

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA

CELSO SUCKOW DA FONSECA

CAMPUS MARACANÃ

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Amanda Branco Duque Estrada da Silva

Cauê Alves da Costa Silva

Yuri dos Anjos Almeida de Souza Melo

**SUBSTITUIÇÃO DE MOTORES DIESEL À COMPRESSÃO POR
MOTORES *DUAL FUEL* EM EMBARCAÇÕES**

RIO DE JANEIRO

2021

Amanda Branco Duque Estrada da Silva

Cauê Alves da Costa Silva

Yuri dos Anjos Almeida de Souza Melo

**SUBSTITUIÇÃO DE MOTORES DIESEL À COMPRESSÃO POR
MOTORES *DUAL FUEL* EM EMBARCAÇÕES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca.

Orientador: Prof. Dr. Ronney Arismel
Mancebo Boloy

RIO DE JANEIRO

2021

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

S586 Silva, Amanda Branco Duque Estrada da
Substituição de motores diesel à compressão por motores dual
fuel em embarcações / Amanda Branco Duque Estrada da Silva,
Cauê Alves da Costa Silva [e] Yuri dos Anjos Almeida de Souza
Melo — 2021.

75f. + anexo : il.(algumas color). ; enc.

Projeto Final (Graduação) Centro Federal de Educação
Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2021.

Bibliografia : f. 71-75

Orientador: Ronney Arismel Mancebo Boly

1. Engenharia mecânica. 2. Biocombustível. 3. Motores de
combustão interna. 4. Biodiesel. 5. Biogás. 6. Navios. I. Silva, Cauê
Alves da Costa II. Melo, Yuri dos Anjos Almeida de Souza. III. Boly,
Ronney Arismel Mancebo (Orient.). III. Título.

CDD 621

Dedicamos esse trabalho às nossas famílias pelo apoio incondicional ao longo dessa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Eu, Amanda Branco Duque Estrada da Silva, agradeço aos meus pais Luiz e Rosa por todo apoio ao longo desta jornada e esforços investidos na minha educação. Aos meus avós e demais familiares que sempre se mantiveram como meu pilar e se fizeram presentes na minha vida. Ao meu namorado pelo companheirismo e incentivos que me fazem crescer. Aos amigos do CEFET, CEMP e PIC que compartilharam momentos e tornaram a caminhada mais alegre. Ao Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca pelo acolhimento e por proporcionar a realização de um sonho não só meu, mas de muitos ao meu redor. Aos meus colegas Cauê e Yuri pelo empenho e dedicação durante a elaboração deste trabalho.

Eu, Cauê Alves da Costa Silva, agradeço aos meus familiares, principalmente à minha esposa, Thamires Alves, pelo apoio incondicional ao longo de toda a minha graduação. Aos meus amigos que sempre me motivaram e foram compreensivos durante os momentos ausentes. Aos meus colegas orientandos Yuri e Amanda, pela determinação e comprometimento com a entrega do nosso trabalho final, espero que a vida nos dê oportunidades para trabalharmos juntos novamente.

Eu, Yuri Melo, gostaria, antes de introduzir qualquer eventual leitor ao prazer da leitura desta obra, agradecer às pessoas importantes que deixaram fragmentos de si na constituição do que me tornei hoje e do que, amanhã, me tornarei. Aqui, portanto, encontro-me no paradoxo de agradecer e estar suscetível ao cenário em potencial de esquecer de citar uma dessas pessoas, o que não seria justo. Sendo assim, aos meus amigos do CEFET/RJ Maracanã, principalmente os que aqui comigo dedicaram seu tempo e esforços, meus mais sinceros agradecimentos e apreço; aos amigos do CEFET/RJ-Uned Angra, discentes e docentes, obrigado por me receberem e se tornarem minha família; e à minha família, não só os de sangue, mas também os que eu considero parte integrante dessa, não há palavras que eu possa sintetizar a gratidão e orgulho de tê-los como exemplos. Agradecimento ao projeto intitulado “Misturas Biogás-Biodiesel utilizando sistemas de injeção *dual-fuel* dos Motores de Combustão Interna a Compressão”, financiado pelo CNPq, processo 406789/2018-5.

Por fim, nós agradecemos aos docentes do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca pelos ensinamentos transmitidos ao longo desta jornada, e em especial ao Prof. Dr. Ronney Boloy, por aceitar o desafio de ser nosso orientador frente às dificuldades impostas pela pandemia da COVID-19.

RESUMO

O presente estudo tem como objetivo analisar a viabilidade da substituição de motores diesel por motores a ignição por compressão operando em modo *dual fuel* (*DFM*) e alimentado por biocombustíveis, especificamente biogás e biodiesel, a fim de promover índices de menores impacto ambiental. Os motores analisados compreendem dois tipos de análises, a primeira foi energética, baseada na Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica, possibilitando conhecer os valores das vazões mássicas, energias e eficiências, bem como construir o diagrama *Sankey* dos motores. A segunda, foi ambiental, com base na eficiência energética-ecológica, podendo quantificar e qualificar as emissões de gases que causam o efeito estufa, gases que afetam a toxicidade humana, indicador de poluição e a eficiência energética-ecológica. A partir da análise energética, foram obtidos os valores de vazões mássicas para os motores, a saber: 0,0164 kg/s para o motor diesel convencional alimentado com diesel (*single fuel mode-SFM*) e 0,018 kg/s (biogás) + 0,008 kg/s (biodiesel) para o motor por ignição a compressão, alimentado com biogás e biodiesel, operando em modo *dual fuel*, considerando uma proporção de substituição do biodiesel de 70%. A partir do balanço energético foi construído o diagrama *Sankey*, no mesmo foi possível observar que o motor por ignição a compressão operando em modo *dual fuel*, apresentou maior disponibilidade energética nos gases de exaustão, 44,29% (445,45 kW) quando comparado ao motor diesel operando no modo *single fuel mode*, 35,35% (248,32 kW). Na análise ambiental, obteve-se para os motores o fator de emissão do 1,4-Diclorobenzeno equivalente e o fator de emissão do dióxido de carbono equivalente, no motor *DFM*, esses fatores foram iguais a 1,3640 kg_{espécie}/kg_{comb} e 1,9922 kg_{espécie}/kg_{comb}, respectivamente. No motor *SFM*, esses fatores também foram calculados apresentando, respectivamente, os valores de 2,4537 kg_{espécie}/kg_{comb} e 3,0884 kg_{espécie}/kg_{comb}. Os indicadores de poluição Π_{GW} e Π_{HT} do *DFM*, foram 0,05156 kg/MJ e 0,03530 kg/MJ, respectivamente. No caso do *SFM*, para os mesmos indicadores, foram encontrados os valores de 0,07233 kg/MJ e 0,05746 kg/MJ, respectivamente. Esses valores possibilitaram a determinação da eficiência energética-ecológica, obtendo-se um valor de 67,21% para o *DFM* e 62,29% para o *SFM*. Os resultados demonstraram que a substituição do motor diesel operando no *SFM* pelo *DFM* operando com biocombustíveis, é viável tecnicamente e ambientalmente, fornecendo indicativos teóricos que validam o estudo dessa alternativa para alcançar as metas de descarbonização no setor de transporte marítimo.

Palavras-chave: Biocombustíveis. *Dual Fuel*, Eficiência energética-ecológica, Diagrama de Sankey, Marítimo, Biogás, Biodiesel, Motores de combustão interna.

ABSTRACT

This study aims to analyze the feasibility of replacing diesel engines with compression ignition engines operating in dual fuel mode and powered by biofuels, specifically biogas and biodiesel, in order to promote lower levels of environmental impact. The analyzed motors comprise two types of analysis, the first was energetic, based on the First and Second Laws of Thermodynamics, making it possible to know the values of mass flow rates, energies and efficiencies, as well as to build the Sankey diagram of the motors. The second was environmental, based on energy-ecological efficiency, being able to quantify and qualify the emissions of gases that cause the greenhouse effect, gases that affect human toxicity, pollution indicator and energy-ecological efficiency. From the energy analysis, the values of mass flow rates for the engines were obtained, namely: 0.0164 kg/s for the conventional diesel engine fed with diesel (single fuel mode-SFM) and 0.018 kg/s (biogas) + 0.008 kg/s (biodiesel) for the compression ignition engine, fueled with biogas and biodiesel, operating in dual fuel mode, considering a biodiesel replacement ratio of 70%. From the energy balance, the Sankey diagram was constructed, in which it was possible to observe that the compression-ignition engine operating in dual fuel mode, presented greater energy availability in the exhaust gases, 44.29% (445.45 kW) when compared to the diesel engine operating in single fuel mode, 35.35% (248.32 kW). In the environmental analysis, the equivalent 1,4-Dichlorobenzene emission factor and the equivalent carbon dioxide emission factor in the DFM engine were obtained for the engines, these factors were equal to 1.3640 kg species/kg comb and 1.9922 kg species/kg comb, respectively. In the SFM engine, these factors were also calculated showing, respectively, the values of 2.4537 kg species/kg comb and 3.0884 kg species/kg comb. The Π_{GW} and Π_{HT} pollution indicators of the DFM were 0.05156 kg/MJ and 0.03530 kg/MJ, respectively. In the case of SFM, for the same indicators, values of 0.07233 kg/MJ and 0.05746 kg/MJ were found, respectively. These values allowed the determination of the energetic-ecological efficiency, obtaining a value of 67.21% for the DFM and 62.29% for the SFM. The results showed that the replacement of the diesel engine operating in the SFM by the DFM operating with biofuels is technically and environmentally feasible, providing theoretical indications that validate the study of this alternative to achieve the decarbonization targets in the maritime transport sector.

Keywords: Biofuels, Dual Fuel, Energy-ecological efficiency, Sankey Diagram, Maritime, Biogas, Biodiesel, Internal Combustion Engine.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Emissão de GEE na produção de Biodiesel	22
Figura 2 - Potencialidade brasileira para produção de matéria prima do biodiesel	24
Figura 3 - Esquema representativo do processo de transesterificação.....	25
Figura 4 - Representação esquemática da Digestão Anaeróbica	26
Figura 5 - Evolução do biodiesel em território nacional.....	27
Figura 6 - Admissão do motor ciclo Diesel	31
Figura 7 - Compressão do motor ciclo Diesel.....	32
Figura 8 - Combustão do motor ciclo Diesel.....	32
Figura 9 - Exaustão do motor Diesel	33
Figura 10 - Diagrama P-V em relação ao movimento de translação do pistão e diagrama P-V em relação ao ângulo do virabrequim do motor diesel	33
Figura 11 - Eficiência x Razão de Compressão	34
Figura 12 - Esquema de alimentação do motor DFM.....	36
Figura 13 - Motor WÄRTSILÄ 8L20DF	40
Figura 14 – Parâmetros a serem adotados para adicionar nova espécie ao software GASEQ	43
Figura 15 - Variação da eficiência de combustão em relação a razão combustível/ar	44
Figura 16 - Volume de controle para análise termodinâmica	46
Figura 17 - Valores de LHV para determinados combustíveis	48
Figura 18 - Valor do cylinder output	48
Figura 19 – Deslocamento do pistão e velocidade do motor.....	49
Figura 20 – Pressão efetiva média referente ao motor	50
Figura 21 - Valores das vazões de exaustão para SFM e DFM respectivamente	51
Figura 22 - Valores das vazões de exaustão para SFM e DFM respectivamente	52
Figura 23 - Diagramas apresentados pelo capitão Sankey.....	53
Figura 24 - Vazão Mássica SFM x DFM.....	57
Figura 25 - Interface do GASEQ para simulação da combustão de diesel	58
Figura 26 - Interface do GASEQ para simulação da combustão de biogás	59
Figura 27 - Interface do GASEQ para simulação da combustão do biodiesel....	60
Figura 28 - Balanço energético	63

Figura 29 - Diagrama de Sankey para o SFM	64
Figura 30 - Diagrama de Sankey para o DFM.....	65
Figura 31 - Indicadores de toxicidade humana e aquecimento global de cada combustível	66
Figura 32 - Eficiência ecológica-energética em função da variação do BTE.....	67
Figura 33 - Eficiência ecológica-energética em função da variação do BTE.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limite de emissão de NOx	40
Tabela 2 - Parâmetros adotados para cálculo do consumo e demanda de combustível	42
Tabela 3 - Classificação quanto a mistura ar-combustível	45
Tabela 4 - Cálculos dos calores específicos e entalpias de cada espécie presente na exaustão.....	61
Tabela 5 - Cálculos dos calores específicos e entalpias de cada espécie presente na exaustão do biogás	62
Tabela 6 - Cálculos dos calores específicos e entalpias de cada espécie presente na exaustão do biodiesel.....	62
Tabela 7 - Eficiência energética-ecológica	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1.4DCB	1.4-Diclorobenzeno
ABIOGÁS	Associação Brasileira de Biogás e Biometano
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANTAQ	Agência Nacional de Transportes Aquaviários
CBIOs	Crédito de descarbonização ou Créditos de carbono
<i>DFM</i>	<i>Dual fuel mode</i>
<i>EEDI</i>	<i>Energy Efficiency Design Index</i>
<i>EIAPP</i>	<i>Engine International Air Pollution Prevention</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GEE	Gases de efeito estufa
GNL	Gás Natural Liquefeito
GNR	Gás Natural Renovável
<i>IEA Bioenergy</i>	<i>International Energy Agency</i>
<i>IMO</i>	<i>International Maritime Organization</i>
<i>ISO</i>	<i>International Organization for Standardization</i>
<i>MARPOL</i>	<i>International Convention for the Prevention of Pollution from Ships</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
PMI	Ponto morto inferior
PIB	Produto interno bruto
PMS	Ponto morto superior
<i>SFM</i>	<i>Single fuel mode</i>
UNCTAD	<i>United Nations Conference on Trade and Development</i>

LISTA DE NOMENCLATURAS

1.4-Diclorobenzeno	Substância utilizada para calcular o nível de toxicidade humana	-
BP	<i>Brake Power</i>	kW
BTE_d	<i>Brake Thermal Efficiency</i> operando com diesel	%
BTE_{dual}	<i>Brake Thermal Efficiency</i> operando no modo <i>dual fuel</i>	%
c, K, n	Constantes, Eq. 6	-
CO	Monóxido de carbono	kg
CO ₂	Dióxido de carbono	kg
CO _{2eq}	Dióxido de carbono equivalente	kg
$f_{1,4DCBeq}$	Fator de emissão do 1.4-Diclorobenzeno equivalente para motores no modo <i>single fuel</i>	kg _{espécie} /kg _{combustível}
f_{CO_2eq}	Fator de emissão do dióxido de carbono equivalente para motores no modo <i>single fuel</i>	kg _{espécie} /kg _{combustível}
f_{DFCO_2eq}	Fator de emissão do dióxido de carbono equivalente para motores no modo <i>dual fuel</i>	kg _{espécie} /kg _{combustível}
$f_{DF1,4DCBeq}$	Fator de emissão do 1.4-Diclorobenzeno equivalente para motores no modo <i>dual fuel</i>	kg _{espécie} /kg _{combustível}
$f_{espécie}$	Fator de emissão da espécie	kg _{espécie} /kg _{combustível}
HC	Hidrocarbonetos	kg
H ₂ O	Água	kg
LHV_{bd}	Lower Heating Value para o biodiesel	MJ/kg
LHV_{bg}	Lower Heating Value para o biogás	MJ/kg
LHV_d	<i>Lower Heating Value</i> para o diesel	MJ/kg
\dot{m}_{bd}	Vazão mássica do biodiesel	kg/s

\dot{m}_{bg}	Vazão mássica do biogás	kg/s
\dot{m}_d	Vazão mássica do diesel	kg/s
n	Velocidade de operação do motor	rpm
n_{comb}	Número de mols do combustível	-
$n_{espécie}$	Número de mols da espécie	-
NO_x	Óxidos de nitrogênio	kg
N_2	Nitrogênio	kg
O_2	Oxigênio	kg
T	Torque	Nm
W_{comb}	Peso molecular do combustível	kg/kmol
$W_{espécie}$	Peso molecular da espécie	kg/kmol
z	<i>Pilot Fuel Replacement or Liquid Fuel Replacement</i>	%

LISTA DE CARACTERES GREGOS

ε	Eficiência energética-ecológica	%
Π	Indicador de poluição	$\text{kg}_{\text{poluenteeq}}/\text{MJ}_{\text{comb}}$
Π_{GW}	Indicador que considera emissões que contribuem para o aquecimento global em motores no modo <i>single fuel</i>	$\text{kg}_{\text{poluenteeq}}/\text{MJ}_{\text{comb}}$
Π_{GWdual}	Indicador que considera emissões que contribuem para o aquecimento global em motores no modo <i>dual fuel</i>	$\text{kg}_{\text{poluenteeq}}/\text{MJ}_{\text{comb}}$
Π_{HT}	Indicador que considera emissões que contribuem para a toxicidade humana em motores <i>single fuel</i>	$\text{kg}_{1,4\text{DCBeq}}/\text{MJ}_{\text{comb}}$
Π_{HTdual}	Indicador que considera emissões que contribuem para a toxicidade humana em motores no modo <i>dual fuel</i>	$\text{kg}_{1,4\text{DCBeq}}/\text{MJ}_{\text{comb}}$
ϕ	Razão de equivalência combustível/ar (Phi)	-

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVO	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1.	Biocombustíveis	20
3.1.1.	Contexto histórico	22
3.1.2.	Tecnologias de Produção do Biogás e Biodiesel	23
3.1.3.	Produção do biodiesel	23
3.1.4.	Produção do Biogás	25
3.1.5.	Panorama brasileiro atual	26
3.2.	Motores marítimos utilizando biocombustíveis	28
3.3.	Motores de Ignição por compressão	30
3.4.	Motores <i>DFM</i> de ignição por compressão	34
3.4.1.	Alteração da pressão do cilindro em motores <i>DFM</i>	36
3.4.2.	Atraso na ignição em motores <i>DFM</i>	37
3.4.3.	Emissões de gases poluentes em motores <i>DFM</i>	37
3.5.	Importância do presente estudo em nível de Trabalho de Conclusão de Curso.	38
4.	METODOLOGIA	39
4.1.	Seleção do motor	39
4.2.	Cálculo do consumo e demanda de combustível	41
4.3.	Simulação de combustão	42
4.4.	Análise Termodinâmica	45
4.4.1.	Análise energética	45
4.4.2.	Diagrama de Sankey	53
5.1.	Vazão mássica	56
5.2.	Simulação GASEQ	57
6.	CONCLUSÕES	69
7.	DESAFIOS ENCONTRADOS E TRABALHOS FUTUROS	70
8.	REFERÊNCIAS	71
	ANEXO A - Calor específico à pressão constante de vários gases em função da temperatura	76

1. INTRODUÇÃO

Conforme publicado pela Conferência das Nações Unidas sobre Comércio e Desenvolvimento (*UNCTAD*), cerca de 80% do volume do comércio internacional de mercadorias é transportado através do setor marítimo. Esse valor é ainda maior para os países em desenvolvimento. No Brasil, segundo dados da Agência Nacional de Transportes Aquaviários (*ANTAQ*), o transporte aquaviário tem apresentado um crescimento de 20,7% considerando-se o indicador tonelada-quilômetro útil (TKU), valor superior ao do crescimento econômico, considerando o Produto Interno Bruto (PIB), que foi de 1,1% entre os anos de 2018 e 2019.

