

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE  
CURSO DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA

ANDRES RODRIGUES DE SOUSA

ANÁLISE NUMÉRICA DA CINÉTICA QUÍMICA DA COMBUSTÃO DE  
N-DODECANO E METIL OLEATO: UMA ABORDAGEM COM MODELOS  
DETALHADOS

Joinville

2025

ANDRES RODRIGUES DE SOUSA

ANÁLISE NUMÉRICA DA CINÉTICA QUÍMICA DA COMBUSTÃO DE  
N-DODECANO E METIL OLEATO: UMA ABORDAGEM COM MODELOS  
DETALHADOS

Trabalho apresentado como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Automotiva, no Curso de Engenharia Automotiva, do Centro Tecnológico de Joinville, da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Leonel R Cancino,  
Dr.Eng.

Joinville

2025

ANDRES RODRIGUES DE SOUSA

ANÁLISE NUMÉRICA DA CINÉTICA QUÍMICA DA COMBUSTÃO DE  
N-DODECANO E METIL OLEATO: UMA ABORDAGEM COM MODELOS  
DETALHADOS

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em Engenharia Automotiva, no Curso Engenharia Automotiva, do Centro Tecnológico de Joinville, da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville (SC), 03 de dezembro de 2025.

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Leonel R Cancino Dr.Eng.  
Orientador/Presidente  
Universidade Federal de Santa Catarina CTJ

---

Miguel Humberto Barrientos Sandoval M.Eng.  
Membro  
Universidade Federal de Santa Catarina CTJ

---

Jônatas Vicente M.Eng.  
Membro  
Universidade Federal de Santa Catarina CTC

---

Jéssica Fernanda Rebelo M.Eng.  
Membro  
Universidade Federal de Santa Catarina CTJ

Dedico este trabalho a todos os que me apoiaram nesta jornada para me tornar  
engenheiro automotivo.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus pela oportunidade de poder realizar um sonho de criança que é ser um engenheiro automotivo. Poucas pessoas hoje, no Brasil, têm o privilégio e a garra de correr atrás de sonhos, pois é um caminho que demanda muito esforço e muitos sacrifícios.

Agradeço também à minha namorada, Rachel de Souza Gonçalves, que veio comigo do Espírito Santo para Santa Catarina, que esteve ao meu lado em todos os momentos.

Agradeço aos meus pais, Givaldo José de Sousa e Maria Madalena Rodrigues de Sousa, por me darem suporte em toda essa jornada. Nesse tempo, aprendi que o maior privilégio desse mundo não é ter dinheiro nem poder, mas sim ter pais que te amam e apoiam seus projetos de vida. Esse tipo de coisa não se compra e nem se conquista.

Agradeço aos meus sogros, José Edivaldo Nunes Gonçalves, carinhosamente apelidado de “Guruça”, e Maria Elza de Souza Gonçalves, por serem pessoas tão maravilhosas, por me darem um segundo lar, ao qual posso retornar sempre quando as coisas ficam difíceis.

Agradeço aos meus colegas do LABMCI, à Jéssica Rebelo, que me auxiliou de forma heroica nas simulações de IDT; ao meu orientador, Dr. Leonel Rincon Cancino que me auxiliou neste trabalho, Dr. Miguel Sandoval, Willian Alexsander Burg e ao Luiz Fernando Matos Rebouças Neto, que foram companheiros de diversos projetos no LABMCI, entre os quais um foi crucial para que eu conseguisse uma vaga na General Motors: os teste de motores em um dinamômetro de bancada, cuja execução deixou uma excelente impressão nos meus entrevistadores. Agradeço profundamente por toda essa jornada de pesquisa e desenvolvimento científico em combustíveis, motores automotivos e aerodinâmica.

E, por último, gostaria de agradecer também a Jesus, o Filho de Deus, pois tudo começa e termina n’Ele, Aquele que me deu forças, me alegrou na tristeza, me fortaleceu na fraqueza e me trouxe esperança em todos os momentos de aflição. Caí, levantei-me, chorei, sorri, e tornei-me cada vez mais forte para enfrentar as dificuldades da vida. Portanto, digo com muita certeza que, daqui pra frente, eu não preciso temer mal algum, pois Ele está comigo e aquele que estiver com Ele também vencerá.

“Olhem! Estou vendo quatro homens, desamarrados e ilesos, andando pelo fogo, e o quarto se parece com um filho dos deuses.”

(DANIEL 3:25)

## RESUMO

O presente trabalho fornece uma avaliação numérica da combustão de duas espécies químicas amplamente utilizadas como combustíveis substitutos do óleo diesel e do biodiesel, ou seja, o n-dodecano e o metil oleato, respectivamente. Os dados experimentais para a oxidação do n-dodecano incluem: tempos de atraso de ignição obtidos em tubo de choque de alta pressão em condições semelhantes às de motores; medições de velocidade de chama laminar com temperaturas de pré-aquecimento de 400, 403 e 470 K, pressões de 1 a 3 atm e razões de equivalência entre 0,7 e 1,5; e perfis de espécies em reator de mistura turbulenta (jet stirred reactor) a 1 atm, com temperaturas variando de 600 a 1100 K e razões de equivalência de 0,5, 1,0 e 1,5. Para o metil oleato, os dados experimentais são escassos, limitando-se a experimentos em tubo de choque em altas temperaturas (acima de 1100 K) sob condições ricas em combustível, e a perfis de espécies em reator de mistura turbulenta para mistura estequiométrica e pressão atmosférica, variando de 450 a 1050 K. A modelagem numérica foi realizada no Cantera-Python 3.1.0, empregando modelos de cinética química disponíveis na literatura, bem como o mecanismo CRECK. Para o n-dodecano, os resultados dos tempos de atraso de ignição mostraram que o mecanismo CRECK apresenta boa concordância com os dados experimentais e com o modelo da literatura, embora preveja atrasos de ignição mais longos na transição para a química de alta temperatura. Nos perfis de espécies, o mecanismo CRECK teve melhor desempenho em condições estequiométricas e ricas em combustível, especialmente na previsão da formação de intermediários como o etileno. Para o metil oleato, o mecanismo CRECK prevê tempos de atraso de ignição mais longos, embora reproduza adequadamente os intermediários no reator de mistura turbulenta. De modo geral, o presente estudo destaca a necessidade de mais trabalhos experimentais sobre espécies de biocombustíveis, como os ésteres metílicos de ácidos graxos e sugere estudos sobre análise de sensibilidade e uma breve citação dos resultados acerca de estudos da tecnologia HCCI.

**Palavras-chave:** Tempo de atraso de ignição. Velocidade de chama laminar. Perfis de espécies. Substitutos de combustível/biocombustível. Cinética química.

## ABSTRACT

The present work provides a numerical evaluation of the combustion of two chemical species widely used as surrogate fuels for diesel oil and biodiesel, namely n-dodecane and methyl oleate, respectively. The experimental data for n-dodecane oxidation include: ignition delay times obtained in a high-pressure shock tube under engine-relevant conditions; laminar flame speed measurements with preheating temperatures of 400, 403, and 470 K, pressures from 1 to 3 atm, and equivalence ratios between 0.7 and 1.5; and species profiles in a jet-stirred reactor at 1 atm, with temperatures ranging from 600 to 1100 K and equivalence ratios of 0.5, 1.0, and 1.5. For methyl oleate, the experimental data are scarce, being limited to high-temperature shock-tube experiments (above 1100 K) under fuel-rich conditions, and to species profiles in a jet-stirred reactor for stoichiometric mixture and atmospheric pressure, covering temperatures from 450 to 1050 K. The numerical modeling was carried out in Cantera-Python 3.1.0, employing chemical kinetic models available in the literature as well as the CRECK mechanism. For n-dodecane, the ignition delay results showed that the CRECK mechanism exhibits good agreement with the experimental data and with the literature model, although it predicts longer ignition delays in the transition to high-temperature chemistry. In the species profiles, the CRECK mechanism performed better under stoichiometric and fuel-rich conditions, particularly in predicting the formation of intermediates such as ethylene. For methyl oleate, the CRECK mechanism predicts longer ignition delay times, although it adequately reproduces the intermediates in the jet-stirred reactor. Overall, the present study highlights the need for further experimental work on biofuel species, such as fatty acid methyl esters, and suggests future studies on sensitivity analysis and a brief mention of results related to HCCI technology investigations.

**Keywords:** Ignition delay time. Laminar flame speed. Species profiles. Fuel/biofuel surrogates. Chemical kinetic.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de Biocombustíveis no Brasil.....	18
Figura 2 – Maiores emissores mundiais de gases com efeito estufa em milhões de toneladas de CO <sub>2</sub> equivalentes.....	20
Figura 3 – Representação do tempo de atraso de ignição.....	22
Figura 4 – Proporção das emissões totais estimadas de CO <sub>2</sub> equivalentes.....	24
Figura 5 – Comparação dos mecanismos reacionais da combustão do metano em altas e baixas temperaturas.....	27
Figura 6 – Estrutura metodológica do estudo.....	33
Figura 7 – Tempos de atraso de ignição em tubo de choque de alta pressão.....	43
Figura 8 – Velocidade da chama laminar.....	45
Figura 9 – Perfis de espécies da oxidação de n-dodecano em reator de fluxo laminar, $\phi=0,5$ .....	50
Figura 10 – Perfis de espécies da oxidação de n-dodecano em reator de fluxo laminar, $\phi=1,0$ .....	50
Figura 11 – Perfis de espécies da oxidação de n-dodecano em reator de fluxo laminar, $\phi=1,5$ .....	51
Figura 12 – Tempos de atraso de ignição do metil oleato em tubo de choque de alta pressão.....	52
Figura 13 – Perfis de espécies da oxidação estequiométrica de metil oleato em reator de mistura a jato.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Os combustíveis e seus substitutos e suas propriedades principais.....	34
Tabela 2 – Dados experimentais da combustão de n-dodecano e oleato de metila relatados na literatura e utilizados neste trabalho.....	41
Tabela 3 – Para figura 8(a) LFS, $T_u = 400\text{K}$ e $p = 1\text{ atm}$ .....	46
Tabela 4 – Para figura 8(a) LFS, $T_u = 400\text{K}$ e $p = 2\text{ atm}$ .....	46
Tabela 5 – Para figura 8(a) LFS, $T_u = 400\text{K}$ e $p = 3\text{ atm}$ .....	47
Tabela 6 – Para figura 8(b) LFS, $T_u = 400\text{K}$ e $p = 1\text{ atm}$ .....	47
Tabela 7 – Para figura 8(b) LFS, $T_u = 403\text{K}$ e $p = 1\text{ atm}$ .....	48
Tabela 8 – Para figura 8(b) LFS, $T_u = 470\text{K}$ e $p = 1\text{ atm}$ .....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFD – Computational Fluid Dynamics

CO – Monóxido de Carbono

COBEM – Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica

CRECK – Chemical Reaction Engineering and Chemical Kinetics

CTJ – Centro Tecnológico de Joinville

CVR – Constant Volume Reactor

FAME – Fatty Acid Methyl Ester

HCCI – Homogeneous Charge Compression Ignition

IDT – Ignition Delay Time

JSR – Jet Stirred Reactor

LABMCI – Laboratório de Motores a Combustão Interna

LFS – Laminar Flame Speed

MCI – Motores a Combustão Interna

NTC – Negative Temperature Coefficient

NO<sub>x</sub> – Óxidos de Nitrogênio

PFR – Laminar Plug Flow Reactor

SO<sub>x</sub> – Óxidos de Enxofre

UE – União Europeia

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\phi$  – Razão de equivalência

atm – Atmosfera (unidade de pressão)

K – Unidade de temperatura Kelvin

p – Pressão

T – Temperatura

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1 OBJETIVO GERAL.....	15
<b>1.1.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>15</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>17</b>
2.1 COMBUSTÃO E SUSTENTABILIDADE ENERGÉTICA.....	17
2.2 OS COMBUSTÍVEIS E O CENÁRIO CIENTÍFICO.....	20
2.3 UNIDADES DE POTÊNCIA AUTOMOTIVAS ATUAIS.....	23
2.4 CONCEITOS ESSENCIAIS SOBRE BIODIESEL.....	24
2.5 CINÉTICA QUÍMICA DA COMBUSTÃO.....	25
2.6 SUBSTITUTOS DE COMBUSTÍVEIS.....	27
2.7 SUBSTITUTOS PARA COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS.....	29
2.8 EVOLUÇÃO E APRIMORAMENTO DOS SUBSTITUTOS DE COMBUSTÍVEIS.....	30
2.9 CANTERA.....	31
<b>2.9.1 Pontos fortes e diferenciais.....</b>	<b>31</b>
<b>2.9.2 Limitações e considerações.....</b>	<b>32</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>33</b>
3.1 SELEÇÃO DOS SUBSTITUTOS DE COMBUSTÍVEIS.....	33
3.2 MODELO CINÉTICO CRECK.....	35
3.3 GRANDEZAS CARACTERÍSTICAS AVALIADAS.....	36
<b>3.3.1 Tempo de atraso de ignição.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.2 Velocidade de chama laminar.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.3 Especificação dos produtos de combustão.....</b>	<b>37</b>
3.4 REATORES SIMULADOS.....	38
3.5 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS.....	39
3.6 CRITÉRIOS DE COMPARAÇÃO E VALIDAÇÃO.....	40
3.7 DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA.....	40
<b>4 RESULTADOS.....</b>	<b>42</b>
4.1 N-DODECANO ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ).....	43
<b>4.1.1 Tempo de Atraso de Ignição.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.2 Velocidade de chama.....</b>	<b>44</b>
<b>4.1.3 Perfis de espécies.....</b>	<b>49</b>
4.2 METIL OLEATO ( $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ).....	52
<b>4.2.1 Atraso de ignição.....</b>	<b>52</b>
<b>4.2.2 Perfis de espécies.....</b>	<b>53</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>
<b>ANEXO A – Artigo publicado no 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica (COBEM 2025).....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cenário mundial para o uso de Motores a Combustão Interna (MCI) na indústria de transporte, está passando por uma transformação impulsionada por regulamentações rígidas sobre emissões e pelo avanço de novas tecnologias de propulsão (HEYWOOD, 2018). Com uma demanda de energia que envolve mais de 1,2 bilhão de veículos leves e 380 milhões de veículos pesados, é perceptível que, atualmente, não existe uma alternativa que possa substituir amplamente os MCI, o que evidencia sua relevância contínua e os desafios para torná-los sustentáveis e eficientes (BAUMGARTEN, 2006; CAMPBELL et al., 2014).

Os MCI continuam evoluindo, trazendo desafios científicos, estimulando a competitividade industrial, e a perspectiva de médio prazo para a mobilidade que aponta para um cenário híbrido, no qual os MCI e veículos elétricos coexistirão, sendo que a adoção de novas tecnologias dependerá de fatores como aceitação do consumidor e infraestrutura local (DUAN et al., 2021). Nesse contexto, aprimorar os subsistemas dos motores, incluindo o sistema de combustão, e desenvolver combustíveis alternativos, como biocombustíveis, torna-se essencial para reduzir o consumo de combustíveis fósseis e otimizar o balanço de carbono (KERRAS et al., 2021; MAURYA; AGARWAL, 2014).

O Brasil, tendo um mercado agrícola extremamente desenvolvido para a produção em grande escala, destaca-se no uso de diesel e biodiesel, enfatizando a grande importância desses combustíveis para a economia do país (BRASIL, 2024). A produção de novas tecnologia de controle dos MCI, amplamente utilizadas pelo mundo, permite o uso de diferentes tipos desses combustíveis, proporcionando flexibilidade para atender às variações de disponibilidade e preço, porém, pesquisas sobre as características de combustão e suas variedades ainda não acompanham os avanços em controle de MCI, limitando o desenvolvimento baseado em abordagens empíricas (CANCINO, 2020).

O biodiesel se consolida como uma alternativa, utilizando uma mistura mínima de 15% no diesel fóssil, percentual que deve crescer nos próximos anos. Sua produção a partir de biomassa tem o potencial de reduzir emissões de CO<sub>2</sub>, sendo considerado carbono neutro, uma vez que utiliza o carbono já presente na natureza (GLOBO, 2025). Contudo, a complexidade química do diesel e biodiesel torna difícil

modelar sua combustão, exigindo o uso de mecanismos substitutos para representar o combustível real nos estudos científicos (KERRAS et al., 2021).

Considerando esse cenário, apresenta-se neste trabalho dados experimentais de revisão bibliográfica confrontados com simulações de substitutos de diesel e biodiesel, a saber, n-dodecano e metil oleato, respectivamente. Simulações numéricas através de modelagem matemática em scripts desenvolvidos em Python-Cantera foram realizadas com o objetivo de comparar os resultados com os dados obtidos na revisão bibliográfica de trabalhos científicos publicados. As etapas de otimização dos mecanismos não fazem parte do objetivo.

Este estudo se insere no campo da investigação científica da área de combustão e cinética química, tendo sido desenvolvido ao rigor dos métodos científicos e em fundamentações bibliográficas. Parte dos resultados e das discussões aqui apresentada foi submetida e publicada no 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica de 2025 (COBEM 2025), sob o título “*On the combustion of fuel / biofuels surrogates: A chemical kinetics assessment of detailed kinetics models for n-dodecane and methyl oleate*”. Essa publicação reforça o caráter científico da pesquisa e sua relevância para a comunidade acadêmica.

Este trabalho está organizado de forma a apresentar inicialmente a fundamentação teórica e os conceitos necessários, seguido dos métodos adotados, da descrição dos dados experimentais, das simulações realizadas e, por fim, da análise comparativa entre os resultados numéricos e experimentais. Também, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do trabalho é avaliar se os resultados das simulações do n-dodecano e metil oleato são representativos comparados aos resultados experimentais da literatura para o diesel e biodiesel, tendo como base de comparação perfis de espécies químicas, atraso de ignição e velocidade de chama laminar.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos, listam-se os seguintes:

- Utilizar o mecanismo cinético desenvolvidos pelo grupo de modelagem Engenharia de Reações Químicas e Cinética Química – Chemical Reaction Engineering and Chemical Kinetics (CRECK) da Universidad Politecnico di Milano como base para a modelação das reações do diesel e biodiesel.
- Obter dados experimentais de cinética química dos mecanismos cinéticos;
- Realizar simulações numéricas dos substitutos de combustíveis;
- Comparar os dados de simulação com os dados experimentais da literatura;
- Discutir os resultados, com a intenção de avaliar sua proximidade com os dados experimentais da literatura, bem como sugerir estudos que ampliem este trabalho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O estudo da combustão é fundamental para compreender e aprimorar os sistemas energéticos atuais, especialmente diante da necessidade global de reduzir emissões e adotar fontes renováveis (TURNS, 2012). A busca por eficiência e sustentabilidade no setor automotivo impulsiona o desenvolvimento de combustíveis alternativos, como o biodiesel, proposto como substituto parcial ou total do diesel, principal combustível empregado em motores de ignição por compressão. (HEYWOOD, 2018).

Para compreender o comportamento desses combustíveis e otimizar seu uso em motores de combustão interna, é crucial entender a cinética química da combustão de substitutos, que descrevem as reações químicas (CANCINO et al., 2024). Dada a complexidade dos combustíveis reais em termos de composição química, usualmente, recorre-se a misturas de espécies químicas representativas, sendo essa mistura denominada surrogate. Os surrogates podem ser compostos por várias espécies químicas, ou até mesmo, uma única espécie química representativa, depende do que se deseja avaliar com esse surrogate. Assim, o emprego de mecanismos cinéticos que contemplem essas espécies químicas, possibilitam o estudo de parâmetros como atraso de ignição, velocidade de chama, perfis de espécies químicas e emissões de poluentes (REBELO, 2025).

O avanço de ferramentas computacionais, como o Cantera, tem permitido simular com precisão esses fenômenos, possibilitando modelagem teórica que posteriormente deve ser confrontada com dados experimentais. (CANCINO et al. 2024). Assim, esta fundamentação teórica aborda os princípios da combustão, os combustíveis surrogates n-dodecano e metil oleato, suas propriedades, os fundamentos da cinética química e o uso de surrogates nas simulações computacionais, que sustentam o desenvolvimento de tecnologias de propulsão automotivas mais limpas e eficientes.

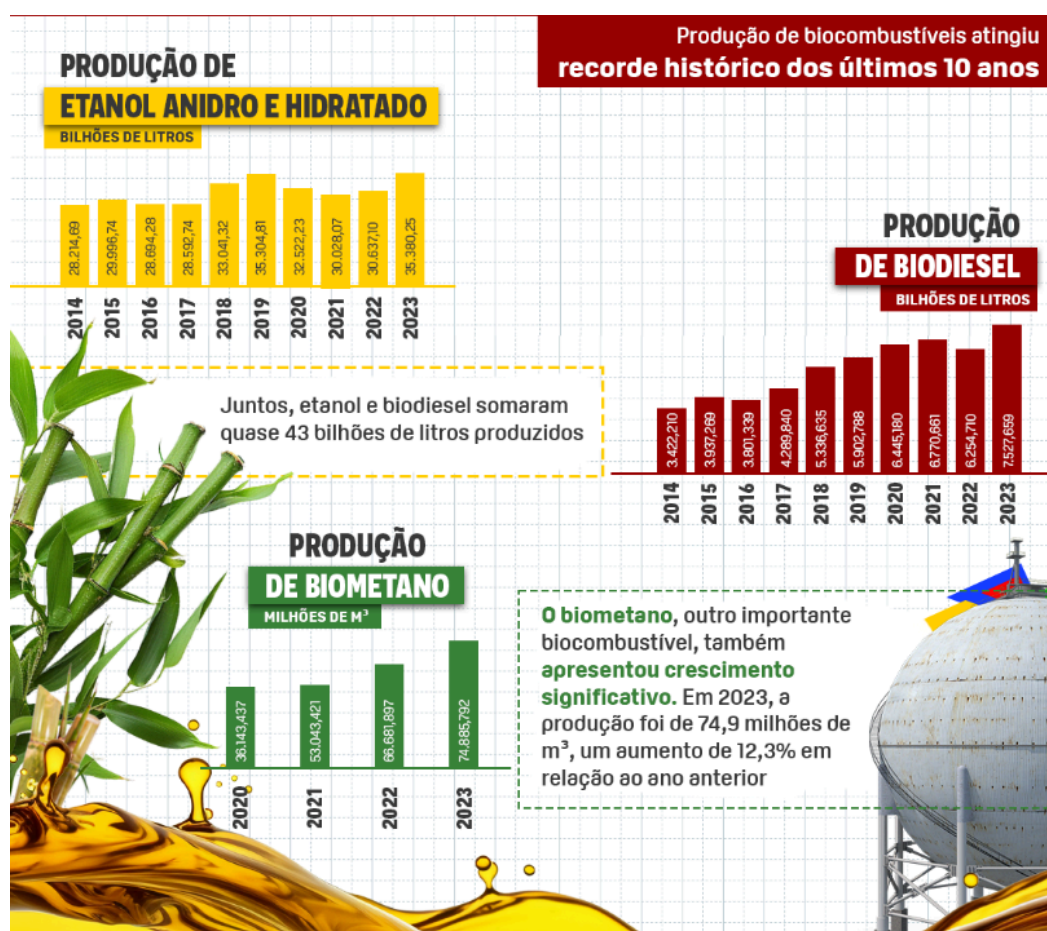
### 2.1 COMBUSTÃO E SUSTENTABILIDADE ENERGÉTICA

As crescentes preocupações globais com as emissões de gases poluentes e o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis têm impulsionado a busca por alternativas energéticas mais sustentáveis (MARTINS, 2020). Leis como o programa

“Combustível do Futuro”, refletem essa tendência de transição para fontes renováveis, com destaque para o desenvolvimento e a adoção de biocombustíveis (INPI, 2025).

