teor de frações pesadas no óleo com o objetivo de minimizar a formação de depósitos no motor, emissões gasosas de hidrocarbonetos não-queimadas, emissão de fumaça preta e de óxidos de nitrogênio. [58]
- ***Massa específica a 20ºC:*** É a relação entre a massa específica do diesel a 20ºC (em g/cm³) e massa específica da água (em g/cm³) a 4ºC. Os motores são projetados para operar com combustíveis em determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando a densidade varia, o conteúdo energético da porção injetada e a relação ar-combustível, na câmara de combustão, ficam alterados. [58-100]

  Valores de densidades acima das faixas de regulagem podem levar a mistura rica de ar/combustível, o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos para a densidade podem favorecer a formação de mistura pobre, o que leva à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível. [58-100]

  O teste é feito imergindo-se um densímetro de vidro em proveta de 1.000 ml, contendo amostra do produto. Neste caso, o resultado é expresso como densidade a 20-4 ºC. [100]

- ***Ponto de Fulgor:*** É a menor temperatura na qual o produto gera quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. Essa característica do diesel está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados

durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. O ponto de fulgor não tem interferência direta no funcionamento dos motores. [100]

O teste consiste em aplicar uma chama padrão em uma amostra de diesel colocada em um vaso fechado e submetida ao aquecimento controlado, até que os vapores gerados se inflamem. [100]

- ***Viscosidade Cinemática:*** Trata-se de medida da resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Seu controle visa permitir boa nebulização do óleo e preservar suas características lubrificantes. Baixos valores de viscosidade acarretam desgastes precoces nos elementos do sistema de injeção que requerem lubrificação, queda na capacidade de pressurização do combustível pelo sistema de injeção, com comprometimento na combustão. [58-100]

  Viscosidade além dos valores especificados acarreta sobrecarga do sistema de injeção, danos nos bicos injetores, pulverização incorreta do combustível na câmara de combustão, entre outros. [58-100]

  A viscosidade varia com a temperatura, portanto, a alteração da temperatura pode permitir o seu ajuste. Em climas muito quentes ou muito frios, a mistura de outros tipos de diesel pode permitir o acerto da viscosidade ideal. [58-100]

  O teste de viscosidade é feito fazendo-se escoar, sob gravidade, uma quantidade controlada de amostra através de um viscosímetro. Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto. [100]

- ***Número de Cetano:*** O número de cetano é a medida-chave da qualidade de combustão do combustível diesel. Este índice está relacionado com o atraso da ignição - o período entre o início da injeção de combustível e o início da combustão. [58-100]

  Uma combustão de boa qualidade ocorre com uma ignição rápida seguida de uma combustão suave e completa do combustível. Quanto maior for o número de cetano, melhor é a qualidade da combustão. O número de cetano pode ser aumentado usando aditivos. [58-100]

Inversamente, os combustíveis com baixo número de cetano têm uma ignição lenta e depois uma combustão muito rápida, o que leva a altos níveis de aumento de pressão. Estas características de combustão deficiente provocam excessivo ruído no motor, mais emissões de gases de escape, reduzem o desempenho do veículo e aumentam o esforço do motor. [58-100]

Motores dotados de câmara de pré-combustão requerem número de cetano mínimo de 35, ao passo que os motores com injeção direta necessitam de um valor mínimo de 40. [58]

- ***Capacidade Calorífica:*** Significa a energia térmica que um combustível é capaz de desenvolver durante sua combustão e se expressa usualmente por uma unidade chamada caloria, que é a quantidade de calor necessária para elevar 1 ºC a quantidade de um grama de água. [58]

  Combustíveis com poder calorífico inferior ao especificado comprometem o rendimento dos motores, fazendo com que os mesmos operem com potências aquém das anunciadas pelos fabricantes. [58-100]

  Para determinação exata da capacidade calorífica de um combustível são utilizados calorímetros, onde a partir de sua queima e da transferência de calor para certa quantidade de água, determina-se a variação da temperatura e, conseqüentemente, a quantidade de calor fornecido. Considerando apenas o poder calorífico superior. [100]

- ***Porcentagem de Resíduo de Carbono:*** É o teor do resíduo obtido após a evaporação das frações voláteis do produto, submetido a aquecimento sob condições controladas. Considerando-se o produto sem aditivos, a percentagem de resíduo de carbono correlaciona-se com a quantidade de depósitos que podem ser deixados pelo diesel na câmara de combustão. Valores altos de resíduo de carbono podem levar à formação de uma quantidade excessiva de resíduo na câmara de maior contaminação de óleo lubrificante por fuligem. O teste consiste em aquecer uma amostra (tomada dos 10% finais da destilação), colocando-a em bulho de vidro, a 550° C, por um tempo pré-determinado. O resíduo remanescente é calculado como fração percentual da amostra original. [25]
- ***Teor de Cinzas:*** É o teor de resíduos inorgânicos, não combustíveis, apurados após a queima de uma amostra do produto. [58-100]

As cinzas ou sais, ou óxidos metálicos, são formados após a combustão do produto e se apresentam como abrasivos. Sua presença, através de depósitos, em quantidades superiores às especificadas, prejudica os pistões, anéis, assentos de válvulas, bombas injetoras, injetores (as cinzas podem obstruir os bicos injetores), turbocompressores, câmara de combustão, etc. As cinzas podem causar superaquecimento localizado nas superfícies metálicas, tal como assento das válvulas de exaustão, podendo causar falhas prematuras. [58-100]

Algumas medidas ajudam a prevenir a formação de depósitos de cinzas: evitar o uso de aditivos não-aprovados no combustível, usar filtros e tanques de decantação para remover sólidos, manter a temperatura dos assentos de válvulas o mais fria possível, usar acessório para resfriar a parte quente do turbocompressor e outras. [58-100]

A análise é feita queimando-se determinada quantidade de amostra, seguido da calcinação do resíduo com sua posterior quantificação como percentagem de cinzas no óleo. [100]

- ***Corrosividade ao Cobre:*** Trata-se da avaliação do caráter corrosivo do produto. Esse teste dá indicação do potencial de corrosividade do diesel, no que diz respeito às peças metálicas e confeccionadas em ligas de cobre, que se encontram presentes nos sistemas de combustível dos veículos e equipamentos, além das instalações de armazenamento. A corrosividade do diesel é, normalmente, associada à presença de mercaptanas e gás sulfídrico. [58]

  O vapor de água, que é um produto da combustão interna, pode associar-se com o gás sulfídrico para formar um líquido corrosivo mais forte – o ácido sulfúrico. Componentes internos, particularmente guias de válvulas, anéis de pistão e camisas, desgastam-se mais rapidamente se o diesel apresenta corrosividade alta. A vida do motor, como um todo, é encurtada. [58]

  O teste é feito imergindo uma lâmina de cobre devidamente preparada numa amostra de produto mantida a 50ºC, por três horas. Decorrido esse tempo, a lâmina é retirada, lavada e sua coloração é comparada com a lâmina padrão da ASTM, o que permite que se defina o grau de corrosividade do óleo. [100]

- ***Percentagem de Água e Sedimentos:*** Atualmente constituem um dos maiores problemas enfrentados pelas distribuidoras de combustível. Normalmente a água surge em função de

depósitos mal-vedados, condensações internas, presença de água oriunda de lavagens de tanques, etc. [100]

A eliminação da água nos depósitos pode ser feita com certa facilidade, desde que haja uma sistemática rigorosa de se cuidar para a instalação dos depósitos com inclinação correta, boa vedação e uma drenagem periódica. Os sedimentos, constituídos por ferrugem e borras, em sua grande maioria, surgem em função da presença da água no combustível (alimenta a corrosão), além de depósitos mal-conservados, sujos e com processos evoluídos de oxidação interna. [100]

A presença da água compromete seriamente os componentes da injeção, provocando seu desgaste prematuro, além de combustão imperfeita. Por outro lado, permitem o aparecimento de bactérias, que vivem no meio aquoso, e se alimentam do combustível. Já os sedimentos comprometem o sistema de filtragem e sua presença nos componentes de injeção danifica os bicos injetores, colaborando para alteração em todo o processo de injeção. [100]

O teste é feito centrifugando-se, em tubo de ensaio, 50 mililitros da amostra misturada com quantidade igual de um solvente (tolueno). No final, lê-se a camada de água e sedimentos presentes na parte inferior do tubo e a seguir calcula-se a percentagem de água e sedimentos em relação à amostra tomada. [100]

2.1.1.4 Classificações do óleo Diesel de produção nacional. Especificações

Conforme as Resoluções, Nº 15 de 17 de Julho de 2006 e Nº 32 de 16 de Outubro de 2007, da Agência Nacional do Petróleo – ANP [84] a PETROBRAS coloca à disposição do mercado três tipos de óleo diesel, a saber:

- **Óleo Diesel Automotivo S-50** - para utilização em veículos automotores homologados segundo os critérios fixados para a fase P6 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE L-5 e dotados de tecnologias restritas à utilização de óleo diesel com as características definidas pela presente Resolução ANP Nº 32.
- **Óleo Diesel Automotivo Metropolitano S-500** - de uso rodoviário, para comercialização nos municípios das regiões metropolitanas listados no Anexo I da Resolução Nº 15.

- **Óleo Diesel Automotivo Interior** - no caso de uso rodoviário, para comercialização nos demais municípios do país.

Parte do óleo diesel (normalmente diesel dos tipos S-50 e S-500), após sair da refinaria, recebe, nas distribuidoras, uma aditivação que visa conferir ao produto melhores características de desempenho. Normalmente esses aditivos apresentam propriedades desemulsificante, anti-espuma, detergente, dispersante e de inibidor de corrosão.

Com essas características pretende-se evitar que o diesel forme emulsão com a água, dificultando sua separação do produto e impedindo a sua drenagem. Pretende-se, também, permitir o rápido e completo enchimento dos tanques dos veículos (o que antes era prejudicado pela geração de espuma), manter limpos o sistema de combustível e a câmara de combustão, aumentando a vida útil do motor, minimizando a emissão de poluentes e otimizando o rendimento do combustível.

Especificações

As indústrias automobilísticas e do petróleo brasileiras vêm buscando alternativas para se adequar à nova etapa da legislação de emissão de gases de escape Proconve L-5, que entrou em vigor em janeiro de 2009 e vale para todos os veículos novos movidos a diesel comercializados no país. As discussões sobre o tema englobam o desenvolvimento de novas tecnologias para os motores e a necessidade de produção de um combustível adequado, o que inclui, por exemplo, menor teor de enxofre na composição.

Definir as características do diesel é fundamental para que este combustível se torne adequado para atender às fases do Proconve.

A tabela 2.2 traz as especificações dos três tipos de óleo diesel, vigentes na atualidade, conforme Resoluções Nº 15 de 17 de Julho de 2006 e Nº 32 de 16 de Outubro de 2007 da Agência Nacional do Petróleo - ANP. Na tabela 2.3 são apresentados os limites do Ponto de entupimento de filtro a frio, definidos apenas para alguns estados.

Tabela 2.2 Especificações de qualidade do combustível diesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITES			MÉTODOS	
		S-50	Metropolitano (S-500)	Interior	ABNT NBR	ASTM D
APARÊNCIA						
Aspecto		Límpido isento de impurezas			Visual (1)	
Cor		-	-	Vermelho	Visual (1)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0	3,0 (2) (3)	14483	1500
COMPOSIÇÃO						
Teor de biodiesel	% volume	(6)	(6)	(6)	Espectrometria de Infravermelho	
Enxofre total, máx.	ppm	50	500	1800	14815, 14533	1552, 2622, 4294, 5453
DESTILAÇÃO						
10% vol., recuperado, máx.	ºC	Anotar	Anotar	Anotar	9619	86
50% vol., recuperado, máx.	ºC	245,0 – 310,0				
85% vol., recuperado, máx.	ºC	-	360,0	370,0		
90% vol., recuperado	ºC	360,0	Anotar			
Massa específica a 20°C	kg/m³	820 a 850	820 a 865	820 a 880	7148, 14065	1298, 4052
Ponto de fulgor, mín.	ºC	38,0			7974, 14598	56, 93, 3828
FLUIDEZ						
Viscosidade a 40°C	(mm²/s) cSt	2,0 a 5,0			10441	445
Ponto de Entupimento de Filtro	ºC	(4)			14747	6371
COMBUSTÃO						
Número de Cetano, mín. (5)	-	46	42		-	613, 6890
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25			14318	524
Cinzas, máx.	% massa	0,010			9842	482
CORROSÃO						
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1			14359	130
CONTAMINANTES						
Água, máx.	mg/kg	Anotar	-	-	11348	6304
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05			14647	1796
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	% massa	Anotar	-	-		5186
LUBRICIDADE						
Lubricidade, máx.	mícron	460	460	-		6079
ESTABILIDADE						
Estabilidade à oxidação	mg/mL	Anotar	-	-		2274
Índice de neutralização (ácido forte)	MG KOH/g	Anotar	-	-	14248	974

(1) A visualização será realizada em proveta de vidro de 1L.
(2) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho deverá ser adicionado no teor de 20 mg/l pelas Refinarias, Centrais de Matérias Primas Petroquímica, Importadores e Formuladores.
(3) As Refinarias, Centrais de Matérias Primas, Petroquímica, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão atender ás exigências referentes à adição de corante a partir de 01/01/2003.
(4) Limites conforme tabela 2.3.

(5) Alternativa ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.
(6) Conforme estabelecido pela legislação vigente.

Tabela 2.3 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITES MÁXIMOS ºC											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF -MT - ES - RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR - SC -RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

A ANP, que tem posição estratégica por ser um órgão regulador vinculado ao Ministério de Minas e Energia do Governo Federal, publicou uma nova resolução (Nº 32 elaborada em 16 de Outubro de 2007), vigente a partir de janeiro de 2009, que define novas características para o combustível diesel, além de elaborar um plano viável técnica e economicamente para a implementação destas melhorias.

Uma alternativa para diminuir o nível de poluentes é reduzir o teor de enxofre encontrado na composição do diesel, já que o enxofre é uma das principais substâncias de contaminação encontrada no material particulado emitido pelos veículos comerciais brasileiros. Catalisadores para motores diesel e sistemas de recirculação de gases de escape são fabricados para uso com diesel com baixo teor de enxofre, ou seja, com menos de 50 mg de enxofre por kg de diesel (S-50). O combustível brasileiro de melhor qualidade comercializado no mercado até 2008, utilizado em regiões metropolitanas de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, tinha como limite 500 mg de enxofre por kg de diesel (S-500), ou seja, dez vezes mais do que o necessário para as novas tecnologias. A partir de janeiro de 2009 inicia-se a comercialização de uma nova qualidade de diesel brasileiro (S-50) para uso inicialmente em frotas cativas com tecnologia compatível com as características do óleo diesel definidas na resolução Nº 32 da ANP. No restante do País, o diesel pode ter até 1800 mg de enxofre, que deve em curto prazo reduzir-se para 500 mg de enxofre por kg de diesel. A tabela 2.4 apresenta a evolução das especificações do combustível diesel. [1]

Tabela 2.4 Evolução das especificações do combustível diesel no Brasil [1]

Diesel	2002		2007		2009		2010	
	Metropolitano	Interior	Metropolitano	Interior	Metropolitano	Interior	Metropolitano	Interior
VOLATILIDADE								
Massa específica a 20°C, kg/m³ mín. máx.	 820 865	 820 880	 820 860	 820 870	 820 850	 820 865	A ser definido por trabalho conjunto	
Ponto de fulgor, °C min.	38	38	38	38	38	38	?	?
COMPOSIÇÃO								
Enxofre total, ppm máx.	2000	3500	500	2000	50	1800	50	500
COMBUSTÃO								
Número de cetano, mín.	42	42	42	42	46	42	A ser definido por trabalho conjunto	

2.1.1.5 Especificações do combustível Diesel a nível internacional

Reconhecendo o problema representado pelos óxidos de enxofre em termos de poluição urbana, houve uma preocupação, pelas autoridades de órgãos governamentais internacionais, com a "Qualidade do combustível para motores diesel", implementando algumas diretivas que prevêem a melhoria progressiva da sua qualidade em termos de ambiente, mediante a introdução de novas especificações aplicáveis aos combustíveis para motores diesel a partir do ano 2000.

Na tabela 2.5 apresenta-se um resumo dos níveis de enxofre regulados no combustível diesel, de acordo com as exigências de aqueles países que tem demonstrado grande interesse em relação à utilização de combustíveis mais limpos, visando à melhoria das emissões dos motores de ciclo diesel. Este comportamento se representa no gráfico 2.1.

Tabela 2.5 Níveis de enxofre no combustível diesel [76]

Países	Níveis de enxofre (ppm)	Data de implementação
Suécia	< 10	2006
Alemanha	< 10	2006
Dinamarca	< 50	2005
Finlândia	< 50	2005
Tailândia	50	2005 - 2010
EUA	15	2007 - 2010
México	50	2007 - 2011
Chile	50	2007 - 2011
Canadá	50	2007
Reino Unido	< 50	2006
Japão	10	2005 – 2007

O México é um exemplo de que se pode melhorar rapidamente o meio ambiente nas grandes cidades com medidas de controle. Em poucos anos, o México deixou de ser um país dos mais atrasados para liderar a região em matéria de controle dessa fonte de contaminação, com leis reguladoras baseadas no modelo norte-americano. A indústria resistiu, mas o governo se impôs, por isso desde o ano 1993 o teor de enxofre no óleo diesel PEMEX de México é de 210 ppm e o número de cetano mínimo é 52. A partir do ano 2007, o teor máximo de enxofre permitido é de 50 ppm.

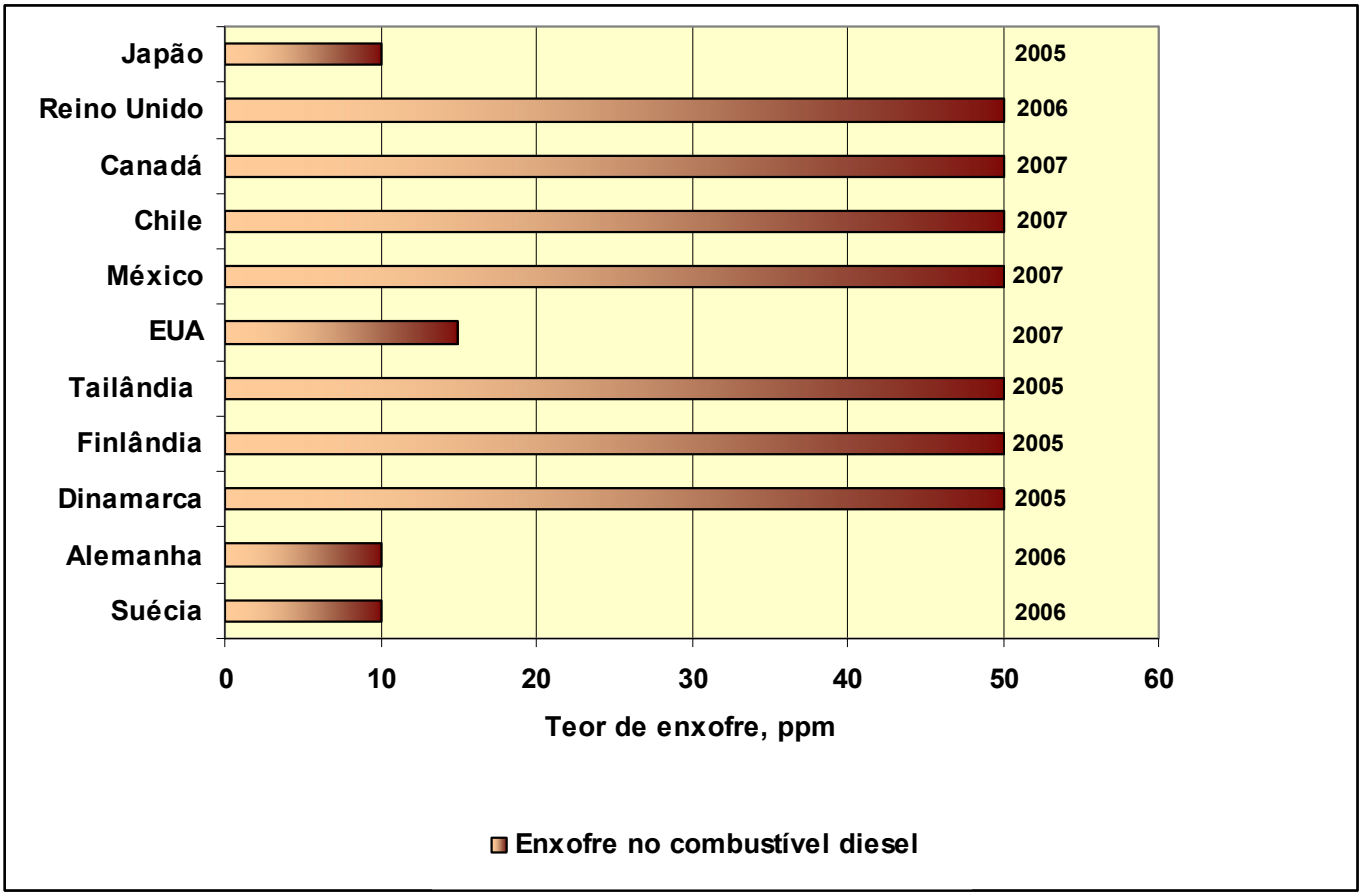


Gráfico 2.1 Níveis de enxofre no combustível diesel [76]

No entanto, as normas européias e americanas estabelecem valores para as propriedades e características do diesel muito mais rigorosas. Veja as novas especificações nas tabelas 2.6 e 2.7, respectivamente.

Europa [78]

Na comunidade européia, através do Parlamento Europeu e do Conselho, a diretiva estabelece as especificações aplicáveis (a partir de 1º de janeiro de 2000 e 1º de janeiro de 2005) aos combustíveis para os veículos equipados com ignição por compressão (diesel) e abrangem: índice de cetano, densidade, destilação, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e teor de enxofre.

Tabela 2.6 Especificação Européia do combustível para motores diesel

CARACTERÍSTICA[1]	UNIDADE	LIMITES [2]	
		Mínimo	Máximo
Número de cetano	-	51	-
Densidade a 15 ºC	kg/m^3	-	845
Destilação 95% vol., recuperado	ºC	-	360
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	% massa	-	11
Enxofre	ppm ppm	-	50 10[3]

(1) Os métodos de ensaio são os especificados na norma EN 590: 1999. Os Estados-Membros podem, em substituição das normas EN 228:2000 ou EN 590:1999, adoptar outros métodos analíticos que considerem adequados desde que estes possam comprovadamente conferir pelo menos a mesma exatidão e o mesmo nível de precisão que os métodos analíticos substituídos.
(2) Os valores apresentados na especificação são "valores verdadeiros". Para fixar os seus valores-limite, aplicaram-se os termos da norma ISO 4259 "*Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test*" e, para fixar um valor mínimo, tomou-se em consideração uma diferença mínima de 2R acima de zero (R = reprodutibilidade). Os resultados das medições individuais serão interpretados com base nos critérios constantes da norma ISO 4259 (publicada em 1995).
(3) A partir do 1 de Janeiro de 2007, todo o combustível para motores diesel comercializado no território dos Estados-Membros deve ter um teor máximo de enxofre inferior a 10 mg/kg.

Estados Unidos [45]

A partir da Lei do Ar Limpo, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) estabeleceu duas etapas para a formulação do combustível diesel. A primeira se completou em abril do 2000, estabelecendo como limite máximo de enxofre 1000 ppm, a segunda programou-se para o 2002, com um máximo de 500 ppm, para o 2005 foi só de 50 ppm, a meta é chegar aos 15 ppm para o 2010.

Tabela 2.7 Especificação do combustível para motores diesel nos Estados Unidos

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO 2005	ESPECIFICAÇÃO 2007 - 2010
Número de cetano, mín	-	45	45
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, máx.	% massa	30	30
Enxofre, max	ppm	50	15

Somente níveis de enxofre inferiores a 50 ppm, como os estabelecidos nestas duas normas, permitirão que os sofisticados componentes de controle reduzam a geração de partículas tóxicas e a formação do ozônio. O excesso de enxofre danificaria essas peças permanentemente, pondo a perder o investimento da indústria automobilística, repassado ao preço dos veículos. É preciso, portanto, garantir o combustível mais limpo a nível internacional.

A introdução de combustíveis com menor teor de enxofre melhorará o rendimento, em termos de combustível, das tecnologias novas e emergentes utilizadas nos veículos e conduzirá a uma redução significativa das emissões de poluentes atmosféricos convencionais nos veículos existentes.

Além do enxofre, a exposição humana aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) na atmosfera tem causado preocupação. Sabendo-se que os gases de escape dos motores diesel contêm HAP, a atenção tem-se concentrado nos níveis de HAP do combustível para os motores desse tipo. [14]

A fórmula estrutural dos 16 HAP prioritários que podem estar presentes nos gases de escapamento dos motores diesel se representa na figura 2.2.

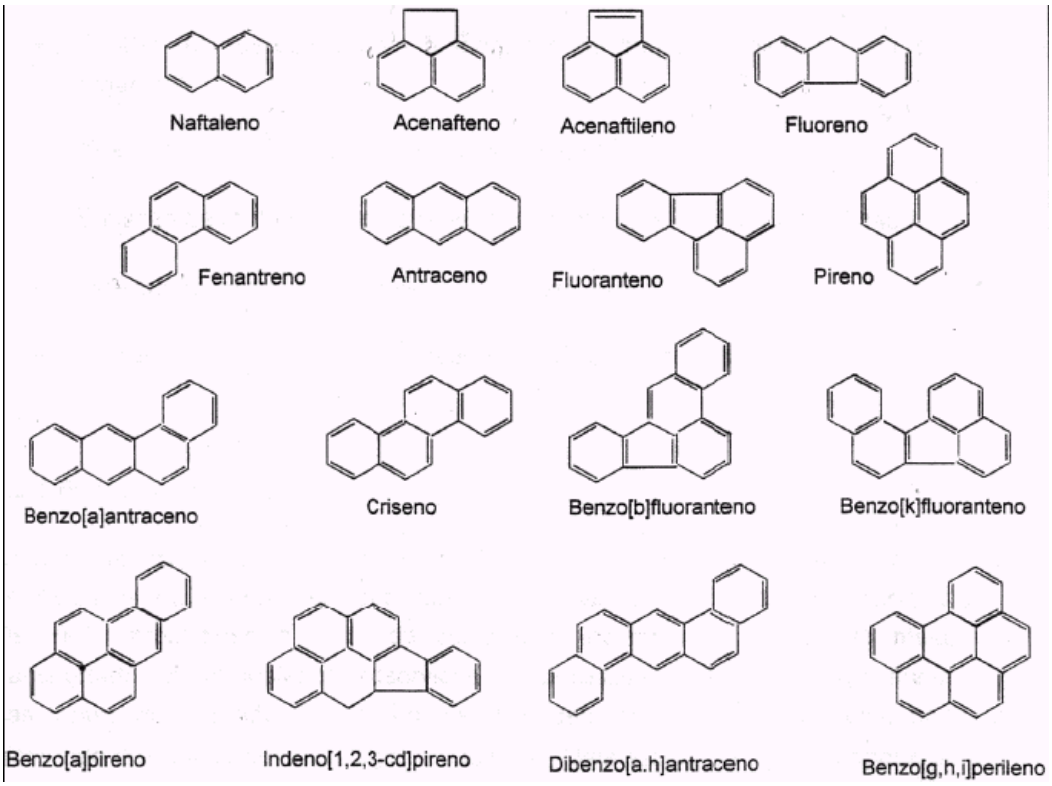


Figura 2.2 Fórmula estrutural dos 16 HAP prioritários

Uma forma de tornar tais emissões menos agressivas ao homem e ao meio ambiente é através da redução dos teores de compostos aromáticos no combustível. Esta redução pode ser realizada através dos processos de hidrodesaromatização profunda das frações de diesel. [14]

Os Estados Unidos, seguidos pela União Européia e por outros países adotaram sistemas de regulação para o teor de aromáticos no combustível diesel, que têm se tornado mais restritos ao longo dos anos levando ao desenvolvimento de tecnologias que visam alcançar os baixos limites exigidos, conforme tabelas 2.6 e 2.7. [45-78]

Outra característica importante, para se referir à qualidade do diesel como combustível, é o número de cetano.

O número de cetano de um óleo combustível corresponde ao percentual volumétrico de cetano e hepta-metil nonano contido neste óleo. Quando maior for o número de cetano, menor será o retardo de ignição e, por conseguinte melhor será sua capacidade de inflamar-se. O óleo diesel, comumente

empregado em motores com injeção direta, tem o número de cetano compreendido entre 40 e 60. Valores inferiores a 40 podem causar fumaça na descarga, com aumento de consumo, perda de potência, aumento de ruído (batida). Os melhores tipos de óleo diesel são encontrados nas frações perto do querosene.

Atualmente, os valores especificados internacionalmente para o número de cetano oscilam entre 42 e 50 (tabelas 2.2, 2.6 e 2.7), suficientemente altos para garantir um bom funcionamento do motor.

Dessa forma, pode-se concluir que existe uma tendência crescente de melhorar a qualidade do combustível diesel no mercado internacional, motivados por questões ambientais e pela procura de combustíveis compatíveis com as novas tecnologias desenvolvidas, nos últimos anos, pelos fabricantes mundiais de automóveis.

2.1.1.6 As emissões diesel

Os compostos de emissão, tanto dos motores à diesel quanto à gasolina ou de combustíveis mistos, podem ser classificados em dois tipos: os que não causam danos à saúde, ou seja, O_2, CO_2, H_2O e N_2; e os que apresentam perigos à saúde, sendo esses subdivididos em compostos cuja emissão está regulamentada, que são: CO, os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de nitrogênio (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado (MP); e aqueles que ainda não estão sob regulamentação: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) e particulados menores que 2 μm. [70-93]

Os três principais poluentes sob regulamentação, presentes na exaustão dos motores à gasolina, são o CO, os HC e os NO_x; existe também a emissão de material particulado (MP), mas em quantidades muito pequenas. A exaustão diesel, entretanto, é muito mais complexa, sendo composta por três fases: sólidos, líquidos e gases [13-70]. A operação em condições oxidantes das máquinas diesel, que contribui para uma boa economia de combustível, resulta, comparativamente com motores à gasolina, em menor produção de CO_2, num processo de combustão operando em temperaturas mais baixas, com formação e, conseqüentemente, emissão de menor quantidade de NO_x, CO e hidrocarbonetos (HC) [28-70]. Entretanto, esse processo também resulta em elevados níveis de emissão de material particulado (MP) e de compostos responsáveis pelo odor característico da

emissão diesel, sendo a emissão desses últimos altamente crítica durante condições de operação em baixo nível de temperatura. Os hidrocarbonetos das emissões diesel são, em média, muito mais pesados que os das emissões à gasolina; além disso, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados alquílicos, que porventura estejam presentes no diesel, podem resistir ao processo de combustão, volatilizando-se e escapando para a atmosfera pela exaustão. Além desses, outros HPA podem ser formados durante a combustão do diesel. Devido à grande quantidade de ar no processo de combustão e ainda à elevada temperatura, pode ocorrer a conversão dos HPA a compostos oxigenados e nitrados na câmara de combustão ou no sistema de exaustão [88].

Entre os hidrocarbonetos totais são conhecidos 21 compostos cuja toxicidade está associada a efeitos carcinogênicos e outros sérios danos à saúde humana. Apesar de haver uma variação grande nos efeitos à saúde que cada composto tóxico provoca individualmente, é conhecido que seu efeito combinado é maior do que se considerado cada composto isoladamente. [37]

Poluentes como o NO_x e hidrocarbonetos não queimados (COV) são os principais precursores de reações de formação de ozônio (O_3), que é um oxidante forte, citotóxico (provoca lesão das células) e pode atingir as regiões mais distantes das vias aéreas. [37]

As principais reações envolvidas na formação do ozônio na atmosfera são:

O NO_2 é dissociado pela incidência da luz solar (hν) e forma NO e oxigênio atômico.

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$

O oxigênio atômico combina-se com oxigênio molecular formando ozônio.

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

O ozônio é decomposto pela reação com NO formando NO_2.

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

Na atmosfera estas reações estão em equilíbrio. Este ciclo, porém, se altera quando ocorre um aumento na concentração de COV, pois estes contribuem para alterar as concentrações de NO_x e, conseqüentemente, provocam um aumento do ozônio troposférico.

Já o SO_x é geralmente formado a partir da queima de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo, se dispersando na atmosfera na forma de aerossóis ácidos, associados ao fenômeno conhecido como "chuva ácida". Além disso, apresentam efeitos irritantes sobre o trato respiratório humano. Indivíduos portadores de doenças crônicas no coração e pulmão ou asmáticos são mais sensíveis a este poluente. O monóxido de carbono (CO) apresenta afinidade pela hemoglobina 240 vezes maior que o oxigênio, de forma que o CO mesmo em pequenas concentrações pode saturar um grande número de moléculas de hemoglobina, diminuindo a capacidade do sangue de transportar oxigênio, e dificultando a sua liberação nos tecidos. [[38]]

Devido a isto, têm sido aprovadas em todo o mundo legislações ambientais cada vez mais restritivas, mas os níveis requeridos seriam dificilmente obtidos simplesmente pela melhoria no *design* de motores.

Quanto aos gases do efeito estufa, a partir do protocolo de Kyoto, foram estabelecidos mecanismos de controle de emissões. Ao contrario do monóxido de carbono, ou os gases associados à chuva ácida, as emissões de CO_2 e de alguns outros gases (metano, por exemplo) não representam um sério problema de poluição local. Contudo o aumento na sua concentração pode criar uma série de problemas cuja dimensão e complexidade não estão ainda bem claras, mas requerem ações imediatas para evitar a possibilidade de catástrofes futuras, sendo associados por grande parte da comunidade científica ao chamado **efeito estufa**.

No **protocolo de Kyoto** foram formalizados mecanismos econômicos de controle de emissões baseados em: [[68]]

a) **Impostos sobre emissões de carbono** (mais precisamente sobre combustíveis, que representam a maior fonte de emissões nos países desenvolvidos).
b) A implementação de **programas de compensação** onde atividades visando a redução de emissões em um país seriam desenvolvidas para contrabalançar emissões em outras áreas.

c) **Direitos comercializáveis de emissões** entre os países comprometidos com metas quantitativas.
d) Criação de um **mecanismo de desenvolvimento limpo** estabelecendo incentivos financeiros para a redução de emissões em projetos certificados em países em desenvolvimento.

Assim, tecnologias limpas, que utilizem combustíveis pouco poluentes, que sejam viáveis do ponto de vista econômico, e permitam a redução do consumo de óleo diesel, são extremamente importantes para o país. São objetivos a serem perseguidos, conjuntamente a redução da dependência externa em relação a derivados de petróleo importados, pois a redução do consumo do óleo diesel levaria o país a um maior equilíbrio na matriz energética e nas contas externas, se obtido em conjunto com o uso de combustíveis menos poluentes.

2.1.1.7 Estimativa do consumo de Óleo Diesel no Brasil

O consumo aparente anual de óleo diesel atingiu no ano de 2002, o volume de 39.360,90 mil m^3, dos quais 6.369,90 mil m^3 foram importados [1]. Apesar do aumento da produção doméstica em cerca de 35% nos anos de 1991-2002, o volume de diesel importado aumentou em 20% até 2002. Em 2003, houve redução de 3,5% no consumo de óleo diesel, e aumento da produção, reduzindo a quantidade de diesel importada para 3.818,40 mil m^3. Já em 2004, segundo a ANP, houve um aumento da produção do derivado de 12% em relação a 2003 e 16% se comparada a 2002. Mesmo assim, foram importados 2.694,70 mil m^3 de óleo diesel, por conta de crescimento do consumo de óleo diesel em 2004 de cerca de 8%, se comparado a 2003. Em 2005, o Brasil importou 2.371,30 mil m^3, quantidade 12% inferior à importada em 2004. A produção de óleo diesel em 2006 aumentou 0,69% em relação a 2005, no entanto, como o consumo também aumentou até 42.205,10 mil m^3 as importações incrementaram-se em 49,50%. O consumo em 2007 continuou aumentando chegando a 44.188,40 mil m^3 de óleo diesel provocando um incremento de 43,84% nas importações em relação a 2006 [1].

Os resultados descritos anteriormente e publicados no anuário estatístico 2008 da ANP [1] são apresentados na tabela 2.8

Tabela 2.8 Dados estatísticos: Consumo, produção e importação de óleo diesel

Anos	Consumo de óleo diesel (mil m3)	Produção de óleo diesel (mil m3)	Importação de óleo diesel (mil m3)
1993	27.725,00	23.338,00	4.387,00
1994	29.104,30	25.847,00	3.257,30
1995	30.776,70	26.527,00	4.249,70
1996	30.135,00	25.229,00	4.906,00
1997	33.754,20	27.862,00	5.892,20
1998	35.558,10	29.351,00	6.207,10
1999	37.277,20	31.447,00	5.830,20
2000	36.580,90	30.780,00	5.800,90
2001	39.663,30	33.078,00	6.585,30
2002	39.360,90	32.991,00	6.369,90
2003	37.971,40	34.153,00	3.818,40
2004	40.946,70	38.252,00	2.694,70
2005	40.767,30	38.396,00	2.371,30
2006	42.205,10	38.660,00	3.545,10
2007	44.188,40	39.089,00	5.099,40

Analisando esses dados ao longo do período, o consumo aparente de óleo diesel aumentou aproximadamente em 59%, o que perfaz uma taxa média anual de 3,9%.

2.1.1.7.1 Prognóstico para o aumento do consumo

O cenário futuro implica para o setor de petróleo um aumento continuado na demanda de combustíveis. A Petrobrás, empresa dominante no mercado brasileiro e detentora da quase totalidade do parque de refino (98%) divulgou, em Maio de 2004 o documento "Plano Estratégico Petrobrás 2015", que apresenta o planejamento estratégico da empresa. Em Agosto de 2005, a empresa fez algumas revisões do seu planejamento em seu plano de negócios 2006 – 2010. Contudo, as premissas básicas foram mantidas. O cenário considerado estima, no período 2004 -2010:

- Incremento na demanda de derivados de petróleo no Brasil de 2,4 % a.a (revisado para 2,6% a.a em agosto 2005).

