

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica com a finalidade de estabelecer, inicialmente, os conceitos teóricos de combustíveis, combustão e formação de poluentes na operação de um motor Diesel-gás. Posteriormente são apresentados os métodos, propostos por diversos pesquisadores, para a redução das emissões.

2.1. Propriedades do Gás Natural e do Óleo Diesel

Gás Natural

O gás natural é um fluido homogêneo de baixa densidade e viscosidade, constituído por uma mistura de hidrocarbonetos e outros componentes gasosos que se encontram naturalmente em acumulações (bacias sedimentares). Os constituintes não hidrocarbonetos como gás sulfúrico, gás carbônico e nitrogênio são, geralmente, considerados como impurezas. Hélio e vapor d'água, ocasionalmente, podem também ser encontrados na mistura gasosa.

A composição típica de um gás natural pode ser dada como (Pedrosa, 2005):

- Metano (CH_4) → usualmente > 80%;
- Etano (C_2H_6) → 2 a 10%;
- Propano (C_3H_8) → < 5%;
- Butano Normal ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) e Isobutano ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) → <2%;
- Pentano Normal ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$) Isopentano ($i\text{-C}_5\text{H}_{12}$) → <1%;
- Hexano (C_6H_{14}) → <0,5%;
- Outros componentes parafínicos:
 - Heptano e frações mais pesadas ($\text{C}_7\text{H}_{16}^+$) → traços
- Hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos: ocasionalmente podem ocorrer em pequenas proporções;

- Impurezas comuns: Nitrogênio (N_2), Dióxido de Carbono (CO_2) e Gás Sulfídrico (H_2S);
- Outros gases: Hélio (He), Vapor d'água (H_2O).

As propriedades físico-químicas do gás natural dependem de sua composição, que de maneira semelhante ao petróleo, pode variar de uma reserva para outra (Petrobras, 1989). Assim, mais adiante na Tabela 3, é apresentada a composição típica do gás natural fornecida pela Companhia Distribuidora de Gás do Estado do Rio de Janeiro (CEG).

Um fato importante sobre o gás natural é que exibe a razão mais alta de H/C entre todos os combustíveis fósseis. Isto origina as emissões mais baixas tanto de CO_2 quanto de material particulado. Em combustíveis fósseis, somente o carbono (C) e hidrogênio (H) contribuem significativamente ao conteúdo energético dos mesmos. Se a combustão é executada sob as melhores condições (quantidade correta de oxigênio), hidrogênio levará a formação de vapor d'água, enquanto carbono será transformado em dióxido de carbono. Considerando que as emissões de água não têm impacto ambiental, para reduzir-se as emissões de CO_2 , então, é preferível utilizar-se combustíveis com elevadas relações de H/C (Pascoli et al., 2001).

O gás natural tem uma temperatura de auto-ignição relativamente alta, resultado do elevado percentual de metano (CH_4), com alto número de octana. Esta é uma vantagem frente aos outros combustíveis gasosos, pois assim a razão de compressão de muitos motores Diesel pode ser mantida na operação Diesel-gás (Papagiannakis e Hountalas, 2003).

Em situações que o gás natural contenha um elevado percentual de Propano (C_3H_8), que possui octanagem inferior ao do metano, poderá ocorrer detonação em motores com taxas de compressão excessivamente elevadas (Verdi, 2002).

Óleo Diesel

O óleo Diesel, ou simplesmente Diesel, é obtido do petróleo cru, através do processo de destilação fracionada, sendo constituído basicamente por hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contém átomos de Carbono e Hidrogênio) e baixas concentrações de enxofre, nitrogênio e oxigênio.

Embora a composição do Diesel seja muito complexa em virtude do grande número de hidrocarbonetos pesados que dele fazem parte, esta pode ser representada por um hidrocarboneto específico e dividida em grupos. Uma divisão característica seria (Taylor, 1976):

Óleo Diesel Leve	$C_{12}H_{26}$ (dodecano)
Óleo Diesel Médio	$C_{13}H_{28}$ (tridecano)
Óleo Diesel Pesado	$C_{14}H_{30}$ (tetradecano)

O óleo Diesel leve é o mais recomendado para motores acima de 1200 rpm, sendo utilizado em aplicações veiculares e estacionários (Obert, 1971).

O combustível Diesel veicular é produzido de modo a atender requisitos definidos de qualidade, que visam garantir que o produto apresente condições de assegurar as exigências dos motores.

A qualidade de ignição do Diesel pode ser medida por seu número de cetano (NC), que em certa medida, caracteriza a cinética de combustão, tendo assim influência no espectro de substâncias emitidas pelo motor. A escala do número de cetano é definida por mistura de dois combustíveis referenciais de hidrocarbonetos puros. Cetano (n-hexadecano, $C_{16}H_{34}$), um hidrocarboneto com alta qualidade de ignição, representa o topo da escala com um $NC=100$. Um Isocetano, também denominado Heptalmetilnonano (HMN), o qual tem uma qualidade muito baixa de ignição, representa o fundo da escala com $NC=15$. O motor usado na determinação do número de cetano é padronizado (monocilíndrico). Assim o número de cetano é dado por (Heywood, 1988):

$$NC = (\% n\text{-hexadecano}) + 0,15 \times (\% HMN) \quad (1)$$

O número de cetano para motores Diesel, em geral, situa-se na faixa de 40 e 60. Valores inferiores a 40 podem causar fumaça na descarga, com aumento de consumo, perda de potência e aumento de ruído (batida). Quanto maior for o número de cetano, menor será o retardo de ignição, por conseguinte, melhor será sua capacidade de queima (Obert, 1971).