Um problema que chama atenção no transporte aquaviário está associado com as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) oriundas da combustão dos combustíveis não renováveis, como é o exemplo o diesel marítimo. Devido ao elevado potencial poluidor, bem como futuro esgotamento por ser combustível fóssil e não renovável, a utilização do diesel convencional tende a ser reduzida.

Recentemente, a crescente demanda por combustíveis renováveis como alternativa aos combustíveis fósseis e a maior preocupação internacional com o aquecimento global, amplificada com a entrada em vigor do Protocolo de Kyoto, evidencia os benefícios da utilização dos biocombustíveis no setor de transporte aquaviário (*GRANDO*, 2005).

A indústria naval está enfrentando diversos desafios relacionados a regulamentos de emissão de gases poluentes. De acordo com a Agenda 21 da Constituição da Conferência das Nações Unidas, e especificamente para o setor marítimo, a *International Maritime Organization (IMO)* e a Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição Causada por Navios (*MARPOL*), está sendo cada vez mais visada a redução da emissão de gases poluentes que favorecem o aquecimento global, bem como a toxicidade da saúde humana. A utilização de biocombustíveis em embarcações torna-se cada vez mais evidente por representar uma alternativa amigável para um transporte marítimo sustentável.

Neste estudo foi realizada uma análise a partir da perspectiva de três modos de operação do motor marítimo, avaliando a possibilidade de substituir o motor de ignição

por compressão alimentado apenas por diesel convencional, pelo biodiesel de soja, ou operando no modo *dual fuel* através de proporções do biodiesel de soja e biogás.

A utilização de biocombustíveis possui também um caráter social, uma vez que causa impactos diretos nas vidas das pessoas, promovendo uma melhor qualidade de vida através da redução de emissão de gases que contribuem para o aquecimento global e toxicidade humana. No caso do biodiesel brasileiro, ainda atua na geração de empregos e oportunidades fora do eixo econômico centralizado na região Sudeste, promovendo a expansão da agricultura familiar.

2. OBJETIVO

O modal marítimo representa a maior parcela de transporte utilizado no comércio global a longa distância. O combustível utilizado em tal atividade é composto majoritariamente por diesel e combustíveis pesados, gerando altos níveis de gases que contribuem para o Efeito Estufa. Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo avaliar a viabilidade técnica e ambiental, através de análises energéticas e ecológicas da substituição do motor diesel operando em *single fuel mode*, alimentado com diesel, por um motor a ignição e compressão operando em *dual fuel mode*, alimentado com uma proporção de biocombustíveis de modo a contribuir para um transporte marítimo sustentável.

São ainda objetivos específicos:

1. Realizar um balanço energético dos motores e construir o diagrama de Sankey para cada configuração;
2. Determinar o impacto ambiental das emissões dos gases que afetam o aquecimento global e a toxicidade humana, através dos fatores de emissão, indicadores de poluição e eficiência energética-ecológica;
3. Discutir os resultados a partir da comparação dos parâmetros anteriormente mencionados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo realiza-se uma revisão bibliográfica contendo os principais temas:

1. Biocombustíveis – Descreve-se a definição do biocombustível, as formas de obtenção, o panorama mundial e uma breve introdução histórica sobre o combustível.
2. Motores marítimos utilizando biodiesel – Descreve-se a situação-problema do tema abordado, onde é apontada a necessidade de uma alternativa ao diesel convencional utilizado em embarcações, a interpretação das normas acerca do assunto e os efeitos da utilização do diesel no cenário ambiental.
3. Motores de ignição por compressão – Descreve-se o funcionamento do motor ciclo diesel, assim como a diferença entre o motor diesel convencional *SFM* e o *DFM*.
4. Importância do estudo – Ilustra a relevância do presente estudo para a área de conhecimento, neste caso o setor de transporte marítimo.

3.1. Biocombustíveis

O biocombustível, como definição, encontra-se como produto do processo de transformação de biomassa orgânica em combustíveis para motores a combustão. Como características, é importante salientar a diminuição da emissão do dióxido de carbono (CO_2) resultante da sua produção até a sua utilização onde a diminuição considerável dessa emissão categoriza, o biocombustível, como avançado. Além disso, o caráter sustentável advém do perfil renovável deste.

Diante da escalada de preços dos combustíveis fósseis, a busca por uma alternativa mais sustentável e renovável tem se mostrado cada vez mais urgente. Programas de incentivo do uso de biocombustíveis e desenvolvimento do biogás como o Renovabio permitem que o brasileiro tenha perspectivas promissoras nesse setor.

A utilização dos biocombustíveis como alternativas verdes para o uso de combustíveis fósseis como os derivados do petróleo imprime, como consequência, avanços em diversas esferas como a tecnológica, social e genética, não se limitando apenas a diminuição de GEE. Na área tecnológica, o uso de biocombustíveis fomenta a criação

de novas tecnologias para a otimização do uso desses combustíveis aliado à menor emissão de gases efeito estufa. Já no ramo genético, o uso desses gera uma necessidade de estudos avançados sobre uma maior produção de matéria prima com fim de produção dos biocombustíveis.

No trabalho presente, os biocombustíveis que irão guiar o desenvolvimento do trabalho são o biogás e o biodiesel e, sobre esse primeiro, já que a sua obtenção deriva da fermentação de material orgânico por bactérias, nos métodos de consecução das matérias primas, residem alternativas interessantes que podem beneficiar a sociedade em diversos aspectos. Um desses benefícios ocorre, por exemplo, na capitalização sobre o tratamento de esgotos, aterros sanitários e até mesmo os chamados “lixões” das cidades, já que o biogás pode ser obtido por meio de resíduos orgânicos como lixo e esgoto, além dos resíduos da indústria sucroenergética.

A utilização do biogás vem ganhando espaço em diversos setores da indústria, e um exemplo é a sua utilização na indústria agrícola, como combustível de queima em caldeiras e sistemas de fornecimento de vapor, onde ele é gerado através de processos químicos realizados em estações de tratamento de efluentes.

O biodiesel obtido no Brasil advém, principalmente, do óleo de soja e atualmente encontra-se presente e de forma obrigatória, no valor de 10% de concentração, no diesel comercializado em território nacional. É sabido também que, segundo o estudo realizado em 2015 pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), e demonstrado abaixo na Figura 1, a mistura de 20% de biodiesel no diesel é capaz de promover uma redução de até 70% na emissão de dióxido de carbono por meio da produção do combustível.



Figura 1 - Emissão de GEE na produção de Biodiesel
Fonte: Embrapa (2015)

De acordo com Novo; Júnior (2019) principais aspectos que favorecem a utilização do biodiesel de soja são: na técnica da produção do mesmo já é possível fazer sem a utilização do hexano, um elemento altamente poluidor; é um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional; oferece rápido retorno do investimento: ciclo de 4 a 5 meses; a soja pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização; e é um dos óleos mais baratos: só é mais caro do que o óleo de algodão e da gordura animal.

3.1.1. Contexto histórico

A busca por alternativas energéticas começa mais intensivamente no Brasil, na década de 70, com o programa nacional do álcool, também conhecido como Proálcool. O motivo pelo qual não só o Brasil, mas outros países também começaram a investir em biocombustíveis foi, majoritariamente, a diminuição da dependência de combustíveis fósseis, principalmente depois dos dois choques de petróleo, assim como a preocupação com a emissão de GEE na atmosfera, uma vez que os cientistas começaram a alertar os governos sobre os efeitos negativos do efeito estufa.

O histórico do Brasil quando relacionado a políticas externas como a convenção do clima no Rio de Janeiro em 1992, assim como a subsequente assinatura do Tratado de Kyoto 5 anos depois e também o tratado de Paris anos depois, aliado a políticas

internas como o programa nacional do álcool em 1970 e o programa nacional de produção de biodiesel em 2004, demonstram um interesse do Brasil em explorar cada vez mais esse tipo de combustível alternativo até que esse substitua, definitivamente, o uso de combustíveis fósseis.

3.1.2. Tecnologias de Produção do Biogás e Biodiesel

Apesar de serem obtidos de formas diferentes, tanto o biogás quanto o biodiesel possuem grande potencial energético e uma indústria cada vez mais desenvolvida, possibilitando que a obtenção deles seja cada vez mais eficiente.

Os métodos de obtenção dos biocombustíveis são numerosos e a crescente difusão de novas tecnologias serão as responsáveis pela potencialização desse setor. A título de elucidação, alguns exemplos de biocombustíveis e o método de obtenção estão descritos abaixo.

- Biodiesel: Majoritariamente produzido a partir de óleos vegetais como a mamona, soja e o trigo;
- Biogás: Alternativa interessante não apenas por ser um substituto do combustível fóssil, mas também por ser capaz de produzir energia elétrica. O biogás é conseguido por meio de um processo anaeróbio de fermentação da matéria orgânica.

3.1.3. Produção do biodiesel

Por possuir diversas fontes para sua produção, o biodiesel é detentor de uma matéria prima diferente para cada região do país, diferentemente do combustível gerado nos Estados Unidos, onde a matéria prima predominante é o milho. O biodiesel brasileiro possui diversas fontes a serem exploradas, conforme indicado na Figura 2.

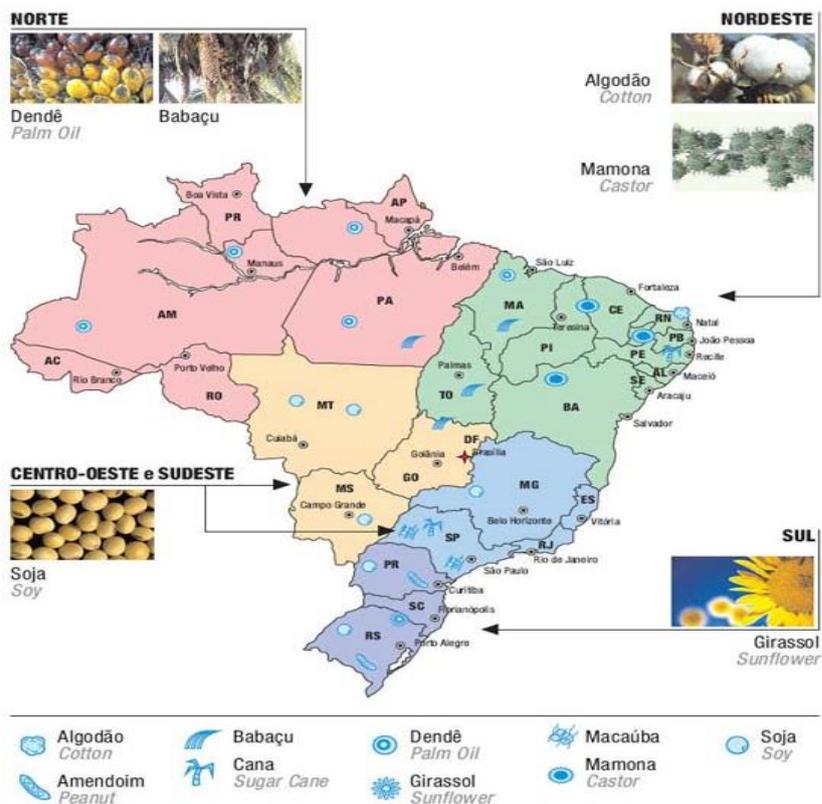


Figura 2 - Potencialidade brasileira para produção de matéria prima do biodiesel
Fonte: Biodieselbr (2017)

O biodiesel é obtido através do processo de transesterificação, onde o óleo vegetal é sujeito a uma reação com um álcool na presença de um catalisador, produzindo outro álcool (glicerol) e um éster metílico ou etílico, variando de acordo com o álcool utilizado como reagente (metanol ou etanol). Este processo é afetado pelas condições de reação, pelo tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo de reação, temperatura e pureza dos reagentes (Meher, Sagar e Naik 2006).

As propriedades do biodiesel obtido também dependem da matéria prima utilizada e da exigência do processo, que é associada ao tipo de controle da reação. O processo de transesterificação pode ser controlado de várias formas, para Kralova et al. (2008), seu controle é essencial para que o produto final seja caracterizado por propriedades que permitam sua utilização nos motores de combustão. O esquema do processo de transesterificação é apresentado na Figura 3.

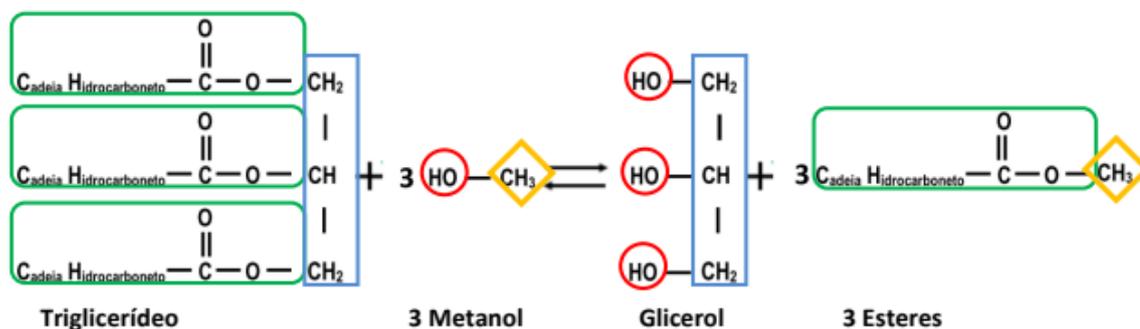


Figura 3 - Esquema representativo do processo de transesterificação
Fonte: Ma e Hanna (1999)

3.1.4. Produção do Biogás

O biogás é resultante de um processo biológico, onde a matéria orgânica é reduzida à forma mineral, por meio de diversos processos biológicos e físicos, podendo ocorrer através da degradação por processo físico ou químico (maneira abiótica) ou pela decomposição metabólica por microrganismos vivos, como bactérias, fungos e protozoários (maneira biótica) (MERLIN CHRISTY; GOPINATH; DIVYA, 2014).

A decomposição pode acontecer de forma aeróbica ou anaeróbica, e para Show e Lee (2017), a decomposição aeróbica é um processo de oxidação onde as bactérias sobrevivem apenas na presença de oxigênio e, por meio da digestão, decompõem a matéria orgânica. Essa decomposição é realizada através da digestão dessa matéria pelas bactérias aeróbicas na presença de oxigênio, através do processo de fermentação e respiração (ou oxidação), biossíntese e respiração endógena, resultando em dióxido de carbono, amônia, energia, água e outros produtos finais (OLIVEIRA, 2020).

O processo de formação de biogás pode ser separado em quatro etapas: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metagênese, conforme Figura 4.

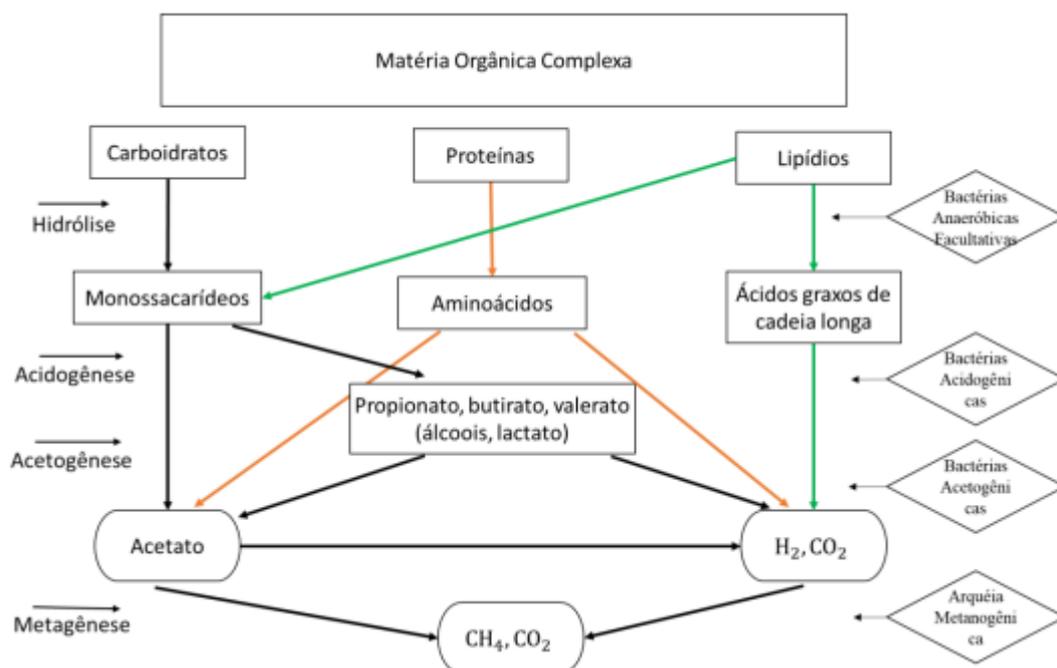


Figura 4 - Representação esquemática da Digestão Anaeróbica
 Fonte: MEDEIROS (2020)

3.1.5. Panorama brasileiro atual

Como fora dito anteriormente, os biocombustíveis que irão nortear o presente trabalho são o biogás e biodiesel. No caso do biogás, de acordo com a Associação Brasileira de Biogás e Biometano (ABIOGÁS), em 2018 o Brasil foi considerado o país com maior produção desse combustível no planeta, com cerca de 84,6 bilhões de metros cúbicos por ano (m^3/a) e com crescimentos expressivos nos números de plantas de produção desse combustível, apesar de estarmos em um estado inicial, produzindo atualmente o equivalente a 1,5% do potencial nacional já citado acima.

Com relação às plantas de produção, as possibilidades de produção de biogás advêm de 3 classes: agropecuária, indústria, aterro sanitário e estações de tratamento de esgoto onde, nesse último, tem-se a minoria das plantas em operação, cerca de 8%, apesar de realizarem a maior produção de biogás no país, aproximadamente 76%.

O biogás depois de produzido tem aplicação na produção de energia elétrica, térmica, GNR/Biometano e energia mecânica sendo que a produção de energia elétrica, por meio do biogás, consome aproximadamente 86% do volume do biogás produzido.

Com relação ao biodiesel, além do caráter renovável e sustentável desse combustível, no Brasil a produção desse biocombustível também tem caráter social, uma vez que a matéria prima oleaginosa pode ter a agricultura familiar como origem, vide o caso da mamona no nordeste do país. Além disso, o uso do biodiesel pode ser feito em todos os motores que usam o ciclo diesel com pouca e mais comumente nenhuma interferência de adaptação.

No Brasil, o uso desse biocombustível encontra-se majoritariamente na composição do diesel de origem fóssil, sendo essa presença hoje garantida por lei e com projeção de aumento percentual a cada ano onde, em março de 2020, a porcentagem era de 13%. A Figura 5 abaixo representa como esse combustível está sendo utilizado no Brasil nos dias de hoje.