Neste cenário, a demanda por destilados médios (óleo diesel e querosene de aviação) cresceria de 732.000,00 bpd em 2004 para 874.000,00 bpd em 2010 (o plano de negócios da empresa reviu a estimativa para 894.000,00 bpd em 2010). Entretanto, em ambos os casos, representa um aumento médio da demanda desses derivados de, aproximadamente, 3% a.a. As projeções da companhia são apresentadas na tabela 2.9. [Fonte: "Plano Estratégico Petrobrás 2015"]

Tabela 2.9 Estimativas da Petrobrás para o crescimento da demanda dos destilados médios entre 2003 –2010

Derivado	Demanda 2003 (mil bpd)	Demanda 2003 (mil m^3/ano)	Demanda 2010 (mil bpd)	Demanda 2010 (mil m^3/ano)	Taxa média anual (%)
Diesel + QAV	732,00	42.478,00	874,00	50.719,00	3,0

2.1.2 Álcool: Combustível limpo e renovável

2.1.2.1 Definição e Obtenção

Álcool é uma classe de compostos orgânicos de fórmula R-OH na qual R é um radical alquila [35], exemplo:

CH_4 (alcano) - CH_3OH (álcool)

CH_3CH_3 (alcano) - CH_3CH_2OH (álcool)

Os álcoois mais conhecidos e utilizados são o metanol e o etanol. As principais aplicações são: combustível e reagente químico. O metanol não é tão utilizado como combustível quanto o etanol, uma vez que ele é mais tóxico que o etanol. [61]

Há um tempo atrás, o metanol era obtido a partir da destilação da madeira, ou melhor, do aquecimento da madeira a altas temperaturas e na ausência de ar. Daí surgiu a denominação: álcool da madeira. Atualmente, ele é produzido a partir da hidrogenação catalítica do monóxido de carbono à temperaturas e pressões elevadas, em torno de 300 - 400°C e 200 - 300 atm. [61]

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{200 – 300 atm, ZnO – CrO}_3]{\text{300 -400 ºC}} CH_3OH$$

O etanol combustível é obtido, principalmente, a partir da fermentação dos açúcares, tais como a cana-de-açúcar. Este é o método mais comum no Brasil, que utiliza a cana-de-açúcar para obter os açúcares que darão origem ao etanol. [77]

A levedura, microrganismo agente da fermentação, através da via metabólica, denominada glicólise, converte a glicose a piruvato, em uma seqüencia de nove reações enzimáticas. O piruvato é, então, descarboxilado, resultando em acetaldeído que é hidrogenado a etanol. Ressalta-se que esta é uma via degradativa que ocorre em anaerobiose [77]. Estas reações podem ser simplificadas como a seguir:

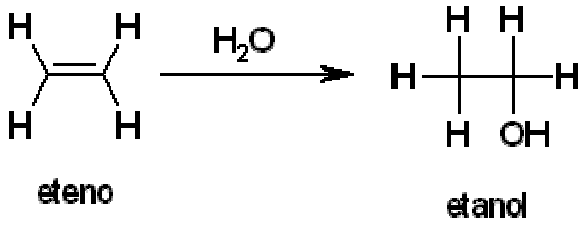
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

O etanol é o álcool encontrado em bebidas, sendo sua concentração, variável, ou seja, a porcentagem de álcool em uma bebida pode variar de 4% em uma cerveja até 50% em uma cachaça. Esta concentração irá variar de acordo com a bebida e se ela é ou não destilada. [61]

Bebidas apenas fermentadas não apresentam um teor alcoólico muito elevado. Já as destiladas como cachaça e uísque apresentam alto teor alcoólico. [61]

A destilação simples ou fracionada de uma solução de etanol e água não leva a etanol mais concentrado que 95%. Para a obtenção de um álcool com concentração superior a 95%, é necessário um tratamento com ciclo-hexano ou outros tratamentos mais modernos como destilação extrativa ou uso de peneiras moleculares. A destilação desta nova mistura pode produzir etanol 100% ou bem próximo disso. Este álcool é denominado, álcool absoluto ou anidro, e pode ser usado como combustível em misturas com gasolina ou diesel. [17]

Entretanto, o etanol pode ser obtido industrialmente por via sintética, como um subproduto da destilação do petróleo. O etileno é um subproduto do petróleo, que em condições de hidratação, pode dar origem ao etanol [77]. Veja:



Nos últimos anos, têm sido desenvolvidas novas tecnologias para a produção de Etanol a partir de Resíduos Agrícolas e Agro-industriais [77].

O etanol, CH_3CH_2OH, é um dos principais alcoóis que existem, é incolor, inflamável e de odor característico, miscível em água e em outros compostos orgânicos. O ponto de fusão deste álcool é em -114,1°C e o ponto de ebulição em 78,5°C. [98]

2.1.2.2 Classificações dos álcoois combustíveis no Brasil. Especificações

Conforme a Resolução Nº 36 de 6 de dezembro de 2005, da Agência Nacional do Petróleo - ANP, a PETROBRAS coloca à disposição do mercado duas qualidades de álcoois etílicos combustíveis, a saber:

- **Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)** – destinado aos distribuidores para misturas com a gasolina A para formulações de gasolina C.
- **Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) –** para utilização como combustível em motores de combustão interna de ignição por centelha.

Especificações

A tabela 2.10 traz as especificações das duas qualidades de álcoois etílicos combustíveis, vigentes na atualidade, conforme Resolução Nº 36 da Agência Nacional do Petróleo - ANP. [84]

Tabela 2.10 Especificações de qualidade do etanol

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO		ESPECIFICAÇÕES	
		ABNT/NBR	ASTM (1)	AEAC	AEHC
Aspecto	-	Visual		(2)	(2)
Cor	-	Visual		(3)	(4)
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/l	9866	D 1613	30	30
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	10547	D 1125	500	500
Massa específica a 20 ºC, máx.	kg/m^3	5992	D 4052	791,5	807,6 a 811,0 (5)
Teor alcoólico, mín.	ºINPM	5992	-	99,3	92,6 a 93,8 (5)
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	10891	-	-	6,0 a 8,0
Resíduo por evaporação, máx. (6)	mg/100 ml	8644	-	-	5,0
Teor de hidrocarbonetos, máx. (6)	% vol.	13993	-	3,0	3,0
Íon Cloreto, máx. (6)	mg/kg	10894/10895	D 512 (7)	-	1,0
Teor de etanol, mín. (8)	% vol.	-	D 5501	99,6	95,1
Íon Sulfato, máx. (9)	mg/kg	10894/12120	-	-	4,0
Ferro, máx. (9)	mg/kg	11331	-	-	5,0
Sódio, máx. (9)	mg/kg	10422	-	-	2,0
Cobre, máx. (9) (10)	mg/kg	10893	-	0,07	-

(1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para a avaliação das características nos casos de importação do álcool, com exceção do método ASTM D 4052, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica.
(2) Límpido e isento de impurezas.
(3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja.
(4) Incolor.
(5) Aplicam-se na importação e distribuição os seguintes limites para a massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente.
(6) Limite admitido na importação e distribuição, não sendo exigida a análises para a emissão do Certificado de Qualidade pelos produtores.
(7) Procedimento C e modificado constante nas ASTM D 4806.
(8) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar ou em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por outros tipos de álcool.
(9) O produtor deverá transcrever no Certificado da Qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do Art.5º da presente Resolução.
(10) Deverá ser determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham este metal.

Tabela 2.11 Especificação do corante a ser adicionado ao álcool etílico anidro combustível (AEAC)

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO
Aspecto líquido visual Família química ("Color index")	Solvent Red 19 ou Solvent Red 164	-
	Solvent Yellow 174	-
Cor	laranja	visual
Absorbância a 420 nm	0,150 a 0,190	(*)
Absorbância a 530 nm	0,100 a 0,135	
Solubilidade	solúvel em AEAC e insolúvel em água	visual (**)

(*) A absorbância deve ser determinada em amostra contendo 15 mg/L do corante em AEAC, medida em célula de caminho ótico de 1 cm, no valor especificado para o comprimento de onda.

(**) A solubilidade deve ser avaliada em amostra contendo 15 mg/L do corante em AEAC.

2.1.2.3 Histórico e iniciativas atuais [90]

A utilização de etanol como combustível em veículos leves decorreu da necessidade estratégica de reduzir a dependência do país da importação de petróleo. Após a primeira crise do petróleo, foi criado o PROALCOOL, muito atraente aos usineiros e produtores de cana-de-açúcar.

O Proálcool (Programa Nacional do Álcool) teve inicio em 14 de Novembro de 1975, e tinha como objetivo incentivar a produção de álcool de qualquer insumo, através do aumento da oferta de matérias-primas, visando o aumento da produção agrícola, bem como a ampliação, modernização e instalação de novas unidades produtoras e armazenadoras. A primeira fase do programa seria adicionar álcool anidro á gasolina com o objetivo de diminuir a importação de petróleo.

O Brasil foi o país que mais se destacou na busca do álcool como combustível renovável, seguido pelos Estados Unidos e Paraguai porém em pequena escala. É importante destacar o empenho do governo em incentivos a pesquisas tecnológicas para que o álcool substituísse os derivados de petróleo, como a nafta. [86]

O Brasil estava no caminho certo, pois já em 1978 dava inicio a exportação de álcool para o Japão e EUA e o Proálcool ganhava força, pois os conflitos no Oriente Médio em 1979 fizeram com que o petróleo alcançasse a casa dos US$ 60 o barril. Como o Brasil vinha galgando a sua auto-suficiência

em petróleo, pois alem da Petrobrás aumentar a sua produção de petróleo o Proálcool já era uma realidade e cada vez mais dependíamos menos da importação de petróleo.

Em 19 de setembro de 1979 o Governo assina um protocolo no qual os fabricantes de automóveis deveriam buscar novas tecnologias para produção em série de veículos a álcool hidratado. O preço do álcool hidratado foi fixado em 64.5% do preço da gasolina.

As indústrias automotivas receberam incentivos para a produção de carros movidos a álcool e acesso a toda tecnologia desenvolvida pelas estatais, envolvida com o programa Proálcool, os consumidores aderiram ao novo combustível, porém alguns problemas de corrosão e partida deixou os consumidores com receio do novo combustível, estes problemas foram resolvidos em 1981. A indústria automotiva continuou apostando no programa pensando no aquecimento do mercado e investiu no aperfeiçoamento dos motores movidos a álcool. No Brasil de todo o álcool produzido na década de 80 aproximadamente 85% eram destinados a fins combustíveis, distribuindo-se entre anidro para mistura com gasolina e hidratado para veículos com motor especialmente desenvolvido para esse combustível.

Em 1985 o governo brasileiro comemora o balanço do Proálcool: com mais de 1 milhão de empregos diretos e indiretos e com uma safra de onze bilhões de litros. Os benefícios não param por ai, tanto os carros movido a álcool hidratado como os com a mistura gasolina com álcool anidro, presenteiam o meio ambiente com menos poluição. Estava tudo caminhando bem até que o preço do petróleo se estabiliza e começa a declinar, então o governo se vê obrigado a bancar a diferença chegando a ponto de aumentar o preço da gasolina e diesel para repassar para o álcool.

Em 1986 a produção de carro álcool chega a 95% de sua produção total e a produção do álcool carburante estava no seu limite com 12 bilhões de litros de álcool e não tem condições de suprir toda a demanda, mas se arrasta até o inicio da década de 90, importando o álcool para abastecer a nossa frota que já estava estimada em quatro milhões de veículos.

Em 1988 a produção anual de carros a álcool era de 63% da produção total, caindo para 47% em 1989 e a partir daí a produção cai próximo de 0% até 2001. A queda do consumo de álcool hidratado foi compensada com o aumento do álcool anidro que era misturada à gasolina com o aumento da

frota. O Conselho Interministerial de Açúcar e Álcool - (CIMA) é o órgão responsável pelo controle da porcentagem de álcool adicionada à gasolina, a qual deveria conter de 20 a 24% de álcool anidro com tolerância de 1% para mais ou menos.

Com a lei de 1994 de proteção ao meio ambiente, determinou-se 22% de álcool na gasolina. Com essa medida o déficit atingiu um bilhão de litros de álcool. O programa Proálcool estava no ponto de entrar em colapso quando o governo federal resolveu incentivar. Porém, as montadoras já haviam reduzido a produção de carro a álcool por conta do desabastecimento e os usineiros endividados começaram a produzir açúcar que era mais rentável. Devido à dificuldade de abastecimento, o consumidor de carro a álcool voltou para os carros movidos a gasolina. Para resolver o problema dos usineiros, o setor estava cobrando do governo um combustível único com maior porcentagem de álcool a gasolina.

No final da década de 80, os EUA, Japão e Europa desenvolveram uma nova tecnologia, bicombustíveis, na qual o motor tem sensores que reconhecem os teores da mistura e ajustam automaticamente a operação do motor para as condições mais favoráveis ao seu uso. Em março de 2003, as montadoras brasileiras iniciaram a produção de motores flexíveis movidos com etanol hidratado, gasolina ou com qualquer mistura desses combustíveis.

Adicionalmente, a forte justificativa da redução nos níveis de poluição deu lugar à proposta de adição de álcool no diesel [5]. De estudos realizados em 1984, usando uma mistura 97% v/v de óleo diesel e 3% v/v de álcool anidro concluiu-se que, do ponto de vista técnico de funcionamento, esta mistura é viável, não causando perda de eficiência ou aumento de consumo de combustível e contribui para a redução de emissão de particulados.

A decisão governamental de acrescentar o etanol à matriz energética do diesel acelerou os trabalhos de pesquisa e testes de campo necessários. A CIMA (Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool) criou, então, um grupo de trabalho formado por várias instituições, englobando órgãos de pesquisa e representantes dos diferentes setores interessados: produtores de cana e de combustível, montadoras e fornecedores de autopeças, que ainda pesquisam sobre os principais pontos críticos da utilização destas misturas.

Como vimos até agora o Proálcool enfrentou grandes desafios, mas podemos afirmar que foram superados. Com certeza, outros desafios virão e deverão ser tratados com muita responsabilidade por todos os envolvidos no processo, pois o Brasil saiu na frente no desenvolvendo de novas tecnologias, para a utilização de uma energia limpa e renovável de fontes como a biomassa da cana-de-açúcar e outros vegetais, para que se transforme em uma das principais potências energéticas do século 21.

2.1.2.4 O álcool como combustível no mundo [85]

A produção atual de álcool no mundo é da ordem de 50 bilhões de litros por ano, dos quais 60% destinam-se ao uso combustível. Os Estados Unidos e o Brasil são os principais produtores e consumidores, seguidos de China, Índia e Canadá. Veja a seguinte tabela com as produções mundiais nos anos 2006 e 2007.

Tabela 2.12 Produção de álcool (2006 – 2007)

Países	Milhões de galões 2006	Milhões de galões 2007
Estados Unidos	4.855,00	6.498,60
Brasil	4.491,00	5.019,20
China	1.017,00	486,00
Índia	502,00	52,80
Canadá	153,00	211,30
Outros	2.471,00	833,80
Produção Mundial	**13.489,00**	**13.101,70**

Fonte: Berg " World Ethanol Production 2007"

Os Estados Unidos já possuem uma frota de mais de 1,5 milhões de veículos flexíveis, que rodam com diversas misturas de álcool e gasolina, e deverão aumentar muito a utilização do álcool misturado à gasolina em razão do banimento do MTBE – metil-terc-butil-éter – na Califórnia e em outros estados norte-americanos, em virtude da contaminação dos lençóis freáticos causada por esse derivado do petróleo.

China, Índia, Canadá, França, Austrália, Tailândia, México, Suécia, União Européia, Colômbia, e Japão já ensaiam programas de álcool, estimulados por preocupações ambientais e agrícolas.

No Brasil, praticamente toda a produção de álcool é feita a partir da fermentação do caldo de cana-de-açúcar. Já nos Estados Unidos, a principal matéria-prima usada é o milho, seguido de beterraba e cana. Na Europa, o álcool é obtido em sua maior parte do milho, da beterraba, da uva e do trigo.

A produtividade da indústria alcooleira no Brasil a partir de cana-de-açúcar é muito alta chegando a 6240 l/ha (litros por hectare de cana-de-açúcar plantada). Isso equivale a custos relativamente baixos em termos mundiais sendo aproximadamente US$ 0,28 o litro. Nos Estados Unidos e União Européia, a produção de álcool é subsidiada. Seus custos de produção são altos, principalmente devido às matérias-primas menos eficientes como milho e beterraba, chegando a US$ 0,33 e US$ 0,63 por litro, respectivamente.

A crescente demanda mundial por álcool, principalmente devido a questões ambientais, tem estimulado o crescimento desse mercado que se voltará para países com alta produtividade como o Brasil.

O comércio internacional de bio-etanol combustível tem se restringido a praticamente dois países, o Brasil e os Estados Unidos. Nos demais países onde há programas de etanol combustível, o consumo é limitado à produção nacional, protegida por subsídios e barreiras tarifárias e não-tarifárias, e não há comércio internacional.

A seguir veja o gráfico 2.2 que mostra a evolução do mercado internacional de álcool para combustível nos últimos anos**.**

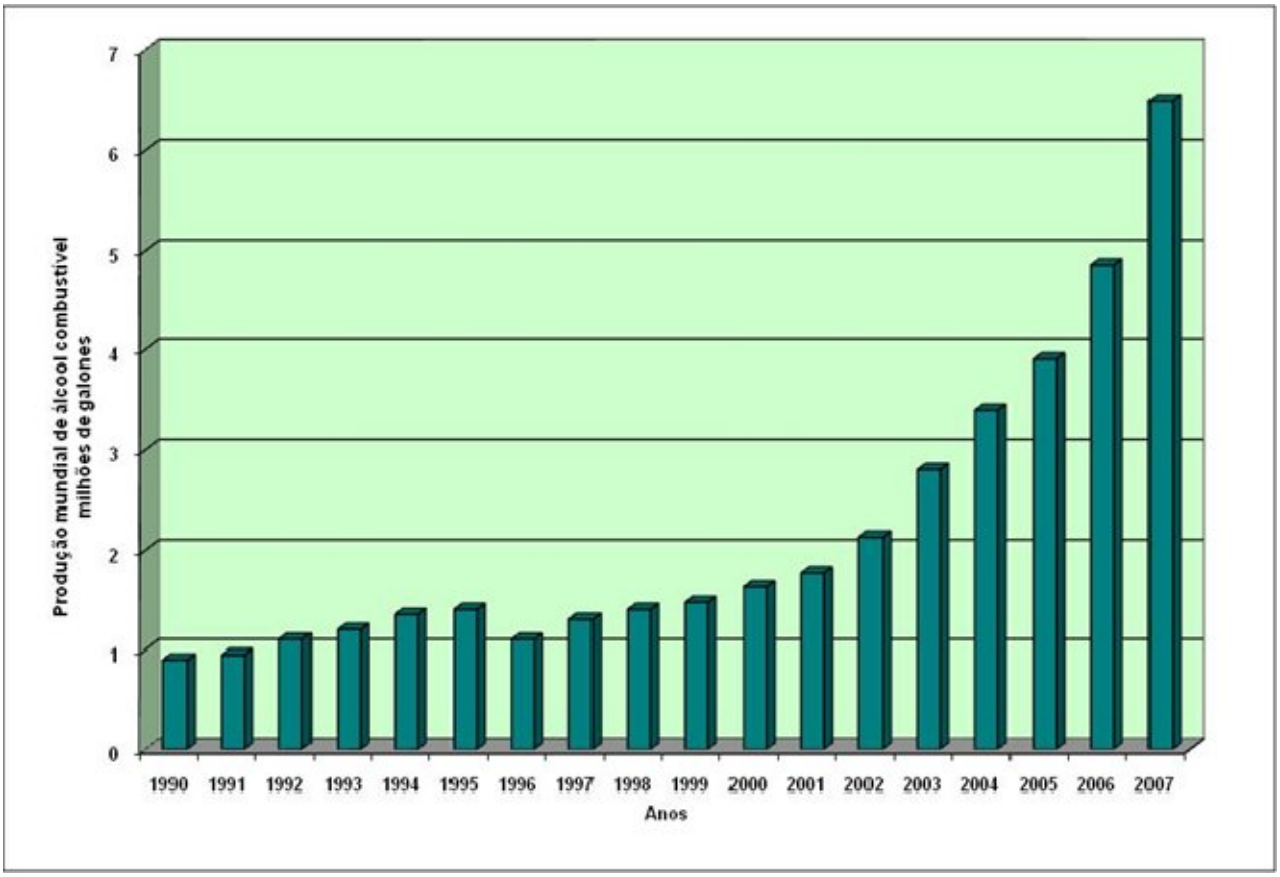


Gráfico 2.2 Evolução do mercado internacional de álcool para combustível (1990 – 2007) [85]

O mercado possui enorme potencial de expansão, graças a fatores como:

- o combate mundial às substâncias que provocam o efeito estufa e à poluição local, que levou à substituição de aditivos tóxicos na gasolina;
- à valorização da segurança energética, buscando-se autonomia pela diversificação das fontes de energia utilizadas;
- ao incremento da atividade agrícola, que permite a criação de empregos e a descentralização econômica.

2.1.2.5 Perspectivas [69]

Os principais programas relevantes para o crescimento da produção e uso do álcool etílico como combustível se encontram nos Estados Unidos e na Ásia. Todas as estimativas indicam que o

crescimento do consumo nos EUA estará baseado essencialmente no aumento da produção doméstica e não na sua importação.

A União Européia por sua parte desenvolveu um programa para a mistura de 2% de álcool à gasolina até o ano 2006 e 5,75% até o ano 2011. Este programa demanda uma necessidade de álcool etílico carburante de 4,87 bilhões de litros na sua primeira etapa (2%) e 14 bilhões na segunda etapa (5,75%). É de se esperar que uma boa parte seja adquirida mediante importações, devido à pequena capacidade atual de produção.

A China tem uma frota de 14 milhões de veículos que cresce a um ritmo de 10% ao ano. O país começou a tomar decisões a respeito da mistura do álcool à gasolina e está estudando as possibilidades de sua mistura com o óleo diesel.

O Japão é também um mercado com extraordinárias perspectivas, onde já se estão tomando decisões a respeito do uso do etanol, tais como a adição de 10% do álcool a gasolina e 15% no diesel, isto significa 11,5 bilhões de litros/ano.

Em geral, pode ser visto um grande interesse mundial em relação ao uso do álcool como combustível, o que é evidenciado nos esforços realizados por diversos países em aderir a este programa que sem dúvida, se mostra como a melhor alternativa, sendo nesse contexto que se insere o Brasil, já que além de ser o grande produtor de álcool no mundo, possui produtividade e potencial para exportar para outros países. Entretanto, para que se crie uma bolsa internacional de álcool, é necessário que outros países fabriquem essa *commodity* em quantidades suficientes para abastecer o mercado externo. Desta forma, destacamos a importância do Brasil em fazer parcerias com países como Austrália, Cuba, Tailândia, Colômbia e outros, no sentido de fazer investimentos em novas usinas, exportando tecnologia e equipamentos, para que estes países tenham condições para exportar álcool e se comece a negociar como uma *commodity internacional*.

2.2 Mistura Álcool ao Diesel

2.2.1 Histórico no Brasil

Ao final da década de 70, foi estudada a hipótese da substituição parcial do óleo diesel por suas misturas com álcool, em motores do ciclo diesel [29]. Esta substituição resultou em alguns problemas de adequação do sistema ao novo combustível [30], como o uso de aditivos eficientes e econômicos para aumentar o poder de auto-ignição do etanol decorrente do seu baixo índice de cetano e o emprego de materiais mais resistentes ao desgaste oriundo do contato com o álcool, que provocou o abandono destas iniciativas.

No entanto, a forte justificativa da manutenção de extensa mão-de-obra empregada no campo, aliada à redução nos níveis de poluição, deram lugar em 1984 à proposta de adição de 7% de álcool anidro no diesel, mas já em 1985 o preço do petróleo se estabiliza e começa a declinar, então novamente o uso de álcool deixa de ser um atrativo econômico. [5]

Naqueles anos se buscavam alternativas para a substituição parcial de combustíveis derivados do petróleo, na atualidade o objetivo é combater a contaminação e deter o efeito estufa.

As grandes cidades não podem mais prescindir da redução de poluentes lançados na atmosfera pela queima de combustíveis automotores, pois todos são responsáveis diretos pela melhoria da qualidade de vida da população urbana, com graves conseqüências para o meio ambiente do planeta.

No mundo moderno, o desenvolvimento de tecnologias veio contribuir para o bem estar da humanidade, carregando junto à certeza de manter o desenvolvimento, com um novo e indispensável ingrediente: responsabilidade.

Há que se continuar o desenvolvimento, sempre, de forma sustentável, promovendo a harmonia da produção com o ambiente.

Por todos estes motivos, o setor sucro-alcooleiro retomou, em meados de 1997, um estudo orientado a investigar a viabilidade de uso no Brasil de mistura de óleo diesel e álcool, considerando seu potencial de melhoria ambiental relativo às emissões de escapamento, ao inventário brasileiro de

emissões de CO_2 e de outros gases de efeito estufa, em nível local e global. Os resultados referenciaram-se nos testes realizados na Suécia, Austrália, Chile, Alemanha e Tailândia, com ônibus, caminhões, tratores e diversos equipamentos com motores do ciclo Diesel. [36]

Em maio de 1997, o Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT foi incumbido pelo Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool – CIMA para coordenar o Grupo Técnico – GT II – que avaliaria a viabilidade técnica da mistura álcool & diesel, congregando Governos Federal, Estadual e Municipal, entidades de pesquisa, iniciativa privada e organizações não governamentais, tendo em vista que a aprovação técnica da mistura poderia reduzir as importações de óleo diesel, servindo como mecanismo regulador para as oscilações da produção da agroindústria, favorecendo a ampliação do mercado interno e a manutenção e geração de empregos. [64]

2.2.2 Aplicações. Vantagens e Desvantagens

Em motores de combustão interna com ignição por compressão, o uso comercial das misturas com baixo teor de álcool (aprox. 3%) está limitado a frotas cativas de veículos equipados com bombas de injeção de combustível em linha e com abastecimento centralizado de combustível, garantindo a formulação da mistura com óleo diesel de caráter aromático, que favorece a estabilidade da mistura. [64]

Na atualidade estão sendo desenvolvidas misturas otimizadas, com aditivação, que admitem maiores teores de álcool anidro (até aprox. 10%), no entanto, a utilização destas misturas em veículos equipados com bombas rotativas de injeção de combustível ainda é um desafio, sendo este o foco deste trabalho. [15-16-59-80-99]

Não há um índice padrão para a adição do etanol ao diesel. Os especialistas projetam, porém, que é possível produzir, num primeiro momento, uma mistura com cerca de 10% de álcool. A experiência de utilização das misturas no mercado de combustíveis tem se dado em seis níveis de concentração de álcool anidro [15-16-59-80-99]:

- Mistura: óleo diesel + 3% álcool anidro (MAD3)
- Mistura: óleo diesel + 5% álcool anidro (MAD5)

- Mistura: óleo diesel + 5% álcool anidro + 5% ésteres etílicos de soja (MD-AA5-BE5)
- Mistura: óleo diesel + 7% álcool anidro (MAD7)
- Mistura: óleo diesel + 8% álcool anidro + 2,6% aditivo AEP-102 (MAD8)
- Mistura: óleo diesel + 10% álcool anidro + 0,5% aditivo OCTIMISE D 7001 (MAD10)
- Mistura: óleo diesel + 11,2% álcool anidro + 2,6% aditivo AEP-102 (MAD11)

Estas misturas apresentaram como características desvantajosas frente ao combustível diesel convencional:

- Uma menor estabilidade, decorrente do óleo diesel de caráter parafínico com elevada fração de moléculas apolares, disponível em algumas regiões do país, adicionalmente sua estabilidade poder ser afetada pela presença de concentrações indesejáveis de água nos tanques de armazenagem de óleo diesel e os cuidados para evitar esse tipo de contaminação não são uma prática de aplicação generalizada no país.
- Uma redução no número de cetano. No entanto, para teores reduzidos de álcool no óleo diesel, essas reduções poderão não ser observadas nos resultados. Isso, porque a possível variação do valor do número de cetano da mistura poderá se situar dentro da faixa de reprodutibilidade do método ASTM D-613.
- Uma deterioração da lubricidade da mistura (relativamente ao diesel puro), o que resulta no desgaste prematuro de peças e componentes.
- Um menor poder calorífico, ou seja, menor quantidade de energia desenvolvida por unidade de massa da mistura quando ela é queimada. [71]

Estes fatos que podem comprometer a armazenagem e utilização das misturas devem-se as propriedades do etanol como combustível, indicadas na tabela 2.13. No entanto, podem ser superados pela utilização de aditivos.

Tabela 2.13 Comparação das propriedades e características do etanol em relação ao combustível diesel convencional

Propriedades	Etanol	Diesel
Teor de oxigênio, %	35	0
Solubilidade em água	Infinita	0
Número de cetano	8	45 – 55
Densidade, kg/m^3	790	820 – 870
Ponto de ebulição, ºC	78,0	180 – 360
Ponto de fulgor, ºC	13	50 – 70
Ponto de névoa, ºC	-114,6	-10 a 60
Entalpia de evaporação, kJ/kg	920	210 - 250
Entalpia de combustão, kJ/kg	2674	2715 – 2790
Número de octano (MON)	92	-
Número de octano (RON)	108	-

Desse modo, para a adição de quantidades razoáveis de etanol ao diesel, faz-se necessária a utilização de tensoativos que mantenham uma mistura homogênea em condições de armazenamento [15-16-46-47-48-49]. Além disso, as características do motor de ciclo diesel são bem diferentes do ciclo Otto. Se adição de etanol à gasolina possibilita o aumento da octanagem, isso não ocorre com o índice de cetano no diesel, o que implica na necessidade de adição de promotores de cetana a essa mistura. Outros aspectos, como a lubricidade do combustível, devem ser levados em conta para a obtenção de um combustível de qualidade aceitável. [91-92]

Os benefícios da mistura álcool-diesel não se limitam a proporcionar um controle nas emissões atmosféricas. A formulação diminui a poluição do ar das cidades e dos pulmões de seus habitantes. Além de poupar milhares de dólares que viram fumaça, o uso da mistura proporcionará [64]:

- Redução dos níveis de poluição do ar.
- Melhoria da qualidade de vida e bem-estar da população.
- Redução das importações de petróleo e de óleo diesel.

- Desenvolvimento tecnológico.
- Ampliação do mercado interno para o álcool.
- Interesse do mercado externo.
- Perspectivas de exportação.
- Alternativas para as oscilações de mercado do álcool e do diesel.
- Geração de empregos.

2.2.3 Aspectos ambientais, tecnológicos, sociais e econômicos

Esses benefícios da mistura álcool ao diesel são importantes quando se analisam certos aspectos que reforçam a necessidade de se viabilizar a introdução deste combustível na matriz energética brasileira:

2.2.3.1 Aspecto ambiental

A questão ambiental é a verdadeira força motriz de produção de combustíveis limpos. O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo. [74]

O carbono emitido por motores de combustão interna, como o motor ciclo Diesel, apresenta-se tanto na forma livre, o denominado "carbono" (gerador da fumaça negra), como na forma combinada (CO, CO_2, MP e HC). [31]

A adição do álcool oxigena o diesel final fazendo com que ocorra uma melhor oxidação ("queima"), diminuindo assim a emissão de carbono na forma de "carbono" e conseqüentemente a quantidade de fumaça negra e material particulado emitidos pelos escapamentos. [31]

Mas o que promove a redução de carbono emitido é o fato de se provocar uma diminuição média no tamanho da cadeia carbônica do combustível, ou seja, a inclusão do etanol, que tem cadeia muito curta, faz com que a mistura álcool / diesel contenha menos carbono que o óleo diesel. [31]

Para misturas com aproximadamente 8% de álcool, tem-se: uma redução de cerca de 3,5% na emissão de carbono. [11-31-55]

Geraria ainda outros ganhos ambientais pela redução de poluentes atmosféricos como, por exemplo, no mínimo redução de 30% de fuligem, 6% de material particulado e 5% de óxidos de nitrogênio, além da redução de cerca de 8% nas emissões de óxidos de enxofre, gás com efeitos sobre a saúde animal e corrosivo de construções industriais e civis. [11-31-55]

A estes benefícios somam-se os benefícios advindos da utilização de combustíveis de fontes renováveis, pelo seu desempenho positivo no controle dos gases de efeito estufa, especialmente CO_2 (dióxido de carbono), pois a cultura da cana de açúcar (fonte do álcool) tem características específicas com relação à absorção de CO_2 da atmosfera, já que todo o carbono gerado no cultivo e transformação é reabsorvido por nova safra, representando uma redução efetiva em relação à utilização de combustíveis de fonte fóssil (óleo diesel). [11-55]

2.2.3.2 Aspecto tecnológico

Geralmente nas diretrizes de Programas de desenvolvimento de combustíveis alternativos uma premissa é a de que o combustível seja aplicado na frota de veículos existentes, não importando o seu tempo de vida, devendo ser compatível à tecnologia de motores e ao sistema de preparo e distribuição do combustível. Esta mistura tem que permitir a perfeita integração para poder ser implantado em qualquer grande centro urbano com problemas ambientais ou sócio-econômicos; no primeiro caso nas cidades com grande concentração de frotas cativas de veículos movidos a óleo diesel e que geram contaminação perigosa pelos poluentes associados a sua combustão, e no segundo, por exemplo, para regiões de fronteira agrícola, onde geralmente há produção de álcool, mas enorme dificuldade de abastecimento com o óleo diesel, em função das distâncias das refinarias e pelo alto custo associado a transporte. [64]

2.2.3.3 Aspecto social [31]

Essencialmente, o Brasil é um país agrícola, sendo de vital importância a fixação do trabalhador no campo, seja este sem qualificação ou qualificado, já que hoje a agroindústria está em franco desenvolvimento.

Assim a utilização comercial das misturas com álcool promoveria benefício social com a geração de empregos diretos e indiretos, onde somente a produção de álcool é responsável por mais de 770.000 empregos diretos, tanto nas áreas rurais como industriais, e mais de 2 milhões de empregos nas atividades industriais relacionadas. Estes empregos incluem mão de obra qualificada, altamente treinada nas áreas administrativas, química (químicos), agrícola (agrônomos), e de produção (engenheiros). De forma descentralizada, estes empregos estão sendo gerados dos centros urbanos, causando impacto econômico nos gastos públicos com a infra-estrutura das grandes cidades.

Em visão de perspectiva, cada bilhão de litros de álcool produzidos possibilita a geração / manutenção de cerca de 50.000 empregos na agroindústria da cana, considerando que uma área de 360.000 hectares de cana plantada gera cerca de 74.000 empregos diretos. Segundo este modelo, a utilização imediata de misturas com aproximadamente 8% de álcool apenas em frotas cativas de transporte urbano e da agroindústria, propiciaria a manutenção de até 20 mil empregos.

2.2.3.4 Aspecto econômico

Existe uma dependência energética do mercado externo, tanto em combustível diesel quanto em gás, que, aliado à finitude das reservas e à concentração da matriz energética em petróleo, carvão e gás, impõe a busca de alternativas rumo a uma transição segura para um ambiente de oferta energética sustentável. [74]

O uso comercial das misturas álcool/diesel reduziria de imediato as importações de óleo diesel, economizando divisas que poderiam ser aplicadas no desenvolvimento tecnológico em áreas associadas. [31]

Em 2007, o Brasil importou aproximadamente 5.099,40 mil m^3 de óleo diesel, com gastos de aproximadamente US $3,019 bilhões/ano (dados anuário estatístico ANP 2008). A possível adoção da mistura com 8% de álcool em substituição de aproximadamente 70% do óleo diesel importado, significa retenção de cerca de US $2,113 bilhões/ano em divisas.

Ainda seria ampliado o mercado interno e potencializada a abertura de mercado externo para o álcool, promovendo efetivamente o PROÁLCOOL.

2.2.4 Experiências do uso das misturas álcool ao diesel no mercado internacional

Atualmente, a tendência no mundo coorporativo é a de aproveitar de forma sustentável os recursos naturais da terra, devido às perspectivas de finito dos combustíveis fósseis e da crescente preocupação pelas questões ambientais. Dessa forma, os planejamentos foram retomados, para o desenvolvimento de fontes de energia renováveis. Os governos de diferentes países, em parceria com a iniciativa privada e centros de pesquisa, vêm desenvolvendo e testando combustíveis oriundos de biomassas. Países como Alemanha, Argentina, Estados Unidos, França, Itália e Malásia estão estimulando o desenvolvimento em escala industrial.

Diferentes países contemplam a mistura do álcool ao diesel criando perspectivas amplamente favoráveis à expansão do mercado internacional: [42]

a) Na Tailândia estudam a alternativa de misturar 10% de álcool no diesel.

b) A Índia começou a usar as misturas em frotas cativas de ônibus, locomotoras e motores estacionários, consumindo o álcool produzido a partir de cana de açúcar e celulose do bagaço.

c) Na Austrália, a partir do ano 2001, introduziu-se a mistura 15% de álcool, 84.5% de diesel e 0.5% de emulsificante em frota de ônibus Mercedes Benz. A mesma mistura também tem sido testada no Chile, Tailândia, Alemanha e Estados Unidos.

d) Na Suécia a companhia Sekab pesquisou o desenvolvimento de duas misturas, a primeira denominada Etamix-D, mistura de 15% de álcool com diesel e aditivo emulsificante Etamix-D para garantir a estabilidade. A segunda incluiu o aditivo Beraid, que além de melhorar a estabilidade, aumenta o número de cetano e a viscosidade, melhorando a lubricidade da mistura. Essas misturas já estão sendo usadas na frota de ônibus de Estocolmo.

e) O Japão aprovou lei, a ser regulamentada, que permite a mistura do álcool ao diesel.

f) Os EUA têm sua demanda de etanol em franco crescimento. Lá tem desenvolvido, para o consumo das misturas, a denominada Tecnologia AAE. De forma geral, formulam a mistura com 15% de álcool e um aditivo comercializado pela companhia AAE Technologies Inc. Esta companhia

foi fundada na Grã-Bretanha em 1977 e, atualmente, tem sua sede em EUA. A companhia passou a ser chamada O_2Diesel Inc. em julho de 2003, e comercializa a mistura sob a sigla "OTOD", com experiências em caminhões e ônibus no Colorado, Nevada, San Diego e New York. Sua introdução comercial comprova ser um produto com custo-benefício e um diesel mais limpo, hoje em fase adiantada de utilização na América do Norte, no Brasil e no mundo. [34-72]

2.2.5 A Experiência brasileira no desenvolvimento das misturas álcool ao diesel

No Brasil retomaram-se os estudos de pesquisa para o desenvolvimento das misturas álcool ao diesel, a partir do ano 1997, com a formação do grupo técnico (GT II) para estudar a viabilidade técnica da mistura álcool – diesel. O grupo, após análises de diversas alternativas, decidiu avaliar duas possibilidades principais para o uso de álcool misturado ao diesel: [92]

- misturas "otimizadas" para aplicação em frotas cativas, que utilizariam cerca de 10% de etanol na forma de emulsão ou solução, incluindo aditivos. Projeto coordenado pela União da agroindústria canavieira de São Paulo (UNICA);
- soluções não aditivadas de 3% de AEAC em diesel, para aplicação geral. Projeto coordenado pela Associação dos produtores de álcool e açúcar de Paraná (ALCOPAR).

Outra possibilidade que vem sendo testada pelo mesmo grupo (ALCOPAR) é a solução álcool anidro - diesel possível graças ao composto nacional AEP-102, derivado da soja e biodegradável. [54-80]

Empresas como o Grupo Dedini Agro, as usinas São Martinho e Catanduva, também vêm trabalhando no campo das novas tecnologias de formulação das misturas de AEAC ao óleo diesel.

De forma Geral, para o desenvolvimento de misturas álcool ao diesel foi estabelecido um Programa de testes com o intuito de avaliar as principais questões referentes à viabilidade técnica destas misturas, tendo sido concebido de modo a poder quantificar as suas características principais em laboratório e avaliar o seu uso em campo, com a premissa básica de não alteração da regulagem dos veículos em uso.

Em todos os ensaios e testes foram adotados como referência os dados relativos ao desempenho com o uso do óleo diesel.

As principais linhas de estudo relativas às misturas álcool ao diesel são apresentadas a seguir:

- caracterização físico – química do óleo diesel, do álcool etílico e da mistura;
- avaliação de desempenho, consumo de combustível e emissão de poluentes de motores diesel alimentados com as misturas, em bancada dinamométrica (durabilidade em ciclos, de 1000 horas e de 500 horas);
- avaliação dos efeitos da mistura, sobre os componentes e peças dos motores;
- testes de campo em frota piloto;
- avaliação dos procedimentos de preparação, distribuição e tancagem da mistura;
- avaliação de desempenho, dirigibilidade, consumo de combustível, emissão de fumaça, ocorrências operacionais e de manutenção dos veículos.