Outras características relevantes do combustível Diesel (para emissões) são: a densidade, a viscosidade, a razão H/C, o teor de enxofre, a presença de contaminantes, o teor de hidrocarbonetos cíclicos (aromáticos, derivados da cadeia fundamental do benzeno) e obviamente, o poder calorífico.

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre algumas características físico-químicas do Gás Natural (GN) e do Óleo Diesel.

Tabela 2 – Comparação entre as propriedades físico-químicas do GN e do óleo Diesel.

Propriedades	Gás Natural	Óleo Diesel
Fórmula química do hidrocarboneto principal	CH ₄	C ₁₂ H ₂₆
Relação atômica H/C do combustível	3,82 ^a	1,85 ^b
Massa molecular [g/mol]	17,7	170
Massa específica [kg/m ³], 20°C e 1 atm	0,736	830
Razão ar/combustível estequiométrica [kg/kg]	16,99/1	14,99/1
Temperatura de auto-ignição [°C]	632	254
Poder calorífico superior [kJ/kg]	53.970	45.590
Poder calorífico inferior [kJ/kg]	48.750	42.450
Limite de inflamabilidade no ar [% por vol.]	5-15	0,7-0,5
Número de octana	130	20
Número de cetano [NC]	-	44-50
Calor de combustão de 0,028m ³ de mistura estequiométrica a 1 atm e 15,6 °C [kcal/kg]	771	773,5
Velocidade de propagação da chama [cm/s]	33,5	33-47
Viscosidade a 37,8 °C [cSt]	-	2-4

Fontes: (Taylor, 1976; Bet, 1991; Baukal, 2001; ^aCEG, 2004; ^bNBR 14489, 2000;)

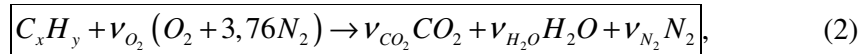
2.2. Combustão em Motores Diesel-gás

A combustão da mistura combustível-ar no interior do cilindro do motor é um dos processos que influenciam a potência, rendimento e emissões do motor (Heywood, 1988). Alguns conceitos preliminares e relevantes na combustão de motores Diesel-gás e seus efeitos na emissão de poluentes serão abordados para um melhor entendimento da operação do motor dual.

2.2.1. Combustão Perfeita e Real

A combustão perfeita é realizada com a quantidade de ar teórico¹ ou de oxigênio estequiométrico, resultando numa combustão completa do combustível.

Quando se consegue a combustão completa dos reagentes com o ar teórico, os produtos resultantes não contém oxigênio. A equação geral para a combustão de um hidrocarboneto com ar apresenta a seguinte forma (Wyllen, 1995):



onde os coeficientes relativos às substâncias são conhecidos como os coeficientes estequiométricos. A conservação das espécies químicas fornece a quantidade de ar teórica. Assim:

$$\begin{aligned} C : \nu_{CO_2} &= x \\ H : 2\nu_{H_2O} &= y \\ N_2 : \nu_{N_2} &= 3,76\nu_{O_2} \\ O_2 : \nu_{O_2} &= \nu_{CO_2} + (\nu_{H_2O} / 2) = x + (y/4) \end{aligned} \quad (3)$$

Outro parâmetro importante é a relação ar combustível (A/C) ou seu recíproco (C/A). Estas relações são calculadas em base mássica, sendo também calculadas em base molar. Assim;

$$\begin{aligned} (A/C) &= \frac{m_{ar}}{m_{comb}} \\ (A/C)_{molar} &= \frac{n_{ar}}{n_{comb}} \end{aligned} \quad (4)$$

Tais relações são vinculadas através das massas moleculares do ar (M_{ar}) e do combustível (M_{comb}), isto é:

$$(A/C) = \frac{m_{ar}}{m_{comb}} = \frac{n_{ar}}{n_{comb}} \frac{M_{ar}}{M_{comb}} = (A/C)_{molar} \frac{M_{ar}}{M_{comb}} \quad (5)$$

¹ O ar teórico é a quantidade de ar atmosférico que fornece a quantidade exata de moléculas de oxigênio necessárias para efetuar a combustão estequiométrica. A composição do oxigênio atmosférico é aproximadamente 21% em volume e 23% em massa.

Para uma combustão perfeita ou estequiométrica, utiliza-se o subscrito “e” para indicar que a relação se refere a 100% do ar teórico ou estequiométrico.

Em seguida, serão determinadas as equações de combustão estequiométricas e as razões $(A/C)_e$ para o gás natural e o óleo Diesel.

Gás Natural

O primeiro passo será obter a representação geral do gás natural (C_xH_y) a partir da composição, típica deste, sendo esta fornecida pela Companhia Distribuidora de Gás – CEG (Tabela 3).

Tabela 3 – Composição média do gás natural fornecido pela CEG

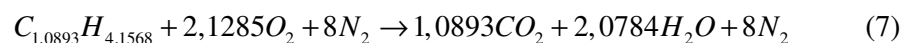
COMPONENTE	FORMULA	% VOLUME	% MASSA
Metano	CH ₄	90,17	81,93
Etano	C ₂ H ₆	7,46	12,71
Propano	C ₃ H ₈	1,28	3,19
Nitrogênio	N ₂	0,65	1,03
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,41	1,02
Outros componentes	IC ₄ +NC ₄ +IC ₅ +NC ₅ +C ₆	0,03	0,12

Fonte: (CEG, 2004).