Figura 5 - Evolução do biodiesel em território nacional

Fonte: Biodieselbr (2017)

O uso não somente desses dois tipos de biocombustíveis, mas também como outros, corroboram com o sucesso do maior programa de biocombustíveis do mundo, presente no Brasil, conhecido como RenovaBio. Dentre as pautas desse programa, as mais importantes são a contribuição para a descarbonização não só do Brasil, mas do planeta como um todo e na produção dos biocombustíveis gerando impactos ambientais, econômicos e sociais. Somente no biênio de 2019/2020, a produção de CBIOs (Créditos de Carbono) foi superior em 3.612.363 em relação a meta emitida, sendo negociada, cada CBIO, a um preço médio de R\$43,66, e gerando um volume financeiro de R\$650.371.279,18. Esses resultados aliados ao cumprimento de 98% da meta estabelecida são grandes indicadores da potencialidade dessa política nacional de biocombustíveis.

3.2. Motores marítimos utilizando biocombustíveis

O setor de navegação engloba mais de 85.000 navios registrados, divididos em diversos portes, conforme dados apresentados pela *IEA Bioenergy* em 2017, e é responsável por mais de 80% do transporte no comércio global a longa distância. Sendo bastante competitivo quando comparado aos transportes rodoviário e aéreo, o marítimo apresenta custos inferiores quanto ao transporte de cargas de grande porte, ou em grandes quantidades, visto que a logística é baseada na dimensão útil de transporte das cargas e não do peso destas.

O transporte marítimo usa na maior parte de suas operações tipos de combustíveis pouco refinados ou processados. O óleo pesado é o principal utilizado em alto mar para grandes embarcações, e é um combustível caracterizado por sua elevada viscosidade e um alto nível de enxofre. No caso de embarcações menores que navegam por regiões costeiras, o diesel marítimo é bastante difundido. Esse tipo de combustível apresenta viscosidade e teor de enxofre inferiores ao óleo pesado (HEISEH; FELBY, 2017).

Com a expectativa de crescimento do PIB global a uma média de 3,6% ao ano entre 2019-2024, o volume do comércio global também pode crescer a uma taxa anual semelhante. Portanto, se nenhuma ação for tomada prontamente, a demanda por combustíveis fósseis marítimos e, portanto, as emissões de carbono associadas, continuarão a crescer de forma constante. Ademais, devido aos grandes volumes de carga e longas distâncias percorridas, o setor marítimo tem um impacto significativo em termos de mudanças climáticas. O setor de navegação está em uma estratégica posição e pode desempenhar um papel de liderança na transição para uma economia com carbono zero (IRENA, 2019).

A *IMO* foi criada em 1948 é a agência especializada na estrutura da Organização das Nações Unidas (ONU), com os propósitos de promover mecanismos de cooperação entre governos, tratando de assuntos de navegação; garantir a segurança marítima e prevenção da poluição e remoção dos obstáculos ao tráfego marítimo. A *IMO* é composta por 174 Estados Membros, todos signatários da *MARPOL*, cujo propósito é o estabelecimento de regras para a completa eliminação da poluição intencional do meio ambiente por óleo e outras substâncias danosas oriundas de navios, bem como a minimização da descarga acidental daquelas substâncias no ar e no ambiente marinho.

De acordo com Kass et al. (2018), um grande problema de poluição marítima são as partículas emitidas devido aos altos níveis de enxofre presentes nos combustíveis utilizados no setor. Dessa forma, em concordância com os objetivos das Nações Unidas para a Agenda 2030 da organização, a IMO propôs uma regulamentação para níveis de enxofre nos combustíveis utilizados, e esses valores têm diminuído a cada publicação.

A nova regra, em vigor desde janeiro de 2020, alterou para 0,5% o limite de emissão de dióxido de enxofre por navios. O limite anterior praticado até o final de 2019 era de 3,5%. O limite é reduzido ainda mais para navios que operam nas regiões costeiras dos Estados Unidos e no norte da Europa, com o valor chegando a 0,1%. Tal medida tem como objetivo a redução anual aproximada de 8,5 milhões de toneladas de dióxido de enxofre em todo o mundo, considerando metas até o ano de 2050. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) atua desde maio de 2019 conforme limites previstos pela IMO, regulamentando através da Resolução nº 789/2019.

Apesar da emissão de gases do efeito estufa ainda não ser regulamentada no setor, a expectativa é de que isso aconteça a partir de 2025, conforme estabelecido pela *IMO*. Com o intuito de reduzir os níveis de enxofre, muitas empresas estão buscando combustíveis mais refinados na indústria de petróleo, e isso tende a aumentar as emissões de CO₂ associadas ao combustível. Outra opção que também vem se difundindo é a utilização do Gás Natural Liquefeito (GNL), porém esta requer a reinstalação de motores e armazenamento de combustível pressurizado a bordo (HEISEH; FELBY, 2017).

Os motores marítimos a diesel são capazes de operar com uma ampla variedade de combustíveis e possuem alta versatilidade. Uma alternativa para minimizar a emissão de poluentes e melhorar a qualidade do ar seria o uso de biocombustíveis, visto que possuem baixos níveis de emissão tanto de enxofre quanto CO₂. Os grandes desafios atuais são o conhecimento pleno desta tecnologia, custo superior quando comparado aos combustíveis fósseis, bem como o volume de combustível necessário, visto a demanda do setor e a infraestrutura e cadeia de abastecimento que temos disponível atualmente. Dessa forma, conforme analisado por Kass et al. (2018), num momento inicial, a utilização dos biocombustíveis no setor marítimo deve ser iniciada por embarcações menores que navegam por áreas costeiras e portos.

O uso de combustíveis fósseis em motores a diesel já é amplamente conhecido. Com os biocombustíveis acontece exatamente o contrário, principalmente pelo fato de serem produzidos a partir de diferentes matérias-primas e até mesmo processos variados. Dessa forma, torna-se necessária a realização de uma gama de testes, avaliações e posteriormente, padronizações para o amplo uso dos biocombustíveis no setor marítimo. Os padrões ISO estão sendo desenvolvidos, mas ainda não há previsão de conclusão.

Atualmente, o *Energy Efficiency Design Index (EEDI)*, medida técnica que deve ser atendida pelos novos projetos de navio, pode servir como um grande potencializador em relação aos estudos e utilização de biocombustíveis no setor marítimo. O *EEDI* incentiva a utilização de motores e tecnologias mais eficientes em termos de energia e de baixo carbono para alimentar os navios. Desde 2013, os novos projetos de navios devem atender ao nível de referência de acordo com o seu porte. Esse nível deve ser aumentado gradativamente a cada cinco anos. A medida fornece um valor para o projeto, expresso em gramas de dióxido de carbono por capacidade-milha do navio (quanto menor o *EEDI*, mais eficiente em energia o projeto do navio). A expectativa é de diminuir as emissões de CO₂ em 30% para novos navios até 2025 (IMO, 2016).

Os biocombustíveis ainda não são amplamente utilizados na indústria naval, mas podem desempenhar um papel vital em sua descarbonização. Mesmo sendo mais caros do que seus equivalentes fósseis, são atualmente uma solução mais barata do que hidrogênio e outros combustíveis como amônia e metanol devido à sua alta compatibilidade técnica com as atuais tecnologias de motores de navios e infraestrutura de abastecimento, e assim exigem pouco ou nenhum investimento adicional nesse sentido (IRENA, 2020).

3.3. Motores de Ignição por compressão

O motor de ignição por compressão, também conhecido como motor ciclo Diesel, é uma máquina térmica capaz de transformar a energia térmica proveniente da combustão de uma mistura ar-combustível, em energia mecânica. Foi patenteada por Rudolf Diesel em 1893 e tem como principal característica a admissão de apenas ar, que após ser admitido é comprimido a altas taxas de compressão, aquecendo-o a ponto de, quando em contato com o combustível, ocorrer a combustão da mistura (BRUNETTI, 2012).

O motor de ignição por compressão funciona através do ciclo de compressão do ar e injeção de combustível no interior do cilindro do motor. Ao se aproximar do ponto máximo do curso, o combustível é pulverizado em alta pressão e encontra o ar em alta temperatura devido a elevada compressão imposta, ocasionando a detonação da mistura ar-combustível na câmara de compressão. Grande parte da etapa de compressão é utilizada para elevar a temperatura do ar, alcançando a temperatura de autoignição do combustível, permitindo que ocorra a combustão dele. Esses motores podem ser definidos como motores de 4 tempos, isso porque o pistão deve percorrer quatro cursos (admissão, compressão, expansão e exaustão). O ciclo de funcionamento do motor diesel é descrito nas Figuras 6 a 9.

- Admissão: Onde ocorre a entrada de ar, através da válvula de admissão aberta, o pistão se move entre o PMS e o PMI.

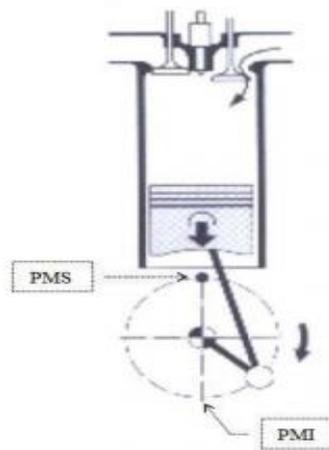


Figura 6 - Admissão do motor ciclo Diesel
Fonte: SANCHES (2005)

- Compressão: As válvulas de admissão são fechadas e o pistão retorna ao PMS, comprimindo o ar e provocando seu aquecimento.

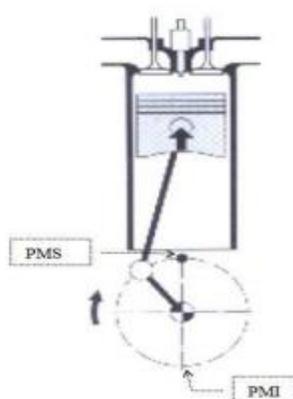


Figura 7 - Compressão do motor ciclo Diesel
Fonte: SANCHES (2005)

- Expansão: O combustível é injetado na câmara, onde entra em contato com o ar comprimido e provoca a ignição da mistura e aumento de pressão, forçando a descida do pistão até o PMI.

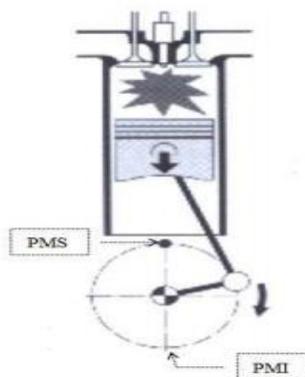


Figura 8 - Combustão do motor ciclo Diesel
Fonte: SANCHES (2005)

- Exaustão: O pistão sobe até o PMS, empurrando os gases de combustão pela válvula de escape aberta.

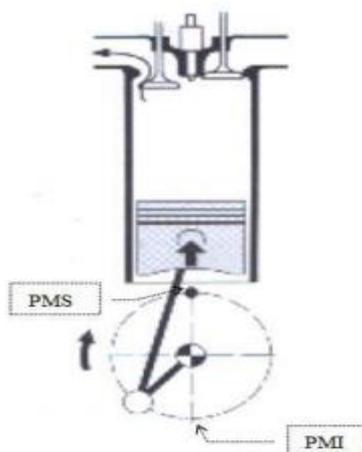


Figura 9 - Exaustão do motor Diesel
Fonte: SANCHES (2005)

O efeito do aumento da pressão gerado pela combustão combinado com o aumento do volume resulta no nível de pressão no diagrama P-V indicado na Figura 10 (BRUNETTI, 2012).

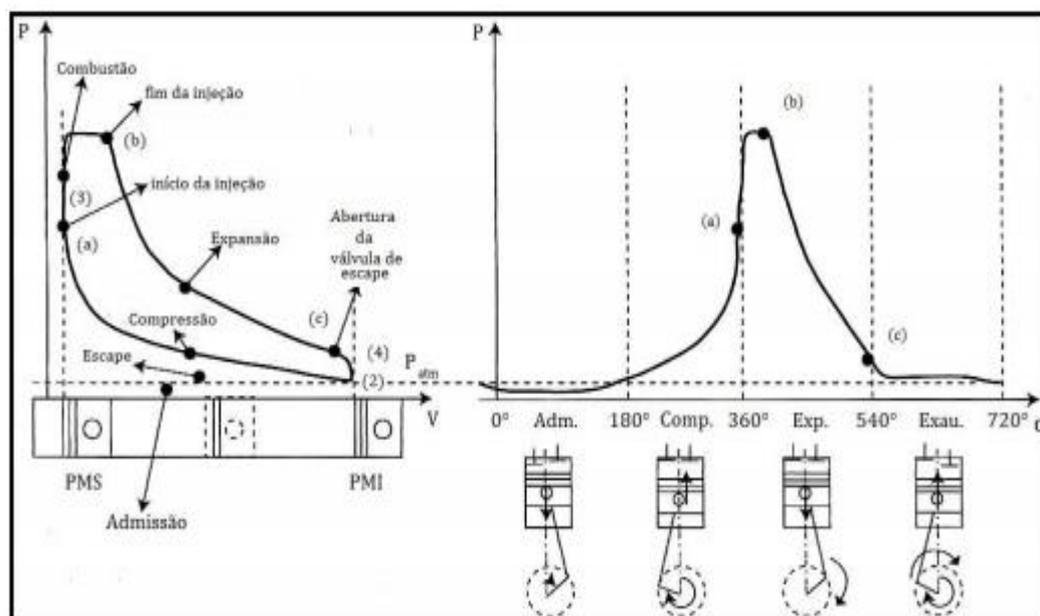


Figura 10 - Diagrama P-V em relação ao movimento de translação do pistão e diagrama P-V em relação ao ângulo do virabrequim do motor diesel
Fonte: BRUNETTI (2012)

Para determinar a eficiência térmica (η) dos motores a diesel, é necessário encontrar um parâmetro do motor chamado razão de corte (r_c), que é determinado pela razão

entre os volumes do cilindro após e antes do processo de combustão (YUNUS e MICHAEL, 2006).

A elevada relação ar/combustível utilizada nos motores diesel permite que o motor realize uma queima melhor de combustível, quando comparado aos motores que operam com o ciclo Otto. Essa queima mais completa permite que os motores diesel operem com uma eficiência térmica de até 40% (YUNUS e MICHAEL, 2006), operando no ciclo Otto em função da razão de compressão (r) do motor.

A Figura 11 apresenta a relação entre a eficiência térmica e a razão de compressão típica dos motores diesel, destacando a faixa mais comum de razão de compressão encontrada nos motores.

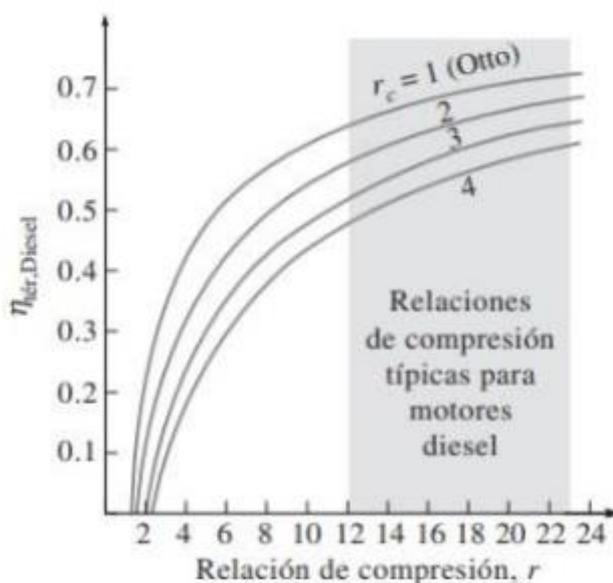


Figura 11 - Eficiência x Razão de Compressão

Fonte: Termodinâmica (2006)

Essa elevada eficiência térmica, somada ao custo inferior de combustível e ao menor consumo, faz do diesel o motor mais adequado para diversas aplicações.

3.4. Motores *DFM* de ignição por compressão

Com a crise mundial do petróleo, por volta dos anos 70, e a conseqüente alta nos preços derivados dele, os combustíveis alternativos ganharam maior importância no cenário internacional. Aliada a crescente preocupação com a poluição ambiental

gerada pela atividade humana, em grande parte causada pela queima de combustíveis fósseis, a necessidade de combustíveis sustentáveis, ecológicos e/ou renováveis ganhou destaque na indústria.

Por serem amplamente utilizados no mundo todo, os motores a diesel são considerados grandes responsáveis pela emissão de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, para evitar a substituição desses motores, a adequação dos motores diesel para *DFM* é uma alternativa mais econômica para prolongar a vida desses.

O motor de combustão *DFM* tem como principal característica a possibilidade de operar simultaneamente com combustível líquido (diesel ou biodiesel) e combustíveis gasosos, como o biogás, transformando energia química em mecânica.

Assim como nos motores diesel convencionais, o motor *DFM* opera através do ciclo de compressão do ar, onde a mistura ar e combustível gasoso (biogás) é admitida dentro do cilindro de compressão, sendo comprimida pelo pistão e aquecendo a mistura. Como o biogás possui uma temperatura de ignição de 1087 K, não ocorreria a combustão espontânea da mistura, logo, é necessário que uma pequena quantidade de diesel seja inserida na câmara, pois o mesmo entrará em combustão e fará com que o biogás e o ar também entrem em combustão. O combustível líquido é denominado como piloto, e o gasoso é o primário, responsável pela produção de potência no motor (BORA; SAHA, 2015).

Um motor a diesel pode ser convertido em *DFM* conectando-se um misturador ar/gás combustível na entrada de ar do motor, conforme indicado na figura 5, essa alteração simples e de baixo custo, permite que o motor possua um aumento considerável em sua eficiência ecológica.

Diferentemente dos motores diesel convencionais, o motor *DFM* possui dois tanques de combustíveis, podendo utilizar mais de uma opção para alimentar o motor, podendo ser utilizado um combustível para partir o motor e um alternativo para manter sua operação. A Figura 11 apresenta o esquema de alimentação da câmara de compressão dos motores *DFM*.

De acordo com Saleh et al., (2008), Barik e Murugan (2015) as vantagens do uso de motores *DFM* que utilizam diesel/biodiesel e biogás são:

- Necessidade de poucas adaptações e na falta de biogás, o motor irá operar normalmente apenas com diesel/biodiesel;
- Os motores ciclo diesel são mais resistentes em comparação com o ciclo Otto;
- O motor *DFM* pode operar somente com combustível líquido, caso haja ausência no suprimento de combustível gasoso.

Trabalhos experimentais com motores a diesel convertidos em *dual* já apresentam resultados significativos em sua operação (PARK; YOON, 2016; YANG et al., 2015). Os resultados mostrados incluem alteração na pressão do cilindro, taxa de liberação de calor, atraso na ignição, duração da combustão e eficiência térmica do freio, além de emissões de CO, HC e NOx. Além disso, segundo Barik e Murugan (2015), o retardo no tempo de injeção do gás pode melhorar o desempenho na combustão.