Seguindo as considerações deste Programa, nos itens a seguir, se apresenta um resumo dos resultados relevantes encontrados nas avaliações das diferentes misturas estudadas no Brasil.

2.2.5.1 Mistura de AEHC ao óleo diesel com aditivo emulsificador

Este projeto, coordenado pela (UNICA), desenvolveu a mistura de diesel com álcool hidratado, através de uma emulsão, usando como agente emulsificante um aditivo chamado DALCO, fabricado pela Australiana APACE - SOSALLA.

Os ensaios realizados usando a emulsão, produzida mecanicamente utilizando 10% AEHC e um aditivo emulsificador, foram interrompidos antes de concluir o ciclo de avaliação. A estabilidade destas emulsões foi um aspecto que suscitou muitas dúvidas e insegurança. As emulsões com 10% de AEHC apresentaram boa resistência à contaminação por água, mas exigem equipamentos específicos e bom controle na sua preparação para garantir sua estabilidade. Temperaturas baixas não causam problemas, mas houve dúvidas se no uso normal do veículo em clima quente, as temperaturas atingidas não provocariam a quebra da emulsão no sistema de alimentação dos

veículos. Nos ensaios de campo foram detectados problemas de depósitos em bicos injetores que podem estar relacionados à quebra da emulsão. [10]

2.2.5.2 Mistura de 3% de AEAC ao óleo diesel

A mistura de 3% de AEAC ao óleo Diesel, convencionada como sigla MAD3, começou a ser avaliada no ano 2000. Após de ser assinado convênio de cooperação mútua entre o MCT, a Petrobrás Distribuidora S.A. e o Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, que proporcionou suporte financeiro aos testes de campo previstos para a Cidade de Curitiba. [64]

Ao Programa MAD3 integraram-se os setores automotivos, de autopeças e de combustíveis, sucro-alcooleiro, universidades e institutos de pesquisa.

Depois de dois anos de testes, os resultados obtidos foram apresentados no sumário executivo [64]. A seguir, um resumo dos principais resultados:

1. **O uso comercial da MAD3 no mercado nacional de combustíveis automotivos não deve ser introduzido de forma ampla, tendo em vista que:**
   a) O óleo diesel de caráter parafínico, disponível em algumas regiões do país, não favorece a estabilidade da mistura álcool ao diesel sem aditivos, como é o caso da MAD3;
   b) As bombas rotativas testadas apresentaram desgaste prematuro de componentes internos, sem que se tenha identificado, até esse momento, solução técnica satisfatória para evitar este problema;
   c) As informações disponíveis sobre o uso experimental da MAD3 em sistemas de injeção com comando eletrônico, embora limitadas, indicam a ocorrência de falhas de funcionamento do motor, podendo as mesmas ser associadas à vaporização do etanol no sistema de injeção.
2. **A utilização da MAD3 em veículos equipados com bombas de injeção de combustível em linha deve considerar os seguintes aspectos:**
   a) Uso em frotas cativas com abastecimento centralizado;
   b) Atendimento às exigências legais;
   c) Formulação da MAD3 com óleo diesel de caráter aromático, que favorece a estabilidade da mistura;

d) Estabelecimento e adoção de procedimentos operacionais rotineiros de preparação, transporte e manuseio da mistura, e acompanhamento da sua qualidade;
e) Adoção, em caráter rotineiro, de medidas que evitem a presença de água no interior do tanque de armazenagem da mistura em valor superior a 0,05% em volume;
f) Acompanhamento dos registros de consumo de combustível, opacidade da fumaça, consumo e análise de óleo lubrificante, desempenho e dirigibilidade do veículo e, também, registros de manutenção dos sistemas de fornecimento e injeção de combustível;
g) Utilização de filtros de combustível, tanques de armazenagem e elastômeros resistentes à ação do álcool, quando necessário.

3. **A utilização da MAD3 em veículos equipados com sistema de injeção de combustível com comando eletrônico deve considerar os seguintes aspectos:**
   a) Ser precedida por testes que possibilitem quantificar a resposta desses sistemas à mistura;
   b) Observar as informações apresentadas no ponto 2 quanto aos cuidados e à qualidade da mistura.
4. **A utilização da MAD3 em veículos equipados com bombas rotativas de injeção de combustível deve vir acompanhada de solução técnica que evite a ocorrência de desgaste prematuro de componentes internos dessas bombas.**
   a) A avaliação dos efeitos ambientais resultantes do uso da MAD3 em motores deve ser feita com base em um maior número de ensaios a plena carga.

2.2.5.3 Misturas de AEAC ao óleo diesel aditivadas com AEP-102

Em 1998, o grupo (ALCOPAR), iniciou os estudos de miscibilidade e estabilidade da mistura MAD11 (86,2% diesel – 11,2% álcool anidro – 2,6% AEP-102), em parceria com a Companhia de Urbanização de Curitiba (URBS), monitorando o uso deste combustível em 2 ônibus da empresa de transporte coletivo Glória, que rodaram durante um ano e acumulando 200.000 km. [54]

Paralelamente, ensaios de emissões e desempenho, em motor, indicaram que a MAD11 proporcionava redução nas emissões, mas com queda acentuada na potência podendo comprometer a dirigibilidade do veículo em determinadas situações. [54]

Posteriormente o teor de álcool foi otimizado adicionando 8% de AEAC ao diesel aditivado com AEP-102 (MAD8). Atualmente permanecem em campo 20 ônibus da empresa Auto Viação Marechal utilizando esta mistura, que reduz emissões (28% da fumaça preta), reduzindo (5%) a potência, praticamente mantendo a mesma dirigibilidade do veículo a diesel. [80]

Testes de campo e dinamômetro mostraram que estas misturas aditivadas com AEP-102, não devem ser utilizadas em motores cujo sistema de injeção é com bombas rotativas, por isso estão em estudo aditivos corretores, principalmente, de lubricidade que devem ser inicialmente testados em ensaios de durabilidade de, no mínimo 1000 horas. [80]

2.2.5.4 Outras iniciativas no campo das novas tecnologias de formulação destas Misturas

Outras iniciativas, no campo das novas tecnologias de formulação das misturas de AEAC ao óleo diesel e os principais resultados dos testes realizados no Brasil relacionam-se a seguir:

- O Grupo Dedini Agro realizou testes em caminhões de serviço da Usina São Luis em Pirassununga, consumindo a mistura de diesel com 10% de etanol anidro e 0,5% do aditivo Octimise D 7001, este último fornecido pela companhia OCTEL. Os caminhões VOLVO NL 12, equipados com bomba de injeção em linha, consomem a mistura desde o ano 2004 com resultados positivos. [20]

  Nos últimos tempos, este aditivo teve algumas modificações em sua formulação com o fim de também repor a lubricidade perdida pelo álcool. Futuramente, estão previstos alguns testes de campo, em 10 equipamentos VOLVO e Mercedes Benz com bomba de injeção rotativa, para comprovar sua efetividade. [20]

- Na Usina São Martinho de São Paulo, uma frota de 11 caminhões consumiram o combustível diesel misturado com 10% de etanol anidro sem aditivos, durante a safra do ano 2002. Esta mistura era preparada e consumida diariamente, para garantir sua estabilidade. [20]

  Nas safras do 2003 ao 2005 ampliaram o consumo da mistura a 40 equipamentos, nesta ocasião a mistura foi formulada com 5% de etanol anidro sem aditivos. Nas novas condições, a mistura mantinha-se estável durante 5 dias, considerando as características ambientais dessa região. [20]

Neste ano, não está previsto consumir a mistura porque está planejada a manutenção dos tanques de estocagem. [20]

- O Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) e a Usina Catanduva (Virgolino de Oliveira S/A – Açúcar e Álcool), com a colaboração da ÚNICA, estão avaliando a utilização da mistura álcool anidro - diesel (MAD7) para o abastecimento de caminhões que utilizam motores equipados com os novos sistemas eletrônicos de injeção de combustível nas frotas de suas empresas. [60]

  A mistura do diesel com álcool anidro da ordem de 7% em volume tem apresentado bom desempenho em caminhões equipados com bombas de injeção de combustível em linha, não sendo necessária a utilização de aditivos ou emulsificantes. O uso desta mistura em dezenas de caminhões, por mais de seis safras na Usina Catanduva e outras usinas, indica que se trata de uma opção tecnicamente viável, com redução na emissão de fumaça superior a 40%, aumento no consumo de combustível inferior a 3% e pouca perda de desempenho.

  No entanto, a mesma mistura quando utilizada em caminhões com injeção eletrônica, sem ou com a aplicação de aditivos convencionais, ocasionou dificuldades na partida e problemas de funcionamento do motor a plena carga que inviabilizaram seu uso nesta condição. Estão no momento conduzindo testes para avaliar aditivos de fabricantes empenhados em desenvolver produtos específicos para esta aplicação.

- Em Abril de 1999 foram feitos testes em Piracicaba com 2 ônibus, consumindo a mistura de diesel com 7% de AEAC e 2% do aditivo inglês BIO7. Os ônibus operaram em condições severas de operação. [54]

  Dados dos testes indicam resultados satisfatórios após cerca de 30.000 km percorridos, com um aumento do consumo de combustível de 5% e diminuição da fumaça de aproximadamente 30%. A única incidência reportada foi: necessidade de troca do filtro de combustível por diluição da cola da tampa. [54]

- Satisfeitos com o andamento da implantação do Biodiesel no Brasil, os pesquisadores do Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas (LADETEL–USP/RP), projetam olhares num futuro promissor para o uso de outros combustíveis alternativos ao uso do

petrodiesel. Eles propõem a realização de estudos intensivos e testes de campo (frota) e bancada, para o uso de uma nova mistura ternária chamada de MD-AA5-BE5 também desenvolvida no LADETEL. A mistura ternária MD-AA5-BE5 é constituída de diesel (90%), álcool anidro (5%) e ésteres etílicos de soja (5%). Esse novo combustível tem-se mostrado promissor em testes isolados em veículos de porte médio. A mistura apresenta uma boa estabilidade, sendo uma solução e não uma emulsão. Outras experiências realizadas com sucesso no Brasil reforçam a proposta do uso do MD-AA5-BE5, particularmente o estudo realizado em 1984 pelo Governo Federal e pela indústria alcooleira, para o uso de uma mistura binária de diesel (93% v/v) e álcool anidro (7% v/v). Foi determinado e comprovado que o emprego dessa mistura é viável, desde o ponto de vista técnico de funcionamento, não causando perda de eficiência nem aumento do consumo de combustível, além de contribuir para a redução da emissão de materiais particulados. Se a mistura binária já era viável, então deve se considerar seriamente os benefícios da adição do biodiesel, que melhora as características da mistura álcool anidro - diesel, pois serve como lubrificante, aumenta a cetanagem e diminui a emissão de gases poluentes assim como do material particulado. Além disso, com o domínio do processo de obtenção dos ésteres etílicos, não haverá dependência de um único fabricante do "emulsificante ou aditivo" necessário. [27]

Concluindo, pode se dizer que, se a mistura MD-AA5-BE5 vier a ser aprovada em todos os testes necessários para a sua implantação no país, mesmo que, venha a provocar um replanejamento dos motores, como o fez a mistura álcool/gasolina (resultando agora num motor que poderá utilizar qualquer mistura desses dois combustíveis), o seu uso resultaria numa substituição de 10% do diesel empregado no Brasil. Alem disso, em função dos custos mais baixos do etanol anidro, o custo da MD-AA5-BE5 é atualmente inferior ao do próprio Biodiesel ou àquele para a implantação de uma mistura B10. Isto reduziria ainda mais a importação do derivado de petróleo (em até 66% do nível atual) e traria ainda maiores vantagens para outros setores da nossa economia, aproveitando o grande potencial agrícola e industrial que o país possui. [27]

2.2.6 Características fundamentais das misturas

2.2.6.1 Estabilidade

Certamente, existem maiores dificuldades na introdução de etanol ao diesel do que na gasolina. O diesel é composto de parafinas maiores que a gasolina, e, conseqüentemente mais apolares, dificultando assim a solubilidade de compostos polares, como o etanol. [9]

Para uma solubilização mais eficiente do etanol ao diesel é necessária a introdução de um agente tensoativo que promova a solubilidade de forma estável, especialmente em baixas temperaturas e exposição à umidade do ar. Esses aditivos devem ter como características básicas a existência de grupamentos polares e apolares para promover a interação simultânea com etanol e com diesel. [53-62]

Ésteres metílicos de ácidos graxos vêm sendo largamente empregados como combustíveis puros e, mesmo especificamente, como aditivos promotores da mistura diesel – etanol. Ahmed Irshad, descreve em diversas patentes [46-47-48-49] a utilização de aditivos para melhorar a estabilidade das misturas diesel –etanol, que consistem de diferentes proporções de álcoois etoxilados e amino-álcoois, promotores diversos de cetanagem e ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Já os depósitos de patentes brasileiras [9-15-16] descrevem a aplicação de ésteres de ácidos graxos de álcoois metílicos, etílicos, cíclicos ou aromáticos ou polióis etoxilados ou não, com efeito promotor na mistura etanol-diesel. Esses trabalhos mostram que a adição de 1 a 2% (em volume) de aditivo é capaz de promover uma mistura normalmente inferior a 15% de etanol anidro em diesel.

Estes aditivos, cuja função é impedir a separação de fases, atuam como co-solventes nas misturas álcool ao diesel. Os co-solventes são definidos como solventes orgânicos com boa miscibilidade em substâncias polares e são usados em formulações líquidas para incrementar a solubilidade de substâncias com baixa polaridade, aumentando a estabilidade química destas misturas.

Não existe uma característica estrutural única que caracterize um co-solvente, no entanto, Yalkowsky [102] fez as seguintes observações:

a) Os co-solventes possuem grupos doadores de hidrogênio (OH, SH, NH, o NH_2) e/ou grupos que aceitam hidrogênio (≡N, =N-, =O, =S, -NH-, -O-, -S- ou -N<).
b) Estes grupos interagem fortemente com as sustâncias polares.
c) A cadeia hidrocarbônica do co-solvente, que está unida a estes grupos, é apolar e possui afinidade pelos hidrocarbonetos presentes no combustível diesel.
d) Os co-solventes são anfifílicos, no que diz respeito a sua polaridade, conforme exemplo da figura 2.3. [39]

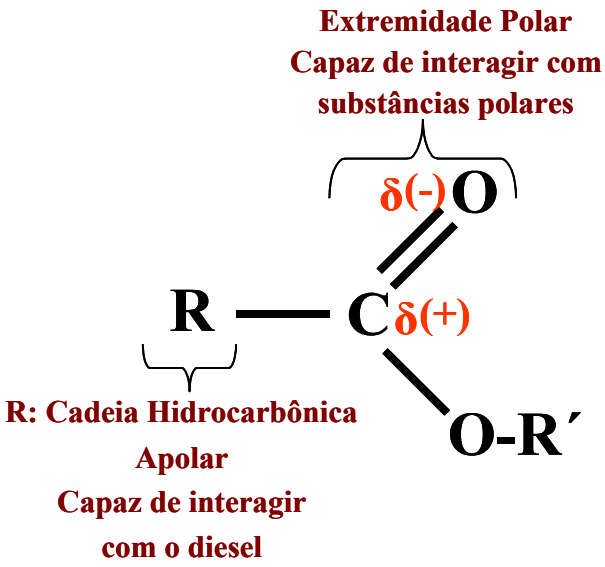
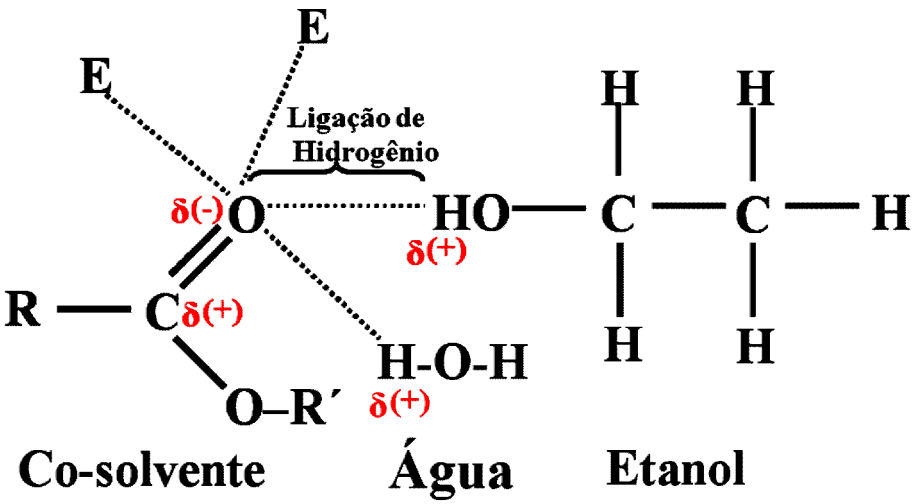


Figura 2.3 Polaridade do Co-solvente

Considerando as observações anteriores, pode-se dizer que o efeito co-solvente destes aditivos é decorrente das interações intermoleculares que estabelece simultaneamente o co-solvente com as moléculas de etanol e com os hidrocarbonetos do diesel, garantindo a estabilidade da mistura. [39]

A extremidade polar do co-solvente estabelece associações por ligação de hidrogênio com as moléculas de etanol e também com as moléculas de água, figura 2.4. [39]



E: Molécula de etanol

Figura 2.4 Associações por ligação de hidrogênio entre a extremidade polar do co-solvente e as moléculas de etanol e água

O oxigênio do co-solvente pode estabelecer estas associações por ligação de hidrogênio com n moléculas de etanol ou de água. [39]

Por outra parte, a cadeia hidrocarbônica apolar do co-solvente e os hidrocarbonetos do diesel atraiam-se pelas chamadas forças de Van der Waals, presentes nas moléculas de muito baixa polaridade. Estas forças devem-se a dipolos transitórios que se formam nas moléculas como resultado dos movimentos dos elétrons. Em certo instante uma parte da molécula torna-se ligeiramente negativa, entretanto na outra região aparece uma carga positiva equivalente. De acordo com a teoria destas forcas de atração intermoleculares mantém-se a solubilidade entre as moléculas do co-solvente e os hidrocarbonetos do diesel. [39-89]

2.2.6.1.1 Influência do Etanol no aumento da polaridade de compostos aromáticos presentes no diesel

A concentração de compostos aromáticos no diesel vai depender da natureza do petróleo do qual se obtiveram as frações usadas na formulação do combustível e dos processos de tratamento secundário usados para melhorar sua qualidade. [100]

Geralmente as frações usadas na formulação do combustível diesel se hidrorrefinam para diminuir o teor de enxofre, por conseguinte, varias cadeias hidrocarbônicas se saturam, diminuindo a concentração de compostos aromáticos. No entanto, se na formulação do combustível se adicionam frações procedentes do processo de craqueamento catalítico então a concentração destes compostos no combustível final pode aumentar. [100]

Dependendo do teor de hidrocarbonetos aromáticos presentes no combustível diesel, sua mistura com etanol pode ser mais ou menos estável. Este comportamento deve-se a que o etanol possui um dipolo bastante acentuado (figura 2.5), que atrai por eletrostática os elétrons da molécula aromática, induzindo nela uma dupla polaridade. [4]

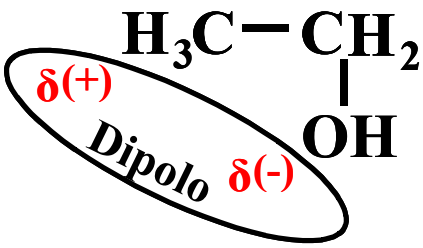


Figura 2.5 Distribuição de cargas da molécula comercial

É importante destacar que quando falamos de polaridade, não podemos pensar em pólos pontuais, mas sim devemos imaginar um gradiente de distribuição de cargas, pois estamos falando de interações eletrostáticas de nuvem eletrônica. [89]

No exemplo do etanol (Figura 2.5), a parte da molécula que tem diferencial de carga δ(+) está deficiente de elétrons e induz um deslocamento da nuvem eletrônica do anel aromático, atraindo os

elétrons desta molécula, fazendo com que se polarize e se comporte como um co-solvente nas misturas etanol ao diesel. A figura 2.6 apresenta a polarização da molécula de aromático. [4]

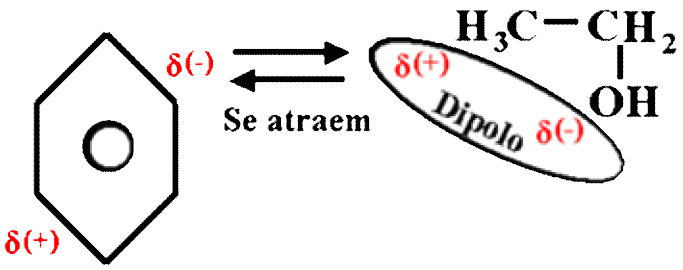


Figura 2.6 Polarização da molécula de aromático por indução do etanol

Este deslocamento da nuvem eletrônica é explicado pela propriedade denominada eletronegatividade, a qual é diferente para cada elemento químico. Cada elemento tem um determinado valor de eletronegatividade, que se pode relacionar com a "**tendência que um átomo possui de atrair elétrons para perto de si, quando se encontra <u>ligado</u> a outro átomo de elemento químico diferente, numa substância composta**". [89]

<u>2.2.6.2 Qualidade de Ignição</u>

O motor Diesel é dito de "ignição por compressão", o que quer dizer que a mistura combustível é inflamada quando uma nuvem de óleo é injetada pela bomba de alta pressão no ar quente contido no cilindro. Segundo o ciclo padrão de ar, o aquecimento do ar é devido à compressão praticamente adiabática (sem troca de calor com o exterior) efetuada pelo pistão do motor. [32]

A facilidade de um combustível entrar em ignição por compressão é expressa pelo Número de Cetano. [32]

O número de cetano mede a qualidade de ignição de um combustível para máquina diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga. Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição. Conseqüentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo. Isso leva a um

mau funcionamento do motor pois, quando a queima acontecer, gerará uma quantidade de energia superior àquela necessária. Esse excesso de energia força o pistão a descer com velocidade superior à estabelecida no sistema, o que provocará esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos e perda de potência, além do aumento da produção de NO_x. [40]

Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano. [32-40]

De particular interesse para o Brasil é a adição de álcool ao diesel que poderia atuar como "pulmão" para o sistema de suprimento de combustível automotivo. [32]

No entanto, o etanol tem um número de cetano de 8. Portanto, sua adição ao combustível diesel provoca uma diminuição do número de cetano da mistura, o que redunda em menor qualidade de ignição e maior consumo. [95]

Para responder a este efeito é necessário incluir, na formulação das misturas, aditivos que confiram ao produto melhores características de desempenho. [95]

Com essas características pretende-se aumentar a vida útil do motor, minimizar a emissão de poluentes e otimizar o rendimento do combustível. [95]

Os aditivos mais usados para melhorar o número de cetano de um combustível são: [95]

- tionitrito de amila
- tionitrito de butila
- tionitrito de etila
- nitrito de amila
- peróxido de acetila
- nitrato de amila
- nitrato de etila

Dependendo da constituição do óleo combustível, pode-se elevar até 13 pontos o número de cetano. [95]

Estes aditivos liberam uma grande quantidade de oxigênio atômico e radicais livres no momento da combustão, contribuindo para que seja mais eficiente. [95]

2.2.6.3 Lubricidade

O óleo diesel, além das características necessárias para apresentar um bom desempenho como combustível, deve atuar também como lubrificante em determinadas partes dos sistemas de injeção, como acontece nas bombas rotativas e injetores. Em alguns casos, apesar do combustível atender às especificações, pode ocorrer redução do tempo normal de vida de bombas e injetores em função do baixo poder de lubrificação do combustível. [73]

A lubricidade é um termo qualitativo que descreve a habilidade de um combustível em evitar a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas em movimento relativo sob carga. [51]

Quando um combustível não apresenta lubricidade adequada, sua capacidade de diminuir o atrito entre superfícies em contato é prejudicada. Isto é particularmente crítico no caso das bombas rotativas porque seus componentes internos são lubrificados pelo próprio combustível (figura 2.7) [68]. Neste caso, o combustível deve ter lubricidade adequada para conferir ao sistema de injeção a durabilidade requerida, ou seja, evitar desgaste prematuro dos componentes.

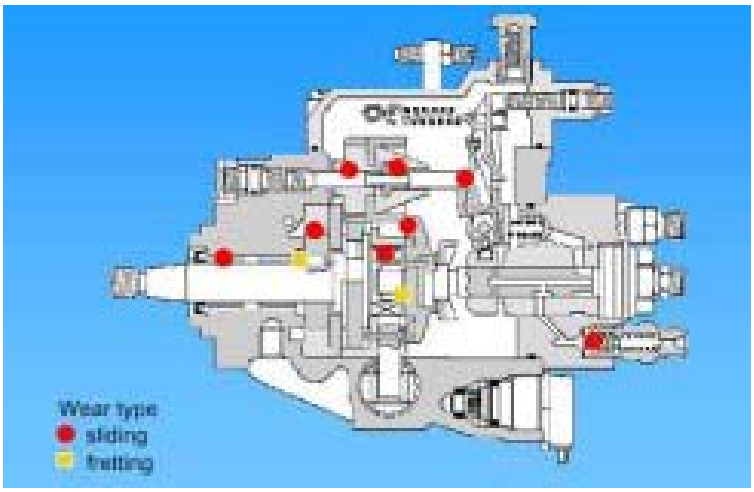


Figura 2.7 Pontos críticos de contato de uma bomba rotativa com relação ao desgastes (adesivo e engripamento)

Anteriormente, ressaltamos que o consumo das misturas álcool ao diesel não deve implicar em qualquer alteração tecnológica e nem sequer uma regulagem especial do motor. Para lograr esta premissa, as misturas devem cumprir com as mesmas exigências de qualidade do combustível diesel.

No entanto, é conhecido que a adição de etanol ao diesel diminui sua viscosidade e conseqüentemente sua capacidade lubrificante. Testes de campo e dinamômetro mostraram que as MADs não devem ser utilizadas em motores cujo sistema de injeção seja com bombas rotativas, por isso tem-se estudado aditivos corretores, principalmente, de lubricidade que devem ser finalmente testados em ensaios de durabilidade de, no mínimo, 1000 horas. [65-67-96]

Quanto à aditivação, os aditivos utilizados como melhoradores de lubricidade consistem em compostos superfícies-ativos (misturas de ácidos graxos, ésteres e amidas, em alguns casos solubilizados em solvente aromático) que possuem afinidade por superfícies metálicas [7-65]. Há formação de um filme que evita o contato metal-metal, que poderia ocasionar desgaste sob cargas leves e moderadas. A concentração de 0,1 % a 1 % geralmente é suficiente para corrigir a lubricidade para os níveis adequados [7-15-36-62-92].

O filme lubrificante é formado pela adsorção na superfície metálica de moléculas de substâncias polares, incorporadas ao combustível como aditivos, conforme figura 2.8. [87-96]

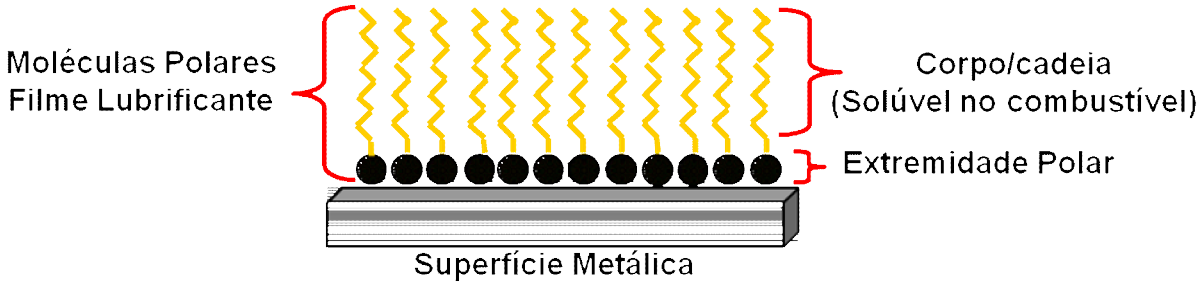


Figura 2.8 Formação do filme lubrificante pela adsorção de moléculas de substâncias polares

O metal é considerado como uma superfície eletrostática, onde existe uma nuvem eletrônica, portanto está carregado negativamente, atraindo a substâncias polares como é o caso dos ésteres.

Esta atração ocorre pelo átomo de carbono, da ligação carbonílica do éster (C=O), que tem densidade de carga δ(+), figura 2.3 [39-87-96]

A fixação na superfície metálica das moléculas polares ocorre através do mecanismo de adsorção física. [87-96]

A adsorção física consiste na ação de forças coercivas de natureza elétrica e eletromagnética, como as forças de Van der Waals, que estão presentes tanto no material adsorvente como na substância a ser adsorvida. [87-96]

Quando ocorre compatibilidade de forças, ocorre uma atração entre o adsorvente e a substância a ser adsorvida, resultando na fixação das moléculas da substância na superfície do sólido. Para este tipo de adsorção podemos ter várias camadas de moléculas adsorvidas. [87-96]

2.2.7 Exemplos de Aditivos

As principais experiências no desenvolvimento das misturas álcool ao diesel, demonstram que para se tornar homogênea e não prejudicar o desempenho do motor, essa mistura tem que partir de uma fórmula extremamente precisa.

Como já mencionamos, ocorre que o álcool não se mistura bem com diesel, ao contrário do que ocorre com a gasolina. Se a mistura fosse injetada no motor, aconteceria o que os especialistas denominam de "separação de fases", ou seja, os combustíveis se apartariam. Outras dificuldades são que, ao ser incorporado ao diesel, reduz seu número de cetano e sua lubricidade.

Para tentar superar essas adversidades, tem sido estudada a utilização de aditivos que permitam maiores percentuais de álcool ao diesel, de modo a maximizar os benefícios ambientais, ampliar o uso do álcool e reduzir a importação de óleo diesel.

Na formulação das misturas é importante considerar, como primeiro ponto, a minimização do volume necessário de aditivo a fim de baratear os custos com transporte e distribuição do produto.

Um segundo ponto seria a flexibilidade de introdução do aditivo primariamente no etanol ou, ainda melhor, primariamente no diesel. Esse aspecto é importante uma vez que as centrais de produção e distribuição de diesel são normalmente menos fragmentadas que as centrais alcooleiras, facilitando grandemente o controle logístico.

2.2.7.1 SPAN 80 [9]

O aditivo consiste no monooleato de sorbitan, conhecido como SPAN 80, produzido comercialmente pela reação direta de ácidos graxos com sorbitol na presença de um sistema catalítico, mistura de catalisadores ácidos e básicos. Este sistema promove a desidratação de sorbitol à sorbitan, bem como a reação de esterificação do sorbitan [33]. Na figura 2.9 apresenta-se a estrutura do SPAN 80.

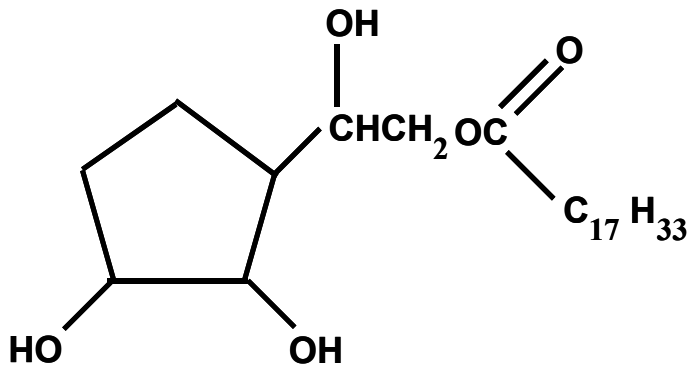


Figura 2.9 Estrutura do monooleato de sorbitan (SPAN 80) [79]

O éster descrito acima é um potencial promotor de estabilidade da mistura etanol-diesel, cuja principal propriedade é aumentar a solubilidade do etanol no diesel, independente da introdução preliminar do aditivo no álcool ou no diesel. O aditivo possui também a propriedade de aumentar o número de cetano e a lubricidade da mistura. [33].

Dependendo do ácido graxo utilizado para a produção do éster, produtos com diferentes valores de HLB (Balanço hidrófilo-lipófilo) podem ser obtidos [75].

O HLB é um indicativo da solubilidade dos ésteres em meios aquosos e oleosos. Ésteres com altos valores de HLB apresentam maior solubilidade em água ou meios aquosos. Os SPANs apresentam baixos valores de HLB, o que os torna solúveis ou dispersáveis em óleo. A tabela 2.14 apresenta o valor de HLB e outras propriedades físico - químicas do monooleato de sorbitan (SPAN 80).

Tabela 2.14 Propriedades físico - químicas do SPAN 80 [75]

Propriedades	SPAN 80
Balanço hidrófilo-lipófilo (HLB)	4.3
Peso Molecular (M_W), g/mol	429
Parâmetro de solubilidade (Δ_0), $(cal/cm^3)^{1/2}$	11.38
Coeficiente de partição água-óleo (C_W/C_0)	$5,5x10^{-4}$
Índice de saponificação, mg KOH/g	145 – 160
Índice de acidez, mg KOH/g	8,0 máx.
Índice de hidroxila, mg KOH/g	190 – 215
Água, %	0,5 máx.

2.2.7.2 AEP-102 [15-16]

O Aditivo AEP-102, desenvolvido pelo pesquisador Alfredo Rafael Campi e produzido pela empresa Ecológica de Mato Grosso (Ecomat), é um solubilizante da mistura álcool combustível ao óleo diesel que permite sua homogeneização perfeita sem necessidade de equipamentos de impactação, basta um sistema de agitação simples.

O aditivo é de origem orgânica, um éster da soja biodegradável. Para que seja eficaz, a mistura deve conter 89,4% de óleo diesel, 8% de etanol anidro e 2,6% de AEP-102. Nesta mistura o aditivo garante a estabilidade ate teores de água absorvida de 1200 ppm a temperaturas entre 0 e 5 ºC.

O produto foi testado com sucesso pelos laboratórios do Instituto de Tecnologia do Paraná, Instituto de Tecnologia do Combustível e Instituto de Pesquisas Tecnológicas. A mistura combustível vem sendo aproveitada em frotas cativas, e já alimentou veículos que percorreram cerca de 260 mil quilômetros nas cidades de Curitiba, Cuiabá e Campo Grande. Para esses testes foram empregados

motores OM 366 LA da Mercedes Benz, atendendo às especificações Euro 1 e Conama fase 4, que são, respectivamente, as legislações internacional e brasileira que regulavam as emissões automotivas. [80]

2.2.7.3 OCTIMISE D 7001 [81]

O OCTIMISE D 7001 é comercializado no Brasil pela empresa Química Fina, como representante da companhia norte-americana OCTEL.

O aditivo funciona como co-solvente na mistura a seguir:

- 10% de etanol anidro
- 89,5% de óleo diesel
- 0,5% do aditivo OCTIMISE D 7001

Além do dispersante garantir a estabilidade da mistura, contém um produto melhorador de cetano que acelera sua ignição e outro que repõe a lubricidade perdida pelo combustível com a adição do álcool.

Os resultados publicados [81] demonstram que, nos testes realizados com a mistura, não se reporta corrosão nem desgaste nas válvulas dosadoras das bombas em linha, após teste de 1000 horas, e não houve desgaste no comando de válvulas.

2.2.7.4 BIOMIX-D [21]

O aditivo, formulado no Centro de Pesquisas de Petróleo em Cuba, é uma mistura de parafinas nitrogenadas e aminas alquiladas, que melhoram o número de cetano do combustível diesel, aumentando sua qualidade de ignição e conseqüentemente o grau de eficiência do motor.

Este aditivo melhorador da combustão foi registrado na “Oficina Cubana da Propriedade Industrial” (OCPI) como BIOMIX-D®.

O Biomix-D é um composto químico formado a base de elementos nitrogenados que estimulam as etapas iniciais de oxidação do combustível e diminuem o atraso da ignição em motores de

combustão interna (MCI) Diesel. No processo de combustão, este aditivo desenvolve reações que aportam radicais livres, devido a sua complexa estrutura química.

O produto ainda limpa os bicos e bombas injetoras. Sua fórmula possui compostos, que mantém limpo o sistema injetor. Este benefício, aliado ao aumento do número de cetano, proporciona um rendimento melhor do motor resultando em uma economia de combustível e na diminuição da emissão de poluentes.

Na verdade, o aditivo é introduzido em todo o combustível diesel que se comercializa nesse país, em uma concentração de 0,1%.

2.2.7.5 Biodiesel [27]

Os pesquisadores do Laboratório de Tecnologias Verdes "GREENTEC" projetam olhares num futuro promissor para o uso de biodiesel, composto de ésteres de ácidos graxos obtidos a partir de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gordura animal, como aditivo viável para solubilizar a mistura álcool ao diesel, melhorar sua lubricidade e número de cetano.

Sua produção ocorre, normalmente, através da reação de um óleo vegetal ou gordura animal com metanol ou etanol, na presença de um catalisador.

O biodiesel caracteriza-se por possuir propriedades semelhantes às do diesel, como densidade, viscosidade, teor de água, teor de cinzas, resíduo de carbono e destilação. O biodiesel possui também características superiores ao diesel como maior número de cetano, maior ponto de fulgor, maior lubricidade e menor teor de enxofre. Além disso, existem propriedades específicas do biodiesel como teor de glicerídeos, índice de iodo e estabilidade à oxidação. [36]

Na tabela 2.15, são apresentadas as especificações do biodiesel de acordo com as normas da Agência Nacional de Petróleo (ANP) do Brasil - Resolução N° 7 de 19/03/2008, da União Européia - EN 14214, e dos Estados Unidos da América - ASTM 6751.

Tabela 2.15 Principais especificações de biodiesel no mundo

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ANP	prEN 14214	ASTM 6751
Aspecto	-	LII (1)	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m3	850-900	860-900	-
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm2/s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e Sedimentos, máx. (2)	mg/kg	500	500	200
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	24	-
Ponto de fulgor, mín. (3)	ºC	100	120	130
Teor de éster, mín	% massa	96,5	96,5	-
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,05	0,30	0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	10	15
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1	1	3
Número de Cetano, mín (5)	-	Anotar (6)	51	47
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (7)	-	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Mono; di; triglicerídeos (5)	% massa	Anotar	0,8; 0,2; 0,2	Anotar
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	0,20
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	120	-
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.(2)	h	6	-	3
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	ºC	360	-	360

Nota:
(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130ºC, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
(6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
(7) O limite máximo de 19ºC é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

2.2.8 Sistemas de alimentação de combustível em motores diesel

Ao se testar um combustível composto da mistura de **óleo diesel + álcool** em motores do ciclo diesel, a grande preocupação recai sobre os sistemas de injeção que, tem contato direto em alguns casos e depende do combustível para manter sua integridade. [54]

Hoje os veículos estão equipados com os seguintes sistemas:

- totalmente mecânicos (em linha e rotativo);
- mecânicos com gerenciamento eletrônico (EDC);
- “common rail” (injeção direta por cilindro na câmara de combustão);
- sistemas já totalmente eletrônicos (sistema UIS e UPS - unidades eletrônicas de injeção).