Para esta composição tem-se:

$$\begin{array}{c}
 [C] \qquad [H] \\
 \begin{bmatrix} 0,9017 & CH_4 \\ 0,0746 & C_2H_6 \\ 0,0128 & C_3H_8 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,9017 \\ 0,1492 \\ 0,0384 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3,6068 \\ 0,4476 \\ 0,1024 \end{bmatrix} \Rightarrow C_{1,0893}H_{4,1568} \quad (6)
 \end{array}$$

Logo, $C_{1,0893}H_{4,1568}$ é a representação geral do hidrocarboneto do gás natural. Depois de identificados os coeficientes estequiométricos, relativos às substâncias, pode ser determinada a equação de combustão perfeita já balanceada:



A relação ar-gás estequiométrica em base molar é:

$$(A/C)_{gás,molar} = \frac{(2,1285+8)}{1} = 10,1285 \text{ kmol de ar / kmol de gás} \quad (8)$$

A relação ar-gás estequiométrica em base mássica pode ser encontrada introduzindo-se as massas moleculares do ar e do gás natural.

$$(A/C)_{gás_e} = (A/C)_{gás,molar} \frac{M_{ar}}{M_{gás}} = 10,1285 \frac{28,97}{(1,0893 \times 12) + (4,1568 \times 1,008)} \quad (9)$$

$$\boxed{(A/C)_{gás_e} = 16,99 \frac{kg_{ar}}{kg_{gás}}} \quad (10)$$

Então, quando se tem 16,99 quilogramas de ar para cada quilograma de gás natural, tem-se a combustão estequiométrica.

Óleo Diesel

Como já dito anteriormente, em motores Diesel de média e alta rotação, o óleo Diesel leve (dodecano, $C_{12}H_{26}$) é o mais utilizado (Taylor, 1976).

Então, a equação de combustão do dodecano já balanceada será:



Logo, a relação ar-Diesel estequiométrica em base molar é:

$$(A/C)_{D,molar} = \frac{(18,5+69,56)}{1} = 88,06 \text{ kmol de ar / kmol de Diesel} \quad (12)$$

A relação ar-Diesel estequiométrica em base mássica pode ser encontrada introduzindo-se as massas moleculares do ar e do óleo Diesel.

$$(A/C)_{D_c} = (A/C)_{D_{molar}} \frac{M_{ar}}{M_D} = 88,06 \frac{28,97}{(12 \times 12) + (26 \times 1,008)} \quad (13)$$

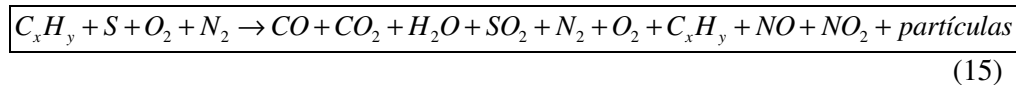
$$(A/C)_{D_c} = 14,99 \frac{kg_{ar}}{kg_{Diesel}} \quad (14)$$

Quando se tem 14,99 quilogramas de ar para cada quilograma de Diesel, tem-se a combustão estequiométrica.

2.2.2. Combustão Real

Embora as equações de combustão estequiométrica do gás natural e do óleo Diesel sejam de uso comum, o processo real da combustão não ocorre de maneira tão simples. Este processo é de complexa natureza química e física, cujo início e desenvolvimento, dependem das velocidades das reações e das condições de transferência de energia e massa na zona da chama.

A combustão real ocorre com maior ou menor excesso de ar e com presença de alguma quantidade de produtos intermediários da combustão. Assim, para uma reação genérica de combustão de um hidrocarboneto com ar, com poluentes nos produtos, ter-se-á seguinte equação não balanceada (Andrade, J. e Teixeira, P.; 2003):



2.2.3. Processo de Combustão em Motores Diesel-gás

Os motores Diesel-gás admitem uma mistura ar-gás natural pobre, e não homogênea, durante o percurso de admissão, e só chega a ser homogênea durante a etapa de compressão (Ishida et al., 2001).

Perto do final da etapa de compressão da mistura ocorre a injeção de um pequeno volume de óleo Diesel. Este combustível pulverizado evapora e se inflama rapidamente ao entrar em contato com os gases aquecidos no interior do cilindro, exatamente da mesma maneira como ocorre durante a operação de um motor com ignição por compressão tradicional. A ignição acontece nas vizinhanças das gotículas do óleo injetado (Yang et al., 1992; Shenghua et al.,

2003). Uma vez que a combustão inicia-se em poucos pontos, formam-se frentes de chama turbulenta, que se propagam por toda a carga contida na câmara de combustão, consumindo assim, a pré-mistura de ar e gás natural (Badr et al., 1999; Mansour et al. 2001; Selim, 2003).

A combustão da mistura ar-gás natural é caracterizada por um longo tempo de ignição. Aumentando-se o teor de gás da mistura, deve-se aumentar o atraso de ignição ótimo do jato piloto de Diesel, devido ao maior calor específico da mistura (Karim, 1980; Selim, 2003; Shenghua, 2003; Papagiannakis e Hountalas, 2003; Bhandari, 2005).

Resultados experimentais também mostram que o atraso de ignição ótimo ocorre até um valor limite, a partir do qual, o enriquecimento adicional diminui tal atraso (Karim, 1980). Outras razões para o atraso de ignição podem ser: a concentração de oxigênio, reduzido devido ao deslocamento do ar por gás natural, e um efeito quimicamente inibidor do combustível alternativo na taxa de reação do combustível Diesel (Nielsen et al., 1987).