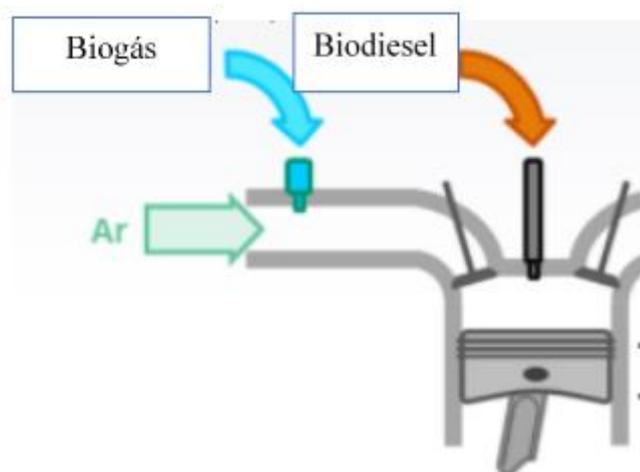


Figura 12 - Esquema de alimentação do motor DFM
Fonte: Adaptado de LANDIRENZO (2021)

3.4.1. Alteração da pressão do cilindro em motores *DFM*

A pressão de pico do cilindro na operação em modo *dual fuel* é maior que quando o motor opera utilizando somente o diesel como combustível, isso ocorre devido a indução de biogás com a carga de entrada de ar causar uma diminuição e diluição da concentração de oxigênio, o que pode causar um atraso na ignição, fazendo com que a pressão aumente com uma taxa maior que a do motor operando apenas com diesel (Barik e Murugan. 2014).

Ao se manter a pressão e tempo de injeção constante, Ramesha et al. (2015) observou um aumento maior da pressão na combustão em modo DFM quando comparado com o diesel puro. O atraso da ignição pode ser prolongado se o combustível gasoso com a carga de entrada de ar diluir a concentração de oxigênio e a temperatura do ar de sobre alimentação no momento do início da injeção piloto, que se dá pelo menor índice politrópico do biogás.

3.4.2. Atraso na ignição em motores *DFM*

O atraso na ignição em um motor de combustão interna afeta diretamente seu desempenho, fatores como a variação do tempo de injeção, pressão da injeção, velocidade do motor, tipo e qualidade do combustível, temperatura do ar e taxa de compressão. Conforme analisado por Murugan (2019), motores alimentados apenas com diesel possuem atrasos de ignição maiores que motores alimentados com biodiesel. A presença do O₂ e o maior número de cetano no biodiesel são as principais causas do menor período de atraso (KANNAN; ANAND, 2012).

O aumento da vazão de biogás contribui para o aumento do período de atraso, a presença de 18% de CO₂ no biogás pode explicar essa diferença, já que o mesmo substitui parte da concentração de O₂ na mistura (BARIK et al., 2017b; BORA; SAHA, 2016b). O motor operando no modo DFM, utilizando biogás e biodiesel, possui maior atraso da ignição quando comparado com o motor alimentado apenas pelo biodiesel, conforme observado por Kalsi e Subramanian (2017). O motor operando em modo DFM em alta temperatura influencia diretamente no período de atraso da ignição, promovendo uma diminuição nesse atraso, devido ao uso de biogás na mistura.

3.4.3. Emissões de gases poluentes em motores *DFM*

No decorrer da obra presente, a motivação pela busca de combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis fora explicada pelo viés econômico, por meio da crise do petróleo, assim como pela preocupação com a emissão de gases tóxicos inerentes ao processo de combustão.

Motores a diesel são usados amplamente no mundo devido à alta eficiência na combustão, confiabilidade, adaptabilidade e custo-benefício. Contudo esses são um dos maiores contribuidores para a poluição ambiental. (WEI, 2015).

A fim de quantificar e qualificar essa poluição, um estudo de carga global de doenças devido a poluição do ar foi realizado em 2005 e veiculado pelo *Journal of Toxicology and Environmental Health*. O diferencial desse estudo foi mostrar, por meio de anos de vida perdida, as consequências da exposição aos gases tóxicos emitidos pelos motores a combustão interna.

Os resultados desse estudo apontaram que a poluição do ar externo devido ao material particulado é responsável por aproximadamente 3% da mortalidade causada por problemas cardiovasculares em adultos; cerca de 5% de câncer de traqueia, brônquios e pulmão; e aproximadamente 1% na mortalidade de crianças devido a infecção aguda na respiração em áreas urbanas por todo o mundo. (COHEN et al., 2005). Esses valores por sua vez resultaram em 6,4 milhões de anos de vida perdida e 0,8 milhões de vidas perdidas prematuramente.

3.5. Importância do presente estudo em nível de Trabalho de Conclusão de Curso.

Com base nas informações da literatura apresentadas anteriormente, nosso estudo em nível de Trabalho de Conclusão de Curso, está direcionado na substituição dos motores diesel por motores a ignição por compressão operando em modo *dual fuel*, alimentado com biodiesel e biogás, como possível solução para obter menores índices de emissões de gases que provocam o efeito estufa e afetam a saúde humana, promovendo maior contribuição à descarbonização do transporte marítimo. O presente estudo pretende preencher essa oportunidade na literatura. Contribuir para o conhecimento com uma avaliação do impacto ambiental a partir da substituição do motor diesel convencional pelo motor *DFM* abastecido com biodiesel e biogás sob a óptica da utilização do método de eficiência energética-ecológica, com base nos indicadores de poluição que impactam o aquecimento global e a toxicidade humana.

4. METODOLOGIA

Neste estudo, uma análise de viabilidade energética e ambiental sobre a substituição do motor diesel, alimentado com diesel por um motor de ignição a compressão, abastecido com biodiesel e biogás, operando em *DFM* é desenvolvido para quantificar e comparar os diagramas de *Sankey* de ambos os motores, os fatores de emissões, indicador de poluição e eficiência energética-ecológica para ambos os motores no setor marítimo Brasileiro. Para atender esse objetivo, primeiro, será selecionado o motor de ignição a compressão operando em *DFM*. Em segundo lugar, serão determinados os consumos (vazões mássicas) dos combustíveis que abastecem ambos os motores. Terceiro, uma simulação da combustão dos combustíveis que alimentam ambos os motores será realizada com auxílio do *software GASEQ*. Quarto, uma análise energética para cada motor é realizada, possibilitando realizar uma comparação do diagrama *Sankey*. Finalmente, uma análise ambiental é conduzida para ambos os motores, comparando os fatores de emissão, indicador de poluição e eficiência energética-ecológica.

4.1. Seleção do motor

O motor selecionado para as análises nesse projeto foi o Wärtsilä 20DF, que é um modelo comercial de 4 tempos e *DFM* com injeção direta de combustível líquido e injeção indireta de combustível gasoso. A transferência de combustível ocorre automaticamente após o comando do operador, sem que haja interrupção de energia, ou instantaneamente em caso de interrupção do fornecimento de combustível gasoso. O modelo foi desenvolvido em resposta à crescente demanda por motores que atendam aos critérios de emissões, atendendo ao *Tier III* da *IMO* utilizando combustível gasoso, e *Tier II* da *IMO* utilizando combustível líquido conforme regulamentação de emissões estabelecidas no Anexo VI da convenção *MARPOL 73/78*.

Conforme definido pela *IMO*, o controle das emissões de *NOx* do motor é obtido por meio da pesquisa e requisitos que levam à emissão de um Certificado Internacional de Prevenção da Poluição do Ar do Motor (*EIAPP – Engine International Air Pollution Prevention*) e a subsequente demonstração de conformidade. Os requisitos de controle de *NOx* do Anexo VI da *MARPOL* se aplicam a motores diesel instalados com potência superior a 130 kW (exceto os utilizados para fins de emergência). Dessa

forma, diferentes *Tiers* de controle se aplicam com base na data da construção do navio, sendo o limite real de emissão de NOx determinado a partir da velocidade nominal do motor, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Limite de emissão de NOx

<i>Tier</i>	Data de construção do navio (em ou após)	Limite de emissão total do ciclo (g/kWh) n = velocidade nominal do motor (rpm)		
		n < 130	130 ≤ n < 1999	n ≥ 2000
I	01 de janeiro de 2000	17,0	45*n ^(-0,2)	9,8
II	01 de janeiro de 2011	14,4	44*n ^(-0,23)	7,7
III	01 de janeiro de 2016	3,4	9*n ^(-0,2)	2,0

Fonte: Adaptado de MARPOL – Anexo VI (1973)

Por ser um modelo que apresenta flexibilidade quanto à aplicação de combustíveis, o Wärtsilä 8L20DF, apresentado na Figura 12, oferece oportunidades de maquinário para diversas aplicações de embarcações. O motor selecionado é compacto e leve, dessa forma, pode ser utilizado tanto como motor principal de embarcações do tipo cargueiras pequenas, balsas e rebocadores por exemplo, ou mesmo para otimizar conjuntos geradores de forma a implementar uma sala de máquinas multicombustível.



Figura 13 - Motor WÄRTSILÄ 8L20DF
Fonte: Wärtsilä (2021)

4.2. Cálculo do consumo e demanda de combustível

Com o objetivo de calcular a estimativa do consumo de combustível do motor Wäertsilä 8L20DF, considerando a operação no modo *SFM* operando apenas com diesel e no modo *DFM* alimentado por biogás e biodiesel, foram utilizadas as Eq. (1), (2) e (3), adaptadas de BORA; SAHA (2016).

$$BTE_d = \frac{BP}{\dot{m}_d LHV_d} \quad (1)$$

$$z = \frac{\dot{m}_{bg}}{(\dot{m}_{bg} + \dot{m}_{bd}) * 100} \quad (2)$$

$$BTE_{dual} = \frac{BP}{\dot{m}_{bd} LHV_{bd} + \dot{m}_{bg} LHV_{bg}} \quad (3)$$

Onde:

BTE_d é a eficiência térmica do motor alimentado por diesel (%), BP (*brake power*) é a potência desenvolvida pelo motor (kW), \dot{m}_d é a vazão mássica do diesel (kg/h) e LHV_d é o poder calorífico inferior do diesel (kJ/kg).

A partir da Eq. (1) foi possível estimar o consumo de combustível do motor operando no modo *single fuel*.

Já com as Eq. (2) e (3), onde: z é a proporção de biodiesel substituída por biogás (%), BTE_{dual} é a eficiência térmica do motor operando no modo *dual fuel* (%), BP (*brake power*) é a potência desenvolvida pelo motor no eixo de saída (kW), \dot{m}_{bd} é a vazão mássica do biodiesel (kg/h), LHV_{bd} é o poder calorífico inferior do biodiesel (kJ/kg), \dot{m}_{bg} é a vazão mássica do biogás (kg/h) e LHV_{bg} é o poder calorífico inferior do biogás (kJ/kg), foi estimado o consumo do motor operando com biocombustíveis no modo *DFM*.

O BP (kW) do motor Wäertsilä 20DF foi calculado considerando uma velocidade de operação n de 1.200 rpm e torque T de 9.750 Nm conforme catálogo, através da Eq. (4) a seguir (APEX INNOVATIONS, 2012).

$$BP = \frac{n * T}{60.000} \quad (4)$$

Os valores dispostos na Tabela 2, foram utilizados nas Eq. (1) a (4), para a realização dos cálculos de consumo e demanda de combustível para o motor operando tanto no modo *SFM* como no *DFM*.

Tabela 2 - Parâmetros adotados para cálculo do consumo e demanda de combustível

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
BTE_d	27,76	%	(BORA; SAHA; 2016)
BP	195	kW	Calculado pelos autores
LHV_d	42.700	kJ/kg	Engine Configurator Wärtsilä
BTE_{dual}	19,54	%	(OLIVEIRA; 2020)
LHV_{bd}	42.700	kJ/kg	Engine Configurator Wärtsilä
LHV_{bg}	36.900	kJ/kg	Engine Configurator Wärtsilä
z	70	%	(BORA et al., 2014)

Fonte: Elaboração própria (2021)

4.3. Simulação de combustão

O GASEQ é um *software* utilizado para simular o equilíbrio químico de reações. A ferramenta está disponível para uso de forma gratuita em computadores que operem por meio do sistema Windows. Apesar de ser uma ferramenta bastante útil e confiável, o *software* não apresenta manutenção e a versão mais atualizada para uso é datada do ano de 2005.

Algumas limitações tais como a falta de capacidade de mensurar o material particulado, principalmente o de caráter primário, uma vez que esse é emitido diretamente da fonte à atmosfera, principalmente pela combustão (KELLY,2012), devem ser consideradas no momento da discussão dos resultados.

Por meio do GASEQ é possível realizar simulações para solucionar problemas como por exemplo a composição volumétrica dos gases em uma mistura, a uma temperatura (temperatura adiabática) e pressão definidas.

Utilizando o GASEQ, foi possível simular a combustão do biogás, diesel e biodiesel. O diesel é um combustível formado principalmente por carbono e hidrogênio, então a equação ($C_{16}H_{36}$) foi reescrita como $4C_4H_9$ para que fosse possível realizar a simulação no *software* (RIOS; 2021). Já para o biogás, foi possível considerar as

proporções de 60% de CH₄ e 40% de CO₂. No caso do biodiesel, foi instruído na página do GASEQ, a utilizar o recurso de adição de uma nova espécie conforme a Figura 13 onde é necessário apresentar, para combustíveis, o calor específico em várias temperaturas em (Kelvin), o *LHV* do combustível assim como a fração mássica de cada um dos elementos constituintes da espécie a ser adicionada, que nesse caso é C₁₈H₃₂O₂.

Para preenchimento do calor específico (*C_p*) solicitado pelo *software* para inclusão de uma nova espécie, foi utilizada a Eq. (5) apresentada por CORONADO (2009), considerando um excesso de ar de 100% para o biodiesel.

$$C_{p_{biodiesel}} = 0,996432 + \frac{4,81565 * T}{10^5} + \frac{2,89509 * T^2}{10^7} - \frac{1,27827 * T^3}{10^{10}} \quad (5)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin. Vale ressaltar que o campo “NASA polynomial” é calculado automaticamente pelo *software*, mediante o preenchimento dos valores dos calores específicos, da fração mássica para cada elemento e do *LHV* do combustível.

Entry Mode

Normal
 For Fuels

Species name (up to 10 chars): BIODIESEL

Comment (up to 6 chars): Gaseq

Phase: Liquid

Elements in % mass

C	77
H	11
O	12

Energetics at 298K

Heat of formation: _____ kcal/mole

Entropy: _____ cal/mole/K

Lower Heat of Combustion: 9993 kcal/kg

Cp cal/kg/K

K	Cp
300	246
400	251
500	257
600	263
800	275
1000	288

(Lower T range only)

NASA polynomial

Mid T: 1000 K

	High T	Low T
a1	0	1,2403E+01
a2	0	-3,4951E-03
a3	0	1,5756E-05
a4	0	-1,6470E-08
a5	0	6,2989E-12
a6	0	3,5492E+04
a7	0	-7,0183E+01

Append to database file: C:\Program Files (x86)\GASEQ\Thermdat.tdd

Buttons: Clear, Add species to file, Close

Figura 14 – Parâmetros a serem adotados para adicionar nova espécie ao *software* GASEQ
Fonte: *Print screen* do GASEQ (2021)

O desenvolvimento do balanço estequiométrico antecede a simulação de combustão no *software* GASEQ e por esse depender somente da conservação de massa de cada elemento químico no reagente, apenas a composição química elementar do combustível e a proporção de combustível e ar são necessárias. Além disso, caso haja oxigênio suficiente na mistura, o combustível composto por átomos de carbono e hidrogênio pode ser completamente oxidado, dando como resultado, CO_2 proveniente do carbono e H_2O , proveniente do hidrogênio, ambos da mistura. (HEYWOOD; 2018)

Ainda na decisão dos parâmetros que envolve o balanço estequiométrico, o excesso de ar foi introduzido com o objetivo de simular o melhor cenário possível para a eficiência de combustão. Como demonstrado na Figura 15 abaixo que relaciona a eficiência da combustão com a razão de combustível/ar para motores de combustão interna, uma mistura pobre em combustível, ou seja, com excesso de ar de aproximadamente 80%, nos motores a diesel, garante uma eficiência na combustão de cerca de 98%.

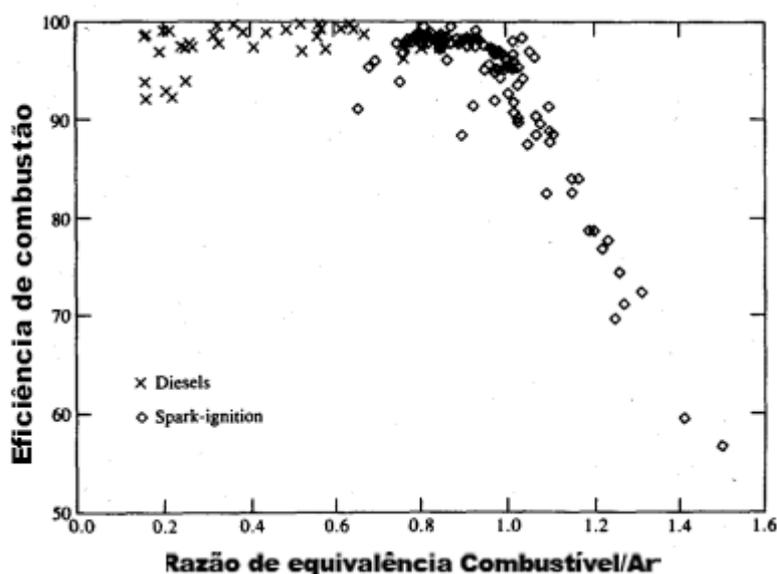


Figura 15 - Variação da eficiência de combustão em relação a razão combustível/ar
Fonte: Adaptado de HEYWOOD (2018)

Ainda conforme a literatura, é indicado que para gás natural, composto basicamente por metano, um excesso de ar de 40% seja adotado (CORONADO, et al; 2016). Dessa forma, foi adotado um excesso de ar de 40% para o biogás e 100% para o biodiesel e o diesel, respeitando as particularidades individuais de cada combustível.

Além disso, para conclusão desse passo e dando sequência ao cálculo estequiométrico, foi adotada a composição do ar atmosférico composto pela concentração de 21% de O₂ (oxigênio) e 79% de gases inertes composto majoritariamente por N₂ (Nitrogênio). Dessa forma, os balanços estequiométricos foram realizados conforme descrito por Heywood (2018) no caso de combustíveis de hidrocarbonetos, e achado os coeficientes da reação, o excesso de ar é introduzido à mistura que em seguida é levada para a simulação no *software* selecionando os produtos necessários para o desenvolvimento da obra presente.

O valor Phi (ϕ), conforme demonstrado na Tabela 3, está relacionado a razão de equivalência combustível/ar. Um valor menor que 1 atribuído ao ϕ indica que a mistura é pobre em combustível (excesso de ar), e por apresentar valor igual nas simulações de combustão do biodiesel e diesel, é um indicativo positivo quanto ao desenvolvimento dos cálculos.