Diversos estudos apontam o avanço das tecnologias de produção de biodiesel, que vão desde biocombustíveis de primeira geração, baseados em biomassa comestível, até os de quarta geração, produzidos por processos químicos avançados, reduzindo significativamente a dependência dos combustíveis fósseis e as emissões de carbono (VIGNESH et al., 2021; HAMIDI et al., 2023). O setor de transportes acompanha essa transformação, com um crescimento notável de fontes de energias renováveis, como mostra a Figura 1, adaptada de Agência Gov, (2024). A combustão continua sendo o principal processo de conversão de energia química em energia mecânica em veículos automotores, aeronaves, embarcações e locomotivas, mantendo papel central na mobilidade e no funcionamento da sociedade moderna (HEYWOOD, 2018).

Figura 1 – Produção de Biocombustíveis no Brasil



Fonte: Adaptada de Agência Gov (2024).

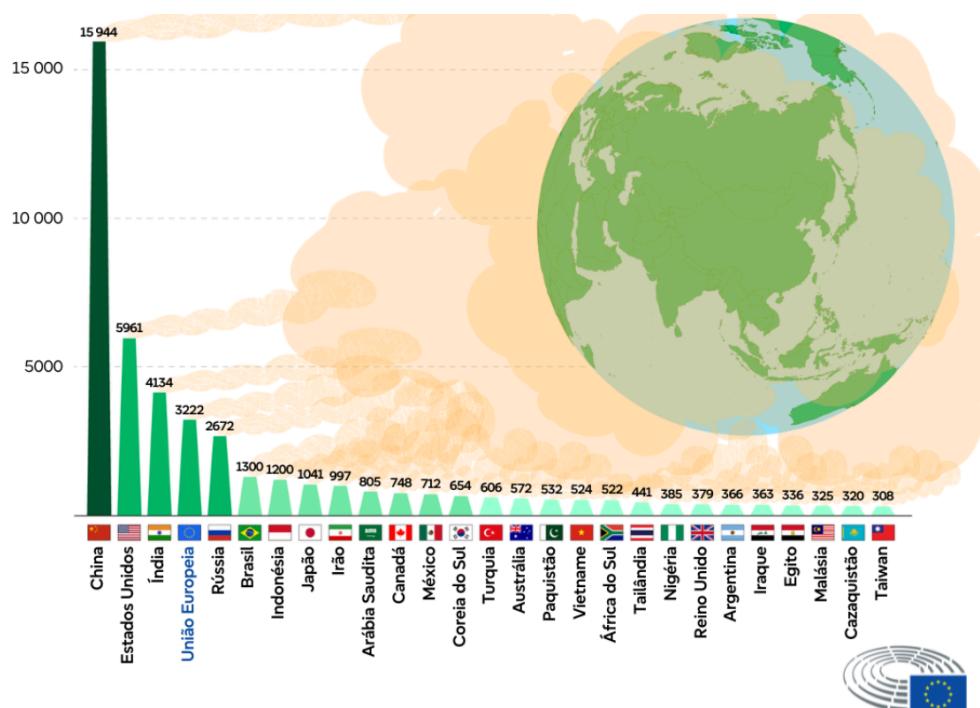
O estudo da combustão é de extrema relevância, uma vez que ela está diretamente associada à geração e conversão de energia em praticamente todos os setores produtivos. Estima-se que, no início do século XXI, aproximadamente 85% de toda a energia consumida nos Estados Unidos tenha sido obtida a partir de processos de combustão (TURNNS, 2012). Em escala global, esse valor é semelhante, evidenciando que a civilização moderna ainda depende fortemente da queima controlada de combustíveis fósseis e biocombustíveis para movimentar seus sistemas de transporte, controles térmicos, geração elétrica e processos industriais (TURNNS, 2012).

Nas indústrias de manufatura e transformação, a combustão é indispensável para os processos térmicos de produção de metais, cerâmicas, cimento e vidro. Fornos, caldeiras, incineradores e queimadores são amplamente utilizados em siderúrgicas, refinarias, fábricas químicas e plantas de processamento de materiais (HILSDORF, 2004). Além disso, a combustão também desempenha um papel relevante na gestão de resíduos sólidos, por meio da incineração controlada, processo capaz de reduzir volumes, eliminar resíduos tóxicos e, em alguns casos, gerar energia elétrica ou térmica a partir da queima do lixo urbano (REBELO, 2025).

Apesar de sua importância energética e econômica, a combustão está fortemente associada à emissão de poluentes atmosféricos, como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e partículas de fuligem, resultantes da queima incompleta de combustíveis (MARTINS, 2020). Esses poluentes contribuem para problemas ambientais como chuva ácida, nevoeiro fotoquímico e aquecimento global, além de afetarem diretamente a saúde pública (HEYWOOD, 2018).

Em escala global, observa-se que a emissão desses gases varia conforme o perfil energético e o grau de industrialização de cada região. Nos países europeus, por exemplo, os setores de transporte e energia permanecem entre os principais responsáveis pelas emissões de gases com efeito de estufa, conforme dados do Parlamento Europeu (2024), que mostram a União Europeia (UE) como o quarto maior emissor depois da China, dos Estados Unidos e da Índia, e antes da Rússia e do Brasil. Tais informações reforçam a importância de políticas voltadas para a transição energética e o uso de combustíveis mais limpos, como forma de mitigar os impactos ambientais decorrentes da combustão.

Figura 2 – Maiores emissores mundiais de gases com efeito estufa em milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalentes



Fonte: Parlamento Europeu (2024).

Portanto, o estudo e o aperfeiçoamento dos processos de combustão dependem da utilização de ferramentas adequadas, apoiadas por dados científicos e pela definição de surrogates que sejam fiéis representativos de combustíveis reais. Esses surrogates, que podem incluir combustíveis renováveis ou substitutos, permitem compreender e otimizar o comportamento da combustão em diferentes condições. Nesse contexto, o avanço de tecnologias de propulsão a combustão e de controle de emissões continua a ser um desafio da engenharia nos dias de hoje, essencial para conciliar as necessidades energéticas globais com a preservação ambiental.

## 2.2 OS COMBUSTÍVEIS E O CENÁRIO CIENTÍFICO

A combustão é um processo químico de oxidação rápida, no qual a energia armazenada nas ligações químicas do combustível é convertida em energia térmica (TURNS, 2012). Segundo a definição clássica da combustão pode ser entendida como a “oxidação rápida gerando calor ou ambos, calor e luz”. Essa definição enfatiza o papel central das reações químicas e das transferências de energia

durante o fenômeno, que constitui a base de uma ampla gama de aplicações industriais, energéticas e automotivas (GLASSMAN; YETTER, 2008).

Além dos aspectos energéticos e ambientais, a combustão também possui relevância intelectual e científica, pois representa um dos fenômenos mais complexos da físico-química aplicada pois trata-se de um processo multiescalar, envolvendo uma grande quantidade de reações químicas ocorrendo em instantes, transferência de calor e massa, e acoplamento com escoamentos turbulentos (TURNNS, 2012). A previsão quantitativa do comportamento de uma chama em um sistema de combustão requer o domínio simultâneo de cinética química, termodinâmica e mecânica dos fluidos, tornando o tema interdisciplinar por natureza. (HEYWOOD, 2018).

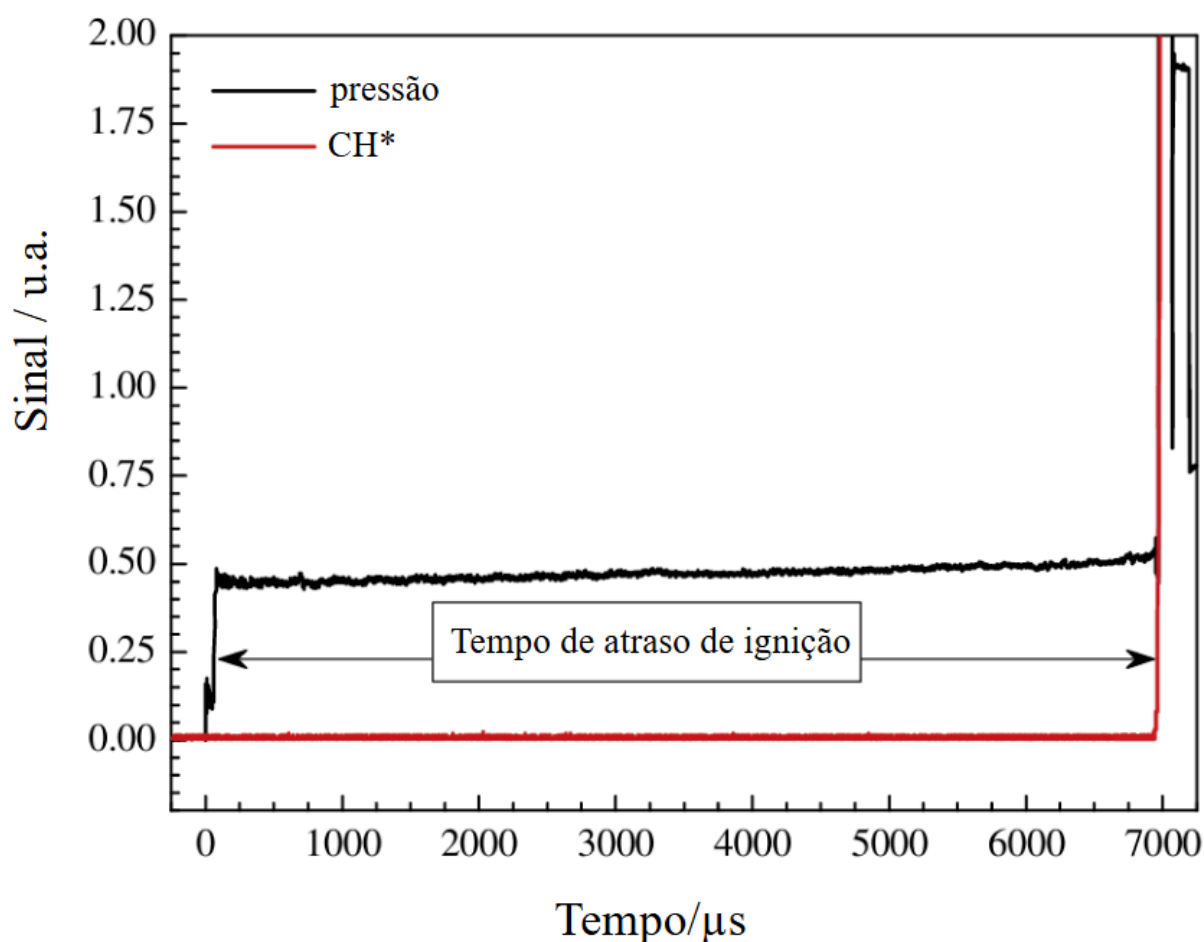
Nos motores de combustão interna, o fenômeno de combustão ocorre em condições altamente caóticas porém controladas e de rápida evolução temporal predominantemente sob o regime de chama de difusão, que pode se comportar como pré-misturada ou não, dependendo do tipo de motor (MARTINS, 2020). Nos motores de ignição por centelha, ciclo Otto, a mistura ar-combustível é misturada na câmara através de estratégias de controle da turbulência e inflamada propositalmente através de uma faísca programada, com o intuito de gerar a propagação de uma chama adequada ao trabalho e funcionamento contínuo do motor (HEYWOOD, 2018).

O avanço dessa chama aumenta a pressão e a temperatura da mistura não queimada pela frente de chama que quando não devidamente calibrada, podem ocorrer reações espontâneas de oxidação em diferentes regiões da câmara de combustão, resultando em autoignição e na indesejada detonação ou “batida de pino” (MARTINS, 2020). Esse fenômeno é caracterizado pela ignição súbita da mistura ar-combustível em múltiplos pontos, gerando ondas de pressão de alta intensidade devido à colisão de frentes de chama, o que pode causar sérios danos ao motor se a queima não for devidamente controlada (TURNNS, 2012).

Nos motores de ignição por compressão, ciclo diesel, a combustão é intencionalmente iniciada pela autoignição do combustível injetado em ar altamente comprimido e aquecido onde o atraso entre a injeção e a ignição, conhecido como tempo de atraso de ignição – *Ignition Delay Time* (IDT), é um parâmetro importante que determina características fundamentais da combustão como a eficiência, o ruído e as emissões do motor (CANCINO, 2020). Esse comportamento é ilustrado, de

forma exemplificativa, na Figura 3, que apresenta uma representação típica do atraso de ignição. A previsão desse atraso depende diretamente da compreensão da cinética química do combustível e das condições locais de pressão e temperatura, razão pela qual o estudo da cinética química da combustão continua sendo um campo de intensa pesquisa na engenharia automotiva moderna (MARTINS, 2020).

Figura 3 – Representação do tempo de atraso de ignição



Fonte: Cancino (2011).

Dessa forma, compreender os mecanismos químicos e físicos que regem a combustão é essencial não apenas para otimizar a eficiência energética e reduzir emissões, mas também para permitir a integração de novas tecnologias de combustíveis alternativos, como o hidrogênio ou diferentes tipos de biocombustíveis, ao desenvolvimento de novas tecnologias de propulsão a combustão mais eficientes e sustentáveis como os motores híbridos.

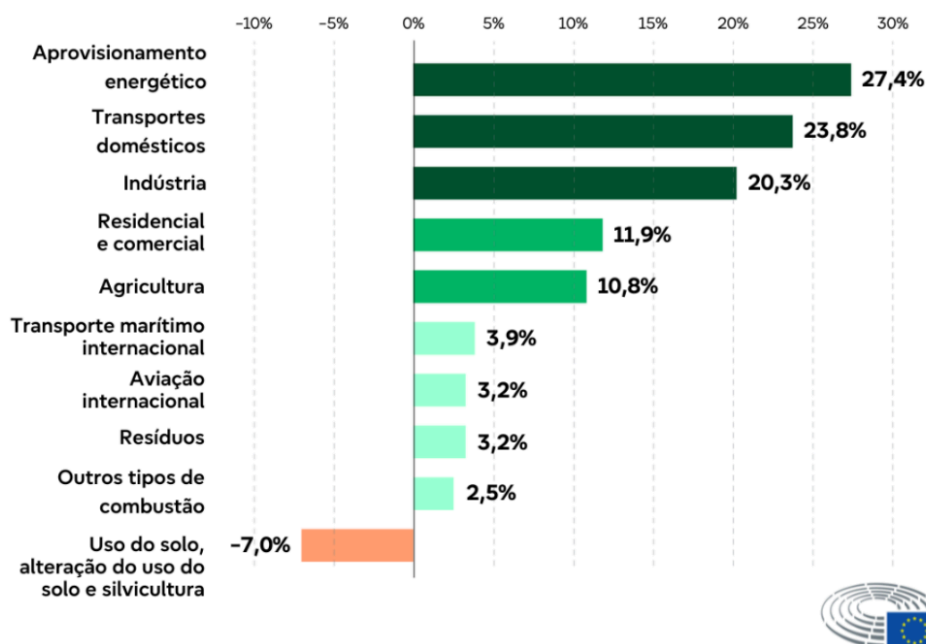
### 2.3 UNIDADES DE POTÊNCIA AUTOMOTIVAS ATUAIS

Os motores a combustão interna utilizados em automóveis podem ser divididos, principalmente, entre motores ciclo Otto e os motores de ciclo diesel, cada um com características que os tornam mais adequados para diferentes tipos de veículos e usos, que funcionam pela queima de uma mistura ar-combustível, inflamada por centelha, ciclo Otto, ou por compressão, ciclo diesel (HEYWOOD, 2018). Sendo os motores Ciclo diesel, atualmente os motores mais poluentes entre os citados, a demanda de combustíveis alternativos, estudo da eficiência e métodos de controle tem se intensificado cada vez mais (KHAN; PANUA; BOSE, 2022).

Nos últimos anos, tem-se observado um interesse crescente na utilização de biodiesel e outros biocombustíveis nos motores diesel (KHAN et al., 2022). Essa estratégia é vista como uma alternativa viável para a redução de emissões de gases poluentes, além de ser uma opção renovável, atendendo às demandas por fontes de energia mais limpas, o que implica desafios técnicos, exigindo adaptações nos motores para evitar problemas de desgaste e corrosão, o que representa um desafio técnico (PATEL; DUBEY; FEROSKHAN, 2023).

Essas adaptações visam à compatibilidade dos motores com os combustíveis alternativos, uma resposta às exigências ambientais e a busca por soluções sustentáveis com a adoção de biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, que ainda enfrenta obstáculos técnicos e econômicos para a implementação em larga escala, especialmente no que se refere à durabilidade, ao desempenho dos motores e a viabilidade de sua produção (LE et al., 2024). A introdução desses combustíveis reflete uma mudança importante no cenário energético, na qual combustíveis renováveis começam a complementar e, eventualmente, substituir os combustíveis fósseis tradicionais (KHAN et al., 2022).

Essa transição é impulsionada, em parte, pela necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa provenientes principalmente dos setores de provisionamento energético, transportes e indústria, que juntos respondem por mais de 70% das emissões totais de CO<sub>2</sub> equivalente na UE, conforme apresentado na Figura 4, que mostra as proporções das emissões de gases com efeito de estufa na UE por setor (PARLAMENTO EUROPEU, 2024).

Figura 4 – Proporção das emissões totais estimadas de CO<sub>2</sub> equivalentes

Fonte: Parlamento Europeu (2024).

Dessa forma, compreender os princípios físico-químicos que regem a combustão é essencial para o desenvolvimento de combustíveis alternativos, tema abordado na próxima seção.

## 2.4 CONCEITOS ESSENCIAIS SOBRE BIODIESEL

O biodiesel é considerado um substituto renovável para o diesel, com vantagens como menor emissão de poluentes, mas apresenta limitações como alta viscosidade e maior absorção de água (KHAN *et al.*, 2022). Essas características podem afetar o desempenho do motor, tornando necessárias adaptações como ajustes na taxa de compressão e no sistema de injeção de combustível (HEYWOOD, 2018).

Além disso, as misturas de biodiesel podem impactar a eficiência térmica e as emissões de NO<sub>x</sub>, sendo necessárias pesquisas para determinar as concentrações ideais (TURNS, 2012). Estudos recentes investigam o uso de aditivos antioxidantes e melhoradores de cetano para reduzir as emissões e otimizar a combustão, sem comprometer a estabilidade dos motores (PATEL *et al.*, 2023).

Pesquisas sobre misturas de biodiesel e diesel mostram que concentrações de até 20% (B20) reduzem significativamente poluentes, mantendo um desempenho aceitável para veículos comerciais (KHAN *et al.*, 2022). No entanto, misturas superiores a B20 apresentam desafios técnicos relacionados à durabilidade dos componentes e estabilidade do funcionamento do motor (ROTTER *et al.*, 2021).

Tecnologias avançadas, como injeções eletrônicas programáveis e combustão otimizada, podem permitir o uso de biocombustíveis em altas concentrações, reduzindo depósitos internos e melhorando a eficiência (KHAN *et al.*, 2022). Contudo, essas inovações exigem investigações adicionais para garantir viabilidade técnica e econômica (TURNS, 2012).

O uso de biodiesel em misturas com diesel representa um avanço sustentável, mas sua implementação exige estudos experimentais e teóricos para validar desempenho e estabilidade em condições reais de operação (MARTINS, 2020). Apesar dos benefícios ambientais, o uso de biodiesel em diferentes concentrações requer adaptações técnicas nos motores e no desenvolvimento de tecnologias de combustão mais complexas (KHAN *et al.*, 2022).

## 2.5 CINÉTICA QUÍMICA DA COMBUSTÃO

O entendimento dos processos químicos subjacentes é fundamental para a análise e o controle dos fenômenos de combustão. Em sistemas reativos reais, a combustão não pode ser descrita apenas como um processo físico de mistura e transporte de massa e energia; ela é, essencialmente, um conjunto de reações químicas elementares que transformam reagentes, normalmente combustíveis e oxidantes, em produtos de combustão (MARTINS, 2020). As taxas dessas reações químicas são determinantes para a velocidade global do processo e influenciam diretamente a eficiência energética, a estabilidade da chama e a formação de poluentes (TURNS, 2012).

