



RIO

PUC

Dissertação de Mestrado

Investigação Experimental de Formulações de Aditivo para o uso de Etanol em Motores de Ignição por Compressão utilizando uma Máquina de Compressão Rápida

Denise Amato Bacic

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Centro Técnico Científico
Departamento de Engenharia Mecânica

Rio de Janeiro, 13 de outubro de 2025.



Pontifícia
Universidade
Católica do
Rio de Janeiro

Dissertação de Mestrado

Investigação Experimental de Formulações de Aditivo para o uso de Etanol em Motores de Ignição por Compressão utilizando uma Máquina de Compressão Rápida

Denise Amato Bacic

Orientação: Professor Doutor Florian Alain Yannick Pradelle

Coorientação: Doutor Fernando Zegarra Sánchez

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Termociências pelo programa de Pós-Graduação em Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Rio de Janeiro, 13 de outubro de 2025.



Pontifícia
Universidade
Católica do
Rio de Janeiro

Investigação Experimental de Formulações de Aditivo para o uso de Etanol em Motores de Ignição por Compressão utilizando uma Máquina de Compressão Rápida

Denise Amato Bacic

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Termociências pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão examinadora abaixo:

Professor Doutor Florian Alain Yannick Pradelle

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica

Doutor Fernando Zegarra Sánchez

Co-Orientador

Instituto de Mobilidade e Energia Sustentáveis

Doutor Epifanio Mamani Ticona

Instituto de Mobilidade e Energias Sustentáveis

Doutor Eli Eber Batista Gomes

Shell Brasil

Doutor Rafael De Santi Ungarato

Indorama Ventures

Rio de Janeiro, 13 de outubro de 2025.



Pontifícia
Universidade
Católica do
Rio de Janeiro

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Denise Amato Bacic

Engenheira Mecânica graduada pelo CEUN-IMT/SP. Especializou-se em Engenharia de Petróleo e Gás (COPPE/UFRJ) e Engenharia de Construção Naval e Offshore (IPETEC/UCP). Atualmente atua como pesquisadora no Projeto SHELL 692 – “Descarbonização de motores marítimos com combustíveis alternativos”. Sua atuação concentra-se na caracterização físico-química de misturas etanol–biodiesel–aditivo e na análise experimental da combustão em Máquina de Compressão Rápida (MCR), com ênfase na viabilidade do etanol como combustível em motores de ignição por compressão aplicados à propulsão naval.

Ficha Catalográfica

Bacic, Denise Amato

Investigação experimental de formulações de aditivo para o uso de etanol em motores de ignição por compressão utilizando uma máquina de compressão rápida / Denise Amato Bacic ; orientador: Florian Alain Yannick Pradelle ; coorientador: Fernando Zegarra Sánchez. – 2025.

158 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2025.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Descarbonização marítima. 3. Combustíveis alternativos. 4. Etanol hidratado. 5. Aditivos de ignição. 6. Parâmetros de combustão. I. Pradelle, Florian Alain Yannick. II. Zegarra Sánchez, Fernando. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Agradecimentos

Minha mudança ao Rio de Janeiro foi motivada pelo desejo de atuar no setor marítimo, e a oportunidade que surgiu da área de pesquisa estava tão bem alinhada aos meus valores pessoais, sobretudo ao amor e à estima pelo cuidado com o planeta. O navio já estava aprumado: minha decisão nasceu da convicção de que este campo atuação representa uma oportunidade valiosa para contribuir com a preservação ambiental, dentro da profissão escolhi e pela qual tenho profundo apreço.

Nesse percurso, tive a honra de navegar na mesma rota que profissionais com profissionais de enorme relevância na comunidade científica, os quais contribuíram de forma decisiva para meu crescimento pessoal e profissional. Ao lado dessa tripulação experiente, aprendi a desenvolver características de resiliência, coragem e esforço que me acompanharão em meio aos revoltos mares e tempestades.

Ao meu orientador e Professor Dr. **Florian Pradelle**, além da admiração por sua exímia capacidade de planejamento e coordenação, sempre foi um exemplo constante de disciplina e liderança. Agradeço por acreditar em mim mesmo nos momentos em que duvidei da minha própria capacidade.

Ao meu coorientador, Professor Dr. **Fernando Zegarra**, sou imensamente grata pela boa-vontade em cada momento que precisei de apoio, pela paciência em responder todas as minhas perguntas e pela clareza e inteligência com que conduziu cada explicação. Sua orientação foi essencial para a evolução deste trabalho.

Aos meus professores do mestrado, em especial, ao Professor Dr. **Sérgio Braga**, o qual manifesto minha profunda admiração pela capacidade e experiência de que possui e pela forma como leciona com tanto conhecimento e propriedade. Esses atributos foram determinantes para que eu seguisse motivada ao longo do mestrado.

Aos todos os membros da equipe do Instituto de Mobilidade e Energias Sustentáveis da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (**IMES PUC-Rio**), em especial, ao **Epifânio Ticona, Lucas, Crislaine, Jorge, Renata, Severino e Jhonatan**, agradeço o ambiente acolhedor e constante disposição em ajudar. Sempre que precisei, encontrei em vocês o suporte técnico necessário,

especialmente durante os longos e quentes dias de trabalho sob o intenso sol de Xerém.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (**CAPES**) - Código de Financiamento 001. Registro meu profundo agradecimento pelo suporte financeiro que permitiu a oportunidade de buscar mais um grau de especialização acadêmica, por meio da concessão da bolsa de pós-graduação.

Aos colaboradores do Departamento de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (**DEM PUC-Rio**), expresso minha sincera gratidão pelo apoio institucional e suporte técnico oferecido ao longo destes anos. Estendendo o carinho aos queridos colegas de turma.

À **Shell**, agradeço a parceria estabelecida e por ter sido a ponte que tornou possível a realização deste trabalho, possibilitando a aproximação entre a pesquisa acadêmica às demandas do mercado e exigências políticas e ambientais. Essa oportunidade permitiu investigar temas de grande relevância, com impacto direto não apenas no setor, mas também na sociedade.

Com ânimo forte, à **Instituição** em que sirvo com tanta honra e estima, registro minha profunda gratidão aos meus superiores que, pela confiança, permitiram que eu pudesse conciliar minhas responsabilidades profissionais com a realização desta missão. Cumpro assim mais uma singradura em minha jornada.

Por fim, mas ocupando o lugar mais nobre em minha vida, à minha família e aos meus amigos, com carinho, Vânia Lucia Amato, Edeval Bacic, Eduardo Bacic, Priscila Barcala, André Rangel, Anna Karoline Silveira Franco e Alessandro Freitas. São vocês que detêm meu coração e que, ao toque da alvorada, tornam-se a força motriz que impele meu navio a seguir adiante. Agradeço por compreenderem todos os momentos de minha ausência e, ainda assim, permanecerem como meu porto seguro. Se hoje alcancei esta conquista, foi pelo desejo de honrá-los.

Fica aqui registrado o meu eterno agradecimento - **aquele abraço!**

Resumo

Bacic, Denise Amato; Pradelle, Florian Alain Yannick (Orientador); Sanchéz, Fernando Zegarra (Co-orientador). **Investigação experimental de formulações de aditivo para o uso de etanol em motores de ignição por compressão utilizando uma Máquina de Compressão Rápida.** Rio de Janeiro, 2025. 158 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A descarbonização é fundamental para alcançar a neutralidade de carbono no transporte marítimo. O etanol tem se destacado devido a seu reduzido impacto ambiental. Entretanto, seu baixo número de cetano, elevado calor latente de vaporização, lubrificidade limitada e maior corrosividade limitam sua capacidade de autoignição e a operação duradoura em condições convencionais de motores de ignição por compressão. Este trabalho explora formulações de combustíveis visando aprimorar a combustão de etanol aditivado. Foram preparadas nove misturas, compostas por etanol hidratado (90-100% em volume), combinadas com 0-5% de biodiesel e até 5% de aditivos comerciais. Ensaios foram conduzidos em uma Máquina de Compressão Rápida para avaliar a autoignição das misturas, em condições de partida quente e fria, variando a razão de compressão de 25,01:1 até o limite de falha de ignição. Os resultados demonstram que as misturas contendo até 5% de biodiesel ou aditivos melhoraram significativamente a autoignição, assegurando combustão completa e estável para razões de compressão superiores a 22,98. A análise do instante de injeção confirmou que o aumento da razão de compressão reduziu o atraso de ignição das misturas. Nessas condições, as formulações aditivadas mantiveram atrasos inferiores a 2,0 ms, e, em partida quente, a mistura 2,5% de biodiesel e 5,0% de aditivo apresentou atraso de 2,6 ms e desempenho comparável ao diesel marítimo, confirmando o potencial da aditivação e do controle do instante de injeção na calibração de motores IC a etanol.

Palavras-chave

Descarbonização marítima; Combustíveis alternativos; Etanol hidratado; Aditivos de ignição; Parâmetros de combustão; Eficiência térmica.

Abstract

Bacic, Denise Amato. Pradelle, Florian Alain Yannick (Advisor); Sánchez, Fernando Zegarra (Co-advisor). **Experimental Investigation of Additive Formulations for Ethanol Use in Compression Ignition Engines Using a Rapid Compression Machine.** Rio de Janeiro, 2025. 158 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Decarbonization is essential to achieve carbon neutrality in maritime transport. Ethanol has emerged as its reduced environmental impact. However, its low cetane number, high latent heat of vaporization, poor lubricity, and higher corrosivity limit its auto-ignition capability and long-term operation under conventional compression ignition conditions. This study explores fuel formulations aimed at enhancing the combustion of ethanol with additives. Nine blends were prepared, consisting of hydrated ethanol (90-100% by volume) combined with 0-5% biodiesel and up to 5% commercial additives. Experiments were conducted in a Rapid Compression Machine under hot- and cold-start conditions, with compression ratios ranging from 20,01:1 down to the ignition failure limit. The results show that blends containing up to 5% biodiesel or additives significantly improved auto-ignition, ensuring complete and stable combustion at compression ratios above 22,98. Analysis of the injection timing confirmed that increasing compression reduced ignition delay. Under these conditions, additive-containing blends maintained ignition delays below 2,0 ms, and under hot-start operation, the blend with 2,5% biodiesel and 5,0% additive achieved a delay of 2,6 ms with performance comparable to marine diesel, confirming the potential of additive use formulation and injection timing control, for calibrating CI engines to operate efficiently on ethanol.

Keywords

Maritime decarbonization; Alternative fuels; Hydrous ethanol; Ignition improvers; Combustion parameters; Thermal efficiency.

Sumário

Introdução	19
Cenário energético global e crise climática	19
Transporte marítimo mundial e desafios ambientais	21
Regulação e alternativas para descarbonização do transporte marítimo	23
Biocombustíveis para descarbonização do transporte marítimo	24
Objetivos	28
Estrutura da dissertação	29
1 Revisão da literatura - Fundamentos	31
1.1 Metodologia da pesquisa	31
1.2 Etapa 1 - Análise Bibliométrica	31
1.3 Etapa 2 - Revisão Bibliográfica Qualitativa	41
1.4 Propriedades físico-químicas dos combustíveis e aditivos	43
1.4.1 Combustíveis	43
1.4.2 Aditivos	48
1.4.3 Características fundamentais do uso do etanol em um processo de ignição por compressão	53
1.4.4 Uso do etanol hidratado em motores de ignição por compressão	54
1.4.4.1 Setor veicular	56
1.4.4.2 Setor marítimo	58
2 Materiais e Métodos	60
2.1 Caracterização das misturas de combustível	60
2.2 Aparato experimental	62
2.3 Metodologia	67
2.3.1 Etapa 1 - Formulação do combustível	68
2.3.2 Etapa 2 - Estudo da combustão	75
2.4 Modelo teórico	79

2.4.1 Cálculo da massa de ar e da massa de combustível	79
2.4.2 Equivalência energética por ciclo	80
2.4.3 Cálculo do volume de injeção	82
2.4.4 Cálculo do tempo de injeção	83
2.5 Redução de dados	84
3 Resultados e Discussão	91
3.1. Etapa 1 - Formulação do combustível	91
3.1.1 Adequação físico-química das formulações	91
3.1.2 Atraso de Ignição e a Propagação da Chama	102
3.1.2 Pressão Máxima	109
3.1.3 Temperatura Máxima	112
3.1.4 Calor Máximo Liberado	115
3.1.5 Comportamento Politrópico e a Eficiência de Combustão	118
3.1.6 Temperatura das paredes do pistão e cilindro (partida quente)	121
3.1.7 Composição das misturas (partida frio)	123
3.2. Etapa 2 - Estudo da combustão	126
4 Conclusões e Recomendações	133
5 Referências	136
Apêndice I – Rotina Matlab	142
Apêndice II – Resultados condensados	153
Apêndice III – Curvas de Pressão Suavizada Média e Stroke Suavizado Médio	157

Lista de Figuras

Figura 1: Consumo total de energia por setor (2020-205). Fonte: (IEA 2024).....	19
Figura 2: Projeções do consumo mundial de energia primária por fonte para 2050, considerando diferentes cenários econômicos e tecnológicos. Fonte: (IEA 2024).	20
Figura 3: Emissões de CO ₂ relacionadas à energia e aumento da temperatura média global em relação aos níveis pré-industriais (1950–2023). Fonte: (IEA 2024)....	20
Figura 4: Tendência de publicações ao longo dos anos relacionadas ao uso de etanol em motores marítimos com foco em ignição por compressão (Dimensions AI).	38
Figura 5: Efeito de aditivos nas características de combustão e nas emissões, com base no número de estudos relatados (LEE, 2021).	54
Figura 6: Fotografia da MCR utilizada no IMES / PUC-Rio.	62
Figura 7: Interface homem-máquina: <i>software</i> RCM CAMAS.	65
Figura 8: Representação esquemática de um planejamento composto central (CCD) com duas variáveis.	71
Figura 9: Determinação do início da combustão mediante a utilização das curvas de pressão e suas respectivas derivadas (Zegarra, 2019).	85
Figura 10: Gráfico de Log(P) versus Log(V) para os processos de compressão e expansão, dentro da faixa que maximiza o R ²	89
Figura 11: Superfície de resposta para o diâmetro de ranhura (em µm).	96
Figura 12: Superfície de resposta para o coeficiente de filme (%)	98
Figura 13: Superfície de resposta para o coeficiente de fricção (-)	99
Figura 14: Atraso de Ignição calculado (s) para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço fixo de 3 mm antes do PMS. A ausência de dados indica ocorrência de falha de ignição (<i>misfire</i>).	104
Figura 15: Imagens do processo de combustão para a mistura E100 (1), ensaiada em RC = 25,02 e avanço de 3 mm antes do PMS.	106
Figura 16: Imagens do processo de combustão para a mistura E925B50A25 (7), ensaiada em RC = 24,07 e avanço de 3 mm antes do PMS.	106

Figura 17: Imagens do processo de combustão para a mistura E950B00A50 (2), ensaiada em RC = 24,07 e avanço de 3 mm antes do PMS.	107
Figura 18: Pressão Máxima Média (bar) medida para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço de 3 mm antes do PMS.	110
Figura 19: Temperatura Máxima (°C) obtida para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço de 3 mm antes do PMS.....	113
Figura 20: Calor Liberado (J) durante a combustão para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço de 3 mm antes do PMS.	116
Figura 21: Eficiência de combustão para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço de 3 mm antes do PMS.	119
Figura 22: Efeito da temperatura da parede do cilindro na formação da frente de chama durante a combustão da mistura E925B50A25 (3).	122
Figura 23: Influência da temperatura da parededa câmara de combustão sobre a pressão máxima da mistura E925B50A25 (7).	123
Figura 24: Efeito da composição da mistura de combustível na formação da frente de chama em condições de partida a frio.	124
Figura 25: Pressão Máxima Média (Pa) medida para cada mistura de combustível em RC = 25,02 e avanço de 3 mm antes do PMS (partida a frio).....	125
Figura 26: Atraso de Ignição calculado (s) para combustível em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).	127
Figura 27 : Pressão Máxima Média (bar) medida para cada combustível, em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).	128
Figura 28: Temperatura Máxima Média (°C) medida para cada combustível, em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).	129
Figura 29: Calor Máximo Liberado (J) medida para cada combustível, em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).	130
Figura 30: Eficiência da Combustão (%) medida para cada combustível, em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).	131
Figura 31: Fluxograma da rotina de processamento dos ensaios na Máquina de Compressão Rápida (MCR).....	152

Figura 32: Curva de Pressão Média Suavizada para cada mistura de combustível em
RC = 25,02 e avanço de 3 mm antes do PMS. 157

Figura 33: Curva de Curso Médio Suavizado para cada mistura de combustível em
RC = 25,02 e avanço de 3 mm antes do PMS. 157

Lista de Tabelas

Tabela 1: Combinações de palavras-chave para pesquisa bibliográfica.	33
Tabela 2: Quantidade de artigos publicados mediante a utilização das palavras-chave, de acordo com a filtragem realizada no ambiente <i>RStudio</i>	36
Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos combustíveis.	46
Tabela 4: Características físico-químicas do etanol hidratado utilizado nas misturas.	60
Tabela 5: Parâmetros da MCR.	64
Tabela 6: Resultados de lubricidade das misturas de etanol e ULTRAFLUID ECO® a 25 °C.	91
Tabela 7: Resultados complementares de lubricidade das misturas de etanol e ULTRAFLUID ECO® a 25 °C.	92
Tabela 8: Resultados complementares de lubricidade das misturas de etanol, biodiesel e ULTRAFLUID ECO® a 25 °C.	93
Tabela 9: Composição volumétrica das misturas de combustível testadas na MCR.	73
Tabela 10: Composição volumétrica e Poder Calorífico Inferior (PCI) das misturas de combustível avaliadas na MCR.	74
Tabela 11: Parâmetros operacionais dos ensaios realizados com as misturas de etanol durante a primeira fase (partida a quente).	75
Tabela 12: Parâmetros de ensaios utilizados no estudo do efeito da temperatura, dos componentes da câmara de combustão, no processo de autoignição do combustível.	77
Tabela 13: Composição das misturas utilizadas no ensaio e parâmetros operacionais, correspondentes à primeira fase (partida a frio).	78
Tabela 14: Misturas da segunda fase e parâmetros operacionais (partida a quente).	79
Tabela 7: Referência para cálculo dos tempos de injeção (Tabela do fabricante). ..	83
Tabela 16: Ensaio de Lubricidade – Medição das ranhuras dos ensaios do planejamento de experimentos.	94

Tabela 17: Análise da significância dos coeficientes do modelo para o diâmetro de ranhura (em μm) – R^2 - 0,95171 e R^2 ajustado = 0,93359	95
Tabela 18: Análise da significância dos coeficientes do modelo para o coeficiente de filme (em %) – R^2 - 0,82681 e R^2 ajustado = 0,78832.....	97
Tabela 19: Análise da significância dos coeficientes do modelo para o coeficiente de fricção (-) – R^2 - 0,9892 e R^2 ajustado = 0,98304.....	98
Tabela 20: Validação dos modelos	100
Tabela 21: Valores do expoente politrópico para c vvvvvCompressão e expansão.	121
Tabela 22: Resultados de Pressão Máxima, Atraso de Ignição, Temperatura Máxima, Calor Liberado na combustão ajustada e Eficiência de Combustão.....	153
Tabela 23: Comparação do valor do atraso de ignição obtido pelas imagens da câmera e o obtido pela rotina Matlab.....	154
Tabela 24: Resultados de Pressão Máxima, Atraso de Ignição, Temperatura Máxima, Calor Liberado na combustão ajustada e Trabalho Total.	156

Nomenclatura

D	Diâmetro (mm)
ID	<i>Ignition Delay</i> (Atraso de ignição) (s)
m	Massa (g)
$m_{combustível}$	Massa de combustível (g)
m_{diesel}	Massa de diesel (g)
n	Expoente politrópico (g)
$n_{compressão}$	Expoente politrópico de compressão (-)
$n_{expansão}$	Expoente politrópico de expansão (-)
P	Pressão (Pa)
P_0	Pressão inicial (Pa)
P_1	Pressão no ponto 1 (Pa)
P_2	Pressão no ponto 2 (Pa)
P_i	Pressão no ponto i (Pa)
P_{i+1}	Pressão no ponto i+1 (Pa)
PCI	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)
$PCI_{combustível}$	Poder Calorífico Inferior do combustível (MJ/kg)
Q	Calor (J)
$Q_{fornecido}$	Calor fornecido pelo combustível (J)
$Q_{liberado}$	Calor liberado pelo combustível (J)
$Q_{liberado,máx}$	Calor máximo liberado pelo combustível (J)
R^2	Coefficiente de determinação estatística (ajuste de regressão)
S	Curso do pistão (<i>stroke</i>) (mm)
S_{max}	Curso do pistão máximo (mm)
T	Temperatura (K)
T_0	Temperatura inicial (K)
t	Tempo (s)
t_{inj}	Tempo de injeção (s)
t_{soc}	Tempo de início da combustão (s)
V	Volume (m ³)
V_0	Volume inicial (m ³)
V_1	Volume no ponto 1 (m ³)
V_2	Volume no ponto 2 (m ³)
V_i	Volume no ponto i (m ³)
V_{i+1}	Volume no ponto i+1 (m ³)
W	Trabalho (J)
$W_{experimental}$	Trabalho obtido a partir de pontos experimentais (J)
$W_{extrapolado}$	Trabalho extrapolado (J)
W_{total}	Trabalho total (J)
$\eta_{combustão}$	Eficiência da combustão (%)
$\eta_{termodinâmico}$	Eficiência termodinâmica (%)

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BMEP	<i>Brake Mean Effective Pressure</i> (Pressão média efetiva do freio)
CII	<i>Carbon Intensity Indicator</i> (Indicador de Intensidade de Carbono)
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DBE	<i>Dibutyl Ether</i> (Éter dibutílico)
DEE	<i>Diethyl Ether</i> (Éter dietílico)
DME	<i>Dimethyl Ether</i> (Éter dimetílico)
EEDI	<i>Energy Efficiency Design Index</i> (Índice de Eficiência Energética no Projeto)
EGR	<i>Exhaust Gas Recirculation</i> (Recirculação de Gases de Exaustão)
EOI	<i>End of Injectio</i> (Fim da injeção)
GEE	Gases de Efeito Estufa
HCCI	<i>Homogeneous Charge Compression Ignition</i> (Ignição por Compressão de Carga Homogênea)
HFO	<i>Heavy Fuel Oil</i> (Óleo combustível pesado)
HRR	<i>Heat Release Rate</i> (Taxa de liberação de calor)
HVO-E	<i>Hydrotreated Vegetable Oil Ethanol blend</i> (Óleo vegetal hidrotratado com etanol)
IC	<i>Ignition Compression engine</i> (Motor de ignição por compressão)
IMEP	<i>Indicated Mean Effective Pressure</i> (Pressão média efetiva indicac
IMO	<i>International Maritime Organization</i> (Organização Mar Internacional)
IMO GHG	<i>Greenhouse Gas Strategy</i> (Estratégia de GEE da IMO)
NO _x	Óxidos de nitrogênio
MARPOL	<i>International Convention for the Prevention of Pollution from Ships</i> (Convenção Internacional para Prevenção da Poluição por Navios, Anexo VI trata de emissões atmosféricas)
MCR	Máquina de Compressão Rápida
MDO	<i>Marine Diesel Fuel Oil</i> (Óleo diesel marítimo)
MEPC	<i>Marine Environment Protection Committee</i> (Comitê de Proteção do Meio Marinho da IMO)
MGO	<i>Marine Gas Oil</i> (Óleo combustível marítimo destilado)
MP	Material Particulado
PMS / PMI	Ponto Morto Superior / Inferior
RC	Razão de compressão
RCCI	<i>Reactivity Controlled Compression Ignition</i> (Ignição por Compressão Controlada por Reatividade)

SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> (Redução Catalítica Seletiva para NOx)
SOC	<i>Start of Combustion</i> (Início da combustão)
SOI	<i>Start of Injectio</i> (Início da injeção)
SO ₂	Dióxido de enxofre
VLSFO	<i>Very Low Sulfur Fuel Oil</i> (Óleo combustível marítimo com baixo teor de enxofre)

*“O Rio de Janeiro continua lindo.
O Rio de Janeiro continua sendo...”*

Introdução

Cenário energético global e crise climática

A crescente demanda mundial por energia, impulsionada pelo crescimento econômico e populacional (IEA, 2024), tem direcionado o avanço tecnológico para soluções de geração e consumo mais sustentáveis. Segundo a *International Energy Agency*, o consumo mundial de energia deverá crescer aproximadamente 34% entre os anos 2022 e 2050, com destaque para os países asiáticos, especialmente China e Índia, que juntos deverão responder por mais da metade desse aumento (IEA, 2023). Essa tendência se confirma nas projeções em todos os setores e, notoriamente, para o setor industrial e transporte, conforme ilustrado na Figura 1.



Figura 1: Consumo total de energia por setor (2020-2050). Fonte: Adaptado de IEA, 2024.

Apesar dos avanços tecnológicos e da expansão das fontes alternativas, a matriz energética global permanece fortemente dependente de combustíveis fósseis. Em 2022, aproximadamente 81% da energia mundial foi suprida por petróleo, carvão e gás natural, enquanto apenas 12% foram provenientes de fontes renováveis (IEA, 2023). Mesmo diante dos diversos cenários econômicos e tecnológicos projetados para a transição energética, desde os mais conservadores aos mais ambiciosos - que variam conforme o crescimento econômico, os custos das tecnologias de baixo carbono e os preços do petróleo -, o uso de fontes fósseis ainda lidera em todas as projeções de consumo de energia primária em 2050, conforme é apresentado na Figura 2.

Uso de energia primária por combustível, mundo

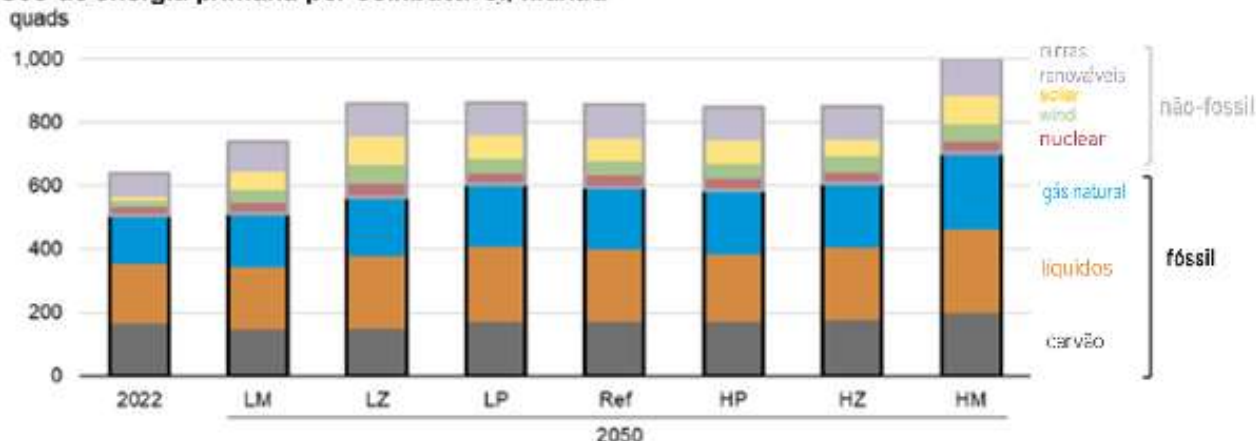


Figura 2: Projeções do consumo mundial de energia primária por fonte até 2050, em diferentes cenários econômicos e tecnológicos (LM = baixo crescimento econômico; LZ = baixo custo de tecnologia de baixo carbono; LP = baixo preço do petróleo; Ref = cenário de referência; HP = alto preço do petróleo; HZ = alto custo de tecnologia de baixo carbono; HM = alto crescimento econômico). Fonte: Adaptado de IEA, 2024.

Essa dependência tem impacto direto sobre as emissões globais de Gases de Efeito Estufa (GEE), uma vez que a queima de combustíveis fósseis (como carvão, petróleo e gás natural) é responsável por mais de 75% das emissões globais de dióxido de carbono (CO_2) (IEA, 2023). Em 2024, essas emissões atingiram um recorde de 37,4 gigatoneladas (Gt), representando um aumento de 0,8% em relação ao ano anterior, mesmo com o crescimento das energias limpas, (IEA, 2024). A Figura 3 ilustra a correlação entre o aumento das emissões de CO_2 provenientes do setor energético e o aumento da temperatura média global.

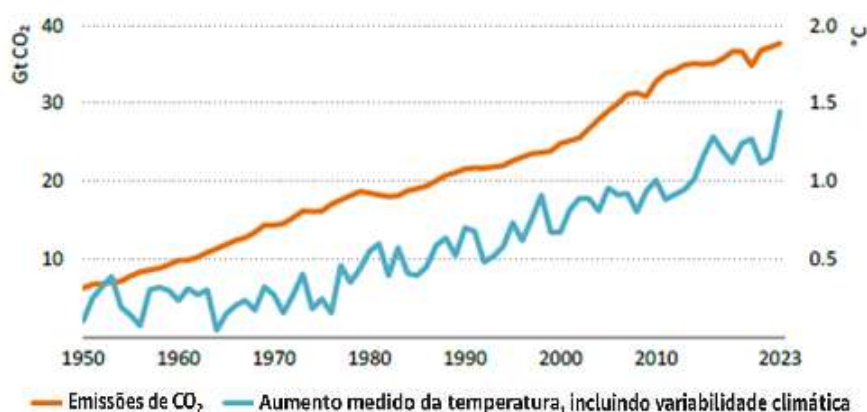


Figura 3: Emissões de CO_2 relacionadas à energia e aumento da temperatura média global em relação aos níveis pré-industriais (1950-2023). Fonte: Adaptado de IEA, 2024.

Além de dióxido de carbono, a combustão de derivados fósseis é a principal fonte responsável pela liberação de poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), material particulado (MP) e compostos orgânicos voláteis (COVs), todos associados aos efeitos nocivos à saúde humana e ao agravamento das mudanças climáticas (WHO, 2021). Esses poluentes resultam das impurezas presentes nos combustíveis fósseis e das altas temperaturas de combustão típicas em motores e caldeiras.

A transição energética consolida-se como um dos principais desafios globais diante das metas de descarbonização, segurança energética e mitigação das mudanças climáticas. Nesse contexto, a substituição gradual de combustíveis fósseis por fontes renováveis nos setores industriais e de transporte torna-se essencial. No Brasil, apesar da significativa participação de fontes renováveis na matriz energética, o setor de transportes permanece majoritariamente, dependente de derivados fósseis. Em 2023, a quantidade de energia consumida correspondente ao diesel fóssil atingiu $2,1 \times 10^{15}$ J, o que representou um crescimento de 6,1% em relação ao ano anterior, sendo que apenas o setor de transportes foi responsável por 69,2% desse total. Esse segmento permanece como o principal demandante, abrangendo as operações logística portuária e marítima (EPE, 2025). Embora a eletrificação avance em diversos segmentos, o desenvolvimento e o uso de biocombustíveis líquidos permanecem como alternativa estratégica de transição, especialmente para modais de difícil substituição tecnológica, como no transporte marítimo, devido à elevada demanda energética, necessidade de longos períodos de operação contínua e limitações de armazenamento de energia elétrica.

Transporte marítimo mundial e desafios ambientais

Diante desse cenário, os esforços globais têm se concentrado na adoção de fontes energéticas alternativas de menor intensidade carbônica a curto e médio prazo. Entre elas, os biocombustíveis sustentáveis vêm se destacando como opção tecnicamente viável à substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis, sobretudo nos setores de difícil eletrificação, como o transporte marítimo, ferroviário e pesado rodoviário, (MOHD NOOR, NOOR, & MAMAT, 2023). Esses combustíveis, além de

reduzirem significativamente as emissões, podem contribuir para a segurança energética e para o aproveitamento de recursos renováveis locais, conforme já demonstrado em análises ambientais e econômicas em aplicações específicas, incluindo o setor naval, (KESIEME, et al. 2019). Em escala global, a demanda total por biocombustíveis deverá crescer cerca de 23% de 2023 até 2028, atingindo aproximadamente 200 bilhões de litros, impulsionado principalmente por políticas de segurança energética e mitigação de emissões, (IEA, 2023). No Brasil, já representam 21,3% do consumo energético nacional, com destaque para o etanol hidratado, biodiesel e biometano, (EPE, set. 2024), sendo o etanol combustível um dos principais vetores dessa participação, respondendo por cerca de 33% do consumo de combustíveis do ciclo Otto em 2023, (EPE, ago. 2024).

Nesse contexto, o setor naval ganha destaque entre os segmentos estratégicos, tanto pelo papel no comércio global quanto pelo elevado consumo de combustíveis fósseis. Suas atividades englobam desde a geração embarcada de energia elétrica, transformação e até, principalmente, os sistemas de propulsão das embarcações. Apenas o transporte marítimo foi responsável por movimentar 80% do volume de comércio internacional em 2022, registrando crescimento de 0,4% em relação ao ano anterior e possui projeção de expansão média anual de 2,1% ao ano até 2027, impulsionada pelo aumento da demanda por matérias-primas, alimentos e produtos manufaturados, (UNCTAD, 2024). Apesar de ser reconhecido como o modal mais eficiente em termos de consumo energético por tonelada-quilômetro transportada, foi responsável por aproximadamente 3% das emissões globais de GEE no mesmo ano, o que corresponde a mais de 1 bilhão de toneladas de CO₂-equivalente, provenientes majoritariamente da queima de combustíveis fósseis a bordo, (UNCTAD, 2024).

Essa elevada dependência de combustíveis fósseis no setor marítimo está associada ao perfil da frota mercante mundial, composta, em sua maioria, por navios de grande porte, como graneleiros, petroleiros e porta-contêineres. Suas instalações propulsoras utilizam predominantemente combustíveis derivados do petróleo, como o óleo combustível pesado (HFO, do inglês, *Heavy Fuel Oil*) e o óleo diesel marítimo (MDO, do inglês, *Marine Diesel Oil*), em razão de sua alta densidade energética e custo relativamente baixo em comparação com as demais alternativas, (PARK et al., 2020;

FREITAS et al., 2022). A maior parte das embarcações comerciais oceânicas é equipada com motores de combustão interna de grande porte que operam segundo o ciclo Diesel, caracterizados por elevada eficiência térmica, confiabilidade mecânica e capacidade de operação contínua sob carga por longos períodos. Esses motores oferecem alto torque, baixo consumo específico de combustível e elevada durabilidade, o que os torna ideais para rotas prolongadas, (FREITAS et al., 2022; ARAGÖZ et al., 2023). Além disso, o processo de combustão de ignição por compressão, característica desses motores, também possibilita o uso de combustíveis de menor qualidade e mais viscosos, favorecendo a viabilidade econômica em rotas oceânicas.

Por outro lado, esses combustíveis pesados apresentam teor de impurezas maior do que os combustíveis automotivos e estão entre os principais responsáveis pelas emissões de poluentes atmosféricos, como óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2), compostos orgânicos voláteis (COVs) e material particulado (MP), (PARK et al., 2020; FREITAS et al., 2022). Esses poluentes têm implicações diretas sobre o ambiente e a saúde pública. Os NO_x , especialmente, são precursores da chuva ácida e de ozônio troposférico, enquanto o SO_2 é altamente tóxico e corrosivo, podendo afetar organismos aquáticos e agravar as doenças respiratórias. Materiais particulados (MP) em suspensão, por sua vez, podem ser inalados e causar inflamações nos pulmões e gerar outras complicações graves, (NAIK; DHARMADHIKARI, 2023; (WHO, 2021). Já o CO_2 permanece como o principal responsável pelo agravamento do efeito estufa, (PARK et al., 2020).

Regulação e alternativas para descarbonização do transporte marítimo

A necessidade de mitigação desses impactos, voltadas à redução de emissões atmosféricas, especialmente de NO_x e SO_x por navios transoceânicos, (PUŠKÁR, et al. 2022), tem gerado regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas para o setor, promovidas por organismos internacionais e autoridades nacionais. Nesse contexto, a Organização Marítima Internacional (*International Maritime Organization* - IMO), vinculada à ONU, implementou, por meio da Convenção MARPOL, o limite global de 0,5% (5000 ppm) de teor de enxofre no óleo combustível marítimo desde

2020 (Regra 14 do Anexo VI), regulamentado pela Resolução nº 320(74) da *Marine Environment Protection Committee* (MEPC). No Brasil, esse mesmo limite foi adotado pela Resolução nº 905/2022 da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Para atender também as expectativas de redução das emissões de CO₂ provenientes da navegação, a IMO também tornou obrigatório, para todos os navios construídos a partir de 2013, o atendimento ao Índice de Projeto de Eficiência Energética (*Energy Efficiency Design Index* - EEDI), que estabelece limites progressivos de emissões de CO₂ por tonelada transportada-milha náutica, com metas de redução que variam de 10% a 50% entre 2015 e 2040, a depender do tipo e porte da embarcação. Em complementação, as decisões recentes da MEPC 81 (2024) e MEPC 83 (2025) reforçam esses marcos regulatórios. A MEPC 81 aprovou emendas ao Anexo VI para fortalecer o monitoramento de consumo de combustível e incluir requisitos para combustíveis de baixo ponto de fulgor. A MEPC 83, por sua vez, instituirá medidas de médio prazo para GEE a partir de 2028, revisou diretrizes do EEDI e estabeleceu ajustes do Indicador de Intensidade de Carbono (*Carbon Intensity Indicator* - CII), que passou a incluir exigências para relatórios de emissões não-CO₂.

Essas medidas regulatórias crescentes intensificam a pressão sobre o setor para que as novas embarcações e, no futuro, as embarcações já existentes, cumpram métricas mais rígidas de eficiência energética e emissões. Em resposta, fabricantes de motores marítimos e centros de pesquisa têm investido significativamente no desenvolvimento de tecnologias voltadas à melhoria da eficiência energética e à redução de emissões nocivas (poluentes e gases de escape de efeito estufa). Uma das estratégias mais promissoras nesse contexto é a substituição parcial dos combustíveis fósseis convencionais por combustíveis alternativos de menor impacto ambiental, com destaque para os biocombustíveis de primeira geração, como o biodiesel, e para os combustíveis oxigenados de baixo carbono, como o etanol e o metanol.

Biocombustíveis para descarbonização do transporte marítimo

O uso de biocombustíveis renováveis tem ganhado destaque devido às suas propriedades mais sustentáveis, como menor toxicidade, emissão reduzida de

material particulado, NO_x e SO₂. O bioetanol, tradicionalmente empregado em motores de ignição por centelha (ciclo Otto), e o biodiesel, consolidado em motores diesel, são os principais representantes. (MAÇZYŃSKA et al., 2019; ROSKILLY et al., 2012; SAITOH; UCHIDA; WATANABE, 2019; TURKCAN, 2020). Entretanto, estudos recentes tem considerado a aplicação de álcoois em motores a diesel, seja por substituição total ou parcial do óleo diesel, (GAO et al., 2019; KUSZEWSKI, 2018; YU, 2019), o que reforça a relevância do etanol como combustível alternativo no contexto marítimo.

Neste cenário, o **biodiesel** e o **etanol**, se consolidam como alternativas particularmente relevantes, pois, além do papel estratégico na redução de emissões do setor de transportes, podem ser empregados em motores diesel marítimos com adaptações mínimas nos sistemas de injeção de combustíveis, sem a necessidade da remodelagem completa dos motores existentes (PRADELLE, BRAGA, MARTINS, & TURKOVICS, 2017); (ZHANG, et al. 2023).

Além da viabilidade técnica, o potencial dos biocombustíveis está associado à disponibilidade de matérias-primas regionais para a produção dos mesmos, fator que contribui para a segurança energética e para o desenvolvimento econômico local. No caso do etanol, esse caráter estratégico é ainda mais evidente, pois a consolidada produção de biomassa em países tropicais, como o Brasil, amplia seu potencial em escala industrial e em aplicações navais, (OSMAN, et al. 2021) e (EPE, 2022). Dessa forma, o etanol não se limita a atender requisitos de desempenho, mas reforça sua integração na matriz energética renovável e desenvolvimento socioeconômico.

Em 2022, o etanol e o biodiesel responderam por cerca de 80% do comércio global de biocombustíveis, consolidando-se como os principais representantes da matriz renovável líquida no setor de transportes, (IEA, 2023). Neste cenário, o Brasil ocupa um papel estratégico, sendo atualmente o único país em que os biocombustíveis representam mais de 10% da matriz energética do setor de transportes, (EPE, 2022). Esse resultado decorre da implantação de políticas públicas para o transporte rodoviário e de uma cadeia produtiva integrada, que coloca o Brasil como o segundo maior produtor mundial de etanol, com produção estimada em 32,5 bilhões de litros em 2024 e o terceiro maior produtor mundial de biodiesel, com uma capacidade

instalada de produção superior a 13 bilhões de litros por ano (EPE, 2024; U.S. Department of Energy, 2024).

Outro combustível em expansão é o **metanol**, um álcool de cadeia curta que tem ganhado destaque no setor marítimo internacional, principalmente em misturas com óleo diesel marítimo (HFO ou MDO) ou na forma de combustíveis dedicado (RADONJA, BEBIĆ e D. 2019). O metanol compartilha as limitações do etanol como o baixo número de cetano e caráter corrosivo, contudo, apresenta vantagens em termos de melhor miscibilidade com água (WISSNER, et al, 2024) e efeito redutor de emissões de NO_x e fuligem em relação ao etanol (KARVOUNIS et al., 2023). No entanto, sua toxicidade é mais pronunciada e seu uso ainda não é permitido no mercado brasileiro (EMSA, 2022).

Dessa forma, o presente estudo concentra-se na análise do etanol como biocombustível de aplicação direta em motores marítimos, considerando a maturidade da cadeia produtiva e políticas energéticas atualmente vigentes no Brasil, (EPE, 2024). Contudo, sua utilização em motores de ignição por compressão (IC), amplamente empregados na propulsão naval, enfrenta desafios técnicos relevantes. Entre as propriedades físico-químicas desfavoráveis do etanol puro, destacam-se: o **baixo número de cetano**, que limita a capacidade de autoignição e resulta em maior atraso de ignição (COSTA, 2020); o **alto calor latente de vaporização**, que reduz a temperatura da mistura durante a compressão, dificultando a autoignição, especialmente em partidas a frio (PUŠKÁR et al., 2022); a **alta volatilidade**, que impõe restrições sob as elevadas pressões características de motores marítimos; a **baixa miscibilidade com o diesel convencional**, que compromete a estabilidade da mistura e a **baixa lubricidade e tendência à corrosão** de ligas metálicas e degradação de polímeros presentes no sistema de combustível, o que exige o emprego de inibidores específicos (WANG, et al., 2022) e (EPE, 2020).

Tais limitações tornam imprescindível o desenvolvimento de misturas aditivadas específicas, formuladas para viabilizar o uso do etanol em motores de ignição por compressão. Entre eles, destacam-se: (i) os **melhoradores de ignição** (como nitratos metálicos e peróxidos orgânicos isentos de nitratos), que elevam o número de cetano e reduzem o atraso de ignição; (ii) os **emulsificantes**, que mantêm a dispersão estável

entre as fases líquidas, **ou cossolventes**, que reduzem a tensão interfacial e promovem a miscibilidade entre o etanol e os aditivos menos polares (como o biodiesel), ambos assegurando a estabilidade da mistura durante o armazenamento e uso; e (iii) os **aditivos de lubrificação**, que compensam o baixo poder lubrificante do etanol e reduzem o desgaste dos componentes do sistema de injeção.

Essas propriedades desfavoráveis justificam a formulação de misturas contendo melhoradores de autoignição, aditivos lubrificantes e estabilizantes que permitam otimizar o desempenho do etanol (ou suas misturas) em regimes e condições típicos de operação marítima, viabilizando adaptar o etanol para operação segura e eficiente em regimes típicos da propulsão naval.

