

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIENCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUCAS DE ALBUQUERQUE TORRES

**MODELO E ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE EMISSÕES EM MOTORES DE
COMBUSTÃO INTERNA BASEADO NA CINÉTICA QUÍMICA DA COMBUSTÃO**

Recife
2020

LUCAS DE ALBUQUERQUE TORRES

**MODELO E ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE EMISSÕES EM MOTORES DE
COMBUSTÃO INTERNA BASEADO NA CINÉTICA QUÍMICA DA COMBUSTÃO**

Trabalho de conclusão do curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Recarte Henriquez Guerrero.

Recife
2020

T693m Torres, Lucas de Albuquerque.
Modelo e análise da formação de emissões em motores de combustão interna baseado na cinética química da combustão / Lucas de Albuquerque Torres. - 2020.
73 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Recarte Henriquez Guerrero.

TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de Engenharia Mecânica, 2020.
Inclui Referências.

1. Engenharia mecânica. 2. Emissão de NOx. 3. Cinética química. 4. Biogás. 5. Motor a combustão interna. 6. Simulação numérica. I. Henriquez Guerrero, Jorge Recarte (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.) BCTG/2021- 46

LUCAS DE ALBUQUERQUE TORRES

**MODELO E ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE EMISSÕES EM MOTORES DE
COMBUSTÃO INTERNA BASEADO NA CINÉTICA QUÍMICA DA COMBUSTÃO**

Trabalho de conclusão do curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 10/12/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jorge Recarte Henriquez Guerrero (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Flávio Augusto Bueno Figueiredo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Daniel Rodríguez López (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

À minha família, em especial para minha mãe Tereza, meu Pai Luciano e meu Leoncio, que sempre estiveram ao meu lado em todas as situações. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pois sem ele nada disso seria possível.

A minha mãe Tereza, meu pai e meu irmão por sempre me apoiarem nas minhas escolhas e nas adversidades que enfrentei durante toda minha trajetória.

Ao meu orientador Prof. Jorge Henríquez por toda sua atenção, paciência e seus ensinamentos ao longo dessa jornada.

A todos os meus familiares e amigos que estiveram ao meu lado e me ajudaram de diversas maneiras nas minhas conquistas.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi realizar uma análise da formação de poluentes atmosféricos em motores do ciclo Otto utilizando biogás e comparar com outros combustíveis como etanol e gasolina. Um modelo de formação de NO_x foi criado baseado na cinética química e integrado a um modelo de um ciclo motor de duas zonas. Observou-se que a composição do biogás tem influência direta na formação de NO_x. Realizou-se estudos paramétricos que inclui a análise do efeito da rotação, do avanço da ignição e da relação ar combustível sobre a formação do componente de emissão NO_x. Foram obtidos resultados quantitativos e qualitativos satisfatórios que estão de acordo os resultados de outros estudos da literatura. Os resultados mostram que o avanço da ignição resulta em um aumento da taxa de formação do composto NO_x para todos os combustíveis analisados. No estudo comparativo entre combustíveis foi observado que com o uso do biogás a taxa de emissão do NO_x é menor.

Palavras-chave: Emissão de NO_x. Cinética química. Biogás. Motor a combustão interna. Simulação numérica.

ABSTRACT

The objective of the present work was realizing an atmospheric pollutants analyses in Otto engines using the biogas and comparing the results with convectional fuels as ethanol and gasoline. The nitrogen oxides formation model was created based on chemical kinetic and integrated to a two-zone internal combustion engine model. It was observed that the biogas composition has a directed influence on the NO_x formation. Some parametric analyses were made including the analysis of engine rotation, ignition timing and the air fuel ratio on the nitrogen oxides formation value. Satisfactory quantitative and qualitative results have been obtained which are in agreement with the results of other studies in the literature. The results showed that the ignition advance increase the rate of nitrogen oxides concentration for all fuel. In the analysis with others fuels, it was observed that the biogas has less atmospheric pollutants formation than ethanol and gasoline.

Keywords: NO_x emissions. Chemical kinetics. Biogas. Internal combustion engine. Numerical simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nomenclatura referentes às posições do pistão	28
Figura 2 - Tempos do motor alternativo de 4 tempos	29
Figura 3 - Tempos de um motor alternativo de 2 tempos	31
Figura 4 - Gráfico de formação de poluentes para combustão do metano.....	38
Figura 5 - Comparativo entre modelos	57
Figura 6 - Comparativo entre biogases	59
Figura 7 - Rotação x Concentração de NO	60
Figura 8 - Resultados da variação da rotação nos modelos de Raggi e Sodré.....	61
Figura 9 - Variação da temperatura dentro do cilindro de acordo com a rotação	61
Figura 10 - Razão de equivalência x Concentração de NO	62
Figura 11 - Variação da temperatura dentro do cilindro de acordo com a razão de equivalência	63
Figura 12 - Ângulo de ignição x Concentração de NO	64
Figura 13 - Resultado da variação do angulo de ignição nos estudos de Raggi e Sodré.....	65
Figura 14 - Variação da temperatura dentro do cilindro de acordo com o tempo de ignição.....	65
Figura 15 - Variação da pressão dentro do cilindro de acordo com o tempo de ignição.....	66
Figura 16 - Comparação entre combustíveis variando a rotação.....	66
Figura 17 - Comparação entre combustíveis variando o ângulo de ignição.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de emissões de poluentes exigidos pelo PROCONVE	12
Tabela 2 - Limites de poluentes para o ano de 2022	13
Tabela 3 - Características das partículas	35
Tabela 4 - Fatores de emissão para alguns processos de combustão	35
Tabela 5 - Constantes das reações.....	47
Tabela 6 – Composição do ar em volume	49
Tabela 7 - Condições de equilíbrio.....	52
Tabela 8 – Características do motor	53
Tabela 9 – Composição dos biogases de esgoto.....	53
Tabela 10 – Composição dos biogases da grama	54
Tabela 11 – Composição dos biogases normalizada em massa.....	54
Tabela 12 – Dados dos biogases	55
Tabela 13 – Dados dos combustíveis	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Justificativa.....	12
1.2 Objetivos	14
1.2.1 Objetivo geral.....	15
1.2.2 Objetivos específicos.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
3.1 Motores a combustão interna.....	27
3.1.1 Posições do pistão.....	27
3.1.2 Motores Diesel e Otto	29
3.1.3 Motores alternativos quanto ao número de tempos.....	29
3.2 Combustão.....	31
3.3 Poluentes	34
3.3.1 Materiais particulados.....	34
3.3.2 Dióxido de enxofre.....	36
3.3.3 Óxidos de nitrogênio.....	37
3.3.4 Monóxido de carbono	39
3.4 Combustíveis	40
3.4.1 Poder calorífico	40
3.4.2 Combustíveis gasosos.....	40
4. METODOLOGIA	43
4.1 Detalhes do modelo de cinética química completo	45
4.2 Modelo de equilíbrio químico	50
4.3 Modelo da cinética química com uma equação	52
4.4 Definição dos estudos paramétricos	53
5. RESULTADOS	57
5.1 Comparativo entre modelos	57
5.2 Comparativo entre biogases	58
5.3 Comparativo da rotação	60
5.5 Análise do ângulo de ignição na formação de NO	64
5.6 Comparativo entre combustíveis.....	66
6. CONCLUSÃO	69
7. REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

Motores de combustão interna é uma das tecnologias mais utilizadas no mundo como elemento motriz em sistemas veiculares para transporte, assim como em aplicações estacionárias para geração de energia elétrica e mecânica. Nos dias atuais os meios de transportes que utilizam motores de combustão interna como força motriz é dominante e está presente direta ou indiretamente em qualquer atividade econômica.

No ano de 2016 existiam cerca de 1,32 bilhões de carros, caminhões e ônibus (Chesterton, 2018). Já no Brasil a frota de veículos leves de passageiros e motocicletas era cerca de 65,7 milhões no ano de 2018, segundo o mapa da motorização individual no Brasil, estudo realizado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. (UFRJ, 2019)

Além de uma grande quantidade já existente o número de venda de veículos movidos a combustão interna não para de crescer. No ano de 2019 o Brasil teve um aumento de 10,5% da quantidade de automóveis comercializados levando em conta todos os veículos de combustão interna como carros leves, caminhões, ônibus, motocicleta e outros. Além disso, o Brasil está em oitavo colocado quando se trata de vendas de automóveis no ano de 2019, liderando o ranking de crescimento de vendas dos mesmos veículos com uma taxa de crescimento de 7,7% em relação ao ano de 2018. (FENABRAVE, 2019)

Este é um ótimo indicativo para o crescimento da indústria automobilística do país, porém com o aumento de vendas de veículos consequentemente terá aumento da quantidade de veículos circulando e isso influencia diretamente as emissões de poluentes. Como mostra o estudo realizado pelo ministério do Meio Ambiente (MMA) que resultou no inventário de emissões do Brasil por veículos automotores rodoviários, o estudo foi feito no ano de 2013, mostrando o crescimento da frota de veículos e a relação com as emissões. (Ministério do Meio Ambiente, 2014)

De acordo com o a pesquisa no ano de 1980 o Brasil tinha menos de 10 milhões de veículos e no ano de 2012 cerca de 49 milhões. Com esse crescimento da frota é possível ver um aumento da quantidade de poluentes como os óxidos de nitrogênio, que teve um aumento de aproximadamente 57% nesse mesmo período. Porém houveram algumas diminuições de poluentes como o monóxido de carbono, que teve uma queda a partir do ano de 1991, passando de 5,5 milhões para 1,3

milhões de toneladas no ano de 2012, o que representa aproximadamente uma diminuição de 360%. Já o metano teve uma queda de cerca de 40% no período de 1980 a 2012. (Ministério do Meio Ambiente, 2014)

E como mostrado no nesse inventário de emissões do Brasil por veículos automotores rodoviários, um dos grandes contribuintes para a diminuição dessas emissões foi a legislação que regula as emissões de veículos automotores, que vem se estreitando cada vez mais e isso refletiu diretamente na diminuição dos poluentes. Com a necessidade dos automóveis diminuírem suas emissões as indústrias automotivas precisam sempre estar inovando e criando novas tecnologias. Os estudos relacionados às emissões e sua relação com o comportamento do automóvel está sempre sendo desenvolvido para que sejam atendidas todas as condições requeridas pelos governos.

1.1 JUSTIFICATIVA

A evolução da legislação de controle de emissões é uma realidade em vários países e o Brasil não é exceção. Os limites de emissões vêm diminuindo cada vez mais, como podemos observar na tabela 1 que mostra o limite de emissões por veículos leves de passageiros ao longo dos anos determinado pelo Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE).

Tabela 1 - Limites de emissões de poluentes exigidos pelo PROCONVE

Poluentes	Limites		
	1992	1997	2012
Monóxido de carbono (CO em g/km)	12	2	1,3
Hidrocarbonetos (HC em g/km)	1,2	0,3	0,05*
Óxidos de nitrogênio (NOx em g/km)	1,4	0,6	0,08

Fonte: IBAMA, 2011.

* Em 2012 é considerado Hidrocarbonetos sem a inclusão do metano (NMHC).

Como mostrado na tabela 1, a legislação diminui bastante o limite aceitável de emissões ao longo do tempo e como visto no estudo realizado pelo MMA isso teve um impacto muito positivo na diminuição dos poluentes. A legislação ainda continua estreitando os valores máximo de emissões como podemos ver na tabela 2, que mostra que a partir do ano de 2022 os limites serão os seguintes:

Tabela 2 - Limites de poluentes para o ano de 2022

Poluentes	Limites
	2022
Monóxido de carbono (CO em g/km)	1
Gases orgânicos não metano + Óxidos de nitrogênio (NMOG+NOx em g/km)	0,08

Fonte: Ministério do Meio Ambiente, 2018.

Devido ao avanço da legislação no que diz respeito ao limite emissões de poluentes é necessário que aconteça um avanço da tecnologia vigente para que os automóveis sejam capazes de alcançarem esses limites. Sendo este um dos motivos para entender as condições em que o motor emite mais poluentes, e quais são as situações que favorecem a formação específica de algum tipo de poluente. Uma maneira de fazer a predição dessas formações é com a utilização de modelos matemáticos com auxílio de ferramentas computacionais. Com um modelo construído é possível fazer teste de várias condições de operação do motor e observar como é o comportamento da emissão dos poluentes.

Com modelos bem construídos é possível uma investigação mais profunda do comportamento em cada condição de operação de um veículo e com isso é possível fazer alterações dessas condições para que seja possível atingir o patamar exigido pela legislação. Com esses modelos não é preciso a criação de vários protótipos e testes experimentais já que vai ser possível a construção de um protótipo mais assertivo.

Além de promover estudos para entender o comportamento dos poluentes em diversas condições, a indústria automotiva está investindo em diversos tipos de solução como: veículos elétricos, melhoria na eficiência da combustão, catalizadores e filtros mais robustos, novos combustíveis não renováveis e não derivados do petróleo e renováveis, os biocombustíveis, e vários outros estudos.

No Brasil o setor de transporte é responsável pelo consumo de 32,7% de energia superando setores industrial, energético e residencial. Isso mostra o quanto são relevantes pesquisas relacionadas a combustíveis e veículos afim de melhorar suas eficiências e diminuir a poluição. Outro ponto é que a maior parte dos combustíveis consumidos são de fontes não renováveis, como o diesel e gasolina que juntos representam 67,2% do consumo. (EPE, 2020)

Como dito anteriormente uma forma de contribuir para a diminuição dos poluentes é a utilização de novos combustíveis. No Brasil já é muito natural a utilização de biocombustíveis como o etanol, que representa 20,7 % do consumo de combustíveis. Vale ressaltar que teve um aumento da utilização de biocombustíveis de 11,3% do etanol e 9,4% do biodiesel em relação ao ano de 2018, a do biodiesel principalmente pelo fato de uma nova política de adição deste combustível no diesel fóssil (EPE, 2020).

Um combustível alternativo que está ganhando espaço no Brasil é o biogás, que a princípio está sendo utilizado para a geração de energia elétrica e teve um aumento de 31,8% na sua participação dentro das outras energias renováveis que tem uma parcela total de 7% da oferta de energia interna do Brasil. (EPE, 2020).

Mesmo sem uma participação expressiva na matriz energética atual o biogás tem se mostrado uma ótima alternativa como energia renovável para o futuro. O Brasil por exemplo se comprometeu em elevar a participação da bioenergia na matriz energética em cerca de 18% até 2030, o que inclui biogás. Também tem planejado uma usina de biogás com capacidade de 21MW para o ano de 2021 (Milanez et al, 2018). Além de um grande potencial para geração de energia elétrica o biogás quando purificado se torna um ótimo substituto do gás natural em todas as aplicações, incluindo como combustível para motores de combustão interna.

É notória a grande preocupação com a diminuição de poluentes em todos setores que utilizam combustível, principalmente no setor de transporte que é um dos maiores responsáveis pela utilização de combustíveis. Essa diminuição pode acontecer com diversas diretrizes e uma das mais importantes é a aplicação de novos combustíveis, para isso é necessário realizar estudos para analisar o comportamento desses combustíveis quando utilizado em motores de combustão interna e fazer o comparativo com combustíveis largamente utilizados como gasolina e etanol. Este é o intuito desse trabalho criar um modelo e realizar análises em diversas condições para obter uma comparação com combustíveis mais comuns.

1.2 OBJETIVOS

Seguem os objetivos geral e específicos.

1.2.1 Objetivo geral

Realizar uma análise paramétrica da formação de poluentes em motores ciclo Otto considerando o uso de biogás e sua comparação com combustíveis convencionais (Gasolina e Etanol) para diferentes condições operacionais do motor.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Construção de um modelo da cinética da combustão;
- b) Integração do modelo da cinética em um modelo termodinâmico de um ciclo motor;
- c) Definição dos estudos paramétricos;
- d) Realização dos estudos paramétricos associados ao objetivo principal.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo foi realizada uma revisão crítica de trabalhos publicados na literatura técnica que abordam temas relacionados ao objetivo desse trabalho, principalmente de modelos de cinética química que estudam a formação de NO_x e trabalhos relacionado às emissões atmosféricas. As pesquisas bibliográficas foram realizadas principalmente na base de dados de periódicos da Capes, consultando os estudos mais recentes, embora também tenha sido discutidos trabalhos mais antigos por serem relevantes para o presente trabalho.