Os sistemas mecânicos são compostos por bomba injetora “em linha”, que operam com movimento de pistões para o impulsionamento do combustível, e são lubrificadas pelo óleo do cárter do motor (figura 2.10). [54]

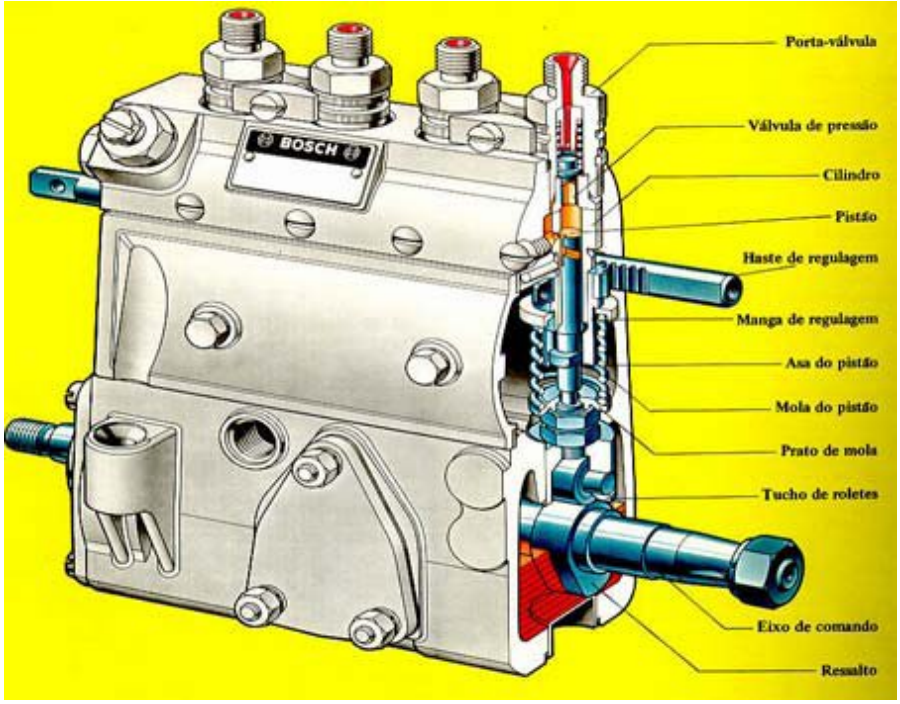


Figura 2.10 Esquema ilustrativo do corte transversal da bomba injetora "em linha"

No Brasil, os veículos ciclo diesel mais antigos utilizam bomba injetora "em linha", porém os mais modernos estão equipados com bomba injetora de **sistema rotativo** (figura 2.11) lubrificado pelo próprio combustível, portanto tendo a integridade de seus componentes dependentes do mesmo. Embora esta última configuração tenha seu sistema todo mecânico, é muito sensível ao combustível porque trabalha com altas pressões e velocidades de rotação e é lubrificado pelo mesmo. Neste caso há a preocupação com o combustível, que deve principalmente manter suas características de lubricidade. [54]

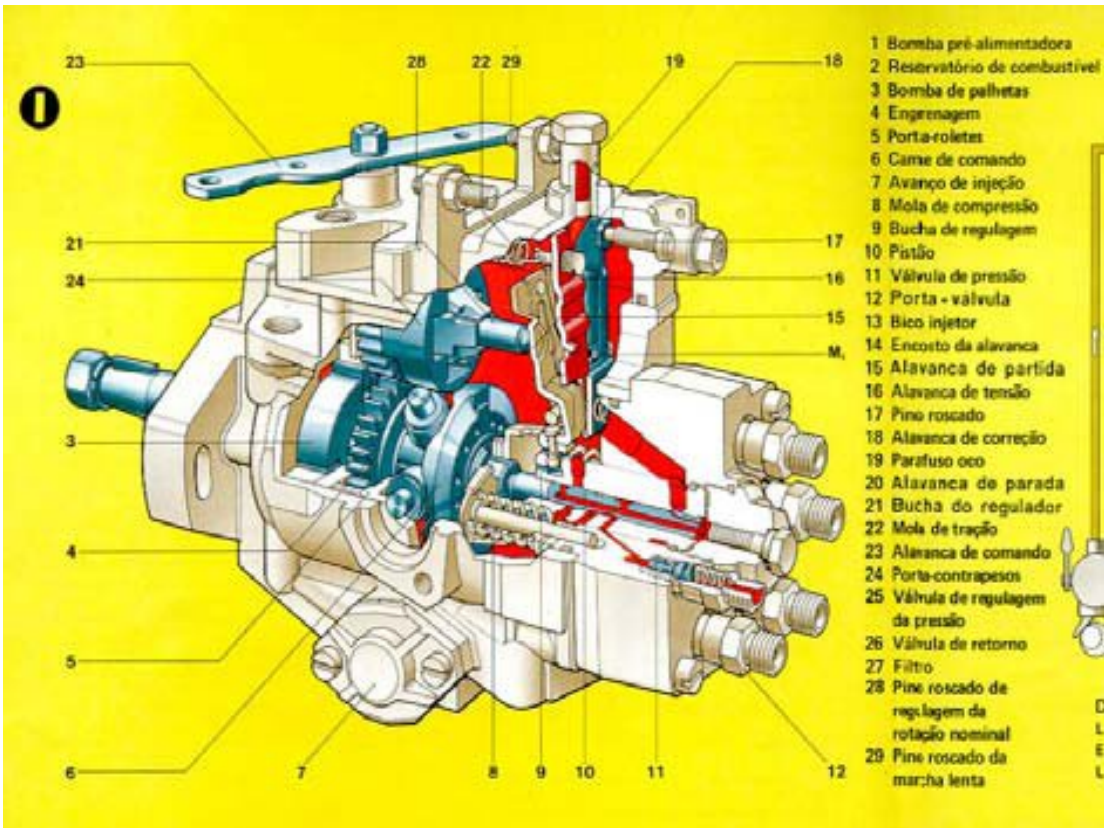
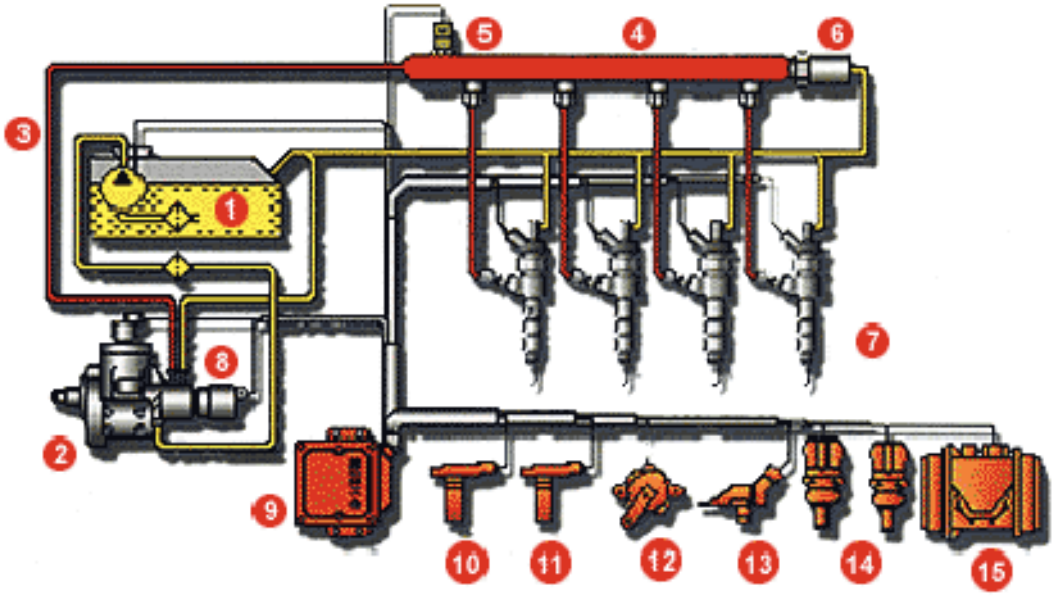


Figura 2.11 Esquema ilustrativo do corte angular da bomba injetora rotativa

As exigências para redução de emissões e a procura de melhores rendimentos fizeram que a injeção de combustível Diesel percorre-se um longo caminho desde a Bomba Rotativa. O sistema de Common Rail, figura 2.12, coloca agora a nova geração de motores Diesel em pé de igualdade com os motores a gasolina. [50]

O motor com Common Rail foi desenvolvido para fornecer uma pressão de combustível constante a injetores eletronicamente comandados através de um reservatório de combustível compartilhado. Isto significa que o abastecimento de combustível não está dependente das rotações de motor.

No coração do Sistema Common Rail está a Bomba de Combustível do tipo "cam-and-plunger" (came e pistão) lubrificada por óleo do motor . Esta bomba é um componente vital que gera a alta pressão no sistema. A Bomba recebe o combustível do depósito através de um filtro e passa-o depois sob pressão para o Rail, através de um Tubo. [50]



1 - Tanque de combustível pré-filtro e bomba pré-alimentadora

2 - Bomba de alta pressão

3 - Linha de alta pressão

4 - Galeria

5 - Sensor de pressão de galeria

6 - Válvula de segurança

7 - Injetores

8 - Válvula reguladora de pressão

9 - Caixa de comando

10 - Sensor de rotação

11 - Sensor de fase

12 - Sensor do pedal do

13 - Sensor de pressão do turbo

14 - Sensores de temperatura

15 - Sensor de fluxo de ar

Figura 2.12 Esquema ilustrativo do sistema de injeção eletrônica "common rail"

CAPITULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Matérias primas

Para a formulação das misturas estudadas utilizaram-se as seguintes matérias primas:

- Diesel Cubano: Óleo Diesel Regular, cumpre com as especificações de qualidade estabelecidas no Catálogo de Especificações de Combustíveis da União CUBAPETROLEO 2002.
- Diesel Brasileiro: Óleo Diesel Automotivo S-500, cumpre com as especificações de qualidade estabelecidas na Resolução Nº 15 de 17 de Julho de 2006. [Tabela 2.2]
- Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), teor alcoólico: $99{,}3^0$ INPM, cumpre com as especificações de qualidade estabelecidas na Portaria ANP Nº 2, de 16.1.2002 – DOU 17.1.2002. [Tabela 2.9]
- Biodiesel, produzido na planta de Agropalma a partir de resíduos do refino do óleo de palma, cumpre com as especificações de qualidade estabelecidas na norma da ANP - Resolução N° 7 de 19/03/2008. [Tabela 2.13]
- Aditivo SPAN 80, fornecido pela OXITENO.
- Aditivo AEP-102, fornecido pela Ecológica de Mato Grosso (ECOMAT).
- Aditivo Biomix-D, fornecido pela União CUBAPETROLEO.

3.2 Métodos e procedimentos experimentais

3.2.1 Influência do incremento do teor de álcool nas propriedades físico – químicas do combustível diesel

3.2.1.1 Caracterização físico – química do óleo diesel e das misturas estudadas

A partir das matérias primas relacionadas no item 3.1.1, se formularam as misturas estudadas com o objetivo de determinar a influência do incremento do teor de álcool nas propriedades físico – químicas do combustível diesel.

A caracterização, tanto do óleo diesel utilizado, como a avaliação físico – química das misturas formuladas, realizou-se no Laboratório de análises físico – químicos do Centro de Pesquisas de Petróleo em Cuba, usando os métodos estabelecidos nas normas [84-97] (tabela 3.1). Este laboratório, certificado pela ISO/IEC 17025, tem implantado procedimentos de controle da qualidade para monitorar a validade dos ensaios, a partir de aplicar técnicas estatísticas para a revisão dos resultados e métodos que permitem comprovar sua aceitabilidade e determinar o resultado final.

Tabela 3.1 Características físico-químicas para a avaliação do óleo diesel e das misturas

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO		CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO
Cor ASTM	-	ASTM D 1500		Resíduo de carbono	% massa	ASTM D 189
Destilação	°C	ASTM D 86		Massa específica a 15°C	kg/m³	ASTM D 1298
Ponto de fulgor	ºC	ASTM D 93		Viscosidade a 40°C	mm² / s	ASTM D 445
Enxofre total, max.	% massa	ASTM D 1266		Número de cetano	-	ASTM D 613
Enxofre mercaptans	% massa	ASTM D 3227		Índice de cetano	-	ASTM D 4737
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	-	ASTM D 130		Cinzas, máx.	% massa	ASTM D 482
Índice de acidez	mg KOH/g	ASTM D 974		Água e sedimentos	% v/v	ASTM D 96
Aromáticos totais	% massa	Ultra- violeta		Lubricidade	mm	ASTM D 2783-71

Considerando as observações da revisão bibliográfica, que alertam sobre a possível instabilidade destas misturas sob determinadas condições, a caracterização completa das misturas foi realizada imediatamente depois de formuladas e mantidas em condições adequadas de conservação para garantir sua estabilidade.

3.2.2 Desenvolvimento de aditivo para a mistura álcool ao diesel

Aditivos foram propostos e testados para as misturas álcool ao diesel, com o objetivo de repor algumas das características físico, químicas e mecânicas do combustível diesel afetadas com a inclusão do etanol.

O aditivo final, denominado DIOLEFECT, deve melhorar estabilidade, qualidade de ignição e lubricidade da mistura, permitindo que a mesma cumpra com as exigências de lubricidade do sistema de injeção com bomba rotativa.

Os estudos propostos nos itens 3.2.2.2, 3.2.2.3 e 3.2.2.4 permitirão definir os componentes e a concentração de cada um deles no aditivo final, que será usado na formulação da mistura selecionada.

3.2.2.1. Formulação e caracterização da mistura de diesel brasileiro com 8% de etanol anidro

O aditivo final será desenvolvido para melhorar as propriedades da mistura de combustível diesel com 8% de etanol anidro de 99,3º INPM.

Chegou-se ao percentual de 8% de álcool como o ideal para a mistura, em função dos excelentes resultados constatados nos testes realizados em 20 ônibus urbanos de transporte coletivo, da empresa Auto Viação Marechal, como parte do Programa de testes desenvolvido pelos laboratórios TECPAR, Instituto de Tecnologia do combustível, IPT-SP e INT-RJ. O teor de álcool foi otimizado levando-se em conta os ganhos ambientais e as relações de custo-benefício do programa. Pesquisas realizadas pelo Grupo Executivo de Monitoramento - GEM, instituído pelo MCT no ano 1999, também reafirmam esses resultados. [10-54-60-80]

A caracterização físico – química das matérias primas e das misturas realizou-se também no laboratório de análises físico – químicas do Centro de Pesquisas de Petróleo em Cuba, usando os métodos da tabela 3.1.

3.2.2.2 Estabilidade da mistura. Aditivos

Para assegurar a estabilidade da mistura de combustível diesel brasileiro com 8% de etanol anidro é necessário adicionar um agente solubilizante. Neste estudo avaliaram-se os aditivos AEP-102 e SPAN 80 como promotores da mistura, considerando as concentrações propostas nas respectivas patentes [9-15].

A estabilidade à separação nas misturas avaliou-se:

- Quantitativamente, determinando o teor de água limite que provoca a separação da mistura, momento em que acontece a separação instantânea da água livre, caracterizada pelo Ponto de separação. [66]

As condições experimentais usadas se relacionam a seguir:

  - Volume total de amostra: 100 ml.
  - Micropipeta de 0,01 ml, para a adição da água.
  - Temperatura ambiente constante.
  - Agitação uniforme durante 1 min após de cada adição de água, e repouso da mistura durante 2 min, antes de fazer a observação.

O teor de água limite foi determinado nas seguintes misturas:

- Mistura 1: Óleo diesel –S-500 + 2% de Biodiesel + 8% de etanol anidro
- Mistura 2: Óleo diesel –S-500 + 2% de Biodiesel + 8% de etanol anidro + 2,6% AEP-102
- Mistura 3: Óleo diesel –S-500 + 2% de Biodiesel + 8% de etanol anidro + 0,5% SPAN 80

Nas misturas formuladas considerou-se a inclusão do biodiesel levando em consideração que, a partir do ano 2006, a ANP autorizou a adição de 2% de biodiesel no combustível diesel cormercial.

Os testes desenvolvidos permitiram selecionar o melhor aditivo solubilizante, fundamentando a seleção com uma analise estatística.

3.2.2.3 Testes de Lubricidade. Aditivo

Levando em consideração, características e mecanismo de adsorção dos aditivos melhoradores de lubricidade nos combustíveis, apresentados no item 2.2.6.3 da revisão bibliográfica, foi proposto o aditivo SPAN 80 com estes fins.

Para estudar a eficiência do aditivo proposto como melhorador da lubricidade desta mistura e definir sua concentração na mistura com 8% de álcool estudaram-se, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), a lubricidade das seguintes amostras:

1. Óleo diesel –S-500
2. Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro
3. Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro + 0,5% SPAN 80
4. Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro + 1,0% SPAN 80
5. Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro + 2% biodiesel
6. Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro + 2% biodiesel + 0,5% SPAN 80

Os testes desenvolveram-se pelos métodos: ASTM D 6079-99 “Standard test for evaluating lubricity of diesel fuel by high frequency reciprocating rig" e ISO 12156 "Diesel Fuel – Assessment of lubricity using the high frequency reciprocating rig" (HFRR)).

Neste método a lubricidade do combustível é avaliada a partir da cicatriz de desgaste (WSD – wear scar diameter) obtida em uma esfera de aço oscilante, carregada com 200 g (figura 3.1), promovido entre ela e um disco de aço fixo completamente imerso em 2 ml de combustível-teste, sob condições específicas. Decorrido um certo período, a esfera é retirada e a calota do desgaste é medida em um microscópio, o resultado é dado em µm (micrometro ou milésimo de milímetro). Quanto maior o desgaste (maior número HFRR), tanto pior é a lubricidade do combustível.

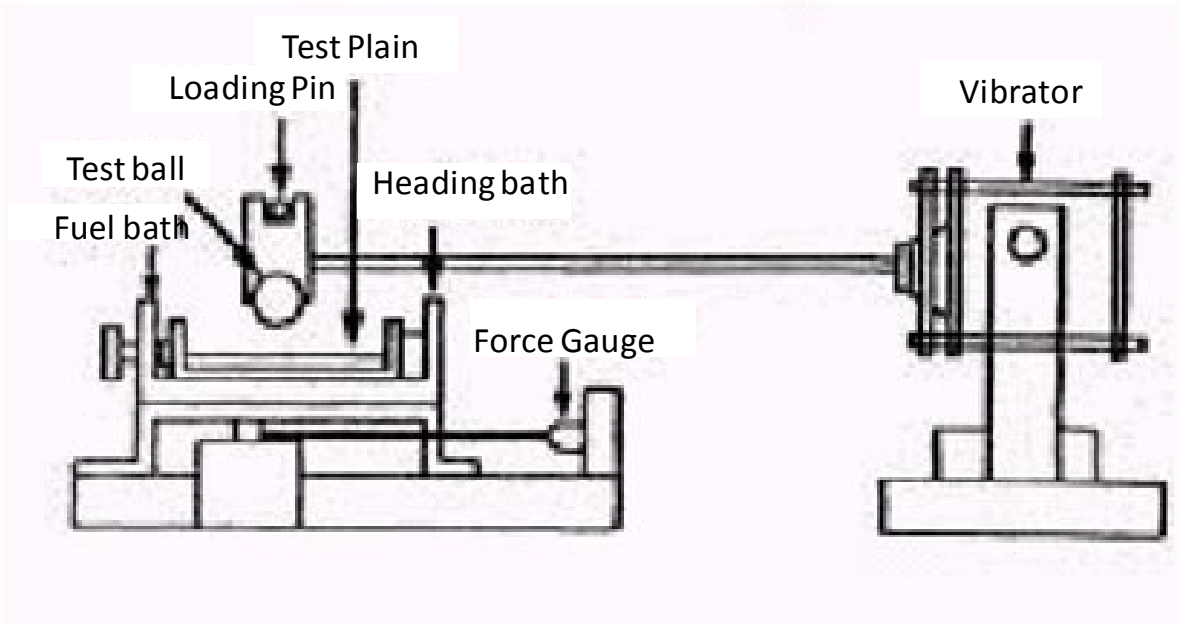


Figura 3.1 Desenho esquemático do equipamento HFR2 utilizado no ensaio HFRR

Conforme se pode inferir de seus títulos, estas normas se aplicam somente para óleo diesel e não prevêem a evaporação de componentes dos combustíveis.

Levando em conta a presença de etanol em algumas amostras, estes procedimentos serão modificados de forma a reduzir a evaporação do álcool que compõe as misturas, ensaiadas a 60°C, e os efeitos deste fenômeno nos resultados das avaliações em questão.

Utilizará-se, então, em substituição ao recipiente padrão, um recipiente desenvolvido pelo fabricante do equipamento HFRR para combustíveis voláteis, não normalizado, adaptado a um dispositivo que busca garantir a manutenção do teor de álcool das misturas durante o ensaio.

Para evitar a introdução de novas fontes de erro na comparação dos resultados, as amostras de óleo diesel também foram ensaiadas no mesmo arranjo.

As condições de ensaio foram as seguintes:

Condições de ensaio						
Identificação das amostras	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Temperatura ambiente inicial, ^{0}C	18	20	20	19,1	20	19
Umidade relativa inicial, %	53	65	62	57	60	53
Temperatura ambiente final, ^{0}C	20	20	20	20	19	20
Umidade relativa final, %	56	63	58	59	54	58
Temperatura do combustível, ^{0}C	60	60	60	60	60	60

3.2.2.4 Testes de número de cetano. Aditivo

Com o objetivo de quantificar a variação da qualidade de ignição do combustível diesel após da adição de 8% de etanol, realizaram-se ensaios de número de cetano no Laboratório de Máquinas Térmicas da Escola Politécnica da Universidade Federal de Rio de Janeiro, usando o método ASTM D 613.

O mesmo procedimento usou-se para determinar a dosagem de aditivo melhorador de cetano que será adicionado no aditivo final. Neste estudo avaliou-se o aditivo cubano Biomix-D, descrito no item 2.2.7.4.

A seguir relacionam-se as amostras estudadas:

1. Óleo diesel interior
2. Biodiesel (Agropalma)
3. Óleo diesel interior + 2% Biodiesel
4. Óleo diesel interior + 0,5% SPAN 80
5. Óleo diesel interior + 0,1% Biomix-D
6. Óleo diesel interior + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80
7. Óleo diesel interior + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D
8. Óleo diesel interior + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80 + 0,3% Biomix-D

A concentração de Biomix-D nas misturas estudadas definiu-se a partir de considerar que este aditivo é adicionado em Cuba, em uma concentração de 0.1%, para melhorar a qualidade de ignição do combustível diesel. [21]

3.2.3 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora em linha

Os ensaios de desempenho e consumo de combustível foram desenvolvidos com base na Norma Brasileira NBR ISO 1585 "Veículos rodoviários - Código de ensaio de motores - Potência líquida efetiva", no Laboratório de Máquinas Térmicas da Escola Politécnica da Universidade Federal de Rio de Janeiro, em um motor CUMMINS MOD BTAA 5.9 (figura 3.2) com injeção direta, turbocargado / aftercooled, potencia nominal de 119 kW [3], bomba injetora em linha e consumindo as seguintes qualidades de combustíveis:

- Combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel)
- Mistura de combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel) + 8% de etanol anidro + 0,5% SPAN 80

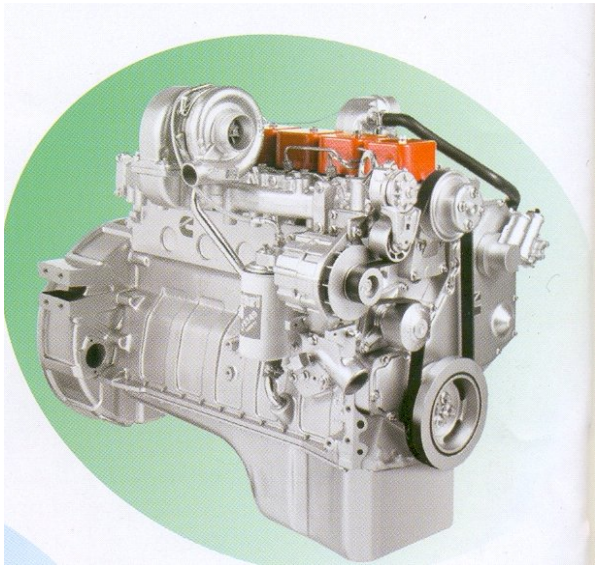


Figura 3.2 Motor CUMMINNS MOD BTAA 5.9

A avaliação do desempenho do motor se realizou mediante o correspondente levantamento das curvas características (Torque (Nm) e Potência (kW)) do Motor MWM.

Em todos os testes adotaram-se como referência os dados relativos ao desempenho com o uso do óleo diesel, nas seguintes condições:

a) Sem alteração nas regulagens do sistema de injeção, para simular as condições normais de operação com a mistura estudada.
b) Com débito reduzido para simular carga equivalente ás cargas registradas quando o motor opera com a mistura selecionada.

A data coletada nestes ensaios corresponde às medições realizadas em oito pontos de ajuste diferentes, entre 1000 e 2400 rpm. Em cada ponto o motor será previamente estabilizado durante 10 min.

3.2.4 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora rotativa

Os ensaios de desempenho e consumo de combustível realizaram-se, tomando como base a Norma brasileira NBR ISO 1585 "Veículos rodoviários - Código de ensaio de motores - Potência líquida efetiva", no Laboratório de Máquinas Térmicas da Escola Politécnica da Universidade Federal de Rio de Janeiro. Utilizou-se um motor MWM Série 10 modelo 4.10 TCA acoplado a um dinamômetro hidráulico marca Motor Power modelo MP-800, por meio de uma transmissão Vulkan modelo CN-50 (figura 3.3), injetora rotativa e consumindo as seguintes qualidades de combustíveis:

- Combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel)
- Mistura de combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel) + 8% de etanol anidro + aditivo DIOLEFECT (0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D)

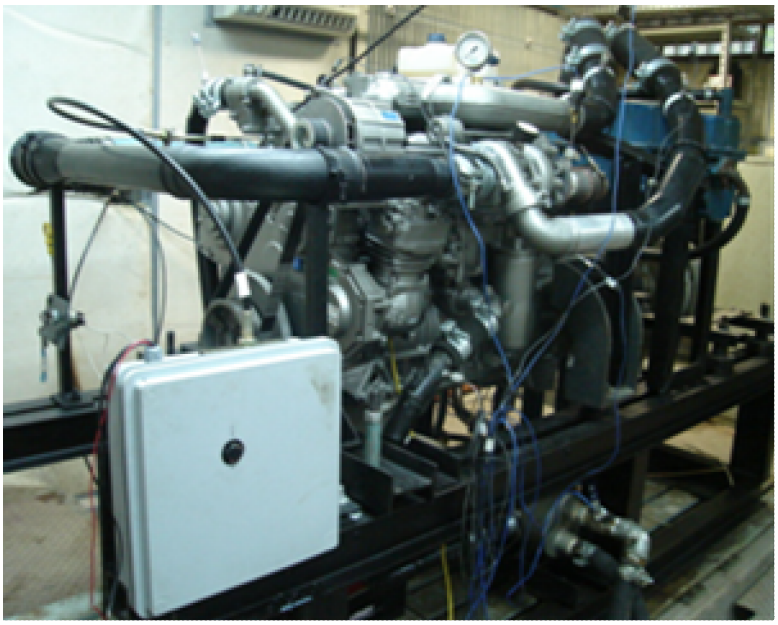


Figura 3.3 Motor MWM Série 10 modelo 4.10 TCA

A avaliação do desempenho do motor se realizou mediante o correspondente levantamento das curvas características (Torque (Nm) e Potência (KW)) do Motor MWM.

Em todos os testes adotaram-se como referência os dados relativos ao desempenho com o uso do óleo diesel, nas seguintes condições:

a) Sem alteração nas regulagens do sistema de injeção, para simular as condições normais de operação com a mistura estudada.
b) Com débito reduzido para simular carga equivalente ás cargas registradas quando o motor opera com a mistura selecionada.

A data coletada nestes ensaios corresponde às medições realizadas em oito pontos de ajuste diferentes, entre 1500 e 2500 rpm. Em cada ponto o motor será previamente estabilizado durante 10 min.

3.2.5 Emissão de poluentes no motor diesel alimentado com as misturas álcool ao diesel

3.2.5.1 Determinação do efeito da adição do álcool ao diesel sobre as emissões do motor

Realizaram-se medições preliminares das emissões de CO, SO_2, NO_x e material particulado em um motor 1 VD 8/8-2 SL monocilíndrico, equipado com bomba de injeção em linha, consumindo as misturas com diferentes teores de álcool e sem aditivos. Este estudo foi realizado com o objetivo de determinar a influência do teor de álcool, usado na formulação das misturas, nas emissões do motor diesel. Os ensaios de emissão de poluentes foram realizados no Laboratório de Motores do Centro de Pesquisas de Petróleo de Cuba.

A composição dos gases de emissão será determinada no analisador de gás modelo MSI de fabricação alemã. O método gravimétrico (ISSO 9096) será usado para determinar a emissão de material particulado.

O teste se desenvolveu de forma comparativa, tomando como referencia as emissões do motor consumindo combustível diesel regular, totalizando 2h20min. de teste. Durante o período do ensaio a temperatura ambiente se manteve em 25,1° C e a umidade relativa de 93%. Antes de se iniciar o teste o motor foi aquecido por 20 minutos, para chegar na temperatura de operação.

Utilizaram-se 3 rotações diferentes para cada mistura combustível.

Para cada combustível foi feita uma medição depois de transcorrer 10 minutos em cada rotação.

3.2.5.2 Análise da composição dos gases de emissão do motor Diesel com bomba injetora em linha

Realizaram-se medições de emissões de O_2, CO, CO_2, NO_x e hidrocarbonetos, no motor CUMMINNS MOD BTAA 5.9 equipado com bomba de injeção em linha e alimentado com:

- Combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel)
- Mistura de combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel) + 8% de etanol anidro + 0,5% SPAN 80

Os ensaios de emissão realizaram-se no Laboratório de Motores da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Rio de Janeiro, com base na norma brasileira ABNT MB 1615 "Gás de escapamento emitido por motor Diesel", usando o analisador de gás NAPRO PC Multigás.

Todas as medições realizaram-se com o motor em um dinamômetro de bancada.

Os testes com a mistura realizaram-se de forma comparativa tomando como referência as emissões do motor consumindo combustível diesel, totalizando 3h20min. de teste. Durante o período do ensaio a temperatura ambiente se manteve em 28,3° C e a umidade relativa de 47%. Antes de se iniciar o teste o motor deverá ser aquecido por 20 minutos, para chegar na temperatura de operação.

As medições foram feitas depois de transcorrer 10 minutos de operação do motor em cada um dos níveis de rotação estudados.

3.2.5.3 Análise da composição dos gases de emissão do motor Diesel com bomba injetora rotativa

Realizaram-se medições de emissões de O_2, CO, CO_2, NO_x e hidrocarbonetos no motor MWM Série 10 modelo 4.10 TCA equipado com bomba de injeção rotativa e alimentado com:

- Combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel)
- Mistura de combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel) + 8% de etanol anidro + aditivo DIOLEFECT (0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D)

Os ensaios de emissão realizaram-se no Laboratório de Máquinas Térmicas da Escola Politécnica, Universidade Federal de Rio de Janeiro, com base na norma brasileira ABNT MB 1615 "Gás de escapamento emitido por motor Diesel", usando o analisador de gás NAPRO PC Multigás.

Todas as medições realizaram-se com o motor em um dinamômetro de bancada.

Os testes com a mistura realizaram-se de forma comparativa tomando como referencia as emissões do motor consumindo combustível diesel, totalizando 1h de teste. Durante o período do ensaio a temperatura ambiente se manteve em 33° C e a umidade relativa de 51%. Antes de se iniciar o teste o motor deverá ser aquecido por 20 minutos, para chegar na temperatura de operação.

As medições foram feitas depois de transcorrer 10 minutos de operação do motor em cada um dos níveis de rotação estudados.

3.2.6 Teste acelerado de durabilidade em bancada dinamométrica

Com a mistura final, formulada a partir de combustível diesel S-500 - 8% de etanol anidro – aditivo pacote "DIOLEFECT", também se realizaram testes acelerados de durabilidade do sistema, no motor MWM Série 10 modelo 4.10 TCA (figura 3.3) com bomba injetora rotativa, como indicativo da situação real do veículo.

O banco de motores será disponibilizado pelo Laboratório de Máquinas Térmicas da Escola Politécnica, Universidade Federal de Rio de Janeiro.

Os testes serão desenvolvidos segundo metodologia padrão dos fabricantes de sistema de injeção, que compreende um ciclo de 1000 horas de operação do sistema de injeção com variações de rotação e carga padronizadas e com ciclos repetitivos (figura 3.4). Para uma avaliação com aceitável grau de confiança, o sistema, bomba injetora e conjunto de porta injetores, serão protocolados (componentes medidos e sistema regulado com dados registrados).

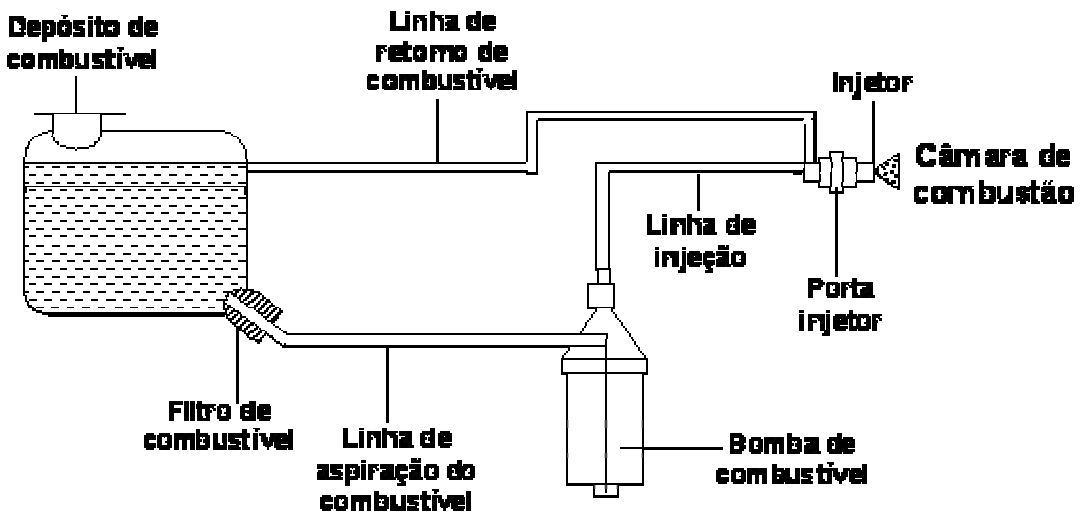


Figura 3.4 Esquema ilustrativo do sistema de alimentação do motor usado no ensaio acelerado de durabilidade

O sistema todo opera a pressões equivalentes a do veículo, cerca de 10 bar na bomba e circuito de alta pressão, e temperaturas de entrada do combustível na bomba na ordem de 38±5 ^{o}C e saída de cerca de 44 ^{o}C.

3.2.6.1 Revisão da bomba injetora

A bomba injetora e os respectivos bicos injetores foram testados e regulados, para início do teste de durabilidade e após 1000 horas de trabalho do motor, em bancada BOSCH na empresa FADIESEL, representante BOSCH no Rio de Janeiro/Bonsucesso. Emitiu-se o Protocolo de Medição.

3.2.6.1 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora rotativa após 1000 h de trabalho

Os ensaios de desempenho e consumo de combustível do motor MWM Série 10 modelo 4.10 TCA após 1000 horas de trabalho realizaram-se nas mesmas condições descritas no item 3.2.4, consumindo a Mistura de combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel) + 8% de etanol anidro + aditivo DIOLEFECT (0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D).

Após limpeza e regulagem de conjunto porta injetor, levantaram-se novamente as curvas de potência e consumo do motor nas mesmas condições de operação.

CAPITULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Descreveremos neste capítulo os resultados parciais correspondentes à avaliação da viabilidade técnica das misturas álcool ao diesel.

4.1 Influência do álcool nas propriedades físico – químicas do combustível diesel

As principais desvantagens das misturas álcool ao diesel, resumidas na revisão bibliográfica, estão estreitamente vinculadas com a influência do etanol nas propriedades físico-químicas do combustível diesel, resultando em um dos focos principais no início desta pesquisa.

Pela tabela 4.3, estudo realizado em laboratório, se comprovou que 3% é o teor máximo de etanol anidro que pode ser adicionado ao combustível diesel sem exigir qualquer alteração no motor nem incluir aditivos na formulação. No entanto, resultados reportados na literatura sobre teste de durabilidade acelerada desenvolvidos pela BOSCH em dinamômetro [62], limitam o uso desta mistura a frotas cativas com veículos equipados com bombas de injeção de combustível em linha. Esta recomendação está baseada na constatação de desgaste prematuro nos componentes vitais das bombas de injeção rotativas, em ensaios realizados pela BOSCH.

4.1.1 Formulação das misturas

Nos laboratórios do Centro de Pesquisas de Petróleo em Cuba se formularam as seguintes misturas:

1. Óleo diesel regular + 3% AEAC
2. Óleo diesel regular + 5% AEAC
3. Óleo diesel regular + 8% AEAC
4. Óleo diesel regular + 10% AEAC
5. Óleo diesel regular + 14% AEAC

Para a seleção do teor de álcool que seria usado na formulação das misturas consideraram-se as experiências adquiridas por alguns países, fundamentalmente estudos realizados no Brasil (itens 2.2.4 e 2.2.5).

4.1.2 Caracterização físico – química do óleo diesel regular e das misturas estudadas

Na tabela 4.1 apresentam-se os resultados da caracterização físico – química do óleo diesel regular e das misturas relacionadas no item anterior. Os resultados reportados obtiveram-se da média de várias observações individuais.

Tabela 4.1 Caracterização físico – química do óleo diesel regular e das misturas com diferentes teores de AEAC

Característica	Método	Especificação (80)	Diesel Regular	D+3% AEAC	D+5% AEAC	D+8% AEAC	D+10% AEAC	D+14% AEAC
Densidade a 15°C, kg/m³	ASTM D 1298	0,810 - 0,860	0,8530	0,8510	0,85	0,8483	0,8479	0,8475
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	ASTM D 130	1 máx.	1 a	1ª	1a	1a	1a	1a
Enxofre total, % m/m	ASTM D 1266	0,8 máx.	0,83	0,82	0,82	0,77	0,74	0,71
Enxofre Mercaptans, % m/m	ASTM D 3227	-	0.013	0.0117	0.0105	0.0099	0.0092	0.0091
Índice de acidez, mg KOH/g	ASTM D 974	0,6 máx.	0,13	0,123	0,12	0,112	0,109	0,10
Viscosidade a 40°C, mm² / s	ASTM D 445	1,6 – 5,3	3,10	2,9146	2,7862	2,6630	2,6178	2,5344
Cor ASTM	ASTM D 1500	3,5 máx.	2,0-2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5
Ponto de fulgor, ºC	ASTM D 93	52 mín.	66	12	12	11	10	10
Água e sedimentos, % v/v	ASTM D 96	0,05 máx.	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência
Índice de cetano	ASTM D 4737	43 mín	47,57	47,54	47,27	46,7	45,19	45,13
Capacidade Calorífica, kcal/kg	ASTM D 240	-	10013	9897	9794	9759	9707	9550
Resíduo de carbono, % m/m	ASTM D 189	0,1 máx.	0,059	0,057	0,0560	0,0540	0,0531	0,0507
Cinzas, % m/m	ASTM D 482	0,01 máx.	0,0055	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência
Aromáticos totais, % m/m	Ultra- violeta	-	46,88	44,63	42.94	39.98	38.65	37.31
Destilação, °C	ASTM D 86							
PIE		Anotar	187	79	79	79	79	79
5			205	188	79	79	79	79
10			217	215	208	196	79	79
20			234	226	228	220	221	218
30			249	244	242	240	238	233
40			261	259	259	257	254	253
50		235 – 300	274	271	271	269	269	267
60			286	283	284	281	282	281
70			299	298	297	296	294	296
80			317	315	317	317	313	314
90		360	345	344	345	346	340	344
95			374	372	376	374	372	373
PFE		Anotar	381	379	379	379	379	380
% Recobrado			97.99	98.09	97.99	97.99	97.99	98
% Perdida			0.51	0.1	0.51	0.41	0.51	0.5
% Resíduo			1.5	1.81	1.5	1.6	1.5	1.5

Os resultados da caracterização do combustível diesel e de suas misturas demonstram que estamos usando nesta avaliação um combustível diesel com elevado teor de enxofre, aproximadamente 0.8% m/m, e alta concentração de hidrocarbonetos aromáticos, aproximadamente 46% m/m. A composição química do combustível depende do petróleo que deu origem ao combustível e do processamento e tratamento que ele sofreu na refinaria. É conhecido que nas refinarias cubanas processa-se petróleo nacional, de elevado teor de enxofre (até 6.0% m/m) e de natureza aromática, em mistura com petróleo importado de melhor qualidade. Além, disso não se hidrotratam (HDT) as frações bases usadas na formulação do combustível final.