Além disso, a utilização do etanol pode demandar modificações no sistema de injeção e na estratégia do processo de combustão, já que os parâmetros de pressão e tempo de injeção apresentam maior sensibilidade em comparação ao diesel convencional, aumentando o risco de atrasos de ignição ou falhas de combustão (*misfire*). Em motores marítimos, esses desafios são ainda mais críticos devido à operação contínua sob carga elevada e à agressividade do ambiente, sendo a higroscopicidade e a acidez residual do etanol fatores que potencializam o risco de corrosão, (EPE, 2020). Em alguns casos, observa-se também o potencial aumento nas emissões de NO_x, decorrente de maiores temperaturas de pico na câmara de combustão, (WU, GE, & CHOI, 2023).

Essa necessidade é reforçada por estudos recentes que indicam que misturas oxigenadas, como etanol-diesel-biodiesel, podem aumentar o atraso de ignição e reduzir a energia liberada por ciclo, implicando perda de eficiência térmica caso não haja ajustes finos de calibração do motor. Ao mesmo tempo, projeções para o setor de transportes indicam que até 2040 entre 85% e 90% da energia consumida ainda será proveniente de combustíveis líquidos em motores de ignição por compressão (LEACH, KALGHATGI, STONE, & MILES, 2020), o que reforça a relevância estratégica da pesquisa em misturas renováveis para o setor marítimo.

Assim, este estudo busca contribuir para a consolidação do etanol como um biocombustível viável para operar em motores de ignição por compressão, com foco na aplicação em sistemas de propulsão marítima. Para isso, foram consideradas

formulações compostas por etanol hidratado, biodiesel e aditivos funcionais, incluindo melhoradores de ignição, lubrificantes e cossolventes. De acordo com Biddle (1988), Deyab (2016) e Jin et al. (2019), a avaliação físico-química dessas misturas ternárias tem como objetivo garantir estabilidade, miscibilidade, ponto de fulgor, viscosidade, condutividade elétrica e potencial de ignição, visando assegurar compatibilidade com motores do ciclo Diesel. A escolha das formulações mais promissoras resultou do conjunto de análises físico-químicas, associadas à verificação de propriedades críticas, como lubricidade, resistência à corrosão e comportamento em combustão. A seguir, as misturas aditivadas selecionadas foram investigadas em ensaios laboratoriais de combustão, permitindo aprofundar a compreensão dos mecanismos de queima do etanol aditivado em condições críticas de operação. Os resultados obtidos forneceram subsídios técnico-científicos para o aprimoramento de formulações com aplicações mais seguras e eficientes destinadas aos motores marítimos de ignição por compressão.

Objetivos

O objetivo geral desta dissertação foi investigar a viabilidade do uso de etanol aditivado em motores de ignição por compressão, com ênfase em sua aplicação no setor marítimo, analisando as propriedades termodinâmicas e de combustão de diferentes formulações contendo etanol, biodiesel e aditivos funcionais.

Para alcançar esse objetivo geral, a pesquisa foi estruturada em objetivos específicos:

- 1. Caracterização das formulações:** avaliar experimentalmente a influência da proporção dos componentes nas propriedades físico-químicas críticas para a viabilidade em motores de ignição por compressão (estabilidade, miscibilidade, potencial de ignição e propriedades térmicas).
- 2. Efeito da razão de compressão:** investigar o impacto da variação da razão de compressão sobre os parâmetros de combustão (atraso de ignição, pico de pressão, temperatura máxima, calor liberado e eficiência térmica), identificando

as condições operacionais que favorecem a autoignição estável do etanol aditivado.

3. **Influência das condições térmicas e de partida:** estudar o comportamento das formulações em diferentes condições experimentais, incluindo partida a quente, partida a frio e variação da temperatura das paredes do pistão e cilindro, simulando cenários críticos de operação em motores marítimos.
4. **Efeitos do avanço de injeção e da carga:** analisar a influência do avanço de injeção e da massa de combustível injetada sobre os parâmetros de combustão, comparando o desempenho das misturas mais promissoras ao diesel marítimo convencional.

Estrutura da dissertação

A presente dissertação foi organizada de modo a apresentar de forma clara e integrada todas as etapas da pesquisa sobre o uso de misturas ternárias de etanol, aditivos melhoradores de ignição e biodiesel em motores de ignição por compressão, aplicados à propulsão marítima. O trabalho está estruturado em cinco capítulos principais, além de apêndices que complementam a análise experimental.

- **Capítulo 1 - Introdução:** apresentar o atual cenário energético e ambiental global, destacando a crise climática e a necessidade de alternativas sustentáveis no setor marítimo. No contexto nacional, são discutidos os potenciais do etanol e biodiesel emergindo como combustíveis alternativos, assim como os desafios técnicos associados ao uso de etanol em motores de ignição por compressão.

- **Capítulo 2 - Revisão da literatura:** reunir e analisar os estudos mais relevantes sobre combustíveis alternativos, com ênfase em misturas com o uso de aditivos voltados a complementar propriedades críticas de desempenho. A seção foi dividida em duas etapas principais: (i) análise bibliométrica, destinada a mapear tendências de pesquisa, identificar lacunas na literatura e avaliar a evolução temporal das publicações; e (ii) revisão qualitativa, que aprofunda a discussão sobre estabilidade e propriedades físico-químicas (massa específica, viscosidade, ponto de fulgor, número de cetano, valor calorífico, entre outras), bem como os impactos observados no processo de combustão e eficiência energética. Essa abordagem

integra o panorama global do conhecimento científico aos desafios técnicos ainda existentes.

• **Capítulo 3 - Materiais e Métodos:** descrever os materiais empregados no estudo, incluindo os combustíveis, os aditivos e o aparato experimental, respectivamente, a Máquina de Compressão Rápida (MCR). Este capítulo detalhou o procedimento experimental em três etapas principais: (i) planejamento, que definiu os critérios de seleção das formulações e os parâmetros de controle; (ii) condições de injeção, abrangendo a caracterização do sistema *common-rail* e a metodologia de equivalência energética entre os combustíveis; e (iii) análise termodinâmica dos ensaios de combustão na MCR, sob diferentes razões de compressão, condições térmicas do cilindro e estratégias de injeção, com ênfase na determinação de parâmetros de combustão relevantes.

• **Capítulo 4 - Resultados e Discussão:** apresentar os resultados obtidos em cada etapa experimental, acompanhados de análise crítica e comparativa. Inicialmente, são discutidas as formulações das misturas, destacando a influência das propriedades físico-químicas dos aditivos/biodiesel da mistura e do controle da temperatura do cilindro sobre o processo de ignição e a estabilidade da combustão. Na sequência, foi realizada a comparação direta das formulações escolhidas e o diesel marítimo, testadas sob condições ampliadas de operação, variando-se o avanço de injeção e a carga energética injetada. Essa etapa permitiu compreender de forma mais abrangente os mecanismos envolvidos e suas implicações para a viabilidade de aplicação das misturas em motores marítimos de ignição por compressão.

• **Capítulo 5 - Conclusões e Recomendações:** sintetizar as principais análises, destacando as contribuições experimentais do estudo sobre o uso de misturas de etanol aditivadas em motores de ignição por compressão (IC). O capítulo também discutiu as limitações encontradas e aponta perspectivas para pesquisas futuras, sugerindo novos ensaios em motores de escala real, variações na formulação de aditivos e a avaliação de condições operacionais complementares/representativas de motores marítimos.

- **Apêndices:** incluir informações adicionais e de suporte à pesquisa, tais como as rotinas MATLAB utilizadas no processamento dos dados, resultados detalhados e complementares e curvas médias de pressão e deslocamento do pistão.

Essa organização permite uma compreensão abrangente do estudo, abordando tanto os fundamentos teóricos quanto os resultados práticos, e oferece uma base sólida para discussões futuras sobre soluções sustentáveis para o transporte marítimo.

1 Revisão da literatura - Fundamentos

1.1 Metodologia da pesquisa

Com o objetivo de avaliar a atualidade e a relevância do tema desta dissertação, foi conduzida uma pesquisa bibliográfica sistemática em bases de dados científicas internacionais. O foco esteve na identificação de estudos recentes que abordassem o uso de etanol hidratado em motores de ignição por compressão, com ênfase nas aplicações marítimas e na influência de aditivos melhoradores de ignição e nas propriedades físico-químicas da mistura.

A revisão da literatura foi planejada com o objetivo de reunir, avaliar e selecionar as publicações científicas mais relevantes, priorizando estudos sobre a aplicação de etanol aditivado em motores de ignição por compressão destinados à propulsão marítima. Para isso, foi adotada uma estratégia de busca estruturada em duas etapas complementares:

- (i) **análise bibliométrica** para mapear o panorama global das publicações;
- (ii) **revisão bibliográfica qualitativa**, a fim de consolidar o tema central desta dissertação.

1.2 Etapa 1 - Análise Bibliométrica

Nesta primeira etapa, foi realizada uma análise bibliométrica com auxílio do pacote *Bibliometrix*, dentro do ambiente *RStudio*, para facilitar a visualização da evolução anual das publicações e da distribuição por países, periódicos e áreas de pesquisa voltadas ao objetivo desta dissertação. Esse procedimento permitiu mapear tendências e identificar lacunas de investigação relacionadas ao uso de combustíveis alternativos em motores de ignição por compressão, conforme estudos recentes que aplicam metodologias semelhantes, (CARNEIRO, et al. 2024).

Para alimentar essa análise, foram pesquisados artigos nas bases internacionais de dados *ScienceDirect*, *Web of Science* e *Scopus*, amplamente

reconhecidas pela relevância, abrangência multidisciplinar e credibilidade na indexação de publicações científicas, especialmente nas áreas de engenharia e energia. Complementarmente, consultou-se o Dimensions AI, que oferece maior cobertura de artigos publicados.

Foram aplicados os seguintes critérios para a seleção de artigos:

- **Período:** publicações entre janeiro de 2021 e agosto de 2025, de modo a contemplar apenas estudos recentes, alinhados à rápida evolução das pesquisas e regulamentações no setor marítimo, sobretudo após a atualização da *IMO GHG Strategy* e a intensificação dos trabalhos sobre combustíveis alternativos nos últimos anos. Trabalhos anteriores a 2021 foram consultados para contextualização histórica;
- **Tipo de documento:** artigos de pesquisa científica (*“research articles”*) e artigos de revisão (*“review articles”*);
- **Área temática:** engenharia (*“engineering”*), com destaque para engenharia mecânica e engenharia química (*“chemical engineering”*) direcionados à estudos de propriedades físico-químicas do etanol e de aditivos aplicáveis;
- **Técnica de busca:** uso de termos entre aspas para busca de expressões exatas e de operadores (como o *“and”*) para combinação obrigatória de termos e critérios de refinamento progressivo com base nos resultados obtidos em cada etapa.

O processo foi conduzido de forma iterativa, iniciando com combinações de termos amplos para mapear o panorama global da literatura científica e, gradativamente, incorporando palavras-chave mais específicas, de modo a refinar o escopo. Essa metodologia permitiu avaliar o volume e a evolução dos estudos relacionados ao uso de etanol no setor de transporte marítimo, delimitando progressivamente o foco para os resultados experimentais sobre o emprego de misturas de etanol aditivado em motores marítimos de ignição por compressão, com ênfase nas propriedades físico-químicas relevantes para sua viabilidade e no uso de aditivos emergentes voltados à melhoria da autoignição do etanol. Dessa forma, as palavras-chave utilizadas foram organizadas em três grupos estratégicos:

- **Núcleo:** termos que definem o etanol como combustível e seus aditivos: “ethanol”, “fuel”, “biofuels”, “fuel blends”, “additive”, “co-solvent”, “ignition improver”, “cetane improver” e “lubricity improver”;
- **Aplicações:** termos relacionados à aplicação em motores marítimos e métodos de ensaio: “shipping”, “marine”, “marine fuel”, “diesel engine”, “marine diesel engine”, “rapid compression machine” e “compression ignition engine”; e
- **Propriedades físico-químicas:** termos focados nas características críticas: “cetane number”, “corrosion inhibitor” e “autoignition”.

A partir dessa organização, foram definidas combinações estratégicas de palavras-chave, distribuídas em cinco blocos. Cada bloco foi construído de modo a representar um eixo temático da pesquisa, permitindo não apenas direcionar o processo de busca, mas também identificar lacunas e sobreposições entre diferentes abordagens sobre o uso do etanol e seus aditivos. Dessa forma, a Tabela 1 configura-se como um mapa conceitual da pesquisa, servindo de base para a definição das combinações específicas de termos adotadas nas etapas subsequentes da análise.

Tabela 1: Combinações de palavras-chave para pesquisa bibliográfica.

	Combinação de palavras-chaves	Objetivos da busca
Bloco I	Filtro principal:	
	“ethanol” and “shipping”	Panorama do uso do etanol (ou misturas etanólicas) no transporte marítimo.
	Sub-filtros:	
	• and “fuel”	Identificar estudos sobre etanol como combustível
	• and “fuel” and “combustion”	Restringe pesquisas que analisam o processo de combustão.
	• and “biofuels”	Relacionar o etanol aos biocombustíveis marítimos.
	• and “biofuels” and “nanotechnology”	Avaliar pesquisas emergentes sobre nanomateriais aplicados à melhoria da combustão de biocombustíveis marítimos.
	• and “ignition improver”	Buscar formulações com aditivos que favorecem a ignição.

Bloco II	Filtro principal:	
	<i>"ethanol" and "marine fuel"</i>	Mapear as propriedades físico-químicas do etanol como combustível marítimo.
	Sub-filtros:	
	• <i>and "cetane number"</i>	Focar estudos na qualidade de ignição do etanol.
	• <i>and "lubricity"</i>	Pesquisar sobre lubricidade em misturas com etanol, críticas em motores marítimos.
	• <i>and "ignition improver"</i>	Investigar aditivos que melhoram a ignição do etanol.
	• <i>and "corrosion inhibitor"</i>	Filtrar estudos sobre inibidores de corrosão para etanol.
	• <i>and "autoignition"</i>	Avaliar especificamente atraso e o comportamento de autoignição do etanol.
	• <i>and "diesel engine"</i>	Contextualizar o uso de etanol com motores IC.
Bloco III	Filtro principal:	
	<i>"ethanol" and "diesel engine"</i>	Investigar a aplicação de etanol em motores de ignição por compressão (IC).
	Sub-filtros:	
	• <i>and "autoignition"</i>	Filtrar estudos de autoignição e atrasos de ignição.
	• <i>and "nanoparticle"</i>	Avaliar o uso de nanoaditivos como catalisador/melhorador.
Bloco IV	Filtro principal:	
	<i>"ethanol" and "marine diesel engine" and "fuel"</i>	Investigar a aplicação de etanol em motores marítimos.
	Sub-filtros:	
	• <i>and "additives"</i>	Identificar formulações de misturas etanólicas aditivadas.
	• <i>and "ignition improvers"</i>	Restringir estudos de melhoradores de ignição.
	• <i>and "nanoparticles improvers"</i>	Buscas tecnologias emergentes (nanoaditivos).
Bloco V	Filtro principal:	
	<i>"ethanol"</i>	Pesquisar o comportamento da combustão do etanol.
	Sub-filtros:	
	• <i>and "rapid compression machine"</i>	Direcionas ensaios experimentais em condições controladas, como na MCR.

	• <i>and “rapid compression machine” and “autoignition”</i>	Avaliar o atraso de ignição em MCR.
	• <i>and “rapid compression machine” and “ignition improver”</i>	Avaliar o papel dos melhoradores de ignição em MCR.
	• <i>“ethanol” and “compression ignition engine”</i>	Contextualizar o uso de etanol em motores IC.
	• <i>and “compression ignition engine” and “ignition improver”</i>	Focar o uso de melhoradores de ignição em motores IC.
	• <i>and “compression ignition engine” and “ignition improver” and “autoignition”</i>	Relacionar melhoradores de ignição e autoignição em motores IC.
	• <i>and “marine compression ignition”</i>	Abordar especificamente o uso de etanol em motores IC marítimos.

A sistematização das palavras-chave em blocos temáticos, conforme apresentada na Tabela 1, mostrou-se fundamental para estruturar a pesquisa partindo de um panorama amplo do uso do etanol no transporte marítimo e avançando para abordagens mais específicas.

Com o objetivo de avaliar quantitativamente os efeitos desse refinamento sobre o volume e a distribuição das publicações identificadas, procedeu-se à consolidação dos resultados obtidos em cada etapa da busca. Nesse contexto, a Tabela 2 apresenta as combinações de palavras-chave utilizadas e o número de publicações encontradas em cada caso nas principais bases de dados consultadas: *ScienceDirect* (SD), *Web of Science* (WoS) e *Scopus* (SC), além da contribuição complementar do Portal de Periódicos da CAPES (Café), *Dimensions AI* (DimAI) e *Mendeley*.

A análise desses dados indica que, embora o tema apresente crescimento expressivo nos últimos anos, o número de estudos é significativamente reduzido à medida que filtros mais direcionados são aplicados, evidenciando lacunas na literatura relacionadas à caracterização experimental de misturas de etanol aditivadas para aplicação em motores marítimos de ignição por compressão.

Tabela 2: Quantidade de artigos publicados mediante a utilização das palavras-chave, de acordo com a filtragem realizada no ambiente *RStudio*.

		<i>SD</i>	<i>WoS</i>	<i>Scopus</i>	<i>Café</i>	<i>DimAI</i>	<i>Mendeley</i>
Núcleo principal (Base de dados)	"ethanol" and "shipping"	323	209	24	97	660	111
Sub-filtros (<i>RStudio</i>)	and "fuel"	227	113	15	32	634	45
	and "fuel" and "combustion"	163	65	2	6	602	7
	and "biofuels"	130	74	12	22	356	38
	"biofuels" and "nanotechnology"	42	5	9		192	6
	and "ignition improver"	28	58	0	1	15	1
Núcleo principal Base de dados)	"ethanol" and "marine fuel"	540	462	84	211	318	489
Sub-filtros (<i>RStudio</i>)	and "cetane number"	102	90	2	6	137	5
	and "lubricity"	51	20	0	2	50	1
	and "ignition improver"	12	79	0	1	8	1
	and "corrosion inhibitor"	19	102	0	1	9	33
	and "autoignition"	21	4	0	2	97	3
	and "diesel engine"	34	13	11	32	275	44
Núcleo principal (Base de dados)	"ethanol" and "diesel engine"	873	856	494	625	9174	2999
Sub-filtros (<i>RStudio</i>)	and "autoignition"	408	60	10	49	2120	61
	and "additives" and fuel"	391	218	94	170	5650	2880

Núcleo principal (Base de dados)	"ethanol" and "marine diesel engine" and "fuel"	46	26	6	-	1545	204
Sub-filtros (RStudio)	and "additives"	18	23	2	4	737	36
	and "improvers"	41	20	0	1	128	1
	and "nanoparticles improver"	4	36	0	0	0	0

Núcleo principal Base de dados)	"ethanol"	44	55	10	31	1209	1909
Sub-filtros (RStudio)	and "rapid compression machine" and "autoignition"	36	32	2	13	903	14
	and "rapid compression machine" and "ignition improver"	10	13	2	5	40	6
	and "compression ignition engine"	227	402	116	304	6471	260
	and "compression ignition engine" and "autoignition"	81	89	11	27	1812	78
	and "marine compression ignition"	5	0	1	6	5	34

O primeiro bloco de buscas, relacionado ao panorama global do uso do etanol no setor marítimo, apresentou volume expressivo de publicações quando os termos amplos foram utilizados. A combinação "ethanol" e "shipping" resultou em 323 artigos na *ScienceDirect* e 660 no *Dimensions AI*. A análise temporal dos dados obtidos na *Dimensions AI* (sem filtro de período) revelou que as publicações se iniciaram em 1991, totalizando 370 artigos até a presente data. Houve um comportamento crescente

no volume de publicações relacionadas ao tema, acentuando-se a partir de 2020, atingindo um pico em 2024, conforme apresentado na Figura 4.

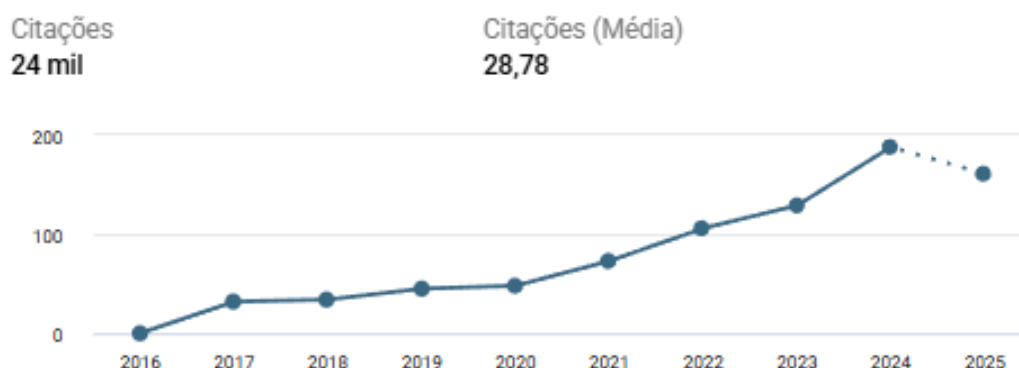


Figura 4: Tendência de publicações ao longo dos anos relacionadas ao uso de etanol em motores marítimos com foco em ignição por compressão. Fonte: *Dimensions AI*.

Esse comportamento indica que, embora o interesse científico pelo uso de etanol para propulsão marítima já estivesse presente há quase uma década, houve uma intensificação significativa das pesquisas nos últimos anos, seguido de uma leve retração após 2024. Pode-se inferir que esse aumento está fortemente associado à aplicação dos marcos regulatórios internacionais, como a revisão da Estratégia de GEE da IMO impulsiona a busca por alternativas de menor impacto ambiental no setor marítimo. Nesse contexto, justifica-se a crescente busca por combustíveis alternativos de baixa emissão para aplicação em motores de ignição por compressão, como o etanol. Por outro lado, a leve queda do volume de publicações a partir de 2024 pode refletir o surgimento de linhas de pesquisas complementares ou concorrentes voltadas à descarbonização do setor.

No entanto, ao aplicar sub-filtros, como “*fuel*”, “*combustion*”, “*biofuels*” e “*ignition improver*”, o número de publicações reduziu significativamente. Isso indica que, embora o tema esteja em expansão, o estudo do etanol no setor marítimo ainda é restrito, com poucos estudos focando em novas formulações de combustíveis.

No segundo bloco, voltado às propriedades físico-químicas do etanol como combustível marítimo, a busca “*ethanol*” e “*marine fuel*” retornou um número ainda maior de publicações, demonstrando um avanço no etanol como alternativa ao uso de combustíveis fósseis convencionais. No entanto, ao incorporar termos que abordam

parâmetros críticos de viabilidade, como “*cetane number*”, “*lubricity*”, “*corrosion inhibitor*” e “*ignition improver*”, os resultados tornaram-se limitados. Isso confirma que o estudo de propriedades que afetam diretamente o desempenho do etanol em motores marítimos (como qualidade de ignição, lubrificação e corrosividade) ainda não é maduro o suficiente.

O terceiro bloco concentrou estudos sobre a aplicação direta do etanol em motores IC e registrou o volume mais elevado de publicações com a combinação “*ethanol*” e “*diesel engine*” (873 artigos na *ScienceDirect*). Isso evidencia que é um campo de estudo mais consolidado, especialmente orientado a aplicações em motores terrestres e estacionários. Ao aplicar filtros, como “*autoignition*” e “*fuel*”, os resultados permaneceram consistentes, voltado à estudos de atraso de ignição e em estratégias de formulação. Entretanto, com o filtro “*nanoparticle*”, não se encontrou estudos sobre nanoaditivação.

O quarto bloco focou nas aplicações diretas em motores marítimos IC, utilizando a combinação “*ethanol*”, “*marine diesel engine*” e “*fuel*”. Apesar de o termo ser diretamente relacionado à propulsão naval, o número de publicações foi extremamente reduzido, principalmente quando associado a “*additives/improvers*” e “*nanoparticles improver*”. Isso evidencia que a aplicação de aditivos em misturas de etanol aditivado no contexto naval ainda não constitui uma linha de pesquisa consolidada, embora represente uma demanda estratégica frente às novas regulamentações ambientais.

Por fim, o quinto e último bloco investigou o comportamento experimental do etanol em condições de ignição por compressão, aproximando a revisão do aparato experimental utilizado nesta dissertação. A combinação “*ethanol*” e “*rapid compression machine*” registrou 44 publicações na *ScienceDirect*, evidenciando o caráter recente, mas ainda quando associado a aditivos melhoradores de ignição. O sub-filtro “*compression ignition engine*” garante abrangência para motores reais, mas obteve apenas 34 publicações recentes. Da mesma forma, o termo “*marine compression ignition*” foi utilizado para quantificar estudos experimentais diretamente voltados à aplicação marítima, reduzindo o ruído de pesquisas sobre veículos terrestres. Essa última combinação resultou em apenas 5 ocorrências, evidenciando a ausência quase total de pesquisas sobre ignição controlada de etanol aditivado em motores IC navais.

Essa análise indicou uma tendência de diversificação das rotas de aditivação, com crescente exploração de compostos oxigenados, como éteres e nanopartículas, voltados à melhoria da combustão. Embora existam diversos estudos que aplicam nanopartículas em combustíveis vegetais ou diesel (por exemplo, MOBASHERI et al., 2023; GAD et al., 2024), não foi identificada literatura substancial que combine explicitamente etanol com nanopartículas em motores IC marítimos. Também se evidenciou a lacuna ainda existente de estudos experimentais voltados à ignição controlada do etanol em condições operacionais reais de motores marítimos, justificando a continuidade da investigação experimental proposta nesta dissertação.

A partir da análise bibliométrica realizada, foram identificados alguns tópicos recorrentes e lacunas de pesquisa:

- **Concentração do tema:** Na maioria das publicações, o uso do etanol em motores IC está direcionada a aplicações terrestres e estacionárias, sendo pouco explorados no contexto marítimo;
- **Escassez de formulações com melhoradores de autoignição do etanol:** Constatou-se publicações pontuais e dispersas para o uso de aditivos do etanol como melhoradores de autoignição, mesmo em bases amplas como *Dimensions AI*;
- **Pouca correlação entre formulações e desempenho:** As propriedades físico-químicas críticas para a formulação de misturas etanólicas estáveis e eficientes em motores IC (como número de cetano, lubricidade, corrosividade e uso de nanomateriais) são pouco correlacionadas; e
- **Falta de ensaios experimentais específicos:** São poucos os estudos que utilizam ferramentas experimentais, tais como a MCR em condições semelhantes às de motores IC.

Essas lacunas nas publicações, sobretudo na intersecção entre etanol, aditivos melhoradores de autoignição e aplicação marítima, justificam a originalidade técnica e o caráter potencialmente inédito da pesquisa proposta. Esta dissertação busca justamente preencher essas lacunas literárias e experimentais, correlacionando as propriedades físico-químicas das formulações com os parâmetros de combustão obtidos experimentalmente em Máquina de Compressão Rápida (MCR), sob condições que se assemelham o ambiente de ignição por compressão de motores

marítimos. Com isso, pretende-se contribuir para o avanço do conhecimento técnico sobre misturas de etanol aditivadas apropriadas para aplicação em sistemas de propulsão naval, buscando alinhar resultados experimentais às demandas ambientais emergentes do setor.

1.3 Etapa 2 - Revisão Bibliográfica Qualitativa

Após a análise bibliométrica inicial, procedeu-se à revisão bibliográfica qualitativa, com foco na análise crítica das publicações selecionadas. O objetivo foi aprofundar o entendimento técnico sobre as formulações combustível-aditivo-biodiesel e suas implicações no processo da combustão, desempenho e emissões de motores IC, com ênfase em aplicações marítimas.

Os artigos selecionados foram classificados em categorias, adaptadas da metodologia proposta em estudos de referência e ajustadas ao escopo do presente trabalho:

- **Caracterização das misturas:** Tipo de combustível base (e.g.: VLSFO, MDO, MGO), proporções dos componentes (biodiesel, etanol), matérias-primas utilizadas e propriedades de estabilidade;
- **Condições operacionais e especificações do motor:** Modelo e tipo de motor, razão de compressão, número de cilindros, potência, velocidade de rotação e regime de carga;
- **Aspectos energéticos e de eficiência:** Torque, consumo específico de combustível (BSFC), eficiência térmica do freio (BTE), temperatura dos gases de exaustão, entre outros; e
- **Emissões de escape:** Medições de CO, CO₂, HC, NO_x, SO_x, material particulado e fuligem, considerando a influência das diferentes proporções de biocombustíveis nas emissões totais.

A análise permitiu observar padrões comuns entre os estudos. De forma geral, a adição de etanol e/ou biodiesel influenciou significativamente as propriedades físico-químicas das misturas, reduzindo a densidade, o Poder Calorífico Inferior (PCI) e o número de cetano, ao passo que a viscosidade, o ponto de fluidez e o ponto de fulgor variaram conforme o teor de aditivo utilizado. Em termos de performance, observou-

se incremento no consumo específico e redução no torque máximo, com resultados positivos na mitigação das emissões de CO, HC e SO_x, embora os efeitos sobre NO_x e CO₂ fossem mais variados, dependendo das condições de operação e da formulação testada.

Com base na aderência ao tema da dissertação, realizou-se uma filtragem minuciosa, com exclusão de artigos voltadas exclusivamente à produção de biocombustíveis, análises econômicas ou estudos sem experimentação ou simulação em motores IC. A triagem resultou em um subconjunto de aproximadamente 4% do total inicial, composto por **30 publicações** que atenderam parcial ou integralmente aos critérios definidos.

Essa revisão evidenciou que a maioria dos estudos se concentra em substituições parciais do diesel por biocombustíveis oxigenados, com predominância de aplicações veiculares ou estacionárias (83%) e menor representatividade de estudos marítimos (17%). No contexto das substituições totais, envolvendo etanol base (hidratado ou aditivado), os trabalhos encontrados foram majoritariamente de caráter experimental (3%), seguidos por simulações numéricas (3%) e revisões de literatura (3%), enquanto as substituições parciais apresentaram maior volume de estudos experimentais (54%), refletindo o foco predominante em misturas do tipo DBE, DEE, DME e HVO-E.

Adicionalmente, observou-se que aproximadamente 79% das publicações analisadas abordam aspectos de combustão e desempenho do motor, enquanto apenas 39% tratam de propriedades físico-químicas dos combustíveis e aditivos, evidenciando uma lacuna significativa no entendimento dos efeitos dessas propriedades sobre a ignição e a estabilidade de combustão, especialmente em motores marítimos de ignição por compressão.

Por fim, a triagem permitiu identificar dois grupos principais de publicações: **(i) misturas etanol-diesel** aplicadas a motores marítimos IC; e **(ii) misturas etanol-aditivos** testadas em motores IC de aplicação veicular ou estacionária, incluindo estudos em Máquina de Compressão Rápida (MCR).

Nenhum estudo, contudo, abordou de forma integral todas as variáveis do presente trabalho, ou seja, misturas etanol-biodiesel-aditivo, em substituição total ao diesel, voltadas a motores marítimos IC.

Os resultados da revisão reforçam o cenário evidenciado na análise bibliométrica: há uma lacuna clara na literatura científica quanto ao uso sistemático de misturas de etanol hidratado, biodiesel e aditivos em motores marítimos IC. A maioria dos estudos concentra-se em aplicações terrestres, com baixas proporções de etanol e foco restrito em parâmetros isolados (como combustão ou emissões).

Dessa forma, conclui-se que a presente dissertação se insere de maneira original e relevante no campo da engenharia térmica e de combustíveis alternativos. A proposta de explorar formulações otimizadas para aplicação marítima, por meio de ensaios em Máquina de Compressão Rápida (MCR), representa uma contribuição técnica inédita, com potencial de orientar o desenvolvimento futuro de soluções viáveis para a descarbonização do transporte marítimo.

1.4 Propriedades físico-químicas dos combustíveis e aditivos

Ao longo deste estudo, foi de vital importância analisar, de forma quantitativa e qualitativa, as diferentes propriedades dos combustíveis e dos aditivos a serem utilizados na formulação e preparação das misturas. O conhecimento e avaliação dessas propriedades facilita a seleção das formulações mais adequadas a serem testadas na MCR e, posteriormente, em um motor de ciclo Diesel, instalado no dinamômetro de bancada.

1.4.1 Combustíveis

Os combustíveis líquidos empregados neste estudo, diesel marítimo, biodiesel e etanol, são amplamente utilizados em motores de propulsão naval, sobretudo em motores de ignição por compressão, que constituem o principal sistema de propulsão de navios mercantes e embarcações de apoio. Para fundamentar a pesquisa, foi realizada uma revisão bibliográfica abrangendo parâmetros relevantes, tais como densidade (massa específica), número de cetano, PCI, ponto de fulgor, viscosidade cinemática e composição elementar, considerando combustíveis marítimos de origem

fóssil (DM, HFO) e biocombustíveis (biodiesel e etanol, tanto anidro quanto hidratado e metanol). Esses combustíveis apresentam propriedades distintas que afetam diretamente o desempenho da combustão, a formação de emissões e a durabilidade dos componentes do motor.

O óleo diesel marítimo (DM) apresenta massa específica intermediária (820-880 kg/m³ a 15-20 °C), boa lubricidade e número de cetano adequado (40-55), sendo o combustível de referência em aplicações marítimas. Já o *Heavy Fuel Oil* (HFO) possui alta densidade (800-1010 kg/m³), elevada viscosidade e teor significativo de enxofre, exigindo pré-aquecimento para atomização e apresentando limitações de estabilidade e risco de depósitos em câmaras de combustão e sistemas de injeção, além de elevar o impacto ambiental, (CHEVRON, 2021; *Marine Diesel Fuel Oil Report*, 2018). Essas características reforçam a necessidade de buscar alternativas mais limpas e estáveis.

Segundo Sagin et al. (2023), o biodiesel, por sua vez, caracteriza-se pelo baixo teor de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos, alto número de cetano e alto teor de oxigênio. Quando produzido a partir de hidrocarbonetos parafínicos (diesel verde), apresenta emissões de GEE significativamente menores, bem como reduções de SO_x e NO_x em comparação tanto ao diesel fóssil quanto ao biodiesel derivado de ésteres metílicos, (EPE, 2020). Entretanto, o biodiesel também apresenta algumas limitações físico-químicas e operacionais, entre elas, a maior densidade e viscosidade em relação ao diesel fóssil, características que prejudicam o comportamento do escoamento e processo de injeção. Ensaios experimentais demonstraram que, devido à piora nas condições de atomização e evaporação, o uso de biodiesel puro (B100), produzido a partir do óleo de soja, resulta em gotículas de maior diâmetro e em uma penetração mais profunda do jato durante a fase de injeção, (PUŠKÁR, et al. 2022). Além disso, o biodiesel possui maior potencial corrosivo em comparação ao diesel mineral, devido à higroscopicidade, acidez residual e presença de compostos oxigenados que favorecem a degradação de metais como cobre, alumínio e zinco em sistemas de injeção e armazenamento, (EPE, 2020).

O etanol destaca-se no Brasil pela ampla disponibilidade e pelo elevado teor de oxigênio (≈35%) e ausência de enxofre, características que contribuem para a redução de emissões de CO, HC e MP. Seu elevado calor latente de vaporização promove um

intenso efeito de resfriamento da carga, reduzindo emissões de NO_x, mas comprometendo a autoignição, especialmente em regimes de baixa carga (Deniz et al., 2015). Contudo, apresenta limitações críticas em comparação ao diesel: apresenta menor massa específica (795-811 kg/m³), número de cetano (5-15) e PCI (25-27 MJ/kg), dificultando sua aplicação direta em motores IC. Além disso, sua baixa viscosidade e alta volatilidade podem ocasionar instabilidades operacionais, exigindo adaptações ou o uso de aditivos adequados (JOSÉ, PINZI, LÓPEZ, & DORADO, 2020). O etanol hidratado apresenta maior corrosividade, sobretudo em ligas de cobre e alumínio expostas a temperaturas elevadas (130 °C), sendo potencial comprometedor de componentes de sistemas de injeção, exigindo inibidores de corrosão e aditivos específicos de recuperação de lubricidade, (SÁNCHEZ F. Z., et al., 2015); PETROBRAS, 2021b; Vian; Rodrigues; da Silva, 2018).

O metanol aditivado (como o MD95, mistura composta por 95% v/v de metanol e 5% v/v de aditivo) também tem sido testado em motores originalmente projetados para operar com etanol aditivado (ED95, mistura composta por 95% v/v de etanol hidratado e 5% v/v de aditivo, tipicamente à base de PEG/etoxilato de glicerol), como os motores Scania adaptados, apresentando resultados positivos em termos de combustão limpa e desempenho, especialmente quando associados a melhoradores de ignição (AAKKO-SAKSA, et al. 2020).

De forma geral, a comparação desses combustíveis, apresentada na Tabela 3, evidencia que as diferenças físico-químicas entre diesel, biodiesel e etanol exigem estratégias de aditivação para corrigir deficiências em ignição, estabilidade e lubricidade, de modo a viabilizar a aplicação de misturas renováveis em motores marítimos IC.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos combustíveis. Fonte: Normas NBR 10891; NBR 5992; ISO 8217; ANP nº 50/2013; ASTM D240; ASTM D4052; ASTM D4806; ASTM D6751; EN 14918; EN 14214; KNOTHE et al., 2010; WANG et al., 2022 e SÁNCHEZ et al., 2020.

Propriedades do combustível	Diesel	Diesel Marítimo	Biodiesel base hidrocarboneto paraafínico	Biodiesel base éster	Etanol anidro	Etanol hidratado
Fórmula química	C ₁₀₋₂₆	C _{9-C20}	C _{15-H31-C18H38}	C _{19H34O2}	C _{2H5OH}	-
Peso molecular [kg/kmol]	180 a 200	198 a 202	212 a 254	294	46,07	42,01 a 42,74
Ponto de fulgor [°C]	65 a 88	60	55	100	8 a 13	15,53
Ponto de ebulição [°C]	180 a 340	141 a 462	180	300	78,5	-
Temperatura de autoignição [°C]	485	400			638	695 a 697
Relação estequiométrica ar-combustível	14,5	11,3			9	8,7 a 8,8
N.º de octano	20 a 30				90	91,8 a 103,3
N.º de cetano	52	40	>70	>51	8	12,7
Poder calorífico inferior [MJ/kg]	42,5 a 48,3	43,0 a 46,0	43,0 a 44,5	30,0 a 32,0	26,5 a 27,0	24,8 a 25,2
Densidade em 20°C [kg/m³]	820 a 845	890 a 860	761 a 806	850 a 900	795	810,9
Viscosidade dinâmica em 20°C [mPa.s]	1,9 a 6,0	1,9 a 4,1	2,0-4,5	3,0 a 6,0	1,19	1,45
Calor de vaporização [kJ/kg]	270				918,6	948
Lubricidade em 60°C [µm] (ISO 12156)	460 a 520	520	460	Não exigido		
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	0,01		1	1		
Teor de carbono [%]	86	85	85	77	52	50,6 a 50,7
Teor de hidrogênio [%]	13 a 09	10	15	12	13	12,9 a 13,0
Teor de oxigênio [%]	-	-	-	11	34,7	35,2 a 36,3
Índice de fuligem	48 a 115		30 a 20	24	8 a 12	5 a 10

Para a qualidade da combustão, devem ser consideradas propriedades a serem atingidas e avaliadas nas misturas de etanol-aditivo, com relação ao óleo diesel marítimo:

- **Número de cetano:** parâmetro fundamental para avaliar a aptidão à autoignição; combustíveis com valores mais baixos (caso do etanol) apresentam

maiores atrasos de ignição, desfavoráveis à operação em motores IC (SCHAEFER; HARDNBERG, 1981).

- **Poder calorífico inferior (PCI):** mede a energia disponível na combustão; o etanol apresenta valores significativamente menores que o diesel, implicando maior consumo específico para mesma energia liberada (ALPTEKIN e CANAKC, 2008).

- **Viscosidade e densidade:** propriedades que afetam atomização, penetração do jato e combustão; etanol anidro e hidratado apresentam baixa viscosidade e menor densidade, enquanto o biodiesel exibe viscosidade mais elevada, podendo comprometer a injeção (KNOTHE et al., 2006).

- **Calor latente de vaporização:** no caso do etanol hidratado, apresenta valores elevados, o que implica em maior retirada de calor do ar durante a vaporização na admissão do motor. Esse efeito de resfriamento de carga, acentuado pela presença de água, aumenta a energia necessária para que a mistura entre em combustão, podendo afetar negativamente a performance do motor. Por outro lado, a redução da temperatura no cilindro contribui para a diminuição das emissões de NO_x, CO e MP (SADEGHINEZHAD et al., 2014a; SÁNCHEZ et al., 2021; WANG et al., 2022), configurando um efeito duplo que envolve limitações de desempenho, mas também benefícios ambientais.

Além das propriedades necessárias para apresentar um bom desempenho na combustão, o combustível deve também apresentar características de lubricidade, como ocorre no óleo diesel. Essa propriedade reduz a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas em movimento relativo sob carga, especialmente durante a etapa injeção, em bombas rotativas e injetores. Essa propriedade está relacionada à composição química do combustível, com baixo teor de enxofre (< 50 ppm) que tende a apresentar baixa lubricidade (PETROBRAS, 2021a).

Por fim, o teor de água no óleo diesel também deve ser considerado, pois contribui para a corrosão de equipamentos metálicos e aumenta a formação de emulsões, prejudicando a nebulização da mistura. Dessa forma, o uso do etanol hidratado acentua o potencial de corrosão em relação ao etanol anidro. Por esse motivo, um dos principais aditivos nas misturas deve ser o de caráter anticorrosivo. De acordo com a especificação brasileira, o teor alcoólico máximo é de 99,3% (p/p) para o etanol

anidro, (PETROBRAS, 2021b), e de 92,6-93,8% (p/p) para o etanol hidratado, (PETROBRAS, 2021c; VIAN; RODRIGUES; DA SILVA, 2018). Maiores teores de oxigênio, como no caso do etanol hidratado, conferem redução significativa das emissões de poluentes como CO, THC e particulados (WANG et al., 2022).

1.4.2 Aditivos

Desde a década de 1980 foi estudado o uso de etanol em motores IC. As primeiras tentativas de usar álcool (seja etanol ou metanol) como combustível de motor IC não levaram à ignição do combustível. Um dos maiores desafios a ser superado é a baixa inflamabilidade do álcool em condições de motores a diesel, (HARDENBERG; EHNERT, 1981; HARDENBERG; SCHAEFER, 1981; HURN, 1980; SCHAEFER; HARDENBERG, 1981). Essas limitações decorrem principalmente da alta entalpia de vaporização dos álcoois e à maior temperatura de autoignição dos álcoois em comparação ao diesel, (SÁNCHEZ et al., 2020), além do baixo número de cetano insuficiente para sua ignição espontânea em motores IC (ZHANG et al., 2016).

Diante disso, a adoção de aditivos tornou-se essencial para viabilizar a utilização de etanol e outros biocombustíveis oxigenados em motores de ciclo Diesel, atuando sobre reatividade à ignição, estabilidade, lubricidade e corrosividade, assegurando desempenho adequado e vida útil dos componentes.