Lima e Gallo (2017) desenvolveram um modelo capaz de prever a formação de NO_x e de CO de motores abastecidos a etanol. As condições termodinâmicas para o modelo vêm de um modelo de motor de combustão interna de duas zonas, o objetivo do trabalho é observar o comportamento dessas formações em determinadas situações como por exemplo: como a velocidade do motor influencia na formação desses poluentes. A pesquisa foi modelada por 22 reações químicas e 12 espécies químicas, formando 12 equações diferenciais que foram resolvidas através do método numérico trapezoidal. No artigo foi observado a influência da rotação do motor na formação de NO e foi visto que quanto maior a rotação do motor maior a formação de NO. Já quando é avaliado a influência da razão ar combustível é possível observar que o NO é afetado diretamente pela disponibilidade de oxigênio na reação e pela temperatura em que ocorre. Foi observado que quando em condições de baixa disponibilidade de O_2 o pico de formação e a quantidade final é mais baixa, já nos casos de reação com mais oxigênio o pico e a formação de NO é muito grande porém quando colocado mais 20% de oxigênio do que na reação estequiométrica foi observado que o pico de formação sumiu e teve uma diminuição da formação quando comparado a reações estequiométrica e com 10% a mais de oxigênio, isso é devido ao fato de que a reação teve um pico de temperatura menor o que mostra a influência da temperatura na formação do NO. Quando observado como o comportamento é afetado pela capacidade de carga é visto que quanto maior a carga maior a formação do NO pois em capacidades de carga menores que 100% é esperado um menor pico de pressão e de temperatura o que influencia diretamente a formação de NO. Quando observado a influência da rotação do motor na formação de monóxido de carbono foi visto que é quase independente a concentração do monóxido com a rotação exceto

para a rotação de 1000 RPM. Já quando se trata da razão ar combustível é visto que quanto mais rica a mistura maior a tendência de formação de CO isso é dado pois não é possível obter a combustão completa e conseqüentemente não haverá oxigênio suficiente para oxidar o carbono e converte-lo completamente para dióxido de carbono. Em contraponto, quando há excesso de oxigênio na câmara de combustão todo o carbono ou a maioria dele será oxidado e convertido em dióxido de carbono. No estudo da influência do carregamento do motor foi visto uma pequena influencia na formação de CO.

Já no modelo de Karvountzis-Kontakiotis e Ntziachristos (2015) segue o mesmo princípio do modelo de Lima e Gallo (2017) onde utilizam um modelo de duas zonas para simular o funcionamento do motor e utilizam os dados de saída do motor para a entrada no modelo de emissões. A grande diferença entre os dois modelos se dá na questão do cálculo das emissões. Enquanto Lima e Gallo utilizam 22 equações e 12 espécies químicas, o presente modelo utiliza um modelo desenvolvido pelo laboratório Sandia National, onde a cinética é baseada no mecanismo GRI 3.0, sendo que este esquema de reação foi inicialmente proposto para a combustão do metano considerando 53 espécies químicas e 325 reações. O modelo reacional utiliza a pressão e a temperatura como entrada e modela a formação das emissões na região de pós combustão onde é considerado uma reação homogenia. A concentração das espécies é calculada com base na concentração do passo anterior e adiciona a massa dos produtos calculado no passo atual. Nesse estudo diferente do anterior que tinha foco na análise do comportamento dos poluentes em diversas situações o foco desta pesquisa foi comparar o erro desse modelo com a de um modelo mais simplificado. No estudo do efeito da capacidade de carga na formação NO o erro do modelo simplificado fica entre 2% e 81,5%, o erro aumenta com a velocidade do motor. Já no modelo proposto o máximo erro encontrado foi de 2,6% que ocorreu a 5000 RPM, e a média do erro ficou em 1,3% para os todos os pontos de operação. Esse ganho foi obtido por o modelo considerar outras espécies químicas importantes como CO_2 , O_2 e H_2 e com um maior detalhamento do caminho para a formação e destruição de NO. Já na análise do efeito da razão de equivalência, o erro do modelo proposto foi de 3,8 % e do modelo simplificado foi de 74%, esse erro de 74% foi observado principalmente em condições de mistura rica. Na mistura estequiométrica e pobre os erros foram de 2,7% e 26% para o modelo proposto e o simplificado, respectivamente. Pode se ver

que o modelo proposto traz uma grande melhoria quanto a predição dos poluentes que teve um erro bem abaixo de modelos mais simplificados.

Baratta, Ferrari e Zhang (2018) propuseram um modelo de duas zonas similar aos dois anteriores combinando com um modelo de cinética química para calcular as emissões de um motor de combustão interna a gás natural. Os dados para o modelo de duas zonas foram obtidos através de experimentos em motor turbo de gás natural. Já o modelo utilizado para predizer a formação dos emissores foi o mesmo utilizado na pesquisa anterior, o GRI 3.0. No estudo foi comparado o modelo proposto com o modelo super estendido de Zeldovich. O estudo se dividiu em várias zonas de temperatura e observou o comportamento da formação do poluente. Nas várias zonas estudadas o comportamento foi similar, onde algumas zonas tinham um pico de formação de NO e depois alcançava um valor assintótico, e outras zonas não apresentavam esse pico de formação. A concentração final do poluente se correlacionou com a temperatura, a maior formação ocorreu na máxima temperatura. No geral o modelo proposto foi muito similar ao modelo de Zeldovich, diferindo apenas no valor da predição de NO nas primeiras zonas onde o valor do modelo era menor que o de Zeldovich e o contrário ocorreu nas zonas finais. No final a diferença entre os valores obtidos nos modelos foi menor do que 300 ppm para cada zona. Na formação do CO foi comparado o modelo com um experimento e um modelo simplificado, e foi visto que no modelo simplificado tem um discrepância com o experimento devido as simplificações feitas, onde considera várias espécies químicas atingindo o equilíbrio, além de não considerar a oxidação dos hidrocarbonetos (HC) o que acontece no motor real, mas não é simulado nesse modelo.

AL-Shemmeri e Oberweis (2011) fizeram um modelo para correlação entre a temperatura de chama e a emissão de óxidos de nitrogênios com o biodiesel puro e misturas com o diesel. Com o objetivo similar ao estudo de Karvountzis-Kontakiotis e Ntziachristos (2015), que avaliaram o erro presente no modelo proposto, porém com a diferença de ter um experimento como comparação. Eles utilizaram uma metodologia diferente das anteriores para predizer a formação de NO_x , o modelo foi baseado na dissociação química. O primeiro passo do algoritmo é fazer a estequiometria da reação, após isso começa fazer a iteração da temperatura para determinar a temperatura de chama adiabática. Quando encontrada o programa parte para o algoritmo que é responsável por determinar o grau de dissociação,

nesse trecho são feitos vários tipos de tratamentos levando em conta a dissociação da combustão para obter a real temperatura de chama. Foi constatado pelo teste experimental que o erro obtido por esse modelo é de 4 a 9,5% quando feito a comparação com a temperatura dos gases de exaustão, o erro vai aumentando de acordo com o aumento da carga do motor, esse erro se dá pelo fato de o modelo não considerar o calor remanescente da iteração anterior. Já na predição do NO_x o erro está entre 0,7% e 5%, a predição do NO_x é baseada na dissociação do oxigênio e nitrogênio nos gases de exaustão e na temperatura resultante. Foi observado que o aumento de NO_x tem relação direta com o grau de mistura do biodiesel, e para um mesmo grau de mistura o fator que mais influência na formação do NO_x é a temperatura de combustão. No estudo é possível ver que a emissão de NO_x cresce quanto maior a quantidade de mistura, mostrando que o diesel puro emite menos do que a mistura com o biodiesel e até mesmo que o biodiesel puro.

Em uma linha de pesquisa similar à do estudo anterior, Uslu e Celik (2019) analisaram as características da mistura álcool isoamílico e gasolina na combustão e nas emissões. No presente estudo foi utilizado apenas a parte experimental sem a criação de um modelo. Os testes foram feitos em um único cilindro de quatro tempos movido a gasolina, foram feitas algumas modificações no cabeçote do cilindro para mudar a razão de compressão afim de analisar sua influência. O resto dos equipamentos utilizados para o experimento foram um dinamômetro, controlador de potência, um analisador de gases de exaustão, sistema para medir a quantidade de combustível e um sistema para medir a pressão do gás no cilindro. Para o experimento foram variados a porcentagem de álcool na gasolina indo de 0% a 30% (A0, A10, A20 e A30), a rotação do motor entre 2600 RPM e 3200 RPM, e a razão de compressão de 8:1 a 9:1. O máximo torque alcançado foi de 11,82 Nm com o combustível A20, com uma razão de compressão de 9:1 a uma rotação de 3000 RPM. Foi observado que com a adição de até 20% de álcool teve um aumento no torque e na potência efetiva, já quando alcança 30% de álcool, o valor térmico da mistura diminui em grande quantidade, com isso o torque e a potência efetiva começam a diminuir. No que tange os poluentes na presente pesquisa foram obtidos os seguintes comportamentos: para a formação de HC a concentração decresce com o acréscimo de álcool na gasolina, como uma baixa taxa de compressão favorece a formação de HC já que ocorre uma combustão incompleta por causa da baixa pressão e temperatura do cilindro. Porém, no estudo foi visto que a formação

de HC tem um pequeno aumento para razões de compressão maiores que 8,5:1. O mínimo de emissão 121,62 ppm foi alcançado com 3200 RPM, razão de compressão de 8,5:1 com o combustível A30, já o máximo alcançado 190 ppm que ocorreu em 2600 RPM, com razão de compressão de 8,0:1 e o combustível usado o A0. Já quanto a formação do monóxido de carbono, foi visto que com a adição de álcool isoamílico as emissões diminuiriam, pelo fato que o álcool tem uma menor quantidade de carbono na sua composição. Quanto ao aumento da razão de compressão com o aumento de 8:1 para 9:1 a formação de CO foi menor, já que com maior compressão a temperatura e pressão serão mais altas favorecendo a combustão. Outro fator que auxiliou na diminuição da concentração de CO foi o fato do álcool ter um ponto de ebulição menor, o que favorece a evaporação do álcool e com isso a homogeneização da mistura é melhor, e ainda pelo fato de ter mais oxigênio na composição do álcool o que desfavorece a formação de CO. O mínimo de CO obtido foi utilizando o combustível A30 a 3200 RPM com uma razão de compressão e 9,0:1, por outro lado o máximo alcançado foi na utilização de A0 a 2600 RPM com uma razão de compressão 8,0:1. No estudo da formação do NO_x foi observado que com o aumento da razão de compressão teve um aumento na formação desse poluente o que era de se esperar pois a temperatura da câmara de combustão estará maior o que favorece a formação de NO_x . Outro fator que contribuiu para o aumento da produção de NO_x foi a rotação, foi observado que quanto maior a rotação maior a formação de NO_x . Embora a mistura com álcool isoamílico tenha uma maior pressão do gás no cilindro e maiores valores de calor liberado a formação de NO_x , é menor do que a da gasolina. O álcool isoamílico tem uma maior eficiência volumétrica o que deixa mais apropriado para a utilização em motores de combustão interna. Por outro lado, o álcool isoamílico tem uma baixa temperatura adiabática de chama e um calor de vaporização maior que a gasolina, e isso causa uma diminuição no pico de temperatura dentro do cilindro. O mínimo de emissão foi de 780 ppm obtido com o A30 com uma razão 8,0:1 e com 2600 RPM.

Com a mesma ideia dos estudos já apresentados Zhen e Wang (2015) desenvolveram um modelo numérico para observar o comportamento das emissões em diferentes situações como: diferentes tempos de ignição, velocidade do motor, concentração da mistura e o formato da câmara de combustão. O modelo é formulado para simular um motor movido a metanol e utiliza 84 reações com 21 espécies químicas diferentes. É utilizado o software GT-Power para a criação do

modelo, o modelamento do motor foi feito em uma dimensão e suas condições de contorno foram feitas através de experimentos e também foi utilizado um modelo em três dimensões para um único cilindro. Nesse estudo foi possível observar que com o retardo da ignição o monóxido de Carbono tem uma diminuição, já o dióxido de Carbono tem um aumento com esse retardo, o formaldeído que é um importante produto intermediário da combustão do metanol tem dois comportamentos de produção e consumo, no estágio inicial da combustão o formaldeído é produzido já no estágio final ele é consumido. Foi mostrado que com o maior retardo na ignição mais lenta a formação do formaldeído, mas no final do processo, quando a válvula de exaustão abre, a quantidade do formaldeído é quase zero em qualquer tempo de ignição. Na análise dos efeitos da taxa de compressão, foi obtido que quanto maior a taxa de compressão menor a formação de monóxido de carbono. Pois terá um aumento da temperatura no cilindro o que favorece a oxidação do monóxido que pode chegar a uma queda de 16%, já com o dióxido de carbono a um aumento de cerca de 13% de formação, e o processo de formação do formaldeído é o mesmo. A influência da taxa de compressão está ligada a duração desse processo, quanto maior a razão de compressão mais rápido acontece a formação e consumo, resultando também em um aumento da quantidade máxima de formaldeído. A influência da velocidade do motor também é mostrada, com o aumento da rotação a produção de monóxido de carbono cai e o dióxido de carbono aumenta. Com relação à razão ar combustível foi visto que quanto mais rica a combustão maior a formação de monóxido de carbono, devido à pouca quantidade de oxigênio para completar a reação. O dióxido de carbono tem um aumento da sua formação até chegar no seu máximo, que é com a razão de equivalência igual a 1, a reação estequiométrica. Após isso com o aumento da quantidade de oxigênio a formação do CO_2 vai diminuindo gradativamente, devido à pouca quantidade de oxigênio não é possível mais a formação de CO_2 favorecendo a formação de CO como mostrado anteriormente. No trabalho foi realizado a análise da influência do formato da câmara de combustão e foi constatado que não teve uma influência relevante quanto a formação e monóxido e dióxido de carbono, já na questão do formaldeído teve apenas mudança no tempo de formação e consumo do mesmo.

Tauzia, Karky e Maiboom (2018) desenvolveram um modelo diferente dos anteriores, semiempírico com o intuito de analisar as condições de viagens curtas onde o motor não consegue atingir a sua temperatura nominal, correlacionando as

temperaturas do sistema de arrefecimento e do óleo de refrigeração do motor com a emissão de poluentes. As equações do seu modelo são resultado de linearização de experimentos de outros trabalhos. O modelo correlaciona dados da transmissão de calor da câmara de combustão, combustão e formação de NO. Para a calibração e validação do modelo foram realizados experimentos para aquisição de dados. Após a validação do modelo são feitos alguns testes na condição de aquecimento do motor e com isso são obtidas as relações entre a temperatura do refrigerante com a formação de NO. Onde mostra que quanto maior a temperatura maior a formação de NO e que a influência da temperatura do óleo é bem baixa na formação de NO.

Após analisar alguns desses estudos é notada uma coerência entre eles no que diz respeito ao comportamento da formação dos poluentes, como por exemplo o estudo de Lima e Gallo (2015), AL-Shemmeri e Oberweis (2011), Uslu e Bahattin Celik (2019) e Tauzia, Karaky e Maiboom (2018) todos mostraram que tem uma relação direta entre a temperatura da combustão e a formação NO_x , quanto maior a temperatura maior a formação do poluente. As análises de Lima e Gallo (2015) e Uslu e Bahattin Celik (2019) mostram também a relação do NO_x com a rotação do motor, que quanto maior a rotação maior a quantidade de NO_x formada. Pode-se observar também a relação entre modelos complexos com modelos mais simples como mostrado por Karvountzis-Kontakiotis e Ntziachristos (2015) e Baratta, Ferrari e Zhang (2018) onde foi visto que com um modelo que tem uma maior capacidade para considerar equações e espécies químicas tem um erro associado menor quando comparada a experimentos. E é possível ver que mesmos estudos utilizando modelos diferentes para prever os poluentes o comportamento da formação obtidos por esses estudos são similares.

Além de modelos e experimentos que foram feitos para estudar o comportamento da formação dos poluentes em várias condições, foram realizados estudos que analisam estratégias para diminuir a quantidade de emissão como Bhasker e Porpatham (2017). Que realizaram um estudo no qual modificaram um motor diesel para funcionar com gás natural e estudaram os efeitos da razão de compressão e da adição de hidrogênio na formação de poluentes e nas características da combustão. No experimento foi utilizado um único cilindro acoplado em um dinamômetro que tem a capacidade de deixar o experimento acontecer a uma rotação constante de 1500 rpm. Gás natural e o hidrogênio foram armazenados em cilindros com reguladores de pressão e na linha de saída foram

colocados medidores de vazão. Um computador foi utilizado para fazer a análise da combustão e recolher a informação do motor. Para os gases de exaustão foram utilizados equipamentos que realizam a análise das emissões. Foi constatado que em uma combustão pobre, com o aumento da razão de compressão tem um grande aumento na potência disponível no virabrequim. Com uma razão de equivalência de 0,54 para uma razão de compressão de 10,5:1, a potência disponível foi de 1,3 kW já quando a razão de compressão de 12,5:1 teve 2,7kW o que dá um aumento de 52% de potência. Já com uma razão de equivalência de 0,7 e uma razão de compressão de 10,5:1 a potência foi de 3,6kW e com 12,5:1 a potência foi para 3,9kW o que significa um aumento de 8%. Foi observado que com a adição de hidrogênio na combustão teve um significativa diminuição na formação de hidrocarbonetos nos gases de exaustão. Com uma razão de equivalência de 0,5 e uma razão de compressão de 12,5:1 a formação de HC foi de 65,5 g/kWh já com a substituição de 5% hidrogênio na combustão a formação de HC foi de 43 g/kWh já com 10% foi 6,9 g/kWh, já que uma boa parte do hidrocarboneto do combustível está sendo diretamente trocado por hidrogênio puro. Com o aumento da razão de compressão foi observado um aumento na formação de NO e NO_x o que era de se esperar já que com isso tem um aumento do pico de temperatura, similarmente com a substituição de hidrogênio na combustão também irá aumentar a quantidade de emissão já que vai ter um aumento na temperatura.