A cinética química é o ramo da físico-química dedicado ao estudo dessas reações elementares subjacentes, seus caminhos e suas respectivas velocidades. Por meio dela, é possível compreender como moléculas intermediárias são formadas e consumidas, e de que maneira as condições termodinâmicas, temperatura, pressão e composição da mistura, influenciam o comportamento global da combustão (TURNS, 2012). Essa abordagem é essencial para a previsão do IDT,

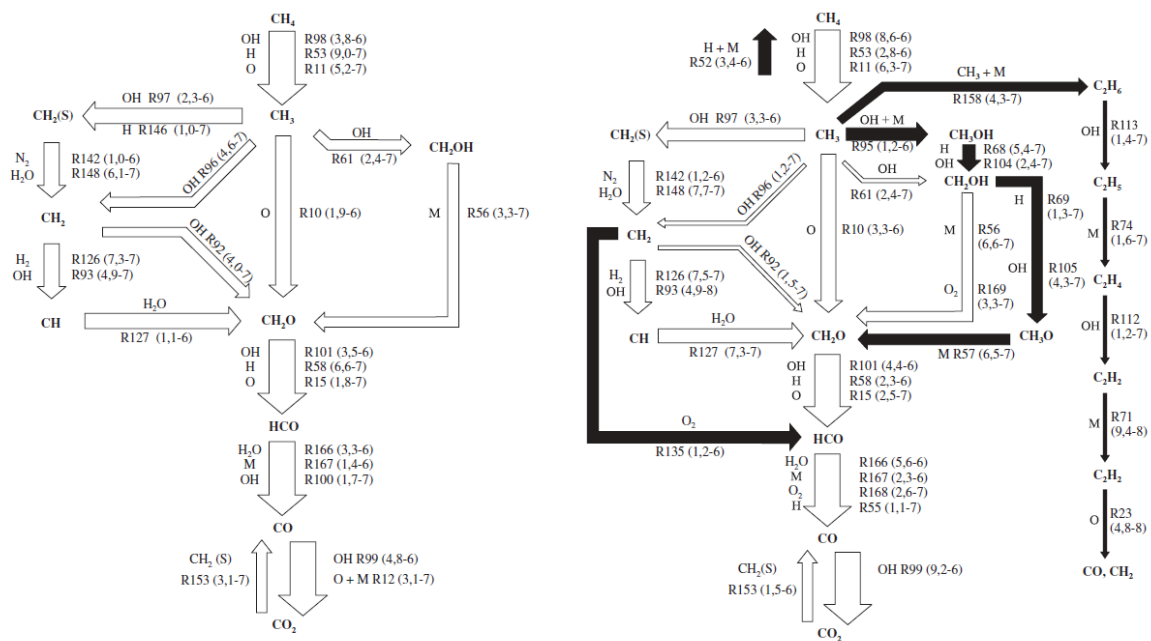
da velocidade de chama laminar – *laminar flame speed* (LFS), da extinção e da especiação, onde conseguimos identificar emissão de espécies químicas e poluentes, tais como CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos não queimados (REBELO, 2025).

Nas últimas décadas, muitos avanços ocorreram na área de cinética química aplicada à combustão. O desenvolvimento de modelos cinéticos detalhados, compostos por milhares de reações e centenas de espécies químicas, permitiu descrever com maior precisão os caminhos reacionais que ligam os reagentes aos produtos finais (CANCINO et al, 2024). Paralelamente, técnicas experimentais bem fundamentadas utilizando, tubos de choque, queimadores e reatores, possibilitaram a validação dos mecanismos de estudos teóricos simulados e o ajuste de parâmetros cinéticos. Essas técnicas permitem reproduzir condições controladas de temperatura e pressão, fundamentais para validar mecanismos cinéticos detalhados (TURNS, 2012).

A partir desse conhecimento, estudiosos da combustão passaram a desenvolver ferramentas computacionais capazes de simular modelos substitutos de combustíveis (NISHIDA, 2021). Ferramentas numéricas, como o Cantera, permitem resolver equações de conservação de massa e energia acopladas às equações cinéticas, fornecendo uma visão detalhada da evolução química e termodinâmica de combustíveis sob condições controladas (CANCINO et al, 2024).

Essa abordagem também evidencia como as condições iniciais, especialmente temperatura e pressão, influenciam diretamente os caminhos reacionais e, conseqüentemente, os produtos formados durante a combustão. A Figura 5 apresenta um exemplo dessa variação, ilustrando as diferenças entre os mecanismos reacionais da combustão do metano em altas e baixas temperaturas respectivamente.

Figura 5 – Comparação dos mecanismos reacionais da combustão do metano em altas e baixas temperaturas



Fonte: Turns (2012).

Contudo, o desafio de representar a combustão de forma completa em escoamentos complexos, como os encontrados em câmaras de combustão de motores de combustão interna, ainda permanece (HEYWOOD, 2018). Isso ocorre porque os mecanismos cinéticos detalhados, ao serem acoplados às equações de Dinâmica dos Fluidos Computacional – *Computational Fluid Dynamics* (CFD), resultam em sistemas de equações não lineares complexas e de elevado processamento numérico. Na prática, mesmo os computadores mais avançados encontram limitações para resolver simultaneamente os fenômenos de transporte e as reações químicas elementares em escalas de tempo e espaço realistas (CANCINO et al, 2024).

## 2.6 SUBSTITUTOS DE COMBUSTÍVEIS

Os surrogates ou combustíveis substitutos, são misturas formados por um número reduzido de espécies químicas puras, selecionadas a partir de estudos e experimentos para representar o comportamento de combustíveis reais, como gasolina, diesel ou biodiesel, em estudos experimentais e numéricos de combustão

(OLIVEIRA et al., 2013; CANCINO et al., 2020; AL-ESAWI; AL QUBEISSI, 2021). Os Combustíveis reais são compostos por muitos tipos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, tornando inviável a construção de modelos cinéticos detalhados que descrevem cada reação elementar. Logo, a utilização de misturas de substitutos de combustíveis facilita o trabalho computacional, mantendo as características físico-químicas dominantes, como poder calorífico, volatilidade, reatividade, composições de carbono e hidrogênio (TURNS, 2012).

Por essa razão, o estudo da cinética química permanece como um pilar teórico e prático da engenharia de combustão, sendo essencial para o desenvolvimento de modelos reduzidos e detalhados (CANCINO et al, 2024). Esses modelos equilibram custo computacional e precisão, permitindo que fenômenos como atraso de ignição, formação de espécies químicas e emissão de poluentes sejam representados de maneira mais próxima possível em simulações aplicadas à qualquer tecnologia térmica, otimização de combustíveis e ao controle de unidades de potência automotivas (HEYWOOD, 2018).

No estudo de controle da combustão em propulsores automotivos, o uso de surrogates é indispensável para a simulação da queima do combustível nos cilindros sob condições reais de operação, onde o uso de combustíveis reais é impraticável em CFD, devido à complexidade química e ao altíssimo custo computacional combinado a simulação de fluido dinâmica com simulações de cinética química (CANCINO, 2020). Com surrogates validados, é possível prever a performance de novos combustíveis, ajustar estratégias de injeção, otimizar eficiência térmica e reduzir emissões poluentes, acelerando o desenvolvimento de motores compatíveis com biocombustíveis e misturas sustentáveis (REBELO, 2025).

Um dos surrogates mais estudados é o n-dodecano ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ), amplamente reconhecido por sua estrutura química representativa e pela abundância de dados disponíveis, é um substituto comum do diesel em estudos experimentais e computacionais (SULA et al., 2023; XING et al., 2023; ALKHAYT, 2023; LUNING et al., 2013). Consequentemente, um esforço considerável de pesquisa tem sido direcionado ao desenvolvimento e à validação de modelos cinéticos para o n-dodecano, com o objetivo de ampliar o conhecimento sobre seus processos de oxidação sob diferentes condições (ZHOU et al., 2021).

Os biocombustíveis, incluindo os Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – *Fatty Acid Methyl Ester* (FAMES), configuram uma solução sustentável viável, pelo motivo

de serem derivados de fontes renováveis e apresentam potencial significativo para reduzir as emissões de gases agravantes do efeito estufa, material particulado e NO<sub>x</sub> (OLORUNTOBI et al., 2025). O biodiesel, composto majoritariamente por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, como o metil oleato (C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>), tem se mostrado uma alternativa viável, oferecendo benefícios ambientais e sustentação de recursos (WEI et al., 2024).

## 2.7 SUBSTITUTOS PARA COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E BIOCMBUSTÍVEIS

O uso dos surrogates para análise de combustão, constitui uma metodologia eficaz na compreensão e concretização dos processos de combustão em sistemas reais dos MCI (CANCINO et al., 2020; AL-ESAWI e AL QUBEISSI, 2021). Os combustíveis reais são compostos por centenas de espécies químicas, o que torna a modelagem da cinética química desses sistemas uma tarefa praticamente inviável. Nesse contexto, os combustíveis substitutos são definidos como um conjunto de espécies químicas puras, selecionadas para representar o comportamento global do combustível real da forma mais fiel possível (OLIVEIRA et al., 2013; ROMANO; CANCINO, 2020).

A definição e a proporção dessas espécies são determinadas segundo critérios específicos, os quais podem variar conforme o objetivo da pesquisa (MUELLER et al., 2012; QIAN et al., 2018). Nos últimos anos, a formulação de substitutos do diesel tem evoluído significativamente, passando de espécies químicas puras simples para misturas de crescente complexidade. Estudos têm utilizado misturas binárias (RAMIREZ L. et al., 2010), ternárias (LIU et al., 2017) e até mesmo quaternárias (CHUAHY et al., 2023), havendo formulações que incluem até nove espécies químicas (KUKKADAPU et al., 2023).

Diversas pesquisas caracterizam o biodiesel como sendo predominantemente composto por FAMES (CAMPBELL et al., 2014; AGARWAL et al., 2017; HAMIDI et al., 2023; ZHENG et al., 2023). Dentre esses, destacam-se cinco espécies mais abundantes:

- Metil palmitato (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>)
- Metil estearato (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>)
- Metil oleato (C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>)
- Metil linoleato (C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>)

- Metil linolenato ( $C_{19}H_{32}O_2$ )

Além desses componentes típicos, pesquisadores também investigaram espécies químicas menores para representação de biodiesel, como aquelas com 11 a 15 átomos de carbono e dois átomos de oxigênio, e até mesmo espécies de cinco átomos de carbono contendo dois átomos de oxigênio (CAMPBELL et al., 2014). O conjunto de espécies químicas que compõem os combustíveis fósseis e biocombustíveis é amplo e diversificado, abrangendo desde componentes com pelo menos sete átomos de carbono nos combustíveis fósseis convencionais (como o diesel) até espécies oxigenadas com pelo menos 19 átomos de carbono nos FAMES (XING et al., 2023).

Uma compilação detalhada dos principais substitutos de diesel e biodiesel, especificando a composição completa das misturas para cada caso, pode ser consultada em (CANCINO et al., 2024). Dentre os compostos mais utilizados, destaca-se o n-dodecano, amplamente empregado tanto como substituto isolado do diesel fóssil (YAO et al., 2017) quanto como componente fundamental em diversas misturas de substitutos (LIU et al., 2017; SULA et al., 2023; XING et al., 2023; ALKHAYAT, 2023; LUNING et al., 2013).

Por sua vez, o metil oleato é um dos principais FAMES, entretanto, as pesquisas sobre esse composto específico ainda são relativamente escassas na literatura (CAMPBELL et al., 2014; LEE et al., 2022; RODRIGUEZ et al., 2015).

## 2.8 EVOLUÇÃO E APRIMORAMENTO DOS SUBSTITUTOS DE COMBUSTÍVEIS

A melhoria contínua dos substitutos de combustíveis envolve o desenvolvimento de mecanismos cinéticos detalhados e validados, capazes de representar fielmente os processos de oxidação em ampla faixa de temperatura, pressão e razão de equivalência (REBELO, 2025). Nos últimos anos, o uso de abordagens computacionais de otimização e aprendizado de máquina tem permitido ajustar parâmetros cinéticos e gerar modelos “híbridos” entre mecanismos reduzidos e detalhados, mantendo precisão com menor custo computacional (CANCINO et al., 2024).

Além disso, grupos de pesquisa como o CRECK Modeling Group, um grupo da *Universidad Politecnico di Milano*, têm desenvolvido mecanismos modulares e hierárquicos, que permitem combinar subconjuntos de reações conforme o tipo de

combustível estudado, por exemplo, hidrocarbonetos saturados, insaturados e oxigenados (FARAVELLI et al., 2003; SAGGESE et al., 2016). Assim, a combinação de surrogates validados e ferramentas numéricas como o Cantera possibilita o estudo detalhado da combustão de biocombustíveis em motores automotivos modernos (KRAUS, 2024).

## 2.9 CANTERA

O Cantera é uma programa de código aberto voltado para a simulação de processos químicos envolvendo cinética química, termodinâmica e transporte de massa e energia. Ele fornece ferramentas para incorporar mecanismos detalhados de reação e propriedades termodinâmicas em simulações numéricas, permitindo que pesquisadores foquem no problema físico ou químico sem lidar manualmente com cálculos complexos (CANTERA, [s. d.]).

A arquitetura do Cantera é orientada a objetos, com classes que representam fases gás, líquido, sólido, interfaces, gerenciadores de cinética química, redes de reatores e fluxos das reações.

A classe *Kinetics* é responsável por calcular taxas de progresso de reação, produção líquida de espécies e derivadas em relação a temperatura, pressão e concentração, recurso essencial para análises de sensibilidade. O Cantera suporta mecanismos complexos com milhares de reações, integrando sistemas rígidos de equações diferenciais para simular reatores homogêneos, redes acopladas e chamas 1D através do *Cantera Reactor Models* (CANTERA, [s. d.]).

### 2.9.1 Pontos fortes e diferenciais

O Cantera se destaca por sua flexibilidade e modularidade, características que o tornam uma ferramenta para pesquisas avançadas em combustão. Essa separação entre dados, como mecanismos cinéticos e propriedades termodinâmicas, e a lógica de simulação permite que pesquisadores testem diferentes hipóteses com esforço reduzido, acelerando a validação de modelos. Além disso, a integração nativa com Python amplia seu alcance, pois possibilita automação, análise de resultados e uso conjunto com bibliotecas científicas como NumPy e Matplotlib. Essa sinergia transforma o Cantera em um ambiente poderoso

para simulações complexas. Outro diferencial é sua característica de ser um programa de código aberto, que garante evolução contínua por meio da colaboração da comunidade científica, permitindo incorporação de novos modelos e correções (CANTERA, [s. d.]).

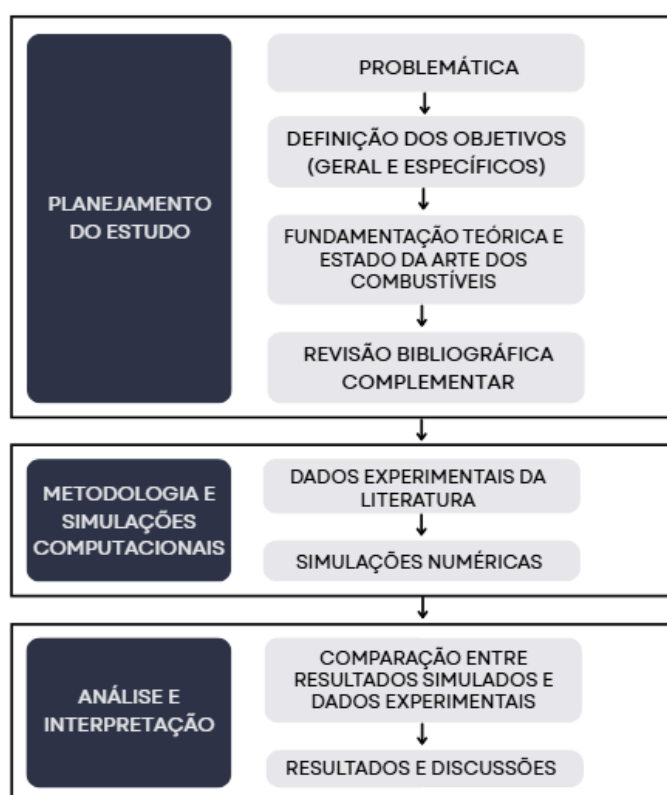
### **2.9.2 Limitações e considerações**

Apesar das vantagens do uso do Cantera os mecanismos cinéticos detalhados são estruturas complexas contendo milhares de reações, geram sistemas matemáticos grandes, exigindo muitos algoritmos de iteração matemática, muitas vezes, estratégias de paralelismo para reduzir o tempo computacional. Essa complexidade pode se tornar um gargalo em estudos que demandam análises paramétricas extensas. Outro ponto crítico é a construção dos arquivos de mecanismo no formato YAML, que deve manter a consistência das reações; erros nestes arquivos podem comprometer toda a simulação. Além disso, embora o Cantera seja gratuito e de código aberto, sua aplicação em cenários avançados exige alto nível de conhecimento técnico, tanto para configurar os modelos quanto para interpretar os resultados. Essas limitações reforçam a necessidade de planejamento e domínio conceitual para explorar todo o potencial da ferramenta (CANTERA, [s. d.]).

### 3 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho foi estruturada em etapas sequenciais e interdependentes, que vão desde o levantamento teórico até a análise comparativa dos resultados numéricos e experimentais. O fluxograma abaixo ilustra de forma resumida o caminho metodológico seguido, destacando a integração entre revisão bibliográfica, simulações computacionais e discussão dos resultados obtidos.

Figura 6 – Estrutura metodológica do estudo



Fonte: Autoria própria (2025).

#### 3.1 SELEÇÃO DOS SUBSTITUTOS DE COMBUSTÍVEIS

Para representar o diesel fóssil e o biodiesel, foram selecionados os compostos n-dodecano e metil oleato, respectivamente. A escolha desses surrogates baseia-se na sua capacidade de reproduzir o comportamento global dos combustíveis reais em termos de propriedades físico-químicas e perfis de combustão, de acordo com critérios já estabelecidos na literatura (OLIVEIRA et al., 2013; CANCINO et al., 2020).

O n-dodecano é amplamente utilizado como substituto isolado do diesel, sendo componente fundamental em misturas binárias e ternárias de surrogates (YAO et al., 2017; LIU et al., 2017; SULA et al., 2023). O metil oleato, por sua vez, representa um dos principais ésteres metílicos insaturados presentes no biodiesel, embora ainda existam relativamente poucos estudos sobre este composto específico como substituto do biodiesel (CAMPBELL et al., 2014; LEE et al., 2022; RODRIGUEZ et al., 2015).

Para a validação dos modelos cinéticos detalhados foram utilizados dados experimentais disponíveis na literatura das espécies-alvo. Os dados experimentais, incluindo tempos de atraso de ignição, perfis de espécies e velocidades de chama laminar, para ambos os surrogates, foram comparados com simulações numéricas geradas utilizando o modelo CRECK. Essas previsões foram obtidas por meio de scripts em Cantera-Python, desenvolvidos e adaptados especificamente para simular reatores (CANCINO et al., 2024).

Tabela 1 – Os combustíveis e seus substitutos e suas propriedades principais

Característica	n-Dodecano (n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> )	Diesel	Metil Oleato (C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	Biodiesel
<b>Tipo de combustível real representado</b>	Diesel fóssil	Combustível fóssil derivado do petróleo	Biodiesel (FAME)	Combustível renovável derivado de óleos vegetais ou gorduras
<b>Família química</b>	Alcano (hidrocarboneto saturado)	Mistura de hidrocarbonetos (alcanos, aromáticos)	Éster metílico insaturado (FAME)	Mistura de ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos (FAME)
<b>Estrutura química</b>	Cadeia linear saturada	Altamente complexa	Cadeia longa com grupo éster e 1 dupla ligação	Cadeias longas com grupo éster e, dependendo da matéria-prima, insaturações
<b>Número de átomos</b>	C:12, H:26	Varia (C:10-C:21, H:20-H:46)	C:19, H:36, O:2	Varia conforme o éster;
<b>Volatilidade</b>	Alta	Moderada	Baixa	Baixa
<b>Ponto de ebulição</b>	~216 °C	Varia (150°C-471°C)	~360 °C	Varia (330°C-360°C)
<b>Reatividade na combustão</b>	Apresenta coeficiente de temperatura negativo em baixa T	Tendência maior à formação de fuligem	Oxidação complexa; radicais oxigenados	Melhor oxidação (por conter oxigênio); menos fuligem; maior tendência a NOx
<b>Aplicação como surrogate</b>	Representar o diesel	-	Representar o biodiesel	-

Fonte: Autoria própria (2025).

O n-dodecano é utilizado como composto substituto de diesel devido à sua estrutura linear e alto ponto de ebulição, características típicas dos alcanos pesados presentes no diesel. Esse hidrocarboneto é particularmente relevante em estudos de cinética química por apresentar um comportamento bem definido nas diferentes faixas de temperatura de oxidação, permitindo observar fenômenos como o Coeficiente de Temperatura Negativo – *Negative Temperature Coefficient* (NTC) e as transições entre regimes de baixa e alta temperatura (TURNS, 2012).

O metil oleato é um dos FAMES mais abundantes encontrados em combustíveis do tipo biodiesel, que representa os combustíveis de origem renovável. Sua estrutura contém uma cadeia longa de carbono com uma insaturação e um grupo éster, o que confere ao composto características químicas distintas dos alcanos lineares, influenciando significativamente os mecanismos de oxidação e ignição. A presença do oxigênio na molécula favorece reações intermoleculares que resultam em diferentes caminhos de decomposição e formação de radicais, tornando sua cinética mais complexa e sensível às condições termodinâmicas (CAMPBELL et al., 2014).

### 3.2 MODELO CINÉTICO CRECK

As simulações numéricas foram realizadas utilizando mecanismos cinéticos CRECK, desenvolvidos pelo grupo CRECK Modeling Group da Universidad Politecnico di Milano. Este modelo contém aproximadamente 31.000 reações químicas e 700 espécies, permitindo a representação detalhada da oxidação de combustíveis saturados, insaturados e oxigenados (FARAVELLI et al., 2003; SAGGESE et al., 2016).

A validação do mecanismo foi realizada com base em dados experimentais disponíveis na literatura, assegurando precisão na previsão de perfis de temperatura, concentração de espécies intermediárias e produtos finais da combustão.