O teor de hidrocarbonetos aromáticos está estreitamente relacionado com a estabilidade das misturas, conforme se abordou no item 2.2.6.1.1.

Enxofre

Concentrações elevadas de enxofre no combustível são indesejáveis, a natureza corrosiva de seus produtos de combustão pode provocar, nos motores diesel, um desgaste pronunciado, bem como aumentar os depósitos na câmara de combustão e nos pistões, podendo ainda promover a formação de borras no cárter e causar danos ambientais pelas emissões, através dos canos de descargas dos motores, de gases oriundos da queima de combustíveis portadores de enxofre. Quando adicionamos álcool, isento de enxofre, ao combustível diesel se produz uma redução lógica no teor de enxofre das misturas.

Corrosão

A tendência corrosiva de um combustível depende fundamentalmente do teor de enxofre total, mas a forma sob a qual este enxofre está presente é muito importante. Na amostra de combustível diesel estudada observamos um baixo nível de corrosão independente do elevado teor de enxofre total, este comportamento está relacionado com o baixo teor de enxofre mercaptans (0.013 %m/m). O enxofre elementar e alguns compostos de enxofre, como mercaptans e sulfetos, são corrosivos para o cobre, latão, etc. Esses materiais estão presentes no sistema do motor.

Ponto de Fulgor e Destilação

É de notar que, excetuando o ponto de fulgor, os demais índices alcançaram valores satisfatórios de acordo com as especificações de qualidade estabelecidas, no catálogo [97], para o combustível Diesel Regular. Este ensaio não dá uma indicação de qualidade, mais sim dos riscos envolvidos no manuseio, armazenamento e transporte do combustível, considerando o aspecto de segurança. [23]

Apesar de sua importância sob o aspecto de segurança, o ponto de fulgor de um combustível diesel não tem significado maior em relação ao seu desempenho num motor. A temperatura de auto-ignição, de um modo geral, não é influenciada pelas variações do ponto de fulgor. [23]

Adicionalmente, como se esperava, um dos índices mais afetados com a inclusão do álcool no diesel foi o ponto inicial de ebulição do combustível. No gráfico 4.1 apresentam-se as curvas da destilação ASTM das amostras.

O Etanol è composto de um único tipo de molécula com temperatura de ebulição de 78 ºC, dando lugar a uma deformação na curva de destilação até aproximadamente 30% do rendimento, a partir deste ponto as curvas se superpõem à curva de destilação do óleo diesel.

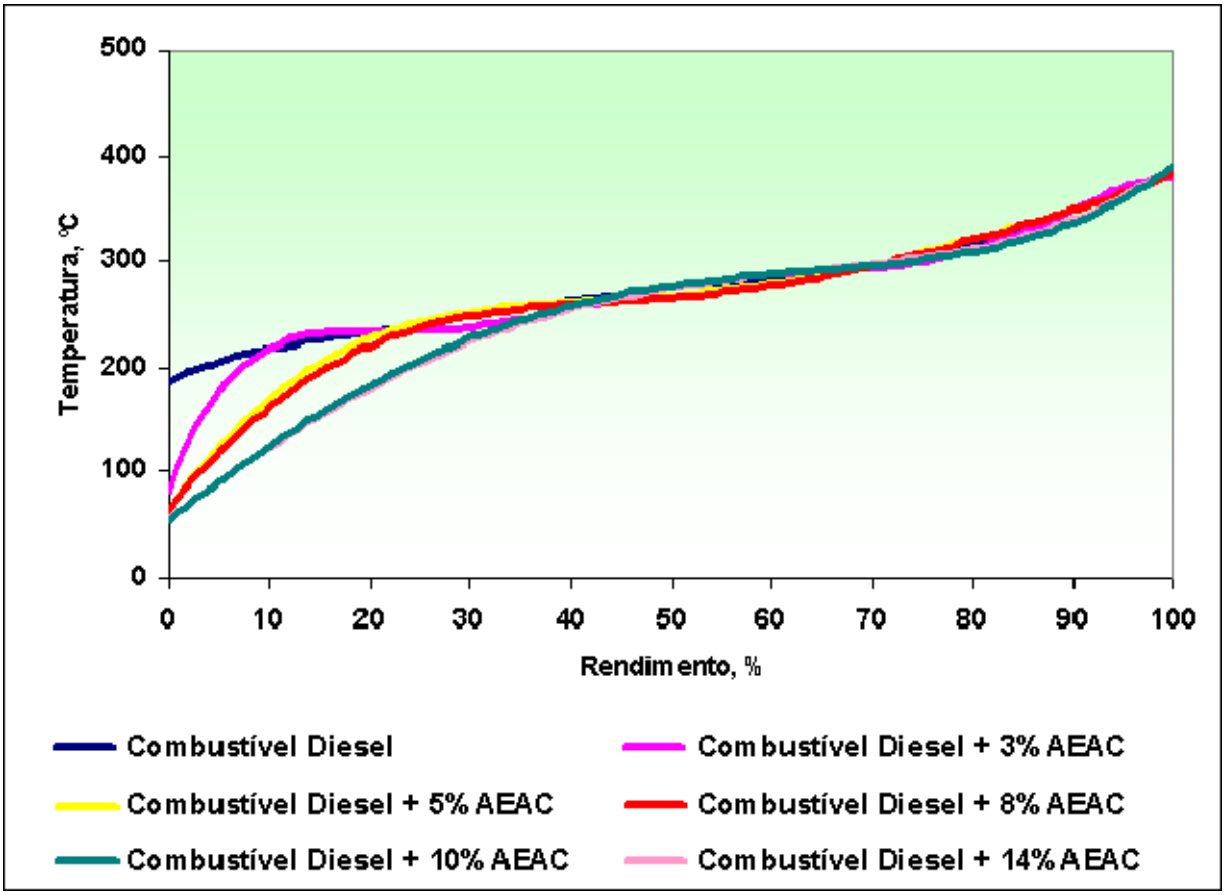


Gráfico 4.1 Curvas de destilação (Combustível Diesel Regular e suas misturas com diferentes teores de etanol anidro)

É importante assinalar, que o ponto inicial de ebulição do combustível diesel não têm um valor mínimo estabelecido nas normas internacionais consultadas [tabela 2.2-8-97] que regulam a qualidade deste combustível porque é obvio que nas refinarias não usariam na formulação do combustível diesel frações com ponto inicial de ebulição inferior a 180 ºC, afetando o rendimento de produtos mais leves e valiosos como é o caso da fração base para combustível de aviação. No entanto, o fato de que não está especificado nas normas não significa que não seja importante.

A adição de álcool sem aditivos ao óleo diesel torna o combustível mais leve, com menor ponto de fulgor, criando uma atmosfera mais explosiva no tanque de combustível, e com menor viscosidade, diminuindo a lubricidade e conseqüentemente a vida dos componentes do sistema combustível. [56]

Nos anos 90, quando ressurgiu o interesse pelo estudo destas misturas, outras hipóteses foram formuladas, baseadas em análise preliminar do sistema de alimentação de combustível do motor diesel, vinculando o baixo ponto inicial de ebulição da mistura com a vaporização do combustível nas linhas de alta pressão, causando tamponamento. [64]

Neste sistema o combustível é aspirado do tanque até a bomba injetora pela ação positiva de uma bomba de transferência (pré-alimentadora). Em seguida, passa por um pré-filtro para remover as partículas contaminantes. A bomba de transferência, então, fornece à injetora o combustível em baixa pressão. Esta bomba comprime o combustível até os injetores, onde se atingem altas pressões, necessárias para a atomização e queima nas câmaras de combustão, enviando-o por linhas individuais, para cada injetor. Nestas linhas de alta pressão supor-se-ia que a temperatura podia chegar a valores próximos aos 80 ºC, podendo ocorrer vaporização do combustível de baixo ponto inicial de ebulição. No entanto, estudos posteriores desenvolvidos em testes de bancada [29-30] demonstraram que esta temperatura não supera os 44 ^{o}C, valor controlado nos bicos injetores.

Viscosidade

A viscosidade é outra das propriedades do combustível de muita importância, principalmente por seu efeito no desempenho do sistema da bomba e injetor. Uma viscosidade muito baixa pode tornar necessária uma manutenção mais freqüente do sistema de injeção, enquanto uma viscosidade demasiado alta poderá provocar pressões excessivas neste mesmo sistema. Além disso, a viscosidade afeta o grau de nebulização e influencia a sua forma, figura 4.1. [23]

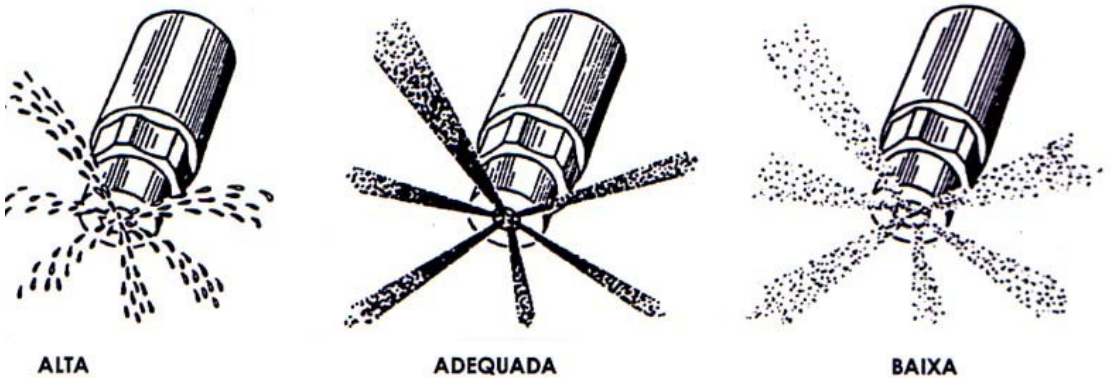


Figura 4.1 Influencia da viscosidade no grau de nebulização do combustível à câmara de combustão (Dispersão e Penetração) [23]

Viscosidades elevadas podem causar atomização deficiente, gotículas grandes e alta penetração do jato. A nebulização é prejudicada e o combustível não é adequadamente distribuído e misturado com ar necessário para a queima. A combustão não é boa, ocasionando perdas de potência e economia. Além disso, especialmente em motores menores, a grande penetração da corrente de combustível faz com que ele colida com as paredes dos cilindros, lavando a película de óleo lubrificante e provocando a diluição do óleo do cárter. Tais condições levam a um desgaste excessivo. [23]

Viscosidades muito baixas resultam em uma pulverização com pouca penetração, o que prejudica a combustão e diminui a potência do motor e a economia de combustível. A viscosidade baixa também pode acarretar vazamentos no pistão da bomba. O desgaste em certos componentes do sistema de combustível também pode aumentar porque as propriedades lubrificantes do combustível tendem a diminuir com a baixa viscosidade. [23-56]

No caso da adição de álcool ao combustível diesel estamos frente à variante em que sua viscosidade diminui, demonstrado pelos resultados da tabela 4.1. No gráfico 4.2 representa-se a tendência seguida pela viscosidade do combustível diesel ao aumentar o teor de álcool na mistura.

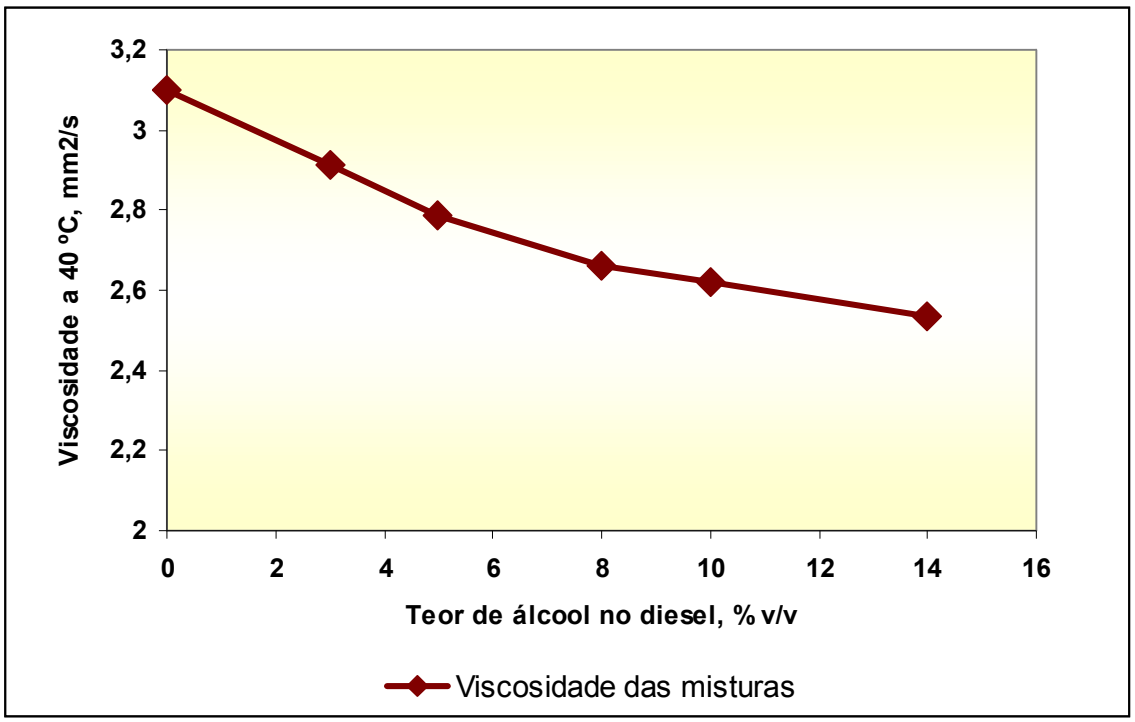


Gráfico 4.2 Variação da viscosidade do combustível diesel com o aumento do teor de álcool

O ponto de menor viscosidade (2.5344 mm^2/s) corresponde à mistura com maior teor de álcool (14%). Nas misturas avaliadas a viscosidade não chegou a valores inferiores ao valor especificado nas normas (2.5 mm^2/s mínimo) [Tabela 2.2-8-97], no entanto, testes realizados em bancada dinamométrica [64-29-30] reportam problemas de desgaste em algumas partes móveis dos motores independentemente de consumir misturas que cumpram com as especificações de viscosidade.

Lubricidade

Considerando estas observações [17-29-64] é indispensável realizar uma análise preliminar da influência do álcool na lubricidade do óleo diesel. A avaliação foi realizada mediante um estudo comparativo entre as propriedades lubrificantes do combustível diesel e as propriedades lubrificantes das misturas formuladas usando o teste de Carga/Desgaste, ASTM D 2783-71 (máquina de quatro bolas) [8], sob as seguintes condições:

Temperatura: 32ºC **Tempo: 10 segundos**

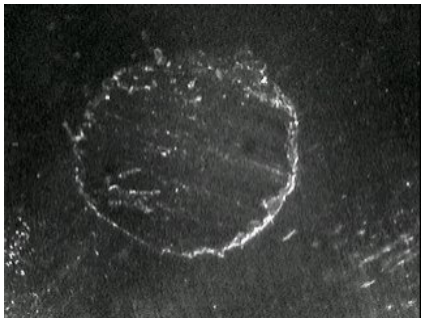
O método de ensaio utilizado está especificado para avaliar a lubricidade de fluidos com maior viscosidade como óleos e ceras lubrificantes. Ao estudar o combustível diesel e suas misturas com álcool as cargas aplicadas não devem ser muito elevadas, o incremento da fricção e conseqüentemente da temperatura pode provocar vaporização do combustível, por isso a carga máxima aplicada foi de 34 kg. Os métodos recomendados para o estudo da lubricidade do combustível diesel são os ASTM D 6078 SL BOCLE e D 6079-99 “High Frequency Reciprocating Rig" e ISO 12156 "Diesel Fuel – Assessment of lubricity using the high frequency reciprocating rig" (HFRR)) [6-8], mas em Cuba não se dispõe dos equipamentos necessários para estes ensaios, então, decidiu-se utilizar um outro método (ASTM D 2783-71) e realizar um estudo comparativo. Na medida em que se aprofunde nos estudos e se proponham novos aditivos, as avaliações serão realizadas considerando os métodos estabelecidos nas normas.

Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na tabela 4.2 e na figura 4.2 (a e b).

Tabela 4.2 Testes de Carga/Desgaste

Identificação	Carga, kg	Desgaste médio (mm)
Óleo diesel regular	30	Não se observa desgaste
	32	Não se observa desgaste
	34	1.230
Óleo diesel regular + 3% AEAC	30	Não se observa desgaste
	32	Não se observa desgaste
	34	1.260
Óleo diesel regular + 5% AEAC	30	Não se observa desgaste
	32	0.602
	34	1.350
Óleo diesel regular + 8% AEAC	30	0.527
	32	1.300
	34	1.430
Óleo diesel regular + 10% AEAC	30	0.553
	32	1.332
	34	1.451
Óleo diesel regular + 14% AEAC	30	0.594
	32	1.387
	34	1.482

a) Óleo diesel regular + 8% Etanol anidro **b) Óleo diesel regular +14% Etanol anidro**



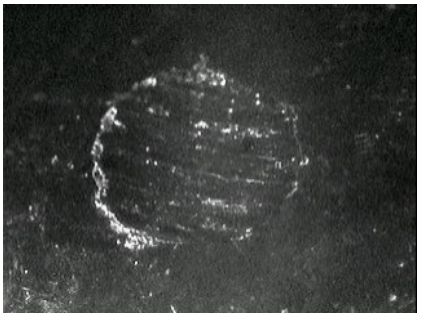


Figura 4.2 Cicatriz de desgaste (amostras sob carga de 32 kg durante 10 seg.)

Na amostra com 3 % de álcool a película lubrificante é mantida até cargas de 32 kg, tabela 4.2. Sob as mesmas condições de carga, as misturas com teores de álcool superiores provocam um desgaste maior que o combustível diesel, alcançando valores superiores a 0,6 mm. Estes resultados alertam sob a necessidade de realizar testes rigorosos de lubricidade e durabilidade em motores, além de propor aditivos que melhorem esta propriedade.

Capacidade calorífica e índice de cetano

Na tabela 4.1, também se observa uma redução da capacidade calorífica do combustível na medida em que se incrementa a concentração de álcool, chegando a uma redução de 5 % na mistura com 14 % v/v, o que implica uma menor disponibilização de energia calorífica durante sua combustão, podendo comprometer o rendimento do motor, fazendo com que os mesmos operem com potências menores das anunciadas pelos fabricantes. No entanto, se o número de cetano do combustível, propriedade indicativa de sua qualidade de ignição, aumentasse com adição de álcool poderia existir um equilíbrio entre ambas propriedades fazendo com que até determinada concentração de álcool a perda de potência se minimize. No caso da adição de álcool ao combustível diesel o número de cetano, estimado neste estudo através do método de índice de cetano, também diminui, portanto é necessário adicionar um aditivo que melhore este índice e consiga minimizar a perda de potência no motor. No item 4.1.4, estudaremos com maior profundidade a influencia do álcool no número de cetano do óleo diesel, usando o ensaio no motor (ASTM D 613), será proposto e avaliado um aditivo com este fim.

Devemos destacar que na maioria dos ensaios as variações obtidas com o incremento do teor de álcool estão dentro da faixa de repetibilidade dos métodos, no entanto, de forma geral se observa uma tendência que permite cumprir com o objetivo de determinar a influencia do incremento do teor de álcool nas características do combustível diesel.

Estabilidade

A estabilidade das misturas álcool ao diesel é outro dos aspectos que requer especial atenção. Independentemente de que o etanol anidro utilizado nas formulações contém um teor máximo de água de 7000 ppm, ele é altamente higroscópico, absorve água da umidade do meio ambiente. O

aumento do teor de água nas misturas provoca problemas de instabilidade, que variam com a temperatura.

Uma avaliação preliminar da estabilidade das misturas foi realizada considerando as seguintes condições experimentais:

Temperatura, ºC	Umidade Relativa Média, % m/m	Tempo máximo de observação, horas
0	94	240
10	94	240
20	94	240
32	94	240

Nota: As observações foram feitas cada 24 h

Na tampa dos recipientes que contém as amostras se fez um pequeno furo com o objetivo de simular as condições de armazenamento do combustível no tanque do automóvel.

Os resultados que se obtiveram são apresentados no gráfico 4.3.

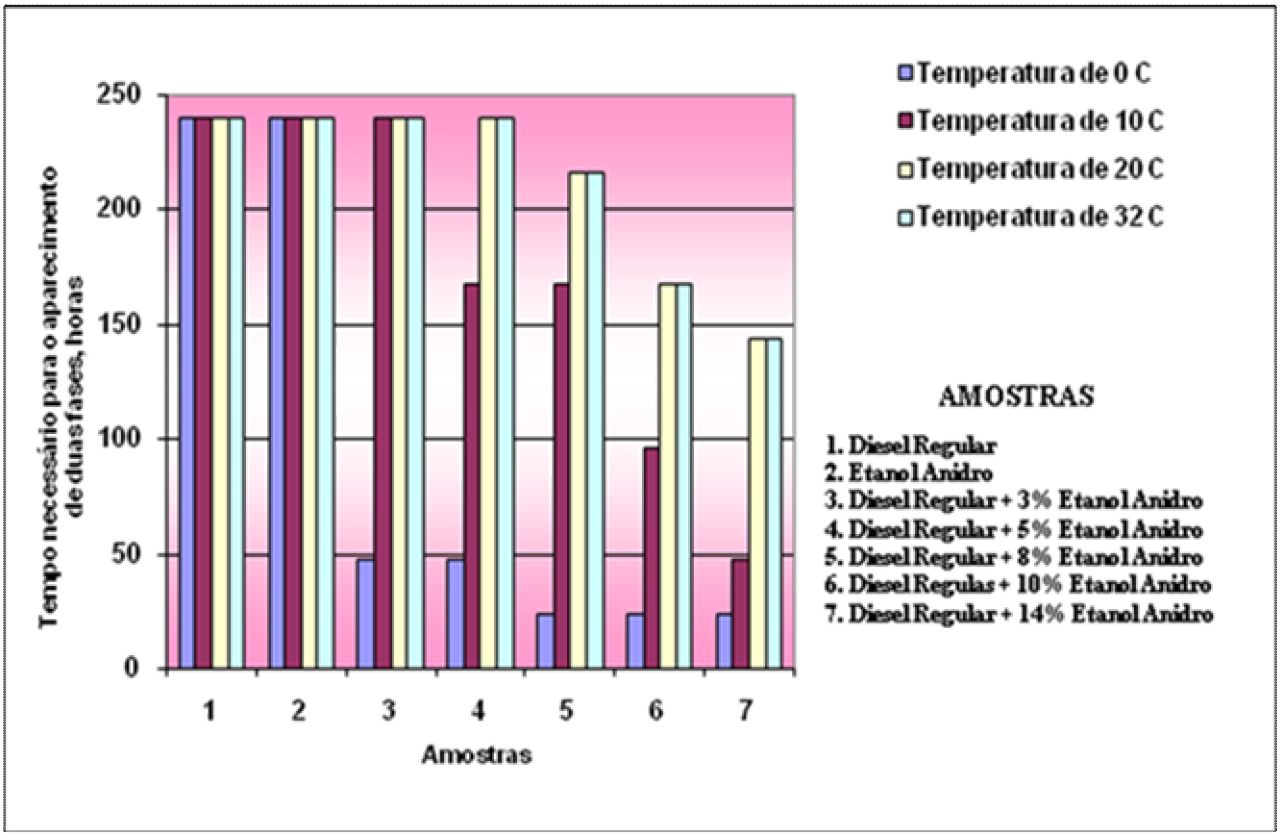


Gráfico 4.3 Variação da estabilidade das misturas com a temperatura

Como se previa, a instabilidade das misturas foi maior a temperaturas mais baixas e a maiores concentrações de álcool. No entanto, os resultados demonstram que não houve diferenças no comportamento da estabilidade das misturas às temperaturas a 20 e 32 ^{0}C.

4.2 Desenvolvimento de aditivos para a mistura com 8% de etanol anidro

A revisão bibliográfica e os resultados do item anterior demonstram que quando se pretende trabalhar com teores de álcool superiores a 3% ou estender o consumo destas misturas a motores diesel equipados com bombas injetoras rotativas é necessário introduzir na formulação um terceiro elemento, denominado "aditivo". Especificamente nas misturas álcool/diesel o aditivo deve garantir a homogeneização perfeita e corrigir lubricidade e número de cetano, propriedades afetadas pela adição do álcool.

Em casos como este, onde se precisa repor ou melhorar varias propriedades do combustível original é comum utilizar um “pacote de aditivos”.

Com o objetivo de propor um aditivo para a mistura com 8% de álcool serão estudados e avaliados vários produtos disponíveis no mercado.

4.2.1. Formulação e caracterização das misturas bases para o desenvolvimento do aditivo

Nos laboratórios do Centro de Pesquisas de Petróleo em Cuba realizou-se a caracterização físico – química das seguintes amostras:

1. Óleo diesel S-500
2. Óleo diesel S-500 + 2% Biodiesel
3. Óleo diesel S-500 + 8% AEAC
4. Óleo diesel S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC

Os resultados se apresentam na tabela 4.3.

Estas amostras serão utilizadas como base nos testes para o desenvolvimento do aditivo final.

Tabela 4.3 Caracterização físico – química do diesel e da mistura com 8% de etanol anidro

Característica	Método	Especificação (Tabela 2.2)	Óleo diesel S-500	Óleo diesel S-500 + 8% AEAC	Óleo diesel S-500 + 2% Biodiesel	Óleo diesel S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC
Densidade a 15°C, kg/m³	ASTM D 1298	0,820 – 0,865	0,8576	0,8556	0,8578	0,8563
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	ASTM D 130	1 máx.	1 b	1b	1 b	1b
Enxofre total, % m/m	ASTM D 1266	0,05 máx.	0,026	0,022	0,025	0,020
Índice de acidez, mg KOH/g	ASTM D 974	-	0,028	0,0272	0,028	0,0278
Viscosidade a 40°C, mm² / s	ASTM D 445	2,0 – 5,0	4,6737	4.5823	4,7000	4,6241
Cor ASTM	ASTM D 1500	3,0 máx.	1,0	1,0	1,0	1,0
Ponto de fulgor, ºC	ASTM D 93	38 mín	87	13	87	13
Água e sedimentos, % v/v	ASTM D 96	0,05 máx.	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência
Número de cetano	ASTM D 613	42 mín.	60,5	51,5	59,4	51,5
Poder Calorífico, kcal/kg	ASTM D 240	-	10100	9802	10002	9786
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, % m/m	ASTM D 189	0,25 máx.	0,04	0,037	0,04	0,035
Cinzas, % m/m	ASTM D 482	0,010 máx.	0,007	0,003	0,005	0,0026
Aromáticos totais, % m/m	Ultra- violeta	-	31,34	29,87	30,26	27,25
Destilação, °C PIE 5 10 20 30 40 50 60 70 80 90 95 PFE % Recobrado % Perdida % Resíduo	ASTM D 86	245 - 310	 217,0 241,5 253,5 267,5 277,0 286,0 295,5 306,5 319,0 335,0 362,0 385,0 388,0 98,0 1,0 1.0	 79,0 218,0 251,5 262,5 277,0 286,0 296,0 305,5 318,0 335,0 361,0 385,0 387,0 99,0 0.5 0,5	 2180 242,5 254,5 267,0 277,0 286,0 296,0 306,5 319,0 355,0 362,0 385,0 388,0 99,0 0,5 0,5	 79,0 220,0 252,0 263,0 278,0 286,0 295,5 305,5 318,0 355,0 362,0 385,0 388,0 98,5 0,2 0,3

Os resultados da tabela 4.3 indicam que estamos trabalhando com um combustível diesel brasileiro de menor teor de enxofre e aromáticos que o diesel cubano usado nos estudos do item 4.1, além de maior ponto de fulgor e poder calorífico.

4.2.2 Avaliação e seleção de aditivos solubilizantes

A estabilidade desta mistura é um aspecto que suscita muitas dúvidas e inseguranças quanto ao sucesso de uma aplicação generalizada das misturas álcool ao diesel.

Como se explicou no item 2.2.6.1, a estabilidade deve ser assegurada pela adição de um agente tensoativo que promova a solubilidade de forma estável. Ésteres metílicos de ácidos graxos vêm sendo largamente empregados como aditivos promotores da mistura etanol ao diesel [46-47-48-49-62], destacando-se entre eles o aditivo solubilizante AEP-102, fornecido pela Ecológica de Mato Grosso Ltda (ECOMAT). O aditivo utilizado na mistura em uma concentração de 2,6 %v/v garante a estabilidade para teores de água absorvida pela mistura de até 1200 ppm, fato que indica plena estabilidade em condições brasileiras de armazenagem [15-16]. As características do AEP-102 relacionaram-se no item 2.2.7.2.

Em 2004, Aranda na patente [9] descreve o processo catalítico para a produção de ésteres de sorbitan com ácidos graxos, propostos como promotores de estabilidade da mistura álcool ao diesel, aumentando a solubilidade do etanol no diesel independente da introdução preliminar do aditivo no álcool ou no diesel. Após a perfeita homogeneização do aditivo sobre uma das partes (etanol ou diesel) procede-se a adição do outro componente. Tanto a dissolução do aditivo quanto a homogeneização final ocorrem à temperatura ambiente (25°C). Opcionalmente poderão ser introduzidos outros promotores convencionais de índice de cetano [53]. Aditivos dessa natureza tornam-se mais viáveis economicamente quando analisados à luz de condições logísticas favoráveis.

Os ésteres graxos de sorbitan são comercializados por várias empresas sob a marca “SPAN”. Entre os SPANs, o monooleato de sorbitan (SPAN 80) é um dos ésteres proposto como aditivo solubilizante da mistura de combustível diesel com 8% de etanol anidro [9]. Sua concentração na

mistura foi minimizada a 0,5 %v/v, garantindo a estabilidade da mistura por 30 dias nas condições brasileiras de armazenagem [9]. As características do SPAN 80 relacionaram-se no item 2.2.7.1.

Neste estudo, pretende-se comparar quantitativamente o teor de água solubilizado por cada um destes aditivos, na mistura estudada. Partindo do principio de que o etanol anidro, usado na formulação das misturas, tem 7000 ppm água.

Os dados que se relacionam na tabela 4.4 referem-se ao teor de água extra que o aditivo é capaz de solubilizar. Esta água poderia ser absorvida do meio ambiente, devido o fato do etanol ser higroscópico, ou produto de contaminações nos tanques de armazenagem.

Estes resultados, acompanhados de um tratamento estatístico, permitirão determinar se existem diferenças significativas no teor de água admissível por um ou outro aditivo e assim, selecionar o melhor.

Os ensaios se desenvolveram nas condições experimentais relacionadas no item 3.2.2.

O teor de água limite foi determinado nas seguintes misturas:

- Mistura 1: Combustível diesel S-500 + 2% biodiesel + 8% AEAC
- Mistura 2: Combustível diesel S-500 + 2% biodiesel + 8% AEAC + 2,6% AEP-102
- Mistura 3: Combustível diesel S-500 + 2% biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80

Tabela 4.4 Teor de água extra admissível em 100 ml das misturas estudadas a 25 ^{0}C

Número de observações (n)	Mistura 1 ml	Mistura 2 ml	Mistura 3 ml
1	0,03	0,09	0,12
2	0,03	0,10	0,13
3	0,03	0,10	0,13
4	0,02	0,10	0,11
5	0,02	0,11	0,12
6	0,03	0,09	0,12

7	0,03	0,09	0,12
8	0,03	0,10	0,12
9	0,02	0,10	0,11
10	0,03	0,09	0,12
11	0,02	0,10	0,11
12	0,03	0,10	0,12
13	0,03	0,10	0,13
14	0,04	0,10	0,12
15	0,03	0,09	0,12
16	0,03	0,09	0,11
17	0,02	0,09	0,12
18	0,04	0,10	0,13
19	0,03	0,10	0,13
20	0,03	0,10	0,12
21	0,02	0,09	0,12
22	0,02	0,09	0,10
23	0,03	0,10	0,11
24	0,03	0,11	0,12
25	0,03	0,09	0,12
26	0,03	0,10	0,12
27	0,03	0,10	0,13
28	0,02	0,10	0,12
29	0,03	0,09	0,12
30	0,03	0,10	0,12
31	0,02	0,10	0,12
32	0,03	0,10	0,11
33	0,03	0,11	0,12
34	0,03	0,10	0,12
35	0,03	0,10	0,12

Uma simples observação dos dados permite dizer que o teor de água admitido pela mistura 1 é muito menor que o admitido pelas misturas 2 e 3. Isto pode-se verificar com mais clareza observando as estatísticas mostradas na tabela seguinte:

Tabela 4.5 Teor de água médio e mediano, e desvio padrão do teor de água das misturas

	Mistura 1 (ml)	**Mistura 2 (ml)**	**Mistura 3 (ml)**
Teor de água médio ($\bar{x}$)	0,0280	0,0977	0,1194
Desvio padrão do teor de água (s)	0,0055	0,0063	0,0071
Teor de água mediano (Me)	0,0300	0,1000	0,1200

Observa-se também que o teor de água admitido pela mistura 3, aditivada com SPAN 80, é maior que o admitido pela mistura 2, aditivada com AEP-102, ver gráfico 4.4. No entanto, para definir se esta diferença é significativa realizou-se o teste de hipótese não-paramêtrico de Wilcoxon que considera como hipótese nula que ambas as amostras vêm da mesma população ($Me_{Mistura2} = Me_{Mistura3}$), contra a hipótese alternativa que considera que as amostras vem de populações diferentes ($Me_{Mistura2} < Me_{Mistura3}$). O teste foi altamente significativo, rejeitou-se a hipótese nula com um nível de significância próximo de zero.

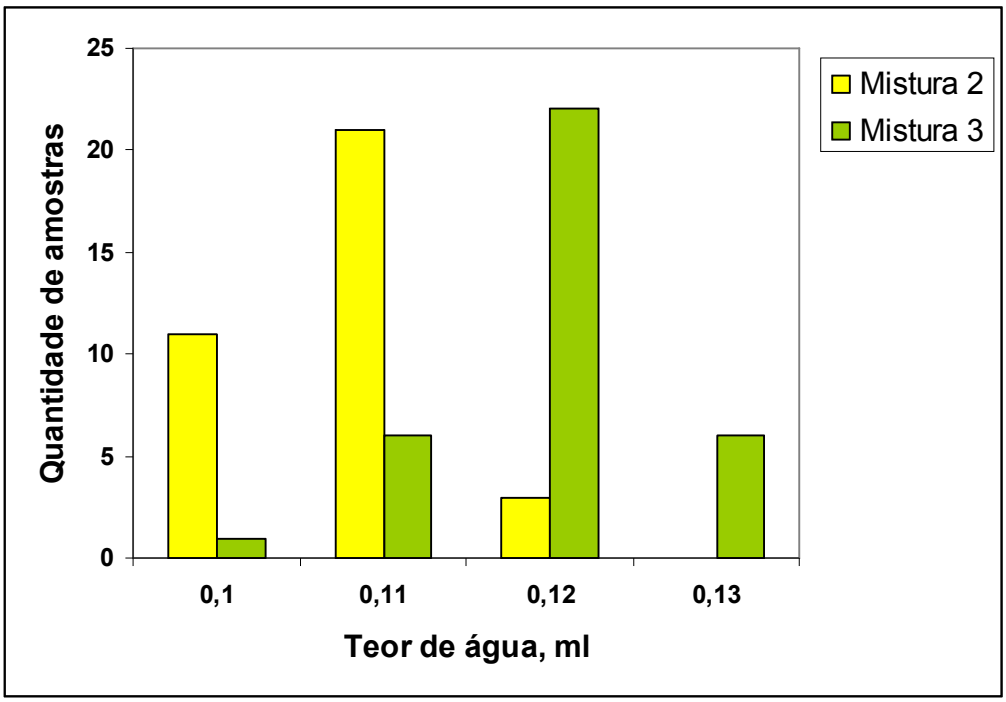


Gráfico 4.4 Teor de água nas misturas estudadas

O software utilizado para realizar o teste acima mencionado foi o MINITAB.

4.2.3 Proposta e avaliação de aditivos de lubricidade na mistura

Inicialmente realizaram-se estudos preliminares de carga/desgaste, pelo ASTM D 2783-71 (máquina de quatro bolas), focados em determinar a influência do aumento do teor de álcool na lubricidade do combustível diesel. Neste item o objetivo está centrado na proposta de um aditivo que aumente a lubricidade da mistura afetada pela adição do álcool, permitindo uma adequada utilização do combustível em sistemas de injeção com bomba rotativa. Este tem sido o limitante principal na aplicação generalizada desta mistura.

As bombas injetoras podem ser classificadas nos modelos em linha ou rotativas e são o componente mais importante do sistema de alimentação dos veículos diesel. Elas são responsáveis por injetar o combustível no motor para que ocorra a combustão. Esse trabalho é realizado em conjunto com o regulador de rotação, que controla todas as faixas de rotação de acordo com a carga aplicada ao

motor e o seu funcionamento, dosando a quantidade de diesel injetado e o inicio de injeção correto para a melhor combustão.

Uma característica muito importante das bombas rotativas é que a lubrificação dos seus componentes internos é feita pelo próprio combustível, o que as torna muito susceptíveis às características do mesmo, especialmente quando às alterações na lubricidade e presença de água ou outros contaminantes.

Diferentemente das bombas rotativas, as bombas em linha são lubrificadas internamente pelo óleo do cárter do motor, fato que as torna menos susceptíveis aos efeitos do combustível do que as bombas rotativas.

Na proposta do aditivo melhorador de lubricidade, o primeiro candidato foi o mesmo monooleato de sorbitan (SPAN 80), que cumpre com as características exigidas no item 2.2.6.3 para produtos usados com estes fins.

No Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, estudou-se a lubricidade das amostras relacionadas no item 3.2.2.3, utilizando os métodos ASTM D 6079-99 *"High Frequency Reciprocating Rig"* e ISO 12156 *"Diesel Fuel – Assessment of lubricity using the high frequency reciprocating rig" (HFRR))*. [6-8]

O teor de cada um dos componentes nas misturas foi selecionado considerando:

- 8% etanol anidro, porcentual ideal otimizado [15-16-31].
- 0,5% SPAN 80, porcentual minimizado [9], sua eficiência como solubizante foi avaliada no item anterior.
- 1,0% SPAN 80, se decidiu duplicar o teor de aditivo na mistura para verificar sua influência na lubricidade.
- 2% de biodiesel, regulamentado pela ANP a partir do 2006.