Na mesma linha de pesquisa de técnicas para diminuir a emissão de poluentes, Jain, Singh e Agarwal (2017) pesquisaram os efeitos da injeção de combustível dividida e do uso do EGR (Recirculação de gases de Escape) na formação de NO_x e de particulados. Nesse estudo é abordado uma técnica avançada de combustão, a *premixed charge compression ignition* (PCCI) que é utilizada em motores de compressão. Ao invés do combustível ser injetado perto do ponto morto superior ele é injetado antes onde o cilindro se encontra em uma temperatura inferior e o combustível terá mais tempo para se misturar com o ar. Na configuração do experimento foi utilizado um único cilindro com *direct injection compression ignition* (DICI), um dinamômetro transiente para controle da velocidade e torque, equipamentos para medição e sistemas térmicos para o combustível e óleo do motor, sensores para medição da combustão e para rotação do motor. Uma das análises realizadas foi o efeito do tempo de injeção principal e a pré-injeção na pressão do cilindro e na taxa de calor liberada, mantido constante em 15% a taxa do

EGR. Foi encontrado que avançando o tempo da injeção principal antes do ponto morto superior, teve um pico na pressão do cilindro e no calor liberado. Isso indica a tendência de uma maior taxa de mistura quando a injeção principal é avançada e com esse avanço a duração da combustão foi menor por causa da cinética química do ar combustível. No avanço da pré-injeção foi observado uma melhora na combustão já que teve mais tempo para homogeneizar e trocar calor, com um avanço muito grande da pré-injeção tem um mistura de ar combustível inferior devido ao fato de não estar em altas temperaturas e altas pressões o que afeta diretamente na homogeneização da mistura. Quando avaliado a influência do EGR e o avanço da injeção principal teve um comportamento similar ao da pré-injeção. Porém quando variado o tempo de injeção principal os efeitos são maiores em níveis mais altos de EGR principalmente porque terá relativamente menos combustível e uma menor temperatura dentro do cilindro. Foi observado que quanto maior a taxa do EGR menor a máxima pressão e pico de calor liberado, o que era de se esperar já que os gases de recirculação são produtos da combustão o que é inerte para a nova combustão e com esses novos gases deixam a combustão pobre, e com a presença de vários gases que possuem uma grande capacidade térmica como CO_2 e vapor de água, os gases de exaustão acabam roubando calor do cilindro abaixando a temperatura do cilindro. Esses são alguns dos principais motivos para a baixa produção de NO_x em taxas altas de EGR. No que tange as emissões quando avançado a injeção principal teve uma ligeira queda na produção de CO, já com o avanço da pré-injeção tem um pequeno aumento na emissão de CO. Na formação de hidrocarbonetos (HC) tanto o avanço da injeção principal quanto o avanço da pré-injeção resultaram em um aumento na produção de hidrocarbonetos. A formação de NO_x ocorre principalmente em combustão com difusão, como uma das características do PCCI é a utilização de uma mistura de combustível a formação de NO_x , já é bem baixa. No experimento foi observado que com o avanço da injeção principal teve um pequeno aumento na formação de NO_x . Quando aumenta a taxa do EGR foi visto que tem um aumento de CO e HC, já que com uma maior quantidade de gases da combustão dentro cilindro resulta em uma temperatura muito baixa o que favorece a formação de CO já que diminui a taxa de oxidação de CO em CO_2 e com essa baixa temperatura diminui a taxa de queima de combustível o que resulta em combustão incompleta que favorece tanto a formação de CO quanto a de HC. Já na formação de NO_x é notada uma diminuição quando aumenta

a taxa de EGR já que com isso irá ter uma menor quantidade de ar no cilindro e uma menor temperatura o que afetam diretamente a formação desse poluente.

Com a mesma ideia do estudo anterior de utilizar gases de recirculação, Weifeng Li et al (2015) realizaram um estudo para analisar a influência de gases como argônio, nitrogênio e dióxido de carbono presentes nos gases de recirculação, que vem da exaustão, na eficiência térmica do motor e nas emissões de NO_x em motores movidos a gás natural. No estudo é utilizado um motor turbo de 6 cilindros abastecido a gás natural, onde os gases de recirculação vão ser injetados individualmente. Foi constatado na sua pesquisa que quando a mistura ar combustível é diluída com Argônio a eficiência térmica não sofre alterações. Já quando a mistura é diluída com Nitrogênio tem uma diminuição de cerca de 1,8% dessa eficiência e de 5,6% quando é diluída por dióxido de Carbono. Como se trata de gás natural a formação de NO_x é mais relevante pois sua velocidade de propagação de chama é alta com isso tem uma maior taxa de formação desse poluente e como o gás natural tem menos átomos de carbono quando comparado a o diesel a tendência de formação de particulados e de outros poluentes como HC e CO é relativamente baixa. Na pesquisa é mostrado que o gás que é diluído na mistura ar combustível que traz mais resultado quanto a redução de formação de NO_x é o CO_2 que chegou a diminuir cerca de 94% da formação de NO_x com uma diluição de cerca de 18%, seguido pelo N_2 que conseguiu uma redução 80% com a mesma quantidade de diluição e por último o argônio conseguiu uma redução de cerca de 32%.

Com estudos mostrados podemos ver que várias técnicas avançadas estão sendo estudadas com o objetivo de diminuir as emissões, como PCCI. E ainda uma técnica que já está presente no mercado porém ainda vem sendo estudada que é o EGR que como mostrado por Weifeng Li et al (2015) e Jain, Singh e Agarwal (2017) tem grande resultado na diminuição de NO_x na combustão.

Como podemos observar estudos envolvendo emissões é muito relevante e existem várias linhas de pesquisas, como a criação de modelo para a análise do comportamento das emissões com a utilização de combustíveis alternativos ou a mistura de combustível para analisar qual tem o melhor desempenho nesse âmbito. E o presente estudo irá agregar para essas análises onde serão feitos estudos envolvendo combustível alternativo, o biogás, e como é seu comportamento diante das variadas condições de um motor de combustão interna, além de fazer

comparativos com combustíveis convencionais. Também vemos estudos que fazem comparação entre modelos para avaliar qual o modelo tem o menor erro, com a utilização de modelos comerciais como base. Foi visto também a utilização de motores reais para fazer experimentos para validar muitos desses modelos ou para fazer vários experimentos para analisar os comportamentos em várias situações, e a utilização desses dados para analisar estratégias para a diminuição da formação dos poluentes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo abordará conceitos relacionados ao presente trabalho como motores de combustão interna, combustão e emissões, que são conceitos diretamente relacionados ao presente estudo, e que poderão ajudar ao melhor entendimento das análises que serão realizadas.

3.1 MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA

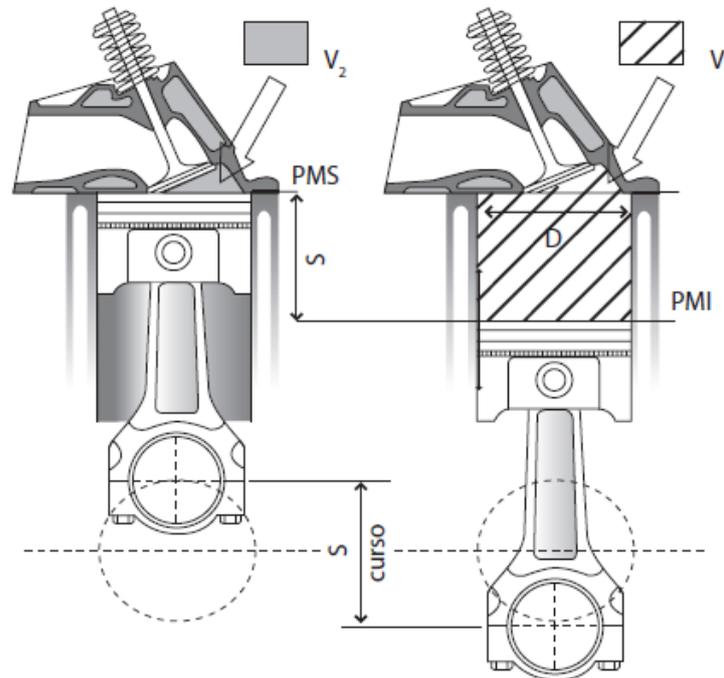
Motores de combustão interna são máquinas térmicas que permitem transformar calor em trabalho. A fonte de energia desse equipamento provem da energia química contida no combustível, que através da combustão transforma a energia química em energética cinética. Os motores podem ser classificados de diversas maneiras como pelo tipo de movimento (podendo ser alternativo, rotativo ou de impulso), tipo de ciclo (sendo os mais comuns o ciclo Otto e o Diesel), quanto a quantidade de tempos (dois ou quatro) entre outros.

Os motores mais utilizados na atualidade são motores alternativos, que o movimento é provido pelo deslocamento linear do pistão e esse movimento é transformado em rotação através de um mecanismo biela manivela. Já no motor rotativo o movimento é obtido diretamente por um movimento de rotação, exemplo desse motor é o motor Wankel. E por último os motores de impulso, que o trabalho é obtido através da força de reação dos gases expelidos em alta velocidade, esse tipo de motor é encontrado em jatos e foguetes (Brunetti, 2012).

3.1.1 Posições do pistão

Para o melhor entendimento para alguns conceitos de funcionamento do motor é importante conhecer alguns termos utilizados, como as posições do pistão no cilindro, que é mostrado na figura 1.

Figura 1 - Nomenclatura referentes às posições do pistão



Fonte: Brunetti, 2012.

PMS: Ponto Morto Superior – é a posição na qual o pistão está o mais próximo possível do cabeçote.

PMI: Ponto Morto Inferior – é a posição na qual o pistão está o mais afastado possível do cabeçote.

S: Curso do pistão – é a distância percorrida pelo pistão quando se desloca de um ponto morto para outro (do PMS ao PMI) ou vice-versa.

V1: Volume total – é o volume compreendido entre a cabeça do pistão e o cabeçote, quando o pistão está no PMI.

V2: Volume morto ou volume da câmara de combustão – é o volume compreendido entre a cabeça do pistão e o cabeçote, quando o pistão está no PMS.

Vdu: Cilindrada unitária – também conhecida como volume deslocado útil ou deslocamento volumétrico, é o volume deslocado pelo pistão de um ponto morto a outro.

D: Diâmetro dos cilindros do motor.

3.1.2 Motores Diesel e Otto

Os ciclos de motores alternativos mais conhecidos são os Otto e Diesel, a grande diferença entre os dois é que no ciclo Otto existe a necessidade de uma ignição para a combustão acontecer, enquanto no Diesel o combustível sofre ignição espontânea pela alta pressão alcançada. No motor do ciclo Otto o ar e combustível são admitidos juntos para o cilindro é inflamada por uma faísca provocada por um eletrodo. Já no motor Diesel é admitido apenas o ar ele e é comprimido até atingir temperatura suficientemente alta para ser capaz de realizar a combustão e quando o pistão atinge o ponto morto superior é injetado o combustível e a combustão ocorre espontaneamente sem a necessidade de uma faísca (Brunetti, 2012).

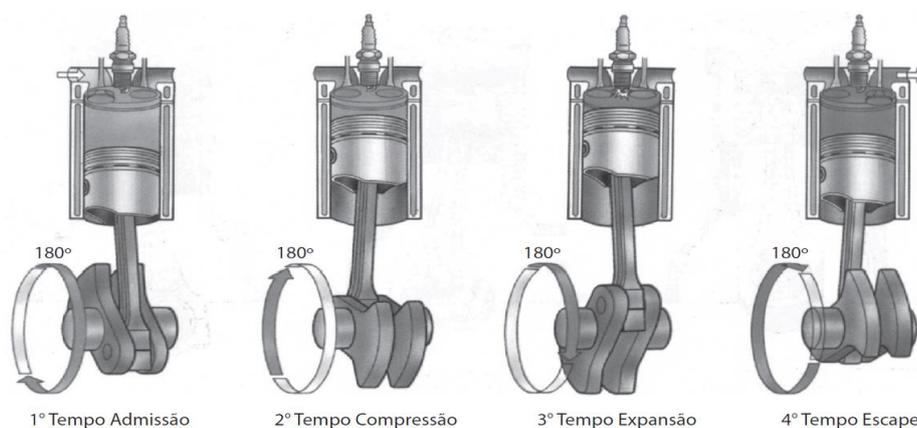
3.1.3 Motores alternativos quanto ao número de tempos

No presente tópico será abordado as diferenças nos motores de 2 e 4 tempos.

3.1.3.1 Motor de 4 tempos

Os motores alternativos ainda tem classificação relacionada ao número de ciclos de operação podendo ser de quatro tempos ou de dois tempos. Os motores de 4 tempos percorrem o curso do cilindro 4 vezes correspondendo a duas voltas da manivela. Os tempos são o de admissão, compressão, expansão e escape.

Figura 2 - Tempos do motor alternativo de 4 tempos



Fonte: Brunetti, 2012.

A figura 2 ilustra todos os tempos de um motor de quatro tempos, para um melhor entendimento é descrito a seguir todos os tempos:

- a) Admissão: O pistão se move do PMS até o PMI e com esse movimento é criado um vácuo relativo dentro do cilindro, o que resulta no fluxo de gases para dentro do cilindro, nesse momento a válvula de admissão se encontra aberta e válvula de escape fechada.
- b) Compressão: Nesta etapa a válvula de admissão é fechada e o cilindro se desloca do PMI para PMS, comprimindo a mistura ar combustível nos motores Otto ou ar no ciclo Diesel.
- c) Expansão: Quando o cilindro se encontra nas proximidades do PMS a ignição acontece, ou no caso do Diesel o combustível é injetado, com isso a combustão acontece e se tem um aumento de pressão o que faz com que o cilindro se desloque para o PMI, é nessa etapa que é realizado o trabalho útil do motor.
- d) Escape: O último tempo do motor, como o nome sugere, é para expelir o resultado da combustão, nesse momento a válvula de escape é aberta e o pistão se desloca do PMI para PMS, expelindo os gases para fora do cilindro para recomeçar todo o ciclo. (Brunetti, 2012).

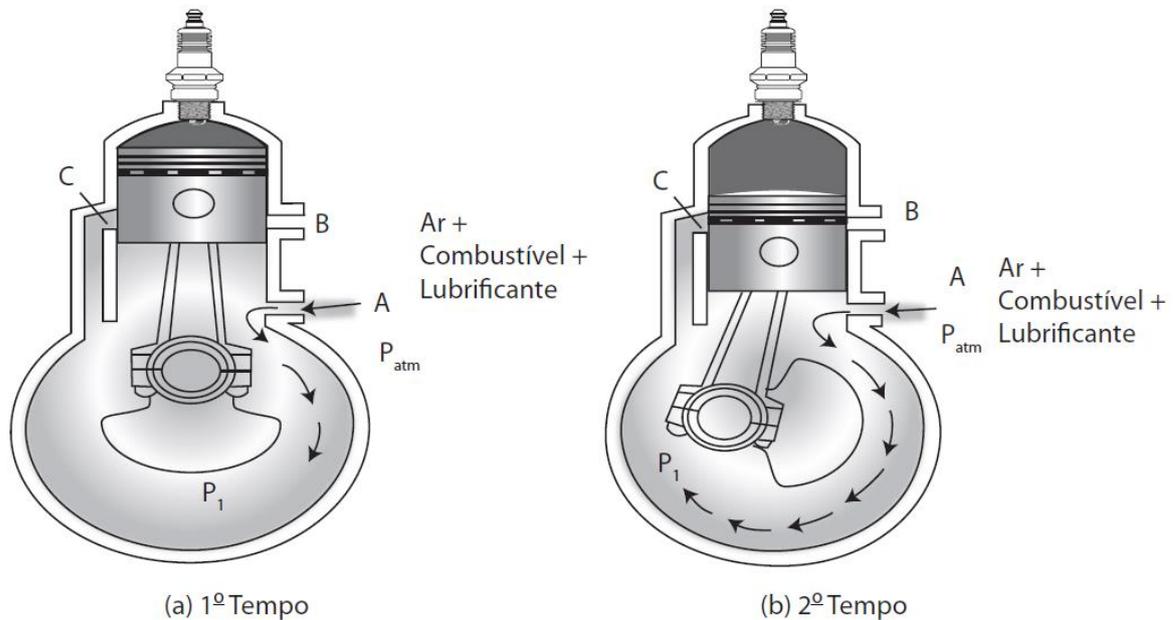
3.1.3.2 Motor de 2 tempos

Os motores de dois tempos realizam as mesmas etapas do ciclo de 4 tempos, porém dois tempos se sobrepõem em um mesmo curso e com isso dois cursos do pistão correspondem a uma volta do virabrequim, na figura 3 podemos ver os dois tempos desse tipo de motor.

Para explicar o primeiro tempo vamos considerar que o pistão se encontre no PMS e a mistura comprimida. Ao soltar a faísca a combustão é iniciada e o pistão é movido até o PMI, durante esse deslocamento o conteúdo do cárter é comprimido, em um determinado momento a passagem do escapamento (B) é aberta pela passagem do pistão, os gases queimados pela combustão que ainda estão com pressão escapam por essa abertura. Em seguida é aberto a janela de admissão (C) que põem o cárter e o cilindro em comunicação, forçando a mistura nova entrar. Esse tempo é um certo instante a passagem do escapamento e da admissão estão

abertas ao mesmo tempo, podendo haver contato entre a nova mistura e os gases que foram queimados, porém com uma adequação de projeto é possível minimizar essa ocorrência.