Para misturas pobres em combustível	$\phi < 1$
Para misturas estequiométricas	$\phi = 1$
Para misturas ricas em combustível	$\phi > 1$

Fonte: Adaptado de HEYWOOD (2018)

4.4. Análise Termodinâmica

4.4.1. Análise energética

Assim como a eficiência energética-ecológica, que será apresentada no item 4.5, que indica a eficiência do motor levando em consideração a sua contribuição para o *global warming* e *human toxicity* devido as emissões dos poluentes, a análise energética é a ferramenta pela qual é possível obter informações importantes sobre o motor, tais como: Entrada de energia, que se subdivide entre a energia referente às entradas de ar e de combustível; assim como a saída de energia, que é a resultante da soma do trabalho obtido, energia de eventuais perdas e pela energia referente à exaustão dos gases, viabilizando a construção do diagrama de *Sankey* que será apresentado no Item 4.4.3. Contudo, para a consecução dos valores é necessário que haja, previamente, uma análise termodinâmica do volume de controle a ser estudado. Nesse caso, a análise é feita conforme a Figura 16 abaixo:

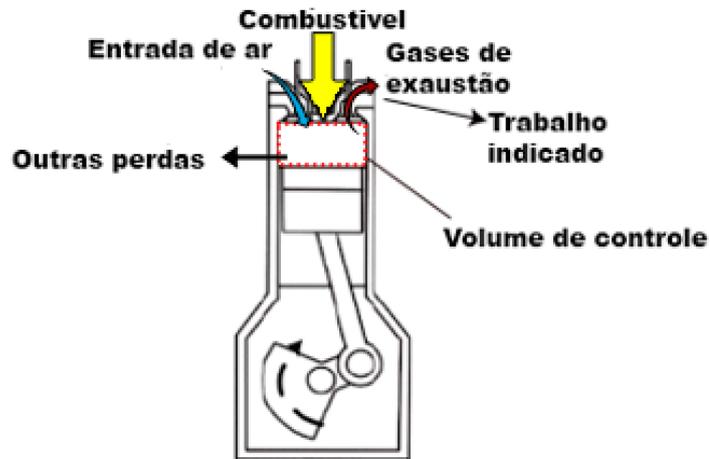


Figura 16 - Volume de controle para análise termodinâmica

Fonte: Adaptado de TORRES; et al. (2021)

A primeira e segunda lei da termodinâmica foram aplicadas a esse volume de controle com as seguintes premissas (TORRES, et al.;2021):

- A operação do motor estudado ocorre a uma condição permanente;
- A entrada de ar e exaustão dos gases foram assumidos como misturas de gases ideais;
- O estado de referência foi considerado a $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_0 = 101,325\text{kPa}$ e não varia com o tempo;
- A energia cinética e potencial advindas do fluxo de fluidos foram negligenciadas.

Dessa forma, com o volume de controle e as premissas adotadas é possível iniciar os cálculos para obtenção da análise energética. Para isso, foram consideradas as Eq. (6) e (7).

$$\sum \dot{m}_{in} = \sum \dot{m}_{out} \quad (6)$$

Onde considera-se, iguais, os fluxos de entrada e saída de massa; e

$$\sum \dot{E}_{n_{in}} = \sum \dot{E}_{n_{out}} \quad (7)$$

Que define a igualdade entre as entradas e saídas totais de energia do volume de controle. Somando as equações 6 e 7 e levando-se em consideração as afirmações termodinâmicas feitas previamente nesse trabalho, sobre a composição do fluxo de entrada e de saída de energia, chega-se à Eq. (8):

$$\dot{E}_{n_{air}} + \dot{E}_{n_{comb}} = \dot{E}_{n_W} + \dot{E}_{n_{exh}} + \dot{E}_{n_{loss}} \quad (8)$$

Onde os termos são, respectivamente: Taxa de entrada de energia referente ao ar, taxa de entrada de energia referente ao combustível, taxa de saída de energia em forma de trabalho, taxa de saída energia referente à exaustão e, por fim, a taxa de perda de energia do volume de controle. Pela admissão do ar ser feita à mesma temperatura do estado de referência, o valor de energia de entrada no volume de controle, no caso do ar, pode ser negligenciado. (TORRES, et al;2021)

Para o cálculo da taxa de energia referente ao combustível ($\dot{E}_{n_{comb}}$) dado em quilowatts (kW), deve ser utilizado a Eq. (9)

$$\dot{E}_{n_{comb}} = \sum_{i=1}^3 \dot{m}_{comb\ i} \cdot LHV_{comb\ i} \quad (9)$$

Onde, $\dot{m}_{comb\ i}$ equivale, em kg/s ao fluxo de massa referente ao combustível e, o $LHV_{comb\ i}$, referente ao *lower heat value* do combustível. O subíndice "i" indica composição diferente da mistura. Os valores de LHV, em kJ/kg, foram retirados do guia *engine configurator* para o motor tomado como exemplo na obra presente conforme a Figura 17.

Notes	
Engine note:	Wärtsilä 20DFC
Combustion air system note:	At ISO 15550 conditions (ambient air temperature 25°C, LT-water 25°C) and 100% load. Flow tolerance ±5%.
Exhaust gas system note:	At ISO 15550 conditions (ambient air temperature 25°C, LT-water 25°C). Flow tolerance ±5% and temperature tolerance ±15°C.
Heat balance note:	At ISO 15550 conditions (ambient air temperature 25°C, LT-water 25°C) and 100% load. Wärtsilä specific tolerance for cooling water heat ±10%, tolerance for radiation heat ±20%. Fouling factors and a margin to be taken into account when dimensioning heat exchangers.
Fuel system note:	At ambient conditions according to ISO 15550 and receiver temperature 45 °C. Lower calorific value of 42 700 kJ/kg for liquid fuels and 36 900 kJ/kg for gas fuel. With engine driven pumps (two cooling water pumps, one lubricating oil pump and pilot fuel pump). Tolerance for fuel consumptions ±5%.
Fuel gas system note:	Required fuel gas pressure depends on fuel gas LHV and need to be increased for lower LHV's. Pressure drop in external fuel gas system to be considered. See Performance manual chapter Fuel system for further information. Nominal output is guaranteed with the gas pressures given in this table.

Figura 17 - Valores de LHV para determinados combustíveis
Fonte: Wartsila engine configurator for Wärtsilä 8L20DF (2021)

Ainda no *engine configurator* fora retirado o valor do *cylinder output* conforme demonstrado na Figura 18.

Engine Technical Information	
Product name	Wärtsilä 8L20DF
Application Type	Marine auxiliary engine, Marine main engine diesel-electric
Feature	IMO Tier II (Dsl)/Tier III (Gas)
Number of cylinders	8
Engine speed	1200 rpm
Engine speed mode	Constant
Cylinder output	195 kW
Engine output	1560 kW
Fuel type	LFO/GAS
Mean effective pressure	2.22 Mpa
Mean piston speed	11.2 m/s
Bore	200 mm
Stroke	280 mm

Figura 18 - Valor do *cylinder output*
Fonte: Wartsila engine configurator for Wärtsilä 8L20DF (2021)

Para o cálculo da saída de energia em forma de trabalho utilizou-se a Eq. (10), onde:

$$\dot{E}_{nW} = \frac{IMEP * V_d * V}{n_R * 60 * 1000} \quad (10)$$

O IMEP é calculado apenas em relação ao volume de controle e se refere a pressão efetiva média medida em Pascal (Pa), V_d representa o volume deslocado tendo como unidade o metro cúbico (m^3) e o V equivale a velocidade do motor dado em rotações por minuto (RPM). Para que, assim como as outras taxas de energia, esse valor seja dado em quilowatts (kW), é necessário que a velocidade do motor seja convertida para Hertz (Hz) ou rotações por segundo (RPS). Os valores atribuídos a cada parâmetro estão demonstrados nas Figuras 19 e 20.

Technical main data

The Wärtsilä 20DF is a 4-stroke, non-reversible, turbocharged and inter-cooled dual fuel engine with direct injection of liquid fuel and indirect injection of gas fuel. The engine can be operated in gas mode or in diesel mode.

Cylinder bore	200 mm
Stroke	280 mm
Piston displacement	8.8 l/cyl
Number of valves	2 inlet valves and 2 exhaust valves
Cylinder configuration	6, 8 and 9 in-line
Direction of rotation	clockwise, counterclockwise on request
Speed	900, 1000, 1200 rpm
Mean piston speed	8.4 – 11.2 m/s

Figura 19 – Deslocamento do pistão e velocidade do motor
Fonte: Wartsila product guide for 20DF

Engine Technical Information	
Product name	Wärtsilä 8L20DF
Application Type	Marine auxiliary engine, Marine main engine diesel-electric
Feature	IMO Tier II (Dsl)/Tier III (Gas)
Number of cylinders	8
Engine speed	1200 rpm
Engine speed mode	Constant
Cylinder output	195 kW
Engine output	1560 kW
Fuel type	LFO/GAS
Mean effective pressure	2.22 Mpa

Figura 20 – Pressão efetiva média referente ao motor
Fonte: Wartsila engine configurator for Wärtsilä 8L20DF (2021)

O próximo fator a ser calculado é a taxa de saída de energia referente à exaustão ($\dot{E}_{n_{exh}}$), obtido também em quilowatts (kW) e por meio da Eq. (11)

$$\dot{E}_{n_{exh}} = \sum_{i=1}^{\infty} \dot{m}_i * h_i \quad (11)$$

Onde (\dot{m}_i) é o fluxo de massa de exaustão, medido em kg/s, para cada espécie de gás presente na exaustão e (h_i) é a entalpia, medida em kJ/kg, para cada espécie de gás da exaustão. O valor do fluxo de massa para ambos os casos, SFM e DFM, foram retirados do *engine configurator* para o motor aqui tomado como exemplo conforme a Figura 21.

EG mass flow at 100% load	3.072 kg/s
EG mass flow at 100% load	3.072 kg/s
EG mass flow at 85% load	2.664 kg/s
EG mass flow at 75% load	2.368 kg/s
EG mass flow at 50% load	1.6 kg/s
EG mass flow at 100% load, gas mode	2.496 kg/s
EG mass flow at 85% load, gas mode	2.168 kg/s
EG mass flow at 75% load, gas mode	1.936 kg/s
EG mass flow at 50% load, gas mode	1.568 kg/s
Calculated exhaust diameter for 35 m/s	436 mm

Figura 21 - Valores das vazões de exaustão para SFM e DFM respectivamente
Fonte: Wartsila engine configurator for Wärtsilä 8L20DF (2021)

Os valores observados na figura estão levando em consideração a exaustão total, porém como o volume de controle definido para a análise energética foi de 1 cilindro, ambos os valores de 3,072 kg/s para SFM e 2,496 kg/s para DFM foram divididos por 8, que é o número de cilindros presente no motor Wärtsilä 8L20DF.

Dessa forma, com os fluxos de massa determinados e com o objetivo de calcular a taxa de saída de energia referente à exaustão, é necessário calcular, para cada espécie presente na exaustão, sua respectiva entalpia. Sabendo que essa pode ser obtida por meio do produto do calor específico a pressão constante (C_p) medido em kJ/kg K, pela temperatura em que o gás é expelido em Kelvin (K), presente na Figura 22 para ambos os modos de funcionamento do motor.

Exhaust Gas System	
Temperature after turbocharger at 100% load (TE517)	332 °C
Temperature after turbocharger at 85% load (TE517)	332 °C
Temperature after turbocharger at 75% load (TE517)	340 °C
Temperature after turbocharger at 50% load (TE517)	383 °C
Temperature after turbocharger at 100% load (TE517), gas mode	385 °C
Temperature after turbocharger at 85% load (TE517), gas mode	400 °C
Temperature after turbocharger at 75% load (TE517), gas mode	420 °C

Figura 22 - Valores das vazões de exaustão para SFM e DFM respectivamente
Fonte: Wartsila engine configurator for Wärtsilä 8L20DF (2021)

O calor específico por sua vez é calculado conforme Anexo A retirada do livro Fundamentos da Termodinâmica (Richard E. Sonntag, Claus Borgnakke; 2018).

Com esses valores calculados e reorganizando a Eq. (8), é possível chegar ao valor de saída de energia do volume de controle por perdas inerentes ao processo ($\dot{E}_{n_{loss}}$) em ambos os casos, como demonstrado na Eq. (12):

$$\dot{E}_{n_{comb}} - (\dot{E}_{n_W} + \dot{E}_{n_{exh}}) = \dot{E}_{n_{loss}} \quad (12)$$

Finalmente, a eficiência energética (η) do volume de controle, baseado na primeira lei da termodinâmica (i.e eficiência térmica), é definido como a razão da saída de energia em forma de trabalho pela taxa de entrada de energia referente ao combustível (TORRES, et al.; 2021) e pode ser calculada pela Eq. (13).

$$\eta = \frac{\dot{E}_{n_W}}{\dot{E}_{n_{comb}}} \quad (13)$$

4.4.2. Diagrama de Sankey

O Diagrama de Sankey foi desenvolvido em 1898 pelo capitão irlandês Matthew Henry Sankey para demonstrar a eficiência energética de um motor a vapor, conforme modelos iniciais apresentados na Figura 23. A ferramenta tem o intuito de demonstrar visualmente um fluxo, envolvendo a transferência de alguma propriedade física desejada de uma etapa para outra do processo. A metodologia de representação é através de setas ou linhas cujas espessuras são proporcionais a quantidade da propriedade física que está sendo transferida.

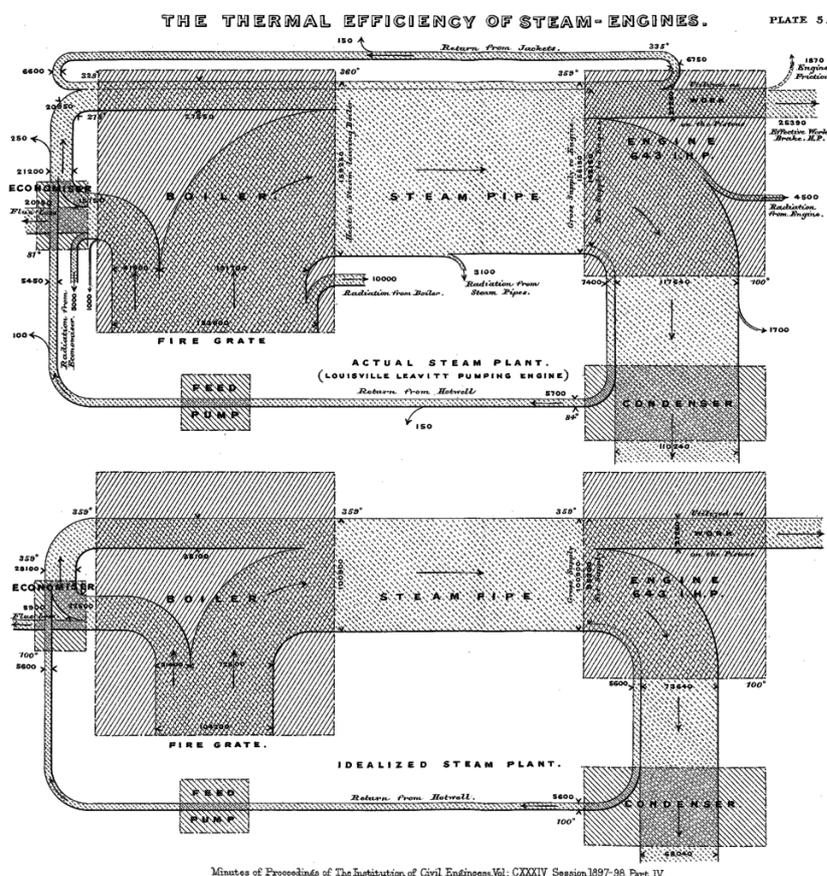


Figura 23 - Diagramas apresentados pelo capitão Sankey
Fonte: SCHMIDT (2008)

Neste trabalho, a metodologia do Diagrama de Sankey foi selecionada para representar a análise energética do motor operando nos modos *DFM* e *SFM* de uma forma mais visual. A ferramenta utilizada para elaboração dos diagramas foi a SankeyMATIC, disponibilizada de forma gratuita para construção dos modelos *online*.

4.5. Eficiência energética-ecológica

O método proposto por (CÂRDU; BAICA, 2001) e demonstrado na Eq. (15) é capaz de estimar a eficiência energética-ecológica (ε) do ciclo considerando o potencial de poluição do ar, bem como a eficácia de conversão do combustível em energia, de modo que, conforme CARNEIRO, GOMES (2019), é possível então a estimar a toxicidade humana e indicadores de aquecimento global para motores *SFM* Eq. (16) e (17) e para motores *DFM* Eq. (18) e (19).

$$\varepsilon = \left[c \frac{n}{n + \Pi} \ln (K \pm \Pi) \right]^N \quad (15)$$

$$\Pi_{GW} = \frac{f_{CO_2eq}}{LHV_d} \quad (16)$$

$$\Pi_{HT} = \frac{f_{1,4DCB eq}}{LHV_d} \quad (17)$$

$$\Pi_{GWdual} = \frac{f_{CO_2eq}}{z * LHV_{bg} + (100 - z) * LHV_{bd}} \quad (18)$$

$$\Pi_{HTdual} = \frac{f_{1,4DCB eq}}{z * LHV_{bg} + (100 - z) * LHV_{bd}} \quad (19)$$

Onde c , K e n são constantes para considerar o potencial de poluição do ar e eficácia na conversão de combustível em energia (CARNEIRO, GOMES; 2019), Π_{GW} e Π_{GWdual} são indicadores que consideram as emissões (CO_2 , CH_4 e N_2O) que contribuem para o aquecimento global em motores *SFM* e *DFM*, respectivamente, expressos em $kg(CO_2)_{eq}/MJ$ combustível e Π_{HT} e Π_{HTdual} são indicadores que consideram as emissões (SO_2 , NO_x e MP) que contribuem para a toxicidade humana em motores *SFM* e *DFM*, respectivamente, expressos em kg 1.4DCB_{eq}/MJ combustível, onde o 1.4DBC (1.4-Diclorobenzeno) é uma substância utilizada para calcular o nível de toxicidade humana (CARNEIRO, GOMES; 2019).

Os fatores de emissão de dióxido de carbono equivalente (f_{CO_2eq}) e do 1.4-Diclorobenzeno ($f_{1,4DCB eq}$) podem ser calculados para motores *SFM* através das Eq. (20) e (21), respectivamente. No caso de motores *DFM* considerando uma parcela do combustível líquido sendo substituído pelo gasoso, os fatores de emissão de dióxido

de carbono equivalente f_{DFCO_2eq} e do 1.4-Diclorobenzeno $f_{DF1,4DCBeq}$ podem ser determinados pelas Eq. (22) e (23).

$$f_{CO_2eq} = f_{CO_2} + 28f_{CH_4} + 265f_{N_2O} \quad (20)$$

$$f_{1,4DCBeq} = 4,54f_{SO_2} + 56,71f_{NO_X} + 38,75f_{MP} \quad (21)$$

$$f_{DFCO_2eq} = z * f_{bgCO_2eq} + (100 - z) * f_{bdCO_2eq} \quad (22)$$

$$f_{DF1,4DCBeq} = z * f_{bg1,4DCBeq} + (100 - z) * f_{bd1,4DCBeq} \quad (23)$$

O fator de emissão da espécie ($f_{espécie}$), expresso em $kg_{espécie}/kg_{combustível}$ é o fator de emissão de cada espécie resultante da combustão da mistura ar-combustível e pode ser calculado através da Eq. (24).

$$f_{espécie} = \frac{(n_{espécie} * W_{espécie})}{(n_{comb} * W_{comb})} \quad (24)$$

Onde, $n_{espécie}$ e n_{comb} são o número de mols da espécie e do combustível, respectivamente, e $W_{espécie}$ e W_{comb} são o peso molecular da espécie e do combustível, respectivamente.