Os resultados dos ensaios de lubricidade são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de lubricidade

Nº	Identificação das amostras	Volume do recipiente (ml)	Taxa de renovação do combustível (ml/min)	Desgaste médio ASTM 6079 WSD (mm)	Desgaste médio ISO 12156 WS1,4 (μm)	Coeficiente médio de atrito	Espessura média do filme (%)
1	Óleo diesel –S-500	15	1,2	0,35±0,02	355±3	0,223	59
2	Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro	15	1,4	0,42±0,02	410±2	0,237	11
3	Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro + 0,5% SPAN 80	15	1,4	0,29±0,03	295±3	0,213	54
4	Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro + 1,0% SPAN 80	15	2,0	0,25±0,02	255±3	0,241	48
5	Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro + 2% biodiesel	15	2,1	0,35±0,01	352±3	0,193	43
6	Óleo diesel –S-500 + 8% Etanol Anidro + 2% biodiesel + 0,5% SPAN 80	15	2,0	0,27±0,02	275±2	0,141	52

As considerações relativas às lubricidades apresentadas na tabela anterior se relacionam a seguir:

1. O ensaio realizado com a amostra 2, forneceu resultados que não permitem classifica-la como adequada para utilização em motores diesel; o limite superior prescrito pela norma ISO 12156 (WS1,4) e recomendado pela BOSCH para evitar o desgaste excessivo do sistema de injeção é 400 μm (máx.) a 60 ^{0}C. Gráficos 4.5 e 4.6.
2. Nos ensaios 3, 4 e 6, os desgastes obtidos nas avaliações foram nominalmente inferiores àqueles observados com o uso do óleo diesel ensaiado nas mesmas condições. Gráficos 4.7, 4.8 e 4.10.
3. No ensaio 5, os valores nominais do desgaste aproximaram-se daqueles obtidos com o uso da amostra 1 (Óleo diesel). Gráficos 4.5 e 4.9.
4. A maior porcentagem de aditivo SPAN 80 na amostra 4, relativamente à amostra 3, reduziu o valor nominal de desgaste. Entretanto, o coeficiente médio de atrito foi um pouco maior

para a amostra 4, acompanhado de pequena redução da espessura do filme. Este comportamento pode ser observado nos gráficos 4.7 e 4.8.

5. As amostras 5 e 6, que possuíam biodiesel em suas composições, também tiveram resultados afetados pela presença do aditivo SPAN 80. Observou-se uma significativa redução nas medidas dos diâmetros da elipse de desgaste com o uso do aditivo supracitado. Gráficos 4.9 e 4.10.

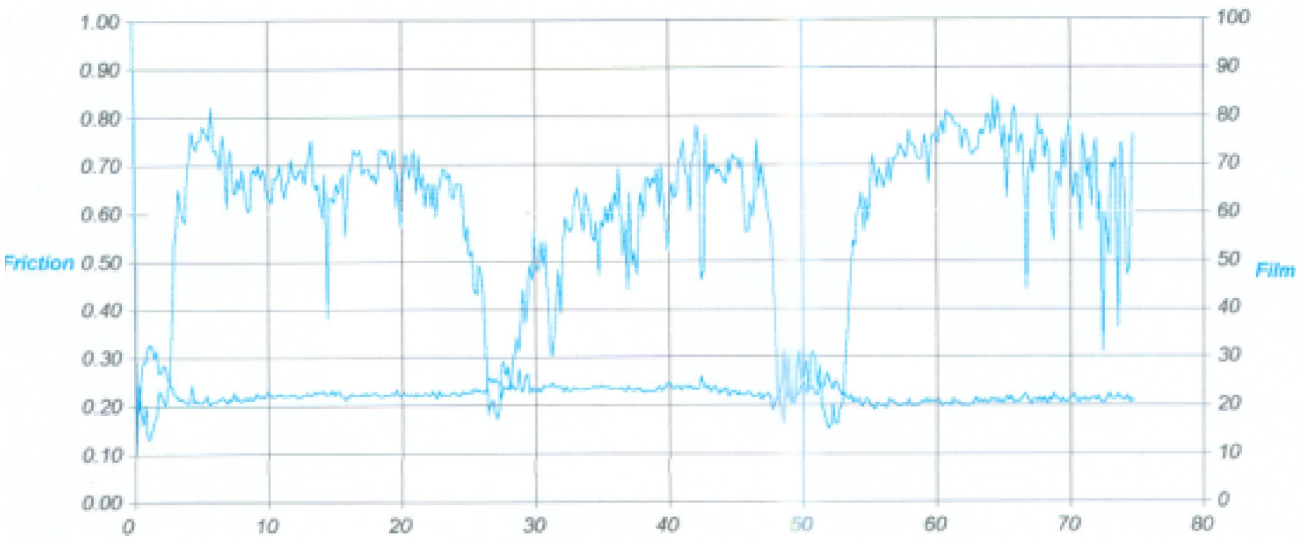


Gráfico 4.5 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 1

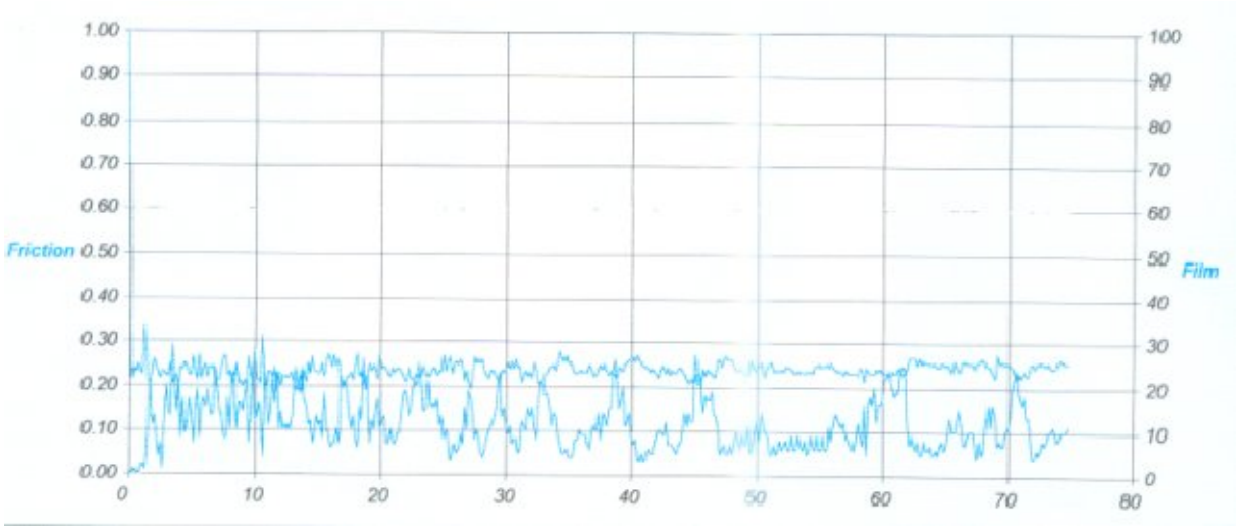


Gráfico 4.6 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 2

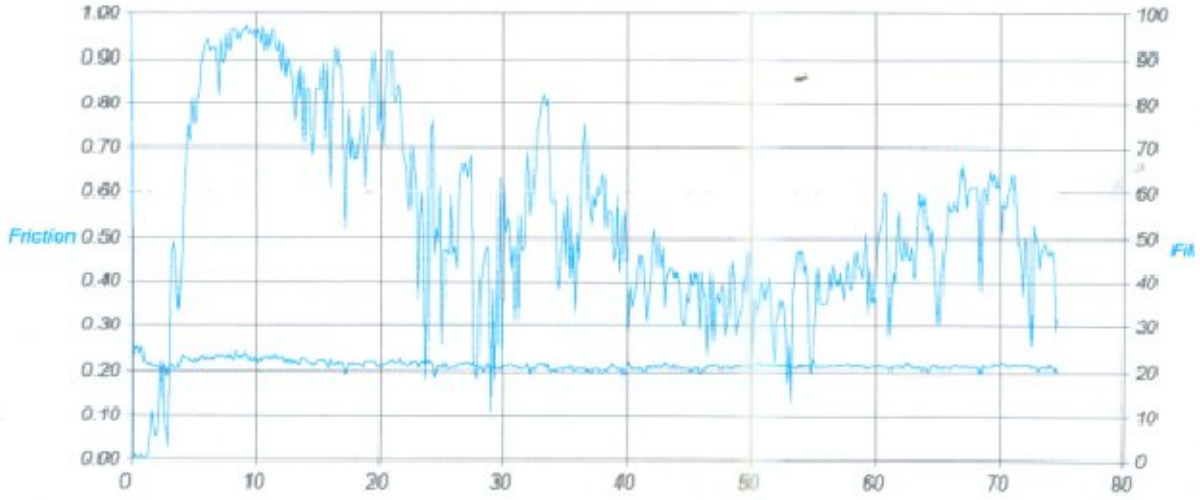


Gráfico 4.7 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 3

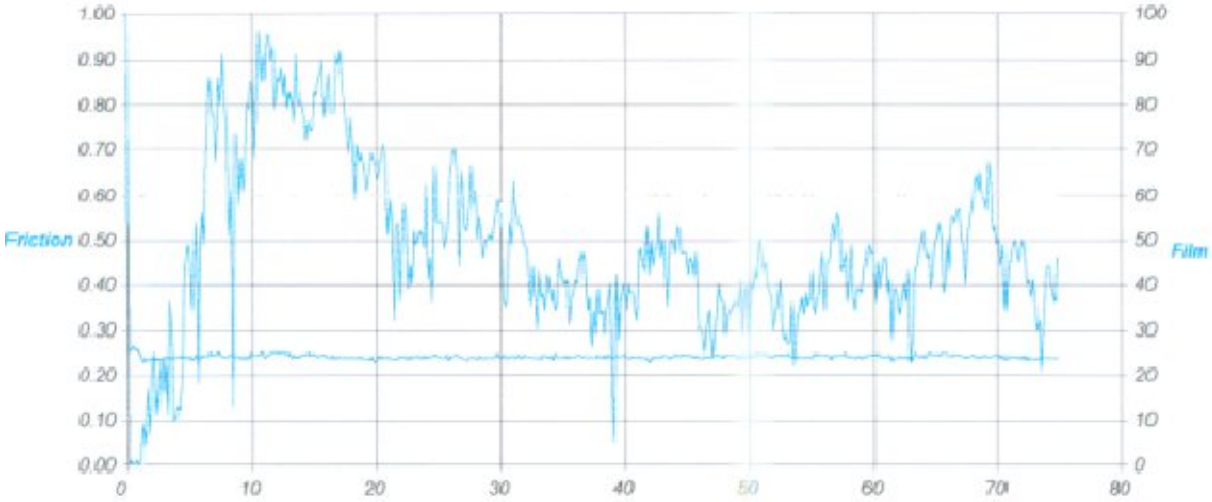


Gráfico 4.8 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 4

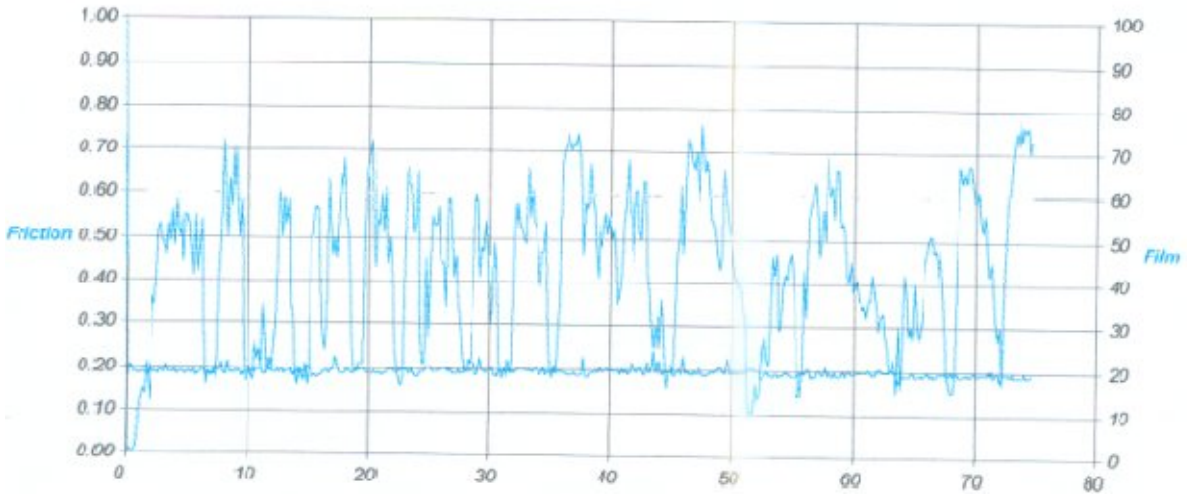


Gráfico 4.9 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 5

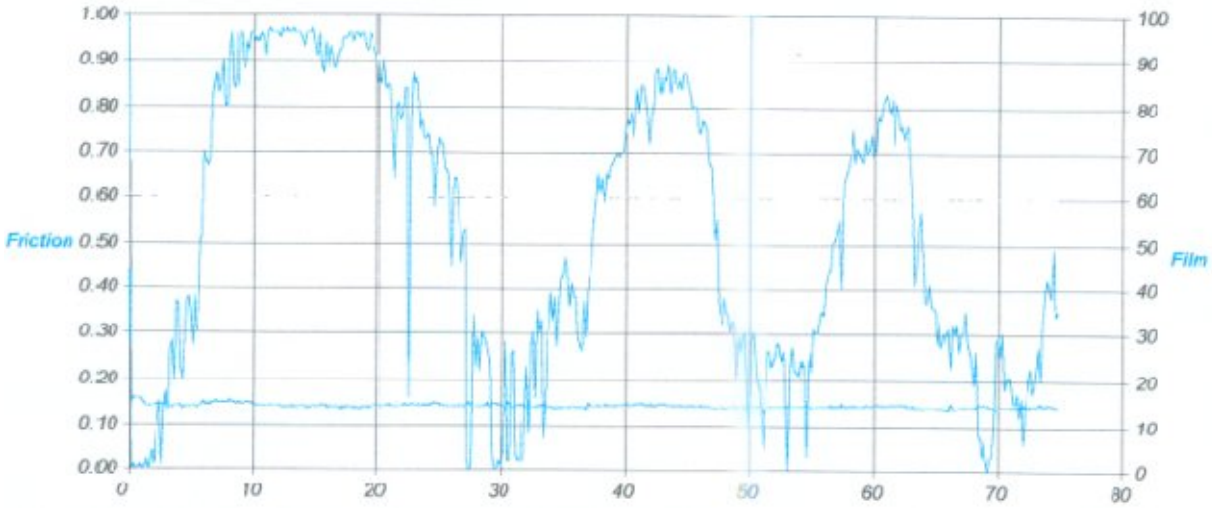


Gráfico 4.10 Coeficiente médio de atrito e espessura do filme na amostra 6

Como se comprovou na analise anterior, o aditivo SPAN 80 possui também a propriedade de aumentar a lubricidade da mistura. Os melhores resultados também se obtiveram quando adicionado na mesma concentração recomendada no item 4.2.2 para aumentar a solubilidade da mistura (0,5%).

No entanto, apesar dos ensaios de medição de lubricidade em laboratório mostrarem que os resultados encontrados para a mistura aditivada com SPAN 80 são melhores que os encontrados para o diesel puro, é imprescindível o desenvolvimento de testes de durabilidade acelerada em dinamômetro com motor veicular típico com bomba injetora rotativa para reafirmar a efetividade do aditivo.

4.2.4 Proposta e avaliação de aditivos elevadores de cetano na mistura

A adição de álcool ao óleo diesel também resulta na redução do número de cetano, podendo exigir outro aditivo que confira à mistura melhor qualidade de ignição, conforme a natureza do óleo diesel a ser usado.

Partindo destas analises, pretende-se avaliar o aditivo Biomix-D como melhorador da qualidade de ignição da mistura de combustível diesel com 8% de etanol anidro, redefinindo sua concentração. O Biomix-D, foi patenteado em Cuba [21] para ser adicionado ao diesel em uma concentração de 0,1%. Suas características relacionaram-se no item 2.2.7.4.

É importante destacar que, no inicio dos testes realizados para determinar o efeito do aditivo Biomix-D como melhorador do número de cetano, utilizou-se óleo diesel S-500, no entanto, esta qualidade de combustível tem um elevado número de cetano, próximo de 60 (tabela 4.3), que não permite avaliar a influencia do Biomix-D na qualidade de ignição do combustível.

Tais razões justificam a utilização de Óleo diesel interior nestes estudos. As especificações de qualidade do Óleo diesel interior são apresentadas na tabela 2.2.

As amostras estudadas relacionaram-se no item 3.2.2.4.

Os resultados dos ensaios de número de cetano, reportados na tabela 4.7, permitem comprovar que a adição de etanol anidro ao combustível diesel diminui significativamente o número de cetano do combustível diesel.

O aditivo SPAN 80, composto por ésteres de sorbitol, usado para melhorar a estabilidade e a lubricidade da mistura também aumenta ligeiramente o número de cetano. [62]

A adição do aditivo Biomix-D também aumentou o número de cetano da mistura, este incremento poderia considerar-se insignificante por estar dentro do erro do método de ensaio, no entanto, no desenvolvimento do teste de número de cetano se reporta uma diminuição do consumo das misturas aditivadas com Biomix-D em relação à mistura de óleo diesel metropolitano + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80, chegando praticamente a igualar-se com o consumo do motor trabalhando com óleo diesel interior.

Os melhores resultados em relação ao aumento do número de cetano se obtiveram na amostra aditivada com 0,1% de Biomix-D.

Tabela 4.7 Número de cetano nas amostras estudadas

Identificação	Número de cetano ASTM D 613
Óleo diesel interior	47,4±2
Biodiesel (Agropalma)	64,0±2
Óleo diesel interior + 2% Biodiesel	47,5±3
Óleo diesel interior + 0,5% SPAN 80	47,8±2
Óleo diesel interior + 0,1% Biomix-D	47,8±2
Óleo diesel interior + 2% Biodiesel + 8% AEAC	42,0±2
Óleo diesel interior + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80	42,8±3
Óleo diesel interior + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D	43,5±2
Óleo diesel interior + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80 + 0,3% Biomix-D	43,2±2
Óleo diesel interior + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80 + 0,5% Biomix-D	43,3±2

4.2.5 Resumo da composição do aditivo

Nos itens anteriores definiram-se os componentes do aditivo final e seus respectivos teores.

Este aditivo será denominado como DIOLEFECT e formulado a partir da mistura de 0,5% de SPAN 80 com 0,1% de BIOMIX-D. As características de ambos produtos se apresentaram nos itens 2.2.7.1 e 2.2.7.4, respectivamente.

Conforme demonstram os resultados de laboratório, o produto atua como solubilizante na mistura de combustível diesel com 8% álcool, além de melhorar sua lubricidade, evitando o desgaste nas bombas que injetam o combustível, e de aumentar sua qualidade de combustão, facilitando as

partidas a frio, aumentando a potência do motor, reduzindo as emissões de poluentes e economizando combustível.

A adição do DIOLEFECT poderá ser feita tanto sobre o diesel quanto sobre o etanol. Após a perfeita homogeneização do aditivo sobre uma das partes (etanol ou diesel) procede-se a adição do outro componente. Tanto a dissolução do aditivo quanto a homogeneização final ocorrem à temperatura ambiente (25°C).

Aditivos com essa flexibilidade tornam-se mais viáveis economicamente quando analisados à luz de condições logísticas favoráveis. A possibilidade de adição do aditivo primariamente no combustível diesel é importante uma vez que as centrais de produção e distribuição de diesel são normalmente menos fragmentadas que as centrais alcooleiras, facilitando grandemente o controle logístico.

4.3 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora em linha

Independentemente de que a literatura consultada e os testes de número de cetano indiquem a necessidade de incluir um melhorador da combustão na formulação do pacote de aditivos é muito importante realizar uma verificação pratica, devido a que sua adição na mistura implicaria um incremento no custo do produto final.

Os testes de bancada são uma ferramenta muito importante para responder esta questão.

Com este objetivo, realizaram-se estudos dinamômetricos preliminares em um motor diesel CUMMINS MOD BTAA 5.9, equipado com bomba injetora em linha [3], consumindo as seguintes qualidades de combustível:

- Óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel
- Mistura: Óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80

As características do motor e as condições experimentais em que se desenvolveram os testes apresentaram-se no item 3.2.4.

Nas tabelas 4.8 e 4.9 relacionam-se os resultados obtidos nos testes, usados no levantamento das curvas características de desempenho do motor (gráfico 4.11).

Os dados da temperatura de retorno do combustível ao tanque, com um valor máximo de 44 ^{o}C, permitiram comprovar que não há possibilidade de vaporização significativa do álcool no sistema de injeção.

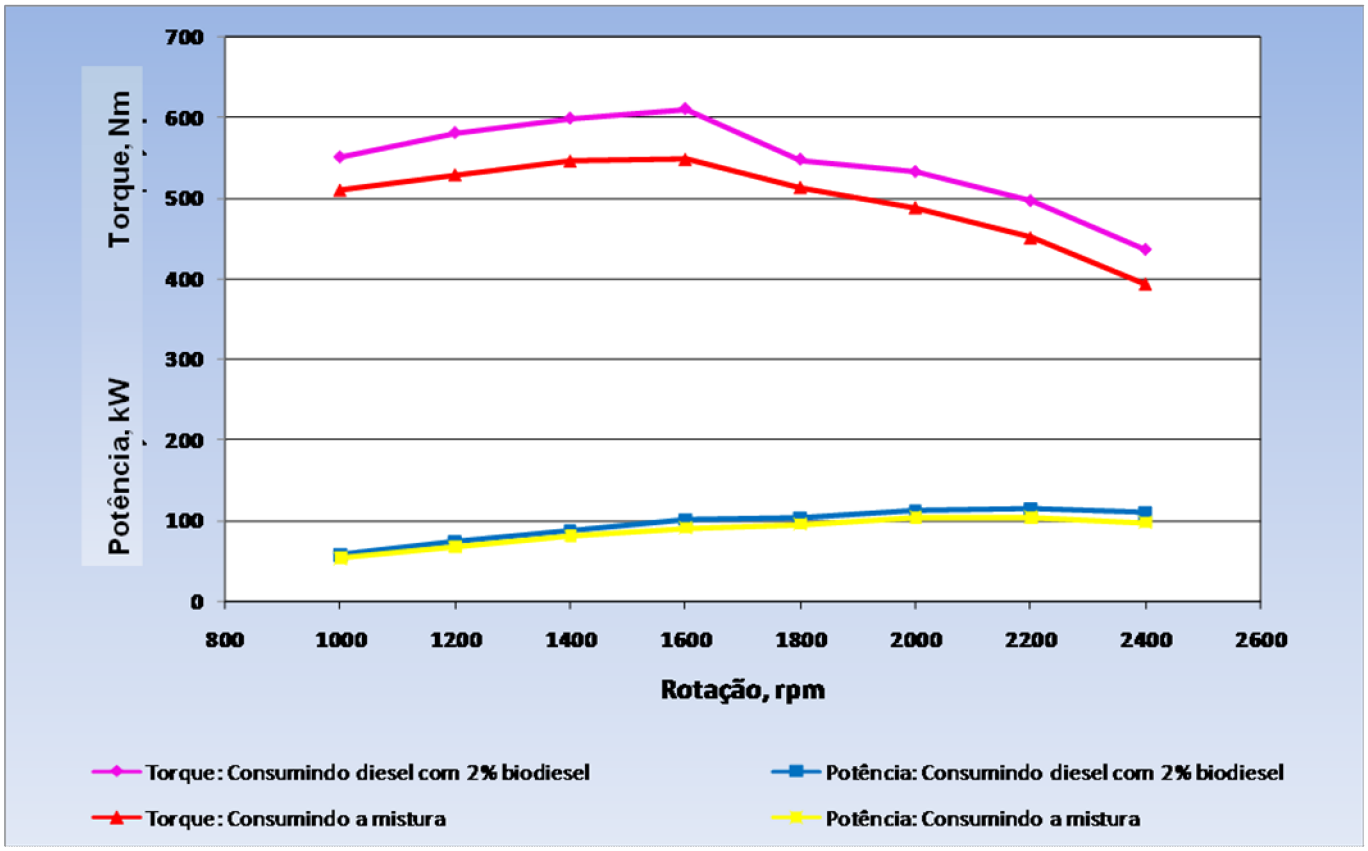


Gráfico 4.11 Curvas características do motor CUMMINS MOD BTAA 5.9

Torque e Potência

Adicionalmente, calculou-se a perda de potência do motor ao consumir a mistura, com relação aos valores obtidos consumindo o óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel. Estes resultados mostram-se na tabela 4.10.

Tabela 4.8 Desempenho do motor consumindo Óleo diesel –S-500

Rotação rpm	Torque Nm	Potência kW	Temperatura do retorno combustível ao tanque ºC	Temperatura do ar que entra ao motor ºC	Temperatura de saída dos gases de emissão ºC
1000	550,7±2	57,5±2	27	74	391
1200	580,8±2	74,1±2	29	88	430
1400	598,7±3	87,7±2	31	106	430
1600	610,5±2	101,4±2	31	122	418
1800	547,9±2	102,4±3	34	131	405
2000	532,6±2	111,8±2	39	137	395
2200	496,7±2	114,2±2	40	150	418
2400	436,5±3	109,0±2	44	156	431

Tabela 4.9 Desempenho do motor consumindo a mistura (Óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80)

Rotação rpm	Torque Nm	Potência kW	Temperatura do retorno combustível ao tanque ºC	Temperatura do ar que entra ao Motor ºC	Temperatura de saída dos gases de emissão ºC
1000	510,2±2	52,7±2	32	68	186
1200	529,3±2	67,2±3	33	82	285
1400	546,5±2	80,4±2	34	97	309
1600	548,5±2	91,1±2	35	113	325
1800	513,6±3	95,5±2	38	124	329
2000	488,5±2	103,2±2	40	136	335
2200	450,9±2	104,1±2	42	146	342
2400	393,5±4	98,1±3	44	152	355

Adicionalmente, calculou-se a perda de potência do motor ao consumir a mistura, com relação aos valores obtidos consumindo o óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel. Estes resultados mostram-se na tabela 4.10.

Tabela 4.10 Perda de Potência do Motor ao consumir a Mistura

Rotação rpm	Perda de Potência %
1000	8,3
1200	9,3
1400	8,3
1600	10,1
1800	6,7
2000	7,7
2200	8,8
2400	10,0
Média	**8,6**

A potência do motor se reduziu quase proporcionalmente ao teor de etanol adicionado na mistura, com perda média de 8,6%±2%. [83]

O momento de força (torque) teve uma redução média de 8,58%, significativamente acima da esperada, considerando-se a diferença entre os poderes caloríficos ser próxima de 2%. [83]

Acredita-se que a redução observada no torque foi causada pela redução do débito de combustível da bomba injetora, promovida pelo dispositivo de controle dessa dosagem (LDA), que é atuado pela pressão do coletor de admissão do motor. Como a mistura tem um poder calorífico menor que o óleo diesel, a temperatura dos gases de escapamento também é reduzida, o que afeta o desempenho do turbo-alimentador de ar, que passa a injetar menos ar nos cilindros do motor. [2-12]

Controlou-se também durante os testes em bancada o consumo específico de combustível. Os resultados que se obtiveram são apresentados na tabela 4.11, observando-se um aumento de 2,8% (cerca de 0,35% por cada 1% de etanol adicionado). O consumo de combustível aumentou conforme se reduziu o poder calorífico do combustível diesel pela adição de álcool. [2-12]

Tabela 4.11 Consumo específico de combustível

Rotação rpm	Consumo Específico Combustível Diesel g/kw h	Consumo Específico da Mistura g/kw h
1000	295	318
1200	248	259
1400	247	250
1600	258	263
1800	268	273
2000	274	279
2200	290	294
2400	314	318
Média	**274,2**	**282**
Aumento médio de consumo específico, %	**2,8**	

No gráfico 4.12, mostra-se o consumo específico de combustível nos dos pontos estudados.

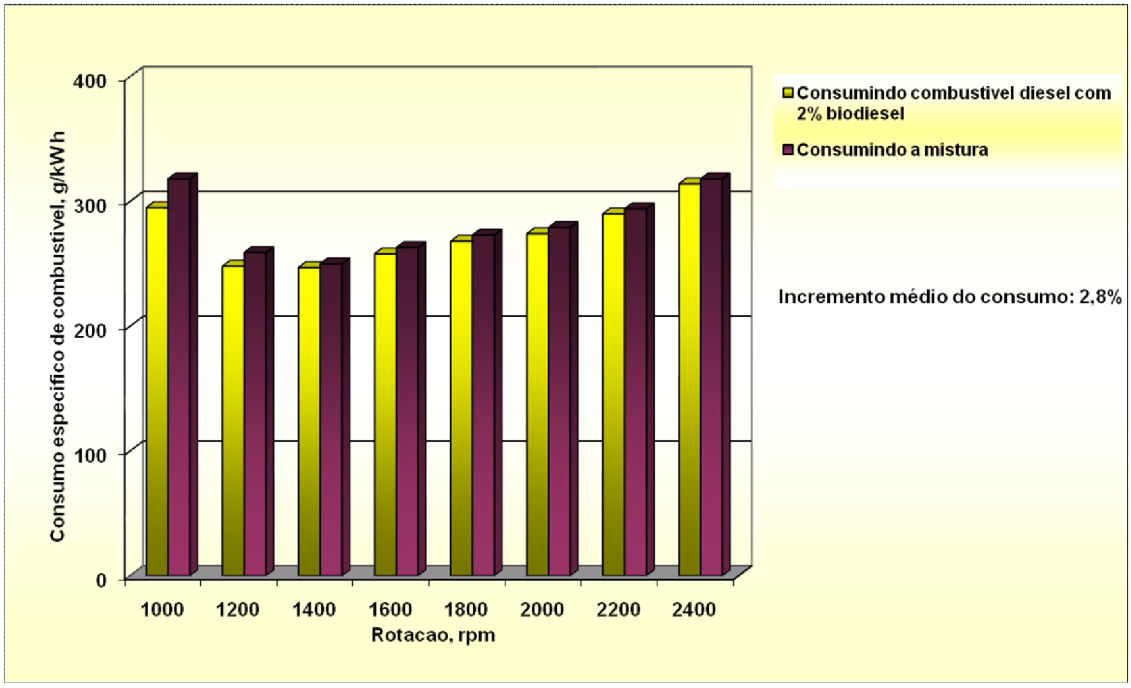


Gráfico 4.12 Consumo específico de combustível

Os resultados alcançados nos ensaios em bancada dinamométrica mostram que, a utilização da mistura estudada não implica em qualquer alteração tecnológica ou tratamentos especiais e nem sequer uma regulagem especial. Só seria preciso incluir na formulação do pacote de aditivos um melhorador de cetano (tipicamente um nitrato orgânico), de modo a recuperar a qualidade de auto-inflamação do combustível para uma combustão mais eficiente. [101]

4.4 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora rotativa

Os estudos dinamômetricos realizaram-se em um motor diesel MWM Modelo 4.10TCA equipado com bomba de injeção rotativa [26], consumindo as qualidades de combustíveis especificadas no item 2.2.2.

As características do motor e as condições experimentais dos testes também se apresentaram no item 2.2.2.

Nas tabelas 4.12 e 4.13 relacionam-se os resultados obtidos nos testes, usados no levantamento das curvas características de desempenho do motor (gráfico 4.13).

Tabela 4.12 Desempenho do motor consumindo combustível Diesel S-500 com 2% de Biodiesel – Torque e Potência

Rotação	1ra corrida		2da corrida		3ra corrida		Média	
rpm	Torque Nm	Potência kW	Torque Nm	Potência kW	Torque Nm	Potência kW	Torque Nm	Potência kW
1217	454	58	410	50	396	47	420,00	51,62
1332	479	67	445	59	421	53	448,33	59,60
1500	485	73	460	66	437	57	460,67	65,50
1573	497	82	466	71	446	60	469,67	70,96
1694	507	90	475	78	454	63	478,67	76,98
1798	508	96	483	83	466	67	485,67	81,88
1882	497	98	488	88	483	73	489,33	86,32
1961	487	100	485	92	495	80	489,00	90,67
2000	477	102	478	93	501	86	485,33	93,55
2102	467	103	474	94	506	91	482,33	95,93
2172	457	104	468	96	491	89	472,00	96,32
2244	448	105	462	96	488	89	466,00	96,76
2307	439	106	455	97	483	89	459,00	97,35
2363	431	107	448	97	498	92	459,00	98,55
2418	423	107	444	98	502	93	456,33	99,37
2473	416	108	441	99	495	93	450,67	99,91
2500	406	107	437	99	486	92	443,00	99,45
2557	398	107	434	100	498	95	443,33	100,52
2591	391	106	431	101	491	95	437,67	100,70
2620	386	106	428	101	486	96	433,33	100,97
2646	380	105	425	102	481	97	428,67	101,43
2665	373	104	421	102	478	97	424,00	101,03
2677	367	103	416	102	474	98	419,00	100,96
2715	361	103	413	103	470	98	414,67	101,21
2747	353	102	407	103	466	97	408,67	100,52
2765	347	100	401	104	464	98	404,00	100,82
2773	331	96	394	104	462	98	395,67	99,37
2775	339	99	390	104	460	98	396,33	100,17
2793	322	94	384	104	458	98	388,00	98,73
2815	316	93	375	103	456	98	382,33	98,05

Tabela 4.13 Desempenho do motor consumindo a Mistura – Torque e Potência

Rotação	1ra corrida		2da corrida		3ra corrida		Média	
rpm	Torque Nm	Potência kW	Torque Nm	Potência kW	Torque Nm	Potência kW	Torque Nm	Potência kW
1165	420	51	376	50	371	45	389,00	48,75
1317	457	63	430	59	398	52	428,33	58,01
1466	471	72	449	66	415	57	445,00	65,10
1500	489	83	459	73	430	61	459,33	72,30
1775	498	93	467	79	445	66	470,00	79,19
1885	484	96	475	84	457	72	472,00	83,85
1975	469	97	477	88	466	77	470,67	87,33
2000	457	99	473	90	476	83	468,67	90,54
2145	445	100	465	91	481	87	463,67	92,65
2223	435	101	459	92	479	90	457,67	94,42
2293	425	102	454	93	474	92	451,00	95,68
2353	415	102	448	94	468	93	443,67	96,42
2402	406	102	442	95	463	94	437,00	97,04
2443	397	102	437	96	456	94	430,00	97,19
2487	390	102	432	97	451	95	424,33	97,86
2500	382	101	427	98	445	95	418,00	97,92
2550	377	101	422	100	440	96	413,00	98,89
2581	371	100	416	101	435	96	407,33	99,09
2624	365	100	407	101	430	96	400,67	99,10
2636	361	100	396	100	427	96	394,67	98,55
2657	357	99	389	99	425	97	390,33	98,44
2667	352	98	383	99	424	97	386,33	98,10
2675	347	97	376	98	422	98	381,67	97,73
2697	340	96	370	97	421	98	377,00	97,01
2705	337	95	365	96	419	99	373,67	96,82

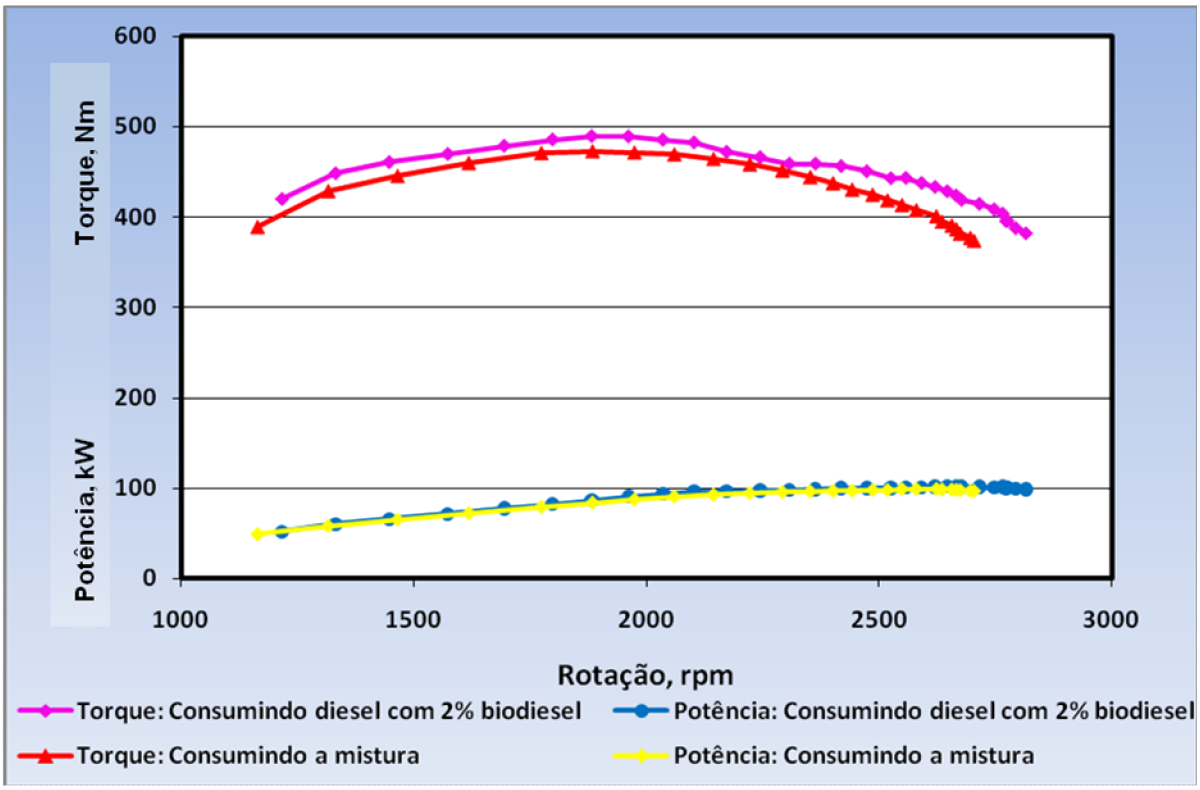


Gráfico 4.13. Curvas características do motor MWM Modelo 4.10TCA

Torque e Potência

Adicionalmente se calculou a perda de potência do motor ao consumir a mistura, em relação aos valores que se obtiveram consumindo combustível diesel S-500 (com 2% Biodiesel). Estes resultados se apresentam na tabela 4.14.

Tabela 4.14 Perda de potência do motor

Rotação rpm	Perda de Potência %
1447	0,6
1798	3,3
1882	2,9
2035	3,2
2307	1,7
2557	1,6
2620	1,8
2665	2,9
2677	3,2
2715	4,33
Média	**2,55**

A perda média de potência do motor MWM Modelo 4.10TCA foi de 2,55±2%, consumindo a mistura estudada em relação a seu desempenho consumindo o combustível diesel de referencia. Este valor é inferior ao resultado obtido em estudos anteriores (item 4.3) com a mistura sem aditivar (8,6%±2%), demonstrando-se a efetividade do aditivo utilizado para melhorar a qualidade de ignição na mistura. [25-76]

Adicionalmente, se realizou o levantamento das curvas de consumo específico (g/kW.h) do motor a partir do consumo absoluto (g/h) e as respectivas potências (kW).

As curvas de consumo específico se caracterizam por serem diretamente proporcionais ao rendimento do motor em função das condições de operação e dos combustíveis que estão sendo testados. Nesta avaliação se registrou um incremento médio do consumo específico de combustível de 1,8%, também inferior ao valor obtido em estudos anteriores com a mistura sem aditivo (2,8%). Estes resultados se reportam na tabela 4.15.