Como resultado da combustão no motor dual pode-se obter leve aumento da eficiência térmica em condições de plena carga, tanto ao verificado em seu funcionamento original Diesel, como o obtido dos motores do ciclo Otto dedicados ao gás natural (McLean e Lave, 2003; Selim, 2003; Bhandari, 2005). Também são verificadas operações com significantes reduções de fumaça ou material particulado (Badr et al., 1999; Pereira et al., 2005) e com uma reduzida produção de NO_x em relação ao motor Diesel tradicional (Badr et al., 1999; Kusaka et al., 2000; Papagiannakis e Hountalas, 2003).

Por outro lado, são dois os principais problemas envolvendo a combustão em motores Diesel-gás: queima incompleta do combustível gasoso em misturas pobres em cargas baixas e a mudança do regime para a detonação (Karim, 1980).

Queima Incompleta em Cargas Baixas

Uma característica da operação do motor Diesel-gás é o menor rendimento em cargas baixas, especialmente quando utilizamos pequenas quantidades de Diesel piloto (altas taxas de substituição Diesel por gás natural). Observa-se incremento do consumo de energia específica e operação instável do motor (Badr et al., 1999; Pereira et al., 2005), além de altas emissões de CO e HC relativas aos

correspondentes níveis de operação Diesel tradicional (Badr, et al., 1999; Kusaka et al., 2000; Papagiannakis e Hountalas, 2003).

Em cargas muito baixas, uma proporção significativa de gás não queima totalmente, devido ao grande excesso de ar existente. Ainda que o combustível piloto inflame normalmente, as chamas nas regiões de ignição com Diesel, não se propagam rapidamente e o tempo disponível é insuficiente para que a mistura pobre seja consumida totalmente (Karim, 1980; Badr et al., 1999). Este fato também é conhecido como o aumento do retardo de ignição, resultando em combustão atrasada na etapa de expansão (Nwafor, 2000; Selim, 2003; Shenghua, 2003).

Isto impõe limites à operação destes motores com um bom rendimento e menor taxa de emissões. Assim, Karim (1986) afirma que a tendência, em conversão de motores Diesel para Diesel-Gás, é de manter a operação apenas com óleo Diesel em baixas cargas.

Detonação

O fenômeno de ignição espontânea que causa a detonação é governado por altas pressões e temperaturas, em partes ou em toda região da mistura. Uma vez iniciada a ignição da mistura combustível-ar, a frente de chama turbulenta se propaga através da mistura comprimida por toda a câmara de combustão. Na medida em que a frente de chama avança, as pressões e temperaturas aumentam na mistura ainda não queimada, o que origina uma combustão súbita ou espontânea. Ocorre liberação extremamente rápida de muita energia contida na mistura combustível-ar, resultando em altas pressões locais. A natureza não homogênea desta distribuição de pressão causa ondas de pressão ou ondas de choque que se propagam através da câmara. Tais ondas podem causar a ressonância da câmara em sua frequência natural. Sob condições de detonação, o avanço da frente de chama é mais veloz, consumindo a mistura restante de modo muito mais rápido do que ocorreria às velocidades normais da chama. Portanto, a velocidade de propagação das frentes de chama (ou velocidade de queima) é um fator que influencia o fenômeno da detonação. A ocorrência e severidade da detonação também dependem da resistência do combustível à detonação e das características do motor para evitá-la (Heywood, 1988).

Karim (2003) define a detonação como um processo de combustão anormal que acontece usualmente em altas cargas.

Diversos resultados experimentais mostram que em altas cargas o desempenho do motor Diesel-gás supera a do apresentado na operação Diesel puro. Entretanto, uma limitação desta potência passa a ser a detonação e as temperaturas de admissão elevadas (Badr et al., 1999), mesmo que o gás natural seja composto quase exclusivamente de metano, hidrocarboneto com alto número de octana², o qual permite altas taxas de compressão (Karim, 1986,2003; Nwafor e Rice, 1994; Bhandari, 2005).

O incremento do combustível gasoso até o limite da detonação no motor dual leva à queda do rendimento térmico e da potência (Selim, 2003).

A região de detonação com gás natural será mais sensível quando são utilizados motores turbinados, devido às altas razões de compressão, ou quando a composição do gás natural incluir concentrações significativas de hidrocarbonetos mais pesados, em especial o propano (baixa resistência à detonação). Nesta última situação, o percentual de substituição do óleo Diesel no motor deverá ser reduzido (Badr et al., 1999; Verdi, 2002; Selim, 2003). O incremento da taxa de compressão geralmente aumenta a possibilidade de auto-ignição do combustível gasoso devido as maiores pressões e temperaturas alcançadas na câmara de combustão (Selim, 2003).

Karim e Zhigang (1992) estabelecem que a redução da detonação em motores Diesel-gás pode ser conseguida através de medidas como: diminuição das temperaturas e pressões na câmara de combustão, diminuindo a temperatura da água de arrefecimento do motor, otimizando as quantidades do combustível piloto injetado e regulando o início da injeção.

2.3. Formação de Poluentes em Motores Diesel-gás

Nos gases de escapamento do **motor Diesel**, a fuligem (fumaça preta que contém partículas sólidas e líquidas, com algum adicional de hidrocarboneto

² O número de octana mede a resistência à detonação. Os combustíveis gasosos têm maiores número de octana que os combustíveis líquidos convencionais.

absorvido), sob a denominação geral de material particulado (MP), representa uma fonte importante de emissão em motores Diesel.