### 3.3 GRANDEZAS CARACTERÍSTICAS AVALIADAS

#### 3.3.1 Tempo de atraso de ignição

O atraso de ignição corresponde ao intervalo de tempo entre o momento em que a mistura combustível-oxidante atinge condições favoráveis para iniciar a reação (normalmente após uma perturbação térmica ou química) e o ponto em que se formam radicais ativos suficientes, como H, OH e O, capazes de sustentar uma reação em cadeia autoacelerada, marcada por uma elevada taxa de libertação de calor. Esse parâmetro é importante para avaliar a reatividade da mistura em condições homogêneas controladas, sendo muito utilizado na validação de mecanismos cinéticos (NISHIDA, 2021).

Em estudos de cinética química, seguindo com o uso de surrogates substitutos como o n-dodecano para representar o diesel e o metil oleato como substituto do biodiesel por exemplo, para que esses compostos sejam considerados bons representantes, é necessário que reproduzam com fidelidade o comportamento do combustível original, especialmente no que diz respeito ao atraso de ignição (CANCINO et al. 2024). Esse parâmetro serve como um indicador da reatividade do combustível, influenciando a eficiência da combustão, a formação de poluentes e o desempenho térmico do motor.

Portanto, o atraso de ignição não é apenas um dado técnico, mas um elemento estratégico na validação de surrogates em simulações de cinética química. Sua análise permite garantir que os compostos utilizados em testes laboratoriais e computacionais reproduzam de forma mais fidedigna o comportamento dos combustíveis reais, contribuindo para avanços na engenharia de motores, na formulação de biocombustíveis e na redução de impactos ambientais.

#### 3.3.2 Velocidade de chama laminar

A LFS representa a taxa com que a frente de chama se propaga através de uma mistura combustível-ar não perturbada, sob condições controladas de temperatura, pressão e composição. Essa velocidade é diretamente influenciada pela natureza química do combustível, pela razão de equivalência da mistura ( $\phi$ ), e pelas condições termodinâmicas do ambiente de combustão (TURNS, 2012). A

importância da LFS se manifesta de forma prática no desempenho dos motores e na emissão de poluentes. Misturas ricas, por exemplo, tendem a apresentar maior velocidade de chama, o que favorece uma ignição mais rápida e estável. Isso é particularmente relevante em condições de partida a frio ou em motores que operam com combustíveis alternativos. Por outro lado, misturas pobres, embora mais eficientes em termos de consumo, podem comprometer a estabilidade da combustão e aumentar a produção de emissões nocivas (MARTINS, 2020).

Neste trabalho, foi utilizado o método *Laminar Free Propagating Flame Speed*, que consiste em uma abordagem numérica que simula a propagação de uma chama plana, adiabática e laminar pré-misturada (CANTERA, [s. d.]). Essa simulação é realizada em softwares como o Cantera, que permite modelar o fenômeno físico (TURNS, 2012).

Quando a chama é iniciada, ela se propaga livremente. Fixando o sistema de coordenadas na frente de chama, os reagentes se aproximam com velocidade igual à LFS (TURNS, 2012). Esse comportamento é equivalente ao de uma chama estabilizada em um queimador, onde a mistura entra na zona de reação com velocidade igual à LFS. Em ambos os casos, assume-se uma geometria unidimensional e entrada normal da mistura não queimada (BARIKI, 2024).

Durante a combustão, a geração de produtos quentes reduz a densidade da mistura, acelerando o escoamento através da chama. O método *Laminar Free Propagating Flame Speed* simula esse fenômeno, permitindo calcular a LFS com base em modelos cinéticos. Ele é eficiente computacionalmente e conceitualmente equivalente aos experimentos com queimadores laminares de chama plana, facilitando a comparação com dados da literatura. Misturas com maior LFS indicam maior reatividade e melhor desempenho em motores; valores menores podem exigir ajustes na formulação ou nas condições operacionais (CANTERA, [s. d.]

### **3.3.3 Especificação dos produtos de combustão**

A especificação química é a identificação e a quantificação das espécies químicas presentes durante o processo de combustão, é um dos pilares fundamentais para a validação de modelos cinéticos. Em simulações de combustão envolvendo surrogates, a obtenção de perfis de espécies intermediárias e produtos finais é essencial para garantir que os modelos representem bem os mecanismos

reais de oxidação e decomposição dos combustíveis testados experimentalmente. A especiação química é um indicador direto da capacidade do modelo de reproduzir os caminhos reacionais complexos que ocorrem durante a combustão (CANCINO et al., 2024).

Esses dados tornam a calibração de modelos cinéticos possível e a falta deles acaba comprometendo a precisão das simulações em condições reais de operação de motores. Além disso, a especiação permite identificar discrepâncias importantes entre modelos e experimentos, como a superestimação ou subestimação da formação de moléculas alvo. Essas divergências são cruciais para orientar análises de sensibilidade e a otimização dos mecanismos cinéticos, onde cada análise de LFS e IDT demanda muito tempo de simulação computacional intensa.

### 3.4 REATORES SIMULADOS

Para representar diferentes regimes de combustão, foram simulados três tipos de reatores: O Reator de Volume Constante — *Constant Volume Reactor* (CVR) homogêneo e adiabático, Reator de Fluxo Laminar a Pistão — *Laminar Plug Flow Reactor* (PFR), e o Reator Agitado a Jato — *Jet Stirred Reactor* (JSR). A escolha desses modelos se fundamenta na necessidade de reproduzir, numericamente, condições análogas às dos experimentos reportados na literatura, garantindo a validação dos mecanismos cinéticos empregados.

O PFR foi utilizado para simular a especiação do n-dodecano, pois esse reator permite analisar a evolução espacial das reações químicas em regime de fluxo laminar. Essa configuração possibilita observar a formação de intermediários relevantes, como  $C_2H_4$ , CO e  $CO_2$ , ao longo da reação, aspecto essencial para compreender a transição entre regimes de baixa e alta temperatura e avaliar o efeito da equivalência da mistura sobre a reatividade (CANTERA, [s. d.]).

O reator JSR foi utilizado para obter a especiação do metil oleato, que trabalha com mistura homogênea e elimina efeitos de transporte. Essa característica é importante para a simulação de bioésteres, que apresentam baixa volatilidade e tendência à condensação. Além disso, o JSR permite investigar a química intrínseca em ampla faixa de temperatura de 450 a 1050 K, isolando fenômenos cinéticos sem

interferência de gradientes, o que torna esse reator adequado para validar mecanismos sob condições estequiométricas (GLAUDE et al., 2010).

O CVR foi utilizado para obter dados de IDT. O reator de volume constante é uma ferramenta conceitual utilizada em estudos de cinética química para simular o comportamento de misturas reativas em condições homogêneas e adiabáticas. Nesse reator, assume-se que a mistura está completamente misturada, o que significa que tanto o combustível quanto o oxidante estão molecularmente distribuídos de forma homogênea antes do início da reação. Além disso, a mistura é considerada estacionária, ou seja, não há escoamento ou gradientes de velocidade no interior do reator. Essa simplificação permite tratar o sistema como um reator zero-dimensional, onde as equações de conservação de massa, energia e espécies químicas são resolvidas apenas em função do tempo (CANTERA, [s. d.]).

A vantagem do uso do CVR em simulações é sua capacidade de isolar os efeitos cinéticos da combustão, sem a interferência de fenômenos fluidodinâmicos complexos. Isso o torna uma ferramenta adequada para validar mecanismos cinéticos detalhados, especialmente em fases iniciais de desenvolvimento de modelos para novos combustíveis ou surrogates (CURRAN et al., 1998).

### 3.5 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

As simulações foram realizadas utilizando o Cantera 3.1.0 com Python 3.12.6 em um ambiente de hardware com processador Intel Core i7 e 128 GB RAM, por meio de scripts desenvolvidos no Laboratório de Motores a Combustão Interna do Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina (LABMCI/CTJ/UFSC). Abaixo, segue o roteiro das simulações:

1. Importação do mecanismo cinético CRECK no Cantera.
2. Definição das condições iniciais de simulação (temperatura, pressão e razão de equivalência).
3. Seleção do reator adequado (PFR ou JSR) para cada conjunto de condições.
4. Execução das simulações, com monitoramento de perfis de temperatura, concentração de espécies intermediárias e produtos finais.
5. Coleta e análise dos resultados, comparando-os com dados experimentais da literatura.

Obtendo, assim, dados de simulações de tempo de atraso de ignição em reator CVR, simulação de velocidade de chama laminar propagante livre, perfis de concentração de espécies do n-dodecano em um reator PFR e perfis de concentração de espécies do metil oleato em um reator agitado por jato JSR.

Uma coleção de resultados experimentais foi extraída da literatura para validar os resultados das simulações. Os tempos de atraso de ignição foram calculados por meio da simulação da evolução química das reações em um reator homogêneo, adiabático e de volume constante. Os cálculos da velocidade de chama laminar envolveram a simulação de uma chama plana, laminar, adiabática e propagante livremente. Os perfis de espécies para o PFR foram computados utilizando uma metodologia de simulação de partículas Lagrangianas, que incorpora as características geométricas e as condições operacionais da instalação específica do PFR (MAO et al., 2020). Da mesma forma, os perfis de espécies no JSR foram derivados de uma metodologia de simulação de reator aberto e bem misturado, que incluiu as características geométricas dimensionais e as condições operacionais. (RODRIGUEZ et al., 2015).

### 3.6 CRITÉRIOS DE COMPARAÇÃO E VALIDAÇÃO

A análise de validação envolveu critérios quantitativos e qualitativos:

- Quantitativos: concordância entre perfis simulados e experimentais.
- Qualitativos: análise de tendência, comportamento relativo das espécies intermediárias e produtos finais.

A comparação permitiu identificar discrepâncias e potenciais limitações do modelo, servindo como base para sugerir ajustes futuros e otimização de mecanismos cinéticos.

### 3.7 DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA

Para apoiar este estudo, foi realizada uma pesquisa bibliográfica em bancos de dados de artigos científicos, buscando identificar e analisar publicações que abordem os temas discutidos. Assim, formulou-se a seguinte questão: como surrogates substitutos de diesel e biodiesel, podem auxiliar na busca por combustíveis mais eficientes e sustentáveis para motores diesel? Para se ter base

para responder essa questão, realizou-se uma busca sistemática nas bases de dados ScienceDirect e Taylor & Francis.

Na ScienceDirect, foram priorizados artigos de pesquisa e revisão, enquanto na Taylor & Francis, focou-se em artigos originais. A busca foi estruturada com operadores booleanos (AND e OR) para otimizar a identificação de estudos relevantes, com a estratégia final em ScienceDirect resultando em 126 artigos, dos quais 23 tiveram acesso aberto e foram analisados e em Taylor & Francis, 26 artigos foram selecionados, com 10 de acesso gratuito sendo incluídos na análise.

As referências foram organizadas e geridas no Zotero, com exclusão de duplicatas e leitura dos títulos e resumos. Este processo culminou na seleção de artigos para se ter como base bibliográfica experimental dos mecanismos cinéticos dos substitutos de diesel e biodiesel.

A partir da análise bibliográfica realizada, foram selecionados dados experimentais dos parâmetros cinéticos provenientes dos estudos mais relevantes encontrados na literatura. Esses dados serviram de base para a etapa de validação do modelo cinético alvo e estão expostos na tabela 2, que mostra as condições experimentais do n-dodecano e metil oleato. Estes dados incluem condições de pressão, temperatura e razão de equivalência, permitindo confrontar quantitativamente os resultados numéricos com medições reais.

Tabela 2 – Dados experimentais da combustão de n-dodecano e metil oleato relatados na literatura e utilizados neste trabalho

Condições experimentais n-Dodecano ( $n - C_{12}H_{26}$ )			
Autor	T [K]	p[atm]	$\phi$
IDT			
Mao et al. (2020)	700-1200	8,0-15,0	0,5
	700-1300	8,0-15,0	1
	700-1300	8,0-15,0	1,5
LFS			
Hui and Sung (2013)	400	1,0; 2,0; 3,0	0,7-1,40
Kumar and Sung (2007)	400, 470	1	0,7-1,40
Ji et al. (2010)	403	1	0,7-1,50
Concentração de Espécies			
Mao et al. (2020)	600-1100	1	0,5; 1,0; 1,5

Condições experimentais do Metil Oleato ( $C_{19}H_{36}O_2$ )			
Autor	T [K]	p[atm]	$\phi$
IDT			
Campbell et al. (2014)	1190-1370	3,43	1,42
	1130-1400	6,76	1,3
Concentração de Espécies			
Rodriguez et al. (2015)	450-1050	1,05	1

Fonte: A autoria própria (2025).

A tabela acima resume os dados experimentais utilizados neste trabalho para o n-dodecano e o metil oleato. Os tempos de atraso de ignição foram obtidos a partir de medições em tubo de choque de alta pressão, conduzidas com condições iniciais de T, p e  $\phi$  relativamente próximas às condições reais de motores. Além disso, a avaliação incluiu dados de velocidade de chama laminar em temperaturas do gás não queimado de 400 K, 403 K e 470 K, e razões de equivalência variando de 0,7 a 1,5. Também foram utilizados dados de concentrações de espécies, abrangendo temperaturas de 600 K a 1100 K e razões de equivalência de 0,5 a 1,5.

A escassez de dados experimentais para o metil oleato é evidente na literatura. Portanto, para fins de validação, foram empregados tempos de atraso de ignição provenientes de experimentos em tubo de choque. Esses dados foram coletados a partir de misturas altamente diluídas em argônio (< 95%) com oxigênio, em temperaturas entre aproximadamente 1200 K e 1400 K, pressões de cerca de 3,43 atm e 6,76 atm, e equivalência da mistura de 1,42 e 1,3. Os dados de concentração de espécies para validação foram obtidos de (RODRIGUEZ et al., 2015). Esse conjunto de dados originou-se de experimentos utilizando misturas de metil oleato / benzeno / oxigênio / hélio ( $4 \times 10^{-4}$  /  $5 \times 10^{-3}$  / 0,045 / 0,95 frações molares), conduzidos em temperaturas entre 450 K e 1050 K e uma razão estequiométrica aproximada de 1,0.

## 4 RESULTADOS

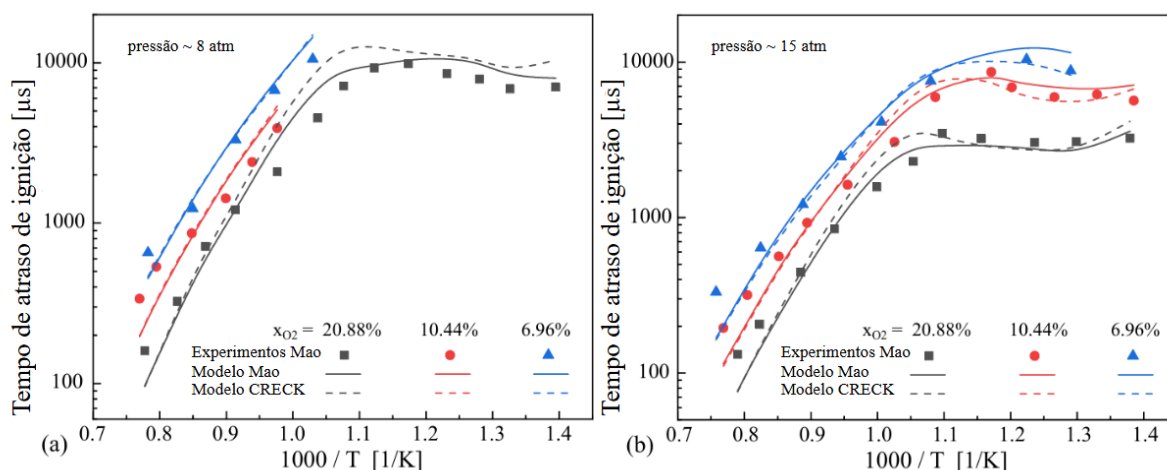
Esta seção apresenta a análise dos resultados obtidos para os dois combustíveis estudados: n-dodecano ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ) e metil oleato ( $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ). São discutidos os comportamentos observados em termos de IDT, LFS e perfis de espécies.

### 4.1 N-DODECANO ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ )

#### 4.1.1 Tempo de Atraso de Ignição

Na avaliação do IDT do n-dodecano, a figura 7 apresenta a comparação entre os dados experimentais extraídos de experimentos e modelo de Mao et al. (2020) e os dados de simulação do modelo de CRECK. Na figura, os símbolos geométricos representam os dados experimentais, enquanto as linhas contínuas representam as simulações numéricas do modelo conduzido por Mao et al. (2020), e as linhas tracejadas indicam as simulações numéricas do modelo CRECK. É importante observar que, nos experimentos conduzidos por (MAO et al., 2020), a mistura foi variada ajustando-se à concentração de oxigênio. Conseqüentemente, as frações molares de oxigênio ( $X_{\text{O}_2}$ ) de 20,88%, 10,14% e 6,96% exibidas na figura 7 correspondem a equivalência da mistura de 0,5, 1,0 e 1,5, respectivamente.

Figura 7 – Tempos de atraso de ignição em tubo de choque de alta pressão



Fonte: Autoria própria (2025).

De forma consistente com observações típicas para hidrocarbonetos, os IDTs experimentais diminuem com o aumento da temperatura e pressão, isso ocorre devido a uma maior proximidade e agitação dos componentes da mistura para reagir, conseqüentemente existindo maior número de interações de radicais e acelerando as reações em cadeia o que tende a reduzir o IDT assim também, uma pressões mais altas aumentam a densidade da mistura, que tende a favorecer as interações moleculares que também amplifica os radicais, reduzindo também o IDT. Além disso, para misturas ricas a 8 atm, e para todas as misturas a 15 atm, ambos os modelos reproduzem bem o comportamento do NTC em baixas temperaturas, uma característica típica de hidrocarbonetos saturados de cadeia reta.

Em motores a ciclo diesel, é importante mencionar que a alta pressão e a mistura rica são comuns, além de estratégias de múltiplas injeções de combustível ao longo da queima do combustível, que podem ser traçadas a fim de obter maior aproveitamento e eficiência da combustão.

Uma análise dos resultados numéricos em ambas as pressões revelou que, para misturas ricas, o modelo CRECK apresentou uma superestimação do IDT em relação aos dados experimentais, dentro do intervalo de temperatura inversa de aproximadamente  $0,95 < 1000/T [1/K] < 1,10$  (correspondente a temperaturas entre aproximadamente (900K e 1050K). No regime de altas temperaturas ( $T > 1150K$ ) para ambas as pressões, o modelo CRECK apresentou uma superestimação dos tempos de atraso de ignição. Porém, em temperaturas mais baixas e pressões mais altas, observa-se uma melhor concordância entre o modelo CRECK e os dados experimentais.

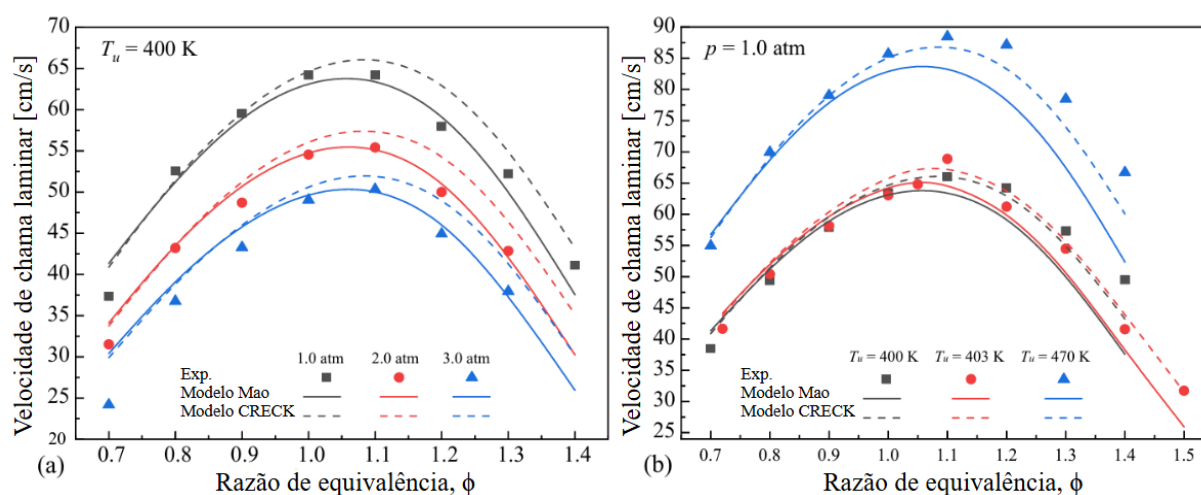
#### **4.1.2 Velocidade de chama**

A LFS do n-dodecano é comparada entre os resultados experimentais e os modelos numéricos. A figura (a), que mostra os experimentos de Hui e Sung (2013), revela que ambos os modelos cinéticos apresentam previsões muito próximas para razões de equivalência abaixo de 0,9, independentemente da pressão. No entanto, para condições acima da estequiométrica, o modelo CRECK superestima a LFS em (a) e melhor que o modelo Mao et al. (2020) em (b). A velocidade de chama aumenta com a temperatura por conta do aumento da energia das moléculas e conseqüentemente a reatividade, e isso favorece a dissociação das espécies

químicas, produzindo mais rapidamente os radicais livres que iniciam o processo de combustão. Já o aumento da pressão reduz a velocidade de chama, ocorrendo uma recombinação do hidrogênio monoatômico com o oxigênio, reduzindo a concentração de hidrogênios livres que formariam o OH e O. Esse processo de recombinação apresenta uma tendência de reduzir a taxa global de oxidação e a reação de combustão (Glassman et al., 2014).

Em contraste, a figura (b), que mostra os experimentos de Kumar e Sung (2007) e Ji et al. (2010), explora variações na temperatura inicial, mostrando que os valores mais altos de razão de equivalência na temperatura inicial mais alta de 470K, previstos pelo modelo CRECK, apresentaram maior concordância com os dados experimentais, que em contrapartida, na temperatura intermediária de 403K, a LFS convergiu melhor com o modelo de Mao et al. (2020) para razões de equivalência mais baixas enquanto para razões mais altas o modelo CRECK descreveu melhor, revelando a forma como um mecanismo cinético diferente do outro pode performar mais realisticamente, dependendo da forma que foi construído e dessa forma, revelando a importância do trabalho exaustivo de modificação, teste e correlação do surrogate com dados experimentais.