Tabela 4.15. Consumo específico de combustível

Rotação rpm	Consumo específico de combustível – 1ra corrida g/kWh		Consumo específico de combustível – 2da corrida g/kWh		Consumo específico de combustível – 3ra corrida g/kWh		Consumo específico médio de combustível g/kWh	
	Combustível Diesel	Mistura	Combustível Diesel	Mistura	Combustível Diesel	Mistura	Combustível Diesel	Mistura
1798	265	274	266	266	266	267	265,67	269,00
1882	252	256	256	262	256	266	254,67	261,33
2035	266	265	255	261	255	256	258,67	260,67
2307	246	250	235	239	235	241	238,67	243,33
2557	240	252	234	242	234	240	236,00	244,67
2620	245	244	236	244	236	244	239,00	244,00
2665	253	257	236	239	236	237	241,67	244,33
2677	257	257	237	243	237	240	243,67	246,67
2715	248	251	234	238	234	242	238,67	243,67
Média	**252,44**	**256,22**	**243,22**	**248,22**	**243,22**	**248,11**	**246,30**	**250,85**
Aumento médio de consumo específico, %							**1,85**	

No gráfico 4.14, mostra-se o consumo específico de combustível nos pontos estudados.

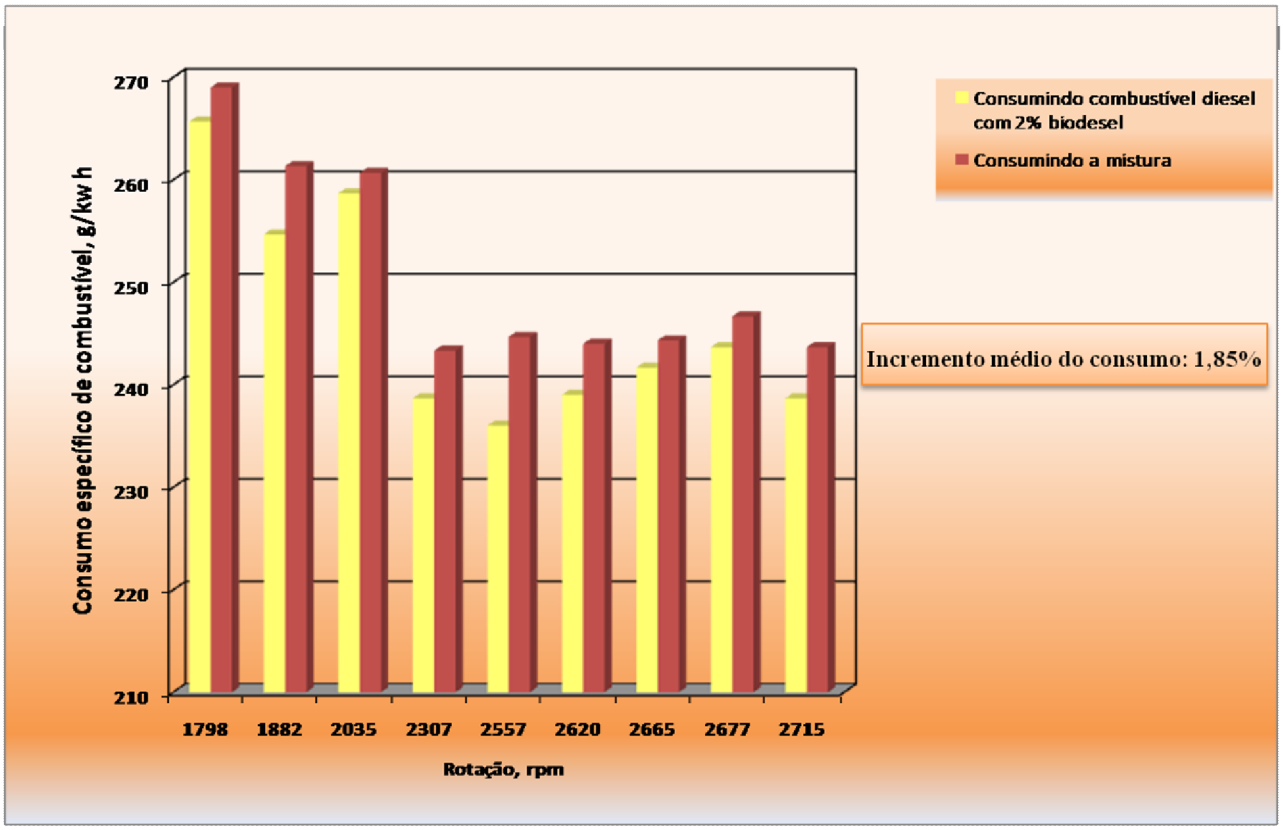


Gráfico 4.14 Consumo específico de combustível

Os resultados obtidos nos estudos realizados em bancada dinamômetrica mostram que, a incorporação do aditivo melhorou a qualidade de ignição da mistura proposta, influindo positivamente no desempenho e consumo do motor. [64]

4.5 Emissão de poluentes em motores diesel alimentados com misturas álcool ao diesel

4.5.1 Determinação do efeito da adição do álcool ao diesel sobre as emissões do motor

De acordo com a literatura, os resultados dos ensaios em motores veiculares típicos com bombas injetoras tanto em linha como rotatórias, com as regulagens mantidas conforme especificação do

fabricante, mostram que as emissões de fumaça e material particulado (MP) são reduzidas pelo uso do álcool, e de maneira tanto mais pronunciada quanto maior o teor de álcool.[11-43-50-55-63-64-80]

Com o objetivo de verificar a influência do teor de álcool, usado na formulação das misturas, nas emissões do motor diesel realizaram-se em Cuba medições preliminares das emissões de CO, SO_2, NO_x e material particulado em um motor 1 VD 8/8-2 SL monocilíndrico, equipado com bomba de injeção em linha, consumindo as seguintes qualidades de combustível:

1. Óleo diesel regular
2. Óleo diesel regular + 3% AEAC
3. Óleo diesel regular + 8% AEAC
4. Óleo diesel regular + 14% AEAC

As características do analisador de gás e o procedimento seguido para as medições apresentam-se no item 3.2.4.1.

Os resultados obtidos, com o motor trabalhando em três níveis diferentes de aceleração, são apresentados na tabela 4.16.

Tabela 4.16 Resultados dos testes de emissão

Emissões	Óleo Diesel Regular	Óleo Diesel Regular + 3% AEAC	Óleo Diesel Regular + 8% AEAC	Óleo Diesel Regular + 14% AEAC
1200 rpm				
SO_2 (mg/m^3)	33,00	29,00	0,75	0,67
CO (ppm)	317,00	254,00	172,00	13,00
NO_x (mg/m^3)	226,00	220,00	214,00	18,00
Material particulado (mg/m^3)	0,63	0,61	0,58	0,35
1800 rpm				
SO_2 (mg/m^3)	57,00	41,00	5,00	3,00
CO (ppm)	290,00	225,00	173,00	20,00
NO_x (mg/m^3)	200,00	195,00	189,00	27,00
Material particulado (mg/m^3)	0.44	0.41	0.37	0,13
2400 rpm				
SO_2 (mg/m^3)	47,00	45,00	9,60	5,3
CO (ppm)	250,00	190,00	177,00	32,00
NO_x (mg/m^3)	199,00	175,00	165,00	13,00
Material particulado (mg/m^3)	0,43	0,38	0,35	0,32
Emissões Médias				
SO_2 (mg/m^3)	45,67	38,30	5,12	3,00
CO (ppm)	283,30	223,00	174,00	21,67
NO_x (mg/m^3)	208,33	196,67	189,33	19,33
Material particulado (mg/m^3)	0,50	0,47	0,43	0,27

Com uma simples verificação visual, observa-se uma redução significativa na emissão de poluentes na medida que aumenta o teor de álcool na mistura combustível. As emissões médias de SO_2, CO e

NO_x tiveram uma redução superior a 90% e o material particulado diminuiu 46%, na mistura com 14% de AEAC em relação ao diesel.

4.5.2 Análise da composição dos gases de emissão do motor Diesel com bomba injetora em linha

Paralelamente ao desenvolvimento dos testes de desempenho e consumo de combustível no motor CUMMINS MOD BTAA 5.9, instalado em dinamômetro, determinou-se á composição dos gases de escapamento (O_2, CO, CO_2, NO_x e hidrocarbonetos) consumindo as seguintes qualidades de combustível:

- Combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel)
- Mistura de combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel) + 8% de etanol anidro + 0,5% SPAN 80

Os ensaios de emissão se desenvolveram conforme as especificações do item 3.2.5.2.

Nas tabelas 4.17 e 4.18, apresenta-se um estimativo dos poluentes emitidos pelo motor durante o desenvolvimento dos testes de desempenho.

Tabela 4.17 Composição dos gases de emissão do motor estudado consumindo Óleo diesel S-500 + 2% Biodiesel

Rotação rpm	O_2 %	CO %	CO_2 %	Hidrocarbonetos ppm	NO_X ppm
1000	10,00	0,11	8,30	7,00	823,000
1200	11,50	0,02	7,20	7,00	867,00
1400	12,20	0,01	6,60	7,00	892,00
1600	11,80	0,02	6,90	8,00	895,00
1800	12,10	0,02	6,60	7,00	760,00
2000	12,10	0	6,80	8,00	575,00
2200	11,90	0	6,90	6,00	472,00
2400	12,10	0	6,80	7,00	365,00
Média	**11,71**	**0,023**	**7,01**	**7,13**	**706,13**

Tabela 4.18 Composição dos gases de emissão do motor estudado consumindo a Mistura (Óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC + 0,5% SPAN 80)

Rotação rpm	O_2 %	CO %	CO_2 %	Hidrocarbonetos ppm	NO_X ppm
1000	11,10	0,16	7,60	6,00	688,00
1200	12,40	0,03	6,40	6,00	679,00
1400	13,10	0,02	6,00	6,00	682,00
1600	12,40	0,02	6,70	8,00	728,00
1800	12,30	0,02	6,70	8,00	622,00
2000	12,60	0,02	6,50	7,00	454,00
2200	12,20	0,03	6,50	6,00	368,00
2400	12,40	0,03	6,50	6,00	275,00
Média	**12,31**	**0,04**	**6,61**	**6,63**	**562,00**

Os dados apresentados nas tabelas anteriores revelam que, as emissões médias de óxidos de nitrogênio (NOx) e hidrocarbonetos reduziram-se 20,41% e 7,01%, respectivamente.

A redução de óxidos de nitrogênio está diretamente relacionada com a redução do poder calorífico da mistura que conseqüentemente provoca uma diminuição da temperatura na câmara de combustão. Os óxidos de nitrogênio são produzidos durante o processo de combustão devido à alta temperatura dentro dos cilindros do motor. No ambiente urbano os motores dos veículos são responsáveis por cerca de 50-70% dos níveis de NOx. Nitrogênio e oxigênio são os maiores componentes do ar de entrada de máquina e durante o processo de combustão uma porcentagem pequena do nitrogênio é oxidada para formar o oxido de nitrogênio, como NO, N_2O e dióxido de nitrogênio NO_2. [24-50-82]

Por outro lado, o aumento da emissão de monóxido de carbono pode, em parte, ter sido causado por ligeiro atraso na ignição da mistura, devido à redução do número de cetano do combustível ocasionado pela presença de álcool. [52-57-82]

Aditivando a mistura com um melhorador de cetano de modo a recuperar a qualidade de auto-inflamação, seria possível reduzir as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, que, conforme o tipo de motor, podem atingir valores inferiores aos obtidos com óleo diesel. [52-57]

No gráfico 4.15 apresentam-se, de forma comparativa, a média das emissões expelidas na descarga do motor durante os testes de desempenho.

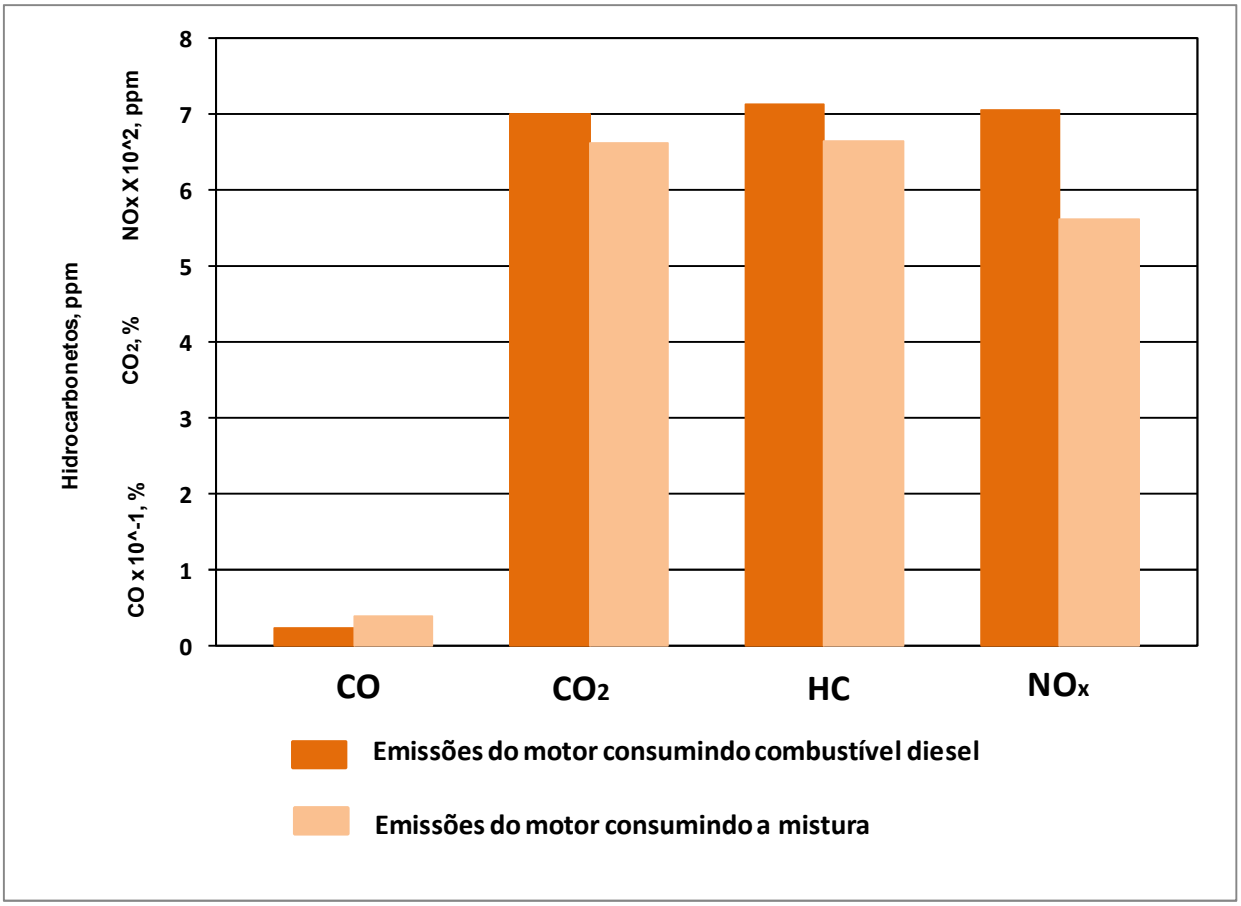


Gráfico 4.15 Média das emissões expelidas na descarga do motor CUMMINS MOD BTAA 5.9

4.5.3 Análise da composição dos gases de emissão do motor Diesel com bomba injetora rotativa

Paralelamente ao desenvolvimento dos testes de desempenho e consumo de combustível no motor MWM Modelo 4.10TCA, instalado em dinamômetro, determinou-se á composição dos gases de escapamento (O_2, CO, CO_2, NO_x e hidrocarbonetos) consumindo as seguintes qualidades de combustível:

- Combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel)
- Mistura de combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel) + 8% de etanol anidro + aditivo DIOLEFECT (0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D)

Os ensaios de emissão se desenvolveram conforme as especificações do item 3.2.5.3.

Nas tabelas 4.19 e 4.20, apresenta-se um estimativo dos poluentes emitidos pelo motor durante o desenvolvimento dos testes de desempenho.

Tabela 4.19 Composição dos gases de emissão do motor estudado consumindo Óleo diesel S-500 + 2% Biodiesel

Rotação rpm	O_2 %	CO %	CO_2 %	Hidrocarbonetos ppm	NO_X ppm
1798	0,013	4,93	14,23	4,00	347,33
1882	0,013	4,90	14,30	6,33	349,33
2035	0,013	4,87	14,27	5,33	354,67
2307	0,010	5,80	12,97	2,67	558,33
2557	0,010	5,80	12,97	1,67	578,00
2620	0,010	5,80	12,97	3,00	574,67
2665	0,010	7,77	10,30	4,00	751,33
2677	0,010	7,67	10,30	4,00	742,67
2715	0,010	7,67	10,37	5,00	730,67
Média	**0,011**	**6,13**	**12,52**	**4,00**	**554,11**

Tabela 4.20 Composição dos gases de emissão do motor estudado consumindo a Mistura (Óleo diesel –S-500 + 2% Biodiesel + 8% AEAC + aditivo DIOLEFECT (0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D))

Rotação rpm	O_2 %	CO %	CO_2 %	Hidrocarbonetos ppm	NO_X ppm
1798	0,013	4,80	14,27	4,33	326,67
1882	0,013	4,70	14,43	4,33	316,33
2035	0,013	4,83	14,20	4,00	326,33
2307	0,003	5,67	13,07	2,67	453,67
2557	0,003	5,73	13,00	3,00	463,00
2620	0,003	5,67	12,90	2,33	468,33
2665	0,010	8,00	9,97	3,33	611,33
2677	0,013	7,90	10,00	2,67	607,00
2715	0,010	7,97	9,87	1,67	598,00
Média	**0,009**	**6,14**	**12,41**	**3,15**	**463,41**

Os dados apresentados nas tabelas anteriores revelam que, as emissões médias de óxidos de nitrogênio (NOx) e hidrocarbonetos reduziram-se 16,36% e 21,3%, respectivamente.

Observa-se também, que a porcentagem de hidrocarbonetos que se conseguiu reduzir nas emissões do motor consumindo a mistura que contem o aditivo melhorador da combustão Biomix-D (21,3%) é superior à porcentagem de hidrocarbonetos que se conseguiu reduzir nas emissões do motor consumindo a mistura que não contem este produto (7,01%). Este resultado é totalmente lógico, uma combustão mais completa indica menores emissões de hidrocarbonetos não queimados e também uma menor formação de monóxido de carbono. [44-57]

Nestes testes, as emissões de monóxido de carbono do motor, consumindo a mistura, praticamente se igualaram as emissões consumindo combustível diesel. É importante destacar que na avaliação feita no item 4.5.2, sem incluir na mistura o aditivo melhorador da combustão, as emissões de CO do motor consumindo a mistura superaram as emissões do motor consumindo o diesel devido a diminuição do número de cetano da mistura pela adição do álcool. [57]

No gráfico 4.16 apresenta-se, de forma comparativa, a média das emissões expelidas na descarga do motor durante os testes de desempenho.

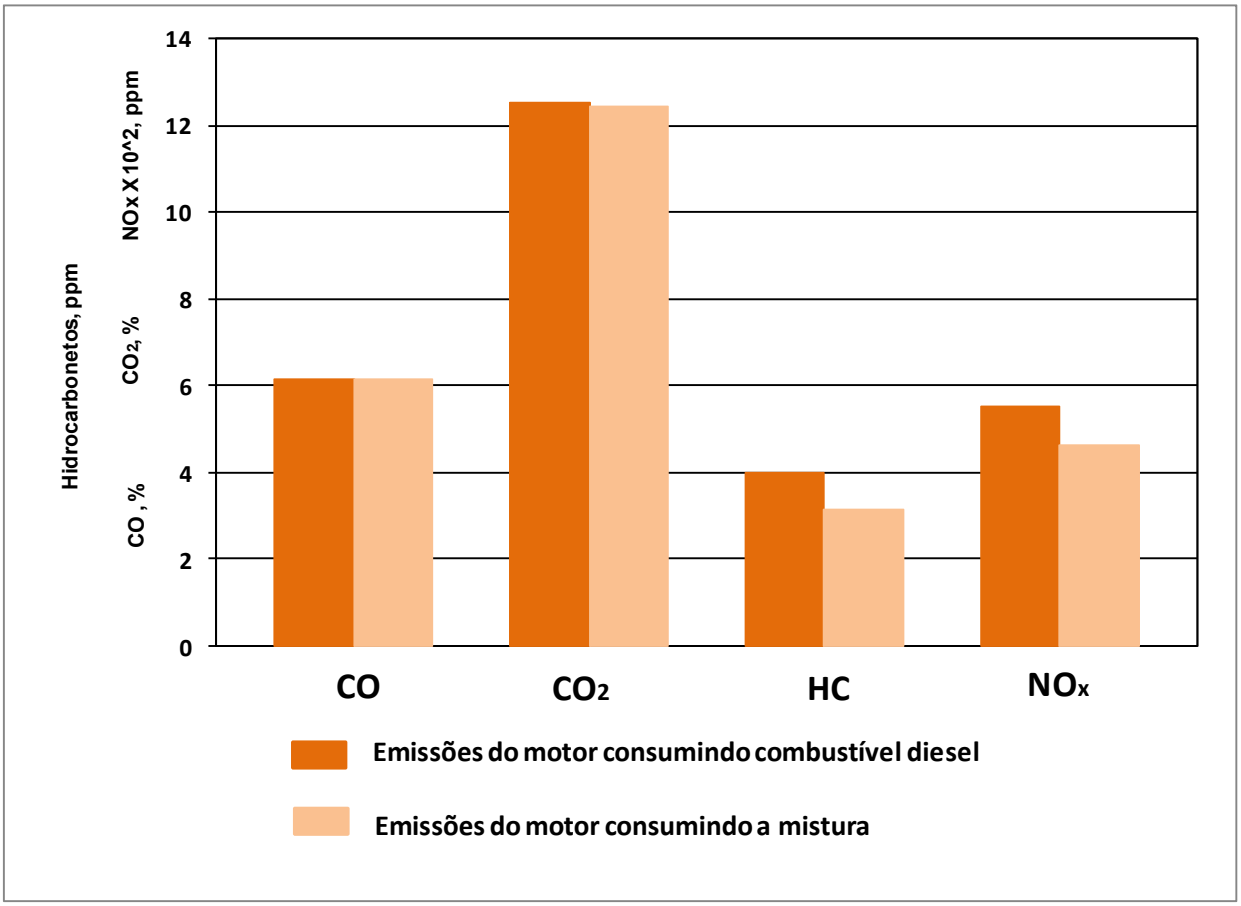


Gráfico 4.16 Média das emissões expelidas na descarga do motor MWM Modelo 4.10TCA

4.6 Teste acelerado de durabilidade em bancada dinamométrica

No banco de prova, foram realizadas 1.000 horas de testes de durabilidade em programas de alta solicitação, conhecidos como durabilidade acelerada, envolvendo o motor diesel MWM Modelo 4.10TCA equipado com bomba de injeção rotativa [26], abastecido com a mistura de combustível diesel S-500 (com 2% biodiesel) + 8% de etanol anidro + aditivo DIOLEFECT (0,5% SPAN 80 + 0,1% Biomix-D).

O teste acelerado de durabilidade, etapa final deste trabalho de pesquisa, se realizou fundamentalmente com o objetivo de confirmar os estudos de lubricidade apresentados no item 4.2.3. Este método de avaliação de desgaste é mais demorado e de alto custo, no entanto, permite determinar diretamente no sistema de injeção o desgaste provocado pelo combustível. O teste

também teve a finalidade de expor o motor a um regime de operação normal e verificar o comportamento, operando com a mistura de combustível proposta.

No teste usou-se bomba injetora rotativa BOSCH n^0 0.460.424.210, especialmente por apresentar maior sensibilidade à lubricidade do combustível. Esta bomba passa a funcionar com o combustível a ser avaliado durante o tempo de teste estabelecido (1000 horas).

4.6.1 Revisão da bomba injetora

A bomba injetora e os respectivos bicos injetores foram testados e regulados para início do teste de durabilidade em bancada BOSCH na empresa FADIESEL, representante BOSCH no Rio de Janeiro/Bonsucesso. O Protocolo de medição, emitido em 22/08/2007, se apresenta na tabela 4.21.

A bomba injetora foi retirada do ensaio, após 1000 horas de trabalho do motor, desmontada e avaliada quanto ao desgaste apresentado. O Protocolo de medição, emitido em 15/01/2009, se apresenta na tabela 4.22. Comprovou-se que o desgaste na bomba trabalhando com a mistura de combustível proposta foi mínimo. Praticamente a bomba mantém as mesmas características determinadas no inicio dos testes. Na figura 4.3 pode-se observar o excelente estado das peças internas da bomba injetora.

Os resultados obtidos nesta etapa foram extremamente satisfatórios, demonstrando-se a efetividade do aditivo proposto para melhorar a lubricidade do combustível e dando sustentação agora à fase de testes operacionais em veículos.

Tabela 4.21 Protocolo de medição da bomba distribuidora para inicio do teste de durabilidade

AA/TBR-002

Protocolo de medição para Bombas Distribuidoras

BOSCH Service

Cliente FUNDAÇÃO COPPETEC/UFRJ OS/ RG 770 Bancada Diesel aferida em: 22/8/2007

Garantia solicitada ○ Sim ○ Não Aceita ○ Sim ○ Não Nº do defeito Lacre PRETO

Bomba 460424210 Designação VE4/12P1300RG30-3 Sigla da data de produção 684 Nº de série 08919

A = Valores medidos no estado de recebimento D = Valores medido depois da regulagem N = Valores nominais tabela WP

Pressão da bomba alimentadora			A	1300	min^{-1}	7,3	bar	500	min^{-1}	3,7	bar	1050	min^{-1}	6,3	bar
			D	1300	min^{-1}	8	bar	500	min^{-1}	4,4	bar	1050	min^{-1}	6,9	bar
			N	1300	min^{-1}	7,7-8,3	bar	500	min^{-1}	4,0-4,6	bar	1050	min^{-1}	6,5-7,1	bar
Curso do avanço de injeção			A	1300	min^{-1}	3,10	mm	1050	min^{-1}	0,60	mm		min^{-1}		mm
			D	1300	min^{-1}	4,10	mm	1050	min^{-1}	1,60	mm		min^{-1}		mm
			N	1300	min^{-1}	3,5-4,5	mm	1050	min^{-1}	0,9-2,1	mm		min^{-1}		mm
Vazão de retorno			A		min^{-1}						cm/10^3 s		min^{-1}		cm/10^3 s
			D		min^{-1}						cm/10^3 s		min^{-1}		cm/10^3 s
			N		min^{-1}						cm/10^3 s		min^{-1}		cm/10^3 s
Débito	n min^{1}	LDA bar^{a} / (EDC)V		Débito cm^3 / 1000 cursos											
				1	2	3	4	5	6	Média (X)	Dispersão	Pré Curso (inicio de débito)	A		mm
													D		mm
Plena Carga	800	1,5	A	106	104	108	105						N		mm
			D	104	104	106	105					Bloqueio do inicio de débito	A		mm
			N	X = Valor Nominal				(102,5-108,5)					D		mm
Débito a diversas rotações	500	0	A	45	44	48	46						N		mm
			D	48	46	48	47					No de tipo dos porta injetores de teste			
			N	X = Valor Nominal				(43-50)					1688901109		
	1500	1,5	A	77	77	80	78								
			D	68	69	68	70					No de tipo dos títulos de pressão de teste			
			N	X = Valor Nominal				(63-75)					1680750017		
	1300	1,5	A	99	98	101	99								
			D	98	98	99	100					Reclamação:			
			N	X = Valor Nominal				(94,5-101,5)							
	500	0,5	A	88	86	92	89								
			D	89	90	92	92								
			N	X = Valor Nominal				(89-95)							
	500	25	A	61	69	64	61					Diagnóstico:			
			D	61	61	64	63								
			N	X = Valor Nominal				(61,5-67,5)							
Marcha lenta	375	25	A	19	17,5	22	20,4								
			D	16,8	16,4	17,5	17,2					Observações:			
			N	X = Valor Nominal				(10,5-20,5)							
			A												
			D										Carimbo da Firma		
			N	X = Valor Nominal				( )							
Partida	100	0	A	72	70	75	79								
			D	78	79	84	80						Rio de Janeiro 22/08/2007		
			N	X = Valor Nominal				(76-126)					Data e assinatura do responsável técnico		

Tabela 4.22 Protocolo de medição da bomba injetora ao finalizar o teste de durabilidade

AA/TBR-002

Protocolo de medição para Bombas Distribuidoras

BOSCH Service

Cliente FUNDAÇÃO COPPETEC/UFRJ OS/ RG 770 Bancada Diesel aferida em: 15/1/2009

Garantia solicitada ○ Sim ○ Não Aceita ○ Sim ○ Não Nº do defeito _____ Lacre PRETO

Bomba 460424210 Designação VE4/12P1300RG30-3 Sigla da data de produção 684 Nº de série 08919

A = Valores medidos no estado de recebimento D = Valores medido depois da regulagem N = Valores nominais tabela WP _____

Pressão da bomba alimentadora			A		min^{-1}		bar		min^{-1}		bar		min^{-1}		bar
			D	1300	min^{-1}	8	bar	500	min^{-1}	4,4	bar	1050	min^{-1}	7,0	bar
			N	1300	min^{-1}	7,7-8,3	bar	500	min^{-1}	4,0-4,6	bar	1050	min^{-1}	6,5-7,1	bar
Curso do avanço de injeção			A		min^{-1}		mm		min^{-1}		mm		min^{-1}		mm
			D	1300	min^{-1}	4,10	mm	1050	min^{-1}	1,80	mm		min^{-1}		mm
			N	1300	min^{-1}	3,9-4,1	mm	1050	min^{-1}	1,0-2,0	mm		min^{-1}		mm
Vazão de retorno			A		min^{-1}						cm/10^3 s		min^{-1}		cm/10^3 s
			D		min^{-1}						cm/10^3 s		min^{-1}		cm/10^3 s
			N		min^{-1}						cm/10^3 s		min^{-1}		cm/10^3 s
Débito	n min^{1}	LDA bar^{a} / (EDC)V		Débito cm^3 / 1000 cursos											
				1	2	3	4	5	6	Média (X)	Dispersão	Pré Curso (inicio de débito)	A		mm
													D		mm
Plena Carga	800	1,5	A										N		mm
			D	106	106	105	106					Bloqueio do inicio de débito	A		mm
			N	X = Valor Nominal				(105-106)					D		mm
Débito a diversas rotações	500	0	A										N		mm
			D	48	48	48	47					No de tipo dos porta injetores de teste			
			N	X = Valor Nominal				(47-48)					1688901109		
	1500	1,5	A												
			D	69	70	70	71					No de tipo dos títulos de pressão de teste			
			N	X = Valor Nominal				(67-71)					1680750017		
	1300	1,5	A												
			D	100	99	98	101					Reclamação:			
			N	X = Valor Nominal				(96-100)							
	500	0,5	A												
			D	93	93	92	92								
			N	X = Valor Nominal				(91,5-92,5)							
	500	25	A									Diagnóstico:			
			D	66	66	65	64								
			N	X = Valor Nominal				(61,5-67,5)							
Marcha lenta	375	25	A												
			D	16	15,2	14,8	17,4					Observações:			
			N	X = Valor Nominal				(13,5-17,5)							
			A												
			D										Carimbo da Firma		
			N	X = Valor Nominal				( )							
Partida	100	0	A	72	70	75	79								
			D	78	79	84	80						Rio de Janeiro 15/01/2009		
			N	X = Valor Nominal				(76-126)					Data e assinatura do responsável técnico		

Figura 4.3 Bomba injetora rotativa desmontada após 1000 h de trabalho

4.6.2 Desempenho e consumo de combustível em um motor Diesel com bomba injetora rotativa após 1000 h de trabalho

Outro dos objetivos do teste de durabilidade está relacionado a expor o motor a um regime de operação normal durante 1000 h e verificar o comportamento, operando com a mistura de combustível proposta.

Para isso, após concluído o teste de durabilidade se levantaram as curvas de potência do motor MWM, a plena carga.

As características do motor e as condições experimentais dos testes se apresentaram no item 2.2.2.

Na tabela 4.23 relacionam-se os resultados obtidos no teste de durabilidade, usados no levantamento das curvas de potência do motor (gráfico 4.17).

Tabela 4.23 Potência do motor MWM consumindo a Mistura - Teste de durabilidade

Potência do motor MWM	**1500 rpm**	**2000 rpm**	**2500 rpm**
No inicio do teste consumindo a mistura combustível (0 hora), kW	72,30	90,54	97,92
Após 1000 h consumindo a mistura combustível, kW	67,00	88,00	90,00
Variação da potência do motor MWM (1000 horas) x (0 hora), %	7,30	2,80	8,09

São apresentadas, abaixo, as duas curvas de Potência (kW) a plena carga, considerando como marco inicial (0 hora) do teste de durabilidade e após 1000 h de teste, nas rotações de 1500, 2000 e 2500 rpm, com a mistura combustível proposta.

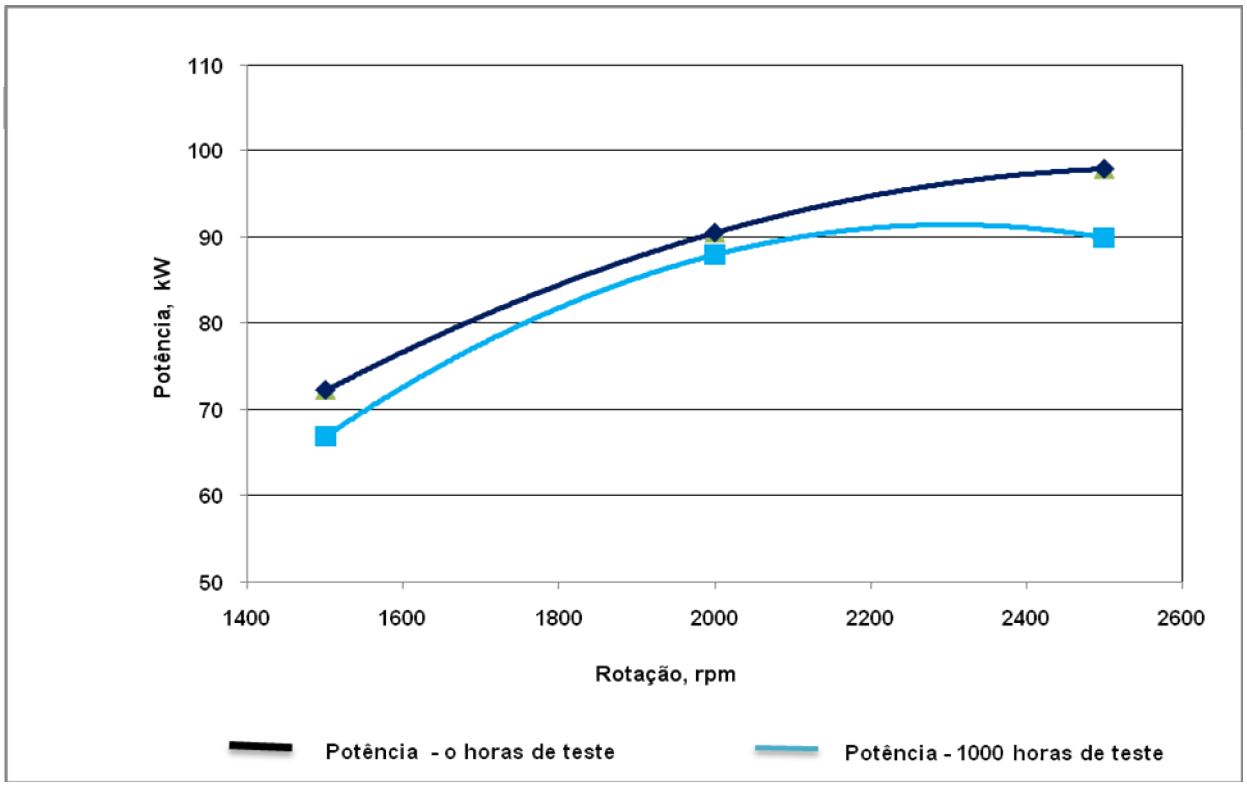


Gráfico 4.17. Curvas de potência do Motor MWM Modelo 4.10TCA
Teste de durabilidade (0 hora) x (1000 horas)

Os testes realizados sugerem que a perda de potência do motor MWM Modelo 4.10TCA, após 1000 h de trabalho, chegou até aproximadamente 8% em 2500 rpm (tabela 4.23). Este elevado valor estima-se que possa estar relacionado com uma deficiente pulverização ou deficiente alcance do jato de combustível na câmara de combustão devido à formação de lacas nos bicos injetores. Observe-se na figura 4.4 a mudança na cor dos bicos injetores ao finalizar o teste de durabilidade.

Figura 4.4 Bicos injetores após 1000 h de teste no motor MWM

Considera-se que esta coloração se deve à formação de lacas nos orifícios dos bicos injetores provocados pela presença de produtos de polimerização/oxidação, diretamente relacionados com a quantidade de hidrocarbonetos insaturados e aromáticos presentes no combustível diesel (Tabela 4.3) ao introduzir em sua formulação frações procedentes de processos de craqueamento catalítico como o LCO – Light cycle oils. [26-40]

Na tabela 4.24 se apresenta o laudo do exame realizado pela Bosch ao conjunto de porta injetor após 1000 horas de teste.

Tabela 4.24 Valores de exame de conjunto porta injetor antes da regulagem

Características	1	2	3	4
Pressão de abertura (bar)	280	270	280	280
Pulverização	Bom	Bom	Bom	Bom
Vedação no assento da agulha (10 bar < pressão de abertura)	Bom	Bom	Bom	Bom
Vedação do conjunto	Bom	Bom	Bom	Bom
Queda de pressão	Bom	Bom	Bom	Bom
Direção de jato	Bom	Bom	Bom	Bom

Com o objetivo de verificar se a causa fundamental da perda de potência está relacionada com uma insuficiente qualidade de atomização dos bicos injetores, como se explicou anteriormente, se realizou nos laboratórios da Bosch a limpeza e regulagem do conjunto porta injetor usado nos testes. Na tabela 4.25 se relacionam as características do conjunto porta injetor depois da limpeza e regulagem.

Tabela 4.25 Valores de exame de conjunto porta injetor depois da limpeza e regulagem

Características	1	2	3	4
Pressão de abertura (bar)	300	298	298	300
Pulverização	Bom	Bom	Bom	Bom
Vedação no assento da agulha (10 bar < pressão de abertura)	Bom	Bom	Bom	Bom
Vedação do conjunto	Bom	Bom	Bom	Bom
Queda de pressão	Bom	Bom	Bom	Bom
Direção de jato	Bom	Bom	Bom	Bom

O conjunto porta injetor, após limpeza e regulagem, foi montado novamente no motor. Levantou-se novamente a curva de potência do motor (gráfico 4.18). Os resultados apresentam-se na tabela 4.26.