Figura 3 - Tempos de um motor alternativo de 2 tempos



Fonte: Brunetti, 2012.

No segundo tempo o pistão se desloca do PMI para o PMS. Com esse movimento, fecha-se a abertura de admissão (C) e em seguida fecha a de escapamento e por último abre a passagem (A), que com o vácuo criado pelo cárter devido ao movimento do pistão, é preenchido com nova mistura ar combustível. Com a chegada do pistão no PMS solta-se a faísca novamente e reinicia o ciclo (Brunetti, 2012).

3.2 COMBUSTÃO

A combustão sem dúvidas é um dos fenômenos mais importantes para a humanidade. Como visto ela é necessária para fazer os motores de combustão interna funcionar, porém a combustão não é utilizada apenas para movimentar veículos. Além do setor de transporte ser o maior consumidor de energia do Brasil, 23% da energia elétrica produzida no Brasil provém de geração através de combustíveis. (EPE, 2020)

Combustão pode ser definida como uma reação química em que um oxidante reage rapidamente com um combustível para liberar a energia química desse composto em forma de energia térmica, geralmente em forma de gases em altas temperaturas. Também ocorre liberação de energia na forma eletromagnética, a luz, energia elétrica íons e elétrons livres e energia mecânica na forma de som o barulho. (ASHRAE, 2017)

Há três maneiras de classificar a combustão quanto a razão ar combustível: completa, estequiométrica e incompleta. Reação completa de combustíveis hidrocarbonetos é quando o Carbono e o Hidrogênio são totalmente oxidados em água e dióxido de carbono, as combustões completas necessitam de excesso de ar levando em considerando a quantidade mínima de ar teórica para a oxidação do combustível. A combustão estequiométrica o combustível reage exatamente com a quantidade de oxigênio necessária para queimar todo o combustível, na combustão estequiométrica não existe nenhum combustível não queimado e nem sobra oxigênio na reação, no produto desta reação é obtido a quantidade máxima de CO_2 . A reação estequiométrica raramente ocorre na prática, já que por questões de segurança e economia é utilizado excesso de ar para garantir que todo o combustível seja queimado. O último tipo é a reação incompleta que acontece quando não existe ar suficiente para oxidar todo o combustível, com isso muitas vezes esse tipo de reação se caracteriza pela formação de monóxido de carbono. (ASHRAE, 2017)

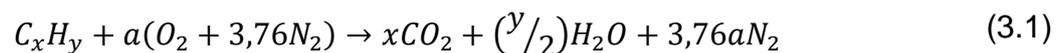
A reação do oxigênio com o combustível ocorre de acordo com alguns princípios físicos e entre eles: equações de reações químicas, lei da conservação da massa, lei da combinação das massas e a conservação de energia. O oxigênio da combustão é obtido do ar, o qual é uma mistura de outros gases como nitrogênio, oxigênio, pequenas quantidades de vapor de água, dióxido de carbono e gases inertes. Com isso na prática para calcular a combustão é considerado 21,00% de oxigênio e 79,00% de nitrogênio e gases inertes isso considerando por volume. Já na base de massa é utilizado 23,15% de oxigênio e 76,85% de nitrogênio e gases inertes. (Turns, 2013)

Um conceito muito importante para a combustão é o limite de inflamabilidade que são os limites onde o combustível consegue manter a combustão sozinha sem a necessidade de energia de externa, esses limites são divididos em superior e inferior

e pode ser modificado de acordo com o ambiente, ou seja, fatores como quantidade de ar e combustível, temperatura e pressão afetam esses limites. (ASHRAE, 2017)

Outro conceito que se relaciona com a combustão é a temperatura de ignição, ela é definida como a menor temperatura a qual é gerado um calor suficiente para que a combustão consiga se manter sem a necessidade de energia externa, ou seja, a temperatura em que o combustível entra em combustão espontânea. (ASHRAE, 2017)

Além de classificar a combustão como completa, estequiométrica e incompleta é muito comum categorizar levando a quantidade de oxidante. Se a mistura fornecida para a combustão tiver uma quantidade de oxidante maior do que a estequiométrica, diz se que a mistura é pobre em relação a combustível ou simplesmente pobre, já quando é fornecido uma quantidade de oxidante menor que a estequiométrica é dita uma mistura rica. Outro conceito importante de conhecer para um bom entendimento da combustão é a razão estequiométrica que é determinada pelo balanço atômico, considerando que o combustível reage para formar um conjunto ideal de produtos. Para uma combustão de um hidrocarboneto geral a reação de combustão pode ser dada pela forma genérica C_xH_y , e a reação pode ser escrita como (Turns, 2013):



Onde:

$$a = x + y/4 \quad (3.2)$$

O ar corresponde a 21% de O_2 e 79% de N_2 em volume, ou seja, para cada mol de O_2 no ar existem $\frac{0,79}{0,21} = 3,76$ de N_2 . A razão estequiométrica de ar combustível pode ser definida como:

$$(A/C)_{esteq} = \left(\frac{m_A}{m_C} \right)_{esteq} = \frac{4,76a * M_A}{1 * M_C} \quad (3.3)$$

Onde M_A e M_C são as massas molares do ar e do combustível respectivamente.

A combustão pode ser classificada como: rica, estequiométrica e pobre e um indicativo muito comum é a razão de equivalência que indica quantitativamente essa classificação e é definida como:

$$\phi = \frac{(A/C)_{esteq}}{(A/C)} = \frac{(C/A)}{(C/A)_{esteq}} \quad (3.4)$$

Com a relação mostrado na equação 3.4 observamos que uma mistura rica em combustível é quando $\phi > 1$, para misturas pobres em combustíveis $\phi < 1$, e para uma mistura estequiométrica $\phi = 1$. (Turns, 2013):

3.3 POLUENTES

Como resultado da combustão são formados vários poluentes como CO_2 , CO, NO_x , SO_2 , particulados, entre outros. Uma definição que pode ser dada para poluentes atmosféricos é a seguinte: poluentes atmosféricos são aquelas substancias adicionadas ao ar em quantidades suficientes para causar danos aos materiais, à fauna e a flora e que afete negativamente a saúde. (CETESB, 2020)

Os poluentes ainda podem ser classificados de duas formas, poluentes primários que são aqueles emitidos diretamente por uma fonte identificável e os poluentes secundários que são aqueles produzidos no ar por interação entre duas ou mais substancias, sejam elas poluentes ou não. Primários são lançados diretamente na atmosfera como resultado de processos industriais; processo de combustão, causas naturais, motores de combustão interna, etc. Exemplos de poluentes primários são: Óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, particulados; monóxido de carbono; dióxido de carbono, etc. Já o secundário como dito é resultado da interação entre outras substancias e temos a formação do ozônio como exemplo. (CETESB, 2020)

3.3.1 Materiais particulados

As partículas estão entre os poluentes que apresentam maiores riscos ao meio ambiente. Elas atacam os pulmões, aumentam as taxas de reação na atmosfera, reduzem a visibilidade e alteram os níveis de radiação solar que atinge o solo. Por este último fato, as partículas alteram a temperatura do solo e influenciam o crescimento das plantas (Carvalho Jr, 2003, p.21).

O comportamento dos particulados dependem principalmente do tamanho da partícula, que pode variar de 0,001 a 500 μm . A grande maioria das partículas tem

diâmetro entre 0,1 e 10 μm . As partículas menores se movem aleatoriamente por causa do seu tamanho, e por isso praticamente não se depositam no solo. Já as partículas maiores se depositam muito rapidamente no solo e não permanecem tanto tempo na atmosfera. (Carvalho Jr, 2003). Podemos ver na tabela 3 a característica do movimento de acordo com o tamanho da partícula.

Tabela 3 - Características das partículas

Tamanho	Velocidade de deposição	Características do movimento
$< 0,1 \mu m$	$4 * 10^{-5} cm. s^{-1}$ a $0,1 \mu m$	Movimento aleatório, similar ao de moléculas de gás.
$0,1 - 20 \mu m$	$4 * 10^{-3} cm. s^{-1}$ a $1 \mu m$	Partículas seguem o movimento do gás no qual se encontram.
$> 20 \mu m$	$30 cm. s^{-1}$ a $100 \mu m$	Partículas depositam-se facilmente.

Fonte: Carvalho Jr, 2003

O particulado com tamanho inferior a $0,1 \mu m$ é denominado fuligem e sua formação está associada às reações de craqueamento dos hidrocarbonetos, ou seja, complexas reações em fase gasosa que geram núcleos condensados sólidos. A formação da fuligem se dá principalmente na região primária de chama difusiva que é onde, em geral, tem menor quantidade de oxigênio. Porém a fuligem pode ser formada em qualquer região da chama onde não há uma mistura adequada entre combustível e o oxidante. (Carvalho Jr, 2003)

Na tabela 4 é listado alguns fatores de emissão de particulados para alguns processos de combustão.

Tabela 4- Fatores de emissão para alguns processos de combustão	
Processo de combustão	Fator de emissão
Carvão não pulverizado em grelhas	0,91 a 2,3 vezes o percentual de cinzas em kg/ton^{-1} de carvão queimado

Tabela 4 - continuação

Processo de combustão	Fator de emissão
Óleo combustível residual em usinas termelétricas	1,20 kg/m^{-3} de óleo
Óleo combustível em usinas termelétricas	1,85 kg/m^{-3} de óleo
Gasolina em veículos automotivos	1,44 kg/m^{-3} de gasolina
Óleo diesel em veículos automotivos	13,2 kg/m^{-3} de óleo diesel
Gás natural em caldeiras	16 a 80 $kg/10^{-6}m^{-3}$ de gás natural
Gás natural em usinas termelétricas	240 $kg/10^{-6}m^{-3}$ de gás natural

Fonte: Carvalho Jr, 2003

3.3.2 Dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre pode ser introduzido naturalmente ou por atividades humanas. A maior fonte não natural de dióxido de enxofre é a combustão, onde quase todo o enxofre contido no combustível é transformado em dióxido de enxofre, a concentração vai depender da quantidade de enxofre existente no combustível e da razão de ar combustível. (Carvalho Jr, 2003)

As quantidades de enxofre contidas nos combustíveis fósseis mais comuns são: carvão 0,1% a 6%, óleo residual 0,75% a 3%, gasolina cerca de 0,04% e diesel cerca de 0,22%. O gás natural em sua composição primária é livre de enxofre, no entanto uma pequena quantidade de enxofre é acrescentada ao gás por questão de segurança, para que ele deixe de ser inodoro. Mesmo com esse acréscimo, o gás natural apresenta uma emissão de SO_2 98% mais baixa que o óleo pesado. (Carvalho Jr, 2003)

3.3.3 Óxidos de nitrogênio

Óxidos de nitrogênio também conhecidos como NO_x é a soma de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). Geralmente NO é mais emitido na combustão, porém uma vez na atmosfera o monóxido de nitrogênio rapidamente se transforma em NO_2 .

A emissão do NO durante a combustão depende de alguns fatores como composição do combustível, modo de operação, projetos dos queimadores e câmara de combustão. A formação desse poluente é atribuída de duas fontes distintas NO_x atmosférico, formado a partir do N_2 presente no ar. Seguindo dois mecanismos de formação o NO_x térmico, que teve seu esquema de reações proposto por Zeldovich, e o NO imediato formado na região de frente de chama, que foi proposto por Fenimore. (Carvalho Jr, 2003)

A forma mais comum para a formação do NO_x é a oxidação de N_2 presente no ar. Para sistemas pré-misturados, uma estimativa de sua taxa de formação pode ser feita pela consideração de equilíbrio químico dado pela reação (Glassman, 2008):



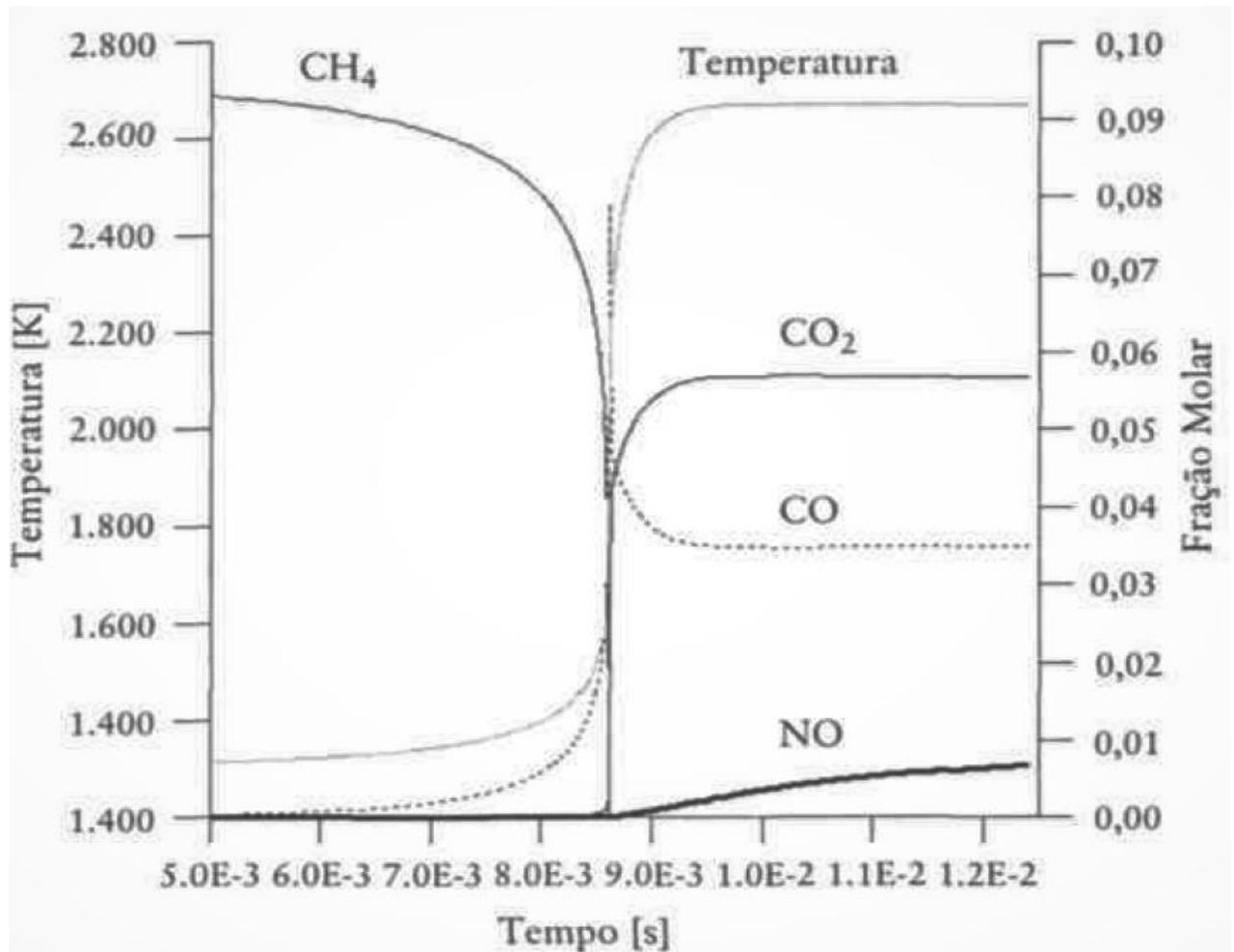
O mecanismo de Zeldovich ou NO térmico é composto pelas seguintes equações:



A reação 3.8 tem uma pequena contribuição pelo fato de ambas as espécies serem radicais. Porém para sistemas ricos essa reação deve ser considerada (Glassman, 2008). A equação 3.6 que inicia o mecanismo tem a taxa de reação muito mais lenta que a taxa das reações de combustão, sendo assim, a maior parte do NO térmico é formado no pós-chama, essa foi a conclusão encontrada por Zeldovich.

Na figura 4 podemos ver a evolução da formação de NO comparada com CO e CO_2 para uma combustão estequiométrica do CH_4 .

Figura 4 – Gráfico de formação de poluentes para combustão do metano



Fonte: Carvalho Jr, 2003.

Pode-se notar que o NO demora muito mais tempo do que CO e CO_2 para atingir a concentração de equilíbrio. Com isso é possível desacoplar o mecanismo, e a taxa de formação pode ser estimada pela equação 3.9, derivada da aproximação de regime permanente para o N e assumindo que a concentração de O pode ser calculada pela consideração de equilíbrio $O \rightleftharpoons 1/2 O_2$ (Carvalho Jr, 2003)

$$\frac{d[NO]}{dt} = 1,3 \cdot 10^4 * \exp\left(\frac{-67,650}{T}\right) [O_2]^{1/2} \cdot [N_2] \quad (3.9)$$

Onde t é o tempo, as concentrações de NO, O_2 e N_2 estão em mols/cm³ e a temperatura em K. Observando a equação é possível concluir que a formação de NO tem uma grande dependência da temperatura e uma dependência menor das concentrações de O_2 e N_2 . Com isso uma boa maneira de controlar esse poluente é evitando picos de temperatura. (Carvalho Jr, 2003).