Figura 8 – Velocidade da chama laminar



Fonte: Autoria própria (2025).

Para complementar a análise apresentada na figura 8(a), a tabela 3 apresenta os valores de erro percentual entre os dados experimentais e as previsões dos modelos Mao et al. (2020) e CRECK para a condição de 400 K e 1 atm. Observa-se

que os erros evidenciam a maior aderência do modelo Mao et al. (2020) na região próxima da estequiometria e para misturas pobres.

Tabela 3 – Para figura 8(a) LFS,  $T_u = 400\text{K}$  e  $p = 1\text{ atm}$

$\phi$	Exp.	Mao et al. (2020)	CRECK	%. $\epsilon$ CRECK	%. $\epsilon$ Mao et al. (2020)
0,7	37,34	41,34697	40,89108	9,5%	10,7%
0,8	52,56	51,60773	51,911	1,2%	1,8%
0,9	59,54	59,49106	60,09881	0,9%	0,1%
1	64,17	63,74211	65,25198	1,7%	0,7%
1,1	64,17	64,12778	66,73218	4,0%	0,1%
1,2	57,98	59,97891	63,80537	10,0%	3,4%
1,3	52,22	50,55953	55,57167	6,4%	3,2%
1,4	41,13	37,56	43,21897	5,1%	8,7%

Fonte: Autoria própria (2025).

A tabela 4 amplia a comparação para 2 atm, permitindo avaliar a influência da pressão sobre o desempenho dos modelos cinéticos. Nota-se que, com o aumento da pressão, o comportamento dos erros mantém o padrão observado em 1 atm, embora com variações na magnitude.

Tabela 4 – Para figura 8(a) LFS,  $T_u = 400\text{K}$  e  $p = 2\text{ atm}$

$\phi$	Exp.	Mao et al. (2020)	CRECK	%. $\epsilon$ CRECK	%. $\epsilon$ Mao et al. (2020)
0,7	31,51	34,11674	33,77007	7,2%	8,3%
0,8	43,2	43,9134	43,85509	1,5%	1,7%
0,9	48,7	51,19863	51,72172	6,2%	5,1%
1	54,54	55,36157	56,62038	3,8%	1,5%
1,1	55,41	55,85988	58,05849	4,8%	0,8%
1,2	50	51,87679	55,12558	10,3%	3,8%
1,3	42,85	42,53192	47,02383	9,7%	0,7%
0,7	31,51	34,11674	33,77007	7,2%	8,3%

Fonte: Autoria própria (2025).

Para a condição de 3 atm, listada na tabela 5, verifica-se um desvio do modelo CRECK em misturas. Em contraste, o modelo Mao et al. (2020) continua apresentando menor erro na faixa de razões de equivalência próximas da estequiometria, confirmando a consistência de sua previsão.

Tabela 5 – Para figura 8(a) LFS,  $T_u = 400K$  e  $p = 3$  atm

$\phi$	Exp.	Mao et al. (2020)	CRECK	%. $\epsilon$ CRECK	%. $\epsilon$ Mao et al. (2020)
0,7	24,19	30,41713	29,90078	23,6%	25,7%
0,8	36,75	39,46924	39,15069	6,5%	7,4%
0,9	43,29	46,22733	46,38238	7,1%	6,8%
1	49,05	50,21201	51,13682	4,3%	2,4%
1,1	50,34	50,73511	52,62323	4,5%	0,8%
1,2	44,92	46,8915	49,78553	10,8%	4,4%
1,3	37,95	37,67598	41,93365	10,5%	0,7%
0,7	24,19	30,41713	29,90078	23,6%	25,7%

Fonte: Autoria própria (2025).

A tabela 6 introduz a análise referente à figura 8(b), comparando os erros para 400 K e 1 atm. Assim como observado em 8(a), o modelo Mao et al. (2020) apresenta melhor desempenho em razões de equivalência mais baixas, alinhando-se às tendências identificadas experimentalmente.

Tabela 6 – Para figura 8b) LFS,  $p = 1$  atm e  $T = 400K$

$\phi$	Exp.	Mao et al. (2020)	CRECK	%. $\epsilon$ CRECK	%. $\epsilon$ Mao et al. (2020)
0,7	38,47	41,34697	40,89108	6,3%	7,5%
0,8	49,35	51,60773	51,911	5,2%	4,6%
0,9	57,89	59,49106	60,09881	3,8%	2,8%
1	63,47	63,74211	65,25198	2,8%	0,4%
1,1	65,97	64,12778	66,73218	1,2%	2,8%

1,2	64,19	59,97891	63,80537	0,6%	6,6%
1,3	57,3	50,55953	55,57167	3,0%	11,8%
1,4	49,51	37,56014	43,21897	12,7%	24,1%

Fonte: Autoria própria (2025).

Com temperatura inicial de 403 K, a tabela 7 evidencia uma mudança gradual no comportamento dos modelos. Nessa condição intermediária, os erros mostram que o modelo de Mao et al. (2020) descreve melhor a chama em misturas pobres, enquanto o modelo CRECK gradualmente melhora seu desempenho à medida que a mistura se torna mais rica.

Tabela 7 – Para figura b) LFS,  $p = 1 \text{ atm}$  e  $T = 403\text{K}$

$\phi$	Exp.	Mao et al. (2020)	CRECK	% $\epsilon$ CRECK	% $\epsilon$ Mao et al. (2020)
0,72	41,64	44,13134	43,74736	5,1%	6,0%
0,8	50,4	52,2917	52,62233	4,4%	3,8%
0,9	58,14	60,24056	60,88536	4,7%	3,6%
1	63,06	64,52541	66,06478	4,8%	2,3%
1,05	64,79	65,24535	67,31244	3,9%	0,7%
1,1	68,86	64,91722	67,56955	1,9%	5,7%
1,2	61,2	60,76558	64,60352	5,6%	0,7%
1,3	54,46	51,1888	56,29906	3,4%	6,0%

Fonte: Autoria própria (2025).

Por fim, a tabela 8 apresenta os erros para a condição de temperatura 470 K. Nesse cenário, os resultados confirmam a observação da figura 8(b): o modelo CRECK passa a apresentar uma melhor correlação global com os dados experimentais, especialmente em valores mais altos de razão de equivalência, evidenciando o impacto da temperatura sobre a cinética prevista.

Tabela 8 – Para figura 8(b) LFS,  $p = 1 \text{ atm}$  e  $T = 470\text{K}$ 

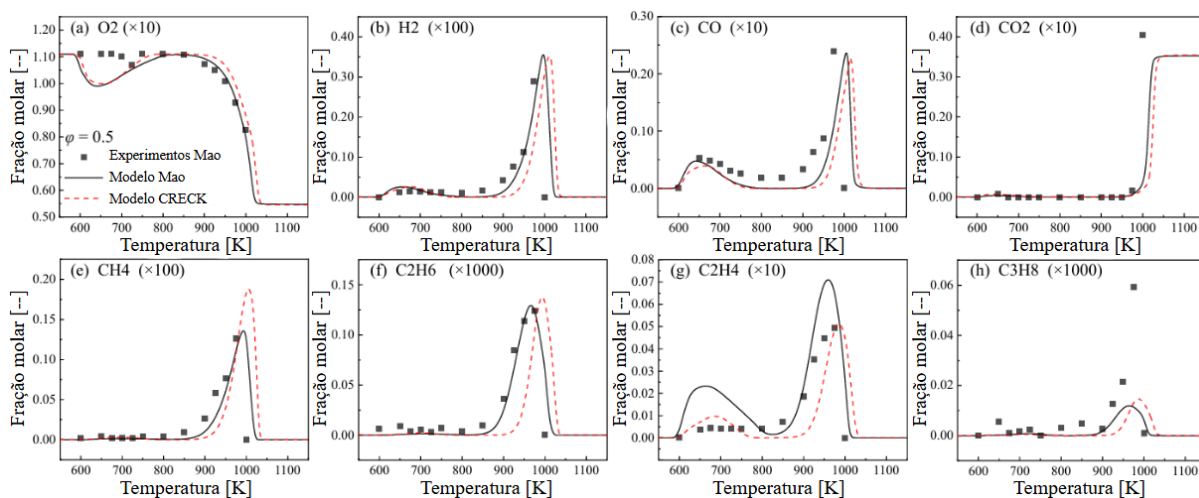
$\phi$	Exp.	Mao et al. (2020)	CRECK	% $\epsilon$ CRECK	% $\epsilon$ Mao et al. (2020)
0,7	54,93	56,77472	56,27494	2,4%	3,4%
0,8	69,94	69,1977	69,68658	0,4%	1,1%
0,9	79,03	78,55992	79,62017	0,7%	0,6%
1	85,66	83,63172	85,7723	0,1%	2,4%
1,1	88,45	84,10615	87,58094	1,0%	4,9%
1,2	87,12	79,26611	84,29529	3,2%	9,0%
1,3	78,45	68,26617	74,88013	4,6%	13,0%
1,4	66,69	52,35535	60,05291	10,0%	21,5%

Fonte: Autoria própria (2025).

#### 4.1.3 Perfis de espécies

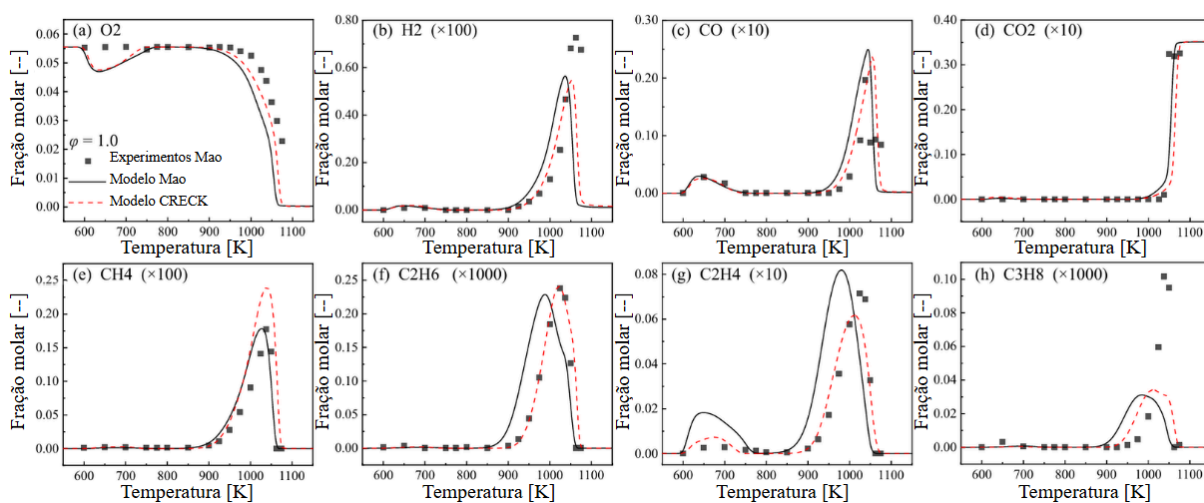
As Figuras 9, 10 e 11 mostram dados extraídos de experimentos e modelo de Mao et al. (2020) em comparação com o modelo de CRECK, em que são apresentados os perfis de espécies durante a oxidação do n-dodecano para razões de equivalência de 0,5, 1,0 e 1,5, respectivamente. Em todos os casos, observa-se o consumo precoce de oxigênio entre, atribuído à formação de radicais peróxidos, uma característica marcante da reatividade em baixa temperatura de hidrocarbonetos. No entanto, em baixas temperaturas ( $T \sim 650 \text{ K}$ ), os resultados numéricos mostram um consumo significativo de oxigênio e a formação perceptível de  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ . Por outro lado,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{CH}_4$  são formados em quantidades desprezíveis.

Figura 9 – Perfis de espécies da oxidação de n-dodecano em reator de fluxo laminar,  $\phi=0,5$



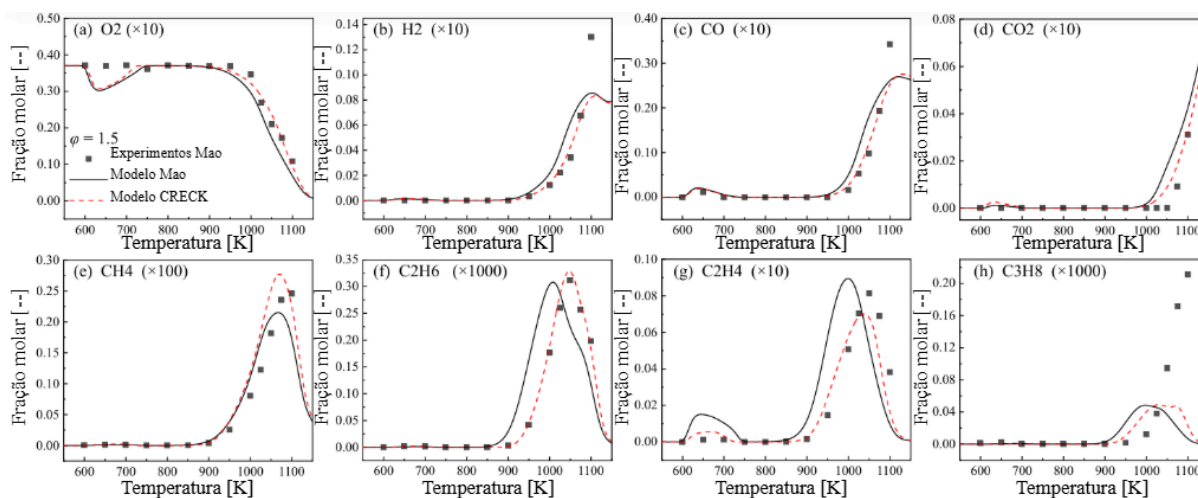
Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 10 – Perfis de espécies da oxidação de n-dodecano em reator de fluxo laminar,  $\phi=1,0$



Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 11 – Perfis de espécies da oxidação de n-dodecano em reator de fluxo laminar,  $\phi=1,5$



Fonte: Autoria própria (2025).

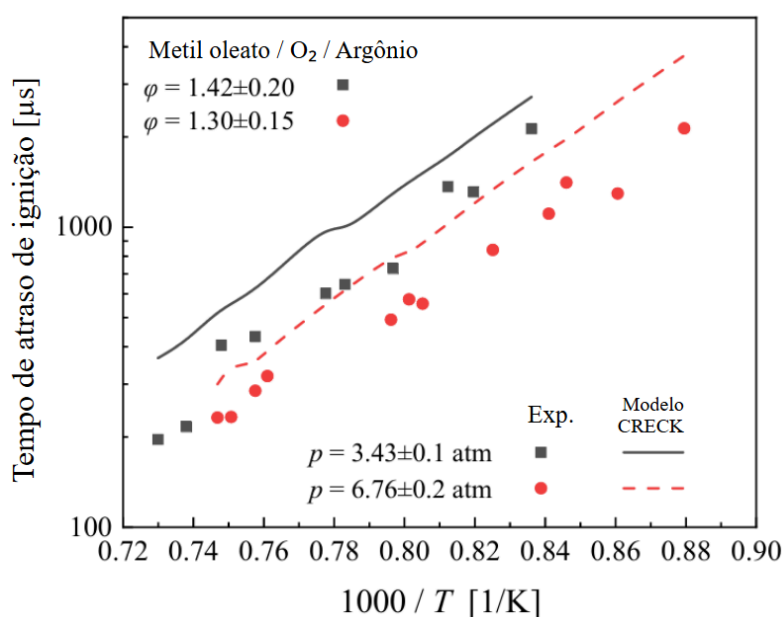
Embora os dados experimentais estejam alinhados com as previsões do modelo para CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, são observadas discrepâncias para C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Em temperaturas mais altas, as previsões numéricas apresentam grandes divergências para o modelo de Mao et al. (2020) para a maioria das espécies acima de 900 K, ao passo em que o modelo de CRECK descreve bem os dados experimentais, começando a apresentar divergências em torno de 1000K, destacando o pico gerado para o (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) nos valores experimentais. O modelo de Mao et al. (2020) se destaca por superestimar a formação de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) em temperaturas abaixo de 750 K em todas as razões de equivalência. De modo geral, o modelo de Mao et al. (2020) apresenta desempenho ligeiramente melhor que o modelo CRECK para misturas pobres em combustível, com exceção da previsão mencionada para o etileno. Porém, o modelo CRECK apresentou melhor concordância sob condições estequiométricas e ricas em combustível, por exemplo, ao prever adequadamente a formação de etano durante a transição para a oxidação em alta temperatura, acima de 950 K.

## 4.2 METIL OLEATO (C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>)

### 4.2.1 Atraso de ignição

A figura 12 apresenta os dados experimentais e de simulação do tempo de atraso de ignição do metil oleato em condições ricas em combustível de Campbell et al. (2014). É importante destacar a pressão relativamente baixa e a alta temperatura dos dados experimentais disponíveis na literatura, o que limita uma validação fidedigna do mecanismo de cinética química.

Figura 12 – Tempos de atraso de ignição do metil oleato em tubo de choque de alta pressão



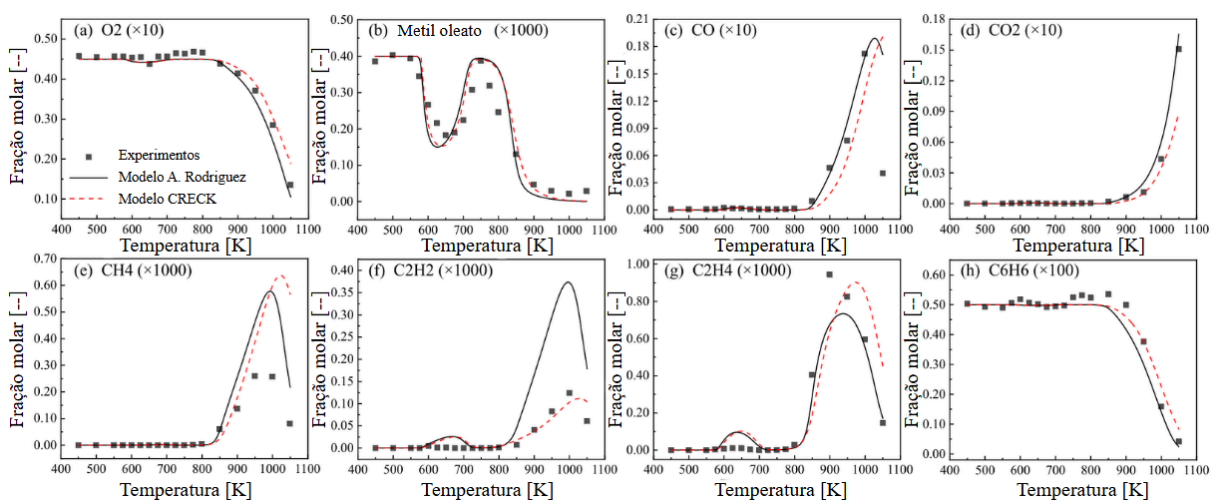
Fonte: Autoria própria (2025).

Pode-se notar uma concordância qualitativa entre a modelagem e os experimentos, embora o modelo de CRECK não preveja uma redução contínua do IDT com o aumento da temperatura, como seria esperado na faixa de altas temperaturas (acima de 1000 K). A elucidação dessa discrepância exige uma análise de sensibilidade das rotas reacionais em altas temperaturas, ocorrendo em torno de 1250–1300 K. De modo geral, o mecanismo cinético prevê consistentemente tempos de atraso de ignição maiores do que os medidos experimentalmente.

#### 4.2.2 Perfis de espécies

A figura 13 mostra os dados de simulação do mecanismo do grupo CRECK e dados experimentais e de simulação de Rodriguez et al. (2015), para a oxidação estequiométrica do metil oleato em um reator JSR. Tanto o mecanismo original desenvolvido por Rodriguez et al. (2015) quanto o modelo CRECK previram de forma adequada o consumo de oxigênio e de metil oleato, embora tenham superestimado duas vezes mais a formação de metano a partir de 900 K.

Figura 13 - Perfis de espécies da oxidação estequiométrica de metil oleato em reator de mistura a jato



Fonte: Autoria própria (2025).

Além disso, ambos os modelos previram a formação de acetileno ( $C_2H_2$ ) e etileno ( $C_2H_4$ ) na faixa de 600-700 K, um fenômeno que não foi observado experimentalmente. O modelo de Rodriguez também superestima significativamente a formação de acetileno acima de 800 K, enquanto o mecanismo CRECK apresenta uma concordância satisfatória com os dados experimentais.

Deve-se frisar que o benzeno,  $C_6H_6$ , que foi utilizado para diluir o metil oleato a fim de evitar a condensação devido os experimentos terem sido realizados em reator JSR em estado gasoso, mantendo o sistema estável, que apresentou reatividade muito limitada abaixo de 850 K, e seu consumo em temperaturas mais altas foi previsto corretamente por ambos os mecanismos.

## 5 CONCLUSÃO

Para o n-dodecano, o mecanismo CRECK demonstrou boa concordância geral com os dados experimentais e com as previsões do modelo da literatura para o IDT e também em alguns casos do LFS, embora tenham mostrado divergências para os casos de alta temperatura. Em relação aos perfis de espécies, o mecanismo CRECK teve bom desempenho em condições estequiométricas e ricas, correlacionando bem com os dados experimentais, convergindo na formação de intermediários-chave como o etileno.

Em relação ao metil oleato, para o qual os dados experimentais ainda são notavelmente escassos, o mecanismo CRECK previu tempos de atraso de ignição mais longos em experimentos com tubo de choque. No entanto, calculou adequadamente os perfis de intermediários observados em experimentos com reator agitado por jato.

De modo geral, este estudo mostra o desempenho do modelo cinético CRECK na representação do comportamento de combustão tanto do n-dodecano quanto do metil oleato em diferentes condições. As discrepâncias observadas, particularmente para o metil oleato, ressaltam a necessidade de mais estudos experimentais sobre espécies de biocombustíveis, como os FAMES e o ajuste contínuo do mecanismo.