O indicador de poluição geral Π , expresso em $kg_{poluente}/MJ_{comb}$ é composto por uma parcela do Π_{GW} e do Π_{HT} , que pode ser estimado conforme a Eq. (25) tanto para motores *DFM* quanto *SFM*.

$$\Pi = 0,742 \Pi_{HT} + 0,258 \Pi_{GW} \quad (25)$$

Por fim, aplicando os valores de constantes c , K e n definidos por (CARNEIRO, GOMES; 2019), podemos chegar aos valores da eficiência ecológica-energética através da Eq. (26).

$$\varepsilon = [2,01 \frac{n}{n + \Pi} \ln (1,645 \pm \Pi)]^{1,7} \quad (26)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos cálculos desenvolvidos ao longo deste estudo e para validar os mesmos, uma comparação com resultados obtidos em artigos e publicações científicas da literatura será realizada. O cálculo da vazão mássica foi realizado para um motor operando na configuração *SFM* com diesel e para o mesmo motor, operando na configuração *DFM* com biodiesel e biogás. Através do GASEQ foi realizada a simulação das reações de combustão, considerando os respectivos excessos de ar, para verificação dos fatores de emissão de cada um dos combustíveis. Com os dados do motor, aliados às informações dos combustíveis, foi possível realizar uma análise energética de cada configuração do motor para a construção do diagrama de Sankey. Por fim, o indicador de poluição é calculado, além da eficiência energética-ecológica, a fim de analisar as emissões que contribuem para o aquecimento global e toxicidade humana.

5.1. Vazão mássica

Foram calculados os fluxos de massa do diesel no *SFM* e do biogás e biodiesel no *DFM*, considerando z igual a 70% para o biogás e 30% para o biodiesel. Para o cálculo da vazão do diesel operando no *SFM* foi utilizada a Eq. (1), adotando o BTE_d igual a 27,76% (BORA; SAHA, 2016), LHV_d igual a 42.700 kJ/kg (BORA et al., 2014) e BP equivalente a 195 kW. Para o cálculo da vazão mássica dos biocombustíveis utilizados no *DFM* foi utilizada a Eq. (3), adotando o BTE_{dual} de 19,54% (BORA; SAHA, 2016), o BP igual 195 kW (Wärtsilä), o LHV_{bd} de a 42.700 kJ/kg (BORA et al., 2018) e o LHV_{bg} de 36.900 kJ/kg (BARIK; SAH; MURUGAN, 2013).

Dessa forma tem-se como retorno o valor de 0,0165 kg/s; 0,0180 kg/s e 0,0080 kg/s para o diesel, biogás e biodiesel respectivamente onde, os dois últimos, estão multiplicados pela sua proporção para caso de *DFM*. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 24, e conforme apresentado por OLIVEIRA (2020), um motor *DFM* operando com biocombustíveis requer uma vazão mássica maior do que o mesmo operando com diesel, na configuração *SFM*.

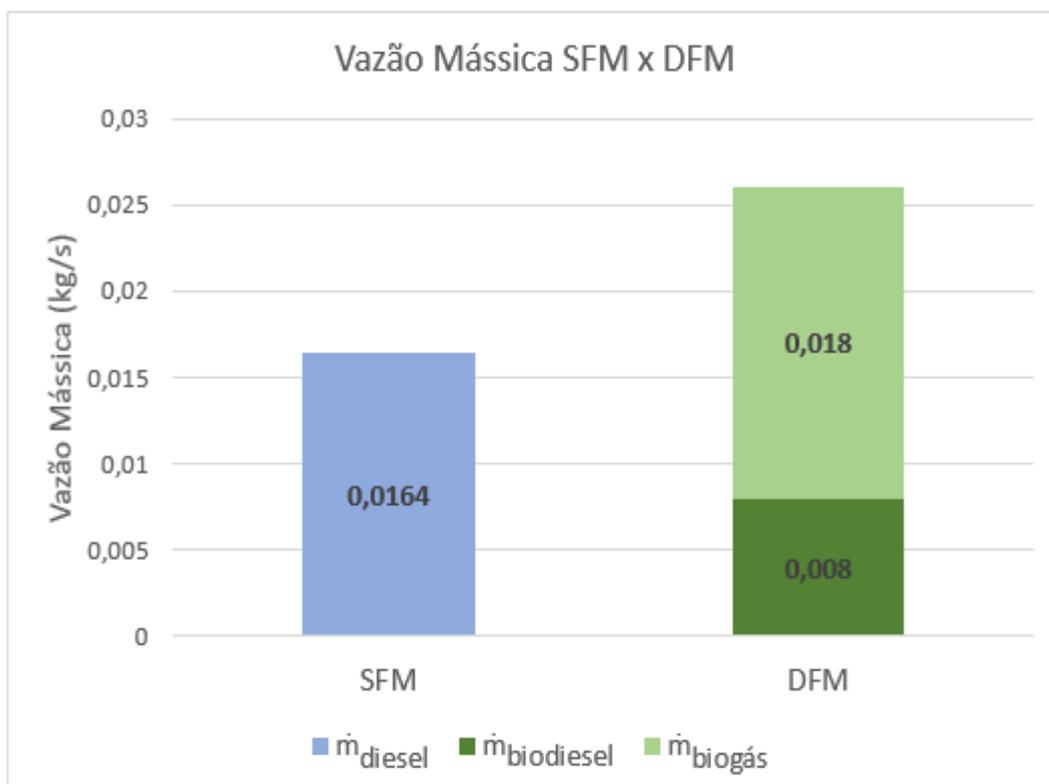


Figura 24 - Vazão Mássica SFM x DFM

Fonte: Elaboração própria (2021)

Na Figura 24, observa-se que o motor operando em *DFM* possui vazão mássica superior ao *SFM*, sendo consideradas as mesmas características de motor para ambos os casos. Isso é explicado pela diferença no poder calorífico dos combustíveis considerados, visto que o mesmo é definido pela quantidade de energia interna em cada um dos combustíveis, ou seja, quanto maior for o poder calorífico, maior será a energia contida. Isso também pode ser considerado para justificar as diferenças entre as eficiências (BTE), para o mesmo motor operando em modos distintos.

5.2. Simulação GASEQ

A simulação da combustão do diesel foi realizada considerando um excesso de ar de 100% e o balanceamento da equação, e assim foi possível obter os produtos da reação conforme destacado em vermelho na Figura 25.

Reactants

Species	No. Moles	MolFrac	K
N2	188,800	0,77759	
O2	50,0000	0,20593	
C4H9	4,00000	0,01647	

Products

Species	No. Moles	MolFrac	K
N2	188,636	0,76124	
H2O	18,0000	0,07264	
CO2	15,9992	0,06456	
CO	8,012e-04	3,23e-06	
O2	24,8358	0,10023	
NO	0,32745	1,32e-03	
CH	2,680e-28	1,08e-30	
NO2	9,061e-04	3,66e-06	
CH4	3,532e-26	1,43e-28	
N2O	1,710e-05	6,90e-08	
SO2	0,00000	0,00000	

Stoichiometry, Phi 0.500

Calculate (F10)

Reactants

300,	Temperature, K	1583,9
1,0	Pressure, atm	1,0
	Volume Products/Reactants	5,3883
	Moles Products/Reactants	1,02059
0,276	H0, kcal/mol	0,270
48,193	S0, cal/mol/K	61,222
7,234	Cp, cal/mol/K	9,007
1,379	Gamma, Cp/Cv	1,283
29,32	Mean Molecular Weight, g	28,72
1,1908	Density, kg/m3	0,22100
342,4	Sound speed, m/s	766,8
9,40	Enthalpy, H, kcal/kg	9,40
1643,95	Entropy, S, cal/kg/K	2131,37
-10,94	Intern Energy, U, kcal/kg	-100,18
-483,79	Free Energy, G, kcal/kg	-3366,41
246,76	Cp, cal/kg/K	313,58
24,6178	Volume/mole, m3	129,971
2,45E+19	Molecules/cc	4,63E+18

Figura 25 - Interface do GASEQ para simulação da combustão de diesel
Fonte: *Print screen* do GASEQ (2021)

O mesmo procedimento foi realizado para simular a combustão do biogás e do biodiesel conforme balanceamento da equação considerando o excesso de ar de 40% e 100%, respectivamente. Os produtos da reação estão destacados em vermelho nas Figuras 26 e 27.

Gaseq

File Edit Units StdProblems Mixtures Constraints Help

Problem Type
Adiabatic T and composition at const P Frozen Chemistry

Input File Page Title

Previous Next

Reactants

Species	No. Moles	MolFrac	K
N2	6,34368	0,70300	
O2	1,68000	0,18618	
CH4	0,60000	0,06649	
CO2	0,40000	0,04433	

View Species

Add Delete

Clear Reacts Clear Prods

Clear All R>>P R<<P

Stoichiometry, Phi **0,714** Set.. UniformT

NOCH

Calculate (F10)

5

Auto-increment a reactant conc or property by double clicking it.

--Reactants--		Temperature, K	1772,6
300,		Pressure, atm	1,0
1,0		Volume Products/Reactants	5,9088
		Moles Products/Reactants	1,00004
-5,346		H0, kcal/mol	-5,346
48,316		S0, cal/mol/K	63,039
7,146		Cp, cal/mol/K	9,596
1,385		Gamma, Cp/Cv	1,261
28,67		Mean Molecular Weight, g	28,67
1,1646		Density, kg/m3	0,19710
347,1		Sound speed, m/s	805,0
-186,48		Enthalpy, H, kcal/kg	-186,48
1685,22		Entropy, S, cal/kg/K	2198,84
-207,27		Intern Energy, U, kcal/kg	-309,35
-692,05		Free Energy, G, kcal/kg	-4084,07
249,25		Cp, cal/kg/K	334,71
24,6178		Volume/mole, m3	145,456
2,45E+19		Molecules/cc	4,14E+18

Products

Species	No. Moles	MolFrac	K
N2	6,33507	0,70202	
H2O	1,20000	0,13298	
CO2	0,99934	0,11074	
CO	6,642e-04	7,36e-05	
O2	0,47171	0,05227	
NO	0,01719	1,91e-03	
CH	4,105e-25	4,55e-26	
NO2	2,155e-05	2,39e-06	
CH4	1,819e-23	2,02e-24	
N2O	8,365e-07	9,27e-08	
SO2	0,00000	0,00000	

Figura 26 - Interface do GASEQ para simulação da combustão de biogás
 Fonte: Print screen do GASEQ (2021)

Reactants

Species	No.Moles	MolFrac	K
BIODIESEL		0,03130	1,31e-04
O2	50,0000	0,21006	
N2	188,000	0,78981	

Stoichiometry, Phi: 0,500

Products

Species	No.Moles	MolFrac	K
N2	187,832	0,76082	
H2O	15,6344	0,06333	
CO2	18,2469	0,07391	
CO	9,825e-04	3,98e-06	
O2	24,8314	0,10058	
NO	0,33465	1,36e-03	
CH	3,816e-28	1,55e-30	
NO2	9,136e-04	3,70e-06	
CH4	3,763e-26	1,52e-28	
N2O	1,745e-05	7,07e-08	
SO2	0,00000	0,00000	

Temperature, K: 1589,4
 Pressure, atm: 1,0
 Volume Products/Reactants: 5,4951
 Moles Products/Reactants: 1,03718
 H0, kcal/mol: 0,013
 S0, cal/mol/K: 61,351
 Cp, cal/mol/K: 9,036
 Gamma, Cp/Cv: 1,282
 Mean Molecular Weight, g: 28,97
 Density, kg/m3: 0,22210
 Sound speed, m/s: 764,5
 Enthalpy, H, kcal/kg: 0,44
 Entropy, S, cal/kg/K: 2117,87
 Intern Energy, U, kcal/kg: -108,60
 Free Energy, G, kcal/kg: -3365,75
 Cp, cal/kg/K: 311,93
 Volume/mole, m3: 130,427
 Molecules/cc: 4,62E+18

Figura 27 - Interface do GASEQ para simulação da combustão do biodiesel
 Fonte: *Print screen* do GASEQ (2021)

Analisando as Figuras 25, 26 e 27 referentes às simulações de combustão com diesel, biogás e biodiesel respectivamente, é obtido um Phi (ϕ), destacado em amarelo nas figuras, localizado abaixo da tabela de reagentes. Esse valor está relacionado à razão de equivalência combustível/ar e conforme demonstrado na Tabela 3, sendo encontrado para todos um valor inferior a 1, conforme esperado.

5.3. Balanço Energético

Com os valores apresentados no Anexo A, aliados às simulações realizadas no GASEQ, foi possível elaborar as Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4 - Cálculos dos calores específicos e entalpias de cada espécie presente na exaustão

Calor específico à pressão constante (kJ/kg K)				Entradas	Equação	Valores							
$C_{p0} = C_0 + C_1\theta + C_2\theta^2 + C_3\theta^3$				θ	$T(\text{Kelvin})/1000$	0,6052							
				T (K)	T	605,15							
Fórmula	C_0	C_1	C_2	C_3	Intervalo K	moles	Massa molar (g/mol)	Massa atômica	Vazão (Kg/s)	C_{p0} kJ/kg K	Entalpia kJ/kg	$\sum_i m_i \cdot h_i$ kW	
N_2	1,11	-0,4800	0,960	-0,42	250-1200	188,36	28	5,2742	0,2986	1,08	652,3578	194,7907	
CO_2	0,45	1,6700	-1,270	0,34	250-1200	15,999	44	0,7040	0,0399	1,07	647,9002	25,8219	
CO	1,10	-0,4600	1,000	-0,45	250-1200	0	28	0,0000	0,0000	1,09	657,9352	0,0000	
O_2	0,88	-0,0001	0,540	-0,33	250-1200	24,836	32	0,7947	0,0450	1,00	607,9093	27,3524	
NO	0,98	-0,0310	0,325	-0,14	250-1200	0,3275	30	0,0098	0,0006	1,05	634,9428	0,3531	
CH	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	0	13	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	
NO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	46	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	
CH_4	1,20	3,2500	0,750	-0,71	250-1200	0	16	0,0000	0,0000	3,28	1987,3425	0,0000	
N_2O	0,49	1,6500	-1,310	0,42	250-1200	0	44	0,0000	0,0000	1,10	666,7804	0,0000	
SO_2	0,37	1,0500	-0,770	0,21	250-1200	0	64	0,0000	0,0000	0,77	465,9453	0,0000	
								6,78		10,45		248,32	

Fonte: Elaboração própria (2021)

Para um entendimento completo sobre a obtenção dos valores demonstrados acima, uma análise completa e profunda será feita a seguir:

- Os valores de C_0 a C_3 assim como o intervalo de temperatura são tabelados e foram retirados do Anexo A;
- O número de moles de cada espécie foi retirado das simulações no *software* GASEQ;
- A massa molar total da espécie, obtida em gramas por mol (g/mol), é achada por meio da soma da massa molar dos elementos que o compõe;
- A massa atômica é obtida multiplicando a coluna de moles pela coluna de massa molar e é obtida em kg dividindo o valor da multiplicação por mil;
- Tendo o valor do fluxo de massa na exaustão e sendo capaz de obter a massa atômica total na exaustão, é possível estabelecer uma proporção para obter, para cada uma das espécies, à sua vazão em kg/s;
- Com o C_{p0} (Calor específico à pressão constante) calculado em função da temperatura, ao multiplicá-lo pela temperatura de exaustão, obtém-se a entalpia presente na penúltima coluna; e
- Calculada a entalpia de exaustão para cada um dos gases bem como o fluxo de massa para cada espécie, o cálculo da taxa de saída de energia referente à exaustão se torna possível e o seu total é encontrado na última tabela.

O conceito utilizado na construção da tabela anterior fora também utilizado para consecução dos valores da taxa de saída de energia referente à exaustão para o caso do *DFM* também, como mostrado abaixo para o caso do biogás (Tabela 5) e biodiesel

(Tabela 6), respectivamente, utilizando as mesmas entradas de temperatura e Θ presentes na Tabela 5:

Tabela 5 - Cálculos dos calores específicos e entalpias de cada espécie presente na exaustão do biogás

Calor específico à pressão constante (kJ/kg K)					Entradas	Equação	Valores						
$C_{p0} = C_0 + C_1\theta + C_2\theta^2 + C_3\theta^3$					Θ	T(Kelvin)/1000	0,6582						
					T (K)	T	658,15						
Fórmula	C_0	C_1	C_2	C_3	Intervalo K	moles	Massa molar	Massa atômica	Vazão (Kg/s)	C_{p0} kJ/kg K	Entalpia kJ/kg	$\sum_T \dot{m}_i \cdot h_i$	kW
N_2	1,11	-0,4800	0,960	-0,42	250-1200	6,33507	28	0,1774	0,2336	1,09	717,5067	167,5749	
CO_2	0,45	1,6700	-1,270	0,34	250-1200	0,99934	44	0,0440	0,0579	1,10	721,0951	41,7476	
CO	1,10	-0,4600	1,000	-0,45	250-1200	0	28	0,0000	0,0000	1,10	724,6125	0,0000	
O_2	0,88	-0,0001	0,540	-0,33	250-1200	0,47171	32	0,0151	0,0199	1,02	671,1572	13,3390	
NO	0,98	-0,0310	0,325	-0,14	250-1200	0,01719	30	0,0005	0,0007	1,06	697,9436	0,4739	
CH	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	0	13	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	
NO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	46	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	
CH_4	1,20	3,2500	0,750	-0,71	250-1200	0	16	0,0000	0,0000	3,46	2278,1521	0,0000	
N_2O	0,49	1,6500	-1,310	0,42	250-1200	0	44	0,0000	0,0000	1,13	742,5524	0,0000	
SO_2	0,37	1,0500	-0,770	0,21	250-1200	0	64	0,0000	0,0000	0,79	518,2214	0,0000	
								0,24		10,74		223,14	

Fonte: Elaboração própria (2021)

Tabela 6 - Cálculos dos calores específicos e entalpias de cada espécie presente na exaustão do biodiesel

Fórmula	C_0	C_1	C_2	C_3	Intervalo K	moles	Massa molar	Massa atômica (kg)	Vazão (Kg/s)	C_{p0} kJ/kg K	Entalpia kJ/kg	$\sum_T \dot{m}_i \cdot h_i$	kW
N_2	1,11	-0,4800	0,960	-0,42	250-1200	181,087	28	5,0704	0,2392	1,09	717,5067	171,6283	
CO_2	0,45	1,6700	-1,270	0,34	250-1200	17,5165	44	0,7707	0,0364	1,10	721,0951	26,2186	
CO	1,10	-0,4600	1,000	-0,45	250-1200	0	28	0,0000	0,0000	1,10	724,6125	0,0000	
O_2	0,88	-0,0001	0,540	-0,33	250-1200	23,841	32	0,7629	0,0360	1,02	671,1572	24,1555	
NO	0,98	-0,0310	0,325	-0,14	250-1200	0,3171	30	0,0095	0,0004	1,06	697,9436	0,3132	
CH	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	0	13	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	
NO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	46	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,0000	
CH_4	1,20	3,2500	0,750	-0,71	250-1200	0	16	0,0000	0,0000	3,46	2278,1521	0,0000	
N_2O	0,49	1,6500	-1,310	0,42	250-1200	0	44	0,0000	0,0000	1,13	742,5524	0,0000	
SO_2	0,37	1,0500	-0,770	0,21	250-1200	0	64	0,0000	0,0000	0,79	518,2214	0,0000	
								6,61		10,74		222,32	

Fonte: Elaboração própria (2021)

Para avaliar o balanço energético dos motores, foram utilizadas as Eq. (8), (9), (10), (11) e (12). Para ambas as tecnologias foram utilizadas as vazões mássicas e LHV discutidas no item 5.1. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 28.