3.3.4 Monóxido de carbono

O monóxido de carbono é resultado de uma combustão incompleta, além de representar uma perda de energia, já que o combustível não foi queimado totalmente. A combustão de um hidrocarboneto pode ser dividida em dois passos: O primeiro envolvendo a quebra do combustível formando CO e a oxidação do CO para CO_2 . É conhecido que o CO tem uma oxidação lenta, exceto se houver presença de compostos que contenham hidrogênio. Pequenas quantidades de H_2O e H_2 podem ter uma forte influência na oxidação do CO. Isso ocorre porque o passo de oxidação do CO envolvendo o radical OH é mais rápido que aqueles envolvendo O e O_2 . (Carvalho Jr, 2003). Assumindo que a água é a espécie hydrogenada primária, o mecanismo reacional que descreve a oxidação do CO pode ser escrito como (Glassman, 2008):



A reação (3.10) é lenta e contribui pouco para o total de CO_2 formado, no entanto é a reação que inicia o mecanismo. A reação (3.11) é a responsável pela formação do radical hidroxilo e a (3.12) pela maior parte da conversão do CO em CO_2 . (Carvalho Jr, 2003)

A presença de O_2 na reação é imprescindível para a oxidação do CO, além disso é preciso que o grau de mistura entre os reagentes seja elevado para que o CO formado seja convertido em CO_2 , principalmente onde não se tem um grande excesso de oxigênio. O tempo de permanência dos gases dentro da câmara de combustão também é um fator que contribui para a formação desse poluente, é preciso um tempo suficiente para compensar os atrasos químicos e físicos que envolvem a formação do CO. (Carvalho Jr, 2003).

3.4 COMBUSTÍVEIS

Combustível pode ser definido como uma substância química que quando entra em contato com um oxidante, pode produzir uma reação exotérmica, ou seja, uma reação que libera energia (Carvalho Jr, 2003). Geralmente os combustíveis são classificados de acordo com o seu estado físico gasoso, líquido ou sólido. E para tipos diferentes de combustíveis são necessárias tecnologias diferentes, combustíveis gasosos podem ser queimados pré-misturados ou difundidos. Os combustíveis líquidos precisam ser atomizados ou vaporizados e ter uma quantidade adequada de ar combustível. Nos combustíveis sólidos é necessário que o equipamento forneça calor suficiente para liberar os voláteis e manter a combustão, precisa fornecer tempo suficiente para acontecer a combustão e prover espaço para as cinzas. (AHSRAE, 2017)

3.4.1 Poder calorífico

Um conceito importante para os combustíveis é o poder calorífico que é a quantidade máxima de energia liberada por uma combustão completa de um combustível específico por unidade de massa ou volume. O calor calorífico pode ser determinado experimentalmente através do calorímetro ou através da análise química quantitativa dos elementos do combustível e dos valores de calor dos vários elementos que compõem o combustível. O poder calorífico ainda pode ser dividido em inferior ou superior, o poder calorífico superior (PCS) inclui o calor latente da vaporização da água, já o poder calorífico inferior (PCI) não leva em conta esse calor e é o mais usado quando se trata de motores de combustão interna. (AHSRAE, 2017).

3.4.2 Combustíveis gasosos

Os combustíveis gasosos já vêm sendo utilizado há um bom tempo principalmente o gás natural e o GLP (gás liquefeito de petróleo). O gás natural é quase inodoro, sem coloração que é acumulado na parte superior dos reservatórios de óleo e gás. Gás natural cru é uma mistura entre metano, altos hidrocarbonetos e

gases não combustíveis como vapor de água, sulfato de hidrogênio, hélio, GLP e gasolina, que são removidos antes da distribuição. (ASHRAE, 2017)

A composição típica do gás natural é metano, CH₄ (70 a 96%); etano, C₂H₆ (1 a 14%); propano, C₃H₈ (0 a 4%); butano, C₄H₁₀ (0 a 2%); pentano, C₅H₁₂ (0 a 0.5%); hexano, C₆H₁₄ (0 a 2%); dióxido de carbono, CO₂ (0 a 2%); oxigênio, O₂ (0 a 1.2%); e nitrogênio, N₂ (0.4 a 17%). Essa composição depende de fonte geográfica porque o gás pode ser aproveitado de várias fontes diferentes. O poder calorífico do gás natural varia entre 34 a 45 MJ/m³. (ASHRAE, 2017)

O GLP consiste principalmente em propano e butano, e são geralmente obtidos, dos produtos do refino do óleo ou pela remoção do gás liquefeito de petróleo de um reservatório de gás natural. Propano e butano nas condições normais da atmosfera se encontram na forma gasosa, mas pode ser liquefeito sobre uma pressão moderada e temperatura normal. (ASHRAE, 2017)

Outros combustíveis que estão ganhando cada vez mais espaço são os renováveis, e no caso do gasosos os biogases que podem ser produzidos de diversas fontes através da digestão anaeróbica ou gasificação térmica. A digestão anaeróbica é o processo onde a matéria orgânica é transformada em constituintes mais simples, diretamente pela ação de microrganismos e a falta de oxigênio. Essa degradação geralmente ocorre em tanques que podem ser chamados de digestor ou reator. O material orgânico pode ser pré-tratado por moimento ou mecanicamente ou por uma hidrólise química, depois é colocado no tanque onde fica por um espaço de tempo predefinido. Por exemplo, para sistemas baseados em estrumes animais o tempo de permanência no tanque pode variar de alguns dias a algumas semanas. Já para sistemas que utilizam restos de colheitas o tempo de permanência pode ser de várias dezenas de dias. Durante esse período os microrganismos atuam decompondo, e como resultado o gás produzido contém em grande parte metano e dióxido de carbono e traços de vários outros gases. (ASHRAE, 2017)

Uma das fontes que pode ser utilizada para a formação de biogás é a estação de tratamento de esgoto onde depois de separado os resíduos sólidos, o líquido é enviado para etapa de pós tratamento onde há um reator que irá permitir que as bactérias ali presentes comecem o processo de digestão. Outra fonte que pode ser utilizada são os aterros sanitários onde fica grande parte dos resíduos sólidos dos centros urbanos, naturalmente irá acontecer a decomposição dos resíduos o que vai

acabar gerando poluentes já que se esse aterro não tiver o equipamento pra aproveitar o resultado dessa decomposição, esses gases irão para atmosfera.

O processo de gasificação térmica se dá através do aquecimento da biomassa que se encontra em um ambiente sem oxigênio ou com muito pouco oxigênio, o que resulta em uma mistura de gases que podem ser utilizados como combustível.

3.4.3 Combustíveis líquidos

Combustíveis líquidos em sua grande maioria são misturas de hidrocarbonetos derivados do refinamento do petróleo. Além de hidrocarbonetos, o petróleo geralmente contém pequenas quantidades de enxofre, oxigênio, nitrogênio, vanádio e traços de outros metais e algumas impurezas como água e sedimentos. Aproximadamente todos os hidrocarbonetos leves são refinados em combustível como gasolina, GLP, querosene, diesel e outros. Já os hidrocarbonetos pesados são refinados em combustíveis residuais e outros produtos como: óleo lubrificante, graxas, asfalto e outros. (ASHRAE, 2017)

Além do poder calorífico, que já foi definido anteriormente, há outras propriedades importantes para caracterizar os combustíveis líquidos, como a viscosidade que é a resistência ao escoamento. É um conceito muito relevante por indicar como o combustível vai escoar ou se vai precisar de bomba, além de indicar a facilidade de atomização. Ponto de fulgor é a menor temperatura a qual o combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável. Outro conceito importante é o ponto de fluidez que é a mínima temperatura em que o líquido pode fluir.

4 METODOLOGIA

O objetivo do trabalho é a criação de um modelo de cinética química para analisar a formação de NO em diversas condições de um motor de combustão interna utilizando biogás como combustível. Para definir as condições do motor foi utilizado um modelo já existente de um ciclo motor. O ciclo do motor é modelado em duas zonas (zona queimada e zona não queimada). Algumas considerações foram feitas para a modelagem matemática do modelo, foi considerado que o sistema é fechado e o balanço de energia é aplicado para ângulo de rotação do virabrequim, é assumido que não tem fluxo de massa entrando e saindo do sistema.

O modelo do ciclo do motor engloba o intervalo angular de 180° até 540° o que corresponde para os ciclos de compressão e exaustão, incluindo os processos de combustão e arrefecimento. Para o estudo das emissões se faz necessário a integração do modelo de cinética química no tempo de combustão, que corresponde à contribuição do presente estudo. Na modelagem do motor é definido em que momento a combustão começa e em qual momento o combustível começa a ser queimado, com essas informações é possível dizer em quando deve começar o modelo da cinética química.

No modelo do ciclo do motor a energia em forma de calor é formada por duas partes; uma a energia térmica liberada pela combustão (Q_{cb}) e a energia dissipada pela parede do cilindro para o sistema de arrefecimento (Q_{diss}), que são mostradas nas equações 4.1 e 4.2 respectivamente.

$$\left(\frac{dQ_{cb}}{d\theta}\right) = (m_{ci})_r PCI \frac{dx_{cb}}{d\theta} \eta_c \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{dQ_{diss}}{d\theta}\right) = \left[\frac{h_g(\theta) A_t(\theta) [T_p - T(\theta)]}{w} \right] \quad (4.2)$$

A taxa de calor liberada pela combustão (4.1). Onde $\left(\frac{dx_{cb}}{d\theta}\right)$ representa a fração de combustível sendo consumido, $(m_{ci})_r$ é a massa de combustível real em(kg), PCI é o poder calorífico inferior do combustível em $\left(\frac{kJ}{kg}\right)$ e η_c é o rendimento da combustão em (%).

A taxa de calor dissipada (4.2) no cilindro é a taxa de transferência de calor por convecção. Onde $h_g(\theta)$ é o coeficiente de transferência de calor convectivo em $\left(\frac{kW}{m^2K}\right)$, $A_t(\theta)$ é a área da superfície de transferência de calor (m^2), T_p a temperatura da parede do cilindro em (K), $T(\theta)$ a temperatura dentro do cilindro instantânea em (K) e w velocidade angular em $\left(\frac{rad}{s}\right)$.

Com essas considerações, a variação da pressão e temperatura dentro do cilindro baseado no ângulo do virabrequim, pode ser obtida pelas equações 4.3 e 4.4, e o volume do cilindro, mostrado na equação 4.5, é encontrado de acordo com as características geométricas do pistão:

$$\frac{dP}{d\theta} = \frac{R}{c_v} \frac{1}{V} \frac{d(Q_{cb} + Q_{diss})}{d\theta} - \frac{R}{c_v} \frac{P}{V} \frac{dV}{d\theta} - \frac{P}{V} \frac{dV}{d\theta} \quad (4.3)$$

$$\frac{dT}{d\theta} = \frac{R}{c_v} \frac{T}{PV} \frac{d(Q_{cb} + Q_{diss})}{d\theta} - \frac{R}{c_v} \frac{T}{V} \frac{dV}{d\theta} \quad (4.4)$$

$$V(\theta) = \frac{V_d}{r-1} + \frac{V_d}{2} \left[\frac{2l}{s} + 1 - \cos\theta - \left(\left(\frac{2l}{s} \right)^2 - \sin^2\theta \right)^{0,5} \right] \quad (4.5)$$

Nestas equações, R é a constante universal dos gases em $\left(\frac{kJ}{kgK}\right)$, c_v é o calor específico a volume constante, $\left(\frac{kJ}{kgK}\right)$, V é o volume do cilindro em (m^3), P é a pressão dos gases no interior do cilindro em (Pa), T é a temperatura dos gases no interior do cilindro em (K), r é a taxa de compressão do motor, l é o comprimento da biela e s é o curso do pistão, ambos em (m), V_d é o volume deslocado entre o PMI e o PMS em (m^3), sendo b nesta equação o diâmetro do cilindro em (m). Onde V_d é calculado pela equação 4.6.

$$V_d = \frac{\pi}{4} b^2 s \quad (4.6)$$

A resolução do modelo pode ser dividida em 3 estágios, o primeiro estágio é o ciclo de compressão, onde só estar presente o calor dissipado pela parede do cilindro e o calor gerado pela combustão é zero. Já o segundo estágio considera tanto a compressão quanto a expansão e considera o calor dissipado pela parede e

gerada pela combustão. Nesse estágio, com a presença do combustível e os produtos da reação, as propriedades do fluido dentro do cilindro e conseqüentemente alguns parâmetros do modelo sofrem mudanças. No último estágio é associado ao tempo de exaustão e começa quando o ciclo de combustão terminar. Nesse estágio só é levado em conta a quantidade de calor dissipada pela parede do cilindro.

O processo de combustão do estágio dois não ocorre instantaneamente, com isso a fração de massa de combustível queimada durante a combustão é calculado segundo a função de Wiebe mostrada em 4.7:

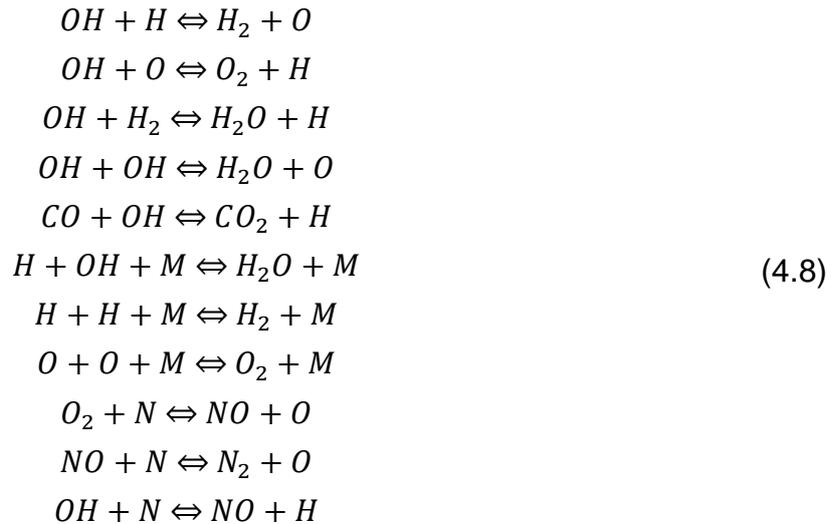
$$x_{cb}(\theta) = 1 - e^{\left[-a\left(\frac{\theta-\theta_0}{\Delta\theta}\right)^n\right]} \quad (4.7)$$

Onde, x_{cb} é a fração de massa queimada, a é constante igual a 5, n constante igual a 3, θ é o ângulo do virabrequim, θ_0 é o ângulo onde a combustão começa e $\Delta\theta$ é a duração da combustão.

4.1 DETALHES DO MODELO DE CINÉTICA QUÍMICA COMPLETO

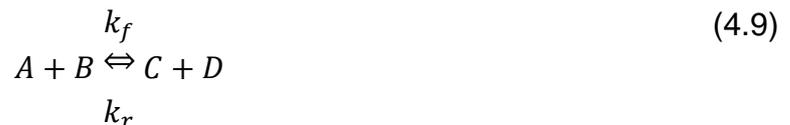
O equilíbrio químico é muito utilizado para prever os produtos de uma reação, porém para atingir o equilíbrio a reação depende do tempo e que as condições como pressão e temperatura se mantenham aproximadamente constantes durante esse período. No motor de combustão interna as condições são muito dinâmicas, pressão e temperatura variam bastante pois o motor trabalha em várias situações diferentes, podendo variar por exemplo a quantidade de ar que entra no cilindro a cada ciclo, o que influencia diretamente na temperatura do cilindro. Outro fator que influencia bastante as condições do motor é a rotação, já que o motor pode trabalhar em várias rotações diferentes e afeta diretamente o tempo que o motor tem para completar a combustão. Por essas e outras razões o equilíbrio químico não é uma boa escolha para modelar a combustão de um motor e é utilizada a cinética química.

O modelo de cinética foi construído levando em consideração o mecanismo reacional mostrado na equação 4.8 e que corresponde as mesmas equações já utilizadas no trabalho de Way (1976).



Onde M é o terceiro corpo de colisão, que foi considerado o N_2 .

O ponto principal da cinética química é a construção da equação da taxa de formação para a substancia, que é feito da seguinte forma:



$$\frac{d[A]}{dt} = k_r[C][D] - k_f[A][B] \tag{4.10}$$

Onde $[X_i]$ é utilizado para denotar concentração molar ($Kmol/m^3$) e a taxa de formação é dada em $Kmol/m^3.s$. A taxa de formação para mecanismos de várias etapas deve considerar todas as equações que contém o elemento que queremos avaliar, com isso chegamos na seguinte equação:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \sum_{i=1}^L (v''_{ji} - v'_{ji})k_{if} \prod_{j=1}^N [X_j]^{v'_{ji}} - \sum_{i=1}^L (v''_{ji} - v'_{ji})k_{ir} \prod_{j=1}^N [X_j]^{v''_{ji}} \tag{4.11}$$

Onde v'_{ji} e v''_{ji} são os coeficientes estequiométricos da equação corresponde dos produtos e reagentes, respectivamente, para a j -ésima espécie química. k_{if} são as constantes de reação direta e a k_{ir} são as constantes de reação inversa.

Com isso se aplicarmos a equação 4.11 no mecanismo 4.8 para o elemento NO, iremos obter a equação 4.12.