O combustível Diesel contém muitas impurezas, como por exemplo o enxofre. No processo de combustão o enxofre é oxidado, produzindo dióxido de enxofre (SO₂), do qual uma fração pode ser oxidada para SO₃, que combinado com água pode formar aerossol de ácido de enxofre (Heywood, 1988).

Em **motores Diesel-gás** os níveis de MP são mais baixos, comparados aos do motor convencional Diesel. Na queima da mistura muito pobre do gás natural nenhuma fuligem é gerada por este.

Os níveis de concentrações de NO_x são mais baixos que aqueles relacionados aos motores convencionais Diesel, especialmente em altas cargas.

Por outro lado, as emissões de CO e HC são geralmente altas (Badr, et al., 1999; Kusaka et al., 2000; Papagiannakis e Hountalas, 2003).

Em seguida, detalham-se os mecanismos de formação dos principais poluentes em motores Diesel-gás.

2.3.1. Formação de MP

O material particulado produzido por um **motor Diesel** consiste, basicamente, de aglomerados de núcleos de carbono (fuligem), hidrocarbonetos, SO₃ ou ácido sulfúrico e água absorvidos ou condensados sobre esses núcleos (Braun, 2003). O maior percentual de material particulado resulta da combustão incompleta do óleo Diesel e alguma contribuição do óleo lubrificante (Heywood, 1988).

Em **motores Diesel-gás**, o material particulado e fumaça podem ser reduzidos devido à menor quantidade de combustível Diesel utilizado para a combustão (Karim, 1980; Kusaka *et al.*, 2000; Ishida *et al.*, 2001; Papagiannakis e Hountalas, 2003).

Pereira *et al.* (2005), através de resultados experimentais, como apresentado na Figura 2, indicam que as reduções das concentrações de material particulado, assim como a opacidade, decaem exponencialmente conforme se aumenta a taxa de substituição do Diesel por gás natural. A plena carga, a concentração de

particulados na descarga diminui em uma ordem de grandeza entre as condições de funcionamento original Diesel e com 50% de taxa de substituição Diesel/gás³.

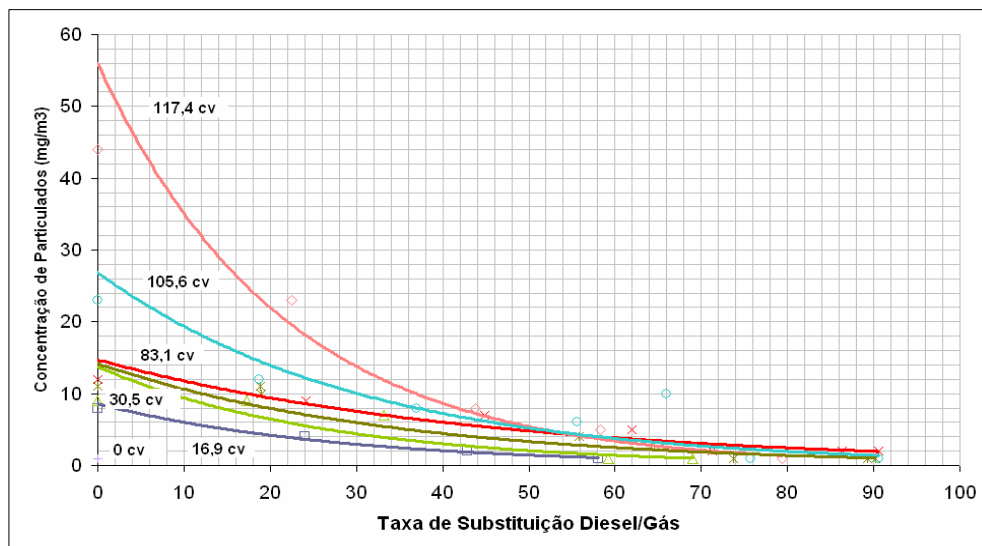


Figura 2—Particulados no escape - variação com carga e taxa de substituição (1800 rpm). Motor MWM 4.10 TCA.

Fonte: (Pereira *et al.*, 2005).

Bhandari (2005) também afirma que em condições de baixas cargas, o escapamento será sempre com menor nível de fumaça. Igualmente, operando em condições de máxima carga, a fumaça é ainda menor em relação a motores Diesel tradicionais.

Os melhores resultados obtidos em altas cargas e altas taxas de substituição, possivelmente, são devidos às maiores temperaturas alcançadas na combustão, do que aquelas em baixas cargas. Este fato promove uma maior taxa de oxidação de fuligem, contribuindo para a redução de MP no escapamento (Papagiannakis e Hountalas, 2003).

2.3.2. Formação de NO_x

Tanto óxido nítrico (NO) quanto o dióxido de nitrogênio (NO₂) são usualmente agrupados como NO_x, sendo o primeiro produzido em maior escala no interior do cilindro de um motor Diesel (Heywood, 1988).

³ A definição de taxa de substituição será especificada, mais adiante, no Capítulo 4.

Como reconhecido amplamente, a formação de NO é favorecido por altas concentrações de oxigênio e altas temperaturas da carga.

Os motores Diesel-gás “sofrem” com a baixa ignição do metano, que é o constituinte primário do gás natural. Experimentos em uma bomba de combustão têm mostrado que a auto-ignição do gás natural sob condições do piloto Diesel, exige temperaturas tão altas quanto 1100-1200 K. Este requisito de alta temperatura exige uma alta relação de compressão (aproximadamente 23:1) ou uma elevada temperatura do ar admitido. Tais opções trazem efeitos negativos no desempenho do motor e na formação de NO (Agarwal e Assanis, 1997).