Os resultados deste trabalho, reforçam a necessidade de estudos de otimização dos surrogates, por meio de análise de sensibilidade. Dada a complexidade e o tamanho dos modelos cinéticos, essas análises de sensibilidade são computacionalmente intensivas; para cada estado termodinâmico ( $T$ ,  $p$ ,  $\phi$ ) analisado, são necessárias várias horas de trabalho computacional, dependendo do equipamento computacional, podendo chegar a meses se tratando de análises de força bruta da velocidade de chama laminar e análise de força bruta do tempo de atraso de ignição. Várias dessas análises estão atualmente em andamento e serão fundamentais para incorporar futuras otimizações ao modelo CRECK.

Embora os dados experimentais disponíveis sobre o tempo de atraso de ignição do metil oleato estejam limitados a condições de alta temperatura, ricas em combustível e com pressões moderadas, eles ainda fornecem uma base para uma validação preliminar do modelo em termos de construção. As principais rotas reacionais em altas temperaturas, envolvidas na decomposição do éster e na

formação de radicais, são relevantes para a combustão em diversos regimes termodinâmicos, incluindo aqueles típicos de motores por ignição por compressão.

No entanto, é necessário cautela ao extrapolar esses resultados para ambientes semelhantes aos de motores. Para mitigar essa limitação, foi realizada uma validação adicional utilizando perfis de espécies obtidos em experimentos com reator agitado por jato, que operam em uma faixa de temperatura mais ampla e sob condições estequiométricas. Esses dados complementares oferecem uma avaliação mais das capacidades preditivas do modelo.

Em última análise, estudos experimentais adicionais sob condições representativas de motores são essenciais e espera-se que fortaleçam as análises de sensibilidade, em especial, nas regiões de dados onde ocorreram maiores discrepâncias, principalmente se tratando do n-dodecano para temperaturas acima de 900 K trabalhando assim na otimização do modelo. O modelo também pode ser aprimorado, visando um ganho em curto prazo, nas simulações da nova tecnologia de motores de Ignição por Compressão de Carga Homogênea — *Homogeneous Charge Compression Ignition* (HCCI), que é tema atual de pesquisadores de MCI com a proposta de uma unidade de potência mais eficiente e sustentável devido ao aproveitamento da característica de mistura ar combustível dos motores ciclo Otto, com a vantagem da ignição por compressão dos motores ciclo diesel, visando misturas pobres com a combustão do diesel e do biodiesel, além da gasolina e também do etanol, visando menores temperaturas, que são características que vão de encontro aos resultados satisfatórios obtidos neste trabalho, exigindo poucos ajustes para se adequar a essa faixa de operação.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, Avinash Kumar *et al.* **Biofuels**. Green Energy and Technology. Singapore: Springer, 2017.
- AGÊNCIA GOV – EBC. **Produção de biocombustíveis cresce no Brasil e alcança recorde histórico**. Disponível em: <https://agenciagov.ebc.com.br/noticias/202407/producao-de-biocombustiveis-cresce-no-brasil-e-alcanca-recorde-historico-1>. Acesso em: 9 nov. 2025.
- AL-ESAWI, N.; AL QUBEISSI, M. A new approach to formulation of complex fuel surrogates. **Fuel**, v. 283, p. 118923, 2021.
- ALKHAYAT, Samy A.; 2023. **Surrogate Fuels for Hydrotreated Vegetable Oil (HVO): Development, Experimental Validation, and 3D-CFD Simulation**. Tese (Ph.D) – Wayne State University, United States, Michigan, 2023.
- BARIKI, C.; HOLMES, B.; MONTANEZ-GONZALEZ, R.; et al. A well-defined methodology to extract laminar flame speed measurements in engine-relevant conditions. **Combustion and Flame**, v. 256, p. 112342, 2024.
- BAUMGARTEN, Carsten. **Mixture formation in internal combustion engine**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **PL que traz novos percentuais para a mistura de etanol e biodiesel vai para o Senado Federal**. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/pl-que-traz-novos-percentuais-para-a-mistura-de-etanol-e-biodiesel-vai-para-senado-federal>. Acesso em: 28 nov. 2024.
- BRUNETTI, Franco. **Motores de combustão interna**: volume 1. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2012.
- CAMPBELL, Matthew F. *et al.* Ignition delay times of very-low-vapor-pressure biodiesel surrogates behind reflected shock waves. **Fuel**, v. 126, p. 271–281, 2014.
- CANCINO, Leonel R. *et al.* Ignition delay times of ethanol-containing multi-component gasoline surrogates. **Fuel**, v. 90, p. 2320-2330, 2011.
- CANCINO, Leonel R. *et al.* A six-compound, high-performance gasoline surrogate for internal combustion engines: Experimental and numerical study of autoignition using high-pressure shock tubes. **Fuel**, v. 261, p.116439, 2020.
- CANCINO, Leonel R. *et al.* Fossil Diesel, Soybean Biodiesel and Hydrotreated Vegetable Oil: A Numerical Analysis of Emissions Using Detailed Chemical Kinetics at Diesel Engine Like Conditions. **Atmosphere**, v. 15, p. 1224, 2024.
- CANTERA. **Cantera – Chemical kinetics, thermodynamics, and transport tools**. [S. I.], [s. d.]. Disponível em: <https://cantera.org/>. Acesso em: 14 nov. 2025.

CHUAHY, Flavio; SLUDER, C. Scott; CURRAN, Scott J.; KUKKADAPU, Goutham; WAGNON Scott W.; WHITESIDES, Russel. Numerical assessment of fuel physical properties on high-dilution diesel advanced compression ignition combustion. **Applications in Energy and Combustion Science**, v. 13, p. 100102, 2023.

CRECK MODELING GROUP. **The CRECK Modeling Group: Detailed kinetic mechanisms and CFD of reacting flows**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.creckmodeling.polimi.it/>. Acesso em: 14 nov. 2025.

CURRAN, H. J.; GAFFURI, P.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. **Combustion and Flame**, v. 114, n. 1–2, p. 149–177, 1998.

DE BORTOLI, A. L.; PEREIRA, F. N. Modeling and simulation of a turbulent jet diffusion flame of a biodiesel surrogate composed of md, n-hept, mc and etoh. **Fuel**, v. 313, p. 122649, 2022.

DUAN, Xiongbo *et al.* A review of controlling strategies of the ignition timing and combustion phase in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine. **Fuel**, v. 285, p. 119142, 2021.

FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A; RANZI, E. Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures. **Combustion and Flame**, v. 132, No. 1, pp. 188–207, 2003.

GLASSMAN, Irvin; YETTER, Richard A. **Combustion**. 4. ed. [S.l.]: Elsevier, 2008.

GLAUDE, P. A.; VALÉANNE, P.; ROGG, B.; BOILEAU, S.; FOURNET, R.; PEIGNE, G.; GUILLOU, J. J. Modeling of the oxidation of methyl esters: Validation for biodiesel surrogate fuels. **Combustion and Flame**, v. 157, n. 5, p. 893-908, 2010.

GLOBO. **Mistura de etanol na gasolina e de biodiesel no diesel aumenta a partir desta sexta-feira**. G1, 01 ago. 2025. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/2025/08/01/mistura-de-etanol-na-gasolina-e-de-biodiesel-no-diesel-aumenta-a-partir-desta-sexta-feira.ghtml>. Acesso em 08 nov. 2025.

HAMIDI, R., *et al.* Recent developments and future outlooks of hydrodynamic cavitation as an intensification technology for renewable biofuels production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, No. 5, p. 110819, 2023.

HEYWOOD, John B. **Internal combustion engine fundamentals**. 2. ed. United States: McGraw Hill Education, 2018.

HILSDORF, Jorge Wilson; FARAH, Marcos Antonio; XAVIER, José Augusto; et al. **Química tecnológica**. São Paulo: Cengage Learning, 2004.

HUI, X.;SUNG, C.J. Laminar flame speeds of transportation-relevant hydrocarbons and jet fuels at elevated temperatures and pressures. **Fuel**, v. 109, p. 191–200, 2013.

INPI. **Biocombustíveis: Estudos de Inteligência Estratégica em Inovação**. Rio de Janeiro: INPI/AECON-CEPIT, 2025.

JI, C.; DAMES, E.; WANG, Y.L.; WANG H.; EGOLFOPOULOS, F.N. Propagation and extinction of premixed C5–C12 n-alkane flames. **Combustion and Flame**, v. 157, n. 2, p. 277–287, 2010.

KHAN, S.; PANUA, R.; BOSE, P. K. Numerical investigation to explore the influence of combustion chamber modification on combustion and emission of a diesel engine fuelled with biodiesel. **International Journal of Ambient Energy**, v. 43, n. 1, p. 4701-4715, 2022.

KERRAS, Halima *et al.* Optimization of formulation for surrogate fuels for diesel-biodiesel mixtures. **Comptes Rendus Chimie**, v. 24, n. S1, p. 119–129, 2021.

KRAUS, Felipe da Costa; OLIVEIRA JR., Amir Antonio Martins; REBELO, Jéssica Fernanda; CANCINO, Leonel R. Sinergy between Diesel and hydrogen for the transportation industry: detailed kinetics models, Cantera, Internal Combustion Engines. *In*: 20° BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL SCIENCES AND ENGINEERING, Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, **Anais...**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 10-14 de novembro 2024. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/862547803/ENCIT2024>. Acesso em: 10 nov. 2025;

KUKKADAPU, Goutham; WHITESIDES, Russel; WANG, Mengyuan; WAGNON, Scott W.; MEHL, Marco; WESTBROOK, Charles K.; MCCORMICK, Robert; SUNG, Chih-Jen; PITZ, William J. Development of a diesel surrogate for improved autoignition prediction: Methodology and detailed chemical kinetic modeling. **Applications in Energy and Combustion Science**, v. 16, p. 100216, 2023.

KUMAR, Kamal; SUNG, Chih-Jen. Laminar flame speeds and extinction limits of preheated n-decane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and dodecane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures. **Combustion and Flame**, v. 151, n. 1, p. 209–224, 2007.

KUPPER, Martin *et al.* High-temperature condensation particle counter using a systematically selected dedicated working fluid for automotive applications, Aerosol Science and Technology. **Aerosol Science and Technology**, v. 54, n. 1, p. 381-395, 2020.

LE, Anh Tuan *et al.* Performance and combustion characteristics of a retrofitted CNG engine under various piston-top shapes and compression ratios. **Energy Sources**, v. 46, n. 1, p. 13417-13433, 2024.

LEE, Chia C.; TRAN, Manh-Vu; NURMUKAN, Dastan; TAN, Boon. T.; CHONG, Cheng T.; SCRIBANO, Gianfranco. Investigation of flame structure and stabilisation characteristics of palm methyl esters diffusion flames. **Fuel**, v. 313, p. 123034, 2022.

LIU, X.; WANG, H.; WANG, X.; ZHENG, Z.; YAO, M. Experimental and modelling investigations of the diesel surrogate fuels in direct injection compression ignition combustion. **Applied Energy**, v. 189, p. 187–200, 2017.

LUNING, Dianne J.; COWART, Jim S.; HAMILTON, Leonard J., HOANG, David T., BROWN, Eva K.; TRULOVE, Paul C. Development of a Surrogate Mixture for Algal-Based Hydrotreated Renewable Diesel. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 954–961, 2013.

MAO, Yebing; RAZA, Mohsin; WU, Zhiyong; ZHU, Jizhen; YU, Liang; WANG, Sixu; ZHU, Lei; LU, Xingcai. An experimental study of n-dodecane and the development of an improved kinetic model. **Combustion and Flame**, v. 212, p. 388-402, 2020.

MARTINS, Jorge. **Motores de combustão interna**. 6. ed. Porto: Engebook, 2020.

MAURYA, R. K.; AGARWAL, A. K.; Experimental investigations of performance, combustion and emission characteristics of ethanol and methanol fueled HCCI engine. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 30–48, 2014.

MULLER, Charles J.; CANNELLA, William J.; BRUNO, Thomas J.; BUNTING, Bruce; DETTMAN, Urze D.; FRANZ, James A.; HUBER, Márcia L.; NATARAJAN, Mani; PITZ, William J.; RATCLIFF, Mateus A.; WRIGHT, Ken. Methodology for Formulating Diesel Surrogate Fuels with Accurate Compositional, Ignition-Quality, and Volatility Characteristics. **Energy & Fuels**, v. 26, No. 6, p. 3284–3303, 2012

NISHIDA, Michio. **Shock tubes and tunnels: Facilities, instrumentation, and techniques**. In: Handbook of Shock Waves, v. 1. San Diego: Academic Press, p. 553-585. 2001.

OLIVEIRA, J.G. *et al.* 2013. Aviation and automotive fuel surrogates: review of numerical and experimental works. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICA, Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, **Anais...**, Ribeirão Preto, SP- Brasil, p. 3531-3542, 2013. Disponível em: [https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/229700/COBEM2013\\_0741.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/229700/COBEM2013_0741.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 11 nov. 2025.

OLORUNTOBI, Olakunle; MOKHTAR, Kasypi; HIMAWAN; Abdurrahman. F. I., GOHARI, Adel; ONIGBARA, Vicente; Rozar, Norlinda; BALASUDARSUN, N. L. Economic and environmental assessment of fatty-acid-methyl-ester and hydrotreated vegetable oil biofuels via bility for future marine engines. **Bioresource Technology Reports**, v. 30, p. 102146, 2025.

PARLAMENTO EUROPEU. **Emissões de gases com efeito de estufa por país e setor: infografia**, 2018. Disponível em: <https://www.europarl.europa.eu/topics/pt/article/20180301STO98928/emissoes-de-gases-com-efeito-de-estufa-por-pais-e-setor-infografia>. Acesso em: 9 nov. 2025.

PATEL, T.; DUBEY, A.; FEROSKHAN, M. investigation on the effect of intake air pressure in a biogas-diesel fueled dual-fuel engine. **Energy Sources**, v. 46, n. 1, p. 10730-10746, 2023.

QIAN, Yong; YU, Liang; LI, Zilong; ZHANG, Yahui; XU, Leilei; ZHOU, Qiyan; HAN, Dong; LU, Xingcai. A new methodology for diesel surrogate fuel formulation: Bridging

fuel fundamental properties and real engine combustion characteristics. **Energy**, v. 148, p. 424–447, 2018.

RAMIREZ, L. Helena Patricia et al. Autoignition of surrogate biodiesel fuel (B30) at high pressures: Experimental and modeling kinetic study. **Combustion and Flame**, v. 159, n. 3, p. 996–1008, 2012.

REBELO, Jéssica Fernanda. **Benchmarking Ethanol Combustion Mechanisms: Predictive Performance Gaps in Ignition, Flame Speed, and Species Profiles**. 2025. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2025.

RODRIGUEZ, Anne; HERBINET, Olivier; BATTIN-LECLERC, Frédérique, FRASSOLDATI, Alessio; FARAVELLI, Tiziano; RANZI, Eliseo. Experimental and modeling investigation of the effect of the unsaturation degree on the gas-phase oxidation of fatty acid methyl esters found in biodiesel fuels. **Combustion and Flame**, v. 164, p. 346–362, 2015.

ROMANO, Augusto; CANCINO, Leonel. A simplified model for compression-ignition internal combustion engines analysis by using detailed chemical kinetics. *In: Proceedings of the 18th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. ABCM*, On-line, p. ENC–2020–0069, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/217970/ENCIT2020-0069-ARomano.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 11 out. 2025.

ROTTER, D. V. *et al.* Spray and combustion behavior in a locomotive engine using diesel/biodiesel blends: A CRFD analysis. *In: 26° INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING*, Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, **Anais...**, Virtual Congress, 22 a 26 de novembro de 2021. Disponível em: [https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/229724/COBEM2021\\_0706.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/229724/COBEM2021_0706.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 28 set. 2024.

SAGGESE, C., CUOCI, A., FRASSOLDATI, A., FERRARIO, S., CAMACHO, J., WANG, H. AND FARAVELLI, T. Probe effects in soot sampling from a burner-stabilized stagnation flame. **Combustion and Flame**, v. 167, p. 184–197, 2016.

SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Emissão veicular**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/>. Acesso em: 28 nov. 2024.

SULA, C., GROSSHANS, H.; PAPALEXANDRIS, M.V. Numerical study of spray combustion of a biodiesel surrogate fuel using the les-fgm approach. **Combustion and Flame**, v. 249, p. 112611, 2023.

URNS, Stephen R. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. 3rd ed. McGraw-Hill Education, 2013.

VIGNESH, Palani *et al.* Biodiesel and green diesel generation: an overview. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 76, p. 6, 2021.

WEY, Yu; ZHANG, Xiaohui; QING, Shan; WANG, Hua. Reaction Mechanism of Pyrolysis and Combustion of Methyl Oleate: AReaxFF-MD Analysis. **Energies**, v. 17, n. 14, p. 3536, 2021.

XING, Zhihao, CHEN, Cheng; JIANG, Xi. A molecular investigation on the mechanism of co-pyrolysis of ammonia and biodiesel surrogates. **Energy Conversion and Management**, v. 289, p. 117164, 2023.

YAO, T.; PEI, Y.; ZHONG, B.J.; SOM, S.; LU, T.; LUO, K.H. A compact skeletal mechanism for n-dodecane with optimized semi-global low-temperature chemistry for diesel engine simulations. **Fuel**, v. 191, p. 339–349, 2017.

ZHENG, Yuzeng; LI, Fashe; ZHANG, Huicong; WANG, Shuang; ZHAO, Zhongjin; WANG, Wenchao; CHEN, Renyi. Fishhook characteristics of biodiesel lubricity during autoxidation. **Fuel**, v. 331, p. 125897, 2023.

ZHOU, Weijian, ZHOU, Song, XI, Hongyuan, SHREKA, Majed; ZHANG, Zhao. Chemical Kinetic Study on Dual-Fuel Combustion: The Ignition Properties of n-Dodecane/Methane Mixture. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2021, n. 1, p. 7100812, 2021.

## ANEXO A – Artigo publicado no 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica (COBEM 2025)



### COB-2025-2012

#### On the combustion of fuel / biofuels surrogates: A chemical kinetics assessment of detailed kinetics models for *n*-dodecane and methyl oleate

**Andres Rodrigues de Sousa**

andres.sousa@labmci.ufsc.br

**Jessica Fernanda Rebelo**

jessica.rebelo@labmci.ufsc.br

**Miguel Humberto Barrientos Sandoval**

miguel.sandoval@labmci.ufsc.br

**Leonel R. Cancino**

leonel.cancino@labmci.ufsc.br

Internal Combustion Engines Laboratory - Joinville Technological Center - Federal University of Santa Catarina - LABMCI/CTJ/UFSC. Rua Dona Francisca 8300, Joinville, SC, Brazil, CEP 89219-600

**Amir Antônio Martins Oliveira Jr.**

amir.oliveira@ufsc.br

Combustion and Thermal Systems Engineering Laboratory - Mechanical Engineering - Federal University of Santa Catarina - LABCET/EMC/CTC/UFSC.

Trindade, Florianópolis, SC, CEP 88040-900, Brazil.

**Amir Roberto De Toni Jr.**

amir.detoni@ufrgs.br

Interdisciplinary Department - Federal University of Rio Grande do Sul  
Rodovia RS-030, 11.700 Tramandaí – RS, Brazil.

**Abstract.** *The present paper provides numerical assessment of the combustion of two chemical species widely used as surrogate fuels for Diesel oil and biodiesel, i.e. n-dodecane and methyl oleate. Experimental data for n-dodecane oxidation includes: ignition delay times from high-pressure shock tube at engine-like conditions; laminar flame speed measurements with preheating temperatures of 400, 403 and 470 K, pressures from 1 to 3 atm and equivalence ratios from 0.7 to 1.5; and species profiles in jet stirred reactor at 1 atm, temperature ranging from 600 to 1100 K, and equivalence ratios of 0.5, 1.0, and 1.5. For methyl oleate, experimental data is scarce, limited to high temperature (above 1100 K) shock tube experiments at fuel rich conditions, and species profiles in jet stirred reactor; for atmospheric, stoichiometric mixture ranging from 450 to 1050 K. Numerical modeling was carried out in Cantera-Python 3.1.0 employing chemical kinetics models from literature as well as a mechanism (CRECK) previously published by our research group. For n-dodecane, ignition delay time results showed that the CRECK mechanism shows good agreement with experimental data and literature model, though it predicts longer ignition delays in the transition to high temperature chemistry. For species profiles, CRECK mechanism performed better at stoichiometric and fuel rich conditions, especially in capturing formation of intermediates such as ethylene. For methyl oleate, the CRECK mechanism predicts longer ignition delays, while adequately computing the intermediates in jet stirred reactor. Overall, the present study highlights the need for further experimental studies of biofuels species such as fatty acid methyl esters.*

**Keywords:** *Ignition delay time, Laminar flame speed, Species profiles, Fuel/biofuel surrogates, Chemical kinetics*

### 1. INTRODUCTION

The escalating global concerns over pollutant gas emissions and the depletion of fossil fuel reserves underscore the imperative for developing sustainable alternatives to conventional (fossil) fuels. This global trajectory towards sustainable energy solutions is well-illustrated by legislative frameworks such as Brazil's "Fuel of the Future" Law (Presidência da República - Brasil, 2024). The increasing adoption of renewable fuels over recent decades is evident, with the literature highlighting numerous promising techniques for biodiesel production (Vignesh *et al.*, 2021; Hamidi *et al.*, 2023). These methods encompass the evolution from first-generation (edible biomass) to fourth-generation (chemical processing) biodiesels, ultimately contributing to reduced fossil fuel reliance and lower carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>e) emissions. The transport industry has mirrored this progress, adapting internal combustion engines (ICEs), initially designed for conventional fuels, to operate on renewable alternatives. Worldwide research efforts are focused on this adaptation of

A.R. de Sousa, J.F. Rebelo, M.H.B. Sandoval, L.R. Cancino, A.A.M de Oliveira Jr., A.R De Toni Jr.  
On the combustion of fuel / biofuels surrogates - *n*-dodecane and methyl oleate

ICEs to biofuels, leveraging both experimental and numerical studies. Beyond fuel composition, the precise understanding and predictive modeling of alternative fuel performance in internal combustion engines demands the construction of kinetics mechanisms capable of accurately capturing combustion chemistry. The *n*-dodecane ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ), recognized for its representative chemical structure and abundance of associated kinetics data, is a prevalent surrogate for diesel in both experimental and computational investigations (Sula *et al.*, 2023; Xing *et al.*, 2023; Alkhatat, 2023; Luning *et al.*, 2013). Accordingly, a considerable research effort has been directed towards the development and validation of kinetics models for *n*-dodecane, with the aim of advancing knowledge regarding its oxidation across varied conditions (Zhou *et al.*, 2021). Biofuels, including fatty acid methyl esters (FAMES), present a compelling sustainable solution given their derivation from renewable sources and their ability to significantly reduce particulate matter and nitrogen oxides (NOx) emissions (Oloruntobi *et al.*, 2025). Biodiesel, largely constituted by long-chain fatty acid alkyl esters like Methyl Oleate ( $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ), is identified as a promising alternative, offering environmental benefits and resource sustainability (Wei *et al.*, 2024).