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_{1f} * N_2 * O + k_{2f} * N * O_2 + k_{3f} * N * OH - k_{1r} * NO * N - k_{r2} * NO * O - k_{r3} * NO * H \quad (4.12)$$

Para os outros elementos, é utilizado um procedimento semelhante para a obtenção da equação diferencial que representa a sua variação no tempo.

Para o presente trabalho será realizada a seguinte consideração: Oxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2) são agrupados juntos e conhecidos como NO, porém dentro do cilindro o oxido nítrico é predominante (Heywood, 1988) com isso no presente estudo os resultados de NO representarão NO.

Para completar o modelo ainda precisa das constantes de reação direta e inversa, que foram encontradas em diversas literaturas, como mostrado na tabela 5:

Tabela 5 – Constantes das reações

Reação	Equação	Referência
$OH + H \Rightarrow H_2 + O$	$4.878 * T^{2.8} * e^{-1950/T}$	Tsang, W. Hampson, e R. F, 1986
$H_2 + O \Rightarrow OH + H$	$51.188 * T^{2.67} * e^{-3160/T}$	Baulch, D. L. et al, 1992
$OH + O \Rightarrow O_2 + H$	$4.517 * 10^{11} * T^{-0.5} * e^{-30/T}$	Tsang, W. Hampson, and R. F, 1986
$O_2 + H \Rightarrow OH + O$	$9.756 * 10^{10} * e^{-7470/T}$	Baulch, D. L. et al, 1992
$OH + H_2 \Rightarrow H_2O + H$	$10.238 * 10^4 * T^{-1.6} * e^{-1660/T}$	Baulch, D. L. et al, 1992
$H_2O + H \Rightarrow OH + H_2$	$4.517 * 10^5 * T^{-1.6} * e^{-9270/T}$	Baulch, D. L. et al, 1992
$OH + OH \Rightarrow H_2O + O$	$35.7 * T^{2.4} * e^{1062/T}$	Smith, Gregory P. et al, 2020
$H_2O + O \Rightarrow OH + OH$	$4.577 * 10^6 * T^{1.3} * e^{-8605/T}$	Tsang, W. Hampson, e R. F, 1986
$CO + OH \Rightarrow CO_2 + H$	$6.745 * 10^6 * e^{0.0091*T}$	Tsang, W. Hampson, e R. F, 1986
$CO_2 + H \Rightarrow CO + OH$	$1.505 * 10^6 * e^{-13300/T}$	Tsang, W. Hampson, e R. F, 1986
$H + OH + M \Rightarrow H_2O + M$	$2.20 * 10^{19} * T^{-2}$	Tsang, W. Hampson, e R. F, 1986
$H_2O + M \Rightarrow H + O + M$	$3.493 * 10^{12} * e^{-52920/T}$	Tsang, W. Hampson, e R. F, 1986
$H + H + M \Rightarrow H_2 + M$	$5.439 * 10^{12} * T^{-1.3}$	Tsang, W. Hampson, e R. F, 1986
$H_2 + M \Rightarrow H + H + M \Leftrightarrow$	$4.577 * 10^{16} * T^{-1.4} * e^{-52530/T}$	Tsang, W. Hampson, e R. F, 1986
$O + O + M \Rightarrow O_2 + M$	$1.2 * 10^{11} * T$	Smith, Gregory P. et al, 2020
$O_2 + M \Rightarrow O + O + M$	$1.807 * 10^{15} * T^{-1} * e^{-59380/T}$	Tsang, W. Hampson, and R. F, 1986
$O_2 + N \Rightarrow NO + O$	$9.033 * 10^6 * T * e^{-3270/T}$	Baulch, D. L. et al, 1992

Tabela 5 - Continuação

Reação	Equação	Referência
$NO + O \Rightarrow O_2 + N$	$6.865 * 10^5 * T^{1.13} * e^{-19200/T}$	Baulch, D. L. et al, 1992
$NO + N \Rightarrow N_2 + O$	$4.276 * 10^{10} * e^{-3270/T}$	Baulch, D. L. et al, 1992
$OH + N \Rightarrow NO + H$	$2.830 * 10^{10}$	Baulch, D. L. et al, 1992
$O + H \Rightarrow OH + N$	$2.168 * 10^{11} * e^{-24910/T}$	Baulch, D. L. et al, 1992

Fonte: O Autor, 2020

Como visto o modelo é um sistema de equações diferenciais ordinária, um problema de valor inicial. E para a resolução do modelo foi escolhido o método numérico de Runge Kutta de 4º ordem, onde é encontrado uma boa junção entre simplicidade de implementação e um baixo erro associado para passos muito pequenos. Para isso foram utilizados passos variáveis para diferentes temperaturas, quanto maior a temperatura maior a quantidade de passos no tempo para que o sistema tenha uma boa resposta já que o sistema é muito sensível à temperatura, devido as constantes de reação direta e inversa envolvidas que são de origem experimental. O método de Runge Kutta é dado pelas equações 4.13 a 4.17:

$$Y_{k+1} = Y_k + \frac{h}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_3) \quad (4.13)$$

$$K_1 = f(x_k, y_k) \quad (4.14)$$

$$K_2 = f\left(x_k + \frac{h}{2}, y_k + K_1 \frac{h}{2}\right) \quad (4.15)$$

$$K_3 = f\left(x_k + \frac{h}{2}, y_k + K_2 \frac{h}{2}\right) \quad (4.16)$$

$$K_4 = f(x_k + h, y_k + K_3 h) \quad (4.17)$$

Onde f é a equação diferencial, h o passo no tempo, Y_{k+1} é o resultado no passo $k+1$ e Y_k é o resultado do passo anterior, que no primeiro passo seria a condição inicial do problema.

Para a resolução do modelo é preciso definir as condições iniciais já que se trata de um problema de valor inicial, com isso foi feito a seguinte consideração: como se trata de uma motor a combustão interna, antes de começar a combustão os únicos componentes presentes dentro do cilindro são os reagentes que nesse caso é o combustível mais o ar. No modelo foram considerados os componentes do ar como sendo oxigênio, nitrogênio e vapor de água. Para o melhor funcionamento do

modelo, visto que se não tiver um valor inicial para a água algumas equações do modelo não vão participar da cinética química, além de ser uma boa aproximação da realidade já que o ar tem uma porcentagem de vapor de água. Foi considerado uma umidade relativa do ar de aproximadamente 75%, que é próximo da média anual de umidade relativa do ar da cidade do Recife que é de 79,3% (Dantas, 2008), na temperatura de 30° resulta em 3% de moléculas de água em volume. Para manter a proporção de 21% de O₂ e 79% de N₂ é multiplicado por 0,97 o que resulta nos seguintes valores.

Tabela 6 - Composição do ar em volume

O ₂	20,37%
N ₂	76,63%
H ₂ O	3%

Fonte: O Autor, 2020.

E como dito anteriormente, o modelo da cinética química tem que ser integrado ao modelo do motor no ciclo da combustão. Com isso o modelo da cinética química só começa a efetivamente calcular os produtos da reação a partir do momento em que o motor começa a queimar o combustível, e como o motor é dividido em duas zonas a partir desse momento tem a temperatura de queima que é utilizada como entrada para o presente modelo. As condições iniciais, que são as concentrações dos reagentes, que como visto serão os componentes presente no ar, são calculados no passo anterior ao começo da queima. Com isso tem-se a concentração inicial dentro do cilindro no momento anterior à combustão. O modelo da cinética química funciona até o momento em que a válvula de escape é aberta.

O modelo do motor precisa de dados de entrada para caracterizar o combustível que são: o poder calorífico inferior e a relação ar combustível estequiométrica. O cálculo do poder calorífico para o biogás foi feito da seguinte maneira, como o combustível presente no biogás é o metano foi feita uma relação entre o poder calorífico inferior do metano com a porcentagem presente na composição do biogás. O poder calorífico inferior do metano é de 49,997 MJ/kg (ASHRE, 2017) com isso para obter o poder calorífico das composições do biogás foi feito da seguinte maneira:

Considerando 1 Kmol de biogás a composição ficará $xCH_4 + yCO_2$, onde x e y são as porcentagens de metano e dióxido de carbono respectivamente, em volume.

Porém para o cálculo da proporção do poder calorífico é necessário encontrar a relação em base de massa, que é da seguinte forma:

$$m_{tot} = x * 16 + y * 44 \quad (4.18)$$

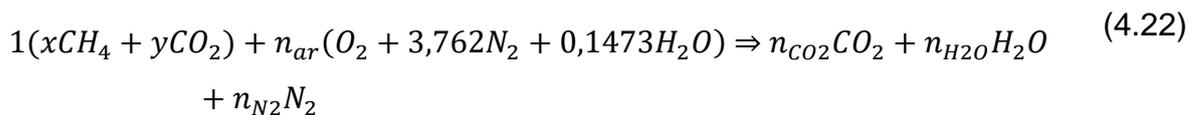
$$\%CH_4 = \frac{x * 16}{m_{tot}} \quad (4.19)$$

$$\%CO_2 = \frac{y * 44}{m_{tot}} \quad (4.20)$$

Onde 16 é a massa molar do CH_4 e 44 a massa molar do CO_2 , com isso conseguimos calcular a quantidade de massa de CH_4 presente na composição e a partir do valor do poder calorífico do metano obtemos o poder calorífico do biogás, considerando que o CO_2 não é combustível, com isso obtemos a seguinte relação:

$$PCI_{biogás} = \%CH_4 * 49,997 \quad (4.21)$$

Para o cálculo da razão ar combustível teórica foi considerada uma combustão estequiométrica:



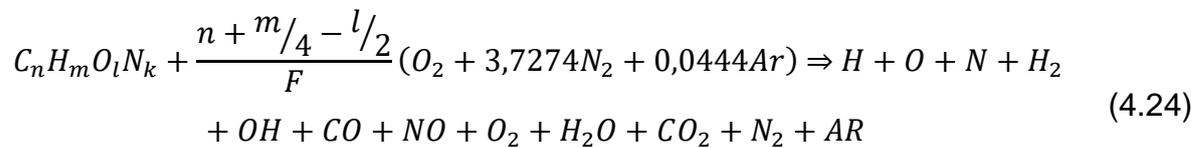
$$\frac{ar}{combustivel} = \frac{n_{ar}(32 + 3,762 * 28 + 0,1473 * 18)}{(x * 16 + y * 44)} \quad (4.23)$$

A relação ar combustível estequiométrica é necessária como entrada para o modelo do motor e a partir dela calcular a quantidade de combustível que vai está disponível para a combustão.

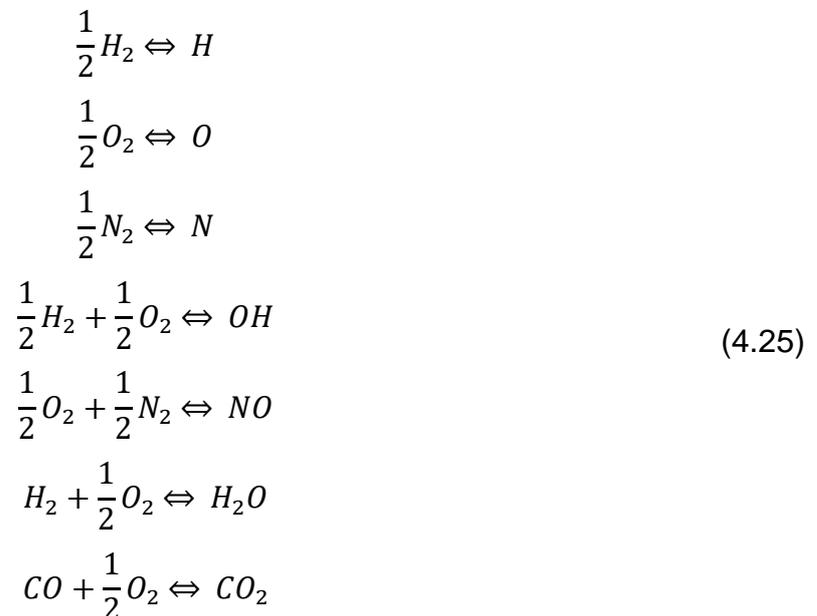
4.2 MODELO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Para realizar um comparativo entre modelos, foi utilizado o equilíbrio químico para observar o comportamento em uma situação em que é muito difícil o equilíbrio

ser alcançado. Para realizar o teste em equilíbrio químico foi utilizado o programa TPEQUIL. O TPEQUIL é um software que capaz de calcular os produtos da combustão em equilíbrio e as propriedades termodinâmicas, tendo como entrada a composição do combustível (que pode ter componentes como: C, H, O e N), razão de equivalência, temperatura e pressão. O ar considerado tem a composição simplificada de 79% (em volume) de nitrogênio e 21% (em volume) de oxigênio. O programa é capaz de prever H , O , N , H_2 , OH , CO , NO , O_2 , H_2O , CO_2 e N_2 , para isso é considerado a equação de combustão mostrada em 4.24. (Olikara e Borman, 1975)



Para resolver o sistema de equações que surgirá após a estequiometria, precisa de mais 7 equações, e vão ser utilizadas as equações de equilíbrio mostrado em 4.25:



Com isso é utilizado o método de Newton Raphson para resolver o sistema de equações e obter as concentrações dos produtos da reação.

Para a entrada de temperatura e pressão foram utilizados uma média de temperatura da combustão e média de pressão para poder ser realizado o estudo.

Com essa consideração só é possível ter a resposta de um ponto do ciclo que é o ponto médio, diferente dos modelos de cinética química que consegue estimar a formação de NO para todos os pontos do ciclo de combustão. As condições adotadas são mostradas na tabela 7.

Tabela 7 - Condições de equilíbrio

Condições de equilíbrio	
Temperatura média	1696,21 K
Pressão média	3672257,774 Pa

Fonte: O Autor, 2020

4.3 MODELO DA CINÉTICA QUÍMICA COM UMA EQUAÇÃO

Em muitas literaturas o estudo da formação de NO é feita com modelos simplificados que geralmente são apenas uma equação. Para comparar o desempenho dessas simplificações com modelos mais completos e também por questões de validação do modelo do presente trabalho, é interessante fazer comparações com modelos mais simples que já estão validados na literatura. A equação que vai ser utilizada será a 4.26 da literatura do Carvalho Jr (2003).

$$\frac{d(NO)}{dt} = 6,04 * 10^{13} * \frac{e^{\frac{-69090}{T}}}{T^{\frac{1}{2}}} * (O_2)^{\frac{1}{2}} * (N_2) \quad (4.26)$$

Onde (NO), (O₂) e (N₂) são as concentrações dos respectivos gases em (mol/m^3), T a temperatura em Kelvin e o resultado da equação é dado em $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$.

O modelo da cinética de uma equação assim como o modelo da cinética química com mais equações foi integrado no ciclo de combustão do modelo do motor, tendo como entrada a temperatura da zona queimada e a concentração de ar que foi admitida pelo motor. Foi resolvido também pelo método de Runge Kutta que foi mostrado na seção 4.1. Com isso foi possível obter a formação de NO para todos os pontos da etapa de combustão.

4.4 DEFINIÇÃO DOS ESTUDOS PARAMÉTRICOS

Para definição dos estudos, primeiro serão definidos os combustíveis utilizados e as características do motor que será a mesma para todas as análises. As características do motor foram baseadas E.torQ 1.6 16V flex que são mostrada na tabela 8:

Tabela 8 - Características do motor

Características do motor	
Número de cilindros	4
Diâmetro do cilindro	77 mm
Curso	85,8 mm
Cilindrada	1,598 cm ³
Taxa de compressão	10,5:1

Fonte: Ficha técnica - Fiat Punto Essence 1.6 Flex 16v 5p, 2011

Já para os combustíveis foram utilizados dois tipos de biogases, etanol e gasolina. A composição do biogás pode variar bastante dependendo principalmente de como foi obtido, com isso foi feito o estudo com duas composições uma com o biogás obtido de resíduos do esgoto e a outra obtida através da biomassa de grama.

Tabela 9 - Composição dos biogases de esgoto

Biogás bruto	Gothenburg Suécia	Stockholm Suécia	Lille França	Roma Itália
Em produção	Desde 2000	Desde 1996	Desde 1969(1975)	<1994
Data de análise	-	2001	-	1998
Matéria prima	Esgoto	Esgoto	Esgoto	Aterro
CH ₄ (%volume)	Média 65	Média 65	63,5	50-60

Tabela 9 - Continuação

Biogás bruto	Gothenburg Suécia	Stockholm Suécia	Lille França	Roma Itália
CO ₂ (%volume)	Média 34,4	Média 35	35,5	37-47
H ₂ (%volume)				Resto
O ₂ (%volume)	<0,1		0,2	Resto
N ₂ (%volume)	<0,5		0,7	Resto
H ₂ O (mg/m_n^3)				
H ₂ S (ppm)	<10 ppm		3000	5000 - 10000
CL, FI (mg/m_n^3)				5 – 10 ppm

Fonte: Bruijstens *et al.* 2008.

Tabela 10 - Composição dos biogases obtidos da grama

Biomassa	Composição dos gases (%)		
	CH ₄	CO ₂	NH ₃
Capim - Elefante	48,45	47,82	3,73
Lentilha d'água	50,34	48,81	0,85
Capim	54,36	43,03	2,61

Fonte: Bedoić *et al.*, 2019.