De forma geral, os aditivos empregados em biocombustíveis podem ser categorizados em **cinco grupos principais**, conforme sua composição química e mecanismo de atuação:

- **Aditivos metálicos (nanopartículas):** são considerados os mais eficazes em motores a diesel, pois aumentam a reatividade da mistura de combustível durante o processo de oxidação, induzindo a combustão completa. Favorecem a formação de radicais hidroxila (OH), que por sua vez reduzem a emissão de fuligem, além de catalisarem reações de carbono, contribuindo para a redução de CO e CO₂ e favorecem a oxidação de CO com consequente diminuição de NO_x. As nanopartículas também melhoram a miscibilidade da mistura, refinam a atomização na câmara de combustão, reduzem o atraso de ignição, aumentam a eficiência térmica e diminuem o consumo específico de combustível. Entretanto, levantam preocupações de

toxicidade e impactos à saúde em caso de manipulação ou emissões secundárias (LV; WANG; MENG, 2022).

- **Aditivos à base de carbono:** apresentam menor toxicidade em relação aos metálicos e possuem alta densidade energética e condutividade térmica, características que favorecem a combustão. Estudos indicam que esses aditivos contribuem para a estabilização da chama e para a redução parcial do atraso de ignição, embora seu efeito seja mais limitado quando comparado aos metálicos, (LEE et al., 2021).

- **Aditivos à base de boro:** também possuem alta densidade de energia e estudos apontam que esses átomos têm maiores poder calorífico em massa e volume em comparação aos de base metálica. Isso implicaria na elevação da energia total a ser liberada no processo de combustão. Estudos indicam que tanto aditivos à base de carbono quanto de boro podem melhorar a eficiência da combustão de misturas etanólicas em motores IC, ainda que seu custo e disponibilidade sejam restritivos, (LEE et al., 2021).

- **Aditivos oxigenados:** correspondem ao grupo mais estudado, devido ao baixo custo e facilidade de síntese (LEE et al., 2021). O incremento do teor de oxigênio favorece a vaporização e a eficiência da combustão. Entre os oxigenados mais promissores destacam-se os álcoois superiores (butanol e pentanol), que apresentam boas propriedades físico-químicas e desempenho positivo em motores IC (ZHANG, et al., 2023). Quando adicionados ao diesel, podem ocasionar os seguintes efeitos em relação ao combustível de referência: prolongar o atraso de ignição devido ao baixo número de cetano; reduzir as emissões de NO_x (via injeção tardia e recirculação de gases); melhorar a penetração do *spray*, embora com tendência a aumentar CO e HC em baixas cargas; reduzir a fuligem quanto maior o teor de oxigênio; aumentar, em muitos casos, a eficiência térmica de frenagem; e elevar o consumo específico de combustível devido à baixa densidade. Apesar dos benefícios, o custo de produção dos álcoois superiores ainda é elevado, o que os torna menos atrativos que o etanol (MOHAMED, ATNAW, RAMAYA, & ALAMAYEHU, 2020).

- **Aditivos à base de água:** melhoram a atomização, reduzem a viscosidade e aumentam a taxa de vaporização da mistura. O elevado calor latente de vaporização

da água contribui para o resfriamento da carga, diminuindo a temperatura do cilindro e reduzindo emissões de NO_x (AMIRNORDIN et al., 2016). Além disso, a adição da água também promove o fenômeno da microexplosão e melhora a atomização e a homogeneidade da mistura ar-combustível, embora seja necessária a adição de emulsificantes para assegurar a estabilidade à água/emulsão de biodiesel. A Tarefa 46 da IEA-AMF também mostra que a diminuição do teor de água no combustível aumenta as emissões de CO e NO_x, enquanto a adição de água reduz significativamente esses poluentes (NYLUND et al., 2016). No caso específico do etanol, a presença de água também intensifica o risco de corrosão e instabilidade química, o que demanda o uso conjunto de inibidores de corrosão e aditivos de estabilidade (PRADELLE, BRAGA, MARTINS, & TURKOVICS, 2017).

Além dessas categorias, a literatura também destaca compostos específicos com potencial de aplicação prática:

- **Aditivos à base de nitrato:** compostos comerciais como o produto AVOCET®, desenvolvido pela empresa *Associated Octel*, que mais tarde passou a integrar o grupo *Innospec Inc.*, mostraram-se muito eficazes em reduzir o atraso de ignição de álcoois. Entretanto, apresentam riscos associados, incluindo corrosão, toxicidade, aumento de NO_x e até explosividade, o que levou à sua substituição progressiva por aditivos oxigenados mais seguros, como os derivados de polietilenoglicol (PEG) e éteres oxigenados (MUSIN, LAOONUAL, JUQGAI, MATSUKI, & KOSAKA, 2012).

- **Éteres oxigenados** (DEE, DNPE, MTHF): compostos como o dietil éter (DEE) oferecem alto número de cetano, elevada volatilidade e baixa temperatura de autoignição, conferindo essas propriedades a misturas de etanol. Mas ainda carecem de estudos mais completos sobre emissões e desempenho em longo prazo para consolidar sua aplicação prática (AAKKO-SAKSA, et al., 2020).

Historicamente, os primeiros melhoradores de ignição utilizados em misturas de etanol foram compostos à base de nitrato, os quais demonstraram bom desempenho na ignição (AAKKO-SAKSA et al., 2020; MUNSIN et al., 2015; SCHAEFER; HARDENBERG, 1981). No entanto, tais espécies podem hidrolisar o etanol, diminuindo o pH e aumentando a corrosão. Além disso, muitas vezes são explosivos,

tóxicos e não suficientemente lubrificantes (devido à sua baixa viscosidade). Acredita-se também que sejam responsáveis pelo aumento de NO_x , devido ao seu teor de nitrogênio. Outro problema é a reação do melhorador à base de nitrogênio com o óleo lubrificante, o que leva a depósitos no sistema de combustível.

Buscando superar essas limitações, foram desenvolvidos aditivos derivados de polietilenoglicol puro (PEG) não nitrado, como o aditivo comercializado sob a marca Beraid® 3555M, atualmente fabricado pela *Nouryon Surface Chemistry* (antiga *Akzo Nobel Surface Chemistry*). Esse aditivo foi incorporado ao etanol combustível, originando a formulação ED95, patenteada e padronizada pela SEKAB Biofuels & Chemicals AB, composta por 95% v/v de etanol e 5% v/v de aditivos funcionais. Em termos mássicos, a mistura contém aproximadamente 92% p/p de etanol hidratado (grau 95%), 5,0% p/p de melhorador de ignição (PEG-Beraid®), 2,8% p/p de desnaturantes (2,3% de MTBE e 0,5% de isobutanol) e um aditivo inibidor de corrosão, conforme especificado por Simonsen e Chomiak (1995).

Essa formulação deu origem ao combustível comercial *Etamax D®*, nome comercial registrado pela SEKAB, amplamente utilizado em motores Scania projetados para operar com ED95. A eficácia da formulação Etamax D® / ED95 foi demonstrada em campo no projeto BEST (*BioEthanol for Sustainable Transport*), conduzido em São Paulo, em 2009, no qual ônibus urbanos foram operados exclusivamente com etanol aditivado. Os resultados mostraram reduções superiores a 80 % nas emissões de GEE, 90 % de MP e 62 % de NO_x , além da eliminação total do enxofre (SO_x) (MOREIRA et al., 2008; VELÁZQUEZ; MOREIRA; DOS SANTOS, 2012). Esses resultados reforçam que o desempenho satisfatório do etanol em motores IC depende da formulação adequada do combustível e da seleção de aditivos funcionais.

A literatura técnica indica que as características de combustão, emissões e desempenho de motores a diesel podem ser significativamente influenciadas tanto pelas propriedades físico-químicas dos combustíveis quanto pela incorporação de aditivos em proporções otimizadas.

Nesse contexto, a Tarefa 46 da *International Energy Agency- Advanced Motor Fuels Technology Collaboration Programme* (IEA-AMF Task 46) demonstrou que os novos melhoradores de ignição comerciais, como derivados de polietilenoglicol (PEG,

Beraid® 3540/3555), permitem a operação de motores IC a etanol e metanol em razões de compressão elevadas (até 28:1), com desempenho equivalente ao diesel convencional. Esses aditivos reduziram atrasos de ignição e estabilizaram a combustão (NYLUND et al., 2016).

Além dos derivados comerciais do PEG, o KEROPUR® 2100, da BASF, avaliado pela Shell, foi desenvolvido para reduzir a formação de depósitos em válvulas e injetores, melhorando a durabilidade e a eficiência de combustíveis contendo etanol, além de atuar como *Deposit Control Additives* (DCAs), assegurando a estabilidade de operação e a limpeza do sistema de injeção, especialmente em motores que utilizam misturas de gasolina-etanol (BASF, KEROPUR®, 2023).

Outros compostos relevantes que têm sido utilizados em formulações comerciais de referência, capazes de aumentar o número de cetano, melhorar a lubricidade e reduzir a corrosividade do etanol (AAKKO-SAKSA et al., 2020):

- **Aditivos melhoradores de autoignição:** derivados de PEG (Beraid® 3555), diglima, etoxilato de glicerol, propoxilato de glicerol, sais metálicos de nitrato;
- **Aditivos melhoradores de lubricidade:** éster metílico de óleo de colza (RME “Est1”), levulinato de etila (“Est2”);
- **Outros oxigenados:** etanol seco (EtOH), 1-octanol (OcOH), éter di-n-pentílico (DNPE), 2-metil tetrahidrofurano (MTHF);
- **Ajustadores de teor de água:** água deionizada;
- **Estabilizantes:** 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT);
- **Inibidores de corrosão e melhoradores de lubricidade:** *Tolad 249* e *IPC-4410*; e
- **Bio-parafinas:** obtidas por hidrogenação de triglicerídeos, apresentam números de cetano entre 95-105 e podem ser utilizadas como co-aditivos ou componentes de blenda para compensar o baixo cetano do etanol (KASZA et al., 2012).

Como estratégia para viabilizar a aplicação do etanol em condições de ignição por compressão, adotou-se o aditivo ULTRAFLUID® ECO, desenvolvido pela Indorama Ventures, o qual combina compostos oxigenados poliméricos como melhoradores de ignição, aditivos lubrificantes de base sintética e agentes de acoplamento, assegurando alta lubricidade, estabilidade e desempenho em motores

IC. Ensaios demonstraram maior eficiência de ignição, redução de desgaste (ASTM D6079; ISO 12156) e contribuição para formulações com até 95% de fontes renováveis (Additive composition for ethanol fuels, 2011).

1.4.3 Características fundamentais do uso do etanol em um processo de ignição por compressão

O uso do etanol em motores de ignição por compressão apresenta uma série de desafios associados às suas propriedades intrínsecas de combustão. Entre os parâmetros fundamentais, destacam-se a velocidade de queima laminar, o atraso de ignição e os mecanismos de instabilidade de chama, que afetam diretamente a viabilidade da substituição parcial ou total do diesel em motores IC.

A velocidade de queima laminar do etanol é superior à do diesel, o que tende a reduzir o tempo total de combustão e favorecer uma queima mais homogênea. No entanto, o elevado calor latente de vaporização do etanol promove forte efeito de resfriamento da mistura, influenciando a cinética de reação e podendo alongar a fase de pré-mistura antes da ignição efetiva (WANG, et al., 2022).

O tempo de atraso de ignição constitui um dos parâmetros mais críticos. Estudos em MCR e em motores de ignição por compressão demonstram que o etanol apresenta atrasos de ignição mais longos em comparação ao diesel, devido ao seu baixo número de cetano e maior entalpia de vaporização. Entretanto, a presença controlada de água no etanol (etanol hidratado) pode modificar este comportamento: concentrações moderadas de água (0-20%) foram associadas à redução do atraso de ignição em determinadas condições, pela intensificação de fenômenos de ionização e da reatividade da mistura (LOAIZA, SÁNCHEZ, SOUZA, & BRAGA, 2022).

A instabilidade da chama é outro fator relevante. O etanol, sobretudo em sua forma hidratada, apresenta maior espessura de chama e maior suscetibilidade a instabilidades hidrodinâmicas. Por outro lado, estudos apontam que a adição de água pode aumentar a estabilidade termo-difusiva da chama, reduzindo flutuações locais e contribuindo para uma propagação mais controlada. Este equilíbrio entre instabilidades hidrodinâmicas (desfavoráveis) e termo-difusivas (potencialmente favoráveis) é central para o desenvolvimento de estratégias de combustão robustas com etanol.

O teor de água, portanto, assume papel determinante. Enquanto concentrações moderadas (10-20%) encurtam o atraso de ignição e reduzem emissões de NO_x pelo efeito de resfriamento da carga, teores mais elevados (30-45%) produzem o efeito oposto: aumentam o atraso de ignição, reduzem a estabilidade da chama e intensificam emissões de HC e CO (WANG, et al., 2022). Esse comportamento evidencia o delicado equilíbrio entre benefícios ambientais e limitações operacionais.

De forma integrada, a Figura 5 sintetiza esses efeitos, reunindo a influência do etanol e de aditivos oxigenados sobre parâmetros de combustão, como temperatura de chama, liberação de calor e atraso de ignição, e sobre a formação de poluentes atmosféricos. Esse panorama reforça que compreender os mecanismos fundamentais da combustão do etanol, especialmente em presença de água, é decisivo para ampliar seu uso em motores CI, incluindo aplicações marítimas.

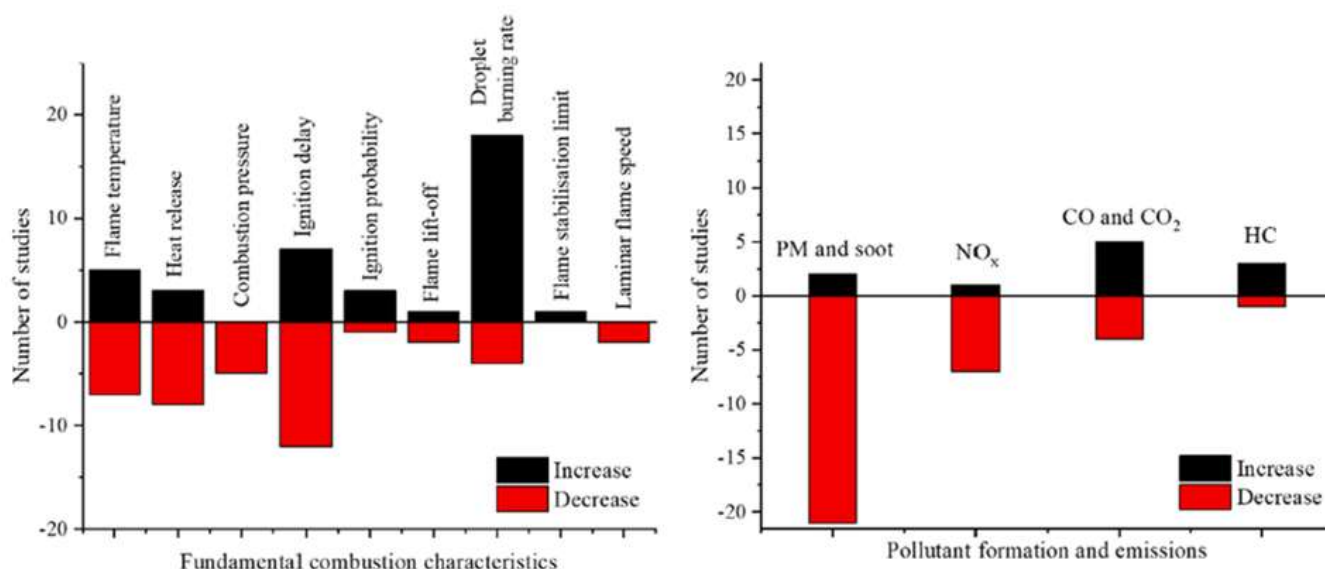


Figura 5: Efeito de aditivos nas características de combustão e nas emissões, com base no número de estudos relatados. Fonte: Adaptado de Lee (2021).

1.4.4 Uso do etanol hidratado em motores de ignição por compressão

Diante das características fundamentais discutidas no tópico anterior, e considerando esses avanços tecnológicos ainda em investigação, o uso do etanol hidratado em motores de ignição por compressão tem sido explorado, na prática, por três abordagens principais: **(i)** misturas com diesel-biodiesel em diferentes proporções,

frequentemente com aditivos para melhorar a miscibilidade (PRADELLE, BRAGA, MARTINS, & TURKOVICS, 2017); **(ii)** fumigação no coletor de admissão, com injeção direta do etanol na admissão de ar (Rosa, 2019); e **(iii)** operação *dual fuel*, com injeção simultânea de diesel fóssil e etanol, aproveitando a ignição piloto do diesel para queimar o etanol (PEDROZO et al., 2018). Ensaio em escala real, como os conduzidos pela Wärtsilä em parceria com a Raízen, têm demonstrado a viabilidade técnica e o interesse industrial no uso do etanol marítimo, tanto em sistemas *dual fuel* quanto em aplicações experimentais com etanol puro (Guia Marítimo, 2025).

Além dessas configurações consolidadas, outras estratégias mais avançadas vêm sendo exploradas. O modo *Reactivity Controlled Compression Ignition* (RCIC), que combina combustíveis de diferentes reatividades, mostrou eficiências térmicas superiores a 50%, com reduções simultâneas de fuligem e NOx, embora exija controle rigoroso do atraso de ignição (KOKJOHN et al., 2011; WANG et al., 2022; ZEGARRA et al., 2022). Outra alternativa é a injeção de etanol hidratado no coletor de escape, que aproveita o calor residual para compensar o efeito endotérmico da vaporização, melhorando a fase de pré-mistura e estabilizando a ignição em condições críticas (WU, GE, & CHOI, 2023). Também se destaca a dupla injeção direta de diesel e etanol, capaz de aumentar a liberação de calor e a eficiência do motor, mas suscetível a detonação em altas frações de etanol, o que reforça a necessidade de calibração precisa (WANG et al., 2022). Essas alternativas, embora promissoras, ainda se encontram em investigação e dependem de avanços em controle de ignição e em estratégias de calibração para se consolidarem em aplicações marítimas.

Além das estratégias de injeção e formulações aditivadas, o uso do etanol hidratado em motores marítimos pode também ser associado a tecnologias de pós-tratamento de gases de escape, como a Redução Catalítica Seletiva (SCR, do inglês *Selective Catalytic Reduction*), os filtros de partículas (DPF, do inglês, *Diesel Particulate Filter*) e os catalisadores de oxidação. Esses dispositivos atuam de forma complementar, reduzindo emissões residuais de NOx, material particulado e CO, ampliando o potencial ambiental do etanol em motores de ignição por compressão. No entanto, o foco desta dissertação recai sobre as técnicas de aditivação e o controle de injeção como meios primários de superar as limitações intrínsecas do etanol, sendo o

pós-tratamento aqui mencionado apenas para contextualizar alternativas tecnológicas existentes.

Apesar dessas vantagens, o uso de etanol em motores IC é desafiador devido ao baixo número de cetano, baixa lubricidade e baixa viscosidade, exigindo adaptações nos parâmetros de injeção e, em alguns casos, alterações nos injetores e tanques,(SÁNCHEZ et al., 2013; SIMONSEN; CHOMIAK, 1995). Entre as soluções aplicadas estão: **(i)** aumento do volume injetado; **(ii)** alteração do ponto do tempo de injeção e a pressão de injeção do combustível; e **(iii)** incorporação de aditivos para melhorar ignitabilidade e resistência à corrosão. Sem esses ajustes, o uso de etanol pode resultar em combustão incompleta e aumento de CO e HC, embora com significativa redução de NOx, SOx e material particulado, (LIU et al., 2018; ROSKILLY et al., 2012; SADEGHINEZHAD et al., 2014b).

Portanto, embora o etanol hidratado apresente vantagens ambientais relevantes, como a eliminação quase total de SOx e a redução expressiva de MP, seus desafios operacionais tornam indispensável o uso de aditivos específicos e/ou a adoção de tecnologias complementares. Nesse contexto, o avanço contínuo de formulações aditivadas, aliado à integração dessas tecnologias, constitui um passo essencial para consolidar o uso seguro e eficiente do etanol hidratado em motores marítimos de ignição por compressão.

1.4.4.1 Setor veicular

Grande parte da literatura desenvolvida é sobre o uso do etanol em motores de ignição por compressão decorre inicialmente de pesquisas e aplicações no setor veicular pesado, sobretudo em caminhões e ônibus urbanos. As principais estratégias técnicas já descritas no item anterior, como misturas etanol hidratado-óleo diesel, fumigação de etanol hidratado no coletor de admissão, combustão controlada por reatividade (RCCI) e dupla injeção direta, foram primeiramente avaliadas no contexto rodoviário, onde encontraram campo de validação prática e resultados consolidados.

Uma das primeiras alternativas exploradas para viabilizar o uso do etanol hidratado em motores IC foi a mistura direta com diesel, previamente à injeção na câmara de combustão. Devido à natureza hidrofílica do etanol, a adição de cossolvente

de cadeia longa, como o n-octanol, mostrou-se essencial para garantir estabilidade e boa miscibilidade da mistura (LIU; HU; JIN, 2016). Além da viabilidade físico-química, esse tipo de formulação demonstrou reduções significativas nas emissões de NO_x e MP, reforçando o papel dos aditivos (SETIAPRAJA et al., 2011).

Outra estratégia explorada na literatura é a fumigação de etanol hidratado no coletor de admissão, mantendo a injeção piloto de diesel ao final da compressão (GOLDSWORTHY, 2012). Embora essa técnica elimine a necessidade de misturas estáveis etanol-diesel, exige modificações no sistema de admissão (como tanque adicional, vaporizador ou injetor específico) e pode aumentar o atraso de ignição, além de elevar emissões de CO e HC, ainda que reduza NO_x e material particulado. Diferentemente da rota de aditivação investigada nesta dissertação, a fumigação evidencia que soluções sem aditivos carecem de robustez operacional.

A técnica de “controle por reatividade” (RCCI) baseia-se na injeção de dois combustíveis de diferentes reatividades no motor por compressão: um de alto número de cetano e outro de baixa reatividade, como o etanol. Essa configuração demonstrou reduções simultâneas de NO_x e fuligem, além de eficiências térmicas superiores a 50% (KOKJOHN et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2020b). Apesar dos resultados promissores, o método exige rigoroso controle da injeção e do atraso de ignição, ressaltando a importância do ajuste preciso da estratégia de combustão.

Uma abordagem correlata é a injeção direta simultânea de etanol hidratado e diesel na câmara de combustão demonstrou ganhos em liberação de calor e eficiência, mas apresentou risco de detonação em elevadas frações de etanol. Essa abordagem mostrou-se eficaz na redução da temperatura máxima no cilindro e, conseqüentemente, das emissões de NO_x , desde que acompanhada de calibração precisa da fração injetada e do tempo de injeção (WANG et al., 2022).

Outra alternativa investigada é a adaptação no coletor de escape, utilizando o calor residual dos gases para aumentar a temperatura de entrada de ar no mesmo. Essa técnica contribui para a melhoria da fase de pré-mistura e da estabilidade da combustão em condições críticas, mas também eleva o atraso de ignição em relação ao etanol puro (WANG et al., 2022). Apesar de promissora, sua complexidade de implementação limita sua aplicação direta em motores marítimos.

Entre os estudos desenvolvidos no setor veicular, destaca-se a formulação ED95, composta por etanol hidratado e aditivos multifuncionais à base de polietilenoglicol (PEG), como o Beraid®, da Akzo Nobel, já citados anteriormente em 2.4.2. Essa solução foi validada comercialmente pela SEKAB *Biofuels & Chemicals AB* e aplicada em frotas urbanas no âmbito do projeto BEST, em São Paulo, demonstrando reduções superiores a 80% nas emissões de GEE, 90% de material particulado e 62% de NO_x, além da eliminação total de SO_x (MOREIRA et al., 2008; VELÁZQUEZ; MOREIRA; DOS SANTOS, 2012; REQUIA et al., 2016; BEST PROJECT, 2019). Esse estudo representa o exemplo mais consolidado de aditivação de etanol para substituição total do diesel em motores de ignição por compressão, diferindo das demais abordagens veiculares que requerem modificações mecânicas ou duplo combustível (fumigação, RCCI, injeção simultânea). Os resultados reforçam que a engenharia do combustível, e não apenas o controle de combustão, é determinante para o uso eficiente do etanol sob compressão. Portanto, o caso do ED95 constitui referência tecnológica direta para o presente estudo.

Em síntese, o setor veicular representou o principal campo de validação prática para o uso do etanol em motores de ignição por compressão, possibilitando o amadurecimento de estratégias de mistura, aditivação e controle de combustão. As evidências obtidas nesse contexto, sobretudo quanto à importância dos aditivos e à calibração precisa da injeção, consolidaram o etanol como um biocombustível tecnicamente viável, desde que adequadamente formulado.

Embora as condições operacionais dos motores marítimos diferenciem-se significativamente das veiculares, especialmente quanto à razão de compressão e temperatura de parede, as experiências acumuladas no transporte rodoviário fornecem um referencial fundamental para a adaptação das tecnologias de combustão controlada por reatividade e formulações aditivadas ao contexto marítimo, foco central desta dissertação.

1.4.4.2 Setor marítimo

A aplicação do etanol em motores marítimos de ignição por compressão ainda é pouco explorada quando comparada ao setor veicular. A literatura reporta

principalmente estudos experimentais sobre a substituição parcial do diesel marítimo por misturas etanol-biodiesel-aditivos, os quais demonstram vantagens ambientais, como a eliminação de SO_x , a expressiva redução de material particulado e até 30% de mitigação de CO_2 (SAGIN, et al., 2024). Entretanto, os principais desafios técnicos, baixo número de cetano, higroscopicidade e corrosividade, exigem o uso de aditivos estabilizantes e modificações em sistemas de injeção e armazenamento para garantir operação segura em condições marítimas.

Apesar dos avanços, a revisão bibliométrica indica que não há registros de aplicações comerciais nem de ensaios documentados sobre a substituição total do diesel marítimo por etanol aditivado. Essa lacuna científica reforça o caráter inédito desta pesquisa, que se propõe a adaptar ao contexto de motores navais os conhecimentos já consolidados no setor veicular (SIMONSEN & CHOMIAK, 1995), onde soluções de ignitabilidade, miscibilidade e lubricidade foram inicialmente testados.

Estudos pioneiros mostraram que o etanol puro, sem ajustes químicos ou operacionais, resulta em atrasos de ignição elevados e combustão incompleta (HARDENBERG & SCHAEFER, 1981; SÁNCHEZ et al., 2020). Para contornar essas limitações, melhoradores de ignição como polietilenoglicóis, derivados de glicerol, éteres oxigenados e biodiesel vêm sendo aplicados, embora com ganhos parciais (AAKKO-SAKSA, et al., 2020). Nesse contexto, destaca-se o trabalho de Zegarra et al. (2020) que avaliou o uso de etanol com melhoradores de ignição em uma Máquina de Compressão Rápida (MCR), demonstrando que, sob condições controladas de alta razão de compressão, aditivos químicos podem viabilizar a combustão estável do etanol, fornecendo subsídios técnicos diretamente aplicáveis ao desenvolvimento de formulações voltadas ao setor marítimo.

2 Materiais e Métodos

2.1 Caracterização das misturas de combustível

O etanol utilizado foi etanol hidratado de grau combustível (EHC), em conformidade com a Resolução ANP nº 19/2015, que estabelece teor alcoólico de 92,5 - 95,4% (m/m) e teor de água máximo de 7,5% (m/m). No lote utilizado neste estudo, o teor de água foi de 7,2% (m/m), variando entre 4,3 e 4,9% v/v a 20 °C, conforme propriedades físico-químicas resumidas na Tabela 4.

Tabela 4: Características físico-químicas do etanol hidratado utilizado nas misturas.

Propriedades	Metodologia	Especificação (ANP)	Resultado (típico)	Unidade
Teor alcoólico	NBR 10891 / Resolução ANP	92,60 a 93,80	92,80	% (m/m)
Teor de água	Karl Fischer	6,20 a 7,40	7,20	% (m/m)
Densidade a 20 °C	ASTM D4052	805,00 a 815,00	810,90	kg/m ³
Viscosidade dinâmica a 20 °C	ASTM D445	-	1,45	mPa·s
Poder calorífico inferior	Calculado	-	24,76 a 25,23	MJ/kg
Pressão de vapor a 20 °C	Estimado a partir da literatura	-	~ 44,00	hPa
Calor latente de vaporização	(WANG, et al. 2022)	-	948,00	kJ/kg
Ponto de fulgor	ASTM D93	Mínimo 13	15,53	°C
Temperatura de autoignição	(SÁNCHEZ, et al. 2020)	-	695 a 697,00	°C
Relação estequiométrica ar–combustível	Calculado	-	8,70 a 8,80	-
Número de cetano	Literatura	-	12,70	-
Número de octano	Literatura	-	91,80 a 103,30	-
Teor de oxigênio	Fórmula química	-	36,30	%
Teor de carbono	Literatura	-	50,60 a 50,70	%
Teor de hidrogênio	Literatura	-	12,90	%
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	ASTM D130	Máximo 1	1	Classificação (ASTM D130)

O biodiesel empregado foi B100 comercial (biodiesel puro), em conformidade com a Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece requisitos de qualidade, incluindo teor de éster, massa específica (20 °C), viscosidade cinemática (40 °C), teor de água, acidez, enxofre, glicerina livre/total, estabilidade oxidativa e propriedades a frio, (ANP 2014).

Como estratégia para viabilizar a aplicação do etanol em condições de ignição por compressão, adotou-se o aditivo ULTRAFLUID® ECO, desenvolvido pela Indorama Ventures. Trata-se de um melhorador de autoignição, livre de nitratos, formulado a partir de compostos oxigenados destinados a elevar o número de cetano, lubrificação e inibição de corrosão.

O teor máximo de 5% (v/v) para o melhorador de ignição foi adotado por três razões complementares: **(i)** alinhar a pesquisa ao *benchmark* comercial ED95 (composto por 95% de etanol e 5% de aditivo derivado de PEG/Beraid), garantindo comparabilidade com a literatura e aplicações reais em motores IC (MUSIN, et al. 2012); **(ii)** seguir a prática consolidada em estudos com MCR, nas quais dosagens de 1 a 5% de melhoradores de ignição já produzem redução substancial do atraso de ignição, sem que o aditivo domine as propriedades da mistura (HARDENBERG e EHNERT 1983); e **(iii)** controlar algumas propriedades físico-químicas da mistura (viscosidade, PIC e características do *spray*) (MOHAMMED, et al. 2023) e a integridade dos materiais do sistema (compatibilidade química, corrosão e oxidação), mantendo o etanol como componente majoritário (F. Z. SÁNCHEZ, et al. 2020). Reconhece-se que percentuais superiores podem ser tecnicamente viáveis para aditivos específicos (como, por exemplo, PEG-600 a 7% (m/m) ou PEG-400 a 13% (m/m)), mas implicam em novos compromissos de projeto, distintos dos objetivos deste estudo (ECKLUND, et al. 1984).

De modo análogo limitou-se o teor de 5% (v/v) de biodiesel pois, em pequenas frações, aumenta a viscosidade e densidade da mistura, eleva o número de cetano (frente ao etanol), melhora a lubricidade da mistura e a estabilidade de fase, sem alterar prejudicar a atomização e a vaporização ou exigir controle térmico e de injeção mais precisos (LABECKAS, SLAVINKAS e MAZEIKA 2014).

O delineamento experimental contemplou tanto o limite extremo, representado pelo uso de etanol hidratado puro (E100), reconhecido por ser altamente resistente à autoignição em condições de compressão quanto um conjunto de composições intermediárias, estruturado para varrer incrementos graduais na proporção de biodiesel e de aditivo.

Essa estratégia teve como objetivo avaliar os efeitos da aditivação e da presença de biodiesel sobre os parâmetros de combustão, em concordância com metodologias previamente aplicadas na literatura, que se mostraram eficazes em isolar tendências e otimizar formulações (F. Z. SÁNCHEZ, et al. 2020).

2.2 Aparato experimental

Todos os ensaios experimentais foram realizados em uma MCR, ilustrada na Figura 6.

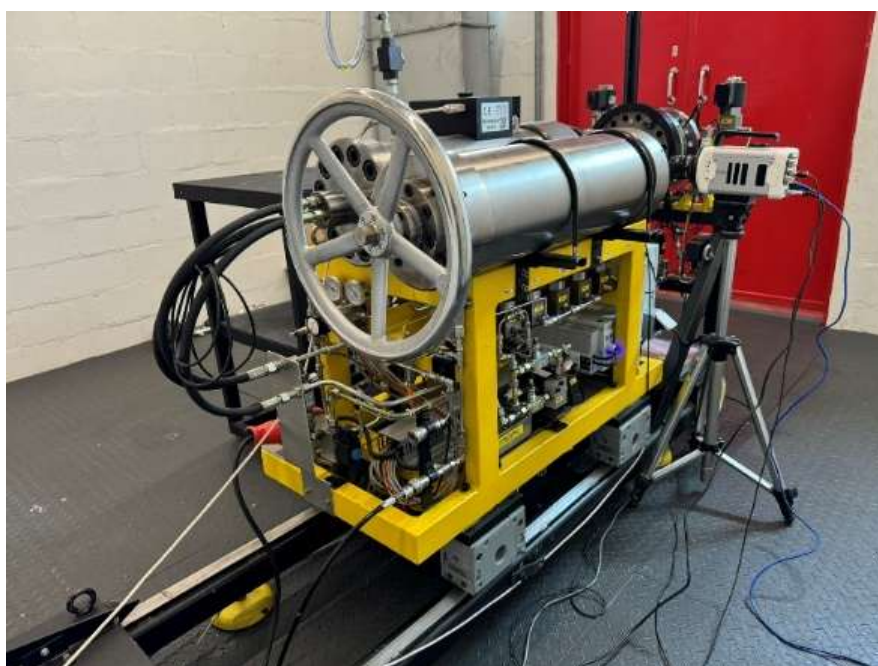


Figura 6: Fotografia da MCR utilizada no IMES / PUC-Rio.

Esse equipamento é amplamente utilizado em estudos de ignição, combustão e desenvolvimento de chama em condições controladas (MITTAL, et al. 2014), sendo considerada uma das principais ferramentas utilizadas para investigações em regimes de baixa e média temperatura (600 a 1200 K e pressões de 5 a 80 bar), típicos em condições de operação de motores de ignição por compressão (GROGAN,

GOLDBOROUGH e IHME 2015). A MCR reproduz um único ciclo de compressão, sob condições controladas de pressão e temperatura, o que a torna ideal para estudos de cinética química (SUNG e CURRAN 2014). Essa configuração minimiza a influência de turbulências residuais e da geometria complexa de motores reais, auxiliando na consistência dos resultados experimentais (WADKAR, CHINNATHAMBI e TOULSON 2019). Dessa forma, o equipamento permite observar, de forma isolada, fenômenos fundamentais como atraso de ignição, liberação de calor e propagação da frente de chama (GROGAN, GOLDBOROUGH e IHME 2015).

O acionamento da compressão ocorre em um monocilindro horizontal, no qual um pistão de aço é deslocado por atuador pneumático ao longo de uma guia linear, tendo o movimento interrompido hidraulicamente no Ponto Morto Superior (PMS). Esse processo permite a formação de uma região central quase adiabática na câmara de combustão (*adiabatic core*), hipótese validada em diferentes estudos experimentais e numéricos (WEBER, SUNG e RENFOR 2015). Embora o volume da câmara no PMS seja relativamente pequeno (aproximadamente 23 cm³), a MCR permite alcançar pressões de até 80 bar e temperaturas de até 1200 K, reproduzindo condições termodinâmicas representativas de motores IC reais, (GOLDBOROUGH, et al. 2017).

Os principais parâmetros geométricos e operacionais da MCR encontram-se na Tabela 5, incluindo dimensões do cilindro, faixas de razão de compressão, volumes da câmara no PMS, faixas de rotação simulada, pressão máxima de combustão e temperatura máxima das paredes. Esses parâmetros, obtidos em parte junto ao fabricante e em parte por cálculos complementares, representam as condições adequadas para permitir a avaliação da ignição de combustíveis de baixo número de cetano, como o etanol, (SUNG e CURRAN 2014).

Tabela 5: Parâmetros da MCR.

Parâmetro	Valor	Unidade
Razão de compressão máxima (testada)	25,02	-
Razão de compressão mínima (testada)	17,96	
Curso ou “ <i>stroke</i> ” do pistão (S)	125,00 a 250,00	mm
Diâmetro do pistão (D)	84,00	mm
Volume geométrico do cilindro ($V_{geométrico}$)	692.721,18	mm ³
Volume morto nas mangueiras de admissão do ar ($V_{mangueiras}$)	14.000,00	mm ³
Volume morto na cabeça do pistão ($V_{cabeça\ do\ pistão}$)	26.842,03	mm ³
Volume máximo ($V_{máximo}$)	733.563,21	mm ³
Volume mínimo	40.842,03	mm ³
Faixa de rotação simulada do motor	1.500 a 3.500,00	rpm
Pressão máxima de combustão	300,00	bar
Taxa máxima de repetição de disparos	30,00	disparos/h
Temperatura máxima da parede	120,00	°C

Fonte: TESTEM GmbH. *Rapid Compression Machine*. Disponível em: <https://testem.de/en/engine/rapid-compression-machine/>. Acesso em: 27 set. 2025.

O sistema permite o ajuste do curso do pistão (125 a 250 mm), da razão de compressão (de 25:1, variando até o limite de ignição, dependendo da mistura de combustível), do avanço de injeção e da temperatura das paredes (até 120 °C). Essa versatilidade torna a MCR adequada para avaliar combustíveis de baixo número de cetano, como o etanol hidratado, sob condições controladas e comparáveis (F. Z. SÁNCHEZ, et al. 2020).

A instrumentação utilizada compreende: **(i)** transdutor piezoelétrico de pressão Kistler (modelo *type* 2852A12), com capacidade de medir até 250 bar; **(ii)** sensor linear de deslocamento para monitorar o movimento do pistão; **(iii)** termopares tipo K distribuídos no cabeçote, pistão e cilindro para controle da temperatura das paredes. O aquecimento resistivo desses componentes permite simular condições de partida a quente (≥ 90 °C) ou a frio (< 40 °C).

O sistema de injeção utilizado é do tipo *common-rail* diesel, pressurizado a 1.317 bar, controlado pelo módulo *IPOD Coil Injetor Power* 8427, adaptável a injetores comerciais. Esse módulo é responsável pelo ajuste da tensão e da corrente do injetor durante o processo de injeção, assegurando repetibilidade e precisão na dosagem de

combustível. A configuração dos parâmetros de injeção é realizada via *software* EFS-*XIPOD*, que também permite a visualização em tempo real das variáveis configuradas.

Essa configuração permite ajustar com precisão o avanço de injeção e a massa de combustível dosada, assegurando a repetibilidade dos ensaios. A pressão do combustível é regulada por um controlador de alta pressão, garantindo estabilidade da pressão no *rail* durante os disparos. O gerenciamento do equipamento é realizado pelo *software* CAMAS da TESTEM (Figura 7), responsável por sincronizar a atuação pneumática, o travamento hidráulico, o aquecimento resistivo (cilindro, cabeçote e pistão) e comando de injeção, além de controlar válvulas e registrar os parâmetros experimentais em tempo real. Os dados principais fornecidos para análise são: tempo relativo ao PMS, curso do pistão e pressão indicada na câmara de combustão.

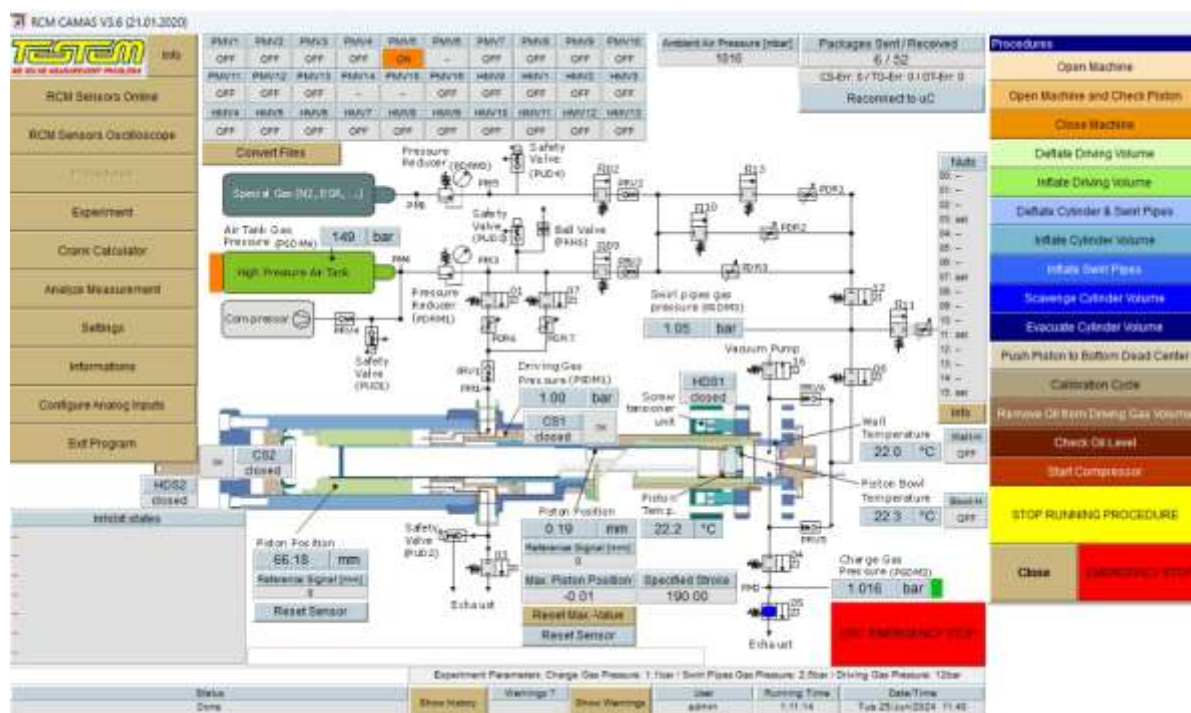


Figura 7: Interface homem-máquina: *software* CAMAS da TESTEM.

Complementando as medições termodinâmicas, a MCR dispõe de uma câmera de combustão opticamente acessível, equipada com janelas de quartzo instaladas no cabeçote, no pistão e em seções do cilindro. Através dessas janelas é possível a entrada de luz e a passagem de feixes ópticos, viabilizando o registro visual em alta

velocidade durante os ensaios. Para esse trabalho, utilizou-se uma câmera de alta velocidade FASTCAM, acoplada a um sistema de iluminação e alinhada por meio de espelhos, que possibilitou, durante os ensaios, a visualização bidimensional do *spray* e da evolução da frente de chama em todos os orifícios do injetor. Os registros obtidos foram processados no *software* FASTCAM Viewer. Esse recurso é frequentemente empregado em estudos de MCR (MITTAL, et al. 2014), pois permite correlacionar os registros visuais aos oscilogramas de pressão gerados e assim, realizar uma caracterização mais precisa da ignição e da propagação de chama.

Apesar das vantagens, o uso da MCR apresenta limitações relevantes de serem consideradas. Perdas térmicas ocasionadas pela transferência de calor às paredes da câmara podem introduzir incertezas na determinação da temperatura no PMS, razão pela qual a temperatura é usualmente determinada de forma indireta, a partir da pressão mensurada e da hipótese do *adiabatic core*, (WEBER, SUNG e RENFRO 2015). Adicionalmente, a formação de vórtices e gradientes térmicos durante a compressão também podem gerar incertezas adicionais, que são mitigadas pelo uso de pistões com *crevice* e por práticas operacionais consistentes, como a repetibilidade de ensaios, o controle da mistura e da velocidade de compressão, (GROGAN, GOLDBOROUGH e IHME 2015). Além disso, diferenças de projeto e operação entre máquinas, (como geometria da câmara, velocidade de compressão e volume de *crevices*) resultam nos *facility effects*, o que torna necessária a normalização dos parâmetros experimentais antes da comparação entre diferentes estudos, (WADKAR, CHINNATHAMBI e TOULSON 2019). Ainda assim, o uso da MCR encontra-se consolidada como ferramenta para o estudo no desenvolvimento de combustíveis alternativos, formulações aditivas e estratégias de ignição em motores de ignição por compressão.