This study focuses on assessing the kinetics behavior of a detailed kinetics model against experimental data from the literature. This comprehensive model ( $\sim 31,000$  elementary reactions involving  $\sim 700$  chemical species), created by the CRECK modeling group, has been a cornerstone of our research group's previous work Cancino *et al.* (2024). The kinetics model allows predicting emissions (THC, NMHCs, CO, CH<sub>4</sub>, NOx, CO<sub>2</sub>, soot, and soot precursors) for internal combustion engines under compression ignition-like conditions. The insights gained from this investigation will facilitate the optimization of the comprehensive kinetics model. In this investigation, the performance of the comprehensive kinetics model was assessed by focusing on two key species: *n*-dodecane ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ) and methyl oleate ( $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ).

## 2. SURROGATES FOR FOSSIL FUELS / BIOFUELS

Working with fuel surrogates for combustion analysis is a highly effective methodology for better understanding and elucidating combustion processes in practical systems, such as internal combustion engines Cancino *et al.* (2020); Al-Esawi and Al Qubeissi (2021). Real fuels are composed of hundreds of chemical species, which renders chemical kinetics modeling intractable. Surrogate fuels are thus defined as a set of pure chemical species, carefully chosen to represent the real fuel Oliveira *et al.* (2013); Romano and Cancino (2020). The definition and proportion of these species are determined according to rules, which are sometimes established based on the specific research purpose Mueller *et al.* (2012); Qian *et al.* (2018). Over recent years, formulation of diesel surrogates has evolved significantly, ranging from simple pure chemical species to increasingly complex mixtures. Studies have utilized binary (Ramirez L. *et al.*, 2010), ternary (Liu *et al.*, 2017), and even quaternary blends (D. F. Chuahy *et al.*, 2023), with some compositions extending to as many as nine chemical species (Kukkadapu *et al.*, 2023). Numerous studies have characterized biodiesel as being predominantly composed of saturated and unsaturated fatty acid methyl esters (FAMES). Key among these are five species: methyl palmitate ( $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ), methyl stearate ( $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$ ), methyl oleate ( $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ), methyl linoleate ( $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ), and methyl linolenate ( $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ) (Campbell *et al.*, 2014; Agarwal *et al.*, 2017; Hamidi *et al.*, 2023; Zheng *et al.*, 2023). Beyond these typical components, researchers have also investigated smaller chemical species for biodiesel surrogacy, such as those with 11 to 15 carbon atoms and two oxygen atoms (Campbell *et al.*, 2014), and even five-carbon species incorporating two oxygen atoms (Xing *et al.*, 2023). The array of chemical species constituting fossil and biofuels is extensive, ranging from components with a minimum of seven carbon atoms in conventional diesel to oxygenated species with at least 19 carbon atoms in FAMES. A detailed compilation of diesel and biodiesel surrogates, specifying the full mixture composition for each, is available in Cancino *et al.* (2024). Notably, *n*-dodecane is widely employed, functioning both as a single-component fossil diesel surrogate (Yao *et al.*, 2017) and as a key constituent in numerous surrogate mixtures (Liu *et al.*, 2017; Sula *et al.*, 2023; Xing *et al.*, 2023; Alkhatat, 2023; Luning *et al.*, 2013). While methyl oleate is a key unsaturated fatty acid methyl ester (FAME), research on this specific compound is relatively scarce in the literature (Campbell *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2022; Rodriguez *et al.*, 2016).

## 3. METHODOLOGY

This work involved the validation of a comprehensive kinetics model using experimental data available in the literature. To achieve this, two specific target species were chosen for assessment: *n*-dodecane and methyl oleate. Experimental data, including ignition delay times, species profiles, and laminar flame speeds, for both target surrogates were then compared with numerical predictions generated using the CRECK model (Cancino *et al.*, 2024). These predictions were obtained via Cantera-Python scripts, specifically developed and adapted for simulating constant volume closed reactors, laminar plug flow reactors, jet-stirred reactors, and free-propagating laminar flames.

### 3.1 Experimental data available in the literature

Table 1 summarizes the experimental data from the literature used in this work for assessment purposes. For *n*-dodecane, ignition delay times were obtained from high-pressure shock tube measurements, conducted at thermodynamic

states ( $T$ ,  $p$  and  $\phi$ ) closely approximating real engine-like conditions. Additionally, the assessment included laminar flame speed data at unburned gas temperatures of 400 K, 403 K, and 470 K, and equivalence ratios ranging from 0.7 to 1.5. Data on species concentrations were also utilized, spanning temperatures from 600 K to 1100 K and equivalence ratios from 0.5 to 1.5.

The scarcity of experimental data for methyl oleate is evident in the literature. Therefore, for validation purposes, ignition delay times originating from shock tube experiments were employed. These data were collected from highly argon-diluted (< 95%) oxygen mixtures at temperatures between approximately 1200 K and 1400 K, pressures of roughly 3.43 atm and 6.76 atm, and equivalence ratios ( $\phi$ ) of 1.42 and 1.3. The species concentration data for validation were sourced from (Rodriguez *et al.*, 2016). This dataset originated from experiments using mixtures of methyl oleate / benzene / oxygen / helium ( $4 \times 10^{-4}$  /  $5 \times 10^{-3}$  / 0.045 / 0.95 mole fractions), conducted at temperatures between 450 K and 1050 K and an approximate stoichiometric ratio of 1.0.

Table 1: Experimental data of *n*-dodecane and methyl oleate combustion reported in the literature and used in this work

Experimental Conditions <i>n</i> -Dodecane – ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ )							
Author	$T$ [K]	$p$ [atm]	$\phi$	Author	$T$ [K]	$p$ [atm]	$\phi$
	IDT				LFS		
Mao <i>et al.</i> (2020)	700 - 1200	8.0, 15.0	0.5	Hui and Sung (2013)	400	1.0, 2.0, 3.0	0.7-1.40
	700 - 1300	8.0, 15.0	1.0	Kumar and Sung (2007)	400, 470	1.0	0.7-1.40
	700 - 1300	8.0, 15.0	1.5	Ji <i>et al.</i> (2010)	403	1.0	0.7-1.50
				Species Concentration			
				Mao <i>et al.</i> (2020)	600-1100	1.0	0.5, 1.0, 1.5
Experimental Conditions Methyl oleate – ( $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ )							
Author	$T$ [K]	$p$ [atm]	$\phi$	Author	$T$ [K]	$p$ [atm]	$\phi$
	IDT				Species Concentration		
Campbell <i>et al.</i> (2013)	1190 - 1370	3.43	1.42	Rodriguez <i>et al.</i> (2016)	450 - 1050	1.05	1.0
	1130 - 1400	6.76	1.3				

## 3.2 Numerical approach

### 3.2.1 The in-house Cantera-Python scripts

All numerical procedures in this work were implemented in Python 3.12.6 utilizing the Cantera-Python 3.1.0 interface. Cantera is an open-source suite of tools designed for problems involving chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes Goodwin *et al.* (2024). For this study, four types of reactive system simulations were performed:

- Ignition delay time simulations in a homogeneous, adiabatic, constant volume reactor.
- Laminar free propagating flame speed calculations.
- Species concentration profiles in a laminar plug flow reactor (PFR).
- Species concentration profiles in a jet-stirred reactor (JSR).

A collection of experimental results was extracted from the literature to validate these simulation outcomes. Calculated ignition delay times were obtained by simulating the chemical evolution of a reactive system within a homogeneous, adiabatic, constant volume reactor. Laminar flame speed calculations involved simulating a free-propagating, laminar, adiabatic flat flame. Species profiles for the PFR were computed using a Lagrangian particle simulation methodology that incorporates the geometric characteristics and operational conditions of the specific PFR facility Mao *et al.* (2020). Similarly, JSR species profiles were derived from an open, well-mixed reactor simulation methodology, which included the dimensional geometric characteristics and operating conditions from Rodriguez *et al.* (2016). All computations were executed on a desktop computer running Windows, equipped with 128 GB of RAM and a Core-i7 processor. The in-house simulation scripts were developed by the Combustion Research Group at LABMCI/UFSC.

### 3.2.2 Chemical Kinetic Model

The detailed kinetics model employed in this work, referred to as the CRECK Model, was developed by the CRECK Modeling Group (Personal communication, Prof. M. Pelucchi and Prof. T. Faravelli, December 2023) at the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering of Politecnico di Milano. This model was constructed by assembling and merging various subsets of chemical kinetics models for pure hydrocarbons and oxygenated species. These species

A.R. de Sousa, J.F. Rebelo, M.H.B. Sandoval, L.R. Cancino, A.A.M de Oliveira Jr., A.R De Toni Jr.  
On the combustion of fuel / biofuels surrogates - *n*-dodecane and methyl oleate

are commonly found in real fuels and were selected in the present study as potential fuel surrogates to form the fuel mixtures. Further details regarding this model are available in Pejpichestakul *et al.* (2019); Saggese *et al.* (2016, 2015); Faravelli *et al.* (2003); Frassoldati *et al.* (2003); Cancino *et al.* (2024).

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 *n*-Dodecane – (*n*-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>)

#### 4.1.1 Ignition delay time

Figure 1 provides a comparison between experimental data and modeling predictions. In the figure, symbols denote the experimental data, while the black line represents the numerical prediction from the Mao Model, and the dotted-red line indicates the prediction by the CRECK Model. It is important to note that, in the experiments conducted by Mao *et al.* (2020), stoichiometry was varied by adjusting the oxygen concentration. Consequently, the oxygen molar fractions ( $X_{O_2}$ ) of 20.88%, 10.44%, and 6.96% displayed in Figure 1 correspond to stoichiometric ratios ( $\phi$ ) of 0.5, 1.0, and 1.5, respectively. Consistent with typical observations for hydrocarbons, the experimental ignition delay times (IDT) decrease with increasing stoichiometry and pressure. Furthermore, for rich mixtures at 8 atm, and for all mixtures at 15 atm, both models successfully reproduce the negative temperature coefficient (NTC) behavior, a characteristic feature of normal-chain saturated hydrocarbons. An analysis of the numerical results at both pressures reveals that, for rich mixtures, the CRECK model exhibits an overprediction of ignition delay times (IDT) within the inverse temperature interval of approximately  $0.95 < 1000/T$  [1/K]  $< 1.10$  (corresponding to temperatures between approximately 900 K and 1050 K). In the high-temperature regime ( $T > 1150$  K) and for both pressures, the CRECK model likewise exhibits an overprediction of the ignition delay times. Conversely, at lower temperatures and higher pressures, a better agreement is observed between the CRECK model and the experimental data.

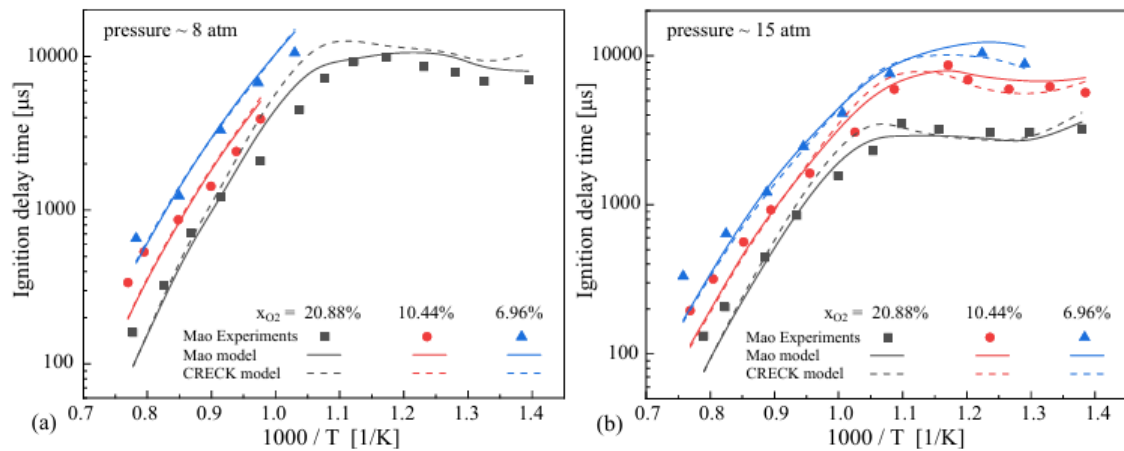


Figure 1: Ignition delay times from *n*-dodecane in high pressure shock tube. Mao Experiments and Model from Mao *et al.* (2020), CRECK Model from Cancino *et al.* (2024)

#### 4.1.2 Species profiles

Figures 2 to 4 present the species profiles during *n*-dodecane oxidation for equivalence ratios of 0.5, 1.0, and 1.5. In all cases, the early consumption of oxygen is observed, attributed to the formation of alkyl peroxy radicals—a hallmark of the low-temperature reactivity of linear hydrocarbons. However, at low temperatures ( $T \sim 650$  K), numerical results show significant consumption of oxygen and discernible formation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and CO. Conversely, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and CH<sub>4</sub> are formed in negligible quantities. While the experimental data align with the model's predictions for CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, discrepancies are observed for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. For higher temperatures, the numerical predictions exhibit a discrepancy in capturing the experimental trend or peak observed for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Mao's model is notably found to overestimate the formation of ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) at temperatures below 750 K across all equivalence ratios. Overall, Mao's model demonstrates slightly better performance than the CRECK model for fuel-lean mixtures, with the exception of its aforementioned ethylene prediction. Conversely, the CRECK model exhibits superior agreement under stoichiometric and fuel-rich conditions, for instance, by adequately predicting ethane formation during the transition to high-temperature oxidation, above 950 K.

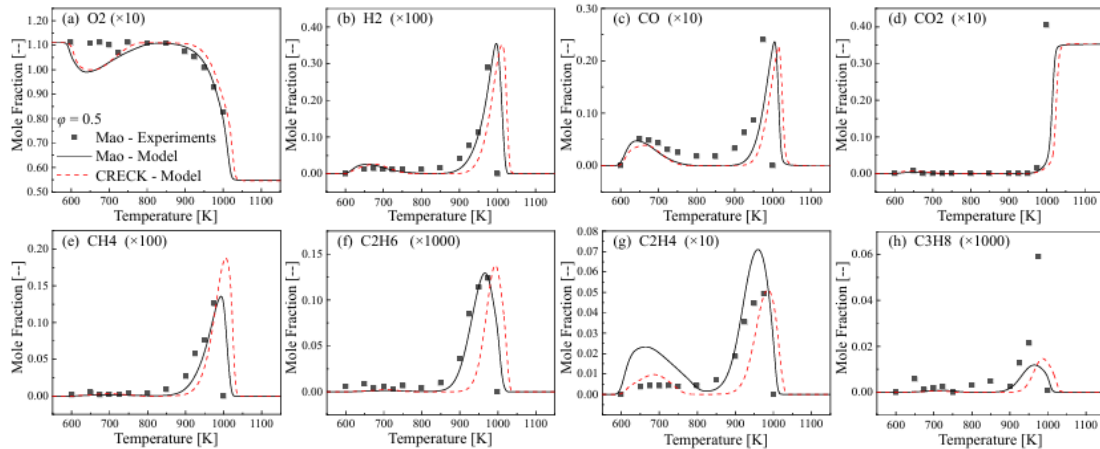


Figure 2: Species profiles from *n*-dodecane oxidation in laminar flow reactor,  $\phi = 0.5$ . Mao Experiments and Model from Mao *et al.* (2020), CRECK Model from Cancino *et al.* (2024)

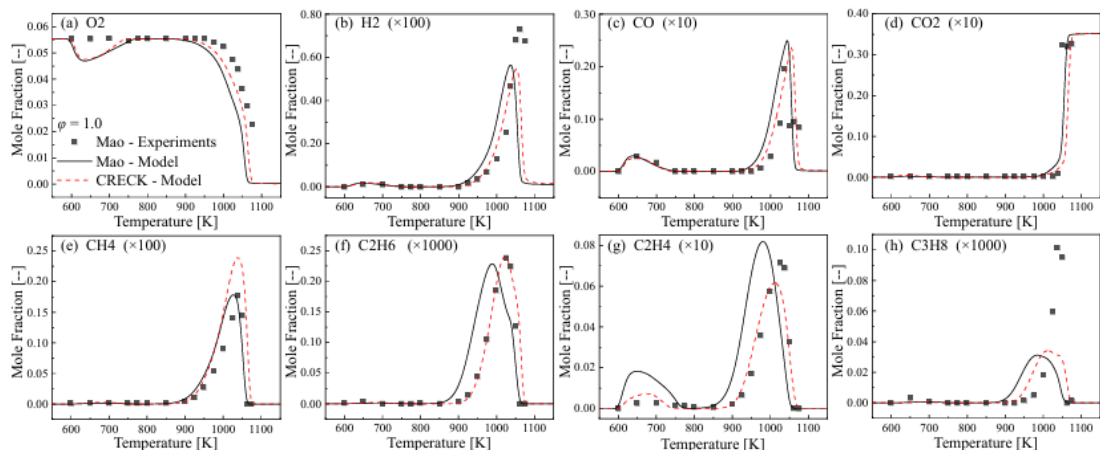


Figure 3: Species profiles from *n*-dodecane oxidation in laminar flow reactor,  $\phi = 1.0$ . Mao Experiments and Model from Mao *et al.* (2020), CRECK Model from Cancino *et al.* (2024)

### 4.1.3 Laminar flame speed

The laminar flame speed (LFS) of *n*-dodecane is compared between experimental and modeling results in Figure 5. Subfigure (a) reveals that both kinetics models yield almost identical predictions for equivalence ratios below 0.9, irrespective of pressure. For stoichiometric and fuel-rich conditions, however, the CRECK model consistently predicts higher flame speeds. Consequently, Mao's model exhibited superior performance in LFS prediction in this range. In contrast, subfigure (b), which explores variations in initial temperature, shows that the higher LFS values predicted by the CRECK model provided better agreement at stoichiometric and fuel-rich conditions.

## 4.2 Methyl oleate – ( $C_{19}H_{36}O_2$ )

### 4.2.1 Ignition delay time

Figure 6 presents experimental and modeling data of the ignition delay time of methyl oleate under fuel rich conditions. It is important to point out the relatively low pressure and high temperature of the experimental data available, which limits a thorough validation of the chemical kinetics mechanism. One can notice a qualitative agreement between modeling and experiments, though the model does not predict an ever decreasing IDT with increasing temperature, which would be expected for the high temperature range (above 1000 K). The elucidation of such discrepancy demands a sensitivity analysis of the high temperature reaction pathways occurring around 1250-1300 K. Overall, the kinetics mechanism

A.R. de Sousa, J.F. Rebelo, M.H.B. Sandoval, L.R. Cancino, A.A.M de Oliveira Jr., A.R De Toni Jr.  
On the combustion of fuel / biofuels surrogates - *n*-dodecane and methyl oleate

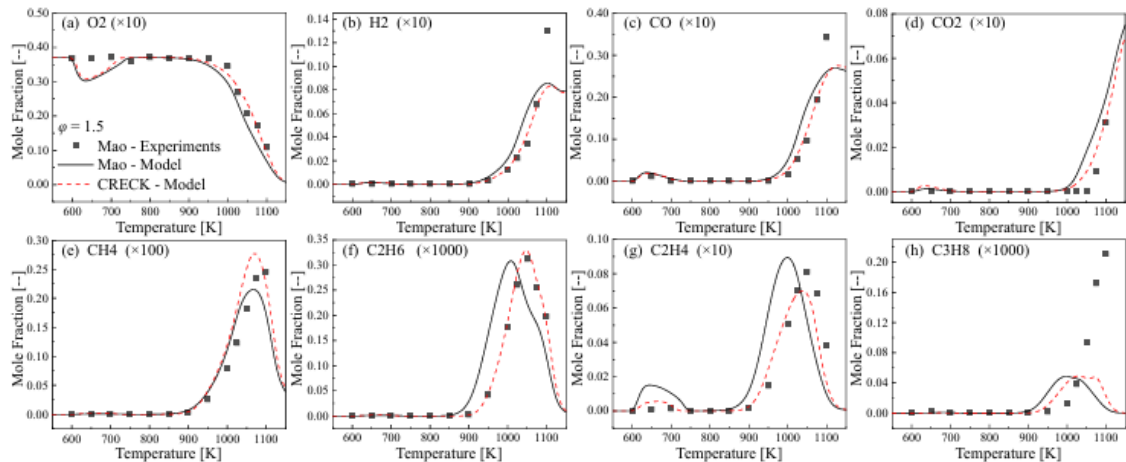


Figure 4: Species profiles from *n*-dodecane oxidation in laminar flow reactor,  $\phi = 1.5$ . Mao Experiments and Model from Mao *et al.* (2020), CRECK Model from Cancino *et al.* (2024)

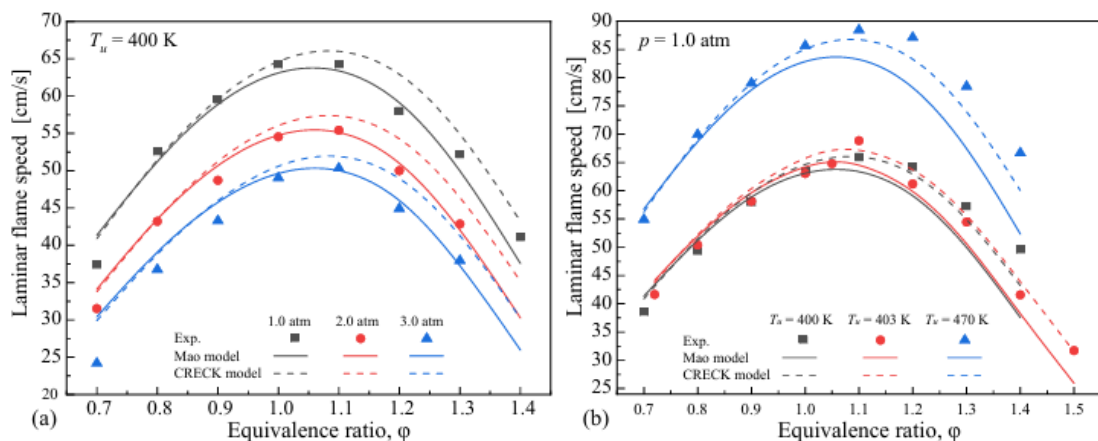


Figure 5: Laminar flame speed. Figure (a) Experiments from Hui and Sung (2013). Figure (b) Experiments from Kumar and Sung (2007) and Ji *et al.* (2010). Simulations performed using the Mao Model from Mao *et al.* (2020), and CRECK Model from Cancino *et al.* (2024)

consistently predicts ignition delays longer than experimental measurements.