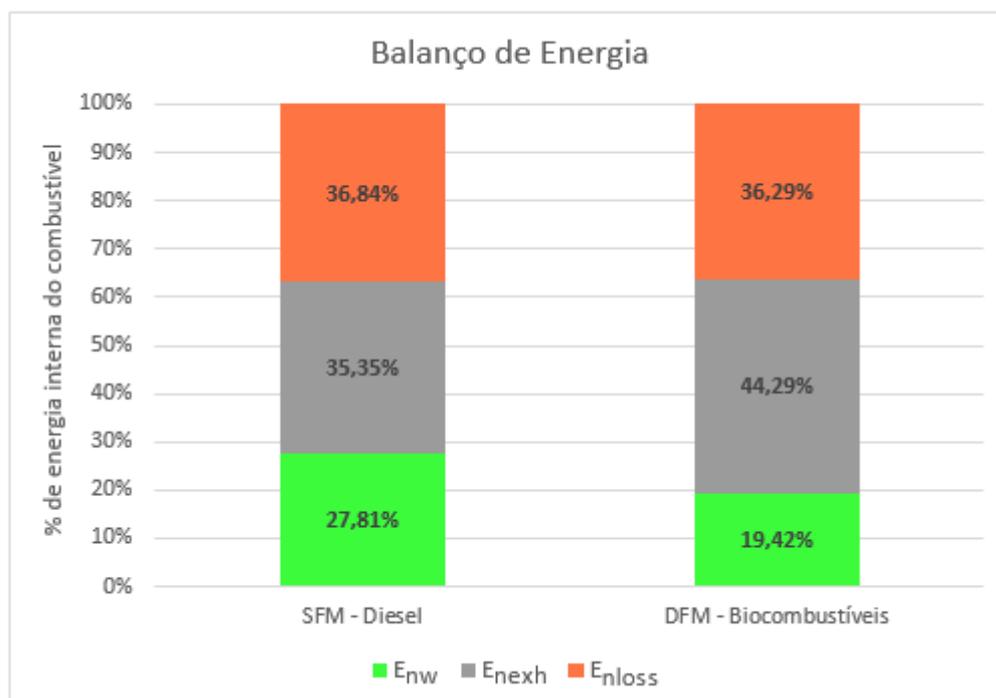


Figura 28 - Balanço energético
Fonte: Elaboração própria (2021)

A Figura anterior apresenta os resultados do balanço energético obtidos para o *SFM*, estes valores são coerentes e bem semelhantes quando comparados com Torres et al. (2021), dessa forma, a metodologia de cálculo aplicada para o *SFM* foi replicada para o *DFM*, a fim de possibilitar uma análise comparativa entre o desempenho do motor operando em diferentes configurações e com diferentes combustíveis.

A principal diferença observada está associada à perda de energia referente à exaustão dos gases. Conforme citado anteriormente, a taxa de fluxo de massa do *SFM* operando com diesel é inferior ao *DFM* operando com biocombustíveis, outrossim, produzem a mesma saída de energia em forma de trabalho, caracterizando o modo *SFM* mais otimizado em relação ao *DFM*. Isso pode ser explicado pela capacidade de conversão de energia térmica em energia mecânica inerente de cada combustível, variando em função de cada poder calorífico.

Além da coerência entre os resultados apresentados e os presentes na literatura, outro indicativo positivo quanto ao desenvolvimento da metodologia é apresentado por meio da Eq. (10) com o uso dos parâmetros apresentados nas Figuras 19 e 20. Foi possível encontrar um valor exatamente igual ao da saída de energia em forma de trabalho disponibilizada no *engine configurator* do motor demonstrado na Figura 18.

Conforme apresentado por TORRES (2021), as proporções energéticas calculadas para cada componente de saída, assim como a entrada de energia referente ao combustível, encontram-se em um intervalo coerente, quando leva-se em consideração as particularidades de cada trabalho.

O fluxo de energia do sistema, assim como a eficiência do mesmo, é apresentado para ambas as configurações nos Diagramas de *Sankey* (Figuras 29 e 30), onde é possível visualizar com facilidade a energia de entrada e saída do sistema.

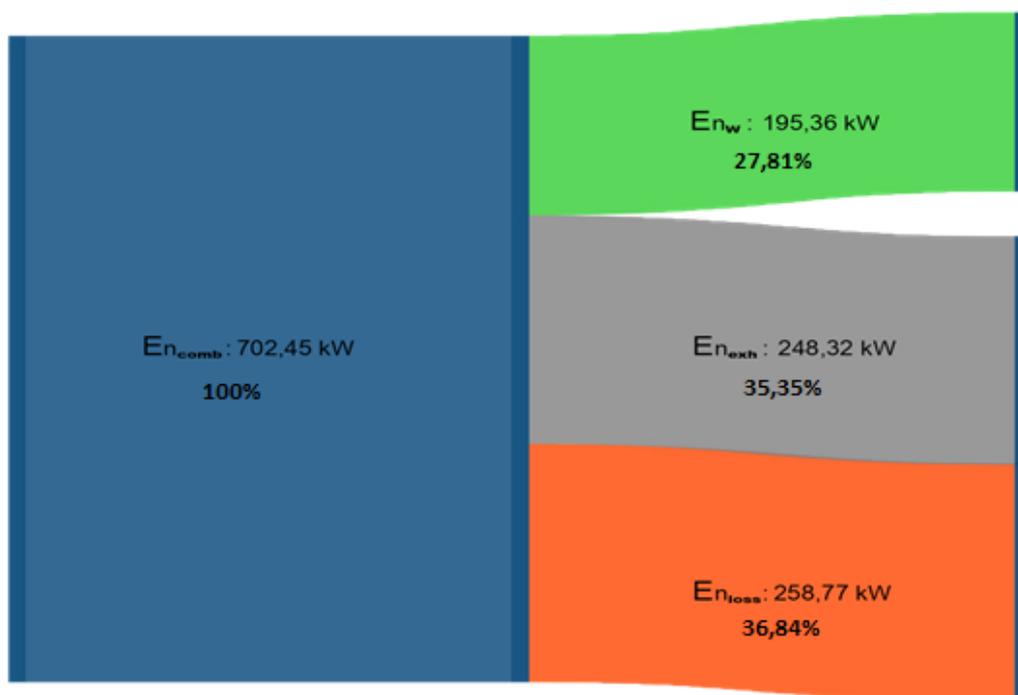


Figura 29 - Diagrama de Sankey para o SFM
Fonte: Elaboração própria (2021)

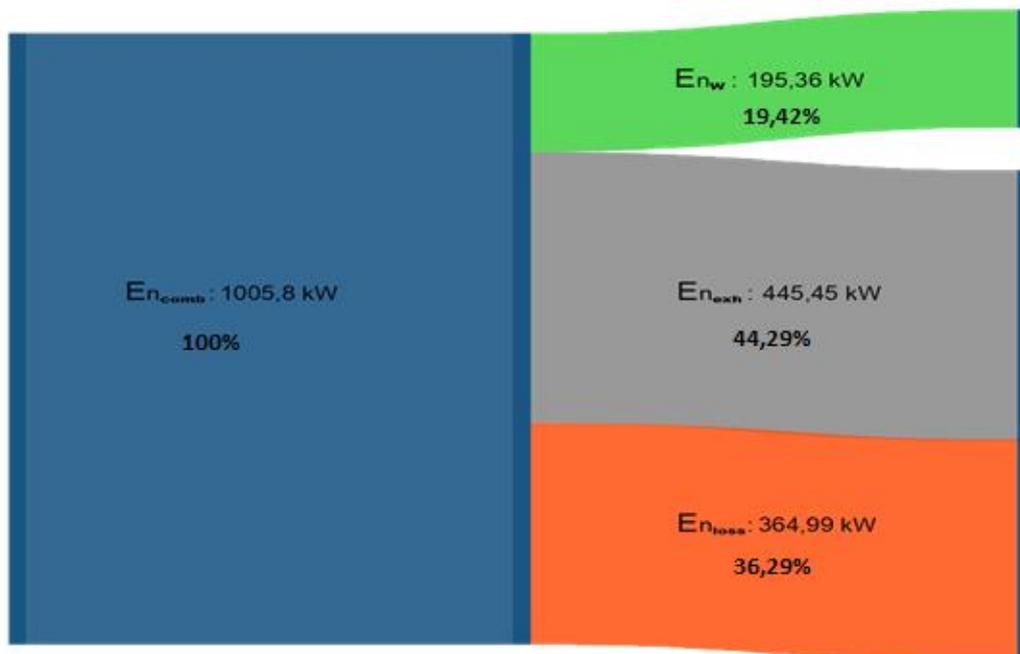


Figura 30 - Diagrama de Sankey para o DFM
Fonte: Elaboração própria (2021)

Para JYE, PESIRIDIS, RAJOO (2013), valores em um intervalo de 15% a 32% para eficiência energética, 22% a 46% para energia de exaustão e 18% a 42% de perdas são esperadas para os motores de combustão interna. Dessa forma, os valores encontrados e apresentados nos diagramas de *Sankey*, tanto para o *SFM* quanto para o *DFM*, estão dentro do intervalo esperado e conforme a literatura.

5.4. Cálculo da eficiência energética-ecológica

Seguindo o método proposto por CÂRDU, BAICA (2001), utilizando BTE_d igual a 27,76% para o *SFM* e BTE_{dual} igual a 19,54% para o *DFM*, é possível observar que o *dual fuel* possui eficiência energética-ecológica superior aos demais. A maior eficiência energética-ecológica encontrada foi para o motor operando *DFM* com biocombustíveis, conforme apresentado na Tabela 7. Esses valores representam o potencial poluidor de cada um dos combustíveis, aliado ao seu potencial de produção de energia.

A menor potência energética do *DFM* é contornada pela concentração molar dos componentes utilizados para o cálculo dos indicadores de poluição, muito inferior no caso do biogás, que é o combustível majoritário na mistura dos biocombustíveis.

Apesar do biodiesel ainda apresentar emissões consideráveis para tais componentes, essas ainda são inferiores quando comparadas ao diesel, conforme observado nas Figuras 25, 26 e 27 que representam emissão das substâncias CO₂, CH₄, N₂O, SO₂, NO_x e MP durante combustão, utilizados para cálculo do Π_{GW} e Π_{GWdual} e do Π_{HT} e Π_{HTdual} , sendo os valores apresentados em forma de gráfico na Figura 31.

Tabela 7 - Eficiência energética-ecológica

	DIESEL	DUAL FUEL	BIODIESEL
$\varepsilon = \left[c \frac{n}{n+1} \ln (K \pm \Pi) \right]^N$	62,29%	67,21%	66,40%

Fonte: Elaboração própria (2021)

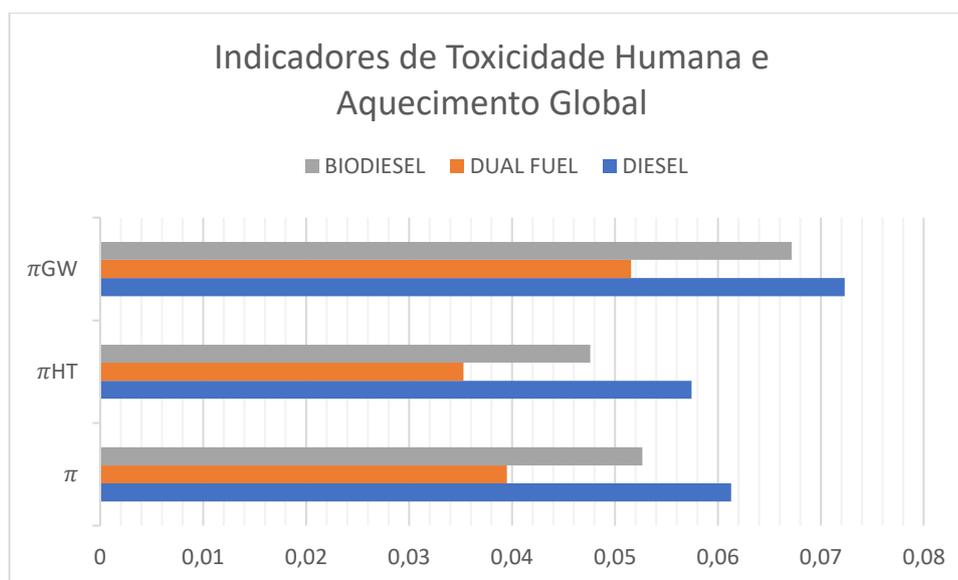


Figura 31 - Indicadores de toxicidade humana e aquecimento global de cada combustível

Fonte: Elaboração própria (2021)

Na Figura 31 é apresentada a variação da eficiência ecológica-energética de acordo com a variação do *BTE*. Dessa forma, pode-se observar que ao otimizar a eficiência energética do motor operando com biocombustíveis na configuração *DFM*, é possível atingir valores significantivamente mais expressivos de eficiência ecológica-energética quando comparado ao motor operando com diesel na configuração *SFM*.

Quando comparada à análise energética de forma isolada, a eficiência energética-ecológica leva em consideração não somente a capacidade de conversão de energia

térmica em energia mecânica, como também o caráter poluidor dos combustíveis. Dessa forma, na primeira análise obtém-se valores condizentes com os encontrados por OLIVEIRA (2020) e RIOS (2021) para eficiência do motor nos dois modos de operação, onde o combustível com maior poder calorífico apresentará eficiência energética superior.

É possível estabelecer um paralelo entre os resultados calculados neste trabalho para o indicador de poluição com os valores encontrados para esse mesmo parâmetro por RIOS (2021), levando em consideração as devidas proporções dos motores operando nos modais marítimo e rodoviário, respectivamente, conforme pode ser observado na Fig. 32.

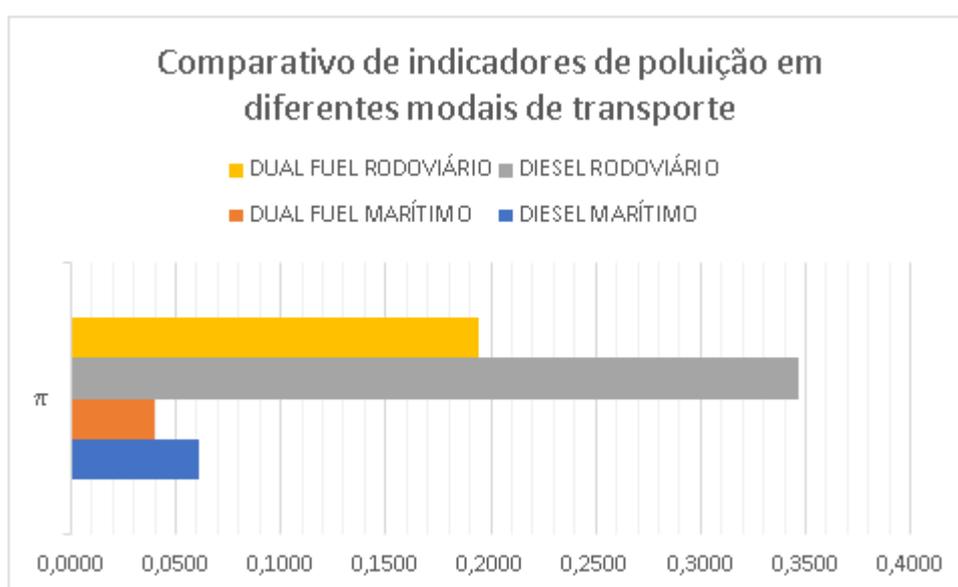


Figura 32 - Eficiência ecológica-energética em função da variação do BTE
Fonte: Elaboração própria

No caso do motor operando no modal marítimo houve uma redução de 35,57% no indicador de poluição do *DFM* operando com biodiesel+biogás, em relação ao *SFM* operando com diesel. No modal rodoviário essa variação foi de 43,93% utilizando mesmos biocombustíveis mencionados anteriormente. Apesar de serem percentuais próximos de redução, ainda assim houve uma diferença que pode ser atribuída às particularidades de utilização e porte dos respectivos motores utilizados em cada um dos modais devido aos valores de *LHV* e vazão mássica utilizado nos cálculos dos respectivos trabalhos.

Mesmo que o motor operando *SFM* alimentado por biodiesel apresente valores com diferença de eficiência ecológica-energética pouco expressiva em relação ao *DFM* operando com biogás e biodiesel, a segunda alternativa ainda se apresenta bem mais benéfica ecológicamente, visto a grande diferença encontrada para os indicadores de poluição em ambos os casos.

Já na segunda análise, tanto o caráter poluidor quanto a eficiência energética são levados em consideração, o que torna a mistura de biocombustíveis, mesmo que menos eficiente energeticamente, superior nessa análise. Sendo assim, conforme proposto por CORONADO (2009), e apresentado na Figura 33, simulando um cenário em que o motor seja capaz de produzir a mesma energia, ou valores próximos, para os biocombustíveis quando comparado ao diesel, essa análise ecológica-energética apresenta valores ainda mais favoráveis ao uso de biocombustíveis. Cabe ressaltar que apesar de CORONADO (2009) realizar o cálculo da eficiência ecológica-energética através de uma metodologia diferente da apresentada neste trabalho, ainda assim é viável o comparativo a seguir por conta das variações de BTE que são encontradas em ambos os casos.