No motor Diesel-gás, conforme se incrementa a razão de massa de gás natural⁴, consegue-se diminuir as concentrações de NO comparadas às de uma operação normal Diesel (vide Figura 3). As possíveis explicações para esta redução, são, a menor intensidade da combustão pré-misturada, a redução da temperatura do gás (devido ao incremento da capacidade de calor específico da mistura), a combustão mais atrasada e a redução da concentração de oxigênio devido à presença de massa de gás natural, a qual substitui uma quantidade igual de ar na carga do cilindro (Kusaka *et al.*, 2000; Papagiannakis e Hountalas, 2003).

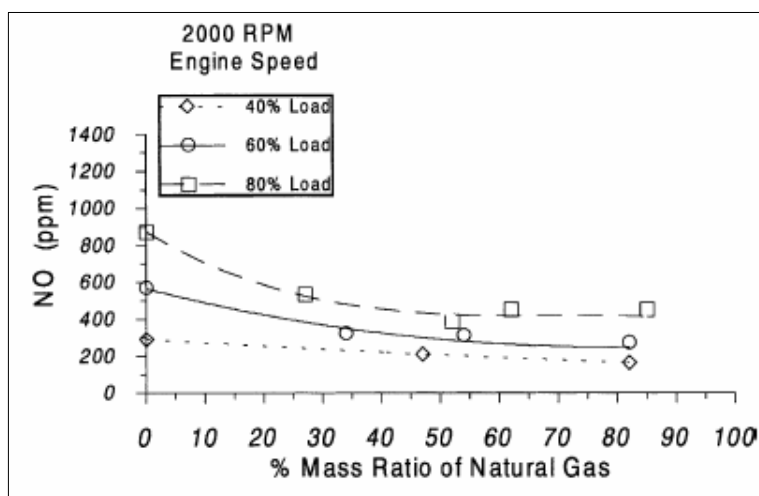


Figura 3 – NO com variação da razão da massa de gás natural, em 2000 rpm e varias cargas do motor.

Fonte: Papagiannakis e Hountalas, 2003.

⁴ A razão de massa de gás natural é a divisão do consumo de gás natural pelo consumo total (Diesel e gás natural).

2.3.3. Formação de CO

Resultados experimentais têm demonstrado o incremento das emissões de CO em motores Diesel-gás em relação aos motores Diesel puro. Tais resultados mostram que o índice de formação de CO é uma função da quantidade disponível de combustível gasoso não queimado (como observado na Figura 4) e da temperatura da mistura. Ambos controlam o índice de decomposição e oxidação do combustível (Heywood, 1988; Rakopoulos *et al.*, 1995; Kouremenos *et al.*, 1999).

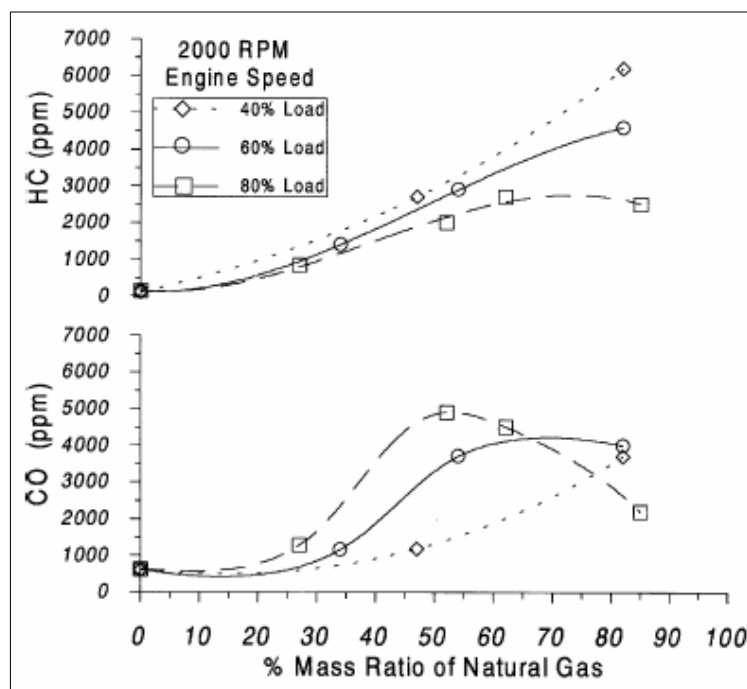


Figura 4 – HC e CO em função da razão da massa de gás natural, em 2000 rpm e varias cargas do motor.

Fonte: Papagiannakis e Hountalas, 2003.

Em cargas parciais, o incremento da quantidade de combustível gasoso, leva a um aumento agudo da concentração de CO. Isto é devido à taxa lenta da combustão do gás, a qual mantém a temperatura da carga em níveis baixos, resultando numa redução do processo de oxidação do monóxido de carbono.

Em altas cargas, as emissões de CO aumentam com o incremento do índice da massa de gás até certo valor, podendo depois, cair como resultado da elevada temperatura do gás e da taxa de combustão mais rápida (Papagiannakis e

Hountalas, 2003). Nestas condições de combustível gasoso, são atingidas certas faixas limitantes superiores, nas quais as frentes de chama “varrerão” todas as partes da mistura. Assim, ocorre uma taxa de liberação de calor muito alta e com uma queima mais completa, diminuindo, deste modo, a emissão de CO. Porém, ocorrem correspondentes aumentos da pressão e da temperatura que podem levar à detonação (Karim, 1980).