Portanto, a MCR pode oferecer um ambiente “controlado”, reproduzível e representativo de condições termodinâmicas de compressão similares aos motores IC, o que a torna o aparato apropriado para investigar o comportamento do etanol hidratado e suas misturas sob diferentes razões de compressão, temperaturas de parede e estratégias de injeção, isolando a influência da cinética química dos efeitos de escoamento e geometria de motores reais.

2.3 Metodologia

O planejamento experimental foi estruturado em duas fases complementares:

- **Etapa 1 - Formulação do combustível:** foram conduzidos ensaios de lubricidade (ISO 12156/ASTM D6079) e corrosividade (ASTM D130) em diferentes combinações de etanol hidratado, biodiesel de soja e aditivo ULTRAFLUID® ECO. O planejamento de experimentos adotado seguiu um arranjo composto central (CCD). Esses testes permitiram determinar as combinações adequadas de etanol, biodiesel e aditivo que atendessem simultaneamente aos limites normativos de desgaste (diâmetro de ranhura $< 360 \mu\text{m}$) e de corrosividade (classificação ASTM ≤ 1). Os resultados desses ensaios, associados às análises de combustão, fundamentaram a seleção das nove formulações adotadas neste estudo.

Cabe ressaltar que os ensaios foram conduzidos com etanol hidratado, mantendo-se constante o teor de água em todas as formulações. Embora seja reconhecido que a presença de água pode influenciar tanto a corrosividade quanto a lubricidade do combustível, especialmente por intensificar mecanismos eletroquímicos e interferir na formação de filmes lubrificantes, essa variável não foi objeto de variação sistemática neste estudo.

- **Etapa 2 - Estudo da combustão:** os ensaios de combustão dessas formulações foram conduzidos na Máquina de Compressão Rápida (MCR), em condições de partida quente e fria, para avaliar o efeito da razão de compressão, temperatura de paredes e composição das misturas sobre a autoignição, atraso de ignição, pressão máxima, calor liberado e trabalho.

De forma sistemática, investigaram-se três variáveis principais: **(i)** como a **razão de compressão** (RC) influencia na ocorrência da autoignição e a qualidade da queima; **(ii)** como a **temperatura das paredes** (pistão, cilindro e cabeçote) favorece ou dificulta a ignição; e **(iii)** como a **composição das misturas** (frações de etanol, biodiesel e aditivo) afeta o atraso de ignição, pressão máxima e a propagação da chama. Foram empregadas as misturas definidas anteriormente na seção 3.2, com energia por ciclo normalizada por ajuste de massa com base no PCI, permitindo comparações em base energética equivalente. Nessa fase também foi realizada a comparação direta entre

misturas à base de etanol e o diesel marítimo, combustível fóssil de referência, sob condições equivalentes.

Em todas as configurações dos ensaios na MCR, as temperaturas de parede foram ajustada por aquecimento resistivo e monitoradas por termopares tipo k instalados no pistão, no cilindro e no cabeçote. As condições de partida a quente foram simuladas mantendo-se as paredes a 90 °C, enquanto as condições de partida a frio foram obtidas com as resistências desligadas, resultando em temperaturas inferiores a 40 °C. Todos os ensaios foram conduzidos sob pressão atmosférica na admissão. Imagens e vídeos em alta velocidade foram utilizados para se observar o processo de ignição e correlacionar temporalmente a evolução da chama com os oscilogramas de pressão. O avanço de injeção foi referenciado ao PMS e expresso como deslocamento linear do pistão, em milímetros antes do PMS.

Para cada configuração experimental, foram realizadas múltiplas repetições a fim de assegurar repetibilidade dos resultados. De modo geral, conduziram-se dez repetições por condição, em conformidade com a boa prática de experimentação em medições térmicas, que recomenda a repetição como forma de reduzir a variabilidade estatística e aumentar a confiabilidade dos resultados (BERGMAN, et al. 2011).

Os ciclos representativos foram selecionados com base na consistência das curvas de pressão e na qualidade das imagens registradas. A incerteza de medição foi estimada a partir do desvio-padrão das repetições (incerteza tipo A) e a incerteza expandida foi obtida aplicando-se $k = 2$, correspondente a um nível de confiança de 95%, (Joint Committee for Guides in Metrology, 2008).

A escolha final das misturas resultou da integração das análises físico-químicas (lubricidade e corrosividade) e termodinâmicas (combustão), assegurando viabilidade e desempenho termodinâmico para uso em motores IC.

2.3.1 Etapa 1 - Formulação do combustível

A primeira etapa experimental foi dedicada à formulação das misturas de etanol, biodiesel de soja e aditivo, sendo precedida por uma caracterização físico-química detalhada, com foco em parâmetros críticos para a operação em motores de ignição por compressão: **lubricidade, corrosividade e ponto de fulgor.**

Para esse fim, foram conduzidos ensaios padronizados de lubricidade pelo método HFRR (ISO 12156/ASTM D6079:2022, a 25 °C), corrosividade ao cobre (ASTM D130:2019, 3 h a 50 °C) e ponto de fulgor em vaso fechado (ASTM D93:2020 - Procedimento A). Como referência, foram comparados os ensaios de: **(i)** diesel marítimo, adotado como combustível fóssil de referência; **(ii)** etanol hidratado, utilizado como branco; e **(iii)** misturas de etanol com diferentes teores do aditivo ULTRAFLUID® ECO (1, 2, 5 e 10% v/v).

Inicialmente, foram analisadas, inicialmente as seguintes formulações:

- Diesel marítimo, utilizado como combustível fóssil de referência;
- Etanol hidratado, utilizado como branco;
- 99% etanol hidratado + 1% ULTRAFLUID® ECO;
- 98% etanol hidratado + 2% ULTRAFLUID® ECO;
- 95% etanol hidratado + 5% ULTRAFLUID® ECO; e
- 90% etanol hidratado + 10% ULTRAFLUID® ECO.

Nos ensaios de **lubricidade**, avaliou-se a capacidade das formulações de proteger superfícies metálicas em regime de contato limite, por meio de ensaio padronizado. Avaliou-se três parâmetros principais: o diâmetro médio da ranhura de desgaste (WSD, do inglês, *Wear Scar Diameter*), utilizado como indicador direto do desgaste superficial; o coeficiente de fricção, definido como a razão entre a força tangencial e a carga normal aplicada; e o coeficiente de filme, associado à formação e à estabilidade da película lubrificante na interface metal-metal. Como critério de aceitação, adotou-se WSD inferior a 360 µm, conforme limites internacionais adotados para combustíveis de ignição por compressão.

Em paralelo, o **potencial corrosivo ao cobre** das formulações foi avaliado por meio do ensaio padronizado ASTM D130 (3 h a 50 °C). Esse método consiste na exposição de uma lâmina de cobre polida ao combustível, seguida da avaliação visual do grau de corrosão, por comparação com padrões de referência normalizados, conforme ilustrado na Figura 8. A classificação varia de 1a (sem corrosão visível) a 4c (corrosão severa). Para fins deste estudo, foram consideradas aceitáveis as formulações que apresentaram classificação até 1b, assegurando compatibilidade mínima com ligas metálicas empregadas em sistemas de injeção de motores.



Figura 8: Padrões de classificação do ensaio de corrosão ao cobre segundo a norma ASTM D130 (1a a 4c). Fonte: Adaptado de ITOIL (2025). Disponível em: <https://itoil.com.br/analises-especiais/>.

Com base na análise preliminar de lubricidade das formulações iniciais, verificou-se a necessidade de aprofundar a investigação do efeito da concentração do aditivo sobre o desempenho das misturas. Assim, foram realizados ensaios complementares de lubricidade com formulações contendo teores mais elevados de ULTRAFLUID®, com o objetivo analisar o impacto da química proposta pelo ativo em atingir um nível de poder lubrificante que pode permitir reduzir pela metade a perda de poder lubrificante, ou seja 360 μm :

- 85% etanol hidratado + 15% ULTRAFLUID® ECO; e
- 80% etanol hidratado + 20% ULTRAFLUID® ECO.

Por fim, além das misturas de etanol com aditivo, foram preparadas formulações incorporando-se o biodiesel de soja como agente lubrificante renovável, de forma a complementar o efeito do aditivo ULTRAFLUID®. A inclusão do biodiesel fundamenta-se em sua reconhecida capacidade de promover a formação de película lubrificante e reduzir o desgaste em sistemas de injeção. As seguintes combinações, expressas em porcentagem volumétrica, foram avaliadas:

- 80% etanol hidratado + 10% biodiesel de soja + 10% ULTRAFLUID® ECO;
- 85% etanol hidratado + 5% biodiesel de soja + 10% ULTRAFLUID® ECO;
- 85% etanol hidratado + 10% biodiesel de soja + 5% ULTRAFLUID® ECO; e
- 90% etanol hidratado + 5% biodiesel de soja + 5% ULTRAFLUID® ECO.

Para consolidar os ensaios de lubricidade e avaliar de forma sistemática a influência das variáveis de formulação, foi estruturado um planejamento de experimentos do tipo composto central (CCD, do inglês, *Central Composite Design*), com $\alpha = 1$, também conhecido como planejamento 3^k ou Box–Wilson. Esse planejamento considerou duas variáveis independentes, correspondentes aos teores de aditivo ULTRAFLUID® ECO e de biodiesel de soja, cujos níveis reais adotados foram 0, 2,5 e 5,0% em volume, conforme representado na Figura 9.

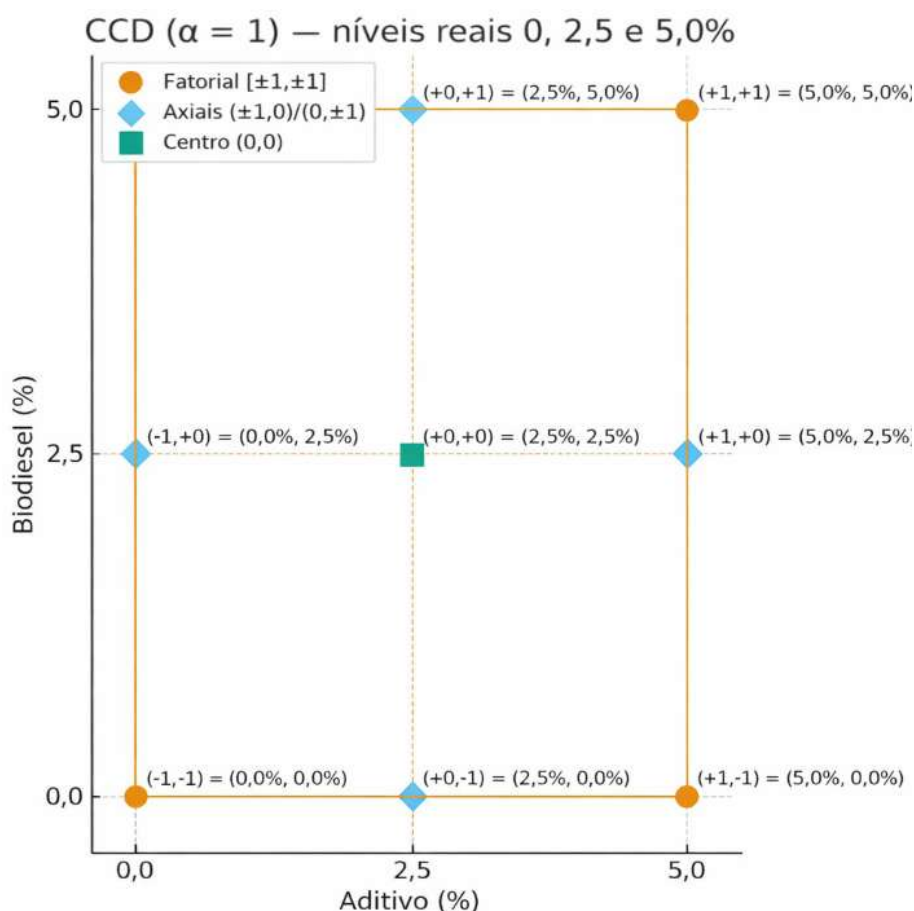


Figura 9: Representação do planejamento composto central (CCD) para dos teores de aditivo e biodiesel. Fonte: Elaborado pelo autor.

O CCD é composto por um **planejamento fatorial**, representado pelos pontos localizados nos vértices do domínio experimental (pontos “amarelos” nos vértices do quadrado na Figura 8), complementado pelo ponto central (ponto “verde”, de coordenadas $(0,0)$) e por pontos axiais (pontos “azuis”). Essa abordagem é comumente utilizada na metodologia de superfície de resposta para a obtenção de um

modelo polinomial de segunda ordem, capaz de representar efeitos principais e termos de interação de segunda ordem com termos de interação, sem a necessidade de usar um experimento fatorial de três níveis completos (Anthony, 2014).

De acordo com Heckert (2002), o parâmetro α define a posição dos pontos axiais em um planejamento composto central, podendo assumir diferentes valores conforme as propriedades desejadas do planejamento e ao número de fatores envolvidos, influenciando a distribuição dos pontos experimentais e a robustez do modelo ajustado. No presente estudo, adotou-se um CCD do tipo *face-centered*, no qual a distância do centro do domínio experimental é definida por $|\alpha| = 1$. Essa escolha permite manter todas as combinações experimentais dentro de faixas fisicamente realistas das variáveis de formulação, além de garantir robustez ao ajuste do modelo polinomial.

O modelo polinomial ajustado, expresso na Equação (1), foi utilizado para prever o diâmetro de ranhura em função das variáveis:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i \cdot X_j \quad (1)$$

Onde:

- Y : Resposta prevista [–];
- β_0 : Coeficiente de interceptação ou termo constante [–];
- β_i : Coeficiente do efeito linear da variável i [–];
- β_{ii} : Coeficiente do efeito quadrático da variável i [–]; e
- β_{ij} : Coeficiente do termo de interação (ou retangular) entre as variáveis i e j [–].

A partir dos resultados de lubricidade e corrosão obtidos, foram selecionadas nove formulações para as análises termodinâmicas, apresentadas na Tabela 6.

Cada mistura foi identificada pelo código **EXXBYIAZZ**, em que XX representa a fração volumétrica de etanol hidratado, YY o teor de biodiesel de soja e ZZ o percentual de aditivo ULTRAFLUID® ECO, todos expressos em décimos de porcentagem em volume (% v/v).

O teor de etanol variou entre 90 e 100% (v/v), enquanto os teores de biodiesel e de aditivo foram limitados a até 5% (v/v) cada. Como exemplo, a mistura E925B25A50 corresponde a uma formulação contendo 92,5% (v/v) de etanol hidratado, 2,5% (v/v) de biodiesel de soja e 5,0% (v/v) de aditivo ULTRAFLUID® ECO.

Tabela 6: Composição volumétrica das misturas de combustível testadas na MCR.

Código da mistura	Etanol (%vol)	Biodiesel (%vol)	Aditivo (%vol)
E100	100,0	0,0	0,0
E950B50A00	95,0	5,0	0,0
E925B25A50	92,5	2,5	5,0
E900B50A50	90,0	5,0	5,0
E975B00A25	97,5	0,0	2,5
E950B25A25	95,0	2,5	2,5
E925B50A25	92,5	5,0	2,5
E975B25A00	97,5	2,5	0,0
E950B00A50	95,0	0,0	5,0

Todas as misturas foram preparadas a partir da medição cuidadosa dos volumes correspondentes de etanol, biodiesel e aditivo, de acordo com as proporções planejadas. Esses valores foram registrados de forma sistemática, permitindo que a preparação pudesse ser repetida nas mesmas condições.

A densidade de cada mistura foi calculada a partir das densidades conhecidas dos combustíveis base e de suas respectivas proporções volumétricas. Os resultados obtidos foram organizados em tabelas específicas, apresentada no tópico 4 subsequente.

Como cada composição apresentou valores distintos de Poder Calorífico Inferior (PCI), foi necessário ajustar a massa de combustível injetada em cada ensaio a fim de manter constante o conteúdo energético entre os combustíveis.

O PCI em base mássica de cada mistura foi obtido pela média ponderada dos valores individuais de PCI de cada componente e de suas proporções mássicas correspondentes, conforme Equação (2). Os valores de PCI adotados para o etanol e biodiesel foram obtidos nas referências bibliográficas e fichas técnicas normatizadas. Para o aditivo, recorreu-se a compilações e literatura de propriedades de misturas

etanol / PEG, utilizadas em trabalhos correlatos e comprovadamente eficazes no incremento da ignição de etanol em MCR (F. Z. SÁNCHEZ, et al. 2020).

$$PCI_{mistura} = \frac{\Sigma(\% m_{EtOH} \cdot 26.80 + \% m_{BD} \cdot 37.20 + \% m_{AD} \cdot 41.58)}{100} \quad (2)$$

Onde:

- $PCI_{mistura}$: poder calorífico inferior da mistura de combustível (MJ/kg);
- $\% m_{EtOH}$: fração mássica de etanol na mistura (%);
- $\% m_{BD}$: fração mássica de biodiesel na mistura (%);
- $\% m_{AD}$: fração mássica de aditivo melhorador de ignição na mistura (%);
- 26,80 MJ/kg: PCI do etanol hidratado;
- 37,20 MJ/kg: PCI do biodiesel de soja; e
- 41,58 MJ/kg: PCI do aditivo melhorador de ignição.

Esse procedimento assegurou que os ensaios pudessem ser comparados em bases equivalentes, independentemente das variações de densidade, viscosidade ou composição química das formulações. Os valores finais de PCI para cada mistura estão consolidados na Tabela 7, que reúne os parâmetros de entrada utilizados nos ensaios experimentais. Vale mencionar que, previamente a cada ensaio, a mistura foi homogeneizada manualmente, à temperatura ambiente, por um período de aproximadamente 2 a 3 minutos, de modo a assegurar a uniformidade da composição.

Tabela 7: Composição volumétrica e Poder Calorífico Inferior (PCI) das misturas de combustível avaliadas na MCR.

Código da mistura	Etanol (%vol)	Biodiesel (%vol)	Aditivo (%vol)	PCI (MJ/kg)
Diesel marítimo (referência)	-	-	-	42.500
E100	100,0	0,0	0,0	26,800
E950B50A00	95,0	5,0	0,0	27,066
E925B25A50	92,5	2,5	5,0	25,481
E900B50A50	90,0	5,0	5,0	26,133
E975B00A25	97,5	0,0	2,5	24,470
E950B25A25	95,0	2,5	2,5	25,826
E925B50A25	92,5	5,0	2,5	26,189
E975B25A00	97,5	2,5	0,0	26,724
E950B00A50	95,0	0,0	5,0	25,130

2.3.2 Etapa 2 - Estudo da combustão

Nesta etapa conduziram-se ensaios preliminares de combustão na MCR: (a) em partida a quente, realizou-se varredura de RC para cada composição, identificando a RC mínima de autoignição e os efeitos sobre atraso de ignição, pressão máxima e propagação da chama; (b) ainda em partida a quente, avaliou-se o efeito da temperatura das paredes sobre a ignição, variando-se a temperatura das resistências (*set-point*); e (c) em partida a frio (resistências desligadas), investigou-se o efeito da composição das misturas na ignição e na propagação de chama, identificando formulações com e sem combustão. Esses resultados, em conjunto, fundamentaram a seleção das nove formulações finais e delimitaram as combinações de parâmetros adotadas na etapa seguinte.

(a) Efeito da variação da razão de compressão

Nesta etapa, buscou-se determinar, para cada mistura apresentada na Tabela 8, em condições de partida a quente, a razão de compressão (RC) mínima necessária para a ocorrência de autoignição e para garantir combustão completa, bem como, avaliar seu efeito da RC sobre o atraso de ignição, a pressão máxima e a propagação da chama.

Tabela 8: Parâmetros operacionais dos ensaios realizados com as misturas de etanol durante a primeira fase (partida a quente).

RC	E950B00A50	E925B25A50	E900B50A50	E975B00A25	E950B25A25	E925B50A25	E975B25A00	E950B50A00
25,02	X	X	X	X	X	X	X	X
24,07	X	X	X	X	X	X	X	X
22,98	X	X	X	X	X	X	X	X
22,03	X	X	X	X	X	X	X	X
21,08	X	X	X	X	X	X	X	X
20,00	X	X	X	X	X	X	X	X
19,05		X	X	X	X	X	X	X
17,96		X	X		X	X	X	X

Para esse fim, a razão de compressão foi progressivamente reduzida a partir de 25,02 : 1 até a configuração de ausência de combustão, para cada correspondência de curso do pistão (*stroke*), respectivamente, 177, 170, 162, 155, 148, 140, 133 e 125mm.

As demais variáveis operacionais foram mantidas constantes ao longo dessa varredura, incluindo a temperatura das paredes da câmara de combustão fixada em 90 °C (condição de partida a quente), avanço de injeção fixado em 3 mm antes do PMS e energia injetada correspondente a 25% da carga, sendo a quantidade de combustível dosada individualmente para cada mistura. Dessa forma, isolou-se o efeito da RC , mantendo-se constante as demais condições de contorno.

Inicialmente, previu-se o registro de 15 repetições bem-sucedidas (ou seja, com ocorrência de combustão) para cada valor de *stroke* e mistura. Entretanto, em função da incidência de configurações com dificuldade de ignição e visando não comprometer o cronograma experimental, adotou-se 10 repetições por configuração. Assim, totalizaram-se 720 ensaios de partida a quente, resultantes da combinação de 10 repetições por combinação de 9 misturas $\times$ 8 *stroke*.

(b) Efeito da variação da temperatura das paredes do cilindro

Sabe-se que a temperatura das paredes do pistão, cilindro e cabeçote do motor afetam diretamente as características de autoignição do combustível na câmara de combustão. Dessa forma, esta etapa teve por objetivo quantificar essa influência. Para focar exclusivamente no parâmetro térmico, selecionou-se a mistura E925B50A25, previamente identificada na varredura de RC, correspondente à etapa anterior, o qual foi identificada com os melhores resultados de ignição em partida a quente, mesmo em menores taxas de compressão. Assim, avaliou-se como a redução controlada da temperatura das superfícies internas (pistão, cilindro e cabeçote) altera o atraso de ignição, a pressão máxima e a evolução da chama.

Os ensaios foram conduzidos com temperatura inicial das paredes internas da câmara de 90 °C, sendo progressivamente reduzida até 28 °C, de modo a simular condições críticas de partida a frio. No total, foram avaliadas sete temperaturas distintas: 90 °C, 80 °C, 70 °C, 60 °C, 50 °C, 40 °C e 28 °C.

A temperatura das paredes foi definida pela interface do CAMAS, enquanto as demais variáveis operacionais foram mantidas constantes, a saber: razão de compressão (RC) em 25,02 : 1, avanço de injeção fixado em 3 mm antes do PMS, e energia injetada, correspondente a 25% da carga, conforme apresentado na Tabela 9.

Para os ensaios discriminados neste subitem foram realizados 70 ensaios, corresponde às 10 repetições das 7 diferentes configurações de temperatura aplicadas à mistura E925B50A25.

Tabela 9: Parâmetros de ensaios utilizados no estudo do efeito da temperatura, dos componentes da câmara de combustão, no processo de autoignição do combustível.

Código da mistura	Etanol (%vol)	Biodiesel (%vol)	Aditivo (%vol)	Avanço de Injeção (mm)	Razão de Compressão	Carga (%)	Temperatura das paredes da câmara de combustão (°C)
E925B50A00	92,5	5,0	2,5	3,0	25,01 : 1	25,0	90
							80
							70
							60
							50
							40
							28

(c) Efeito da variação da composição das misturas em partida a frio

Esta etapa avaliou como a composição das misturas à base de etanol influencia a ignição e a evolução da frente de chama sob condições termicamente desfavoráveis para o processo de combustão. Para reproduzir um cenário típico de partida a frio, as resistências de aquecimento permaneceram desligadas, resultando em temperaturas de parede inferiores a 40 °C, de modo a intensificar as perdas térmicas para as superfícies da câmara de combustão e, conseqüentemente, dificultar a autoignição.

Para isolar, exclusivamente, o efeito da composição, as variáveis de contorno foram mantidas constantes, a saber: razão de compressão (RC) igual a 25,01 : 1, avanço de injeção fixado em 3 mm antes do PMS e a energia injetada correspondente a 25% da carga. Nessas condições, procedeu-se à variação progressiva da

composição das misturas à base de etanol, avaliando-se as seguintes formulações: E925B50A25, E920B50A30, E915B50A35, E910B50A40, E905B50A45, E 900B50A50 e E950B00A50, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Composição das misturas utilizadas no ensaio e parâmetros operacionais, correspondentes à primeira fase (partida a frio).

Código da mistura	Etanol (%vol)	Biodiesel (%vol)	Aditivo (%vol)	Avanço de Injeção (mm)	Razão de Compressão	Carga (%)	Temperatura (°C)
E925B50A25	92,5	5,0	2,5	3,0	25,01 : 1	25,0	40,0
E920B50A30	92,0	5,0	3,0				
E915B50A35	91,5	5,0	3,5				
E910B50A40	91,0	5,0	4,0				
E905B50A45	90,5	5,0	4,5				
E900B50A50	9,0	5,0	5,0				

Esse delineamento possibilitou quantificar, de maneira controlada, a influência da combustão às frações de etanol, biodiesel e aditivo quando o sistema se encontra em regime de elevadas perdas de calor para as paredes, condição em que diferenças de reatividade, calor latente de vaporização e propriedades físico-químicas das misturas tendem a se refletir de forma mais pronunciada sobre o atraso de ignição, a pressão máxima e a estabilidade da chama.

Para os ensaios de partida a frio foram realizados 90 ensaios ao total, considerando diferentes configurações de temperatura, aplicadas às 6 misturas testadas, ou seja, foram 15 repetições para cada condição experimental.

(d) Efeito da variação do avanço de injeção e da carga injetada

Com base nos resultados anteriores desta Etapa, foi adotado o diesel marítimo (DM) como combustível de referência, permitindo comparação direta com as duas formulações de etanol selecionadas (E925B50A25 e E925B25A50).

O objetivo foi quantificar a influência do avanço de injeção (0 a 4 mm antes do PMS) e da carga energética escalonada (de 100%, 75%, 50% a 25%) sobre os principais indicadores de combustão. Entre eles: o atraso de ignição, pressão e temperatura máximas, calor liberado e trabalho total gerado (e incluindo, quando

aplicável, as eficiências térmica e de combustão). Todos os ensaios foram conduzidos com razão de compressão constante em 25,02:1 e temperatura das paredes controlada em 90 °C, em condições de partida a quente (Tabela 11).

Tabela 11: Misturas da segunda fase e parâmetros operacionais (partida a quente).

Código da mistura	Diesel Marítimo (%vol)	Etanol (%Vol)	Biodiesel (%Vol)	Aditivo (%Vol)	Avanço de Injeção (mm)	Razão de Compressão	Carga (%)
DM000	100,0	0,0	0,0	0,0	0	25,02 : 1	50,0
					1		25,0
					2		
					3		
					4		
E9250B50A25	0,0	92,5	5,0	2,5	0		50,0
					1		25,0
					2		
					3		
					4		
E9250B25A50	0,0	92,5	2,5	5,0	0		50,0
					1		25,0
					2		
					3		
					4		

Na segunda fase, visando resultados mais consistentes, planejou-se a realização da repetição de 15 ensaios por configuração, combinação de carga e avanço de injeção. Ao total, foram conduzidos 450 ensaios, resultantes da combinação de 15 repetições por configurações de carga injetada (25% e 50%), valores de avanço (0, 1, 2, 3 e 4) e mistura (DM, E925B50A25 e E925B25A50), ou seja, 15 repetições × 2 cargas × 5 avanços × 3 misturas.

2.4 Modelo teórico

2.4.1 Cálculo da massa de ar e da massa de combustível

Inicialmente, tomou-se como premissa que a composição da mistura na câmara de combustão fosse a mistura ar-combustível.

(a) Massa de ar no cilindro

Como os ensaios na MCR são realizados em um único ciclo e conduzidos como um sistema fechado, de modo que a a massa de ar no cilindro pode ser estimada a partir das condições termodinâmicas iniciais por meio da Equação de Estado do Gás Ideal (2) (HEYWOOD 1988):

$$m_{ar} = \frac{P \cdot V}{R_{ar} \cdot T} \quad (3)$$

Onde P, V e T correspondem às variáveis de pressão, volume e temperatura no início da compressão e R_{ar} , a constante específica do ar.

(b) Mistura real e mistura estequiométrica

Na literatura de motores, usa-se a simbologia de razão de equivalência ϕ (ou, de forma equivalente, $\lambda = 1/\phi$) relaciona a razão ar/combustível real (A/F) à razão estequiométrica $(A/F)_{st}$ para expressar quão “pobre” ou “rica” está a mistura:

$$\lambda = \frac{(A/F)}{(A/F)_{st}} \quad (4)$$

Como a razão ar/combustível real também pode ser expresso como:

$$(A/F) = \frac{m_{ar}}{m_{combustível}} \quad (5)$$

A massa de combustível compatível com a mistura desejada pode ser obtida por (3) e (4):

$$m_{combustível} = \frac{m_{ar}}{\lambda \cdot (A/F)_{st}} \quad (6)$$

Os valores típicos adotados na literatura: $(A/F)_{st}$ diesel $\approx 14,5$ e $(A/F)_{st}$ etanol $\approx 9,0$ (HEYWOOD 1988).

2.4.2 Equivalência energética por ciclo

Para permitir comparações em base energética equivalente entre os combustíveis e misturas, definiu-se E_{ref} como a energia de referência por ciclo, a partir

do diesel automotivo de referência, S-10, operando nas mesmas condições de ar admitido (m_{ar}) e razão de equivalência (λ).

$$E_{ref} = m_{diesel,\lambda} \cdot PCI_{diesel} \quad (7)$$

Essa abordagem de equivalência energética é uma metodologia de referência para se adotar em ensaios comparativos de combustíveis (HEYWOOD 1988).

Conforme deduzido na Equação (5), a massa de diesel de referência pode ser definida por:

$$m_{diesel,\lambda} = \frac{m_{ar}}{\lambda \cdot (A/F)_{st,diesel}} \quad (8)$$

E, por equivalência energética, a massa dos demais combustíveis (etanol puro, biodiesel, aditivo, mistura aditivada ou diesel marítimo) que garante a mesma energia por ciclo pode ser determinada por:

$$m_i = \frac{E_{ref}}{PCI_i} = m_{diesel} = \frac{PCI_{diesel}}{PCI_i} \quad (9)$$

Especificamente, tem-se:

$$m_{etanol} = m_{diesel,\lambda} \cdot \frac{PCI_{diesel}}{PCI_{etanol}} \quad (10)$$

$$m_{biodiesel} = m_{diesel,\lambda} \cdot \frac{PCI_{diesel}}{PCI_{biodiesel}} \quad (11)$$

$$m_{aditivo} = m_{diesel,\lambda} \cdot \frac{PCI_{diesel}}{PCI_{biodiesel}} \quad (12)$$

$$m_{mistura} = m_{diesel,\lambda} \cdot \frac{PCI_{diesel}}{PCI_{mistura}} \quad (13)$$

$$m_{diesel\ marítimo} = m_{diesel,\lambda} \cdot \frac{PCI_{diesel}}{PCI_{diesel\ marítimo}} \quad (14)$$

Lembrando que, conforme demonstrado na seção 3.2: os valores de PCI em base mássica para o etanol, biodiesel e diesel marítimo foram obtidos por referências

técnicas, por meio da conversão da densidade da mistura ($\rho_{mistura}$); e para misturas ternárias, o PCI_i foi obtido por média ponderada de componentes em base mássica.

2.4.3 Cálculo do volume de injeção

Convertendo massa em volume por injeção para a temperatura do ensaio:

$$V_i = \frac{m_i}{\rho_i} \cdot 1000 \cdot \phi \quad (15)$$

Onde:

- V_i : volume de injeção do combustível ou mistura (mm^3);
- m_i : massa do combustível ou mistura (g);
- ρ_i : densidade do combustível ou mistura (g/mL); e
- ϕ : fração de carga injetada por disparo, em relação ao ciclo de referência.

Durante os ensaios empregou-se diferentes níveis de carga (ϕ), corresponde a diferentes quantidades de combustível efetivamente injetada por ciclo:

- **Formulação do combustível:** utilizou-se $\frac{1}{4}$ do tempo de injeção de referência (25% de carga energética injetada); e
- **Estudo da combustão:** utilizou-se $\frac{1}{2}$ do tempo de injeção de referência (50% de carga energética injetada).

A adoção desses percentuais parciais foi motivada pela: **(i)** distinção da geometria da câmara de combustão da MCR a um motor real; **(ii)** interesse em mapear regimes de baixa energia, incluindo condições limites de operação, propícias a combustão incompleta; e **(iii)** para manter a pressão do *rail* fixada, isolando o efeito da composição e do tempo de injeção e ajustar os parâmetros de injeção de forma a favorecer uma combustão completa.

Essa estratégia permite avaliar a sensibilidade de atraso de ignição, liberação de calor e estabilidade de chama em diferentes níveis de energia por ciclo, sem alterar a pressão do sistema de injeção.

2.4.4 Cálculo do tempo de injeção

Para transformar a quantidade requerida de combustível em tempo de injeção, utilizou-se a tabela de calibração do injetor *common-rail* (Tabela 12), a qual relaciona tempo de injeção (200 a 2000 μs) e volume injetado por pulso (3,872 a 139,671 mm^3).

Tabela 12: Referência para cálculo dos tempos de injeção (Tabela do fabricante).

Pressão do rail (bar)	Tempo de injeção principal (μs)	Volume principal de injeção (mm^3)	Desvio (%)	Volume de injeção total (mm^3)	Desvio (%)	Número da amostra
1317	200	3,874	6,183	3,872	6,125	1000
	400	16,745	4,215	16,683	4,235	1000
	800	65,362	0,389	65,159	0,383	1000
	1000	77,218	0,394	76,957	0,386	1000
	2000	139,994	0,268	139,671	0,260	1000

É importante ressaltar que a calibração de fábrica do injetor é originalmente especificada para diesel automotivo. Ao se empregar misturas à base de etanol, cujas densidades e viscosidades são distintas, introduz-se uma incerteza adicional correspondente a eventuais diferenças no coeficiente de descarga. Essa limitação e a prática de usar a caracterização do fabricante como referência são reconhecidas em estudos de MCR (F. Z. SÁNCHEZ, A. R. MARTINS, et al. 2020). Para mitigar esse efeito, trabalhou-se a pressão de *rail* fixa (1.317 bar) e empregou-se o método de interpolação para todas as misturas, buscando assegurar a consistência interna dos resultados.

Portanto, o tempo de injeção foi determinado por interpolação linear entre os pontos adjacentes (t_1, V_{t1}) e (t_2, V_{t2}) da curva $V(t)$ que contém V_i , conforme Equação (16). Nos casos que V_i excede o intervalo, aplicou-se extrapolação linear. Esse procedimento permite estimar os tempos equivalentes às massas requeridas em função do PCI ajustado para cada mistura.

$$t_{inj} = \frac{[t_1 + (t_2 - t_1)] \cdot [V_i - V_{t1}]}{(V_{t2} - V_{t1})} \quad (16)$$

Onde t_{inj} corresponde ao tempo de injeção do combustível ou mistura (μs).

Os parâmetros de entrada, massa injetada por ciclo, *PCI*, densidade volume e tempo de injeção, respectivamente, foram assim determinados.

2.5 Redução de dados

A metodologia adotada segue o princípio de combustão monociclo em MCR, prática amplamente empregada na literatura por garantir reprodutibilidade dos resultados, reduzir a variabilidade cíclica e permitir isolar os fenômenos termocinéticos de interesse (F. Z. SANCHÉZ, F. G. DIAS, et al. 2013).

Em cada ensaio, o *software* TESTEM, acoplado à MRC, registrou os dados brutos da pressão na câmara e posição do pistão (curso ou *stroke*) em função do tempo. Esses sinais foram posteriormente processados em uma rotina validada no MATLAB (Apêndice I), desenvolvida para suavizar as curvas e calcular os parâmetros de interesse a partir da média de repetições sob condições idênticas. Os principais parâmetros termodinâmicos analisados foram: pressão máxima, atraso de ignição, temperatura máxima, calor liberado, trabalho realizado e eficiências (termodinâmica e de combustão).

Em paralelo, esses resultados numéricos foram correlacionados e validados por diagnósticos ópticos obtidos pela câmara de alta velocidade, a qual registrou os fenômenos de ignição e propagação de chama em tempo real. Essa abordagem comparativa assegura a detecção precisa do comportamento da ignição, bem como a identificação das transições termodinâmicas e a determinação da eficiência de combustão sob diferentes condições de operação. A seguir serão descritas as diferentes variáveis analisadas através dos resultados dos ensaios na MCR.

1. Pressão Máxima pode ser extraída diretamente do valor máximo da curva suavizada de pressão, procedimento também adotado em estudos prévios com etanol e aditivos em MCR (Büttgen, et al. 2024). Esse parâmetro é fundamental para avaliar a intensidade do processo de combustão e a tendência de estabilidade da mistura em diferentes condições operacionais (HEYWOOD 1988).

2. Cálculo do Atraso de Ignição (ID, do inglês, *Ignition Delay*) foi definido como o intervalo de tempo entre o início da injeção (*SOI* - "*Start of Injection*") e o início

da combustão (SOC - “*Start of Combustion*”), conforme expresso na Equação (17) e ilustrado na Figura 10, que apresenta o critério de identificação do SOC a partir das curvas de pressão e suas respectivas derivadas (Zegarra, 2019).

$$ID = t_{soc} - t_{inj} \quad (17)$$

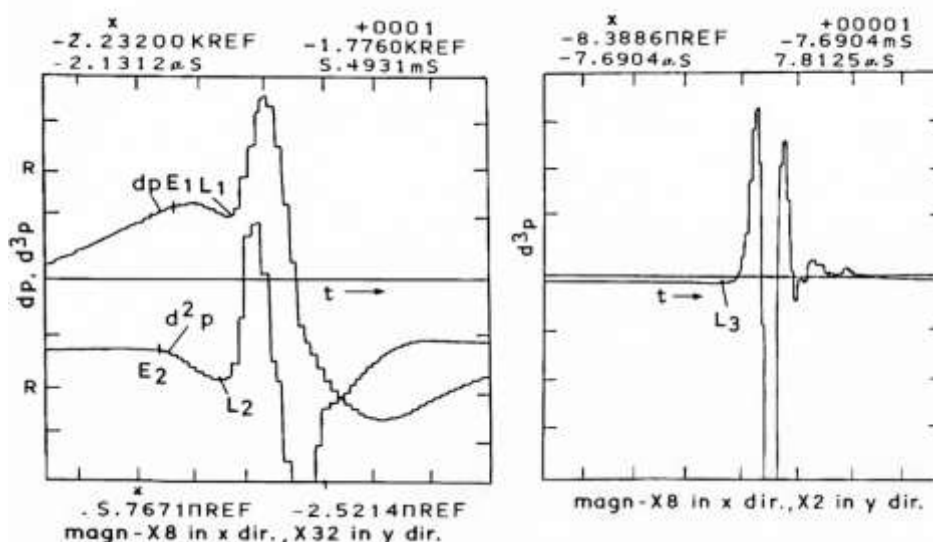


Figura 10: Determinação do início da combustão mediante a utilização das curvas de pressão e suas respectivas derivadas (Zegarra, 2019).

Onde o tempo de injeção (t_{inj}) corresponde ao instante temporal, em cada ensaio, em que a injeção de combustível se inicia. Esse valor foi determinado a partir da posição do pistão em relação ao Ponto Morto Superior (PMS), utilizando a calibração experimental como referência. Primeiramente, o avanço de injeção foi fixado em -3 mm em relação ao PMS, e o valor de t_{inj} foi calculado a partir dessa condição geométrica. Em sequência, o avanço deixou de ser fixo, variando entre 0 e -4 mm antes do PMS, de acordo com a formulação de combustível, o que levou a diferentes valores de t_{inj} .

O início da combustão (t_{soc}) foi estimado por duas abordagens complementares:

- **Método indireto:** definido como o ponto de valor máximo da terceira derivada da pressão em relação ao tempo (BISCAIA, 2019), conforme mostrado na Equação (18).

$$t_{soc} = t \left(\max \frac{d^3 P}{dt^3} \right) \quad (18)$$

- **Método direto:** análise de imagens da câmera de alta velocidade, identificando o exato momento de início visível da chama. Esse método foi empregado para validar os resultados obtidos através da curva de pressão, assegurando maior confiabilidade na determinação do atraso de ignição (SANCHÉZ, et al. 2013) e (HEYWOOD 1988).

Os dois métodos, embora consistentes, nem sempre produzem resultados idênticos. O método indireto é sensível ao ruído dos sensores e às escolhas de filtragem e suavização aplicadas às curvas, podendo adiantar ou atrasar a detecção do ponto de inflexão associado ao início da reação e, conseqüentemente, produzindo incertezas nos valores obtidos para o atraso de ignição. Já o método direto, apesar de ser imediato, é limitado à resolução temporal e está restrito à especificação da câmera de alta velocidade e ao sincronismo do sistema. Por essas razões, é esperado que haja um desvio entre as duas medições.

A utilização conjunta dos dois métodos tem, portanto, o objetivo de assegurar a confiabilidade da determinação do atraso de ignição. Para isso, a análise considerou não apenas a diferença média entre os resultados (Equação 19), mas também a sua dispersão estatística, observada através do desvio-padrão e dos limites de concordância.

$$\Delta ID = ID_{\text{óptico}} - ID_{\text{calculado}} \quad (19)$$

Essa avaliação foi fundamentada no método de Bland–Altman, que permite identificar como as diferenças entre os métodos se comportam, dentro da margem de incerteza do ensaio. Por fim, o atraso de ignição depende de variáveis como pressão, temperatura no interior da câmara, composição da mistura e intensidade de turbulência de escoamento no cilindro. Por esse motivo, o ID é considerado um parâmetro determinante para caracterizar o processo de combustão, pois influencia de forma direta o desempenho, a eficiência térmica e as emissões do sistema (Bai et al., 2017).

3. Cálculo de Volume e Temperatura Máxima: o volume instantâneo da câmara foi calculado a partir da geometria da câmara e do deslocamento do pistão (*stroke*), conforme mostrado na Equação (20). Essa relação considera o diâmetro do cilindro (D), a posição do pistão (S) e os volumes mortos fixos no cabeçote e nas linhas de admissão.

$$V = \left(\frac{(S_{max} - S) \pi D^2}{4} + 14,000 + 26,842.03 \right) 10^{-9} \quad (20)$$

Sendo que o volume inicial (V_0) é obtido considerando a posição inicial do pistão.

$$V_0 = \left(\frac{S_{max} \pi D^2}{4} + 14,000 + 26,842.03 \right) 10^{-9} \quad (21)$$

Assumindo comportamento de gás ideal, conforme Lei de Boyle e Charles, a temperatura de um gás é estimada, ponto a ponto, durante a compressão e a combustão, utilizando a Equação (21).

$$T_{m\acute{a}x} = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot V_0} \quad (22)$$

O valor máximo do deslocamento do pistão (S_{max}) é obtido extraindo o valor máximo da curva suavizada do *stroke* (S), enquanto os valores iniciais de temperatura (T_0) e pressão (P_0) equivalem, respectivamente, a 298,15 K e 198 kPa.

4. Cálculo da Taxa Aparente de Calor Liberado: a taxa aparente de liberação de calor foi calculada a partir dos dados suavizados de pressão e volume, aplicando-se a Primeira Lei da Termodinâmica para sistemas fechados, assumindo um modelo de combustão monozona (ou *single-zone combustion model*), conforme descrito por Heywood (1988).