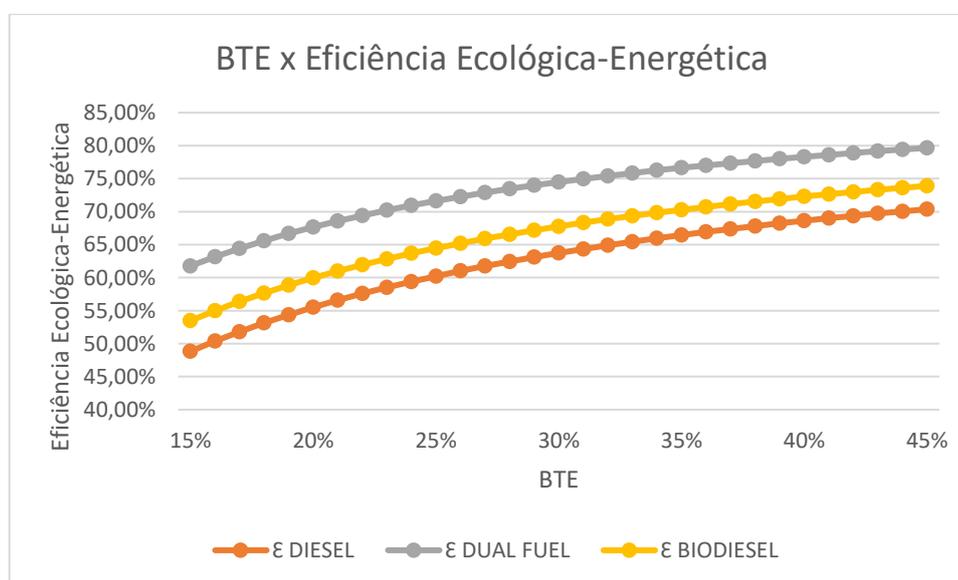


Figura 33 - Eficiência ecológica-energética em função da variação do BTE
Fonte: Elaboração própria

6. CONCLUSÕES

Como forma de preencher as oportunidades científicas em torno ao setor de transporte marítimo e prover informações que possam auxiliar as tomadas de decisão no setor, uma análise de viabilidade energética e ambiental da substituição do motor diesel, alimentado com diesel por um motor de ignição a compressão, abastecido por biodiesel e biogás, operando em *DFM* foi desenvolvida. Para uma melhor compreensão do potencial de benefícios ou efeitos adversos do estudo desenvolvido, a substituição do motor diesel pelo motor de ignição a compressão foi avaliada com base em indicadores ambientais que consideram o aquecimento global e a toxicidade humana.

De forma geral, de acordo com a análise e discussão dos resultados, as seguintes considerações podem ser ressaltadas:

A análise da vazão mássica demonstrou a necessidade de otimização e estudos acerca das diferentes eficiências obtidas quando utilizados os biocombustíveis. Isso fica explícito na taxa de energia referente ao combustível quando, para o caso de *SFM* utilizando diesel obtém-se um valor inferior em relação ao *DFM*, porém o mesmo apresenta uma eficiência expressivamente maior. Apesar de uma eficiência menor representar uma maior demanda de combustível para percorrer um mesmo trajeto, a performance do motor na configuração *DFM* utilizando biocombustíveis, apresentou resultados satisfatórios de desempenho, que tornam viável a sua utilização.

Apesar da eficiência energética inferior e do pensamento intuitivo de maior índices de poluição, o trabalho demonstra que os biocombustíveis possuem um caráter de emissão de gases poluidores que agravam o aquecimento global e de toxicidade humana inferiores quando comparados ao diesel. Assim sendo, o uso de maior volume de biocombustível para operação do motor ainda representa uma alternativa viável na busca pela redução dos índices de impacto ambiental no setor marítimo.

A utilização de biocombustíveis em detrimento ao diesel atualmente utilizado demonstra um caráter de contribuição social, não apenas limitado às fronteiras nacionais, mas também impactando o planeta e seus habitantes com a redução dos valores de indicadores de poluição que contribuem o aquecimento global e toxicidade humana, auxiliando também para as metas de manutenção da temperatura global.

7. DESAFIOS ENCONTRADOS E TRABALHOS FUTUROS

O principal desafio encontrado ao longo do desenvolvimento do trabalho, foi e ainda é o cenário de pandemia global da COVID-19, que impossibilitou a realização de testes práticos e, conseqüentemente, a obtenção de resultados empíricos, que poderiam ser utilizados para se obter uma comparação mais realista. Uma vez que não foi possível obter tais resultados, o trabalho ficou limitado apenas a simulações, cálculos teóricos e comparações com a literatura.

Outra dificuldade apresentada foi a utilização de um software antigo, mas gratuito, e sem atualizações, o GASEQ, para simular a reação de combustão dos combustíveis apresentados. Foram necessárias adaptações de espécie do diesel, por conta da limitação apresentada na biblioteca. Além disso, por ser um *software* de balanço químico e não um dedicado a combustão, o processo simulado apresenta “truncamento” de informações, como a não identificação de materiais particulados primários mesmo quando utilizado o SFM com diesel. A obtenção desse valor em específico iria destacar a diferença do caráter poluidor entre os modos SFM e DFM analisados com os respectivos combustíveis. No entanto, mesmo com as dificuldades encontradas, o software se mostrou eficiente para realizar as simulações, fornecendo valores essenciais para todos os cálculos apresentados no trabalho.

Com o intuito de promover uma análise mais detalhada do funcionamento do motor, recorreremos ao software de simulação de motores Diesel RK, configuramos todos os parâmetros necessários para simular a operação do motor Wartsila 8L20DF, conforme suas especificações. No entanto, a versão gratuita possibilita apenas as análises do motor operando na configuração SFM, e necessitaríamos de uma licença para desbloquear a função no modo de operação DFM, dessa forma, a utilização do software fica como sugestão para trabalhos futuros que utilizem a mesma linha de pesquisa, visto que o software é capaz de apresentar resultados específicos referentes a performance em geral do motor, através de uma análise gráfica.

Ademais, houve uma dificuldade na busca por materiais e estudos sobre a transição energética no setor marítimo, que se mostra mandatário a longo prazo para que sejam atingidas metas globais de sustentabilidade. Dessa forma, e esse trabalho contribui de forma a incentivar novas pesquisas em relação ao tema, e que futuramente podem abranger embarcações de maiores portes, análises de logísticas, e padronização de biocombustíveis suas obtenções.

8. REFERÊNCIAS

- APEX INNOVATIONS. Engine theory and calculations. **Apex Innovations**, 22 agosto 2012. Disponível em: <https://www.apexinnovations.co.in/pdf/Engine_theory_and_calculations.pdf>.
- BARIK, D.; MURUGAN, S. EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE BEHAVIOR OF A DIESEL ENGINE FUELED WITH RAW BIOGAS-DIESEL DUAL FUEL AT DIFFERENT INJECTION TIMING, 2015. P. 373-388.
- BARIK, D.; SAH, S.; MURUGAN, S. BIOGAS PRODUCTION AND STORAGE FOR FUELING INTERNAL COMBUSTION ENGINES. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, p. 193-202, 2013.
- BIZZO, W. A.; SÁNCHEZ, C. **Geração, Distribuição e Utilização de Vapor**. Unicamp. São Paulo, p. 1-17. 2003.
- BORA, B. J. et al. Effect of compression ratio on performance, combustion and emission characteristics of a dual fuel diesel engine run on raw biogas. **Energy Conversion and Management**, p. 1000-1009, 2014.
- BORA, B. J.; SAHA, U. K. Experimental evaluation of a rice bran biodiesel e biogas run dual fuel. **Renewable Energy**, p. 782-790, 2016.
- BORA, S. Comparative assessment of a biogas dual fuel engine with ice bran oil methyl ester, pongamia oil methyl ester and palm oil methyl ester as pilot fuel. **Comparative assessment of a biogas dual fuel engine with ice bran oil methyl ester, pongamia oil methyl ester and palm oil methyl ester as pilot fuel**, Lemesos, 2015. p. 490-498.
- BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentals of Thermodynamics**. 8^a. ed. Michigan: JOHN WILEY & SONS, INC, 2013.
- BRUNETTI, F. **MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA, VOLUME 1**. SÃO PAULO: BLUCHER, 2012.
- CÂRDU, M.; BAICA, M. A seismic vision regarding a methodology to estimate globally the energy-ecologic efficiency of thermopower plants (TPPs). **Energy Conversion and Management** **42**, p. 1317-1325, 2001.

CARNEIRO, M. L. N. M.; GOMES, M. S. P. Energy-ecologic efficiency of waste-to-energy plants. **Energy Conversion and Management** **195**, p. 1359-1370, 2019.

CASTELLANOS, G.; RUIZ, C.; ROESCH, R. **Navigating the way to a renewable future: solutions to decarbonise shipping**. Dhabi. 2019.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Transferência de calor e massa: Uma abordagem prática**. [S.l.]: Mc Graw Hill, 2012.

CHEN, H. E. A. Global trends of municipal solid waste research from 1997 to 2014 using bibliometric analysis Global trends of municipal solid waste research from 1997 to 2014 using bibliometric analysis. **Journal of the Air & Waste Management Association**, ;**10**, p. 1161–1170, 2015.

COHEN, A. J. et al. THE GLOBAL BURDEN OF DISEASE DUE TO OUTDOOR AIR POLLUTION. **Journal of Toxicology and Environmental Health part A**, **68**, Berkeley, p. 1-7, Julho 2005.

CORONADO, C. R. et al. Determination of ecological efficiency in internal combustion engines. **Applied Thermal Engineering** **29**, São Paulo, p. 1887-1892, 2009.

DURRANT, P. et al. **Reaching zero with renewables: Eliminating CO2 emissions from industry and transport in line with 1.5°C climate goal**. Dhabi. 2020.

E., S. H. EFFECT OF VARIATION IN LPG COMPOSITION ON EMISSIONS AND PERFORMANCE IN A DUAL FUEL DIESEL ENGINE., 2008. P. 3031-3039.

EMBRAPA. Biodiesel reduz em 70% a emissão de gases do efeito estufa. **EMBRAPA**, 15. Disponível em: <[GALVÃO; PANSANI; HARRAD. Principais itens para relatar Revisões sistemáticas e Meta-análises: A recomendação PRISMA. **Epidemiol. Serv. Saúde** **24**, 2015.](https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2723697/biodiesel-reduz-em-70-a-emissao-de-gases-do-efeito-estufa#:~:text=positivo%22%2C%20afirma.-,Al%C3%A9m%20de%20contribuir%20significativamente%20para%20reduzir%20as%20emiss%C3%B5es%20de%20GEE,(Resol>. Acesso em: abril 2021.</p></div><div data-bbox=)

GRANDO, F. A. A força do combustível verde. **Revista do CONFEA**, p. 14-17, 2005.

HEYWOOD. **Internal combustion engine fundamentals**. Massachusetts: McGraw-Hill, 1988.

HSIEH, C. W. C.; FELBY, C. **Biofuels for the marine shipping sector: An overview and analysis of sector infrastructure, fuel technologies and regularions.** Copenhagen. 2017.

IMO. Nitrogen Oxides (NOx) – Regulation 13. **International Maritime Organization.** Disponível em: <[https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Nitrogen-oxides-\(NOx\)-%E2%80%93-Regulation-13.aspx](https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Nitrogen-oxides-(NOx)-%E2%80%93-Regulation-13.aspx)>. Acesso em: 15 Setembro 2021.

JYE, A. E. T. S.; PESIRIDIS, A.; RAJOO, S. Effects of Mechanical Turbo Compounding on a turbocharged diesel engine. **SAE International**, v. 2013-01-0103, Março 2013.

KASS, M. et al. **Understanding the Opportunities of Biofuels for Marine Shipping Sector.** Oak Ridge. 2018.

KELLY, F. J.; FUSSEL, J. C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable. **Atmospheric Environment** **60**, Londres, p. 504-526, Janeiro 2012.

LANDIRENZO. LANDIRENZO.COM.BR. **LANDIRENZO**, 24 ABRIL 2021. Disponível em: <http://www.landirengo.com.br/pt/?target=sistemas_interno&sid=1&uid=68&cid=15>.

LEITE, R. C. D. C. L.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Research gate**, Julho 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/270189436_O_biocombustivel_no_Brasil>. Acesso em: março 2021.

MARPOL 73/78. **ANEXO VI.** [S.l.]: [s.n.]. 1973. p. 1-50.

MILANEZ, A. Y.; MANCUSO, R. V. <https://www.bndes.gov.br>. **BNDES**, março 2018. Disponível em: <<https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/conhecimento/noticias/noticia/visao-2035>>. Acesso em: Abril 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. MME divulga balanço do RenovaBio em 2020 e metas de redução de emissões para 2022-2031. **udop energia que inova**, 2021. Disponível em: <<https://www.udop.com.br/noticia/2021/01/20/mme-divulga-balanco-do-renovabio-em-2020-e-metas-de-reducao-de-emissoes-para-2022-2031.html>>. Acesso em: março 2021.

MORAN, M. J. . S. H. N. . B. D. D. . & B. M. B. **PRINCÍPIOS DE TERMODINÂMICA PARA ENGENHARIA**. [S.l.]: LTC, 2013.

NOVO, B. N.; JÚNIOR, A. M. D. M. A importância da soja na produção de biodiesel. **Jus.com.br**, 2019. Disponível em: <[https://jus.com.br/artigos/72455/a-importancia-da-soja-na-producao-de-](https://jus.com.br/artigos/72455/a-importancia-da-soja-na-producao-de-biodiesel#:~:text=n%C3%ADvel%20nacional%2C%20respectivamente.-,A%20obten%C3%A7%C3%A3o%20de%20biodiesel%20a%20partir%20do%20%C3%B3leo%20de%20soja,do%20%C3%B3leo%20diesel%20de%20petr%C3%B)

biodiesel#:~:text=n%C3%ADvel%20nacional%2C%20respectivamente.-

,A%20obten%C3%A7%C3%A3o%20de%20biodiesel%20a%20partir%20do%20%C3%B3leo%20de%20soja,do%20%C3%B3leo%20diesel%20de%20petr%C3%B>.

Acesso em: Abril 2021.

OLIVEIRA; F., K. MISTURA BIOGÁS-BIODIESEL ALIMENTANDO MOTORES DUAL A COMPRESSÃO POR IGNIÇÃO NA FROTA DE ÔNIBUS DO MUNICÍPIO DE VOLTA REDONDA, Outubro 2020.

REIS, L. Produção de biogás: O que são biodigestores e como produzir biogás?

CBIOGAS Energias Renováveis, 2020. Disponível em: <<https://cibiogas.org/blog-post/producao-de-biogas-o-que-sao-biodigestores-e-como-gerar-biogas/>>. Acesso

em: Março 2021.

RIOS, E. M. **AVALIAÇÃO ENERGÉTICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL DAS TECNOLOGIAS DE MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA UTILIZADOS NO TRANSPORTE RODOVIÁRIO DE CARGA**. CEFET/RJ. Rio de Janeiro. 2021.

SAMORA, R. Brasil mantém mistura de biodiesel e estimula exportação de óleo de soja. **economia uol**, 2021. Disponível em:

<<https://economia.uol.com.br/noticias/reuters/2021/05/12/mistura-de-biodiesel-no-diesel-sera-mantida-em-10-no-4-bimestre-diz-ubrabo.htm>>. Acesso em: Junho 2021.

SCHMIDT, M. The Sankey Diagram in Energy and Material Flow Management.

Journal os Industrial Ecology, p. 82-94, 2008.

SOARES, L. O.; MORAES, D. R. D.; BOLOY, R. A. M. Energy-Ecological Efficiency and TTW Emissions of the DFSIE Fuelled with Biofuels. **BioEnergy Research**, Novembro 2021.

SOUZA, J.; LIMA, H. ; SCHAEFFER, L. **Desenvolvimento de tecnologia para utilização de biogás e biodiesel em**. AGRENER GD 2013 9º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. Itajubá-MG: [s.n.]. maio 2013.

TESFA, B. et al. LHV predication models and LHV effect on the performance of CI engine running with biodiesel blends. **Energy Conversion and Management**, p. 217-226, 2013.

WÄRTSILÄ. Engine Configurator. **Engine Configurator Wärtsilä 8L20DF**, 2021. Disponível em: <<https://www.wartsila.com/marine/engine-configurator>>.

WÄRTSILÄ. Wärtsilä 20DF. **Wärtsilä**, 2021. Disponível em: <<https://www.wartsila.com/marine/build/engines-and-generating-sets/dual-fuel-engines/wartsila-20df>>.

WÄRTSILÄ. Wärtsilä 20DF Product Guide. **Wärtsilä**, 2021. Disponível em: <https://www.wartsila.com/docs/default-source/product-files/engines/df-engine/product-guide-w20df.pdf?utm_source=engines&utm_medium=dfengines&utm_term=w20df&utm_content=productguide&utm_campaign=msleadscoring>.

WEI, L.; GENG, P. A review on natural gas/diesel dual fuel combustion, emissions. **Fuel Processing Technology**, Shanghai, p. 264-278, Outubro 2015.

ZENATTI, D. C. **Biometano. Obtenção e aproveitamento**. UFPR. Paraná, p. 1-137.

ANEXO A - Calor específico à pressão constante de vários gases em função da temperatura

Calor específico a pressão constante de vários gases ideais em função da temperatura						
$C_{p0} = C_0 + C_1\theta + C_2\theta^2 + C_3\theta^3$ kJ/kg K $\theta = T$ (Kelvin)/1000						
Gás	Fórmula	C_0	C_1	C_2	C_3	Intervalo K
Acetileno	C_2H_2	1,03	2,91	-1,92	0,54	50-1200
Água (vapor)	H_2O	1,79	0,107	0,586	-0,20	50-1200
Amônia	NH_3	1,60	1,40	1,00	-0,7	50-1200
Ar		1,05	-0,365	0,85	-0,39	50-1200
Argônio	Ar	0,52	0	0	0	50-1200
Butano	C_4H_{10}	0,163	5,70	-1,906	-9,049	50-1200
Dióxido de carbono	CO_2	0,45	1,67	-1,27	0,39	250-1200
Dióxido de enxofre	SO_2	0,37	1,05	-0,77	0,21	250-1200
Etano	C_2H_6	0,18	5,92	-2,31	0,29	250-1200
Etanol	C_2H_5OH	0,20	-4,65	-1,82	0,03	250-1200
Etileno	C_2H_4	1,36	5,58	-3,00	0,63	250-1200
Hélio	He	5,193	0	0	0	250-1200
Hidrogênio	H_2	13,46	4,6	-6,85	3,79	250-1200
Metano	CH_4	1,2	3,25	0,75	-0,71	250-1200
Metanol	CH_3OH	0,66	2,21	0,81	-0,89	250-1200
Monóxido de carbono	CO	1,10	-0,46	1,00	-0,454	250-1200
Neônio	Ne	1,03	0	0	0	250-1200
Nitrogênio	N_2	1,11	-0,48	0,96	-0,42	250-1200
n-octano	C_8H_{18}	-0,053	6,75	-3,67	0,775	250-1200
Óxido nítrico	NO	0,98	-0,031	0,325	-0,14	250-1200
Óxido nitroso	N_2O	0,49	1,65	-1,31	0,42	250-1200
Oxigênio	O_2	0,88	-0,0001	0,54	-0,33	250-1200
Propano	C_3H_8	-0,096	6,95	-3,60	0,73	250-1200
R-12	CCl_2F_2	0,260	1,47	-1,25	0,36	250-500
R-22	$CHClF_2$	0,200	1,87	-1,35	0,35	250-500
R-32	CF_2H_2	0,227	2,27	-0,93	0,041	250-500
R-125	CHF_2CF_3	0,305	1,68	-0,284	0	250-500
R-134a	C_2F_5	0,165	2,81	-2,23	1,11	250-500
Trióxido de enxofre	SO_3	0,24	1,70	-1,50	0,46	250-1200

Fonte: Richard E. Sonntag, Claus Borgnakke (2018)