Outra hipótese razoável, apoiada em evidências experimentais, é que em misturas gasosas pobres a propagação da frente de chama a partir de vários centros de ignição não se estende para todas as partes do cilindro. Isto, mesmo que o combustível gasoso esteja homogeneamente dispersado, parte dele permanecerá inalterado, aumentando a emissão de CO e HC (Karim, 1980).

2.3.4. Formação de HC

A variação da quantidade de hidrocarbonetos não queimados nos gases de escapamento é consistente com a qualidade do processo de combustão do motor (Karim, 1980; Heywood, 1988).

Em baixas cargas do motor Diesel-gás, as emissões de HC se incrementam conforme aumentam as porcentagens do combustível gasoso, o qual não queima completamente. Em altas cargas, ocorre um aumento das emissões de HC com o incremento da massa de combustível gasoso até certo limite. A partir de tal limite observa-se uma redução de HC presente no escape. Isto é devido ao incremento da temperatura do gás queimado, o qual promove a oxidação dos hidrocarbonetos não queimados (vide figura 4).

Considerando as hipóteses já citadas para a redução de NO_x e aumento de CO, outra explicação aos consideráveis incrementos de HC sob a operação Diesel-gás, é que durante os processos de compressão e combustão dual, a pressão crescente do cilindro força parte do gás combustível a entrar nas frestas da câmara de combustão. Os volumes compreendidos entre o pistão, os anéis e a parede do cilindro constituem uma grande fração dessas frestas. A maior parte desse gás é mistura ar-gás não queimado, que não participa do processo primário da combustão, porque a dimensão destas frestas é estreita demais para permitir a entrada da chama, como observado na Figura 5. Esse gás, que deixa as frestas posteriormente, nas fases de expansão e exaustão, é uma fonte de emissão de

hidrocarboneto não queimado (Papagiannakis e Hountalas 2003; Shenghua, 2003). Cabe notar que este mecanismo de fonte emissora, foi afirmado também por Heywood (1988), para justificar incrementos de HC também em motores de ignição por centelha (vide Figura 5). Devido à baixa solubilidade de alcanos leves, que constituem o gás natural, no óleo lubrificante, é praticamente descartada a possibilidade de absorção de combustível gasoso nas paredes da câmara de combustão (Dondero, 2002; Bhandari, 2005).

Segundo Parise (2005), em motores Diesel puro, durante o período de encontro das válvulas ou cruzamento (avanço da válvula de admissão e atraso da válvula do fechamento do escape) é completada a lavagem interna do motor com ajuda do ar de admissão. Por outro lado, no motor Diesel-gás, se o tempo de cruzamento não é alterado em relação ao Diesel original, ou seja, for mantido o mesmo eixo de comandos de válvulas, a mistura ar-gás participaria do processo de lavagem, sendo que esta poderia fluir através do escapamento, contribuindo assim para as emissões de HC.

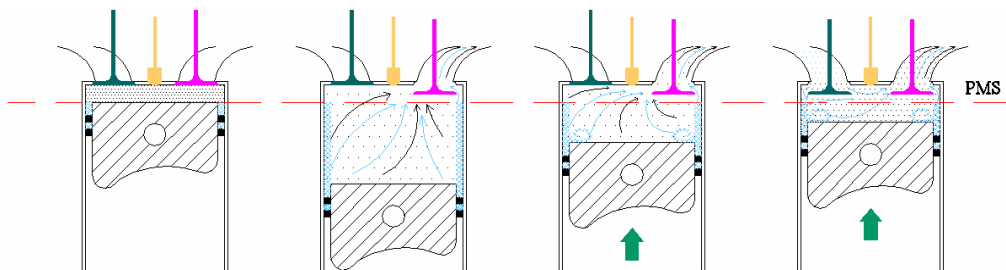


Figura 5 – Regiões de formação de hidrocarbonetos não queimados no motor Diesel-gás.

Segundo Heywood (1988), enquanto a emissão de hidrocarbonetos é uma medida útil da ineficiência da combustão, esta não é necessariamente um índice significativo de emissões de poluente. Os gases de escape contêm uma variedade larga de compostos hidrocarbonetos. Assim, HC pode-se dividir em duas classes: metano e hidrocarbonetos não metanos, provavelmente a melhor divisão para todas as emissões de HC. Todos os hidrocarbonetos, exceto o metano, reagem na atmosfera, produzindo “smog” (smoke + fog).

Nabert et al. (1994), sinalizam que o radical metila⁵ (CH_3), o qual predomina na ignição do metano, é difícil de oxidar. Este fato implicaria, portanto, em se ter altas emissões de hidrocarbonetos totais em motores Diesel-gás.

2.4. Métodos Utilizados na Redução de Emissões em Motores Diesel-gás

Nos últimos anos, diversos estudos vêm sendo realizados para superar os problemas associados às emissões em motores Diesel-gás.

Assim, Karim (1980) mencionou diversos métodos *para a utilização mais completa do combustível gasoso em cargas relativamente baixas*, tais como:

a) Aquecimento da Mistura de Entrada

O pré-aquecimento da mistura ar-gás proporciona temperaturas maiores do que àquelas atingidas com a admissão à temperatura ambiente. Isto diminui a porcentagem de gás não queimado. Em plena carga, este aquecimento pode provocar detonação e queda da eficiência volumétrica.

b) Restrição Parcial do Ar de Admissão

Através da restrição parcial do ar da carga pode-se obter uma melhora de funcionamento em cargas parciais, a fim de produzir uma mistura efetivamente mais rica para a mesma quantidade de adição de combustível gasoso. Uma combinação equilibrada de aquecimento da mistura com redução parcial do ar da carga pode ser particularmente eficiente.