Para o propósito do presente estudo foi considerada a composição do biogás como sendo apenas CH_4 e CO_2 com isso foi feito a normalização da composição para manter a proporção. Foram escolhidos para a composição do biogás de esgoto a composição de Gothenburg e para a composição da grama foi utilizada Capim-elefante.

Tabela 11 - Composição dos biogases normalizada em massa

Composição do biogás em massa	
Biogás de esgoto	40,74%CH ₄ e 59,26%CO ₂
Biogás da grama	27%CH ₄ e 73%CO ₂

Fonte: O Autor, 2020.

O poder calorífico e a relação ar combustível dos dois biogases foram calculados através das equações 4.21 e 4.23 respectivamente, que são mostrados na tabela 10:

Tabela 12 - Dados dos biogases

Biogás	Poder calorífico inferior (MJ/kg)	Relação ar/combustível $Kmol_{ar}/Kmol_{comb}$
Biogás de esgoto	20,366	7,128
Biogás da grama	13,499	4,711

Fonte: O Autor, 2020.

A gasolina considera 27% de etanol que é a máxima permitida pela ANP na sua composição, essa é a gasolina tipo C que é comercializada no Brasil o poder calorífico inferior foi obtido diretamente da ANP e a relação ar combustível foi calculada de forma similar a mostrada na equação 4.23. Já o etanol foi utilizado possui um poder calorífico de $26,359 \text{ KJ}/\text{kg}$ (ANP, 2019) e com uma relação ar combustível teórica de $9,13 \text{ kmol}_{ar}/\text{Kmol}_{comb}$ que foi calculada através de uma equação similar a 4.23.

Tabela 13 - Dados dos combustíveis

Combustível	Poder calorífico inferior (MJ/kg)	Relação ar/combustível $Kmol_{ar}/Kmol_{comb}$
Gasolina	39,330	14,060
Etanol	26,359	9,130

Fonte: O Autor, 2020

Para definição de quais estudos serão realizados, foi considerado estudos que já foram realizados em outras literaturas. Além de estudos considerados relevantes para o objetivo do presente trabalho.

Foi realizado a comparação entre os três modelos apresentados o modelo de uma equação, equilíbrio químico e cinética química completo. Onde foi utilizado as mesmas condições para os modelos da cinética química e de uma equação como: 1000 RPM, razão de equivalência igual a 1, ângulo de ignição de 24° APMS (antes do ponto morto superior) e o mesmo combustível o Etanol, já o modelo de equilíbrio

químico como dito na seção 4.2 foi utilizado a média de pressão e temperatura do ciclo de combustão, além do estudo com a temperatura média foi realizado um estudo com a temperatura máxima de 2518 K e a pressão correspondente nesse ponto de 4461534 Pa.

Um estudo escolhido foi a análise da influencia da composição do biogás para isso foi utilizado dois biogases, o de esgoto e o da grama, na formação de NO. Para isso foi utilizado os dados da tabela 10 e condições de operação iguais que foi de 1000 RPM, sigma igual a 1 e o mesmo ângulo de ignição de 24° antes do ponto morto superior, utilizando o biogás de esgoto como combustível.

Outra análise realizada foi o efeito da rotação na formação de NO, onde foi variado a rotação entre 1000 a 2000 RPM incrementando de 200 em 200 RPM, as condições de sigma foi a mesma para todas as rotações assim como o ângulo de ignição, utilizando o biogás de esgoto como combustível.

Também foi estudado o impacto da relação ar combustível na formação de NO, as condições de análise foram iguais em todos os pontos analisados que foi a rotação de 1000 RPM e ângulo de ignição de 24° APMS, e foi variado a razão de equivalência de 0,8 a 1,4 com o biogás de esgoto como combustível.

A última análise de variação de condição do motor foi a análise da mudança do ângulo de ignição e sua influência na formação de NO, onde o ângulo de ignição variou de 10 a 30 graus antes do ponto morto superior incrementando 5 em 5 graus, e as outras condições como rotação e razão de equivalência foram mantidas constantes para todas as análises, com o biogás de esgoto como combustível.

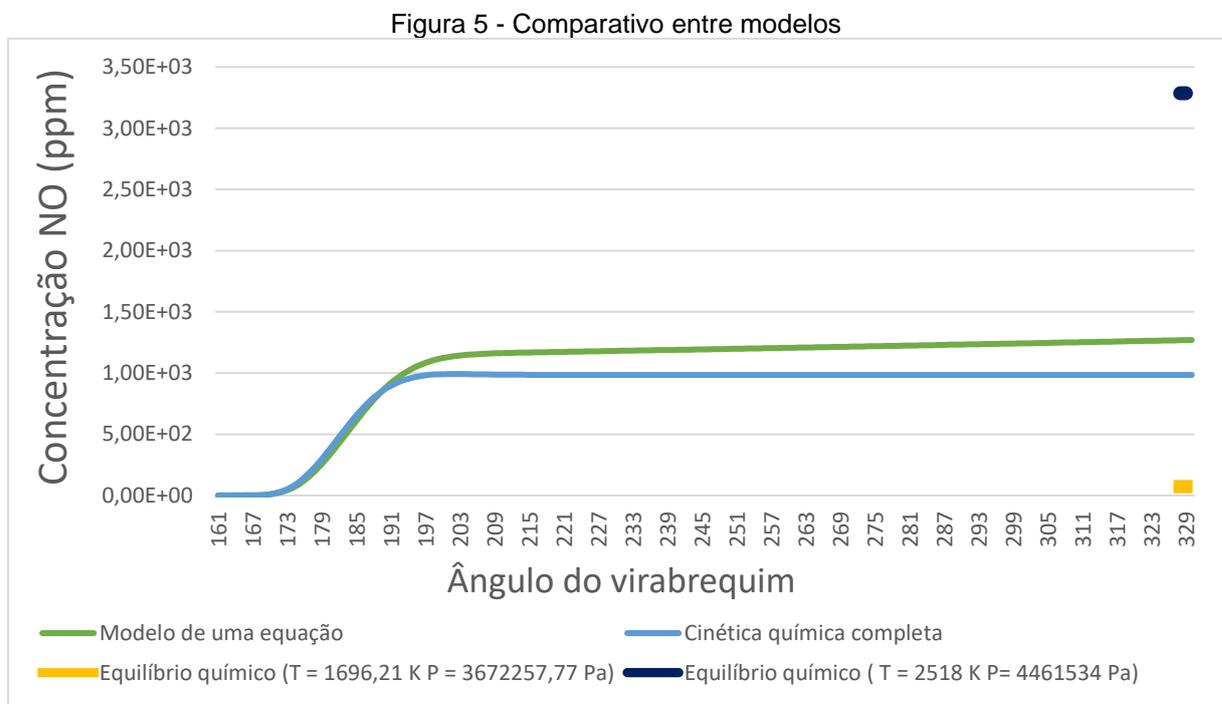
E foi realizado um comparativo entre combustíveis utilizando o biogás de esgoto, etanol e gasolina com as características que foram mostradas nas tabelas 12 e 13 respectivamente, todas as análises foram utilizando uma rotação de 1000 RPM, razão de equivalência igual a 1 e ângulo de ignição de 24° APMS.

5 RESULTADOS

No presente capítulo será mostrado os resultados obtidos dos estudos definidos no capítulo 4.

5.1 COMPARATIVO ENTRE MODELOS

Foi realizado um comparativo entre os três modelos, o da cinética química de uma equação, o modelo da cinética completa e o modelo do equilíbrio químico. Utilizando etanol como combustível, com razão de equivalência igual a 1, ângulo de ignição de 24° APMS e rotação de 1000 RPM.



Fonte: O Autor, 2020.

Observa-se na figura 5 que os dois modelos de formação de NO tem comportamentos similares, diferindo um pouco no comportamento no final já que o modelo de uma equação não considera o consumo de NO por isso a concentração do NO não para de aumentar, mas mesmo não considerando o consumo do NO os valores de formação final ficaram com uma diferença de aproximadamente 28,96%.

Essa diferença de valor pode ser explicada pelo fato que no modelo da cinética química completa considera outros elementos além do O_2 e N_2 na formação de NO, já no modelo simplificado é apenas considerado O_2 e N_2 , o que torna o modelo mais completo, uma solução mais aproximada da realidade. Ainda assim,

pode-se ver que o modelo de uma equação traz um bom resultado e que ele está representando bem a formação de NO, já que mostra bem a dependência com a temperatura.

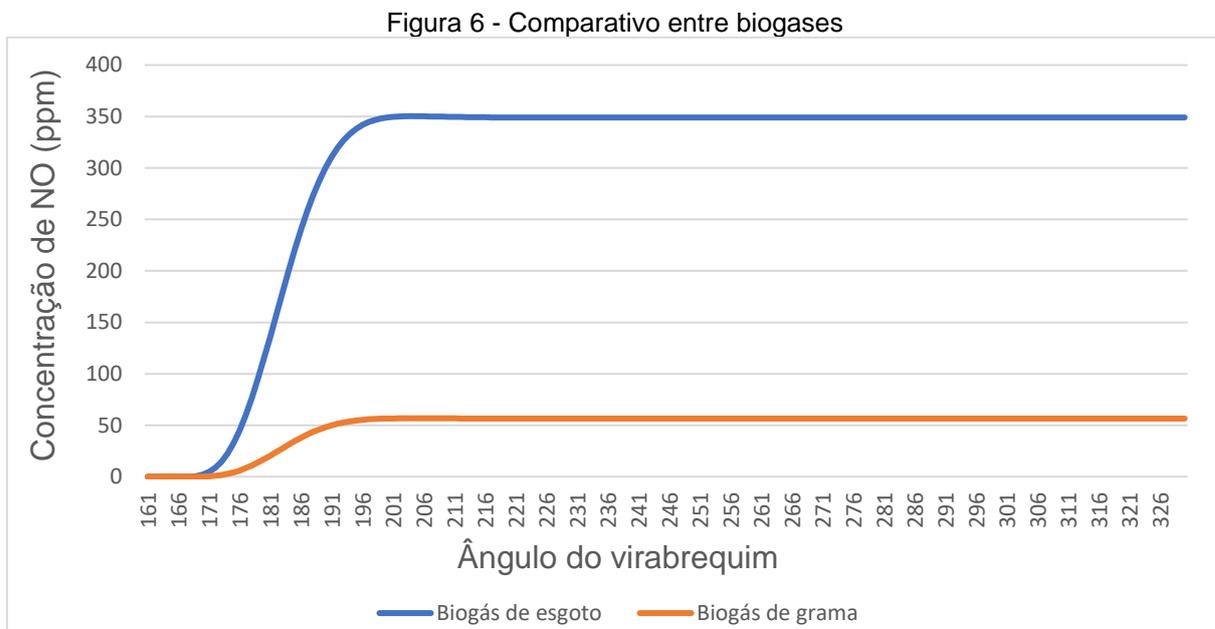
O equilíbrio químico retorna o valor de 72,1 ppm, utilizando a pressão e temperatura média, percebe-se que o valor da concentração está bem abaixo tanto do modelo completo como a do modelo simplificado, já que como a formação do NO é diretamente ligada com a temperatura e pressão da reação e no equilíbrio químico foi adotado a média de temperatura da combustão a temperatura é bem inferior à dos modelos de cinética química que atingiram uma temperatura máxima de 2518 K e o equilíbrio químico a temperatura ficou constante a 1696,21 K. Podemos observar a grande influência da temperatura e pressão na formação de NO no estudo realizado com a temperatura máxima (2518 K) e pressão correspondente a esse ponto (4461534 Pa), onde nessa condição vemos que a concentração de NO foi bem mais alta. Outro fator que justifica a diferença de resultado entre o equilíbrio e cinética química, é de que fazendo a consideração de equilíbrio químico o NO vai estar sendo consumido e produzido durante toda a reação, deixando o resultado bem mais sensível a temperatura e pressão. Já no modelo mais completo o consumo só acontece para condições de concentração de NO alta e altas temperaturas, o que ocorre perto do final da combustão, e no modelo simplificado não tem em consideração nenhuma relação ao consumo de NO. O modelo de uma equação não foi escolhido para fazer as análises pois além de ter uma diferença de resultado comparado com o modelo mais completo, com o biogás e em situações diferentes de 1000 RPM e razão de equivalência diferente de 1, o modelo não consegue representar bem o comportamento.

5.2 COMPARATIVO ENTRE BIOGASES

Realizando a comparação entre os dois biogases, esgoto e grama, apresentados anteriormente e utilizando as condições de rotação de 1000 RPM, razão de equivalência igual a 1 e ângulo de ignição de 24° APMS, chegou-se ao resultado mostrado na Figura 6.

Observa-se que há uma grande diferença quanto a formação de NO entre as duas composições, que no biogás onde a concentração de metano é maior a concentração de NO é maior. Mesmo com apenas um aumento de 15% da

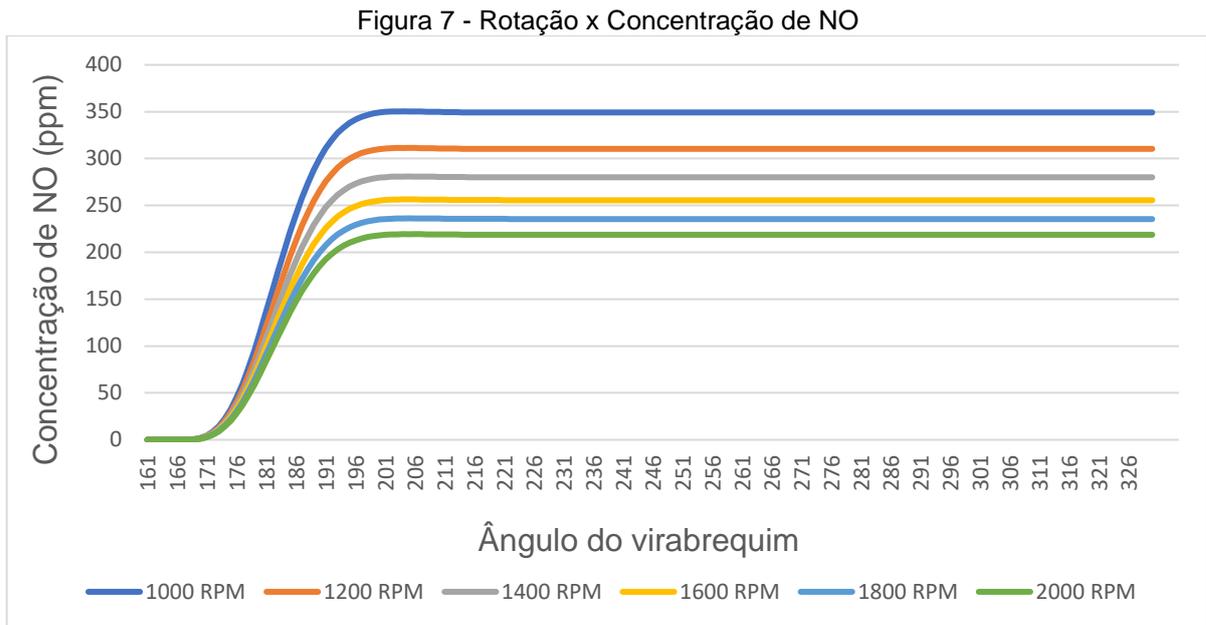
concentração de metano em volume teve um grande aumento de cerca de 525% na concentração de NO. Esse aumento de 15% em volume de metano resultou em um aumento de quase 66% do poder calorífico do biogás de esgoto, pois o aumento da massa de metano na concentração foi aproximadamente da mesma ordem e o poder calorífico está diretamente ligado à concentração em massa de metano. Embora tenha esse aumento significativo na quantidade de poder calorífico a energia disponível para os dois biogases foram similares o biogás de esgoto com 4,6 KJ de energia e o de grama com 4,62 KJ, isso pois a relação ar combustível do biogás de grama é quase metade da relação do de esgoto o que faz com que seja admitido mais combustível, com isso a energia liberada durante a combustão pelos dois combustíveis são similares.



Com isso vemos que realmente o que resultou na diferença de formação de NO foi a composição do biogás que como visto, teve diferença mínima de energia disponível. Com essa pequena diferença de energia, resultou em uma diferença de temperatura máxima no cliço, o biogás de esgoto foi visto que o pico de temperatura chegou a aproximadamente 2445 K e no biogás da grama chegou a 2301 K, uma diferença de 144 K, que sem dúvida também teve uma contribuição nesse aumento de formação de NO, mas não é o único fator que influenciou esse aumento grande de formação de NO, mostrando que a composição do biogás é um fator que influencia diretamente a formação de NO.