Inicialmente, determinou-se a capacidade calorífica molar adimensional a pressão constante, expressa pela razão $c_R = C_p/R$, a partir de correlações polinomiais obtidas na literatura, cujos coeficientes tabelados são $A_0 = 3,04473$, $A_1 = 1,33805 \cdot 10^{-3}$, $A_2 = -4,88256 \cdot 10^{-7}$, $A_3 = 8,55475 \cdot 10^{-11}$ e $A_4 = 5,70132 \cdot 10^{-15}$.

$$cR = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 \quad (23)$$

A partir de cR , a razão de calores específicos γ , sendo, portanto, dependente da temperatura ao longo do processo.

$$\gamma = cR / (cR - 1) \quad (24)$$

A taxa aparente de calor liberado foi determinada a partir da forma diferencial da Primeira Lei da Termodinâmica aplicada a um sistema fechado. Nessa formulação, o coeficiente que acompanha os termos envolvendo pressão e volume é a razão de calores específicos γ , resultando em:

$$\frac{dQ_{\text{liberado}}}{dt} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P \frac{dV}{dt} + \frac{1}{\gamma - 1} V \frac{dP}{dt} \quad (25)$$

Para representar a transição entre os regimes de compressão e expansão durante o intervalo de combustão, o expoente politrópico foi parametrizado como função do tempo, assumindo uma variação linear no intervalo $[t_{soc}, t_{eoc}]$:

$$n(t) = n_{\text{compressão}} + \frac{(n_{\text{expansão}} - n_{\text{compressão}})}{t_{eoc} - t_{soc}} (t - t_{soc}) \quad (26)$$

Nesse contexto, t_{soc} e t_{eoc} referem-se, respectivamente, ao instante de início (SOC, do inglês, “*Start of Combustion*”) e ao fim da combustão (EOC, do inglês, “*End of Combustion*”).

Por fim, o calor total liberado durante o ciclo pode ser obtido por meio da integração numérica da taxa aparente de liberação de calor ao longo do tempo.

$$Q_{\text{liberado}} = \int \frac{dQ}{dt} \cdot dt \quad (27)$$

$$Q_{\text{liberado}} = \frac{n}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{P_{i+1} + P_i}{2} \right) (V_{i+1} - V_i) + \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{V_{i+1} + V_i}{2} \right) (P_{i+1} - P_i) \quad (28)$$

5. Cálculo do Trabalho e Balanço de Energia: o trabalho realizado durante o ciclo foi dividido em duas parcelas:

- **Parcela experimental:** calculada pela integração numérica direta da curva pressão-volume, desde o início da compressão até o início da fase de expansão, incluindo o processo de combustão:

$$W_{experimental} = \int P dV \quad (29)$$

- **Parcela extrapolada:** estimada como uma expansão politrópica a partir do final dos dados medidos até o Ponto Morto Inferior (PMI), conforme relação politrópica mostrada na Equação (29 e 30).

$$PV^n = K = constante \quad (30)$$

O expoente politrópico (n) é determinado por regressão linear da relação $\text{Log}(P)$ versus $\text{Log}(V)$, aplicada a intervalos selecionados de compressão e expansão com alta correlação ($R^2 > 0,999$), resultando em $n_{compressão}$ e $n_{expansão}$, conforme ilustrado na Figura 11.

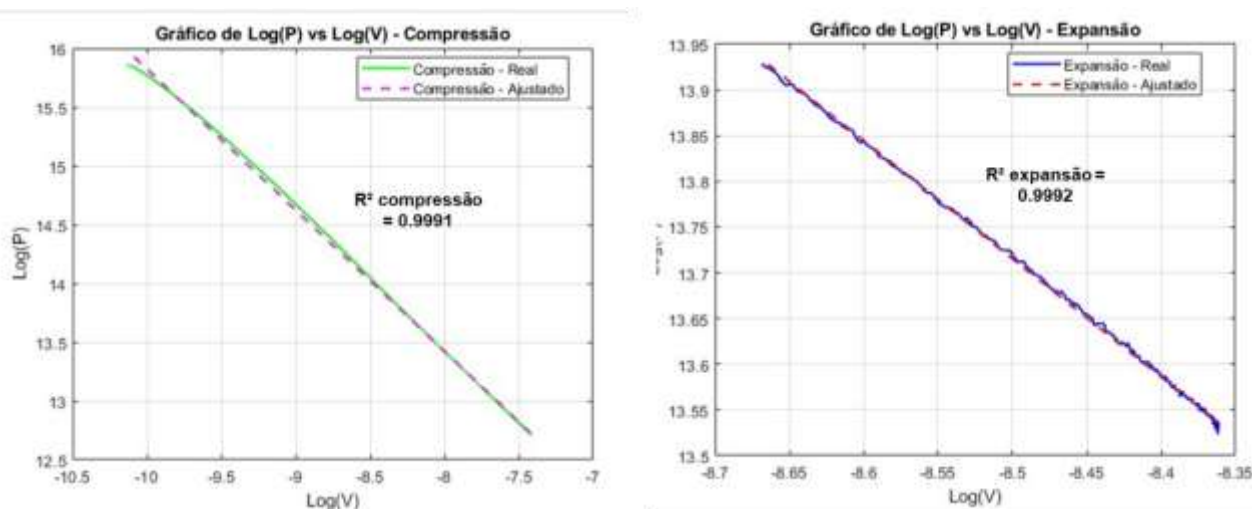


Figura 11: Gráfico de $\text{Log}(P)$ versus $\text{Log}(V)$ para os processos de compressão e expansão, dentro da faixa que maximiza o R^2 .

Para a parcela extrapolada da expansão, o trabalho foi estimado analiticamente utilizando a Equação (30) da expansão politrópica e cálculo da pressão no PM pela Equação (31).

$$W_{extrapolado} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - n_{expansão}} \quad (31)$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n_{expans\tilde{a}o}} \quad (32)$$

Por fim, o **trabalho total** é dado por:

$$W_{total} = W_{experimental} + W_{extrapolado} \quad (33)$$

6. Cálculo da Eficiência Termodinâmica: é definida como a razão entre o trabalho total realizado e o máximo calor que pode ser liberado durante a combustão (JOHNSSON, 2010), representando a fração de energia útil extraída do sistema em relação à energia disponível no processo.

$$\eta_{termodin\tilde{a}mica} = \frac{W_{total}}{Q_{liberado,max}} \quad (34)$$

5. Cálculo da Eficiência da Combustão: a eficiência de combustão é definida como a razão entre o calor efetivamente liberado durante a combustão e a energia química total fornecida ao sistema (JOHNSSON, 2010), obtido a partir do produto da massa de combustível injetada pelo seu PCI (resultados apresentados na Tabela 10).

$$\eta_{combust\tilde{a}o} = \frac{Q_{liberado,max}}{Q_{fornecido}} \quad (35)$$

A eficiência termodinâmica expressa a fração de energia efetivamente convertida em trabalho útil, enquanto a eficiência de combustão indica o grau de aproveitamento da energia química do combustível durante o processo de ignição e combustão.

3 Resultados e Discussão

3.1. Etapa 1 - Formulação do combustível

3.1.1 Adequação físico-química das formulações

(a) Efeito da aditivação do etanol em baixo teor

Os resultados de todos os ensaios de corrosividade ao cobre das misturas etanol-aditivo, indicaram que todas as amostras avaliadas, incluindo etanol puro, permaneceram na faixa de 1a a 1b, dentro do limite de aceitação adotado para combustíveis aplicáveis a motores de ignição por compressão. Esse resultado confirma que a aditivação não comprometeu a estabilidade química das formulações nem aumentou a agressividade frente a ligas metálicas, assegurando compatibilidade mínima com os materiais tipicamente empregados em sistemas de injeção.

Os resultados iniciais dos ensaios de lubricidade das misturas etanol-aditivo, apresentados na Tabela 13, evidenciam o desempenho insatisfatório do etanol puro, que apresentou diâmetro médio da ranhura de desgaste (WSD) de 510 μm , coeficiente de fricção de 0,285 e coeficiente de filme de apenas 18%.

Tabela 13: Resultados de lubricidade das misturas de etanol e ULTRAFLUID® ECO a 25 °C.

Combustível	Maior eixo (μm)	Menor eixo (μm)	Diâmetro da ranhura (μm)	Coeficiente de filme (%)	Coeficiente de fricção (-)
Diesel Marítimo (referência)	220	190	210	96	0,176
Etanol (branco)	560	460	510	18	0,285
Etanol + 1% de ULTRAFLUID® ECO	480	430	450	12	0,242
Etanol + 2% de ULTRAFLUID® ECO	510	460	490	12	0,242
Etanol + 5% de ULTRAFLUID® ECO	450	420	430	32	0,230
Etanol +10% de ULTRAFLUID® ECO	450	360	390	54	0,205

Observou-se a aditivação progressiva reduziu o desgaste e a fricção, além do aumento do coeficiente de filme. Ainda assim, mesmo em concentrações de 5% e 10% em volume de aditivo, os valores obtidos permaneceram significativamente inferiores aos do diesel marítimo de referência, que apresentou WSD de 210 μm , filme de 96%

e fricção de 0,176. Esses resultados evidenciam que o aditivo, quando empregado isoladamente, não é capaz de reproduzir o padrão de lubricidade do combustível fóssil.

Cabe destacar que os testes de lubricidade foram conduzidos a 25 °C, em razão do baixo ponto de fulgor do etanol, o que impossibilitou a realização dos ensaios na temperatura de 60 °C, conforme previsto na versão mais recente da norma ISO 12156. Essa adaptação, aceita em versões anteriores, resultou em valores menos conservadores, uma vez que o aumento da temperatura tende a intensificar o desgaste (WSD). Assim, amostras com baixo teor de aditivo, embora apresentem valores inferiores a 520 µm a 25 °C, não podem ser consideradas conformes para condições reais de operação. Por outro lado, as misturas com 5% e 10% em volume de aditivo atenderam ao limite normativo, mas apresentaram acréscimos de 86 a 105% no desgaste em relação ao diesel marítimo, o que pode comprometer a durabilidade do motor em longo prazo (exigindo maior necessidade de manutenção).

(b) Efeito do aumento do teor de aditivo nas misturas etanol-aditivo

Visando avaliar o limite de atuação do aditivo, foram realizados ensaios complementares com teores de 15% e 20% em volume de aditivo, cujos resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados complementares de lubricidade das misturas de etanol e ULTRAFLUID® ECO a 25 °C.

Combustível	Maior eixo (µm)	Menor eixo (µm)	Diâmetro da ranhura (µm)	Coeficiente de filme (%)	Coeficiente de fricção (-)
Diesel Marítimo (referência)	220	190	210	96	0,176
Etanol (branco)	560	460	510	18	0,285
Etanol + 15% de ULTRAFLUID® ECO	410	330	370	72	0,175
Etanol + 20% de ULTRAFLUID® ECO	410	310	360	73	0,163

Observou-se que, embora o aumento do teor de aditivo tenha reduzido o desgaste para valores próximos a 360 µm, os ganhos adicionais entre 15% e 20% foram limitados, sobretudo em termos de coeficiente de filme e de fricção. Isso demonstrou que apenas aumentar a concentração de aditivo não representa uma

solução eficaz, reforçando a necessidade de um agente lubrificante externo para otimizar o desempenho. Nesse contexto, foi incorporado o biodiesel de soja, um componente renovável com reconhecida capacidade de melhorar a lubricidade.

(c) Efeito da adição de biodiesel nas misturas etanol-aditivo

Os resultados experimentais obtidos para a análise do poder lubrificante das misturas etanol-biodiesel-aditivo, estão apresentados na Tabela 15, em comparação com o etanol puro e o diesel marítimo de referência.

Tabela 15: Resultados de lubricidade das misturas de etanol, biodiesel e ULTRAFLUID® ECO a 25 °C.

Combustível	Maior eixo (µm)	Menor eixo (µm)	Diâmetro da ranhura (µm)	Coeficiente de filme (%)	Coeficiente de fricção (-)
Diesel Marítimo (referência)	220	190	210	96	0,176
Etanol (branco)	560	460	510	18	0,285
80% Etanol + 10% de biodiesel de soja + 10% de ULTRAFLUID® ECO	330	290	310	35	0,158
85% Etanol + 5% de biodiesel de soja + 10% de ULTRAFLUID® ECO	370	270	320	66	0,133
85% Etanol + 10% de biodiesel de soja + 5% de ULTRAFLUID® ECO	350	270	310	38	0,157
90% Etanol + 5% de biodiesel de soja + 5% de ULTRAFLUID® ECO	280	310	240	71	0,119

Observa-se que a incorporação do biodiesel de soja promoveu uma redução significativa do diâmetro da ranhura de desgaste (WSD), acompanhada por melhorias no coeficiente de filme e na redução do coeficiente de fricção, quando comparadas às misturas binárias etanol-aditivo.

Adicionalmente, todas as formulações avaliadas apresentaram um comportamento satisfatório quanto à corrosividade ao cobre, com classificação medida como 1b, permanecendo dentro do limite de aceitação estabelecido para motores de ignição por compressão, o que confirma que a inclusão do biodiesel não comprometeu a compatibilidade química das misturas com materiais metálicos do sistema de injeção.

(d) Efeito combinado da adição de biodiesel e aditivo por meio do planejamento de experimentos

Com o objetivo de avaliar de forma sistemática a influência conjunta dos teores de biodiesel e aditivo sobre o desempenho das misturas, foi aplicado o planejamento de experimentos do tipo composto central (CCD). A Tabela 16 resume os resultados consolidados dos ensaios do poder lubrificante realizados na análise estatística e na modelagem.

Tabela 16: Resultados dos ensaios de lubricidade obtidos no planejamento composto central (CCD) para misturas de etanol, biodiesel e ULTRAFLUID® ECO a 25 °C.

Biodiesel (%)	Aditivo (%)	Maior eixo (μm)	Menor eixo (μm)	Diâmetro da ranhura (μm)	Coeficiente de filme (%)	Coeficiente de fricção (-)
0,0	0,0	510,0	560,0	460,0	18	0,285
0,0	2,5	420,0	440,0	400,0	19	0,241
0,0	5,0	430,0	450,0	420,0	32	0,230
2,5	0,0	310,0	330,0	280,0	62	0,140
2,5	2,5	309,1	342,5	275,8	71	0,131
2,5	2,5	312,5	349,5	275,5	70	0,140
2,5	2,5	311,5	343,0	280,0	67	0,138
2,5	2,5	313,3	344,5	282,0	72	0,135
2,5	5,0	310,0	280,0	310,0	68	0,136
5,0	0,0	270,0	300,0	250,0	66	0,124
5,0	2,5	280,0	310,0	260,0	67	0,122
5,0	5,0	280,0	310,0	240,0	71	0,131

Observou-se que a incorporação do biodiesel de soja proporcionou uma redução significativa no diâmetro da ranhura de desgaste, além de melhorias no coeficiente de filme e na redução do coeficiente de fricção, quando comparado às misturas etanol-aditivo. Essas melhorias indicam que o biodiesel exerce uma contribuição significativa no desempenho lubrificante.

Adicionalmente, as amostras testadas dentro do planejamento de experimentos apresentaram um **comportamento satisfatório em relação à corrosividade**, com classificação 1b, confirmando que a inclusão do biodiesel não comprometeu a

compatibilidade química das misturas com materiais metálicos dos sistemas de injeção.

É importante destacar que os resultados das repetições do ponto central apresentaram alta repetibilidade, com um eixo maior de $340 \pm 3 \mu\text{m}$, um eixo menor de $280 \pm 3 \mu\text{m}$, um diâmetro de ranhura de $310 \pm 2 \mu\text{m}$, um coeficiente de filme de $70\% \pm 2\%$ e um coeficiente de fricção de $0,136 \pm 0,04$ evidenciando a confiabilidade experimental dos dados obtidos.

Os modelos ajustados a partir do planejamento de experimentos apresentaram coeficientes de determinação elevados, variando entre 0,970 (R^2 ajustado = 0,945) e 0,989 (R^2 ajustado = 0,983) para as respostas associadas aos coeficientes estatisticamente significativos. A exceção foi o modelo correspondente ao maior eixo da ranhura, que apresentou $R^2 = 0,827$ e R^2 ajustado = 0,788. Quando considerados todos os termos do modelo, obteve-se $R^2 = 0,931$ e R^2 ajustado = 0,873, indicando desempenho satisfatório do ajuste global.

A análise dos coeficientes do modelo para o diâmetro da ranhura (em μm), representada na Tabela 17, indicou que somente o teor de biodiesel tem contribuição estatisticamente significativa, tanto nos termos linear quanto quadrático, além de apresentar uma leve interação com o teor de aditivo, próxima ao limite de corte de significância estatística de 5%. Esse comportamento confirma que **quanto maior o teor de biodiesel, menor é o desgaste**.

Tabela 17: Análise da significância dos coeficientes do modelo para o diâmetro de ranhura (em μm) – R^2 - 0,95171 e R^2 ajustado = 0,93359.

Coeficiente	Valor	Teste t	p-valor
β_0	311,0625	39,8725	0,000000
$\beta_1(\text{biodiesel})$	-88,3333	-11,3227	0,000003
$\beta_{11}(\text{biodiesel})$	53,9375	4,8888	0,001211
$\beta_{12}(\text{interação})$	22,5000	2,3548	0,046329

A Figura 12 apresenta a superfície de resposta correspondente ao diâmetro da ranhura, evidenciando a existência de um mínimo local para os maiores teores de

biodiesel investigados (aproximadamente 5% em volume) e em torno de 1,2% de aditivo ULTRAFLUID® ECO. Essa tendência indica uma região ótima dentro do domínio experimental considerado, embora sua confirmação definitiva requeira ensaios adicionais.

Além disso, observou-se que a adição mínima de aproximadamente 1,5% em volume de biodiesel já foi o suficiente para reduzir o diâmetro de ranhura a valores inferiores a 360 μm , que é o valor máximo aceitável.

A análise dos resíduos seguindo a tendência global de uma distribuição normal, conforme esperado para um modelo estatisticamente robusto.

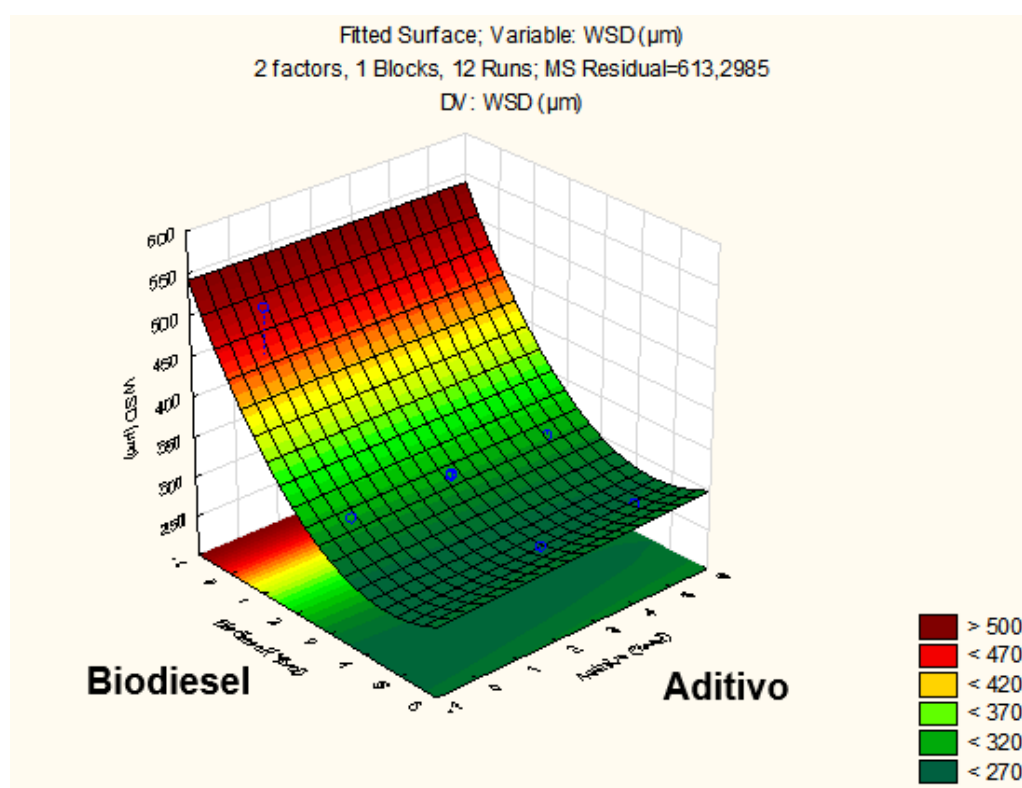


Figura 12: Superfície de resposta para o diâmetro de ranhura (em μm). Fonte: ANOVA.

A análise dos coeficientes do modelo ajustado para o coeficiente de filme (%), apresentada na Tabela 18, indica que o teor de biodiesel é o principal fator com contribuição estatisticamente significativa, tanto nos termos linear quanto quadrático, além de apresentar uma leve interação com o teor de aditivo. Esse resultado confirma que o aumento do teor de biodiesel favorece a formação da película lubrificante.

Tabela 18: Análise da significância dos coeficientes do modelo para o coeficiente de filme (em %) – $R^2 = 0,82681$ e R^2 ajustado = 0,78832.

Coeficiente	Valor	Teste t	p-valor
β_0	68,3333	48,0280	0,000000
$\beta_1(biodiesel)$	22,5000	15,8141	0,000000
$\beta_{11}(biodiesel)$	-22,8333	-11,3479	0,000003
$\beta_{12}(interação)$	4,1667	2,9285	0,019041

A Figura 13 apresenta a superfície de resposta correspondente ao coeficiente de filme, evidenciando a existência de um máximo local para teores de biodiesel próximos a 3,4% em volume. Observou-se que o aumento do teor de biodiesel, associado a menores teores de aditivo, resulta em valores mais elevados de coeficiente de filme, confirmando o papel predominante do biodiesel como agente lubrificante e a atuação complementar do aditivo.

Os maiores valores do coeficiente de filme situam-se na faixa de aproximadamente 70%, permanecendo, entretanto, abaixo do valor medido para o combustível fóssil de referência (96%). Esse comportamento indica que, embora a adição de biodiesel e, em menor teor, de aditivo, contribua positivamente para a formação da película lubrificante, o desempenho máximo observado ainda não alcança o patamar observado para o diesel marítimo.

Essa tendência indica a existência de uma região ótima dentro do domínio experimental investigado, cuja confirmação definitiva requer a realização de ensaios adicionais em faixas ampliadas de composição.

De forma similar ao modelo anterior, a análise dos resíduos seguiu a tendência global de uma distribuição normal, conforme esperado para um modelo estatisticamente robusto.

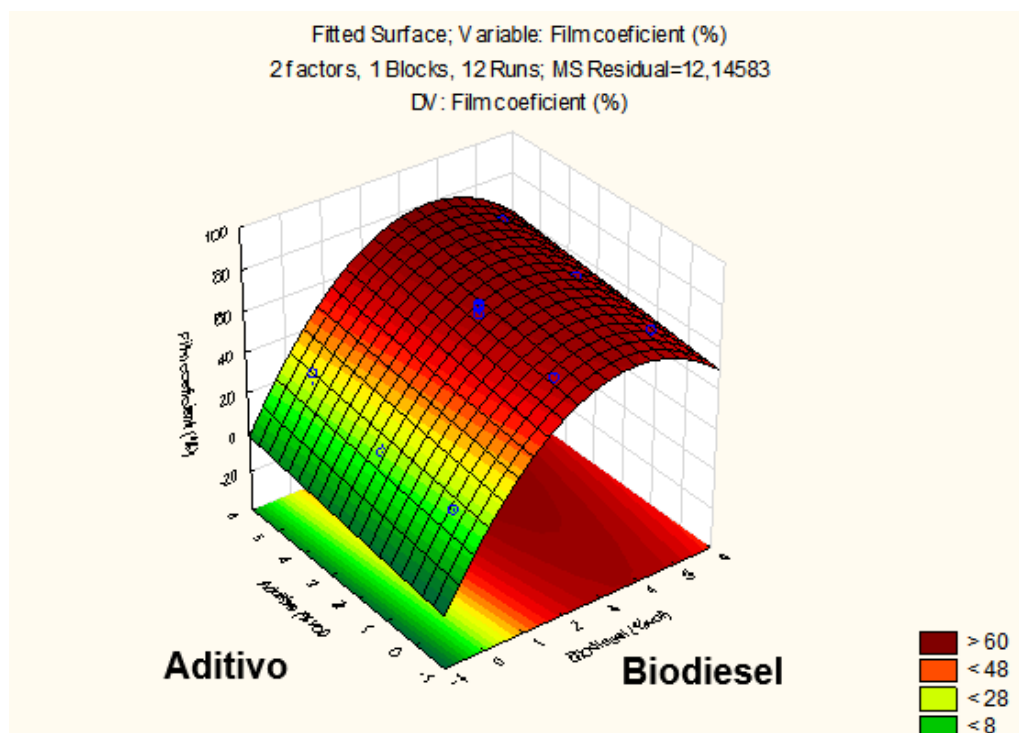


Figura 13: Superfície de resposta para o coeficiente de filme (%). Fonte: ANOVA.

Os coeficientes do modelo apresentados na Tabela 19, referentes ao coeficiente de fricção (-), indicam que o biodiesel possui contribuição estatisticamente significativa, tanto nos termos linear quanto quadrático, além de uma contribuição relevante do aditivo, tanto no termo linear quanto no termo de interação. Assim, como esperado, esse resultado confirma que o biodiesel é o principal responsável pela redução da fricção nas misturas avaliadas.

Tabela 19: Análise da significância dos coeficientes do modelo para o coeficiente de fricção (-) – R^2 - 0,9892 e R^2 ajustado = 0,98304.

Coeficiente	Valor	Teste t	p-valor
β_0	0,134667	44,8494	0,000000
$\beta_1(biodiesel)$	-0,064000	-21,3145	0,000000
$\beta_{11}(biodiesel)$	0,053333	12,5597	0,000005
$\beta_2(aditivo)$	-0,012333	-4,1075	0,004530
$\beta_{12}(interação)$	0,013000	3,5350	0,009533

A Figura 14 apresenta a superfície de resposta correspondente ao coeficiente de fricção, evidenciando a existência de um mínimo local para teores de biodiesel em torno de 4% em volume. Os menores valores observados situam-se abaixo de 0,11 e permanecendo significativamente abaixo do valor medido para o combustível fóssil de referência (0,176).

Observa-se ainda que o efeito do aditivo é mais significativo em baixos teores de biodiesel, entretanto, à medida que o teor de biodiesel aumenta, sua influência relativa torna-se dominante. Esse comportamento é esperado, uma vez que o biodiesel apresenta maior poder lubrificante quando comparado ao combustível marítimo fóssil original. Assim, **quanto maior o teor de biodiesel e, em menor magnitude, o teor de aditivo, menor é o coeficiente de fricção.**

De forma similar aos modelos anteriores, a análise dos resíduos seguiu a tendência global de uma distribuição normal, conforme esperado para um modelo estatisticamente robusto.

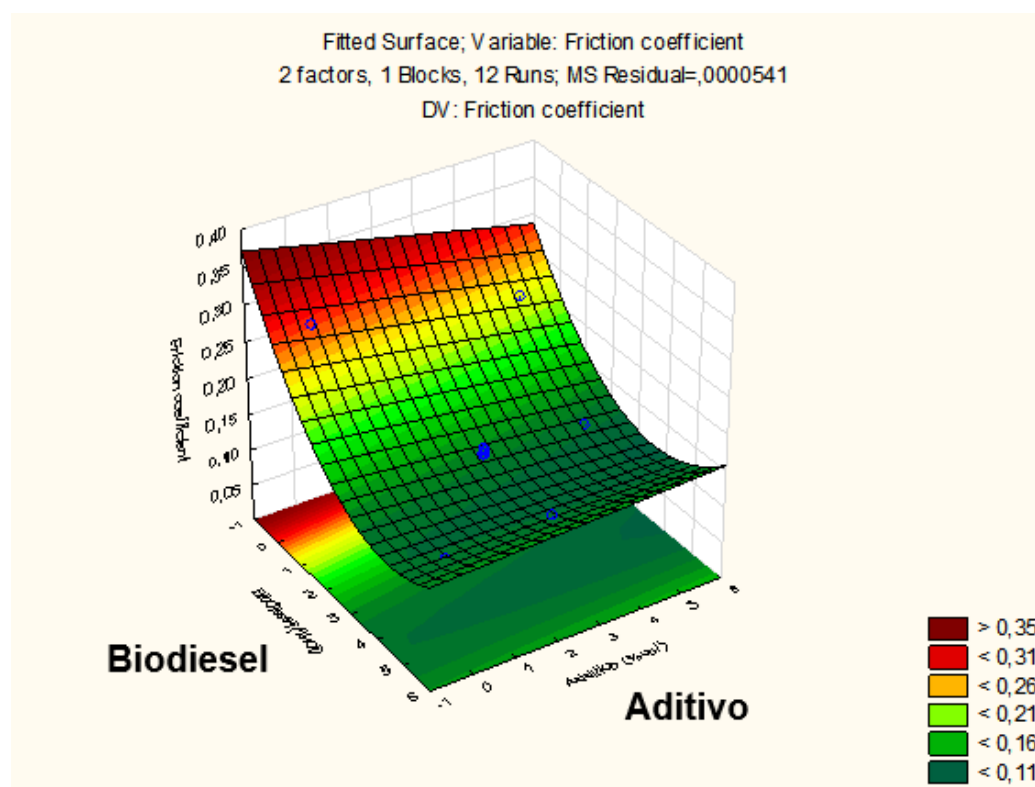


Figura 14: Superfície de resposta para o coeficiente de fricção (-). Fonte: ANOVA.

Visando verificar a robustez e a capacidade preditiva dos modelos matemáticos ajustados, foi realizada uma validação externa com dados experimentais independentes, correspondentes às misturas de etanol com 1% e 2% de aditivo, sem biodiesel, previamente avaliadas no item (a). Os resultados dessa validação, apresentados na Tabela 20, indicam boa capacidade de predição para as respostas associadas ao maior eixo, menor eixo e diâmetro de ranhura, com erros relativos de até 10%.

Tabela 20: Validação dos modelos.

	Etanol + 1% de ULTRAFLUID® ECO			Etanol + 2% de ULTRAFLUID® ECO		
	Experimental	Calculado	Erro relativo (%)	Experimental	Calculado	Erro relativo (%)
Maior eixo (μm)	480	519	8%	510	501	-2%
Menor eixo (μm)	430	460	7%	460	443	-4%
Diâmetro da ranhura (μm)	450	460	2%	490	443	-10%
Coefficiente de filme (%)	12	11.8	-2%	12	17.5	46%
Coefficiente de fricção (-)	0,242	0,308	27%	0,242	0,292	21%

Para os coeficientes de filme e de fricção, observaram-se erros relativos mais elevados, mas a ordem de grandeza de cada grandeza foi corretamente capturada pelo modelo. Ressalta-se que nessa região do domínio experimental, o gradiente do modelo é elevado, o que aumenta a sensibilidade da resposta a pequenas variações de composição. Adicionalmente, o comportamento com 2% de aditivo não segue um comportamento monótono, em contraste com a resposta média prevista pelo modelo matemático, o que contribui para o aumento dos desvios relativos.

De forma geral, a análise das propriedades físico-químicas das misturas de etanol com o aditivo ULTRAFLUID® ECO demonstrou que, embora o aditivo preserve o poder anticorrosivo das formulações, o ganho em termos de lubricidade atinge o critério de aceitação ($\text{WSD} \leq 360 \mu\text{m}$) apenas para em teores de aditivo da ordem de 20% em volume. Considerando que esse valor é elevado e pouco viável para

aplicações práticas, foram realizados ensaios complementares com formulações etanol-aditivo, incorporando biodiesel de soja, com o objetivo de reduzir o teor de aditivo sem comprometer as características mínimas de desempenho.

Os resultados evidenciaram que o biodiesel exerce um efeito significativamente mais pronunciado do que o aditivo na melhoria da lubricidade, sendo necessário pelo menos 1,5% em volume de biodiesel para alcançar valores adequados de desgaste. Além disso, observou-se o impacto positivo sobre o coeficiente de fricção, que atingiu valores inferiores aos do combustível fóssil de referência.

As misturas etanol-biodiesel-aditivo confirmaram esse comportamento sinérgico: a adição de 5% de biodiesel foi suficiente para reduzir o WSD abaixo de 360 μm . Em especial, a combinação de 90% etanol + 5% biodiesel + 5% aditivo resultou em desgaste de 240 μm , apenas 14% superior ao diesel marítimo, assegurando desempenho comparável. Todos os ensaios apresentaram corrosividade $\leq 1\text{b}$, confirmando a compatibilidade das formulações com ligas metálicas.

As repetições no ponto central mostraram elevada consistência estatística, e os modelos ajustados obtiveram coeficientes de determinação entre 0,97 e 0,99, reforçando a robustez da análise. A superfície de resposta revelou que o biodiesel é o principal fator responsável pela redução do desgaste, com efeitos lineares e quadráticos significativos e uma interação secundária com o aditivo, indicando uma região ótima próxima a 5% de biodiesel associado a baixos teores de aditivo (1-2%).

Dessa forma, a seleção final das formulações foi fundamentada na integração das análises de lubricidade e corrosão, assegurando tanto a viabilidade físico-química das misturas e sua compatibilidade com materiais de injeção de motores de ignição por compressão.

A partir desses critérios, foram definidas nove misturas de referências (listadas na Seção 3.3.1), consideradas adequadas para prosseguimento da investigação experimental. Essas formulações foram, então, submetidas aos ensaios de autoignição e combustão em Máquina de Compressão Rápida (MCR), com o objetivo de avaliar a influência da composição do combustível sobre a sua autoignição e o comportamento termodinâmico do processo de combustão.

3.1.2 Atraso de Ignição e a Propagação da Chama

Conforme resultados consolidados na Tabela 23, descrita no Apêndice II, ambos os métodos de cálculo de ID apresentaram excelente concordância em praticamente todas as condições testadas, com diferenças médias inferiores a 1%. Essa convergência reforça que os resultados obtidos permanecem dentro da faixa de incerteza esperada para ensaios em MCR, onde variações de $\pm 1\%$ em T_c podem resultar em diferenças de até 25 a 30% no ID.

As maiores discrepâncias foram observadas para a mistura E900B50A50 (9) em $RC = 17,96$ (com erro relativo de 4,14%) e para E975B00A25 (5) em $RC = 20,00$ (erro de 3,45%). Ambos os casos coincidiram com as condições de menor definição do pico de pressão e baixa luminosidade da chama atribuída), as quais são características que ampliam a incerteza de detecção em cada método, respectivamente.

(a) Atraso de Ignição

Os resultados numéricos mostraram de forma consistente que o aumento da razão de compressão (RC) reduziu significativamente o atraso de ignição (ID) em todas as nove misturas avaliadas, conforme valores médios contidos na Tabela 22, descrita no Apêndice II. Esse comportamento está alinhado aos princípios termodinâmicos de compressão adiabática, nos quais espera-se que maiores valores de RC (menores volume no final da compressão) elevam simultaneamente a pressão e a temperatura ao final da compressão, favorecendo a formação de radicais e acelerando a cinética de autoignição (HEYWOOD 1988).

O ensaio do etanol hidratado puro (E100) retratou a sua baixa reatividade pois apresentou ID médio de 3,60 ms em $RC = 25,02$ e não conseguiu sustentar combustão em RC inferiores, confirmando a sua elevada sensibilidade às condições de pressão e temperatura. Em contrapartida, as misturas contendo aditivo e/ou biodiesel mantiveram os valores de ID médio inferiores a 2 ms, em grande parte do intervalo de RC estudado, demonstrando o efeito positivo da presença desses componentes sobre a reatividade da mistura pois contribuíram para reduzir o ID em RCs menores e antecipar a ignição em condições críticas.

(b) Propagação da chama

As imagens em alta velocidade , associadas aos valores consolidados na Figura 15, confirmaram os padrões observados numericamente. Os resultados mostraram que o aumento da RC não apenas antecipou o início da ignição, mas também favoreceu uma propagação de chama mais rápida e homogênea pelos seis orifícios do injetor.

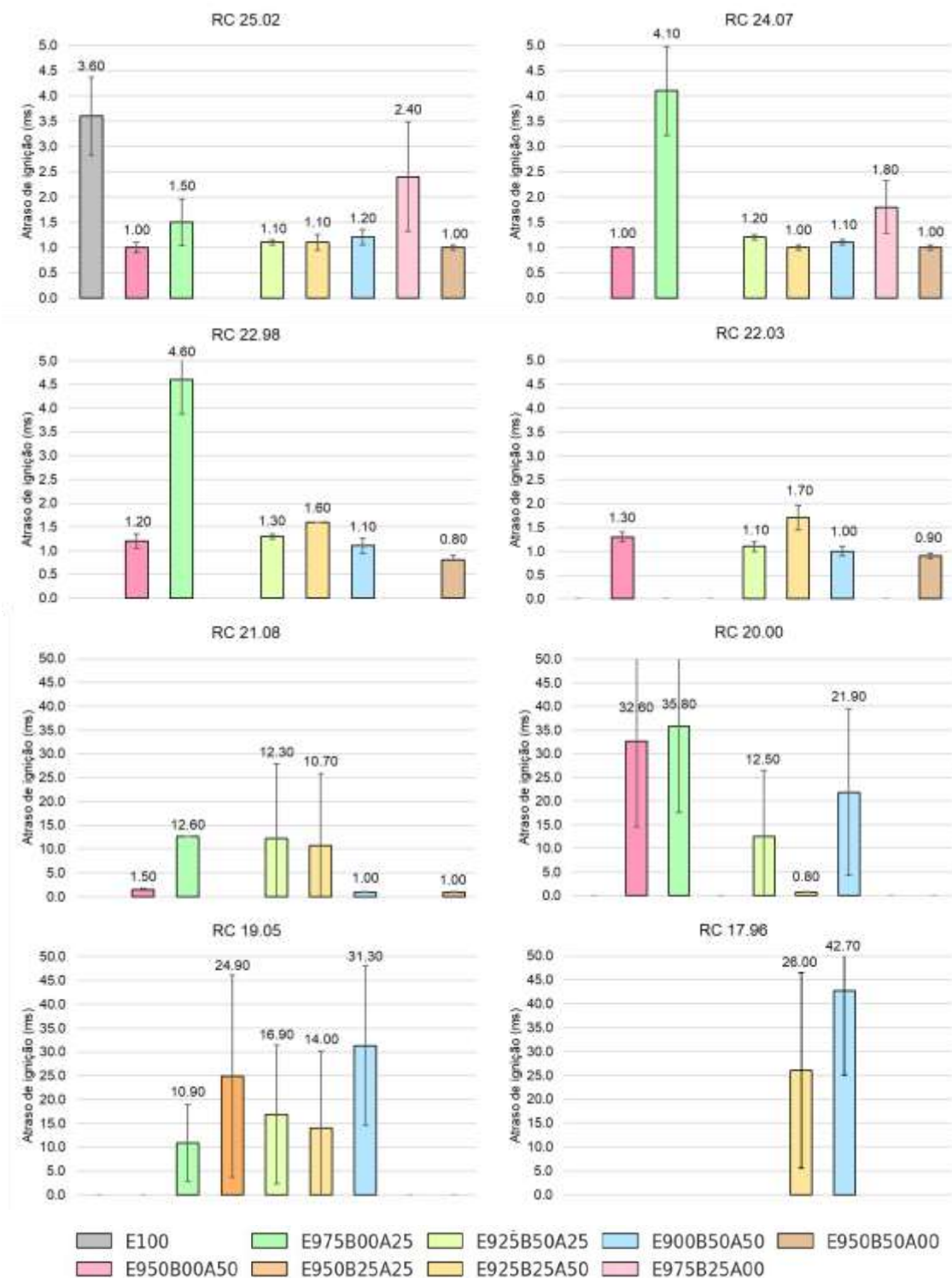


Figura 15: Atraso de Ignição calculado (s) para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço fixo de 3 mm antes do PMS. A ausência de dados indica ocorrência de falha de ignição (*misfire*).

Em $RC = 25,02$, todas as misturas aditivadas apresentaram frente de chama visível em poucos milissegundos após o SOC. Especialmente as misturas que possuem maior percentual de aditivo e biodiesel, respectivamente E950B00A50 (2), E925B25A50 (3), E925B50A25 (7) e E900B50A50 (9), alcançaram combustão completa nos seis orifícios do injetor, com propagação de chama homogênea e rápida e com maior ocupação volumétrica da câmara em menor tempo. Esse comportamento está de acordo com os mecanismos cinéticos e a melhor atomização do *spray* em condições de maior pressão.

Já em $RC \leq 22,98$, a maioria das composições evidenciaram pontos isolados de luminosidade, sugerindo combustão parcial e irregulares ou extinção precoce, especialmente nas ricas em etanol: E100 (1) e E975B25A00 (8). Essa instabilidade da frente de chama explica os maiores desvios de ID nesses casos, pois compromete a repetibilidade entre disparos.

(c) Comparação entre misturas

A análise comparativa entre os nove combustíveis permitiu distinguir três comportamentos distintos de reatividade, associadas às características de ignição e ao desenvolvimento da frente de chama:

- **Baixa reatividade:** representado pelas misturas E100 (1) e E975B25A00 (8), os quais requereram as maiores RCs para garantir a ocorrência de ignição e mínima frente de chama e que, mesmo em condições favoráveis, ainda apresentaram os ID mais altos em comparação às demais misturas.

A Figura 16 ilustra o processo de combustão da mistura E100 (1), ensaiada em $RC = 25,02$ e com avanço de injeção de 3 mm antes do PMS, evidenciando uma combustão menos intensa e com menor ocupação volumétrica da câmara.



Figura 16: Imagens do processo de combustão para a mistura E100 (1), ensaiada em RC = 25,02 e avanço de 3 mm antes do PMS.

- **Reatividade intermediária:** representadas pelas misturas E925B25A50 (3), E950B25A25 (6) e E925B50A25 (7), que mantiveram valores de ID bastante consistentes no intervalo de RC entre 25,02 e 20,00, com atrasos próximos de 1,0 ms e baixas dispersões (erros < 0,3%), indicando um comportamento mais estável e boa estabilidade da chama.

Esse padrão é exemplificado na Figura 17, que apresenta as imagens do processo de combustão da mistura E925B50A25 (7), ensaiada em RC = 24,07 e avanço de 3 mm antes do PMS, evidenciando uma frente de chama bem definida e homogênea.

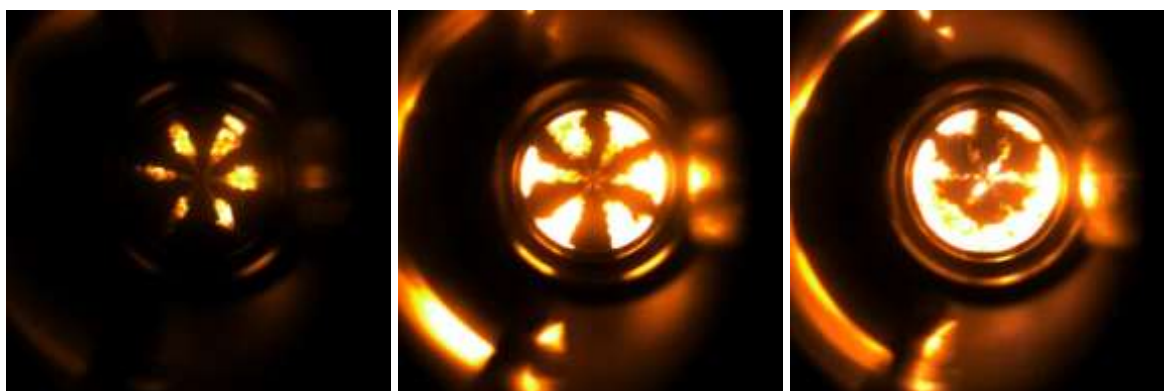


Figura 17: Imagens do processo de combustão para a mistura E925B50A25 (7), ensaiada em RC = 24,07 e avanço de 3 mm antes do PMS.