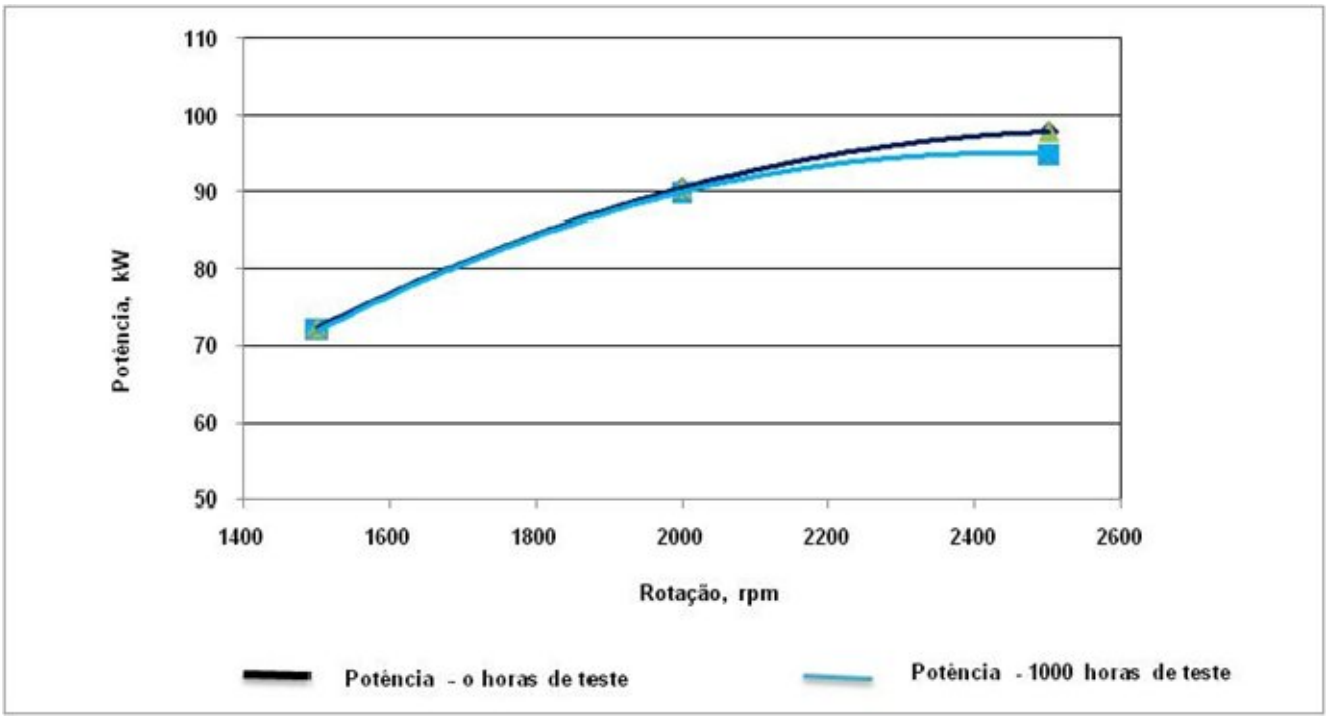


Gráfico 4.18. Curvas de potência do Motor MWM Modelo 4.10TCA
Teste de durabilidade (0 hora) x (1000 horas) x (1000 horas com limpeza e regulagem de conjunto porta injetor)

Tabela 4.26 Potência do motor MWM consumindo a Mistura – Com limpeza e regulagem de conjunto porta injetor

Potência do motor MWM	**1500 rpm**	**2000 rpm**	**2500 rpm**
No inicio do teste consumindo a mistura combustível (0 hora), kW	72,30	90,54	97,92
Após 1000 h consumindo a mistura combustível, kW	67,00	88,00	90,00
Após 1000 h consumindo a mistura combustível com regulagem de conjunto porta injetor, kW	72,00	90,00	95,00
Variação da potência do motor MWM (1000 horas com regulagem do conjunto porta injetor) x (0 hora), %	0,41	0,59	2,98

A perda de potência do motor, após limpeza e regulagem de conjunto porta injetor usado nos testes de durabilidade, foi agora de aproximadamente 2,98% em 2500 rpm, valor que está dentro da incerteza desse tipo de teste em motores que pode ser até ± 3% [64]. Este resultado confirma que o motor está em ótimas condições e que como se analisou anteriormente, a perda de potencia do motor está relacionada com uma insuficiente atomização do combustível na câmara de combustão devido à deposição de lacas nos bicos injetores.

Para evitar esta perda de potência no motor se recomenda uma freqüência maior para a manutenção dos bicos injetores.

Adicionalmente, se realizou o levantamento das curvas de consumo específico (g/KW.h) do motor a partir do consumo absoluto (g/h) e as respectivas potências (Kw), após 1000 horas de trabalho do motor.

Nesta avaliação se registrou um incremento médio do consumo específico de combustível de aproximadamente 10% em baixas rotações de 1500 rpm. Esse valor cai para aproximadamente 2% nas rotações de 2000 e 2500 rpm. Estes resultados se reportam na tabela 4.27.

Tabela 4.27. Consumo específico de combustível a cargas variáveis

Consumo específico de combustível	**1500 rpm/150 Nm**	**2000 rpm/250 Nm**	**2500 rpm/350 Nm**
No inicio do teste consumindo a mistura combustível (0 hora), g/kWh	265	241	243
Após 1000 h consumindo a mistura combustível, g/kWh	294	246	249
Aumento de consumo específico do motor MWM (1000 horas) x (0 hora), %	10,94	2,07	2,47

No gráfico 4.19, mostra-se o consumo específico de combustível a cargas variáveis nas rotações de 1500, 2000 e 2500 rpm, considerando como marco inicial (0 hora) do teste de durabilidade e após 1000 h de teste.

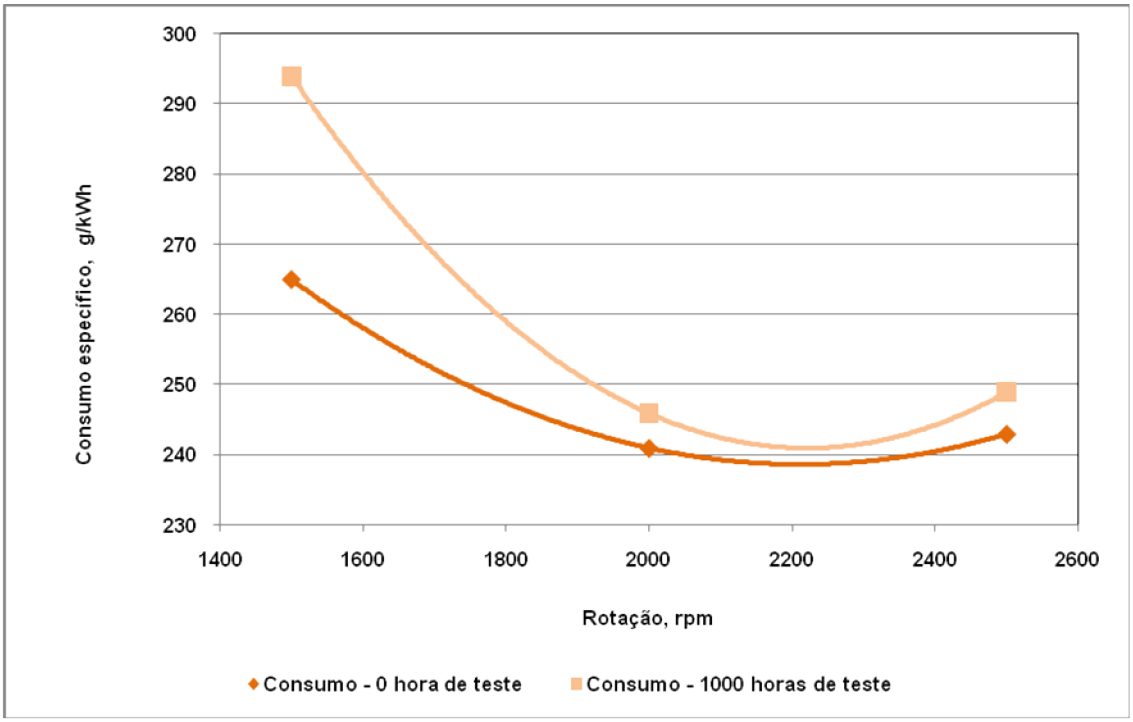


Gráfico 4.19 Consumo Específico de Combustível

Teste de durabilidade (1000 hora) x (0 horas)

Na tabela 4.28 se reporta o consumo específico (g/kW.h) do motor determinado no teste realizado após limpeza e regulagem de conjunto porta injetor. Nesta avaliação registrou-se uma diminuição no consumo específico de combustível. Os valores praticamente igualaram-se aos determinados nos testes de desempenho iniciais (0 hora).

Tabela 4.28. Consumo específico de combustível a cargas variáveis após limpeza e regulagem de conjunto porta injetor

Consumo específico de combustível	1500 rpm/150 Nm	2000 rpm/250 Nm	2500 rpm/350 Nm
No inicio do teste consumindo a mistura combustível (0 hora), g/kWh	265	241	243
Após 1000 h consumindo a mistura combustível, g/kWh	294	246	249
Após 1000 h consumindo a mistura combustível com regulagem de conjunto porta injetor, g/kWh	267	243	243
Aumento de consumo específico do motor MWM (1000 horas com regulagem do conjunto porta injetor) x (0 hora), %	0,75	0,83	0,00

No gráfico 4.20, mostra-se o consumo específico de combustível a cargas variáveis nas rotações de 1500, 2000 e 2500 rpm, considerando como marco inicial (0 hora) do teste de durabilidade e 1000 horas de teste com regulagem de conjunto porta injetor.

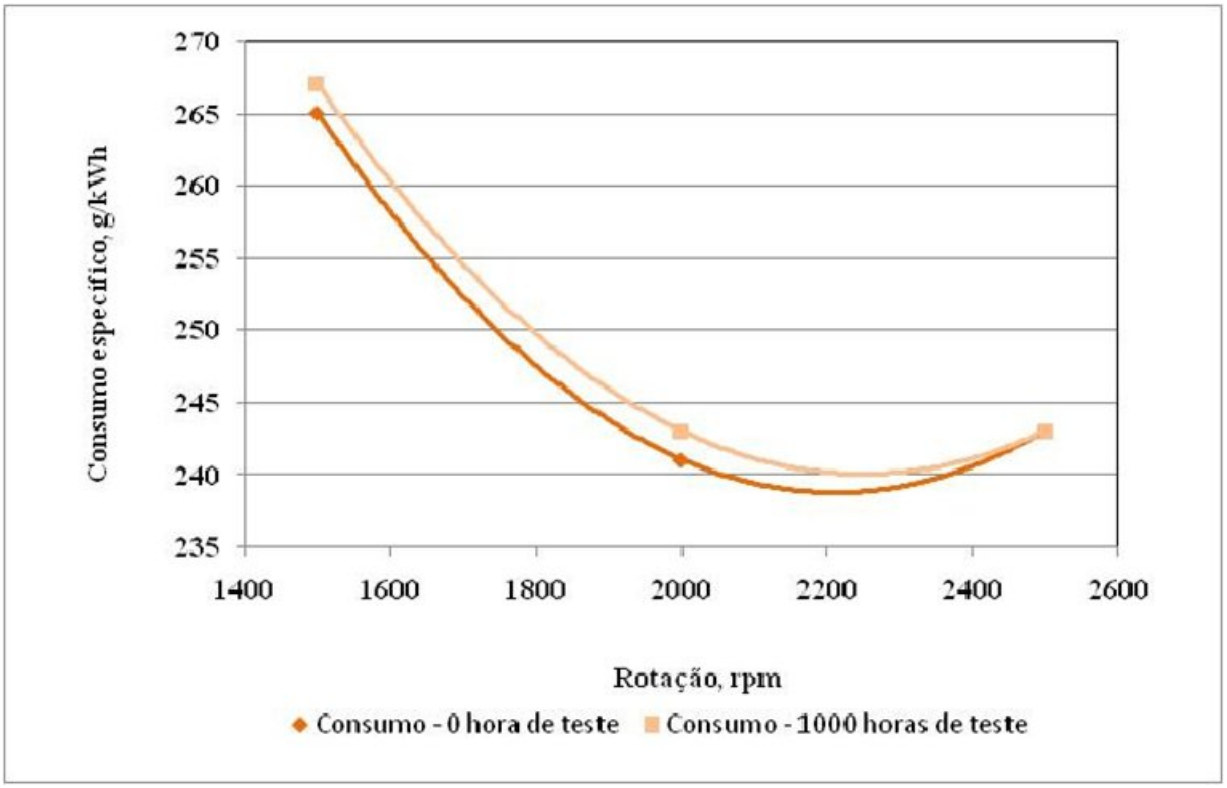


Gráfico 4.20 Consumo Específico de Combustível

Teste de durabilidade (1000 horas com limpeza e regulagem de conjunto porta injetor) x (0 hora)

As curvas apresentadas acima indicam que a limpeza e regulagem de conjunto porta injetor proporcionou uma redução no consumo específico, principalmente a altas rotações.

CAPITULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

1. A adição de etanol anidro ao óleo diesel, na razão direta do seu teor na mistura, resulta na alteração das propriedades físico – químicas do combustível final, conforme se apresenta a seguir:

   Positivas

   - ✓ Diminui o teor de enxofre mercaptans e total (atenua o efeito corrosivo)
   - ✓ Baixa a acidez (atenua o efeito corrosivo)
   - ✓ Diminui o teor de hidrocarbonetos aromáticos (menor contaminação)
   - ✓ Aumenta o teor de oxigênio no combustível (combustão mais completa)

   Negativas

   - ✓ Ponto inicial de ebulição (baixa para 79 ºC).
   - ✓ Diminui o ponto de fulgor (se incrementam os riscos envolvidos no manuseio, armazenamento e transporte do combustível).
   - ✓ Reduz o número de cetano (diminui a qualidade de ignição do combustível).
   - ✓ Diminui a viscosidade (se incrementa o desgaste das partes móveis do motor e dos componentes internos das bombas de injeção rotativas, além de afetar-se o grau de atomização do combustível).
   - ✓ Diminui o poder calorífico (incrementa o consumo em massa).
2. A estabilidade das misturas de álcool ao diesel diminui na medida em que decresce a temperatura. O prejuízo à miscibilidade é proporcional ao aumento do percentual de álcool. Para teores superiores a 3% v/v ocorre separação em fases na mistura à temperaturas próximas aos 10 ^{o}C, exigindo o uso de aditivos para garantir a homogeneidade da mistura.
3. Os ensaios de medição de lubricidade mostraram que os resultados encontrados para o diesel puro são equivalentes aos encontrados para a mistura de diesel com 3% de álcool. Sob as mesmas condições de carga, as misturas com teores de álcool superiores provocam um desgaste maior, alcançando valores superiores a 0,6 mm.

4. Os resultados obtidos com a mistura de óleo diesel regular + 3% etanol anidro são similares aos do combustível diesel, quanto a propriedades físico – químicas, comportamento da estabilidade e estudos de lubricidade.
5. Quando se pretende trabalhar com teores de álcool superiores a 3% ou estender o consumo destas misturas a motores diesel equipados com bombas injetoras rotativas é necessário introduzir na formulação um terceiro elemento, denominado "aditivo".
6. O teor de água admitido pela mistura 3, aditivada com SPAN 80, é 18% superior ao admitido pela mistura 2, aditivada com AEP-102.
7. A mistura de diesel com 8% de etanol anidro sem aditivo não tem uma lubricidade adequada para sua utilização em motores Diesel.
8. O biodiesel e o SPAN 80 mostraram-se como aditivos melhoradores de lubricidade.
9. O desgaste provocado pelas misturas aditivadas com SPAN 80 ou biodiesel foi nominalmente inferior àquele observado com o uso do óleo diesel.
10. Os ésteres de sorbitan, presentes no SPAN 80, têm melhores propriedades lubrificantes que os ésteres metílicos do biodiesel.
11. O SPAN 80, adicionado em uma concentração de 0,5% v/v melhora a lubricidade da mistura de óleo diesel com 8% de álcool, além de aumentar a tolerância ao teor de água solubilizado nela e sua qualidade de ignição.
12. O aditivo cubano Biomix-D, adicionado em uma concentração de 0,1% aumenta a qualidade de ignição da mistura, aumentando a eficiência de combustão.
13. O aditivo final será denominado como DIOLEFECT e formulado a partir da mistura de 0,5% de SPAN 80 com 0,1% de BIOMIX-D.
14. Nos testes de bancada comprovou-se que a temperatura de retorno do combustível ao tanque não supera os 47 ºC, não ocorrendo vaporização do álcool na linha de retorno.
15. A comparação entre as grandezas determinadas nos ensaios do motor CUMMINS MOD BTAA 5.9, operando com óleo diesel e com a mistura (sem aditivo melhorador da combustão), mostra que a utilização de 8% de etanol anidro no combustível causou uma redução média na potência do motor de 8,6%±2%, praticamente proporcional ao teor de etanol adicionado à mistura e com aumento médio de consumo específico de 2,8% (cerca de 0,35% para cada 1% de etanol adicionado).

16. Os testes de bancada reafirmaram a necessidade de incluir na formulação do aditivo final um melhorador de cetano, de modo a recuperar a qualidade de auto-inflamação do combustível.
17. A perda média de potência do motor MWM Modelo 4.10TCA foi de 2,55±2%, consumindo a mistura proposta (com aditivo melhorador da combustão) em relação a seu desempenho consumindo o combustível diesel de referencia. Este valor é inferior ao resultado obtido com a mistura sem aditivar (8,6%±2%), demonstrando-se a efetividade do aditivo utilizado para melhorar a qualidade de ignição na mistura.
18. Registrou-se um incremento médio do consumo específico de combustível de 1,8%, também inferior ao valor obtido em estudos anteriores com a mistura sem aditivo (2,8%).
19. O aditivo cubano Biomix-D aumentou a eficiência do processo de combustão e conseqüentemente melhorou o desempenho e consumo do motor.
20. Nos ensaios de emissões, realizados no motor 1 VD 8/8-2 SL monocilíndrico com bomba de injeção em linha, observou-se uma redução significativa de poluentes na medida que aumenta o teor de álcool na mistura combustível.
21. No motor 1 VD 8/8-2 SL monocilíndrico, as emissões percentuais de SO_2, CO e NO_x reduziram-se em mais de 90%, e as de material particulado em 46%, consumindo a mistura com 14% de AEAC em relação ao óleo diesel.
22. No motor CUMMINS MOD BTAA 5.9 as emissões médias de óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos reduziram-se 20,41% e 7,01%, respectivamente.
23. No motor MWM Modelo 4.10TCA as emissões médias de óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos reduziram-se 16,36% e 21,3%, respectivamente.
24. A porcentagem de hidrocarbonetos que se conseguiu reduzir nas emissões do motor consumindo a mistura aditivada com Biomix-D (21,3%) é superior à porcentagem de hidrocarbonetos que se conseguiu reduzir nas emissões do motor consumindo a mistura que não contem este produto (7,01%).
25. As emissões de monóxido de carbono do motor MWM Modelo 4.10TCA, consumindo a mistura aditivada com Biomix-D, praticamente se igualaram às emissões consumindo combustível diesel, no entanto, na avaliação feita no motor CUMMINS Modelo BTAA 5.9, sem incluir na mistura o aditivo Biomix-D, as emissões de monóxido de carbono consumindo a mistura superaram em 73% as emissões do motor consumindo o diesel.

26. Aditivando a mistura com um produto como o Biomix-D para melhorar a qualidade de combustão do combustível é possível reduzir as emissões de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono que, conforme o modelo do motor, podem alcançar valores inferiores aos obtidos com o combustível diesel.
27. A bomba injetora rotativa, após 1000 horas de trabalho do motor consumindo a mistura proposta, praticamente mantém as mesmas características determinadas no início dos testes. Demonstrou-se a efetividade do aditivo proposto para melhorar a lubricidade da mistura combustível.
28. A perda de potência do motor MWM Modelo 4.10TCA, após 1000 h de teste de durabilidade, chegou até aproximadamente 8% em 2500 rpm.
29. A perda de potência do motor MWM Modelo 4.10TCA, após limpeza e regulagem de conjunto porta injetor usado nos testes de durabilidade, foi de aproximadamente 2,98% em 2500 rpm.
30. Este resultado confirma que o motor, após 1000 h de teste consumindo a mistura proposta, está em ótimas condições e que a perda de potencia do motor está relacionada com uma insuficiente nebulização do combustível na câmara de combustão devido à deposição de lacas nos bicos injetores.
31. O consumo específico de combustível do motor MWM Modelo 4.10TCA, após 1000 h de teste de durabilidade, aumentou aproximadamente 10% em baixas rotações (1500 rpm), mais diminuiu para aproximadamente 2% nas rotações de 2000 e 2500 rpm.
32. O consumo específico de combustível do motor MWM Modelo 4.10TCA, após limpeza e regulagem de conjunto porta injetor usado nos testes de durabilidade, praticamente se igualou ao consumo determinado no inicio do teste de durabilidade (0 hora).

5.2 Sugestões

Os resultados desse trabalho:

- Dão sustentação agora à fase de testes operacionais em veículos. Nessa fase recomenda-se controlar a qualidade do óleo lubrificante. Isso poderia ajudar na seleção de uma qualidade de óleo lubrificante com maior correspondência com a qualidade da mistura combustível proposta.
- Sugere-se a necessidade de uma avaliação econômica aprofundada para definir a viabilidade de uso da mistura combustível proposta.

CAPITULO 6. REFERÊNCIAS

[1] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário Estatístico**. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 17 Fevereiro 2009.

[2] AJAV E. A, SINGH B, BHATTACHARYA T. K. **Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol-diesel blends as fuel.** Biomass Bioenergy, vol 17, 1999, pp. 357–365.

[3] ALI Y, HANNA M. A, BORG J. E. E. **Effect of alternative diesel fuels on heat release curves for cummins NI4-410 diesel engine**. Transactions of the ASAE 1996, pp. 407 - 414.

[4] ALMEIDA B. I. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos presentes no óleo diesel**. Tese doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis 2003.

[5] ALVES F. **Progresso técnico e modificação na organização e no processo de trabalho na agricultura - o caso da cana-de-açúcar**. III Encontro Nacional de Estudos de Trabalho, Anais, vol 1, 1993, pp. 453-477.

[6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6079-99 "High Frequency Reciprocating Rig" (HFRR)**. West Conshohocken, PA, USA; 2003.

[7] ANASTOPOULOS G. **Influence of acetic esters and dicarboxylic acid esters on diesel fuel lubricity**. Tribology International 34, 2001, pp. 749-755.

[8] **Annual Book of ASTM Standards: Petroleum products, Lubricants and Fossil Fuels. S**ection 5, vol 1, 2, 3 and 4, Easton, USA, 2000.

[9] ARANDA D. G, ET AL. **Relatório descritivo da patente de Invenção: Aditivos promotores da mistura etanol – diesel**. Escola de Química. UFRJ. 2004.

[10] BACCARO F. E. **Considerações sobre o uso de misturas álcool – diesel**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Divisão de Mecânica e Eletricidade. Agrupamento de Motores. São Paulo, Fevereiro 2000.

[11] BANG-QUAN HE, SHI-JIN S. **The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine**. ScienceDirect - Atmospheric Enviroment. September 2003.

[12] BILGIN A, DURGUN O, SAHIN Z. **The effects of diesel-ethanol blends on diesel engine performance**. Energy Sources, vol 24, 2002, pp. 431–440.

[13] BRAGA A, PEREIRA L. A. A, SALDIVA P. H. N. **Poluição atmosférica e seus efeitos sobre a saúde humana**. Faculdade de Medicina da USP. São Paulo. 2002.

[14] BRAUN S. **Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras**. Química Nova, São Paulo, vol 27, n.3, Mai/Jun 2004. ISSN-01004042.

[15] CAMPI A. R, ET AL. Depósito de Patente Brasileira-PI9903413-1. **Aditivo para melhorar as propriedades de combustível automotivo**. 4 agosto 1999.

[16] CAMPI A. R, ET AL. Depósito de Patente Brasileira-PI9903414-0. **Mistura alcoólica solúvel em óleo diesel**. 4 agosto 1999.

[17] CAMPOS O. **Avaliação preliminar do potencial de produção de Etanol da cana de açúcar**. Económia & Energia, n.34, Setembro – Outubro 2002. ISSN 1518-2932.

[18] CARO S. P, ET AL**. Interest of combining an additive whit diesel – ethanol blends for use in diesel engines**. ScienceDirect - Fuel, vol 80, 2001, pp. 565-574.

[19] CARO S. P**. Synthesis of oxygenated polyfuctional additives for ethanol diesel fuel blends**. Journal of the American Oil Chemists` Society, n. 1001, 1995.

[20] CAVADO A. **Actualización con empresas brasileñas sobre los resultados obtenidos en pruebas de banco y campo con las mezclas Alcohol – Diesel**. Informe Etapa 02 del Proyecto 2604. Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET). Ciudad de la Habana. Diciembre 2005.

[21] CAVADO A. **Aditivo mejorador de la calidad del diesel Biomix-D**. Forum de Ciencia y Técnica, 2002.

[22] CENBIO/ANEEL. **Estudo do CENBIO para a ANEEL**. 2004.

[23] CLARET A, LEONTSINIS E. **Petróleo & Derivados. Obtenção, especificações e requisitos de desempenho**. Coleção Tecnologia Brasileira N. 07, 1990, Editora Técnica Ltda. pp. 179 – 180.

[24] COLE R. L, POOLA R. B, SEKAR R, SCHAUS J. E, MCPARTLIN P. **Effects of ethanol additives on diesel particulate and NO_x emissions**. SAE paper 2001-01-1937.

[25] DA COSTA PINHEIRO P. **Seminário de combustíveis**. Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG. Minas Gerais, Brasil, 1998. Disponível em: <http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/diesel.htm>. Acesso em: 15 junho 2005.

[26] DABAQUE R, BOLDO C. **Qualidade do combustível diesel – visão geral do ponto de vista dos fabricantes de sistemas de injeção**. SIMEA 2001. São Paulo, Brasil, 2001.

[27] DABDOUB M. **Uso de novos combustíveis permitirá a redução das importações de diesel em no mínimo 33%**. Disponível em: <http://www.dabdoub-labs.com.br>. Acesso em: 30 de Maio 2006.

[28] DEGOBERT P. **Automobiles and Pollution**. Ed. SAE Society of Automotive Engineers. United States of America, 1995.

[29] DIAS D. S. **Estrutura de refino do petróleo e possibilidades de substituição do diesel**. Seminário "Alternativas para uma política energética", São Paulo: CPFL, 1985, pp.164-181.

[30] ECKLUND E. E, BECTOLD, R. L, TIMBARIO T. J. **State-of-the-Art Report on Use of Alcohols in Diesel Engines**. SAE Technical Paper Series 840118, International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, 1994.

[31] ECOLÓGICA DE MATO GROSSO, INDUSTRIA E COMÉRCIO LTDA (ECOMAT). **Mistura álcool – diesel AEP-102, Aspectos sócio – econômicos e ambientais.** 1999.

[32] ECONOMIA & ENERGIA. **Características Relevantes do Motor Diesel**. Março – Abril 2001. ISSN 1518-2932.

[33] ELLIS J. M. H, LEWIS J. J, BEATTIE R. J. U.S. **Patent 6 362 353**, 2002.

[34] **E-mission. A Periodic Newsletter from AAE Tecnologies and Octel Starreon**. No.1. February/2002.

[35] **ENCICLOPÉDIA ONLINE**. Disponível em: <www.tiosam.com/enciclopedia/Diesel>. Acesso em: 10 agosto 2005.

[36] FENSTERSEIFER M. **BIODIESEL - Programa de Energia Renovável. Gazeta Mercantil.** São Paulo, 02 Janeiro 1998.

[37] FREITAS C, BREMNER S. A. **Internações e óbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo**. Revista de Saúde Pública, São Paulo, vol 38, n. 6, dezembro de 2004.

[38] FREITAS, C. U, PEREIRA L. A. A. **Vigilância dos Efeitos na saúde decorrentes da poluição atmosférica.** Departamento de Patologia da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo e CETESB. 2005.

[39] GLASSTONE S. **Tratado de Química – Física**. Universidad de Oklahoma. Instituto Cubano del libro, editorial ciencia y técnica, 1972.

[40] GUIBET J, FAURE-BIRCHEM E. **Fuel and Engines**. Vol I y II. Editions Technip. Francia. 1999.

[41] HADLEY J. W. **The Influence of Composition on the Lubricity of Diesel Fuels**. Fourth International Symposium on the Performance Evaluation of Automotive Fuels and Lubricants. Birmingham, United Kingdom, 1993.

[42] HANSEN A. C, ZHANG Q, LYNE P. W. L. **Ethanol–diesel fuel blends—a review**. ScienceDirect - Bioresource Technol vol 96, 2005, pp. 277–285.

[43] HAUPT D, NORD K, TINGVALL B, AHLVIK P, EGEBACK K. E, ANDERSSON S. **Investigating the potential to obtain low emissions from a diesel engine running on ethanol and equipped with EGR, catalyst and DPF**. SAE paper 2004-01-1884.

[44] HE B. Q, WANG J. X, YAN X. G, TIAN X, CHEN H. **Study on combustion and emission characteristics of diesel engines using ethanol blended diesel fuels**. SAE paper 2003-01-0762.

[45] HOLMSTEAD J. **Trinta Anos de Luta pelo Ar Limpo.** Agência de Proteção Ambiental dos EUA. Junho 2005. Disponível em: <http://www.epa.gov/airnow/webcam.html>. Acesso em: 6 outubro 2005.

[46] IRSHAD AHMED. US Patent 6,017,369. **Diesel fuel composition.** January 25, 2000.

[47] IRSHAD AHMED. US Patent 6,074,445. **Polymeric fuel additive and method of making the same, and fuel containing the additive**. June 13, 2000.

[48] IRSHAD AHMED. US Patent 6,183,524. **Polymeric fuel additive and method of making the same, and fuel containing the additive**. February 6, 2001.

[49] IRSHAD AHMED. US Patent 6,306,184. **Diesel fuel composition**. 2003.

[50] KIM H, CHOI B. **Effect of ethanol–diesel blend fuels on emission and particle size distribution in a common-rail direct injection diesel engine with warm-up catalytic converter**. ScienceDirect - Renewable Energy, vol 33, 2008, pp. 2222-2228.

[51] LACERY P. I. **Fuel Lubriciy Reviewed**. SAE PAPER 982567. October 19-22,1988.

[52] LADOMMATOS N, PARSI M. **The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions**. ScienceDirect – Fuel, vol 75, 1996, pp. 8–14.

[53] LAPUERTA M, ARMAS O, GARCA-CONTRETRAS R. **Stability of diesel bioethanol blends for use in diesel engines**. ScienceDirect – Fuel, vol 86, 2007, pp. 1351–1357.

[54] LAURINDO J. C. **Misturas álcool & diesel em Brasil.** Instituto de Tecnologia de Paraná (TECPAR). Curitiba, 21 de maio 2002.

[55] LI D. G, ZHEN H, LU X, ZHANG W. G, YANG J. G. **Physico-chemical properties of ethanol-diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines**. ScienceDirect – Renewable Energy, vol 30, 2005, pp. 967-976.

[56] LU X. C, HUANG Z, ZHANG W. G. **The influence of ethanol additives on the performance and combustion characteristics of diesel engines**. Combust Sci Technol vol 176, 2004, pp. 1309–1329.

[57] LU X. C, YANG J. G, ZHANG W. G, HUANG Z. **Effect of cetane number improver on heat rate and emission of high speed diesel engine fueled with ethanol–-diesel blend fuel**. ScienceDirect – Fuel, vol 83, 2004, pp. 2013–2020.

[58] MALDINI J. G. **Pesquisa exclusiva aprova qualidade do diesel no Brasil.** Fundação de Apoio à Educação e Desenvolvimento Tecnológico e Fundação Centro Tecnológico, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, Novembro 2005. Disponível em: <http://www.revistaelo.com.br/dowloads/qualidade-diesel.pdf>. Acesso em: 17 março 2006.

[59] MARTINS H. **O sonho do automóvel limpo**. Revista Tierramérica, 4 de Março 2001.

[60] MARTINS H. **Procedimentos para Preparação e Uso de Misturas Álcool-Diesel**. Centro de tecnologia canavieira (CTC). Relatório nº 4, PP. 1-10, Julho de 2005.

[61] MEDEIROS M. A. **Álcool**. 27 de Junho de 2004. Disponível em: <http://www.quiprocura.net/alcool.htm>. Acesso em: 3 de Maio 2006.

[62] MENEZES E.W, SILVA R, CATALUÑA R, ORTEGA R. J. C. **Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine test**. ScienceDirect – Fuel, vol 85, 2006, pp. 815–822.

[63] MERRITT P. M, ULMET V, MCCORMICK P. L, MITCHELL W. E, BAUMGARD K. J. **Regulated and unregulated exhaust emissions comparison for three tier non-road diesel engines operating on ethanol–diesel blends**. SAE paper 2005-01-2193.

[64] MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL. **Sumário Executivo Mistura de 3% de álcool ao Diesel (MAD3).** Brasília, dezembro de 2000.

[65] MITCHELL K. **Diesel Fuel Lubricity. Base Fuel effects. SAE International: Diesel and Gasoline Performance and Additives**. Flórida, USA, 2001.

[66] MORA N, TAMAYO R. **Estudio de la estabilidad de mezclas de naftas con etanol anhidro en presencia de agua.** Proyecto 2704. Centro de Investigaciones del Petróleo de Cuba. 2005.

[67] MORAMMADI A, ISHIYAMA T, KAKUTA T, KEE S. S. **Fuel injection strategy for clean diesel engine using ethanol blended diesel fuel**. SAE paper 2005-01-1725.

[68] MORRIS R. E. **Impacts of Fuels on air quality and human health - Summary Report**. National Renewable Energy Laboratory, United States Department of Energy, Golden. Colorado, 2003.

[69] NASTANI P. M. **Tendências mundiais para o uso de etanol. Etanol Combustível. Balanço e perspectivas**. Campinas, São Paulo, Novembro 2005.

[70] NEEFT J. P. A. **Fuel Process Technol**. vol 47, n. 1, 1996.

[71] NETO P. R. C, ET AL. **Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel**. Química Nova, São Paulo, vol 23, n.4, 2000, pp. 531-537.

[72] O_2DIESEL LTDA**. A qualidade do ar hoje e amanhã: Próxima geração da tecnologia de combustível Diesel. Satisfazendo os desafios atuais de ar limpo**. Disponível em: <http://www.o2diesel.com/index.php?lang=pt>. Acesso em: 3 de Maio 2006.

[73] OLIVEIRA H. **Metodologia de avaliação da lubricidade do óleo diesel**. ENQUALAB-2005-Encontro para a qualidade de Laboratórios Rede Metrológica do Estado de São Paulo-REMESP. 07 – 09 de Junho de 2005, São Paulo, Brasil.

[74] OM N. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso. Estudo teórico experimental**. Exame de Qualificação. Programa de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Março de 2006.

[75] OXITENO. **Boletín Técnico: ALKEST SP / ALKEST TW**. Disponível em: <http://www.oxiteno.com.br>. Acesso em: 4 de Abril 2005.

[76] PALOMBO F. **Workshop sobre Oportunidades para Eficiência de Combustíveis**. Programa de Inovação em combustíveis. Rio de Janeiro, Brasil, dezembro 2006.

[77] PARISI L. C. **Álcool como "commodity" internacional.** Económia & Energia, n.47, Dezembro 2004 – Janeiro 2005. ISSN 1518-2932.

[78] PARLAMENTO EUROPEU E CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. **Qualidade da gasolina e do combustível para motores diesel**. Luxemburgo, 2004. Disponível em:

<http://www.uroparl.eu.int/meetdocs/committees/envi/20011105/446779PT.pdf>. Acesso em: 18 setembro 2005.

[79] PELTONEN L. J, YLIRUUSI J. **Of Colloid and Interface Science.** pp.227, 2000.

[80] **Projeto Mistura Álcool – Diesel – AEP 102 (MAD8)**. Resolução CIMA nº 11, de 2 de março de 1999. Portaria MCT nº 315, de 15 de Julho de 1999 – GEM.

[81] QUIMICA FINA. **Mistura álcool diesel MAD-10, OCTIMISE D 7001**. 2005.

[82] RAKOPOULOS D. C, RAKOPOULOS C. D, KAKARAS E.C, GIAKOUMIS E.G. **Effects of ethanol–diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine**. ScienceDirect - Energy Conversion and Management, vol 49, 2008, pp. 3155-3162.

[83] RAKOPOULOS D. C, RAKOPOULOS C. D, GIAKOUMIS E.G, PAPAGIANNAKIS R. G. **Experimental-stochastic investigation of the combustion cyclic variability in HSDI diesel engine using ethanol–diesel fuel blends**. ScienceDirect - Fuel, vol 87, 2008, pp. 1478-1491.

[84] Regulamento Técnico **ANP Nº 6/2001** referente as especificações do óleo diesel automotivo comercializado em todo o território brasileiro.

[85] RFA RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **Anual world ethanol production by country**. Disponível em: <http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics>. Acesso em: 13 Agosto 2008.

[86] RUIZ M. **Proálcool e seu desenvolvimento.** Sociedade Digital - Economia, fevereiro 2006. Disponível em: <http://www. sociedadedigital.com.br>. Acesso em: 12 de Maio 2006.

[87] SÁ S. R. **Apostila de Físico-Química, Termodinâmica das Superfícies**. pp.1-4 , 19, 23-24, 2002.

[88] SCHEEPERS P. T. J. **International Archives of Occupational and Environmental Health.** vol 149, n. 64, 1992.

[89] SERRANO A. **Materiales Modernos – Monografía**. Escuela Superior Politécnia del Litoral, Guayaquil, Ecuador, 2004.

[90] SILVA SANTOS A. **Adição de compostos oxigenados a motores do ciclo OTTO e DIESEL**. Projeto final de curso. Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 1998.

[91] SILVA SANTOS A. **Adição de compostos oxigenados no combustível derivado do petróleo e a experiência do PROÀLCOOL.** Económia & Energia, n.19, Março - Abril 2000. ISSN 1518-2932.

[92] SILVA SANTOS A. **A experiência brasileira no desenvolvimento de um combustível binário álcool-diesel.** Economia & Energia, n.20, Maio - Junho 2000. ISSN 1518-2932.

[93] SUMMERS J. C. **Appl. Catal.** Vol 139, n. 10, 1996.

[94] TAROZO R. **Relatório de conclusão do Estágio Supervisionado em Química.** Universidade Estadual de Londrinas. Centro de Ciências Exatas - Departamento de Química. Paraná, Brasil, 2003. Disponível em: <http://www.uel.br/grupo-pesquisa/meioambiente/>. Acesso em: 10 agosto 2005.

[95] TERENTIEV G. A. TIUCOF V. M. **Combustibles para motores a partir de materias primas alternativas**. Editorial ¨Jimia¨, Moscú, 1989.

[96] TRUJILLO G. **Manual del seminário "Machinery Lubrication & Oil Analysis".** Noria Latín América. México 2004.

[97] UNIÓN CUBAPETROLEO. **Catálogo de especificaciones, Rama Combustibles**. MINBAS, Julio 2002.

[98] UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO. **Álcool: Combustível limpo e renovável**. Disponível em: <http://www.unica.com.br/pages/alcool_combustivel.asp>. Acesso em: 3 de Maio 2006.

[99] UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO. **Procedimento para preparação e uso de misturas álcool/diesel**. Pág. 1/10, n.4, Julho 2005. Disponível em: <http://www.unica.com.br/pages/alcool_combustivel.asp>. Acesso em: 3 de Maio 2006.

[100] VERDE R. **Tecnología Moderna del Petróleo en Cuba**. EDITORIAL CIENTÍFICO – TÉCNICA. Ciudad de la Habana, Cuba, 1982.

[101] WEBER E, DA SILVA R., CATALUÑA R. **Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests**. ScienceDirect – Fuel, vol 85, Issues 5-6, March – April 2006, pp. 815 – 822.

[102] YALKOWSKY S. H. **Solubilization by Cosolvents. Solubility and solubilization in aqueous media**. American Chemical Society (Washington D.C.) and Oxford University Press (New York), 1999, pp. 180-235.

[103] YANG H.H, CHIEN S.M, ET AL. **Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing**. ScienceDirect – Atmospheric Environment, vol 41, 2007, pp. 7232-7240.