⁵ Na combustão do metano diversas etapas são envolvidas. Metano forma um radical metila (CH_3) que reage com o formaldeído (HCHO ou H_2CO). O formaldeído reage para formar o radical (HCO), que então forma o monóxido de carbono (CO). O processo é chamado pirólise (ruptura da estrutura molecular pela ação do calor).

c) Sincronização Variável da Injeção de Diesel

Em baixas rotações a quantidade do jato piloto de Diesel deve ser grande o suficiente para garantir a ignição para a combustão adequada. Isto aumenta a atividade de oxidação parcial, pelo aumento da temperatura da mistura, proporcionando uma maior multiplicidade de centros de ignição e uma zona de combustão mais extensa. Por outro lado, em altas rotações ela deverá ser mantida em um valor mínimo associado à máxima redução de consumo de Diesel.

Em seguida, são apresentados outros métodos propostos por diversos pesquisadores, que através de resultados experimentais, também, obtiveram reduções significativas de algumas emissões em particular.

d) Recirculação dos Gases de Escapamento - EGR

(*Exhaust Gás Recirculation* na literatura inglesa)

A substituição do ar de admissão por outro gás inerte é uma estratégia para a redução de NO_x . Um método para a diluição do ar de admissão é a recirculação dos gases de escapamento (EGR), a qual efetivamente reduz as emissões de NO_x . Durante este processo, parte dos gases de escape é recirculada através do ar de admissão e induzido de volta ao interior da câmara de combustão. Os gases de escape recirculados absorvem uma porção da energia liberada durante a combustão, reduzindo os picos da temperatura, sendo este um parâmetro que favoreceria as altas formações de NO_x . Isto acontece principalmente porque o conteúdo de dióxido de carbono (CO_2) agora é incrementado significativamente. O CO_2 possui o dobro do valor do calor específico (por mol) do que o do nitrogênio (N_2). A fração da EGR desloca o oxigênio fresco e, assim, há menos O_2 disponível para a combustão, reduzindo a probabilidade de interação entre átomos de nitrogênio e oxigênio incluso em misturas pobres. Por outro lado, conforme é reduzida a concentração de oxigênio, o atraso de ignição aumenta. Outro efeito da EGR é a taxa mais lenta da liberação de calor, resultando numa redução dos picos de pressão no interior do cilindro (Heywood, 1988; NREL, 2003).

Em motores Diesel-gás, foi visto que o desempenho e emissões do motor “sofrem” em cargas baixas. Uma razão para isto é que as misturas pobres são mais

difíceis para a ignição e mais lentas para a queima. O uso da EGR é sugerido como um método para melhorar o desempenho do motor Diesel-gás e reduzir suas emissões, especialmente em cargas baixas. Por aumentar a temperatura de carga de entrada, a EGR quente pode promover uma melhor combustão. Algumas quantidades de HC serão “requeimadas” com este método, mas no entanto, níveis de NO_x talvez possam subir. Para reduzir esta tendência provocada pela EGR, é recomendável um resfriamento dos gases que serão recirculados, obtendo-se assim resultados mais benéficos (Selim, 2003).

Kusaka et al. (2000) reportam resultados indicando que o rendimento térmico e a emissão de HC em baixas cargas podem ser melhorados utilizando, de forma combinada, o método de aquecimento do ar de admissão, o sistema EGR e um catalisador de Platina (Pt), usado no sistema de escapamento.

A NREL (2003) reportou resultados experimentais da EGR com resfriamento sobre um motor Diesel-gás, onde encontraram uma redução de NO_x acima de 4% por cada 1% da fração de massa da EGR. Resultado adverso foi o incremento médio ponderado de 6,8% das emissões de hidrocarbonetos totais (THC), segundo o Ciclo Estacionário Europeu (ETC), para certificação de emissões dos motores Diesel.

e) Avanço do Tempo de Injeção Diesel

A combustão “satisfatória” no motor Diesel exige a auto-ignição do combustível próximo ao ponto morto superior (PMS). Por outro lado, um tempo mais longo entre injeção e ignição leva a índices inaceitáveis do crescimento da pressão (pancada de Diesel) porque muito combustível está “pronto para queimar” quando a combustão eventualmente ocorre.

Em motores Diesel-gás, foi notada uma maior “demora” na ignição e taxas lentas de queima, especialmente em cargas baixas, resultando numa combustão atrasada, durante a fase de expansão (Nwafor, 2000). Karim (1980, 1986) explica que este fenômeno é complexo e deve estar ligado às reações químicas que estão se desenvolvendo antes e após a injeção do óleo Diesel. O avanço do tempo de injeção do piloto Diesel tem como finalidade compensar este efeito (Nwafor, 2000).

f) Tratamento Externo dos Gases de Escape

Outro enfoque diferente para a redução de emissões, não associado à melhora do processo de combustão no interior do cilindro do motor, consiste na limpeza dos gases de exaustão através do uso de vários catalisadores para remover NO_x, CO, ou HC não queimado.

Metais nobres são mais convenientes como material catalítico. Eles mostram uma atividade específica alta para a oxidação de HC, maior atividade térmica em baixas temperaturas dos gases de escape e são desativados com menor frequência pelo enxofre presente no combustível, que oxida o metal base.

Uma mistura de Platina (Pt) e Paladium (Pd) é a mais usada. Para a oxidação de CO e CH₄, a atividade específica do Pd é mais alta do que a da Pt. (Heywood, 1988).