- **Alta reatividade:** representada pelas misturas E900B50A50 (2) e E900B50A50 (9), que apresentaram os menores ID médios, mesmo sob RCs reduzidas (<

19,05). Contudo, em condições críticas ($RC \leq 21,08$ para a mistura 2 e $RC = 17,96$ para a mistura 9), verificaram-se maiores dispersões e erros relativos.

A Figura 18, que apresenta as imagens do processo de combustão da mistura E900B50A50 (2), ensaiada em $RC = 24,07$ e avanço de 3 mm antes do PMS, evidencia uma combustão intensa e preenchimento homogêneo da câmara, confirmando elevada reatividade em condições normais de operação.

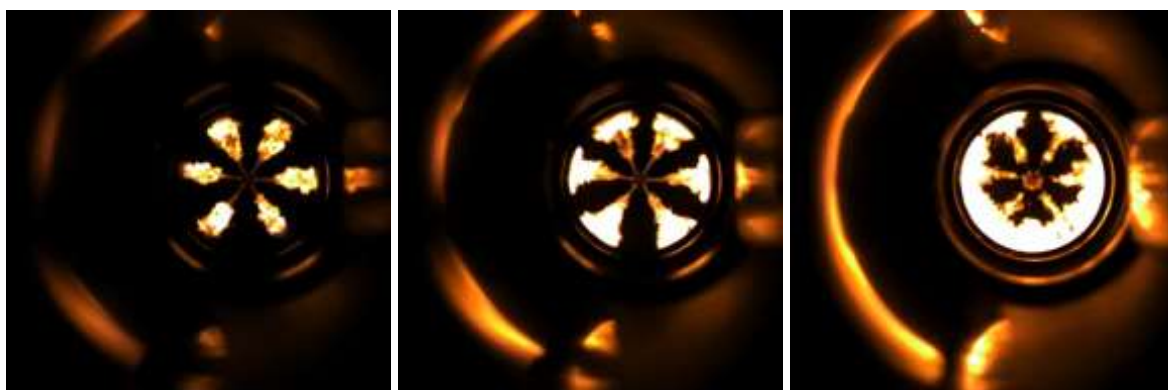


Figura 18: Imagens do processo de combustão para a mistura E950B00A50 (2), ensaiada em $RC = 24,07$ e avanço de 3 mm antes do PMS.

Esses comportamentos demonstraram que a adição de aditivo isoladamente foi mais eficaz do que a adição exclusiva de biodiesel para aumentar a reatividade do etanol. Entretanto, a combinação de ambos se demonstrou ainda mais eficiente, pois uniu a ação cinética do aditivo à estabilidade volumétrica conferida pelo biodiesel.

Em síntese, os resultados confirmam a relevante influência da razão de compressão sobre o atraso de ignição e a propagação da chama nas misturas estudadas. O etanol puro demonstrou baixa reatividade e limitações de ignição em RC s mais reduzidas, enquanto a presença de aditivo e biodiesel foi decisiva para antecipar a ignição e assegurar uma propagação mais homogênea da chama em condições de compressão reduzida. As imagens de alta velocidade corroboram os resultados numéricos de pressão, evidenciando a transição de combustões instáveis para chamas completas e uniformes.

Além disso, a boa concordância entre métodos de detecção (pressão e óptico), com diferenças relativas geralmente inferiores a 1% e desvios mais expressivos

apenas em condições críticas, reforça a confiabilidade da metodologia empregada. Portanto, confirma-se que a razão de compressão é um dos parâmetros mais importantes no controle da ignição em ensaios de MCR, modulando de forma direta tanto o atraso de ignição quanto a qualidade da propagação da chama.

Essas evidências estabelecem uma base para as análises subsequentes de pressão máxima, calor liberado e eficiência de combustão, além de fornecerem subsídios diretamente aplicáveis à calibração de motores IC e a e otimização de misturas renováveis que visam um melhor desempenho na ignição por compressão.

3.1.2 Pressão Máxima

A análise do efeito da razão de compressão sobre a pressão máxima no interior da câmara de combustão foi realizada com base nas curvas suavizadas de pressão média em função do tempo e do curso (*stroke*) do pistão, apresentadas nas Figura 32 e 33, descritas no Apêndice III.

Essas curvas permitiram a identificação consistente dos picos de pressão associados ao processo de combustão para cada mistura avaliada, servindo de base para a extração dos valores de pressão máxima média (bar). Os resultados consolidados dessa análise são apresentados na Figura 19, avaliadas em diferentes razões de compressão (RC) e com avanço de 3 mm antes do ponto morto superior (PMS). As barras de erro indicam o desvio padrão das medições, evidenciando a dispersão experimental associada a cada condição avaliada, embora os valores numéricos dos desvios não estejam numericamente explicitados sobre o gráfico.

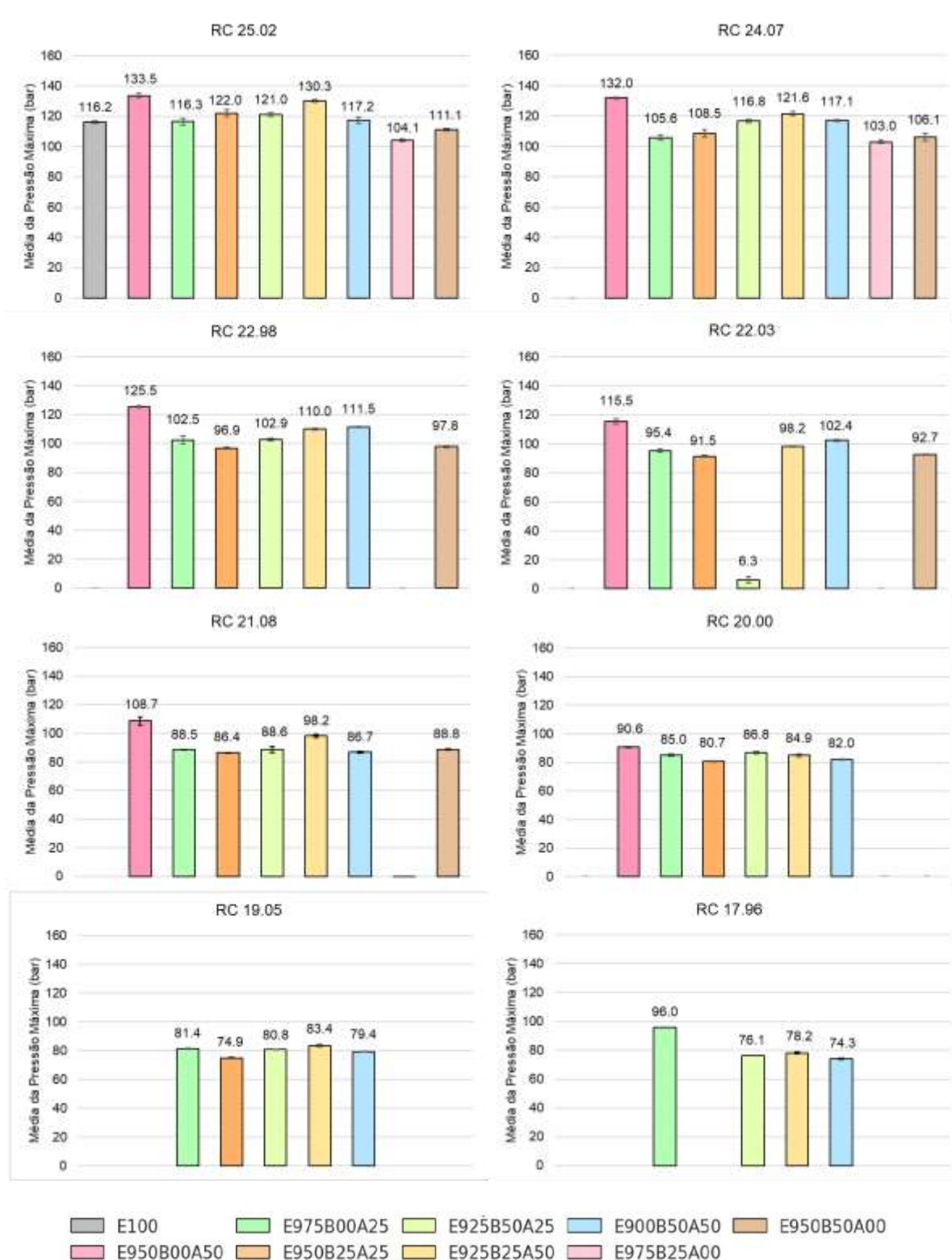


Figura 19: Pressão Máxima Média (bar) medida para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço de 3 mm antes do PMS.

De modo geral, verificou-se que o aumento da RC promoveu um incremento sistemático da pressão máxima P_{max} em todos os ensaios com as misturas que apresentaram um processo de ignição bem-sucedida. Tal comportamento está em consonância com os princípios termodinâmicos da compressão adiabática, segundo os quais a elevação da RC aumenta simultaneamente a pressão e a temperatura da mistura no PMS, criando condições mais favoráveis à formação de radicais e acelerando a cinética de autoignição (HEYWOOD 1988). Como consequência, a redução do atraso de ignição discutida na subseção anterior implica que a liberação de calor ocorra mais próxima do PMS, em condições de maior densidade e temperatura da carga, resultando em maiores valores de P_{max} .

Os resultados numéricos confirmam essa tendência. Em $RC = 25,02$, observaram-se os maiores valores médios de pressão máxima, atingindo aproximadamente 132 bar e 129,3 bar para as misturas E950B00A50 (2) e E925B25A50 (7). Entretanto, embora o etanol puro (1) as misturas E975B00A25 (5) e E950B25A25 (6) tenham alcançado valores relativamente altos, em torno de 115 bar, não apresentaram combustão completa ou propagação homogênea da chama. Portanto, os valores de pressão máxima não se relacionam a uma combustão eficiente. À medida que a RC foi reduzida, os valores de P_{max} diminuíram progressivamente, alcançando patamares de aproximadamente 90 bar em $RC = 20,00$ e um mínimo de 74,3 bar em $RC = 17,96$ para a mistura E900B50A50 (9). Nessas condições, algumas misturas não apresentaram combustão estável, caracterizando falhas de ignição (*misfire*), especialmente o E100 (1) e no E975B25A00 (8), já definidas como combustíveis pouco reativos na seção anterior.

A influência da composição das misturas sobre a pressão máxima também pôde ser evidenciada. Comparando formulações com diferentes proporções de biodiesel e aditivo, verificou-se que a presença isolada de aditivo apresentou efeito mais pronunciado na elevação de P_{max} em comparação a adição exclusiva de biodiesel. Por exemplo, em $RC = 25,02$, a mistura E950B00A50 (2) (apenas etanol e aditivo) atingiu pressões superiores a mistura E950B50A00 (4) (etanol e biodiesel, sem aditivo), bem como, obteve uma combustão mais homogênea e simétrica. Portanto, é evidente que o aditivo contribui de forma decisiva para antecipar a ignição e concentrar a liberação

de calor próxima ao PMS. Além disso, a combinação de aditivo com frações moderadas de biodiesel, como observado em E925B25A50 (3) e E925B50A25 (7), também corrobora com essa observação, mesmo que em resultados mais semelhantes, dessa forma, pode-se inferir que há um efeito sinérgico: o aditivo aumenta o número de cetano efetivo da mistura, enquanto o biodiesel melhora a atomização e contribui para uma queima mais completa, ampliando a faixa de operação estável.

As imagens ópticas reforçam essa interpretação. Em RCs elevadas (25,02 e 24,07), as misturas aditivadas apresentaram frentes de chama robustez e homogêneas, propagando-se rapidamente pelos orifícios do injetor, especialmente para as misturas mais reativas. Em contraste, em RCs mais baixas (19,05 e 17,96), a redução da intensidade e da homogeneidade da luminosidade foi acompanhada por menores valores de P_{max} e maior dispersão entre disparos ou até completas falhas, em particular para nas misturas de menor reatividade. Essa correlação direta entre imagens de chama e valores de pressão máxima confirma a forte dependência da combustão simultaneamente da cinética de ignição e das condições termodinâmicas da compressão.

Assim, os resultados demonstram que a razão de compressão exerce um papel determinante na redução do atraso de ignição, bem como, na pressão máxima atingida no ciclo. Misturas com aditivo mostraram desempenho superior, assegurando maior repetibilidade e picos mais elevados, enquanto a presença isolada de biodiesel foi menos efetiva em antecipar a ignição e sustentar altas pressões em RC reduzidas.

Esses resultados estão alinhados à literatura sobre combustíveis com baixo número de cetano na MCR, que destacam a importância da RC e da aditivação como fatores críticos para antecipar a ignição e concentrar a combustão em torno do PMS, o que resulta diretamente em maiores valores de pressão máxima (SUNG e CURRAN 2014), (GROGAN, GOLDBOROUGH e IHME 2015).

3.1.3 Temperatura Máxima

A variação da temperatura máxima no interior do cilindro em função da razão de compressão foi analisada com o objetivo de compreender o desempenho térmico das

misturas. A Figura 20 apresenta os valores médios de temperatura obtidos ao longo dos níveis de RC ensaiados.

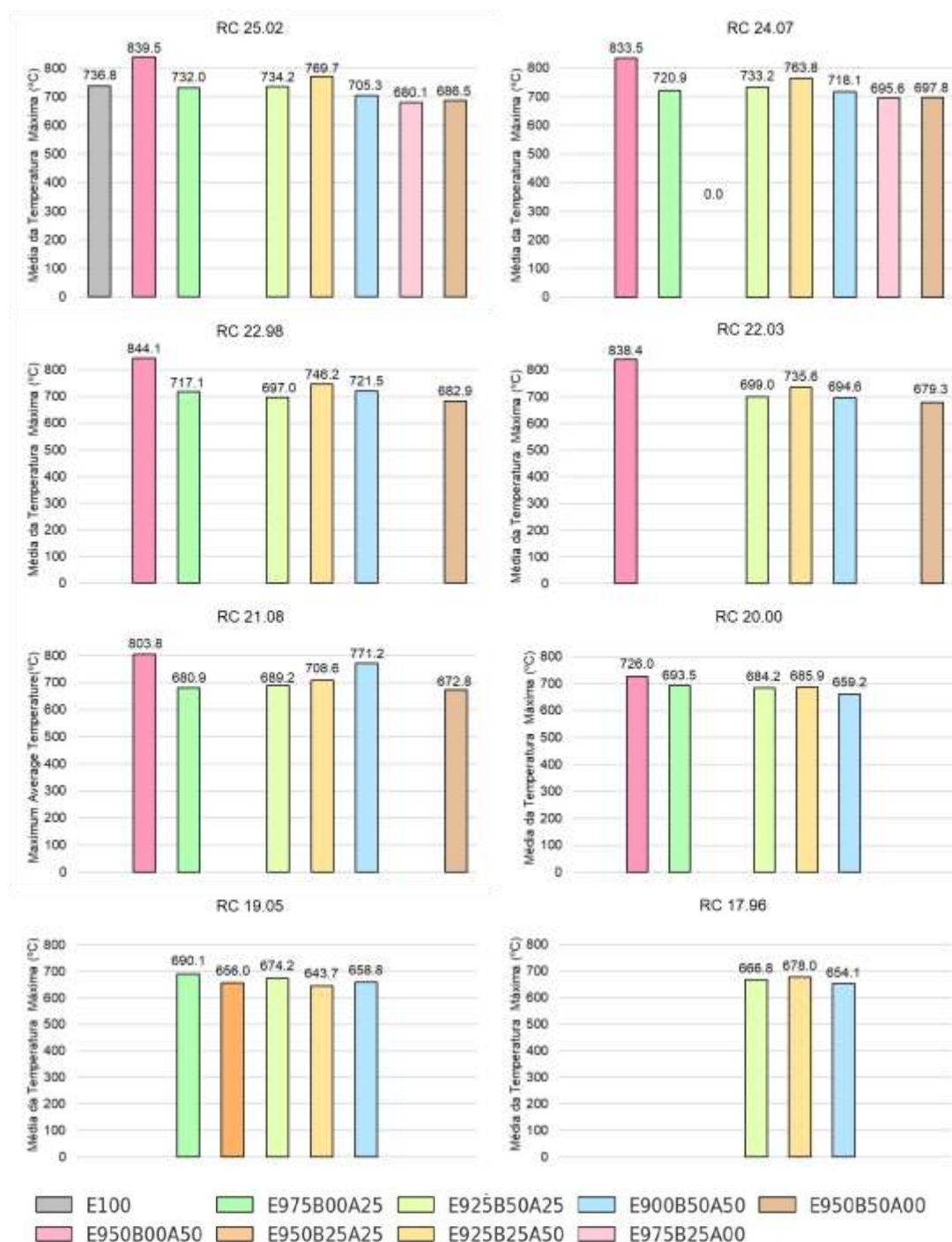


Figura 20: Temperatura Máxima (°C) obtida para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço de 3 mm antes do PMS.

De forma geral, o aumento da RC elevou significativamente a temperatura máxima nas misturas reativas. Esse comportamento está associado ao maior aquecimento adiabático da carga e à intensificação da combustão em condições de maior pressão e densidade no PMS. Contudo, essa tendência não foi linear em todo o intervalo, sugerindo limitações cinéticas ou perdas térmicas em compressões extremas.

As maiores temperaturas foram registradas para misturas contendo simultaneamente biodiesel e 5% de aditivo de ignição, destacando-se: E950B00A50 (2), com 1.636,2 °C em RC = 22,98; em seguida, E925B25A50 (3), com 1.496,8 °C em RC = 25,02; e E900B50A50 (9), com 1.405,1 °C em RC = 22,98. Essas três formulações apresentaram o maior teor de melhorador de ignição, o que contribuiu efetivamente para o aumento da cetanagem, redução do atraso de ignição, deslocamento do início da combustão para mais próximo do PMS, favorecendo, assim, o pico de temperatura (MUSIN, et al. 2012). Consequentemente, essas misturas reativas, promovem combustão completa.

Em contrapartida, combustíveis de menor reatividade apresentaram valores de temperatura máxima semelhantes, embora tenham apresentado instabilidade em RCs reduzidos. O E100 (1) atingiu 1425,8 °C apenas em RC = 25,02, falhando em inflamar em compressões mais baixas. De forma semelhante, a mistura E975B25A00 (8), sem aditivo, apresentou máximo de 1343,6 °C em RC = 24,07, mas também não sustentou combustão em $RC \leq 22,98$. Esses resultados confirmam a baixa reatividade de formulações sem aditivo, já discutida na seção anterior sobre atraso de ignição.

Outro ponto relevante é que, para a maioria das misturas, o aumento de temperatura não acompanhou de forma linear o aumento da RC. Esse comportamento pode ser atribuído a três fatores principais:

- (i) deslocamento do faseamento da combustão em relação ao PMS, afetando a eficiência da conversão de energia em calor sensível;
- (ii) ocorrência de combustão parcial ou extinção precoce em condições de compressão mais baixas;

(iii) intensificação das perdas térmicas para as paredes do cilindro em condições de maior pressão e temperatura, o que reduz o crescimento esperado da temperatura máxima.

De acordo com a literatura, o elevado calor latente de vaporização do etanol tende a reduzir a taxa de aumento da temperatura nos estágios iniciais da combustão (HEYWOOD 1988). Entretanto, formulações balanceadas com biodiesel e aditivo conseguem mitigar esse efeito pois melhoram a atomização, estabilizam a chama e aceleram a liberação de calor, resultando em temperaturas mais elevadas (F. Z. SÁNCHEZ, et al. 2020) e (KUSZEWSKI 2019).

3.1.4 Calor Máximo Liberado

A variação do calor máximo liberado em função da razão de compressão foi analisada com o objetivo de compreender a eficiência energética das misturas. A Figura 21 apresenta os valores médios obtidos para cada combustível.

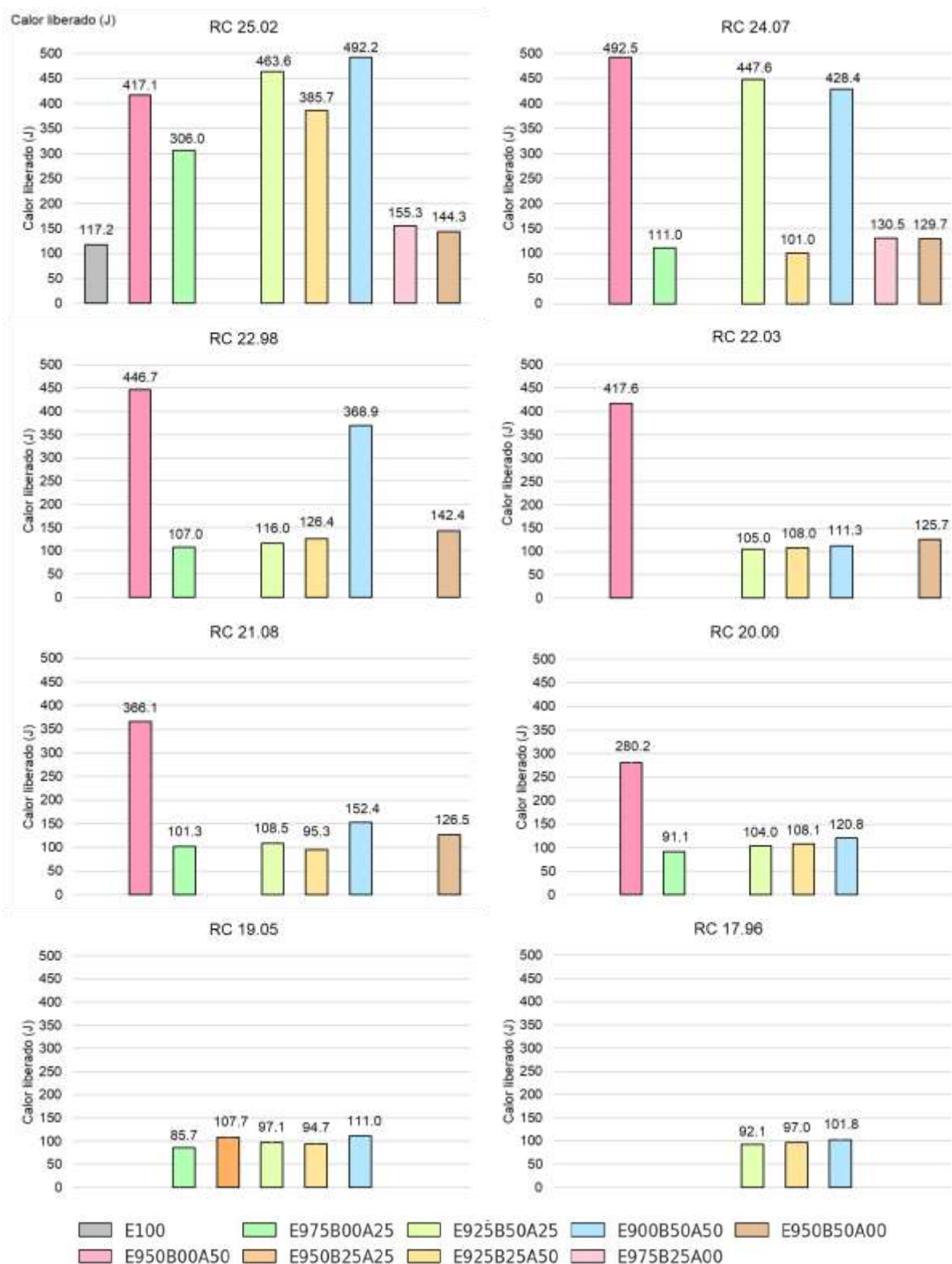


Figura 21: Calor Liberado (J) durante a combustão para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço de 3 mm antes do PMS.

De forma geral, observou-se que em baixas RC, todas as misturas apresentaram liberação de calor extremamente reduzida, com destaque para o E975B00A25 (5), que liberou apenas 96,9 J. Nessa condição, a energia liberada foi insuficiente para compensar o trabalho de compressão, resultando em balanço líquido negativo e caracterizando falha de ignição (*misfire*) ou combustão incompleta. Esse comportamento reforça a baixa propensão do etanol puro à autoignição em ensaios de compressão reduzida.

Com o aumento de RC, houve incremento progressivo da liberação de calor em todas as misturas. Contudo, a recuperação energética só se tornou significativa para as misturas contendo aditivo de ignição, que passaram a liberar valores mais consistentes a partir de $RC \geq 22,03$. Esse resultado evidencia a importância do melhorador de ignição para reduzir o atraso de ignição, deslocar o início da combustão para mais próximo do PMS e, assim, viabilizar maior liberação de energia química em calor útil.

Em $RC = 25,02$, apenas algumas misturas atingiram combustão completa, com destaque para: E950B00A50 (2), que registrou o maior valor (585,3 J), seguido de E900B50A50 (9) e E925B25A50 (3), com 553,9 J e 534,1 J, respectivamente. Esses resultados evidenciam efeito sinérgico da adição de aditivo e biodiesel.

Em contrapartida, mesmo no maior RC testado, as misturas pouco reativas, como E100 (1) e E975B25A00 (8), continuaram limitadas, apresentando baixos valores de liberações de calor (119,4 J e 152,5 J, respectivamente), indicando que a compressão elevada, isoladamente, não foi suficiente para compensar a baixa reatividade.

Esses resultados confirmam que o efeito da RC não é isolado, mas depende da composição da mistura: misturas com baixo número de cetano mantiveram-se ineficientes mesmo em altas compressões, enquanto aquelas aditivadas mostraram maior aproveitamento energético. Além disso, a tendência observada não foi estritamente linear, revelando patamares e dispersões que podem ser atribuídas a:

- (i) instabilidade do faseamento da combustão;
- (ii) perdas térmicas crescentes em compressões mais altas; e
- (iii) extinção parcial da chama em misturas menos reativas.

De acordo com a literatura, esse comportamento está alinhado à resposta típica de combustíveis de baixa cetanagem em MCR, onde a adição de melhoradores de ignição e a elevação da RC atuam como fatores determinantes para a estabilização da combustão e intensificação da liberação de calor (SUNG e CURRAN 2014), (GROGAN, GOLDBOROUGH e IHME 2015).

3.1.5 Comportamento Politrópico e a Eficiência de Combustão

A eficiência de combustão em função da razão de compressão foi avaliada para identificar o potencial de conversão energética das misturas. A Figura 22 apresenta os valores médios obtidos ao longo das condições de RC ensaiadas (17,96 a 25,02).

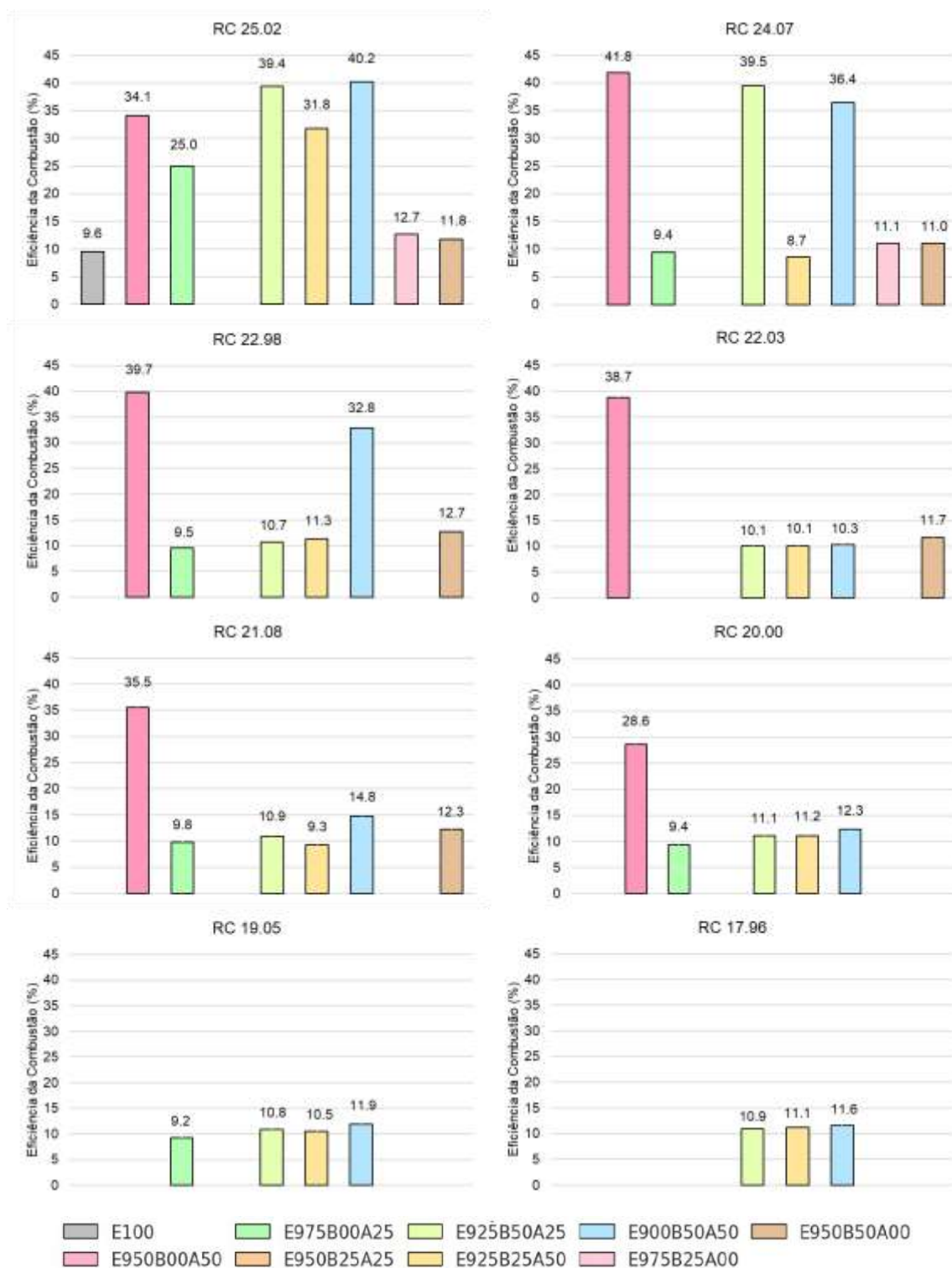


Figura 22: Eficiência de combustão para cada mistura de combustível em diferentes razões de compressão (RC) e avanço de 3 mm antes do PMS.

De forma geral, os resultados mostraram que o aumento da RC favoreceu a elevação da eficiência de combustão, embora com intensidades diferentes. As misturas mais reativas, como E950B00A50 (2), E925B25A50 (3) e E925B50A25 (7), atingiram valores superiores a 11%, com destaque para E950B00A50 em RC = 24,07 (12,5%). Esses casos também corresponderam a pressões máximas mais elevadas, maior estabilidade de ignição e padrões de propagação homogênea de chama, característicos de combustão completa. O bom desempenho dessas misturas pode ser explicado pelo efeito sinérgico entre o aditivo, que aumenta a cetanagem, e o biodiesel, que melhora a atomização e a homogeneidade da mistura ar-combustível (F. Z. SÁNCHEZ, et al. 2020), (KUSZEWSKI 2019).

Por outro lado, combustíveis de baixa reatividade, como E100 (1) e E975B25A00 (8), apresentaram eficiências consistentemente inferiores a 5%, mesmo em RCs elevadas. Isso indica que a compressão, isoladamente, não é suficiente para compensar as limitações do etanol, cujo baixo número de cetano e elevado calor latente de vaporização exigem a presença de aditivos ou componentes auxiliares para alcançar combustão mais eficiente (HEYWOOD 1988).

Outro aspecto muito importante é que, em diversas condições, mesmo misturas aditivadas não superaram 10% de eficiência de combustão, indicando que uma fração significativa do combustível injetado não foi efetivamente convertida em energia útil, podendo inclusive não ter sido queimada em sua totalidade. Esse resultado reforça que **a maior liberação de calor observada não implica necessariamente em maior eficiência termodinâmica**, já que parte da energia pode ser dissipada por perdas térmicas, dinâmica desfavorável da expansão e impacto dos jatos de combustível nas paredes da câmara, prejudicando a vaporização e a combustão completa (F. Z. SANCHEZ, F. G. DIAS, et al. 2013).

As maiores eficiências de combustão observadas para as misturas E950B00A50 (2), E925B25A50 (3) e E925B50A25 (7) podem ser parcialmente associadas aos seus expoentes politrópicos de expansão moderadamente baixos (η entre 1,2560 e 1,3206), combinados a elevados valores de coeficientes de determinação (R^2 entre 0,9575 e 0,9845), conforme mostrado na Tabela 21. Pode-se considerar que houve boa consistência nos dados pois valores mais altos do expoente politrópico indicam

processos mais próximo da expansão adiabática ideal, sugerindo menores perdas de calor associadas à transferência de calor e que parte relevante da energia liberada pela combustão pôde ser convertida em trabalho útil, contribuindo para os melhores valores de eficiência observados.

Tabela 21: Valores do expoente politrópico para compressão e expansão.

Mistura de Combustível	Avanço (mm)	Curso (mm)	$\eta_{compressão}$	$R^2_{compressão}$	$\eta_{expansão}$	$R^2_{expansão}$
E950B00A50	-3	170	1.2425	0.9997	1.3236	0.9629
E950B00A50	-3	162	1.2493	0.9994	1.3206	0.9575
E950B00A50	-3	155	1.2527	0.9995	1.3353	0.9908
E975B00A25	-3	155	1.2413	0.9988	1.2763	0.9799
E950B25A25	-3	170	1.2416	0.9996	1.2892	0.9801
E950B25A25	-3	162	1.2347	0.9996	1.3060	0.9932
E925B50A25	-3	170	1.2318	0.9996	1.3581	0.9845
E925B50A25	-3	162	1.2008	0.9992	1.2984	0.9902
E925B25A50	-3	170	1.2243	0.9993	1.2544	0.9832
E925B25A50	-3	162	1.2074	0.9993	1.2560	0.9825
E900B50A50	-3	170	1.2074	0.9993	1.2560	0.9825
E950B50A00	-3	162	1.1955	0.9986	1.2394	0.9876
E950B50A00	-3	155	1.1925	0.9983	1.2852	0.9902

Em síntese, os resultados confirmam que a RC exerce influência direta sobre a eficiência de combustão, mas sua efetividade depende da formulação. Misturas aditivadas com biodiesel alcançaram desempenhos superiores, enquanto formulações sem aditivo permaneceram limitadas, reforçando a necessidade de estratégias de formulação adequadas para viabilizar o uso do etanol em motores de ignição por compressão.

3.1.6 Temperatura das paredes do pistão e cilindro (partida quente)

A mistura E925B50A25 (3) foi selecionada para os ensaios de temperatura de parede com base em seu desempenho superior durante os ensaios de combustão observado na fase experimental anterior, considerando todos os parâmetros anteriormente analisados e à sua conformidade com os requisitos de lubricidade

exigidos para ignição por compressão pela presença do mínimo teor de biodiesel na composição.

A Figura 23 mostra o desenvolvimento da frente de chama em diferentes temperaturas de parede. Observa-se que, em temperaturas reduzidas (28 e 40 °C) resultam em uma chama de menor luminosidade e simetria, refletindo o desenvolvimento incompleto da combustão. Esse comportamento é atribuído ao aumento das perdas de calor para as paredes, à desaceleração das reações de oxidação e à redução da evaporação do combustível em condições térmicas subótimas. Em contrapartida, com o aumento da temperatura de parede, a combustão torna-se mais intensa e homogênea, evidenciando a relevância do condicionamento térmico para estabilizar a ignição.

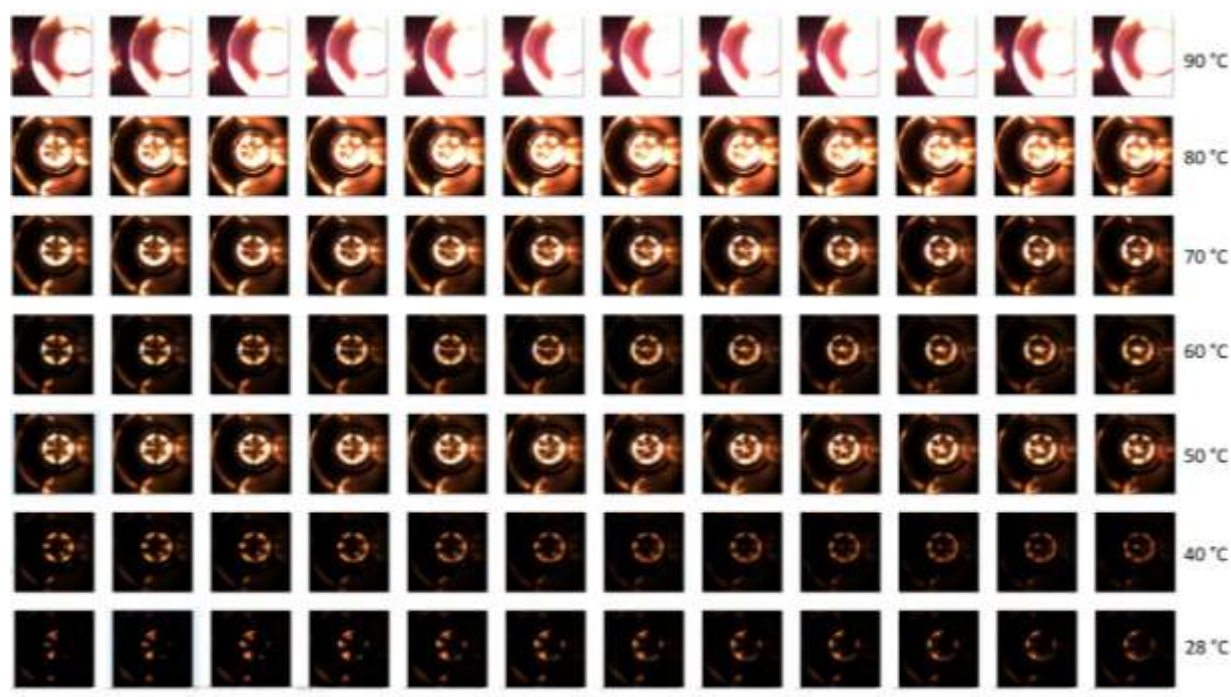


Figura 23: Efeito da temperatura da parede do cilindro na formação da frente de chama durante a combustão da mistura E925B50A25.

A Figura 24 apresenta os valores médios de pressão máxima obtidos em cada condição. Embora temperaturas mais baixas tenham resultado, de forma consistente, em menores pressões, a relação não foi linear. O pico de pressão ocorreu em torno de 55 °C, sugerindo a existência de uma faixa ótima de temperatura de parede. A partir

desse ponto, aumentos adicionais até 90 °C não trouxeram ganhos e, em alguns casos, reduziram levemente a intensidade da combustão. Esse comportamento indica que há um equilíbrio entre a retenção de calor e a reatividade da mistura, sendo esse fator particularmente crítico para combustíveis com baixo número de cetano, como o etanol (SÁNCHEZ, SOUZA, et al. 2015).

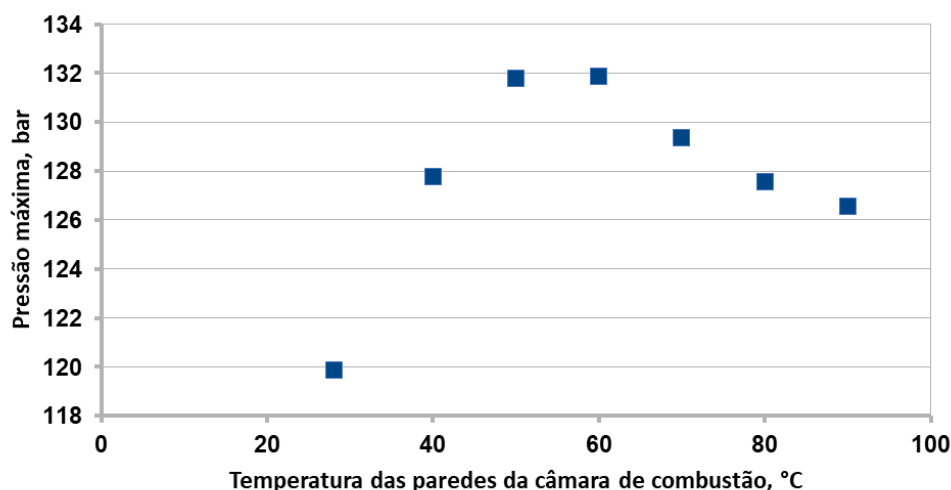


Figura 24: Influência da temperatura da parede da câmara de combustão sobre a pressão máxima da mistura E925B50A25 (7).

3.1.7 Composição das misturas (partida frio)

A ignição em partida a frio constitui um dos principais desafios para combustíveis à base de etanol em motores de ignição por compressão, especialmente em ambientes de baixa temperatura, nos quais a autoignição é comprometida pela intensificação das perdas térmicas através das paredes da câmara e pela dificuldade de vaporização adequada do combustível. Nesses cenários, a presença de componentes que elevem a reatividade da mistura torna-se fundamental para viabilizar o processo de combustão.

Para investigar como a formulação influencia o comportamento de ignição nessas condições, foi realizada uma série de experimentos na MCR com o sistema de aquecimento das paredes desativado, simulando cenários de partida a frio.

A Figura 25 ilustra visualmente o efeito do teor de aditivo na formação da frente de chama em condições de partida a frio. Observa-se que, com o aumento da

concentração de aditivo, a chama torna-se mais luminosa, intensa e simétrica, evidenciando taxas de reação (velocidade das reações químicas) mais elevadas, menor atraso de ignição e maior homogeneidade na propagação. Esses indicadores visuais correlacionam-se com a melhora na qualidade da ignição e no aumento do calor liberado, confirmando a importância do teor de aditivo para viabilizar a combustão do etanol em condições termicamente reduzidas.



Figura 25: Efeito da composição da mistura de combustível na formação da frente de chama em condições de partida a frio.

Os resultados numéricos, mostrados na Figura 26, confirmam as tendências observadas nas imagens. A mistura E925B50A25 destacou-se por apresentar a segunda maior pressão máxima de 124,3 bar em $RC = 25,02$, com baixo desvio padrão (4,9 bar), garantindo uma combustão consistente mesmo em partida a frio. De forma semelhante, a E900B50A50 também apresentou um desempenho elevado, com

pressão de 125,3 bar em RC = 25,02, embora com maior variabilidade ligeiramente maior (6,5 bar), sugerindo combustão completa, porém menos estável.

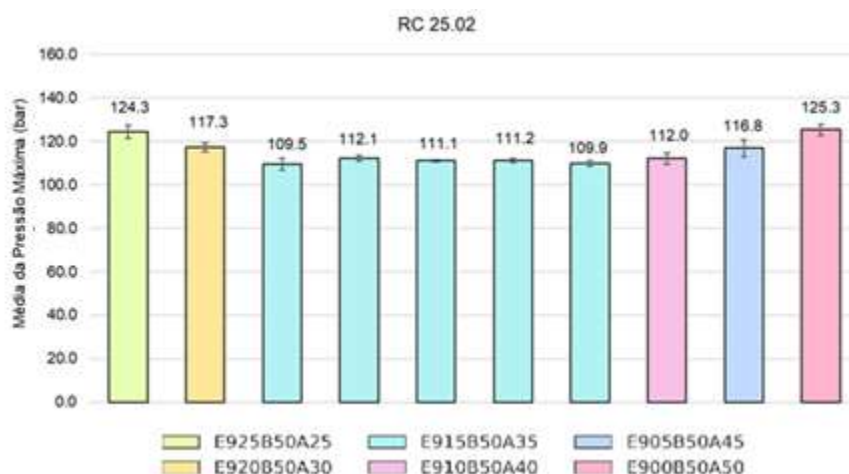


Figura 26: Pressão Máxima Média (Pa) medida para cada mistura de combustível em RC = 25,02 e avanço de 3 mm antes do PMS (partida a frio).