#### 4.2.2 Species profiles

Figure 7 shows the experimental and modeling data for the stoichiometric oxidation of methyl oleate in a jet stirred reactor. Both the original mechanism developed by Rodriguez *et al.* (2016) as well as the CRECK model adequately predicted oxygen and methyl oleate consumption, while overpredicting methane formation by a factor of two. Also, both models predicted formation of acetylene ( $C_2H_2$ ) and ethylene ( $C_2H_4$ ) in the 600-700 K, a phenomena not captured in the experiment. The Rodriguez model also significantly overpredicts acetylene formation above 800 K, whilst the CRECK mechanism shows very good agreement with the experimental data. It is interesting to note that benzene ( $C_6H_6$ ), which was used to dilute the methyl oleate in order to prevent FAME condensation, showed very limited reactivity below 800 K, and its consumption at higher temperatures was properly predicted by both mechanisms.

## 5. CONCLUSION

This paper presented a numerical assessment of the combustion characteristics of *n*-dodecane and methyl oleate, two prevalent surrogate fuels for conventional diesel and biodiesel, respectively. Utilizing experimental data from the literature (encompassing ignition delay times, laminar flame speeds, and species profiles across various conditions) the comprehensive CRECK chemical kinetics model was validated. The main conclusions of this work are as follows:

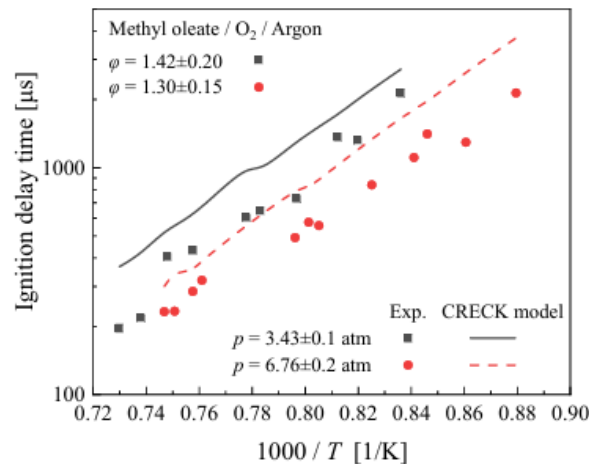


Figure 6: Ignition delay times from methyl oleate in high pressure shock tube. Experiments from Campbell *et al.* (2013), CRECK Model from Cancino *et al.* (2024)

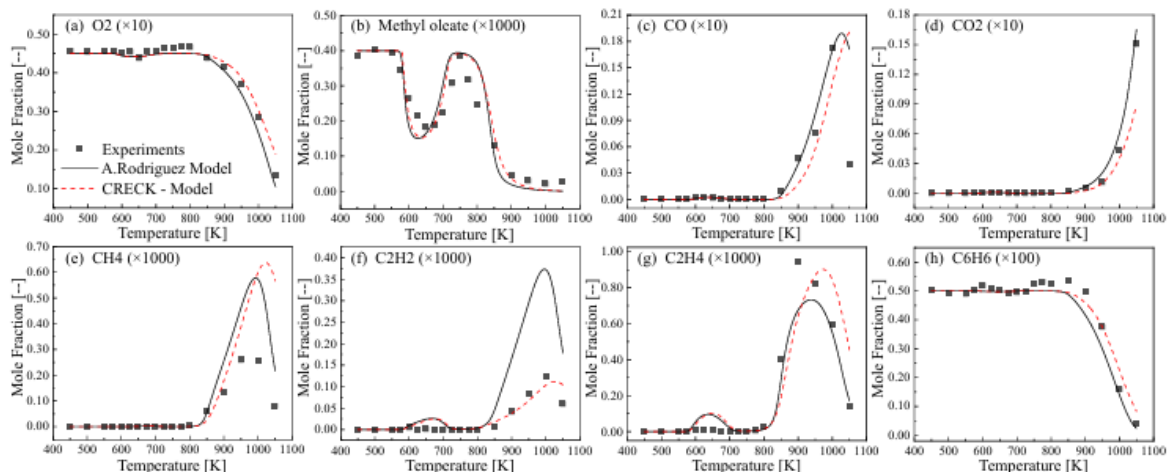


Figure 7: Species profiles from stoichiometric methyl oleate oxidation in Jet Stirred Reactor. Experiments from Rodriguez *et al.* (2016), Rodriguez Model from Rodriguez *et al.* (2016), CRECK Model from Cancino *et al.* (2024)

- For *n*-dodecane, the CRECK mechanism demonstrated good overall agreement with both experimental data and predictions from a literature model for ignition delay times, although it showed a tendency to predict longer delays in the transition to high-temperature chemistry. In terms of species profiles, the CRECK mechanism performed particularly well under stoichiometric and fuel-rich conditions, accurately capturing the formation of key intermediates like ethylene.
- Regarding methyl oleate, for which experimental data remain notably scarce, the CRECK mechanism generally predicted longer ignition delays in high-temperature shock tube experiments. However, it adequately computed the profiles of intermediates observed in jet-stirred reactor experiments.
- Overall, this study underscores the robustness of the CRECK kinetics model in representing the combustion behavior of both *n*-dodecane and methyl oleate across a range of conditions. The discrepancies observed, particularly for methyl oleate, highlight the critical need for further experimental studies on biofuels species like fatty acid methyl esters.

The findings of this work are currently being leveraged for an optimization process of the CRECK model through sensitivity analysis. Given the complexity and size of the kinetics model, these sensitivity analyses are computationally intensive; for each thermodynamic state ( $T$ ,  $p$ ,  $\phi$ ) analyzed, approximately two weeks are required for a brute-force laminar flame speed analysis and five weeks for an ignition delay time brute-force analysis. Several such analyses are currently in progress, which will be instrumental in incorporating further optimizations into the CRECK model in future works.

A.R. de Sousa, J.F. Rebelo, M.H.B. Sandoval, L.R. Cancino, A.A.M de Oliveira Jr., A.R De Toni Jr.  
On the combustion of fuel / biofuels surrogates - *n*-dodecane and methyl oleate

Although the experimental ignition delay time data available for methyl oleate are limited to high-temperature, fuel-rich, and moderately pressurized conditions (Campbell *et al.*, 2013), they still provide a meaningful basis for preliminary model validation. The dominant high-temperature reaction pathways involved in ester decomposition and radical formation are relevant to combustion in various thermodynamic regimes, including those typical of compression ignition engines. Nonetheless, we recognize that caution must be exercised when extrapolating these results to engine-like environments. To mitigate this limitation, additional validation was performed using species profiles from jet-stirred reactor experiments (Rodriguez *et al.*, 2016), which operate over a broader temperature range and under stoichiometric conditions. These complementary data support a more comprehensive assessment of the model's predictive capabilities. Ultimately, further experimental studies under engine-representative conditions are essential and are expected to enhance the robustness of ongoing sensitivity analyses and model optimization.

Beyond *n*-dodecane and methyl oleate, other fossil diesel surrogates and FAMES are also being tested for optimization of the CRECK model. This extensive effort aims to develop a master kinetic model for diesel/biodiesel blends, ultimately enhancing our understanding and predictive capabilities for sustainable fuel combustion in practical applications.

## 6. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge to the UFSC Joinville IT (Mr. Kleber Carlos Francisco) team for all support given to the LABMCI/CTJ computer network. The first author acknowledges the financial support granted by the CNPq - Brasil ( Bolsista IC).

## 7. REFERENCES

- Agarwal, A.K., Agarwal, R.A., Gupta, T. and Gurjar, B.R., eds., 2017. *Biofuels*. Green Energy and Technology. Springer, Singapore. ISBN 978-981-10-3790-0 978-981-10-3791-7. doi:10.1007/978-981-10-3791-7.
- Al-Esawi, N. and Al Qubeissi, M., 2021. "A new approach to formulation of complex fuel surrogates". *Fuel*, Vol. 283, p. 118923. ISSN 0016-2361. doi:10.1016/j.fuel.2020.118923.
- Alkhatay, S.A., 2023. *Surrogate Fuels for Hydrotreated Vegetable Oil (HVO): Development, Experimental Validation, and 3D-CFD Simulation*. Ph.D., Wayne State University, United States – Michigan. URL <https://www.proquest.com/docview/2822918047/abstract/D0DC13EEBCBD463APQ/1>. ISBN: 9798379618124.
- Campbell, M.F., Davidson, D.F., Hanson, R.K. and Westbrook, C.K., 2013. "Ignition delay times of methyl oleate and methyl linoleate behind reflected shock waves". *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 34, No. 1, pp. 419–425. ISSN 1540-7489. doi:10.1016/j.proci.2012.05.084.
- Campbell, M.F., Davidson, D.F. and Hanson, R.K., 2014. "Ignition delay times of very-low-vapor-pressure biodiesel surrogates behind reflected shock waves". *Fuel*, Vol. 126, pp. 271–281. ISSN 0016-2361. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.050>.
- Cancino, L.R., da Silva, A., De Toni, A.R., Fikri, M., Oliveira, A.A.M., Schulz, C. and Curran, H.J., 2020. "A six-compound, high performance gasoline surrogate for internal combustion engines: Experimental and numerical study of autoignition using high-pressure shock tubes". *Fuel*, Vol. 261, p. 116439. ISSN 0016-2361. doi:10.1016/j.fuel.2019.116439.
- Cancino, L.R., Rebelo, J.F., Kraus, F.d.C., Cavalcanti, E.H.d.S., Pimentel, V.S.d.B., Maia, D.M. and Sá, R.A.B.d., 2024. "Fossil Diesel, Soybean Biodiesel and Hydrotreated Vegetable Oil: A Numerical Analysis of Emissions Using Detailed Chemical Kinetics at Diesel Engine Like Conditions". *Atmosphere*, Vol. 15, No. 10, p. 1224. ISSN 2073-4433. doi:10.3390/atmos15101224.
- D. F. Chuahy, F., Sluder, C.S., Curran, S.J., Kukkadapu, G., Wagon, S.W. and Whitesides, R., 2023. "Numerical assessment of fuel physical properties on high-dilution diesel advanced compression ignition combustion". *Applications in Energy and Combustion Science*, Vol. 13, p. 100102. ISSN 2666-352X. doi:10.1016/j.jaecs.2022.100102.
- Faravelli, T., Frassoldati, A. and Ranzi, E., 2003. "Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures". *Combustion and Flame*, Vol. 132, No. 1, pp. 188–207. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/S0010-2180(02)00437-6.
- Frassoldati, A., Faravelli, T. and Ranzi, E., 2003. "Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons at high temperature". *Combustion and Flame*, Vol. 135, No. 1, pp. 97–112. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/S0010-2180(03)00152-4.
- Goodwin, D.G., Moffat, H.K., Schoegl, I., Speth, R.L. and Weber, B.W., 2024. "Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes". <https://www.cantera.org>. doi:10.5281/zenodo.14455267. Version 3.1.0.
- Hamidi, R., Damizia, M., De Filippis, P., Patrizi, D., Verdone, N., Vilardi, G. and de Caprariis, B., 2023. "Recent developments and future outlooks of hydrodynamic cavitation as an intensification technology for renewable biofuels production". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 11, No. 5, p. 110819. ISSN 2213-3437. doi:10.1016/j.jece.2023.110819.

- Hui, X. and Sung, C.J., 2013. "Laminar flame speeds of transportation-relevant hydrocarbons and jet fuels at elevated temperatures and pressures". *Fuel*, Vol. 109, pp. 191–200. ISSN 0016-2361. doi:10.1016/j.fuel.2012.12.084.
- Ji, C., Dames, E., Wang, Y.L., Wang, H. and Egolfopoulos, F.N., 2010. "Propagation and extinction of premixed C5–C12 *n*-alkane flames". *Combustion and Flame*, Vol. 157, No. 2, pp. 277–287. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/j.combustflame.2009.06.011.
- Kukkadapu, G., Whitesides, R., Wang, M., Wagnon, S.W., Mehl, M., Westbrook, C.K., McCormick, R., Sung, C.J. and Pitz, W.J., 2023. "Development of a diesel surrogate for improved autoignition prediction: Methodology and detailed chemical kinetic modeling". *Applications in Energy and Combustion Science*, Vol. 16, p. 100216. ISSN 2666-352X. doi:10.1016/j.jaecs.2023.100216.
- Kumar, K. and Sung, C.J., 2007. "Laminar flame speeds and extinction limits of preheated *n*-decane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and *n*-dodecane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures". *Combustion and Flame*, Vol. 151, No. 1, pp. 209–224. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/j.combustflame.2007.05.002.
- Lee, C.C., Tran, M.V., Nurmukan, D., Tan, B.T., Chong, C.T. and Scribano, G., 2022. "Investigation of flame structure and stabilisation characteristics of palm methyl esters diffusion flames". *Fuel*, Vol. 313, p. 123034. ISSN 0016-2361. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123034.
- Liu, X., Wang, H., Wang, X., Zheng, Z. and Yao, M., 2017. "Experimental and modelling investigations of the diesel surrogate fuels in direct injection compression ignition combustion". *Applied Energy*, Vol. 189, pp. 187–200. ISSN 0306-2619. doi:10.1016/j.apenergy.2016.12.054.
- Luning, D.J., Cowart, J.S., Hamilton, L.J., Hoang, D.T., Brown, E.K. and Trulove, P.C., 2013. "Development of a Surrogate Mixture for Algal-Based Hydrotreated Renewable Diesel". *Energy & Fuels*, Vol. 27, No. 2, pp. 954–961. ISSN 0887-0624. doi:10.1021/ef301879g. Publisher: American Chemical Society.
- Mao, Y., Raza, M., Wu, Z., Zhu, J., Yu, L., Wang, S., Zhu, L. and Lu, X., 2020. "An experimental study of *n*-dodecane and the development of an improved kinetic model". *Combustion and Flame*, Vol. 212, pp. 388–402. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/j.combustflame.2019.11.014.
- Mueller, C.J., Cannella, W.J., Bruno, T.J., Bunting, B., Dettman, H.D., Franz, J.A., Huber, M.L., Natarajan, M., Pitz, W.J., Ratcliff, M.A. and Wright, K., 2012. "Methodology for Formulating Diesel Surrogate Fuels with Accurate Compositional, Ignition-Quality, and Volatility Characteristics". *Energy & Fuels*, Vol. 26, No. 6, pp. 3284–3303. ISSN 0887-0624. doi:10.1021/ef300303e. Publisher: American Chemical Society.
- Oliveira, J.G., Medeiros, C.R., Cancino, L.R., Oliveira Jr, A.A.M., Oliveira, E. and Rocha, M.I., 2013. "AVIATION AND AUTOMOTIVE FUEL SURROGATES: REVIEW OF NUMERICAL AND EXPERIMENTAL WORKS". In *Proceedings fo the 22nd International Congress of Mechanical Engineering*. ABCM, Ribeirão Preto, SP - Brazil, pp. 3531 – 3542. ISBN 2176-5480. URL [https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/229700/COBEM2013\\_0741.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/229700/COBEM2013_0741.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
- Oloruntobi, O., Mokhtar, K., Himawan, A.F.I., Gohari, A., Onigbara, V., Rozar, N. and Balasudarsun, N.L., 2025. "Economic and environmental assessment of fatty-acid-methyl-ester and hydrotreated vegetable oil biofuels viability for future marine engines". *Bioresource Technology Reports*, Vol. 30, p. 102146. ISSN 2589-014X. doi:10.1016/j.biteb.2025.102146.
- Pejpichestakul, W., Cuoci, A., Frassoldati, A., Pelucchi, M., Parente, A. and Faravelli, T., 2019. "Buoyancy effect in sooting laminar premixed ethylene flame". *Combustion and Flame*, Vol. 205, pp. 135–146. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/j.combustflame.2019.04.001.
- Presidência da República - Brasil, 2024. "Lei n. 14.993, de 16 de Outubro de 2024: Institui o Programa Combustível do Futuro". [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2023-2026/2024/lei/114993.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2024/lei/114993.htm). URL [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2023-2026/2024/lei/114993.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2024/lei/114993.htm).
- Qian, Y., Yu, L., Li, Z., Zhang, Y., Xu, L., Zhou, Q., Han, D. and Lu, X., 2018. "A new methodology for diesel surrogate fuel formulation: Bridging fuel fundamental properties and real engine combustion characteristics". *Energy*, Vol. 148, pp. 424–447. ISSN 0360-5442. doi:10.1016/j.energy.2018.01.181.
- Ramirez L., H.P., Hadj-Ali, K., Diévar, P., Moréac, G. and Dagaut, P., 2010. "Kinetics of Oxidation of Commercial and Surrogate Diesel Fuels in a Jet-Stirred Reactor: Experimental and Modeling Studies". *Energy & Fuels*, Vol. 24, No. 3, pp. 1668–1676. ISSN 0887-0624. doi:10.1021/ef9015526. Publisher: American Chemical Society.
- Rodriguez, A., Herbinet, O., Battin-Leclerc, F., Frassoldati, A., Faravelli, T. and Ranzi, E., 2016. "Experimental and modeling investigation of the effect of the unsaturation degree on the gas-phase oxidation of fatty acid methyl esters found in biodiesel fuels". *Combustion and Flame*, Vol. 164, pp. 346–362. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/j.combustflame.2015.11.032.
- Romano, A. and Cancino, L., 2020. "A SIMPLIFIED MODEL FOR COMPRESSION-IGNITION INTERNAL COMBUSTION ENGINES ANALYSIS BY USING DETAILED CHEMICAL KINETICS". In *Proceedings of the 18th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*. ABCM, On-line, pp. ENC–2020–0069. URL <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/217970/ENCIT2020-0069-ARomano.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

A.R. de Sousa, J.F. Rebelo, M.H.B. Sandoval, L.R. Cancino, A.A.M de Oliveira Jr., A.R De Toni Jr.  
On the combustion of fuel / biofuels surrogates - *n*-dodecane and methyl oleate

- Saggese, C., Cuoci, A., Frassoldati, A., Ferrario, S., Camacho, J., Wang, H. and Faravelli, T., 2016. "Probe effects in soot sampling from a burner-stabilized stagnation flame". *Combustion and Flame*, Vol. 167, pp. 184–197. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/j.combustflame.2016.02.013.
- Saggese, C., Ferrario, S., Camacho, J., Cuoci, A., Frassoldati, A., Ranzi, E., Wang, H. and Faravelli, T., 2015. "Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame". *Combustion and Flame*, Vol. 162, No. 9, pp. 3356–3369. ISSN 0010-2180. doi:10.1016/j.combustflame.2015.06.002.
- Sula, C., Grosshans, H. and Papalexandris, M.V., 2023. "Numerical study of spray combustion of a biodiesel surrogate fuel using the les-fgm approach". *Combustion and Flame*, Vol. 249, p. 112611. ISSN 0010-2180. doi:https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112611.
- Vignesh, P., Kumar, A.R.P., Ganesh, N.S., Jayaseelan, V. and Sudhakar, K., 2021. "Biodiesel and green diesel generation: an overview". *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, Vol. 76, p. 6. ISSN 1294-4475, 1953-8189. doi:10.2516/ogst/2020088. Publisher: EDP Sciences.
- Wei, Y., Zhang, X., Qing, S. and Wang, H., 2024. "Reaction Mechanism of Pyrolysis and Combustion of Methyl Oleate: A ReaxFF-MD Analysis". *Energies*, Vol. 17, No. 14, p. 3536. ISSN 1996-1073. doi:10.3390/en17143536. Number: 14 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Xing, Z., Chen, C. and Jiang, X., 2023. "A molecular investigation on the mechanism of co-pyrolysis of ammonia and biodiesel surrogates". *Energy Conversion and Management*, Vol. 289, p. 117164. ISSN 0196-8904. doi:https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117164.
- Yao, T., Pei, Y., Zhong, B.J., Som, S., Lu, T. and Luo, K.H., 2017. "A compact skeletal mechanism for *n*-dodecane with optimized semi-global low-temperature chemistry for diesel engine simulations". *Fuel*, Vol. 191, pp. 339–349. ISSN 0016-2361. doi:10.1016/j.fuel.2016.11.083.
- Zheng, Y., Li, F., Zhang, H., Wang, S., Zhao, Z., Wang, W. and Chen, R., 2023. "Fishhook characteristics of biodiesel lubricity during autoxidation". *Fuel*, Vol. 331, p. 125897. ISSN 0016-2361. doi:10.1016/j.fuel.2022.125897.
- Zhou, W., Zhou, S., Xi, H., Shreka, M. and Zhang, Z., 2021. "Chemical Kinetic Study on Dual-Fuel Combustion: The Ignition Properties of *n*-Dodecane/Methane Mixture". *International Journal of Chemical Engineering*, Vol. 2021, No. 1, p. 7100812. ISSN 1687-8078. doi:10.1155/2021/7100812.

## 8. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are solely responsible for the printed material included in this paper.