Em contraste, misturas com menor teor de aditivo, como E915B50A35 e E910B50A40, alcançaram pressões máximas mais baixas (109,5 e 112,0 bar, respectivamente) e maior dispersão, refletindo instabilidade de ignição e combustão parcial.

Esses resultados reforçam que a simples elevação da razão de compressão não é suficiente para viabilizar a ignição em partida a frio quando a composição da mistura apresenta baixo número de cetano. A aditivação em proporções adequadas é indispensável para antecipar a ignição e garantir que a energia liberada seja efetivamente convertida em pressão útil. Nesse contexto, a mistura E925B50A25 mostrou o melhor equilíbrio entre composição, estabilidade e desempenho, confirmando que estratégias de formulação adequadas podem compensar as limitações cinéticas do etanol e assegurar combustão eficiente mesmo em condições adversas de partida.

3.2. Etapa 2 - Estudo da combustão

Na segunda fase experimental, foi realizada a avaliação comparativa de Diesel Marítimo (DM) e das misturas etanol-aditivo-biodiesel E925B50A25 e a E925B25A50, sob diferentes condições de avanço de injeção e carga. Essa etapa teve como objetivo analisar o comportamento de combustão das formulações selecionadas na Etapa 1. Os valores consolidados dessas propriedades encontram-se resumidos na Tabela 24, descritas no Apêndice III.

A Figura 27 apresenta os resultados do atraso de ignição para esses três combustíveis, em função do avanço antes do PMS e da carga aplicada ($\phi = 25\%$ e 50%), permitindo avaliar a reatividade química e a sensibilidade das misturas às condições de injeção.

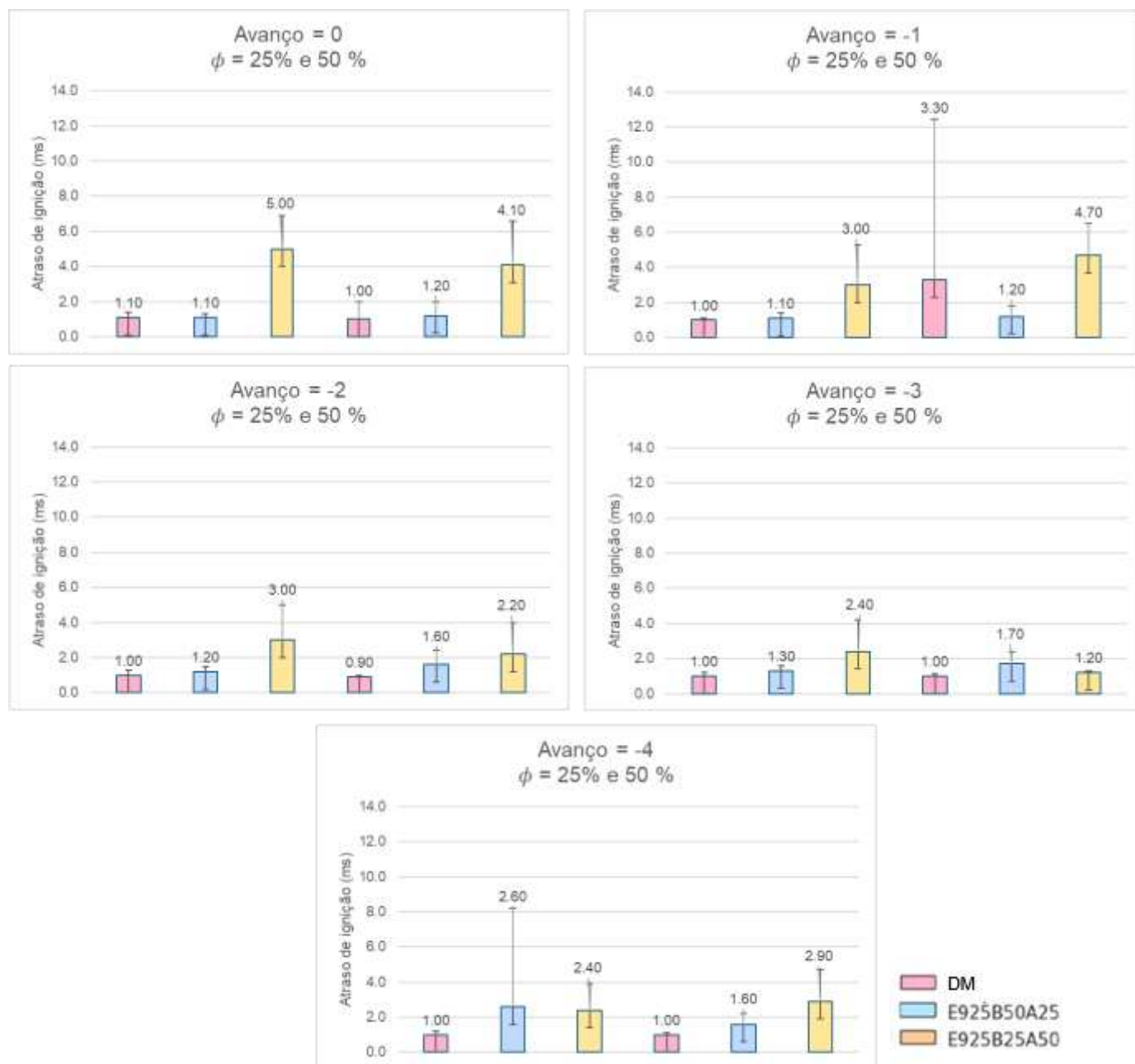


Figura 27: Atraso de Ignição calculado (s) para combustível em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).

Em complemento, a Figura 28 reúne os valores de pressão máxima média atingidos na câmara de combustão, evidenciando o impacto do avanço de injeção e da composição do combustível sobre o pico de pressão.

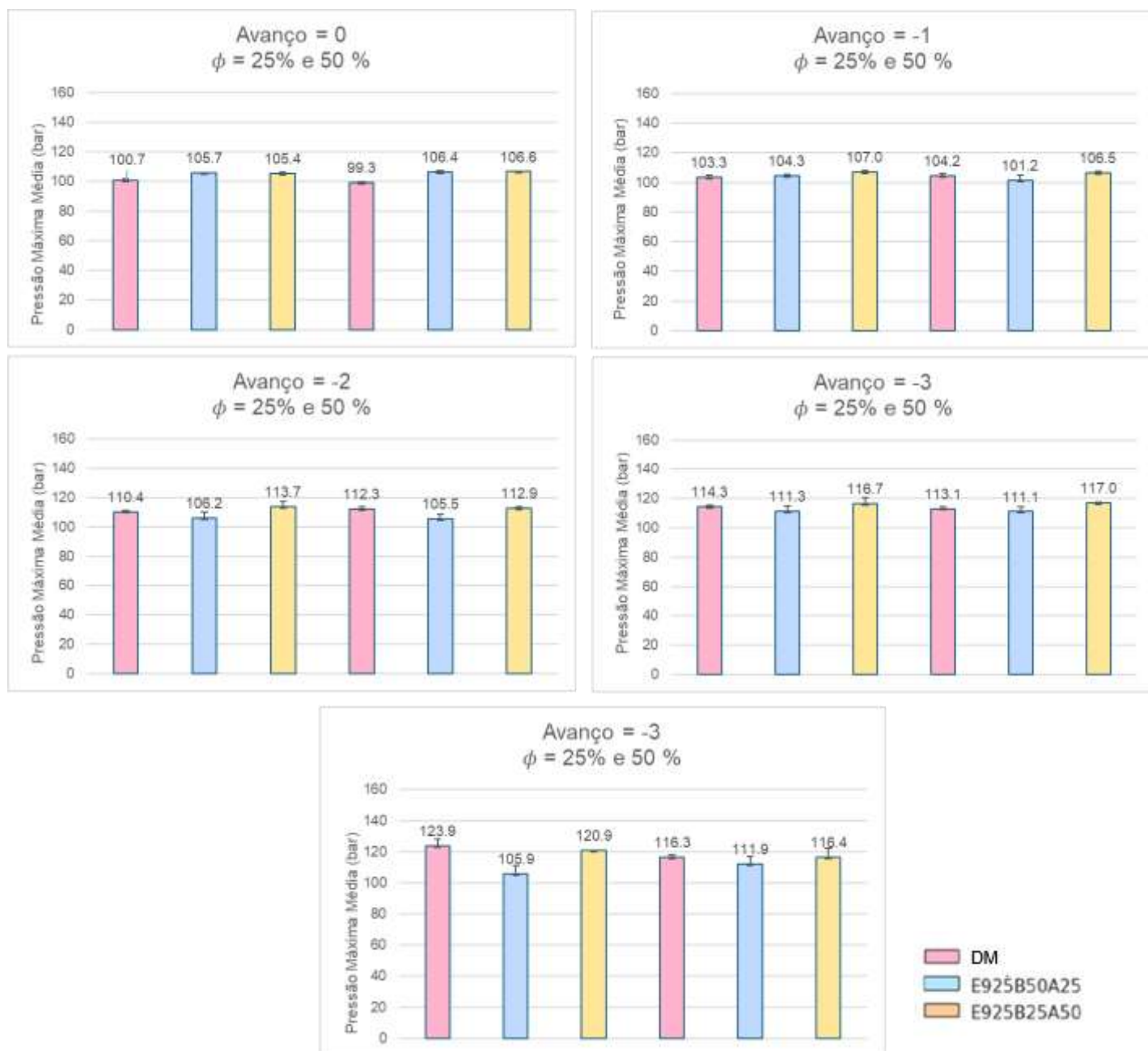


Figura 28: Pressão Máxima Média (bar) medida para cada combustível, em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).

A Figura 29 mostra as temperaturas máximas médias registradas durante a combustão, enquanto a Figura 30 apresenta o calor máximo liberado em cada condição experimental, parâmetros diretamente associados à intensidade da combustão e à eficiência do processo de liberação de energia.

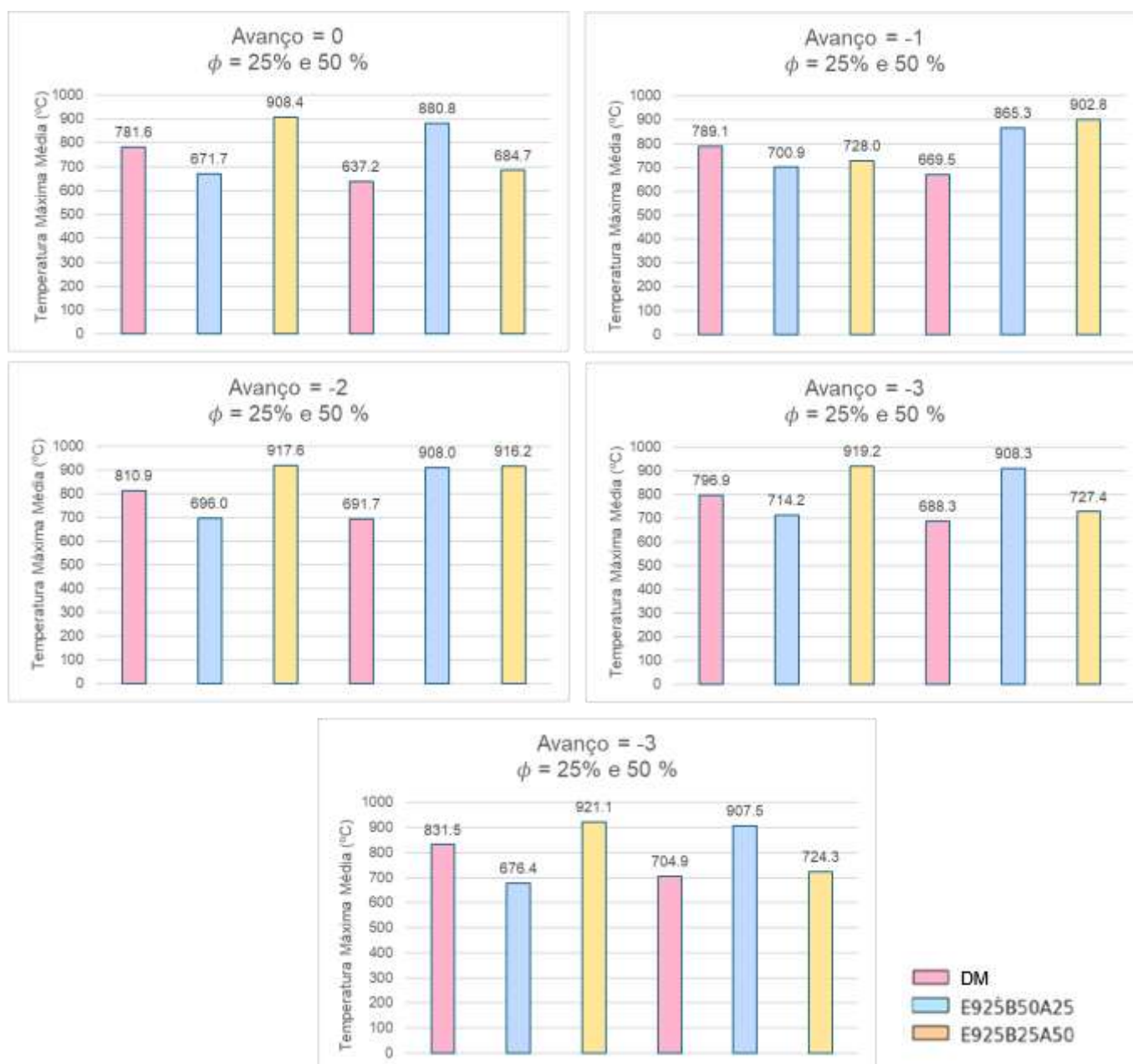


Figura 29: Temperatura Máxima Média (°C) medida para cada combustível, em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).

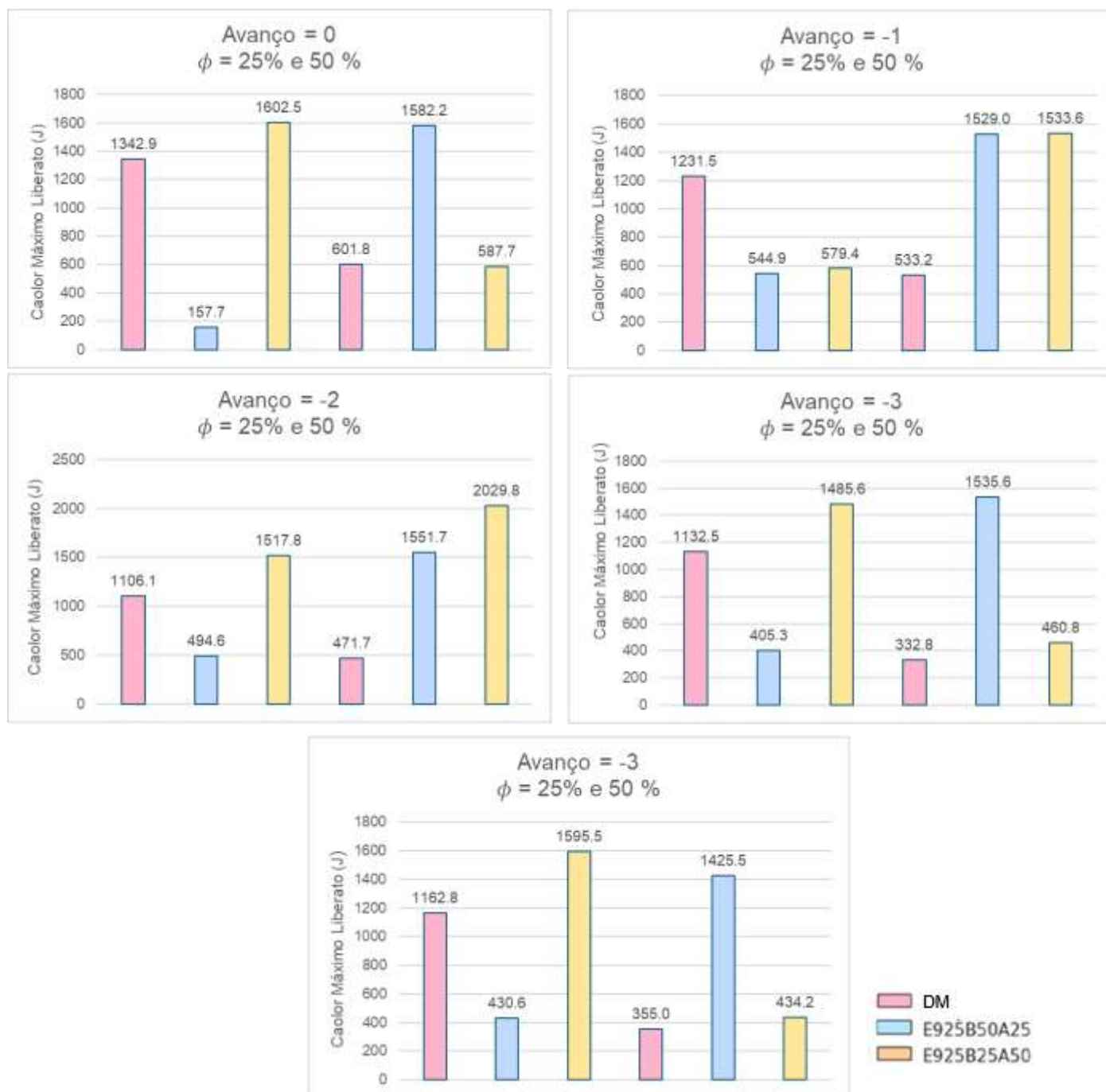


Figura 30: Calor Máximo Liberado (J) medida para cada combustível, em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).

Por fim, a Figura 31 sintetiza os resultados de eficiência de combustão, permitindo uma análise integrada do desempenho térmico das misturas em comparação ao combustível fóssil de referência

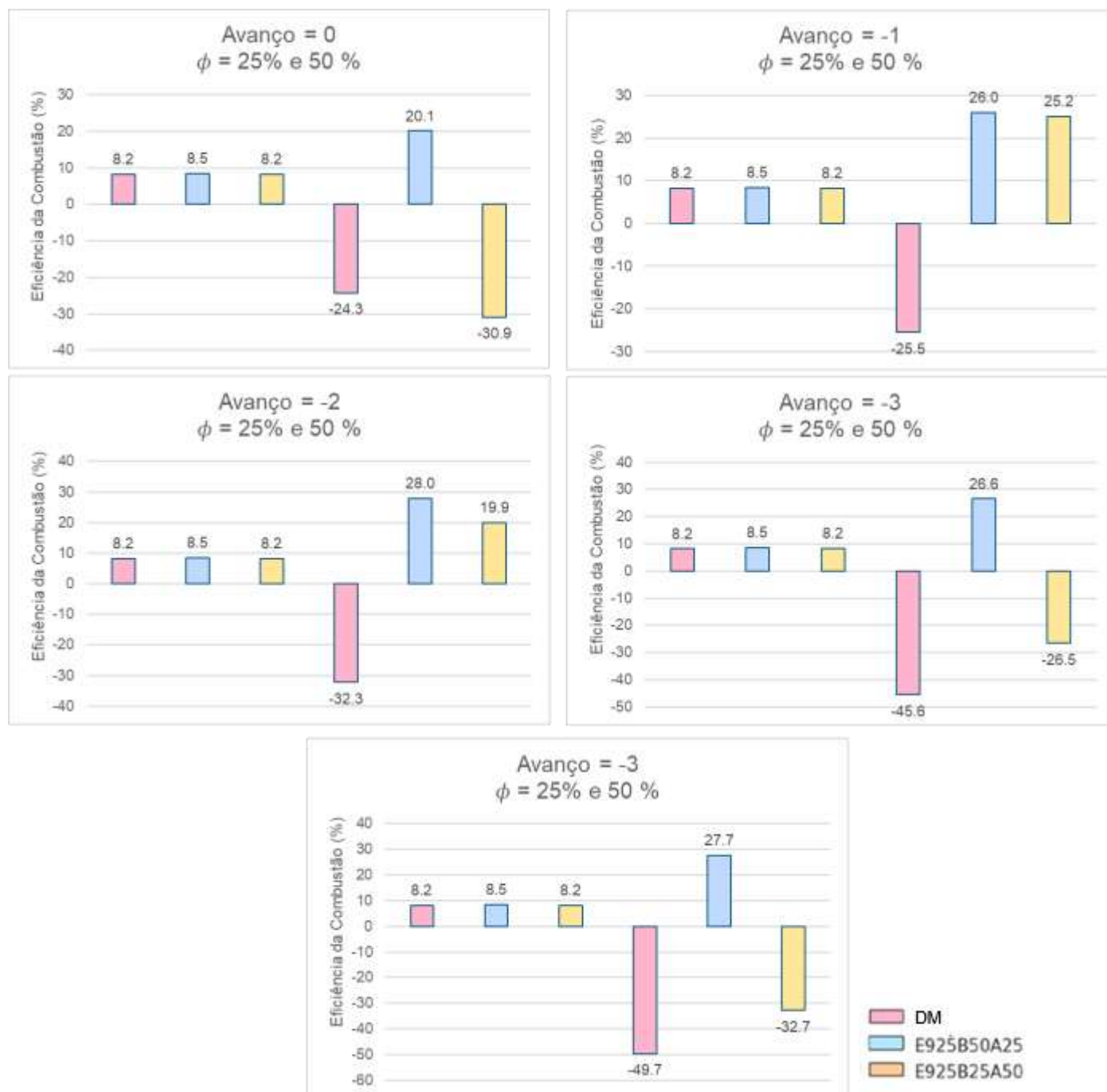


Figura 31: Eficiência da Combustão (%) medida para cada combustível, em diferentes avanços antes do PMS (mm) e carga (ϕ).

De acordo com os dados obtidos, o DM registrou o maior pico de pressão (123,9 bar em avanço de 4 mm e carga de 25%), confirmando sua elevada reatividade natural e estabilidade em condições de operação controlada. Contudo, a mistura E925B25A50

apresentou desempenho comparável, atingindo 120,8 bar nas mesmas condições, além de se destacar pelo menor atraso de ignição (0,0026 s), pela maior temperatura máxima média (921,1 K) e pela maior liberação de energia durante a combustão (2029,8 J). Esses resultados evidenciam o potencial da formulação em reproduzir, e até superar, parâmetros térmicos do combustível fóssil.

No que se refere ao desempenho mecânico, a E925B25A50 também apresentou o maior trabalho total (447,8 J), obtido em avanço de 3 mm e carga de 25%, mantendo níveis de pressão próximos aos do DM. A mistura E925B50A25, por sua vez, demonstrou comportamento intermediário, com picos de pressão e trabalho inferiores, mas com liberação de calor superior ao DM em determinadas condições operacionais.

O DM manteve vantagem em termos de estabilidade e menor atraso de ignição, aspectos que favorecem aplicações de resposta rápida e combustão direta. Entretanto, os resultados confirmam que, em condições de partida a quente, misturas de etanol aditivado com biodiesel, sobretudo a E925B25A50, podem alcançar desempenho térmico e mecânico equivalente ao do combustível fóssil. Dessa forma, demonstram viabilidade como alternativa renovável, desde que acompanhadas de estratégias adequadas de controle do avanço de injeção e de ajuste fino dos parâmetros operacionais do motor.

4 Conclusões e Recomendações

Os resultados da **Etapa 1 Formulação do combustível** demonstraram que o aditivo ULTRAFLUID® ECO preservou o poder anticorrosivo das misturas, mas o ganho de lubricidade pretendido só foi atingido em concentrações muito elevadas ($\approx 20\%$ v/v) inviável a menor de ser considerado um componente. Para superar essa limitação, foi incorporado o biodiesel de soja como coadjuvante, permitindo que formulações etanol-biodiesel-aditivo atingissem valores de desgaste inferiores a $360\text{ }\mu\text{m}$. Destacou-se a mistura **90% etanol + 5% biodiesel + 5% aditivo**, que apresentou desgaste de $240\text{ }\mu\text{m}$, apenas 14% acima do diesel marítimo, comprovando o efeito sinérgico entre biodiesel e aditivo. As análises estatísticas do planejamento experimental (CCD) confirmaram alta consistência dos resultados (R^2 ajustado até 0,99), apontando o biodiesel como variável dominante na redução do desgaste. Assim, consolidou-se a seleção de nove formulações para análise da autoignição.

Na **Etapa 2 – Estudo da Combustão**, os ensaios na MCR demonstraram que o aumento da razão de compressão elevou significativamente a pressão máxima e reduziu o atraso de ignição, favorecendo misturas como E950B00A50 e E925B25A50, que atingiram pressões máximas de 132,5 bar e 129,3 bar, respectivamente, na maior RC testada (25,02), ambas obtendo combustão homogênea e propagação homogênea da chama em todos os orifícios do injetor. As misturas enriquecidas com biodiesel e aditivos de ignição, particularmente E900B50A50, E925B50A25 e E925B25A50, também apresentaram as maiores liberações de energia (até 596,3 J) e temperaturas máximas de combustão (até 1636,2 K), evidenciando o papel sinérgico da composição química na melhoria da completude e intensidade da combustão. Em contraste, misturas com alto teor de etanol e baixo conteúdo de aditivo, como E975B00A25 (5) e E975B25A00 (8), exibiram baixa qualidade de ignição, com combustão incompleta ou falhas de ignição, mesmo em RCs elevadas.

O atraso de ignição foi quantificado utilizando tanto a análise da derivada de pressão quanto a visualização óptica do início da chama, com resultados altamente consistentes entre os dois métodos. Atrasos menores foram correlacionados a maiores teores de aditivo e melhor desempenho termodinâmico. Entre as misturas testadas,

E950B00A50, E925B25A50 e E925B50A25 destacaram-se por apresentarem comportamento de expansão próximo ao adiabático, indicado por elevados expoentes politrópicos e coeficientes de correlação (R^2) próximos da unidade.

Ensaio adicionais sob temperatura de parede variável demonstraram que a redução da temperatura da câmara prejudicou o desenvolvimento da chama, com menor luminosidade e atraso na ignição. Um comportamento semelhante foi verificado nos testes de partida a frio, nos quais a adição de aditivo mostrou-se determinante para melhorar a propagação da chama e a pressão máxima, mesmo sem aquecimento das paredes. Nessas condições, a mistura E925B50A25 foi a mais robusta, apresentando combustão consistente e pressões comparáveis às condições aquecidas.

Outro resultado relevante foi a baixa eficiência de combustão observada em várias formulações, mesmo em condições termodinâmicas favoráveis. Isso sugere que parte do combustível injetado não foi efetivamente queimada, possivelmente devido a limitações na geometria da cabeça do pistão. Mesmo com vazões e pressões reduzidas, essa geometria pode ter redirecionado os jatos de combustível para as paredes da câmara, comprometendo a vaporização e a homogeneização da mistura e, conseqüentemente, limitando tanto a liberação de calor quanto a completude da combustão. Embora essa limitação reduza a eficiência global de combustão, elas não comprometem a comparação relativa entre os combustíveis ensaiados, já que as misturas foram sujeitas às mesmas condições experimentais. O ajuste na geometria do bico de injeção pode ser um caminho importante para garantir uma melhor atomização e maior tempo de contato entre o combustível e o ar e, portanto, aumentar a eficiência térmica.

Em comparação ao diesel marítimo (DM), nos estudos do efeitos do avanço da injeção e da carga aplicada, verificou-se que a mistura E925B25A50 superou o DM em parâmetros térmicos, com maior calor liberado (2029,8 J contra até 1342,9 J do DM), maior temperatura máxima (921,1 K contra até 837,6 K) e maior trabalho total (447,8 J contra 233,1 J) e a mistura E925B50A25 apresentou o menor atraso de ignição entre todas as amostras (0,0017-0,0024 s), indicando ignição mais rápida e controlada. Embora o DM tenha registrado a maior pressão máxima absoluta (123,9 bar), os

valores obtidos para as misturas aditivadas (até 120,8 bar) foram bastante próximos, reforçando sua viabilidade prática.

Em particular, as misturas E925B25A50, E925B50A25 e E900B50A50 emergem como as formulações mais promissoras, combinando estabilidade de ignição, elevado desempenho térmico e potencial de aplicação prática em motores de ignição por compressão. Em especial, o E925B25A50 apresentou capacidade de competir diretamente com o DM em condições operacionais simuladas.

De forma geral, os resultados confirmam que a substituição do diesel marítimo por etanol aditivado com biodiesel e o aditivo ULTRAFLUID ECO® é tecnicamente viável, desde que acompanhada de estratégias adequadas de controle de avanço de injeção, carga e temperatura das paredes. Ao expandir o espectro de formulações avaliadas, variando o teor de etanol, a fração de biodiesel e os aditivos de ignição, este estudo avançou em relação às pesquisas anteriores com Máquina de Compressão Rápida, oferecendo uma compreensão mais abrangente e detalhada dos fatores químicos e termodinâmicos que regem a combustão do etanol. Assim, a pesquisa fornece evidências experimentais consistentes que orientam a inserção de formulações renováveis na matriz energética marítima e demonstram a viabilidade técnica do uso de etanol aditivado em condições de compressão características de motores IC, alinhando-se às metas globais de descarbonização.

Por fim, recomenda-se que estudos futuros explorem:

(i) estratégias de injeção, incluindo injeção em diversos instantes da mesma mistura etanol-biodiesel-aditivo ou explorar pressões de injeção variáveis, de modo a reproduzir mais fielmente as condições reais de motores;

(ii) aplicar diagnósticos ópticos avançados, de maior duração e resolução temporal, associadas a simulações numéricas com modelagem de turbulência e combustão, de modo a esclarecer a variabilidade da ignição e o desenvolvimento da chama, especialmente sob condições transitórias e termicamente adversas;

(iii) realizar ensaios em motores IC de escala real, instrumentados em dinamômetro, visando validar as tendências observadas na MCR, bem como, avaliar o desempenho global, o consumo específico e as emissões, permitindo quantificar de forma consistente o potencial de descarbonização efetivo.

5 Referências

- AAKKO-SAKSA, P. T. et al. Reduction in greenhouse gas and other emissions from ship engines: current trends and future options. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 94, p. 101055, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101055>.
- AGARWAL, A. K. et al. A comprehensive review on the effect of ethers, antioxidants, and cetane improver additives on biodiesel–diesel blend in CI engine performance and emission characteristics. *Energy Reports*, v. 6, supl. 1, p. 364–386, 2020. DOI: [10.1016/j.egyr.2019.11.154](https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.11.154).
- AHAMED, M. T.; CHANDRASEKARAN, A. K.; VELRAJ, R. Use of biofuels in marine diesel engines for sustainable and safe maritime transport. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 149, p. 111343, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111343>.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renewable Energy*, v. 33, p. 2623–2630, 2008. DOI: [10.1016/j.renene.2008.01.025](https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.01.025).
- BIDDLE, T. B.; EDWARDS, W. H. Evaluation of corrosion inhibitors as lubricity improvers. Wright-Patterson AFB: Air Force Wright Aeronautical Laboratories, 1988. (AFWAL-TR-88-2036).
- BP p.l.c. *bp Energy Outlook 2024 edition*. Londres: BP, 2024. Disponível em: <https://www.bp.com/energyoutlook>. Acesso em: agosto de 2025.
- BÜTTGEN, R. D. et al. Finding a common ground for RCM experiments. Part B: Benchmark study on ethanol ignition. *Combustion and Flame*, v. 262, p. 113338, 2024. DOI: [10.1016/j.combustflame.2024.113338](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2024.113338).
- CHEVRON. *Marine Diesel Fuels – Technical Bulletin*. San Ramon: Chevron Marine Lubricants, 2021. Disponível em: <https://www.chevronmarineproducts.com>. Acesso em: 11 out. 2025.
- CURRAN, H. J. et al. Advances in rapid compression machine studies of low- and intermediate-temperature autoignition phenomena. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 43, p. 1–17, 2014. DOI: [10.1016/j.pecs.2014.02.001](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.02.001).
- DEMPSEY, Adam B.; ADHIKARY, Bishwadipa Das; VISWANATHAN, Sandeep; REITZ, Rolf D. Reactivity controlled compression ignition using premixed hydrated ethanol and direct injection diesel. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 134, n. 8, p. 082806, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4006703>.
- DEYAB, M. A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 58, p. 536–541, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.001>.

10.1016/j.jtice.2015.06.021.

ECKLUND, E. Eugene; BECHTOLD, Richard L.; TIMBARIO, Thomas J.; McCALLUM, Peter W. State-of-the-art report on the use of alcohols in diesel engines. SAE Technical Paper 840118. Warrendale: SAE International, 1984. DOI: <https://doi.org/10.4271/840118>.

GALLAGHER, S. M.; CURRAN, H. J. On the uncertainty of temperature estimation in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 8, p. 3071–3080, 2015. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.03.020.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano Base 2023*. Rio de Janeiro: EPE, 2024. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>. Acesso em: agosto de 2025.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Atlas de Eficiência Energética Brasil 2024*. Rio de Janeiro: EPE, 2024. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>. Acesso em: agosto de 2025.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Balanço Energético Nacional 2025: Ano Base 2024*. Rio de Janeiro: EPE, 2025. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>. Acesso em: agosto de 2025.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Combustíveis renováveis para uso em motores do ciclo Diesel*. Nota Técnica DPG-SDB nº 01/2020. Rio de Janeiro: EPE, 2020. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>. Acesso em: agosto de 2025.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Demanda Energética do Setor de Transportes*. Rio de Janeiro: EPE, 2024. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>. Acesso em: agosto de 2025.

EIA – U.S. Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2023 with projections to 2050*. Washington, DC: U.S. Department of Energy, 2023. Disponível em: <https://www.eia.gov/outlooks/ieol/>. Acesso em: agosto de 2025.

ETENE – Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste. *Biocombustíveis: Biodiesel e Etanol*. Caderno Setorial ETENE, ano 7, n. 248, out. 2022. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2022

GOLDIS, M.; KUMAR, K.; CURRAN, H. J. Using rapid compression machines for chemical kinetics studies. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 63, p. 1–78, 2017. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.05.001.

KAPUSCINSKI, J.; HAASE, M.; ALMÉN, J.; HALLER, R. Testing and evaluation of ignition improvers for ethanol in a DI diesel engine. *Fuel*, v. 285, p. 119072, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119072>.

GAD, M. S.; HASSAN, R.; HASSAN, E. A.; MOHAMED, M. A. *Effect of different configurations of hybrid nano additives on diesel engine emissions and performance*. *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, art. 10236, 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-69957-5.

GOLDSBOROUGH, S. S. et al. Analysis of rapid compression machine facility effects on the auto-ignition of ethanol. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 6, p. 2367–2382, 2015. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.019.

GROGAN, K. P.; GOLDSBOROUGH, S. S.; IHME, M. Ignition regimes in rapid compression machines. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 8, p. 3071–3080, 2015. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.03.020.

HARDENBERG, H. O.; EHNERT, E. R. Ignition quality determination problems with alternative fuels for compression ignition engines. SAE Technical Paper 811212. Warrendale: SAE International, 1981. DOI: <https://doi.org/10.4271/811212>.

IEA – International Energy Agency. *International Energy Outlook 2023*. Paris: IEA, 2023.

IEA. “Renewables 2023: Analysis and forecast to 2028 – Transport biofuels.” *International Energy Agency*, Paris, 2023.

IEA – International Energy Agency. *World Energy Outlook 2024*. Paris: IEA, 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/weo>. Acesso em: agosto de 2025.

JIN, C. et al. Effects of various co-solvents on the solubility between blends of soybean oil with either methanol or ethanol. *Fuel*, v. 244, p. 461–471, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.187.

KESIEME, U.; PAZOUKI, K.; MURPHY, A.; CHRYSANTHOU, A. Biofuel as alternative shipping fuel: technology, environmental and economic assessment. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 3, n. 3, p. 611–625, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8SE00466H>.

KOSAKA, Hidenori. Investigation of effects of ignition improvers on ignition delay time of ethanol combustion with rapid compression and expansion machine. SAE Technical Paper 2012-01-0854. Warrendale: SAE International, 2012. DOI: <https://doi.org/10.4271/2012-01-0854>.

LABECKAS, Gvidonas; SLAVINSKAS, Stasys; MAŽEIKA, Marius. The effect of ethanol–diesel–biodiesel blends on combustion, performance and emissions of a direct injection diesel engine. *Energy Conversion and Management*, v. 79, p. 698–720, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.064>.

LEACH, F.; KALGHATGI, G.; STONE, R.; MILES, P. The scope for improving the efficiency and environmental impact of internal combustion engines. *Transportation Engineering*, v. 1, p. 100005, 2020. DOI: 10.1016/j.treng.2020.100005.

LEE, Chia Chun; TRAN, Manh Vu; TAN, Boon Thong; SCRIBANO, Gianfranco; CHONG, Cheng Tung. A comprehensive review on the effects of additives on fundamental combustion characteristics and pollutant formation of biodiesel and ethanol. *Fuel*, [S. l.], v. 288, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119749.

LEI, J.; BI, Y.; SHEN, L.; CHEN, H.; LI, Y. *A novel emulsifier for ethanol–diesel blends and its effect on performance and emissions of diesel engine*. *Fuel*, v. 93, p. 425–432, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.045.

LIANG, J.; ZHANG, Q. *Effect of various ethanol/diesel cosolvents addition on combustion and emission characteristics of a CRDI heavy diesel engine*. *Energy Reports*, v. 8, p. 12345–12357, 2022. DOI: 10.1016/j.egyr.2022.09.012.

LOAIZA, J. C. V. et al. Atraso de ignição de ignição por compressão controlada de reatividade (RCCI) para a mistura de combustível diesel e etanol em uma máquina de compressão rápida. *Brazilian Journal of Development*, v. 8, n. 4, p. 29150–29172, 2022. DOI: 10.34117/bjdv8n4-417.

MUNSIN, R. et al. Investigation of effects of ignition improvers on ignition delay time of ethanol combustion with rapid compression and expansion machine. *SAE Technical Paper Series*, SAE Technical Paper 2012-01-0854, 2012. DOI: 10.4271/2012-01-0854.

MUNSIN, Ronnachart; LAOONUAL, Yossapong; JUGJAI, Sumrereng; MATSUKI, Masataka; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME); EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE); MARINHA DO BRASIL et al. *Relatório do Subcomitê de Combustíveis Marítimos – Versão Final*. Brasília: MME, 2024.

MOBASHERI, R.; AITOUCHE, A.; POURTAGHI YOUSEFDEH, S.; ZARENEZHAD ASHKEZARI, A. *Assessing the impact of ethanol/biodiesel/diesel blends and nanoparticle fuel additives on performance and emissions in a DI diesel engine with EGR integration: An experimental study*. *Processes*, v. 11, n. 4, art. 1266, 2023. DOI: 10.3390/pr11041266.

MUSYOKA, Shadrack K. et al. Effect of C4 alcohol and ester as fuel additives on diesel engine operating characteristics. *Fuel*, v. 341, p. 127656, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127656>.

NOOR, C. W. M.; NOOR, M. M.; MAMAT, R. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 94, p. 127–142, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.031>.

OECD; FAO. *OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030*. Paris: OECD Publishing; Rome: FAO, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1787/19428846-en>. ISBN 978-92-64-43607-7.

OSMAN, A. I. et al. Bioethanol and biodiesel: Bibliometric mapping, policies and future needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 152, p. 111677, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111677>.

RADONJA, R.; BEBIĆ, D.; GLUJIĆ, D. Methanol and ethanol as alternative fuels for shipping. *Promet – Traffic & Transportation*, v. 31, n. 3, p. 321-327, 2019. DOI: 10.7307/ptt.v31i3.3081

RENTIZELAS, A.; TZIOURKOU, P. A systematic review on the acceptance of alternative marine fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 174, p. 113097, 2023. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113097.

REYES CRUZ, V. F.; DÍAZ SÁNCHEZ, M.; GALLEGOS, A. R.; NIEVES, C. A. Action principles of cosolvent additives in ethanol–diesel blends: Stability studies. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 3, p. 1231–1238, 2009. DOI: 10.1021/ef8010492.

SAGIN, S. V. et al. Use of biofuels in marine diesel engines for sustainable and safe maritime transport. *Renewable Energy*, v. 224, p. 120221, 2024. DOI: 10.1016/j.renene.2024.120221.

SAN JOSÉ, E. A. et al. Multi-objective optimization of the volumetric and thermophysical properties of ternary mixtures of biodiesel, diesel, and ethanol using response surface methodology. *Energy Conversion and Management*, v. 213, p. 112837, 2020. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.112837.

SAGIN, S. et al. Impact of biofuel on the environmental and economic performance of marine diesel engines. *Journal of Marine Science and Engineering*, v. 11, n. 1, art. 120, 2023. DOI: 10.3390/jmse11010120.

SHAIKH, M.; PATEL, V. R. Miscibility analysis of ethanol–diesel blends with additives: A comprehensive investigation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 187, p. 456–468, 2022. DOI: 10.1016/j.cherd.2022.09.004.

SECRETARIA NACIONAL DE PORTOS E TRANSPORTES AQUAVIÁRIOS; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Combustíveis do Futuro*. Brasília: Governo Federal, 2021.

SIMONSEN, H.; CHOMIAK, J. Testing and evaluation of ignition improvers for ethanol in a DI diesel engine. *SAE Technical Paper Series*, SAE Technical Paper 952456, 1995. DOI: 10.4271/952456.

SINGH, A. P.; AGARWAL, A. K. Autoignition of ethanol in a rapid compression machine. *Fuel*, v. 254, p. 115562, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115562.

TURKCAN, A.; OZSEZEN, A. N.; CANAKCI, M. The use of ethanol as a fuel for compression ignition engines: a review. *Fuel*, v. 222, p. 258–271, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.134>.

UNCTAD – United Nations Conference on Trade and Development. *Review of Maritime Transport 2024: Navigating Maritime Chokepoints*. Geneva: United Nations, 2024. ISBN 978-92-1-003206-3.

WANG, X. et al. Evaluation of hydrous ethanol as a fuel for internal combustion engines: A review. *Renewable Energy*, v. 194, p. 504–525, 2022. DOI: 10.1016/j.renene.2022.05.132.

WHO – World Health Organization. *WHO global air quality guidelines: particulate matter*

(PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: WHO, 2021. ISBN 978-92-4-003422-8.

WU, G.; GE, J. C.; CHOI, N. J. Effect of ethanol additives on combustion and emissions of a diesel engine fueled by palm oil biodiesel at idling speed. *Energies*, v. 14, n. 5, p. 1428, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14051428>.

YU, Y. et al. Effects of n-butanol on compression ignition of ethanol by rapid compression machine. *Energy*, v. 35, n. 5, p. 1907–1914, 2010. DOI: 10.1016/j.energy.2010.01.021.

ZHANG, Y. et al. A Comprehensive Review on Combustion, Performance and Emission Aspects of Higher Alcohols and its Additive Effect on the Diesel Engine. *Fuel*, v. 335, p. 127011, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127011>.

ZEGARRA SÁNCHEZ, F. et al. Experimental study of combustion for mixtures of ethanol and ignition improvers in a rapid compression machine. *SAE Technical Paper Series*, SAE Technical Paper 2015-36-0090, 2015. DOI: 10.4271/2015-36-0090.

ZEGARRA SÁNCHEZ, F. et al. Study of effects of ignition improvers on ethanol compression ignition in the rapid compression machine. *SAE Technical Paper Series*, SAE Technical Paper 2020-36-0115, 2020. DOI: 10.4271/2020-36-0115.

Apêndice I – Rotina Matlab

```

c%% Limpeza do ambiente
clear all;
clc;

%% Diretório dos Arquivos (.dat)
dirPath = 'C:\Users\ferze\OneDrive\Documentos\MATLAB\E100\3';
filePattern = fullfile(dirPath, '*.dat'); % ----- Padrão para selecionar
Arquivos (.dat)
datFiles = dir(filePattern); % ----- Lista de Arquivos (.dat) no
Diretório

%% Definição de Variáveis para acumular os resultados
nFiles = length(datFiles); % ----- Contagem de Arquivos
(.dat)
all_max_P_suavizada = zeros(nFiles, 1); % ----- Criação de arrays para
armazenar resultados de cada Arquivo (.dat)
all_ignition_delay = zeros(nFiles, 1);
all_Q = zeros(nFiles, 1);
all_W = zeros(nFiles, 1);
all_T_maxima = zeros(nFiles, 1);
all_P_suavizada = [];
all_S_suavizado = [];
all_t = [];
t_camera = zeros(nFiles, 1);
t_avanco = zeros(nFiles, 1);
t_delaycc = zeros(nFiles, 1);
ignition_delay = zeros(nFiles, 1);

%% Definição de Parâmetros Fixos
duracao_injecao = 0.865; massa_injetada = 0.000115174*0.5; PIC= 42.5*10^6; % ----- DM
(stroke 177; carga 50%)
D = 84; % ----- Diâmetro do cilindro (mm)
st = 177; % ----- Stroke do pistão (mm)
ALTERAR NA FASE 1
avanco = st;% ----- Avanço da injeção (mm)
ALTERAR NA FASE 2
camera = avanco-2;% ----- Posição da câmara de
combustão (mm)
T0 = 25 + 273.15; % ----- Temperatura ambiente (K)
P0 = 1.98 * 10^5; % ----- Pressão inicial (Pa)
V0 = (D^2 * pi/4 * st + 14000 + 26842.03) / 10^9; % ----- Volume inicial (m³)
Q_fornecido = massa_injetada*PCI; % ----- Quantidade de Calor
Fornecido (J)

%% Leitura e Processamento de Dados
for i = 1:nFiles % ----- Loop para carregar os
Arquivos (.dat) em Dados
fileName = fullfile(dirPath, datFiles(i).name);
Dados = dlmread(fileName);
% Extrair Dados dos Arquivos (.dat)
t = Dados(:,1); % ----- Tempo (s)

```

```

Pbar = Dados(:,2) * 30; % ----- Pressão (bar), com ganho
do amplificador
S = Dados(:,6) * 65.535; % ----- Deslocamento do pistão
(mm)
% Conversão de Unidades
P = Pbar * 10^5 + P0; % ----- Pressão (Pa)

% Ajuste de Curva para 'P_suavizada'
[xData, yData] = prepareCurveData(t, P);
ft = fitype('smoothingspline');
[fitresult, ~] = fit(xData, yData, ft);
P_suavizada = feval(fitresult, t);
% Ajuste de Curva para 'S_suavizado'
[xData, yData] = prepareCurveData(t, S);
[fitresult, ~] = fit(xData, yData, ft);
S_suavizado = feval(fitresult, t);
% Encontrar Pressão Máxima
[max_P_suavizada, idx_max] = max(P_suavizada);
% Concatenar os resultados ao longo das colunas
all_P_suavizada = [all_P_suavizada, P_suavizada];
all_S_suavizado = [all_S_suavizado, S_suavizado];
all_t = [all_t, t];
% Cálculo da Derivada (Taxa de Variação da Pressão)
dP_dt = diff(P_suavizada) ./ diff(t); % ----- Derivada de P_suavizada
t_derivada = (t(1:end-1) + t(2:end)) / 2; % ----- Ponto médio entre os
tempos
% Ajuste de curva para 'dP_dt_suavizada'
[xData, yData] = prepareCurveData(t_derivada, dP_dt);
ft = fitype('smoothingspline');
[fitresult, ~] = fit(xData, yData, ft);
dP_dt_suavizada = feval(fitresult, t_derivada);
% Encontrar Máxima Taxa de Variação da Pressão (dV/dt)
[max_dP_dt_suavizada, idy_max] = max(dP_dt_suavizada);
% Cálculo da Segunda Derivada
dP2_dt2 = diff(dP_dt) ./ diff(t_derivada);
t_derivada2 = (t_derivada(1:end-1) + t_derivada(2:end)) / 2;
% Cálculo da Terceira Derivada
dP3_dt3 = diff(dP2_dt2) ./ diff(t_derivada2);
t_derivada3 = (t_derivada2(1:end-1) + t_derivada2(2:end)) / 2;
% Tempo no máximo dP3/dt3
[max_dP3_dt3, idx_max3] = max(dP3_dt3);
t_max = t_derivada3(idx_max3);

% Cálculo do Atraso de Ignição (SOC)
Pos1 = []; % ----- Criação de vetor vazio para
armazenar os índices
for l = 1:length(S_suavizado)
    if S_suavizado(l) >= avanco
        Pos1(end+1) = l; % ----- Adiciona o índice ao vetor
    end
end
if isempty(Pos1)
    error('Nenhum valor encontrado para Pos1. Verifique os dados de S_suavizado e o valor de
    avanco.');
```

```

        Pos_avanco = Pos1(1);
    end
    Pos2 = []; % ----- Inicializa um vetor vazio para
armazenar os índices
    for l = 1:length(S_suavizado)
        if S(l) >= camera
            Pos2(end+1) = l; % ----- Adiciona o índice ao vetor
        end
    end
    if isempty(Pos2)
        error('Nenhum valor encontrado para Pos2. Verifique os dados de S_suavizado e o valor de
camera.');
```

```

    else
        Pos_camera = Pos2(1);
    end
    t_camera(i) = t(Pos_camera);
    t_avanco(i) = t(Pos_avanco);
    t_delaycc(i) = abs(t_camera(i) - t_avanco(i));
    ignition_delay(i) = abs(t_max - t_avanco(i));

    % Cálculos do Volume
    V = zeros(length(S), 1); % ----- Vetor coluna vazio (Pré-
alocar V)
    for j = 1:length(S)
        V(j) = ((st - S_suavizado(j)) * pi / 4 * D^2 + 14000 + 26842.03) / 10^9; % Volume (m³)
    end
    dV = diff(V); % ----- Derivada do Volume (dV
terá tamanho m-1)

    % Cálculo da Temperatura Máxima
    T = (P_suavizada .* V * T0) / (P0 * V0); % K
    T_maxima = max(T);

    % Acumular resultados
    all_max_P_suavizada(i) = max_P_suavizada;
    all_T_maxima(i) = T_maxima;
    all_max_dP_dt_suavizada(i) = max_dP_dt_suavizada;
end

%% Identificando o fim da compressão e início da expansão (onde dV troca de sinal)
% Determinar Intervalo de Interesse até atingir R²
[~, intervalo_inicial] = min(V); % ----- Posição correspondente ao
menor valor do vetor V
intervalo_final = 20000; % ----- Espaço amostral total =
20.000
passo = 1000; % ----- Nº de subdivisões de dV
(menor passo, mais divisões, mais preciso)

% Restringir a faixa de dV
indices_restritos = intervalo_inicial:passo:intervalo_final; % ----- Vetor do intervalo_inicial até
intervalo_final, passo a passo
dV_restrito = dV(indices_restritos); % ----- Vetor dos índices
selecionados em indices_restritos

% Localizar o índice na faixa restrita

```

```

idx_local = find(dV_restrito > 0, 1, 'first'); % ----- Localiza primeiro dV_restrito
positivo

% Ajustar para o índice global no vetor original
if ~isempty(idx_local)
    idx_compressoes_fim = indices_restritos(idx_local); % ----- Início da Expansão
else
    % Caso nenhum índice seja encontrado na faixa
    idx_compressoes_fim = NaN;
    warning('Nenhum valor encontrado na faixa restrita.');
```

end

```

% Separar compressão
i_inicio= 8000; % ----- Início da Compressão
(intervalo de dados antes da metade - PMS) Original:8000
V_compressao = V(i_inicio:idx_compressoes_fim);
P_compressao = P_suavizada(i_inicio:idx_compressoes_fim);
max_P_compressao = max(P_compressao);

% Cálculo dos logaritmos para compressão
logV_compressao = log(V_compressao);
logP_compressao = log(P_compressao);

% Ajuste linear para encontrar a inclinação
coeffs_1 = polyfit(-logV_compressao, logP_compressao, 1);
N_comp = coeffs_1(1); % ----- Coeficiente angular da
reta (Ncomp)
logP_compressao_fit = polyval(coeffs_1, -logV_compressao); % ----- Valores ajustados
(estimados pela reta)

% Cálculo do R²
SS_res_compressao = sum((logP_compressao - logP_compressao_fit).^2); % Soma dos
quadrados dos resíduos
SS_tot_compressao = sum((logP_compressao - mean(logP_compressao)).^2); % Soma total
dos quadrados
R2_compressao = 1 - (SS_res_compressao / SS_tot_compressao); % ----- Coeficiente de
determinação (R²comp) - VERIFICAR R² ABAIXO DE 0,994

%% Gráfico da Compressão
figure;
plot(logV_compressao, logP_compressao, 'g-', 'LineWidth', 1.5); % ----- Gráfico da
Compressão real
hold on;
plot(logV_compressao, logP_compressao_fit, 'm--', 'LineWidth', 1.5); % --- Gráfico da
Compressão ajustada
hold off;
title('Gráfico de Log(P) vs Log(V) - Compressão');
xlabel('Log(V)');
ylabel('Log(P)');
legend('Compressão - Real', 'Compressão - Ajustado', 'Location', 'Best');
grid on;

%% Trabalho até o início da expansão integral de pdV
W_experimental = 0; % ----- Trabalho calculado com
pontos experimentais
```

```

    Int_exp = 1200 % ----- Estudar intervalo de
expansão estável
    for i=1:idx_compressoes_fim + Int_exp % ----- Fim da Compressão
(Invervalo após PMS) Original: 1000
        W_experimental = W_experimental+P_suavizada(i)*dV(i);
    end

    % Ajustar tamanho dos vetores
    P_suavizada_ajust= (P_suavizada (1:end-1)+P_suavizada(2:end))/2;
    V_ajust = (V(1:end-1)+V(2:end))/2;

    % Separar expansão
    i_final=12000; % ----- Início da Expansão (5000
dados depois da metade - PMS) Original: 12000
    V_expansao = V(idx_compressoes_fim+Int_exp:i_final);
    P_expansao = P_suavizada(idx_compressoes_fim+Int_exp:i_final);
    max_P_expansao = max(P_expansao);

%% Gráfico PxV
    figure;
    plot(V, P_suavizada, 'b', 'LineWidth', 1.5);
    hold on;
    plot(V_compressao, P_compressao, 'r', 'LineWidth', 1.5); % Destaca compressão
    plot(V_expansao, P_expansao, 'g', 'LineWidth', 1.5); % Destaca expansão
    hold off;
    xlabel('Volume (m³)');
    ylabel('Pressão (Pa)');
    title('Comparação entre Compressão e Expansão');
    legend('Pressão Total', 'Compressão', 'Expansão');
    grid on;

    % Cálculo de logaritmos para expansão
    logV_expansao = log(V_expansao);
    logP_expansao = log(P_expansao);
    % Ajuste linear para encontrar a inclinação
    coeffs_2 = polyfit(-logV_expansao, logP_expansao, 1);
    N_exp = coeffs_2(1); % ----- Coeficiente angular da
reta (Nexp)
    logP_expansao_fit = polyval(coeffs_2, -logV_expansao); % ----- Valores ajustados
(estimados pela reta)
    % Cálculo do R²
    SS_res_expansao = sum((logP_expansao - logP_expansao_fit).^2); % -- Soma dos quadrados
dos resíduos
    SS_tot_expansao = sum((logP_expansao - mean(logP_expansao)).^2); % Soma total dos
quadrados
    R2_expansao = 1 - (SS_res_expansao / SS_tot_expansao); % ----- Coeficiente de
determinação (R²exp)

%% Verificação de N comp ~ 1.4 (Compressão mais próxima de adiabática)
    tolerancia = 0.05;
    desvio_absoluto_N = abs(N_comp - 1.4);
    if N_comp >= 1.4 - tolerancia
        fprintf('Ncomp: %.4f (Aceitável: Aproximado a 1.4)\n', N_comp);
    else

```

```

        fprintf('Ncomp: %.4f (Abaixo da referência: Desvio absoluto de %.4f em relação a 1.4)\n',
N_comp, desvio_absoluto_N);
        fprintf('Sugestão: Reajustar modelo de regressão de compressão.\n');
    end

    %% Verificação do R² comp
    tolerancia_R2 = 0.0001;
    desvio_absoluto_R2 = abs(R2_compressao - 0.9999);
    if R2_compressao >= 0.9999 - tolerancia_R2
        fprintf('R²cpmp: %.4f (Aceitável: Aproximado a 0.9999)\n', R2_compressao);
    else
        fprintf('R²comp: %.4f (Abaixo da referência: Desvio absoluto de %.4f em relação a 0.9999)\n',
R2_compressao, desvio_absoluto_R2);
        fprintf('Sugestão: Reajustar modelo de regressão de compressão.\n');
    end

    %% Gráfico para expansão
    figure;
    plot(logV_expansao, logP_expansao, 'b-', 'LineWidth', 1.5); % ----- Gráfico da Expansão
real
    hold on;
    plot(logV_expansao, logP_expansao_fit, 'r--', 'LineWidth', 1.5); % ----- Gráfico da Expansão
ajustada
    hold off;
    title('Gráfico de Log(P) vs Log(V) - Expansão');
    xlabel('Log(V)');
    ylabel('Log(P)');
    legend('Expansão - Real', 'Expansão - Ajustado', 'Location', 'Best');
    grid on;

    %% Cálculo do trabalho de expansão (P1V1 - P2V2) / (1 - nexp)
    P1_exp = P_suavizada(idx_compressoes_fim + Int_exp); % ----- Pressão no início da
expansão
    V1_exp = V(idx_compressoes_fim + Int_exp); % ----- Volume no início da
expansão
    V2_exp = max(V); % ----- Volume correspondente
ao PMI
    P2_exp = P1_exp*(V1_exp/V2_exp)^(N_exp); % ----- Pressão no PMI
(extrapolada)
    W_expansao = (P2_exp * V2_exp - P1_exp * V1_exp) / (1 - N_exp);
    W_expan = 0; % ----- Trabalho calculado com
pontos experimentais
    for i=idx_compressoes_fim + Int_exp:i_final % ----- Fim da expansão
(Intervalo após PMS)
        W_expan = W_expan+P_suavizada(i)*dV(i);
    end

    %% Verificação se P_expansao < P_compressao
    fprintf('\n=== Análise da Combustão ===\n');
    if W_expansao > abs(W_experimental)
        fprintf('Combustão completa: A energia gerada na expansão foi suficiente.\n');
    else
        fprintf('Combustão incompleta: A energia gerada na expansão não foi suficiente.\n');
    end
end

```

```

        if max_P_compressao > max_P_expansao
            fprintf('Atenção: Pcomp: %.2f Pa > Pexp: %.2f Pa\n', max(P_compressao),
max(P_expansao));
            fprintf('Sugestão: Revisar atraso de ignição e consistência de dados.');
```

```

        else
            fprintf('Ok: Pexp: %.2f Pa >= Pcomp: %.2f Pa\n', max(P_expansao), max(P_compressao));
        end

% Cálculo das médias das colunas
mean_P_suavizada = mean(all_P_suavizada, 2); % Média ao longo das colunas
mean_S_suavizado = mean(all_S_suavizado, 2); % Média ao longo das colunas
mean_t = mean(all_t, 2); % Média ao longo das colunas
% Cálculo da derivada da pressão suavizada média
dP_dt = diff(mean_P_suavizada) ./ diff(mean_t); % ----- Derivada de
P_suavizada média
t_derivada = (mean_t(1:end-1) + mean_t(2:end)) / 2; % ----- Ponto médio entre
os tempos

%% Cálculo da Taxa de liberação de calor
dQ_dt = zeros(20000, 1); % Vetor para armazenar a taxa de liberação de calor
% Inicializar n como vetor
n = zeros(size(dQ_dt));
% Verificar limites de indexação
if idx_compressoes_fim + 1000 > length(t)
    error('O índice idx_compressoes_fim + 1000 excede o tamanho do vetor t.');
```

```

end

% Definir n para compressão, transição e expansão
n(1:idx_compressoes_fim) = N_comp; % Compressão
transicao = idx_compressoes_fim + 1 : idx_compressoes_fim + 1000;
n(transicao) = N_comp + (N_exp - N_comp) / ...
    (t(idx_compressoes_fim + 1000) - t(idx_compressoes_fim)) * ...
    (t(transicao) - t(idx_compressoes_fim));
n(idx_compressoes_fim + 1001:end) = N_exp; % Expansão

%% Cálculo de dQ_dt
for i = 1:length(dQ_dt)
    if n(i) == 1
        error('Divisão por zero: n(i) - 1 é igual a zero.');
```

```

    end
    dQ_dt(i) = n(i) / (n(i) - 1) * P_suavizada_ajust(i) * dV(i) + ...
        1 / (n(i) - 1) * V_ajust(i) * dP_dt(i);
end

% Ajuste de curva para 'dQ_dt_suavizada'
[xData, yData] = prepareCurveData(t_derivada, dQ_dt);
ft = fittype('smoothingspline');
[fitresult, ~] = fit(xData, yData, ft);
dQ_dt_suavizada = feval(fitresult, t_derivada);

% Inicialização do vetor de calor acumulado
Q_acumulado = zeros(length(V), 1);

% Inicializar somatórios

```

```

soma1_comp = 0; soma2_comp = 0;
soma1_comb = 0; soma2_comb = 0;
soma1_exp = 0; soma2_exp = 0;

% Cálculo do Calor acumulado ponto a ponto
for i = 2:(length(V) - 1)
    if i <= idx_compressoes_fim
        % Fase de compressão
        soma1_comp = soma1_comp + ((P_suavizada(i+1) + P_suavizada(i)) / 2) * (V(i+1) - V(i));
        soma2_comp = soma2_comp + ((V(i+1) + V(i)) / 2) * (P_suavizada(i+1) - P_suavizada(i));
        Q_acumulado(i) = (N_comp / (N_comp - 1)) * soma1_comp + (1 / (N_comp - 1)) *
soma2_comp;
    elseif i <= idx_compressoes_fim + 1000
        % Fase de combustão
        n(i) = N_comp + ((N_exp - N_comp) / ...
            (t(idx_compressoes_fim + 1000) - t(idx_compressoes_fim))) * (t(i) -
t(idx_compressoes_fim));
        if n(i) == 1
            error('Divisão por zero: n(i) - 1 é igual a zero.');
```

$$Q_{acumulado}(i) = Q_{acumulado}(idx_compressoes_fim) + \frac{n(i)}{n(i) - 1} \cdot soma1_comb + \frac{1}{n(i) - 1} \cdot soma2_comb;$$

```

        else
            % Fase de expansão
            soma1_exp = soma1_exp + ((P_suavizada(i+1) + P_suavizada(i)) / 2) * (V(i+1) - V(i));
            soma2_exp = soma2_exp + ((V(i+1) + V(i)) / 2) * (P_suavizada(i+1) - P_suavizada(i));
            Q_acumulado(i) = Q_acumulado(idx_compressoes_fim + 1000) + (N_exp / (N_exp - 1)) *
soma1_exp + (1 / (N_exp - 1)) * soma2_exp;
        end
    end
    % Limitar a Q_acumulado apenas a valores positivos
    if Q_acumulado(i) < 0
        Q_acumulado(i) = 0;
    end
    % Encontrar o último índice onde Q_acumulado é diferente de zero
    i_final = find(Q_acumulado > 0, 1, 'last');
    % Garantir que o índice foi encontrado
    if isempty(i_final)
        error('Todos os valores de Q_acumulado são zero.');
```

$$eficiencia_Q = \frac{\max(Q_ajustado)}{(massa_injetada * PCI)};$$

```

    end
    % Plotar apenas até o último valor diferente de zero
    figure;
    plot(t(1:i_final), Q_acumulado(1:i_final), 'b', 'LineWidth', 1.5);
    xlabel('Tempo (s)');
    ylabel('Q (J)');
    title('Calor liberado na combustão ');
    grid on;
    % Ajuste calor
    [~,idx_ajuste] = min(Q_acumulado(1:i_final));
    Q_zero = Q_acumulado(idx_ajuste);
    Q_ajustado = Q_acumulado - Q_zero;
    eficiencia_Q = max(Q_ajustado)/(massa_injetada*PCI);

```

```

%% Total de trabalho e eficiencia
W_total = W_experimental + W_expansao;
%Q_total = Q_expansao + Q_compressao;
eficiencia_W = W_total/max(Q_ajustado);

figure;
plot(t(idx_ajuste:i_final), Q_ajustado(idx_ajuste:i_final), 'b', 'LineWidth', 1.5);
xlabel('Tempo (s)');
ylabel('Q (J)');
title('Calor liberado na combustão ');
grid on;

% Fração de massa queimada
x = Q_ajustado/Q_fornecido;
figure;
plot(t(idx_ajuste:i_final), x(idx_ajuste:i_final), 'b', 'LineWidth', 1.5);%xlabel('Tempo (s)');
ylabel('Fração queimada');
title('Fração queimada de combustível ');
grid on;

%% Gráfico de dP/dt x Tempo
figure;
plot(t_derivada, dP_dt_suavizada, 'b-', 'LineWidth', 1.5);
xlabel('Tempo (s)');
ylabel('dP/dt (Pa/s)');
title('Taxa de Variação da Pressão Durante a Combustão');
grid on;

%% Gráfico de dQ/dt X Tempo
figure;
plot(t_derivada,dQ_dt_suavizada,'b');
xlabel('t (s)');
ylabel('Taxa de liberação de calor (J/s)');
title('Taxa de Liberação de Calor Durante a Combustão');
grid on;

%% Gráfico de n
figure;
plot(t_derivada,n,'b');
xlabel('t (s)');
ylabel('Expoente politrópico');
title('Expoente politrópico');
grid on;

%% Gráfico de Pressão
figure;
subplot(2, 1, 1);
plot(mean_t, mean_P_suavizada, 'r-');
title('Pressão Suavizada Média');
xlabel('Tempo (s)');
ylabel('Pressão (Pa)');
grid on;

%% Gráfico de Stroke

```

```

subplot(2, 1, 2);
plot(mean_t, mean_S_suavizado, 'g-');
title('Stroke Suavizado Médio');
xlabel('Tempo (s)');
ylabel('Stroke (mm)');
grid on;

%% Gráfico de P x V com áreas de Wcomp e Wexp
figure;
hold on;
% Plot da curva geral P-V
plot(V, P_suavizada, 'k-', 'LineWidth', 1.5);
% Preencher a área da compressão (Wcompressão)
fill([V_compressao; flipud(V_compressao)], [P_compressao; zeros(size(P_compressao))], 'r',
'FaceAlpha', 0.3, 'EdgeColor', 'none');
% Preencher a área da expansão (Wexpansão)
fill([V_expansao; flipud(V_expansao)], [P_expansao; zeros(size(P_expansao))], 'g', 'FaceAlpha',
0.3, 'EdgeColor', 'none');
% Marcar os pontos de transição (PMS)
plot(V(idx_compressoes_fim), P_suavizada(idx_compressoes_fim), 'bo', 'MarkerSize', 8,
'MarkerFaceColor', 'b');

xlabel('Volume (m³)');
ylabel('Pressão (Pa)');
title('Diagrama P-V: Trabalho na Compressão e Expansão');
legend('Curva P-V', 'Área W_{compressão}', 'Área W_{expansão}', 'Ponto Morto Superior
(PMS)', 'Location', 'Best');
grid on;
hold off;

%% Exibição de resultados médios
fprintf('\n=== Resultados médios ===\n');
fprintf('Pressão máxima média: %.4f bar\n', mean(all_max_P_suavizada)/10^5);
fprintf('Desvio Padrão da Pressão máxima: %.4f bar\n', std(all_max_P_suavizada)/10^5);
fprintf('Taxa de Variação de Pressão máxima média: %.4f bar/s\n',
mean(all_max_dP_dt_suavizada)/10^5);
fprintf('Desvio Padrao da Taxa de Variação de Pressão máxima: %.4f bar/s\n',
std(all_max_dP_dt_suavizada)/10^5);
fprintf('Ignition Delay médio: %.4f segundos\n', mean(ignition_delay));
fprintf('Desvio Padrao do Ignition Delay: %.4f segundos\n', std(ignition_delay));
fprintf('Temperatura máxima média: %.4f K\n', mean(all_T_maxima));
fprintf('Energia fornecida %.4f J\n', Q_fornecido);
fprintf('Calor liberado: %.4f J\n', max(Q_acumulado));
fprintf('Calor liberado (ajustado): %.4f J\n', max(Q_ajustado));
fprintf('Taxa máxima de liberação de calor: %.4f J/s\n', max(dQ_dt));
fprintf('Trabalho experimental: %.4f J\n', W_experimental);
fprintf('Trabalho expansão: %.4f J\n', W_expansao);
fprintf('Trabalho expansão*: %.4f J\n', W_expan);
fprintf('Trabalho total: %.4f J\n', W_total);
fprintf('Eficiencia da combustão: %.4f %\n', eficiencia_Q*100);
fprintf('Eficiencia termodinâmica: %.4f %\n', eficiencia_W*100).

```

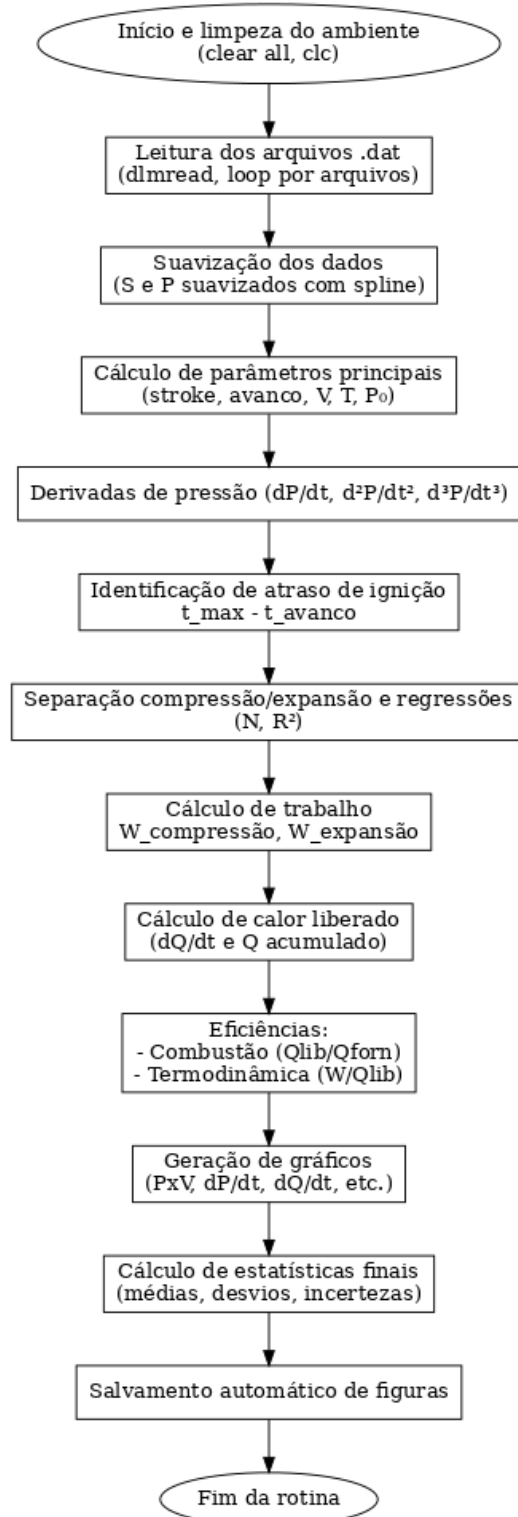


Figura 32: Fluxograma da rotina de processamento dos ensaios na Máquina de Compressão Rápida (MCR)

Apêndice II – Resultados condensados

Tabela 22: Resultados de Pressão Máxima, Atraso de Ignição, Temperatura Máxima, Calor Liberado na combustão ajustada e Eficiência de Combustão.

	Mistura de Combustível	Avanço (mm)	RC (-)	Stroke (mm)	Pressão antes da compressão (bar)	Média da pressão máxima (bar)	Atraso de Ignição calculado (s)	Média da temperatura máxima (°C)	Calor liberado ajustado (J)	Eficiência combustão (%)
1	E100	-3	25,02	177	2,0755	115,0	0,0036	1425,8	119,4	2,4
2	E950B00A50	-3	25,02	177	2,0072	132,6	0,0010	1627,8	585,3	11,9
			24,07	170	1,9164	132,0	0,0010	1616,2	587,7	12,5
			22,98	162	2,0305	125,5	0,0012	1336,2	558,6	12,4
			22,03	155	2,1472	115,5	0,0013	1624,3	489,9	11,3
			21,08	148	2,1570	108,7	0,0015	1556,4	429,1	10,4
			20,00	140	2,1101	90,6	0,0326	1402,0	319,1	8,6
3	E925B25A50	-3	25,02	177	2,0468	129,3	0,0011	1496,8	518,9	10,6
			24,07	170	2,0180	121,6	0,0010	1480,6	398,2	8,5
			22,98	162	2,0953	110,0	0,0016	1444,2	101,8	2,2
			22,03	155	2,0941	103,5	0,0017	1421,9	102,2	2,4
			21,08	148	2,0442	98,2	0,0107	1368,4	111,7	2,7
			20,00	140	2,1101	84,9	0,0008	1321,9	114,7	2,9
			19,05	133	2,1235	83,4	0,0140	1234,8	104,9	2,9
			17,96	125	2,3126	78,2	0,0260	1304,4	102,4	2,9
4	E950B50A00	-3	25,02	177	2,0365	110,1	0,0010	1330,6	165,3	3,3
			24,07	170	2,1086	106,0	0,0010	1348,6	129,7	2,7
			22,98	162	2,1844	97,8	0,0008	1317,2	151,9	3,3
			22,03	155	2,1155	92,7	0,0009	1309,8	137,1	3,2
			21,08	148	2,1799	88,8	0,0010	1296,5	133,2	3,2
5	E975B00A25	-3	25,02	177	2,0122	116,3	0,0015	1417,0	442,0	9,0
			24,07	170	2,1052	105,6	0,0041	1393,9	128,0	2,7
			22,98	162	1,9679	102,5	0,0046	1386,2	447,5	9,9
			21,08	148	2,0743	96,4	0,0126	1313,3	118,6	2,8
			20,00	140	2,0652	88,5	0,0358	1337,3	100,7	2,5
			19,05	133	2,1710	85,0	0,0109	1329,8	96,9	2,6
6	E950B25A25	-3	25,02	177	1,8814	122,1	0,0062	1489,9	536,3	12,8
7	E925B50A25	-3	25,02	177	1,9944	120,0	0,0011	1423,0	534,1	11,2
			24,07	170	1,8446	116,8	0,0012	1420,7	508,4	11,2
			22,98	162	2,0171	102,9	0,0013	1346,8	399,6	9,2
			22,03	155	1,9925	96,3	0,0011	1349,4	273,3	9,0
			21,08	148	1,9323	88,6	0,0123	1329,2	119,4	3,0
			20,00	140	2,0324	86,8	0,0125	1318,9	113,4	3,0
8	E975B25A00	-3	19,05	133	2,1746	80,8	0,0169	1297,7	107,3	2,9
			25,02	177	2,4752	103,1	0,0024	1313,1	152,5	3,1
9	E900B50A50	-3	24,07	170	2,0616	103,0	0,0018	1343,6	146,0	3,1
			25,02	177	2,2752	116,2	0,0012	1365,7	553,9	11,3
			24,07	170	2,1466	117,1	0,0011	1391,6	483,8	10,3
			22,98	162	2,0066	111,5	0,0011	1397,6	415,7	9,2
			22,03	155	2,0828	102,4	0,0010	1344,7	375,0	8,7
			21,08	148	2,3034	86,7	0,0010	1405,1	134,9	3,2
			20,00	140	2,1697	82,0	0,0219	1268,3	124,0	3,1
			19,05	133	2,1466	79,4	0,0313	1267,2	116,8	3,1
			17,96	125	2,3056	74,3	0,0427	1257,1	104,8	2,9

Tabela 23: Comparação do valor do atraso de ignição obtido pelas imagens da câmera e o obtido pela rotina Matlab.

	Mistura de Combustível	Avanço (mm)	RC (-)	Stroke (mm)	Atraso de Ignição (s)				Erro relativo
					Visual	Desvio Padrão Visual	Calculado	Desvio Padrão Calculado	
1	E100	-3	25,02	177	0,0011	0,0900	0,0036	0,0015	0,25%
2	E950B00A50	-3	25,02	177	0,0009	0,0080	0,0010	0,0002	0,01%
			24,07	170	0,0009	0,0170	0,0010	0,0000	0,01%
			22,98	162	0,0009	0,0190	0,0012	0,0003	0,03%
			22,03	155	0,0009	0,0450	0,0013	0,0002	0,04%
			21,08	148	0,0010	0,0240	0,0015	0,0004	0,05%
			20,00	140	0,0010	0,0460	0,0326	0,0348	3,16%
3	E925B25A50	-3	25,02	177	0,0009	0,0070	0,0011	0,0003	0,02%
			24,07	170	NULL	NULL	0,0010	0,0001	0,10%
			22,98	162	NULL	NULL	0,0016	0,0000	0,16%
			22,03	155	0,0010	0,0240	0,0017	0,0005	0,07%
			21,08	148	0,0011	0,0640	0,0107	0,0294	0,96%
			20,00	140	0,0010	0,0460	0,0008	0,0001	0,02%
			19,05	133	0,0012	0,0580	0,0140	0,0315	1,28%
			17,96	125	0,0012	0,0480	0,0260	0,0397	2,48%
4	E950B50A00	-3	25,02	177	0,0010	0,0420	0,0010	0,0001	0,00%
			24,07	170	0,0010	0,0220	0,0010	0,0001	0,00%
			22,98	162	0,0011	0,0750	0,0008	0,0002	0,03%
			22,03	155	0,0011	0,0700	0,0009	0,0001	0,02%
			21,08	148	0,0011	0,0410	0,0010	0,0002	0,01%
5	E975B00A25	-3	25,02	177	0,0010	0,0640	0,0015	0,0009	0,05%
			24,07	170	0,0010	0,0810	0,0041	0,0017	0,31%
			22,98	162	0,0011	0,0860	0,0046	0,0014	0,35%
			21,08	148	0,0012	0,0410	0,0126	0,0226	1,14%
			20,00	140	0,0013	0,0710	0,0358	0,0352	3,45%
			19,05	133	0,0012	NULL	0,0109	0,0155	0,97%
6	E950B25A25	-3	25,02	177	0,0009	0,0470	NULL	NULL	0,09%
			24,07	170	0,0009	0,0330	NULL	NULL	0,09%
			22,98	162	0,0009	0,0540	NULL	NULL	0,09%
			22,03	155	0,0009	0,0660	NULL	NULL	0,09%
			21,08	148	0,0010	0,0052	NULL	NULL	0,10%
			20,00	140	0,0010	0,0590	NULL	NULL	0,10%
7	E925B50A25	-3	25,02	177	0,0009	0,0050	0,0011	0,0001	0,02%
			24,07	170	0,0009	0,0180	0,0012	0,0001	0,03%
			22,98	162	0,0010	0,0080	0,0013	0,0001	0,03%
			22,03	155	0,0011	0,0490	0,0011	0,0002	0,00%
			21,08	148	0,0011	0,0470	0,0123	0,0301	1,12%
			20,00	140	0,0012	0,0590	0,0125	0,0272	1,13%
			19,05	133	0,0010	0,0600	0,0169	0,0281	1,59%

8	E975B25A00	-3	25,02	177	0,0011	NULL	0,0024	0,0021	0,13%
			24,07	170	0,0017	0,0640	0,0018	0,0010	0,01%
9	E900B50A50	-3	25,02	177	0,0009	NULL	0,0012	0,0003	0,03%
			24,07	170	0,0009	0,0120	0,0011	0,0001	0,02%
			22,98	162	0,0010	0,0200	0,0011	0,0003	0,01%
			22,03	155	0,0010	NULL	0,0010	0,0002	0,00%
			21,08	148	0,0010	NULL	0,0010	0,0002	0,00%
			20,00	140	0,0010	NULL	0,0219	0,0341	2,09%
			19,05	133	0,0011	NULL	0,0313	0,0324	3,02%
			17,96	125	0,0013	NULL	0,0427	0,0341	4,14%

Tabela 24: Resultados de Pressão Máxima, Atraso de Ignição, Temperatura Máxima, Calor Liberado na combustão ajustada e Trabalho Total.

	Combustível	Avanço	Stroke (mm)	Carga (%)	Pressão máxima (bar)	Atraso de Ignição (s)	Média da temperatura máxima (°C)	Calor liberado na combustão (J)	Trabalho Total (J)
1	DM	0	177	50%	99,3	0,0010	637,2	601,8	-146,2
				25%	100,6	0,0011	781,6	1342,9	233,1
		-1	177	50%	104,2	0,0033	669,5	533,2	-136,1
				25%	103,3	0,0010	789,1	1231,5	244,0
		-2	177	50%	112,2	0,0009	691,7	471,7	-152,1
				25%	110,4	0,0010	810,9	1106,1	227,0
		-3	177	50%	113,1	0,0010	688,3	332,8	-151,7
				25%	114,2	0,0010	796,9	1132,5	236,0
		-4	177	50%	116,3	0,0010	704,9	355,0	-176,5
				25%	123,8	0,0010	831,5	1162,8	213,2
2	E925B50A25	0	177	50%	106,4	0,0012	880,8	1582,2	317,5
				25%	105,7	0,0011	671,7	157,7	-308,4
		-1	177	50%	101,2	0,0012	865,3	1529,0	397,8
				25%	104,2	0,0011	700,9	544,9	-130,7
		-2	177	50%	105,4	0,0016	908,0	1551,7	434,2
				25%	106,2	0,0012	696,0	494,6	-184,6
		-3	177	50%	111,1	0,0017	908,3	1535,6	407,7
				25%	111,3	0,0013	714,2	405,3	-127,2
		-4	177	50%	111,9	0,0016	907,5	1425,5	395,2
				25%	105,9	0,0026	676,4	430,6	-276,8
3	E925B25A50	0	177	50%	106,6	0,0041	684,7	587,7	-181,5
				25%	105,3	0,0050	908,4	1602,5	385,7
		-1	177	50%	106,4	0,0047	902,8	1533,6	386,1
				25%	107,0	0,0030	728,0	579,4	-130,0
		-2	177	50%	112,9	0,0022	916,2	2029,8	403,0
				25%	113,6	0,0030	917,6	1517,8	407,5
		-3	177	50%	116,9	0,0012	727,4	460,8	-120,8
				25%	116,6	0,0024	919,2	1485,6	421,1
		-4	177	50%	116,4	0,0029	724,3	434,2	-141,9
				25%	120,8	0,0024	921,1	1595,5	447,8

Apêndice III – Curvas de Pressão Suavizada Média e Stroke Suavizado Médio

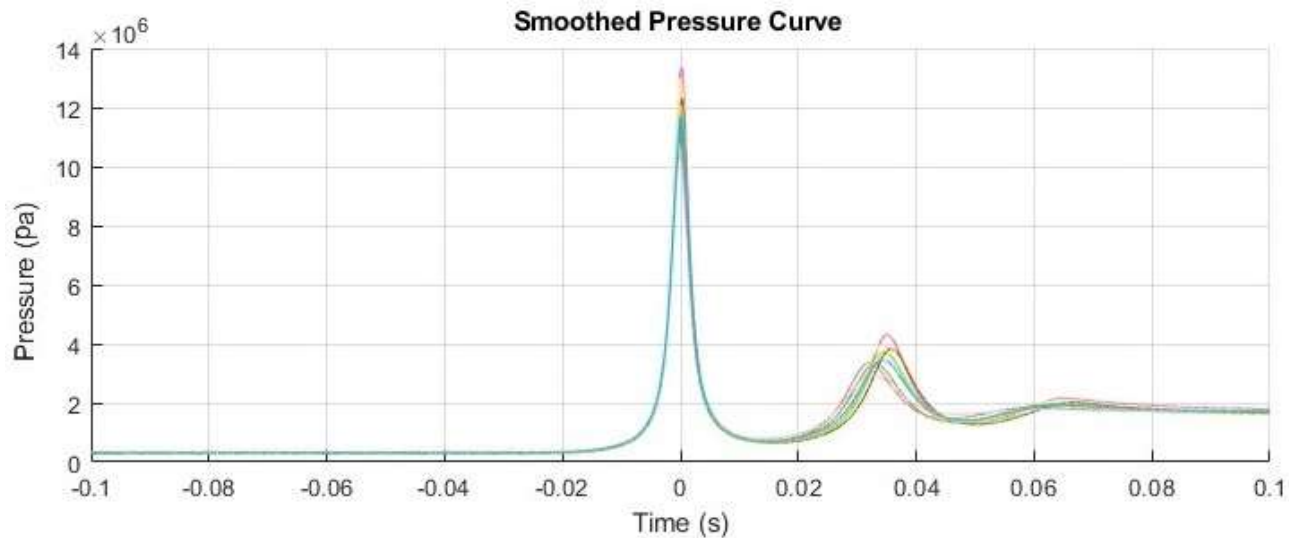


Figura 33: Curva de Pressão Média Suavizada para cada mistura de combustível em RC = 25,02 e avanço de 3 mm antes do PMS.

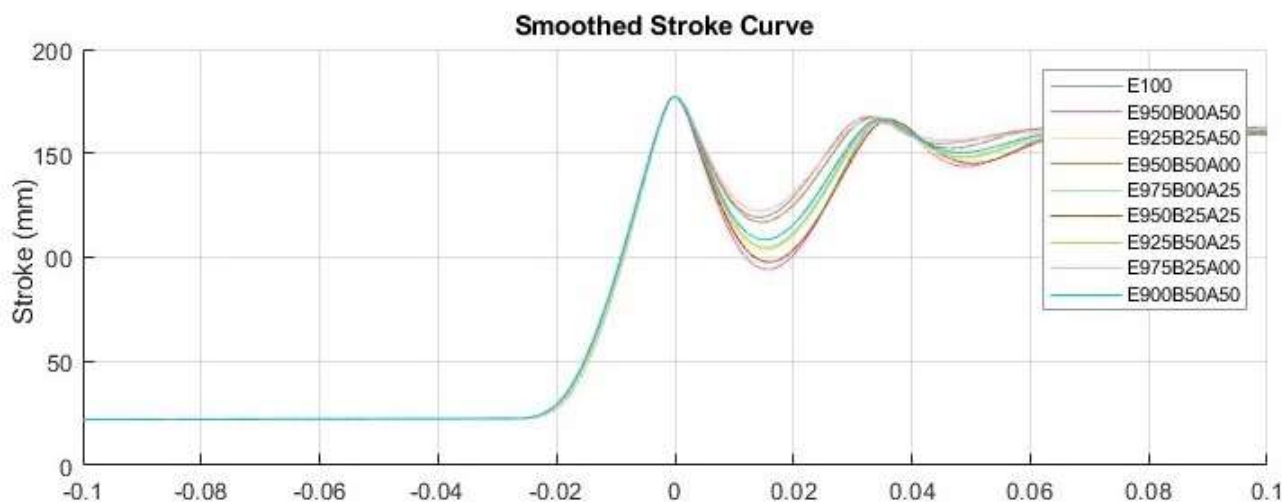


Figura 34: Curva de Curso Médio Suavizado para cada mistura de combustível em RC = 25,02 e avanço de 3 mm antes do PMS.