5.3 COMPARATIVO DA ROTAÇÃO

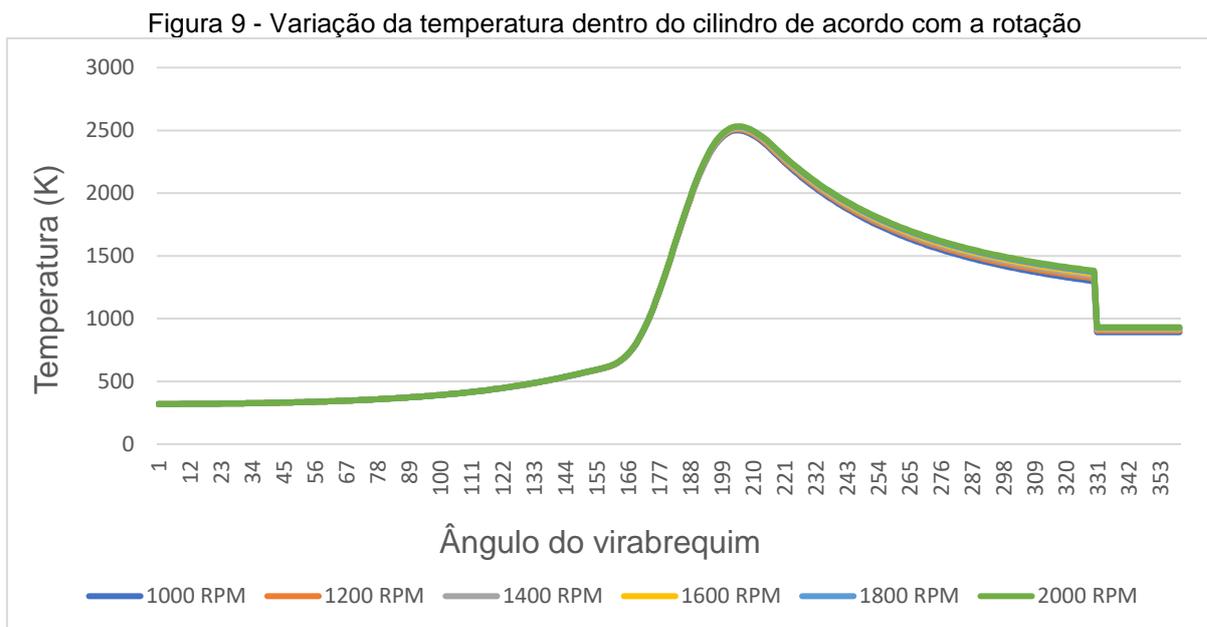
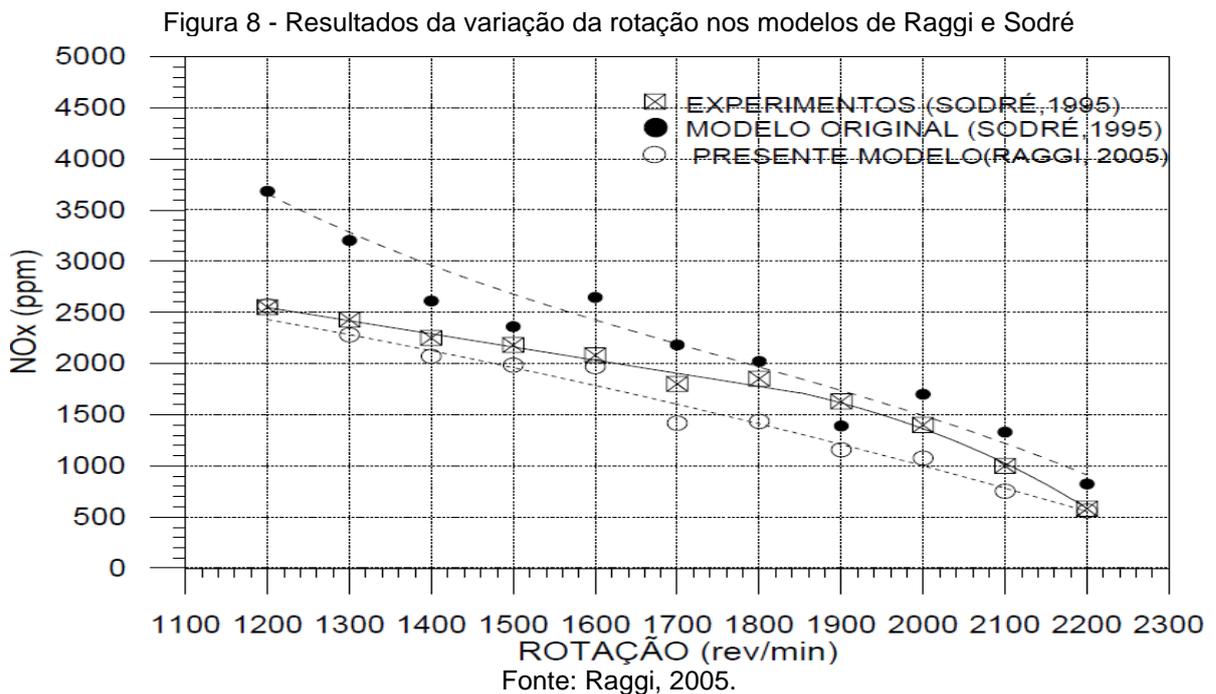
Foi analisada a influência da rotação na formação de NO na combustão do biogás de esgoto e o resultado foi mostrado na figura 7. As condições da simulação utilizadas foram iguais para todas as rotações de sigma 1 e ângulo de ignição de 24° APMS:



Fonte: O Autor, 2020.

Analisando o comportamento mostrado na figura 7, é visto que a concentração de NO diminui com o aumento da rotação. O aumento de temperatura não é substancial o suficiente para afetar a formação de NO, por exemplo o aumento de temperatura média da combustão de 1000 RPM para 2000 RPM foi de apenas 25 K. Como podemos ver na figura 9, onde a temperatura para todas as rotações são aproximadamente a mesma. Sabemos que a temperatura tem grande influência na formação de NO. Porém há outro fator que também influencia bastante o mecanismo de formação que é o tempo disponível para a combustão. E com o aumento da rotação temos uma diminuição substancial no tempo da combustão, o tempo de combustão a 1000 RPM é 50% maior do que para 2000 RPM, com isso vemos que o tempo de combustão também tem uma grande influência na formação de NO já que o mecanismo não terá tempo suficiente para formar o NO. Este mesmo comportamento foi obtido pelo estudo realizado por Sodré (2000) onde foi obtido uma diminuição de concentração de NO com o aumento da rotação e também pelo

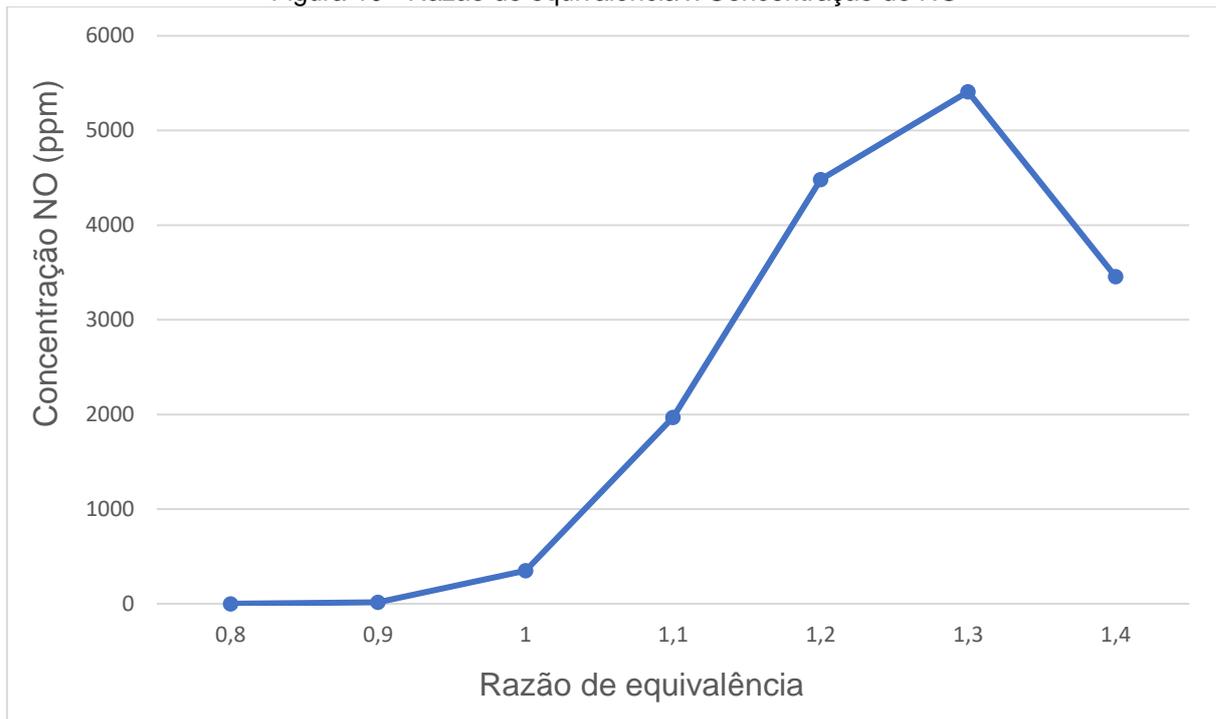
estudo realizado por Raggi (2005), como observamos na figura 8. É importante ressaltar que nos estudos de Raggi e Sodré as condições do modelo como: combustíveis, condições iniciais e considerações da modelagem são diferentes do presente modelo. Com isso é esperado resultados qualitativos diferentes dos obtidos no presente estudo, mesmo com essas diferenças é possível observar que o comportamento entre os modelos é similar, mostrando que o presente modelo está coerente com modelos de outros estudos.



5.4 INFLUÊNCIA DA RAZÃO AR COMBUSTÍVEL

Foi analisado como o efeito do excesso ou falta de ar na combustão do biogás afeta a formação de óxidos de nitrogênio. Este efeito foi quantificado em função da razão de equivalência e as condições do estudo são de 1000 RPM e ângulo de ignição de 24 APMS.

Figura 10 - Razão de equivalência x Concentração de NO

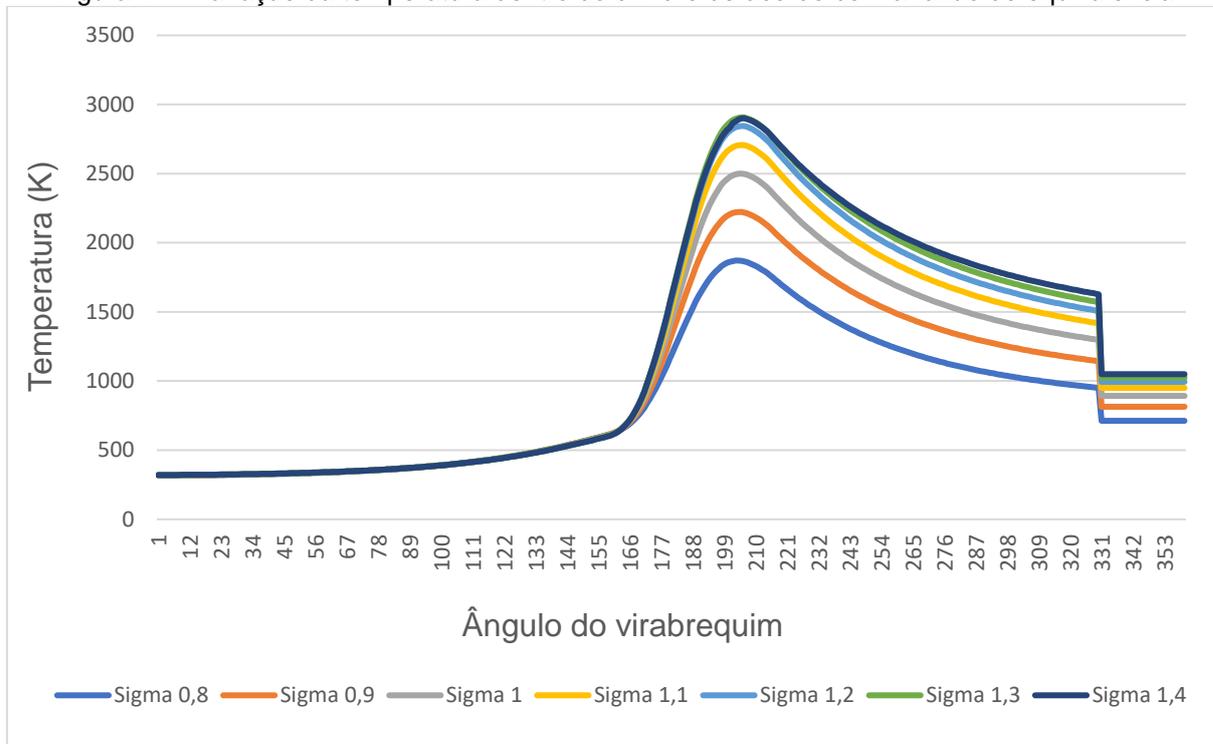


Fonte: O Autor, 2020.

Podemos observar que para casos com excesso de ar a formação de NO é pequena, embora o mecanismo de formação de NO seja dependente da concentração de oxigênio na reação, quando existe excesso de ar a formação de NO é menor do que a zona estequiométrica e na região tendendo para a falta de ar, um dos grandes responsáveis por isso é o fato que a temperatura para condições de excesso de ar são mais baixas do que a estequiométrica e perto da região estequiométrica. Como observado na figura 11, que mostra que quanto maior a razão de equivalência maiores as temperaturas alcançadas dentro do motor. Nas regiões onde a razão de equivalência é menor do que 1, além de ter maior quantidade de ar que acaba roubando mais calor da mistura, a quantidade de combustível que é admitida também é menor o que faz com que tenha menos energia disponível para a reação fazendo que a temperatura seja menor nas regiões

com excesso de ar, o que nos mostra que a temperatura é de fato um grande fator na formação de NO.

Figura 11 - Variação da temperatura dentro do cilindro de acordo com a razão de equivalência

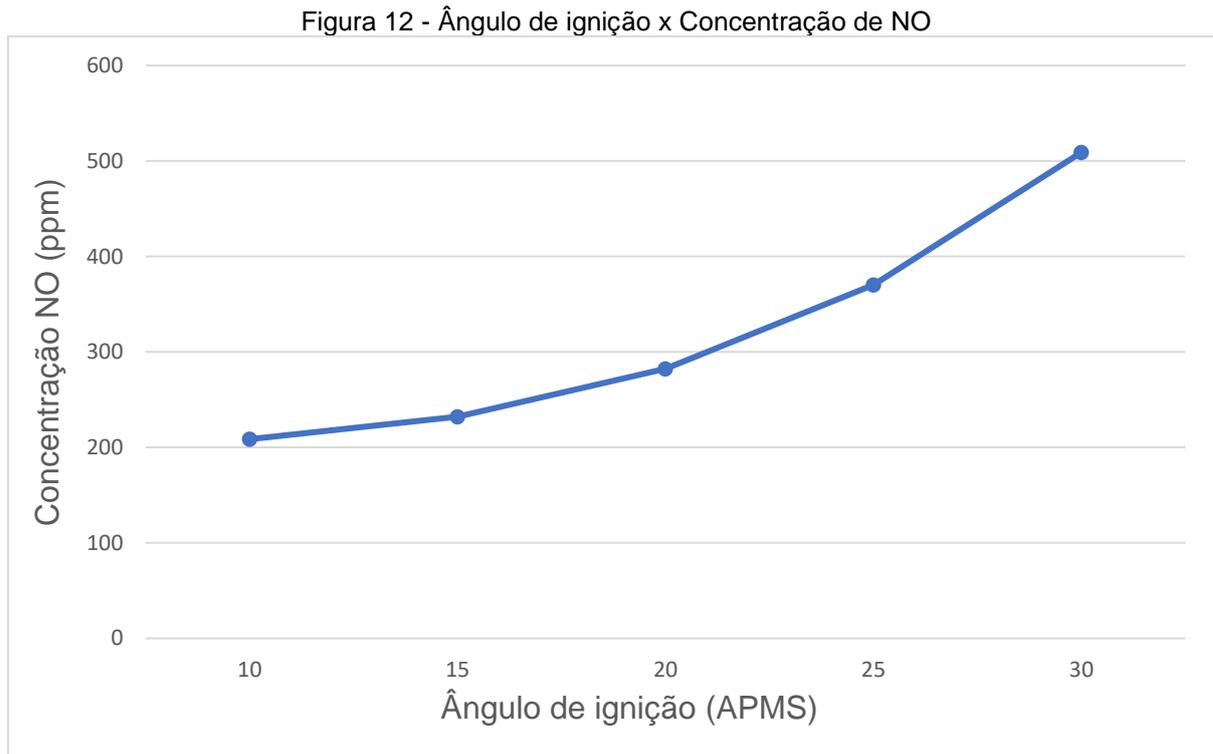


Fonte: O Autor, 2020.

Podemos observar esse comportamento em vários outros estudos como de Sodré (2000) onde   feito o estudo para a gasolina e também para o estudo realizado por Baratta et al (2018) onde   feito a análise do gás natural, nesses dois estudos o pico está próximo de sigma igual a 1,1 e já no presente estudo o pico se apresenta em 1,3. Foi analisado que uma das grandes motiva es para esse deslocamento do resultado foi a limita o do modelo do motor de duas zonas, onde não   considerado o fato que quando se tem falta de ar o combustível não   totalmente consumido e com isso não há uma grande libera o de energia e conseqentemente não se alcança altas temperaturas. No modelo do motor o combustível   sempre queimado totalmente em qualquer condi o de ar combustível o que acaba gerando mais energia em regiões ricas e alcançando altas temperaturas e isso faz com que o modelo de NO seja afetado, fazendo crescer a forma o além do que deveria. Além disso outros fatores podem influenciar nas diferenças entre os estudos como o combustível utilizado e o modelo de forma o de NO.

5.5 ANÁLISE DO ÂNGULO DE IGNIÇÃO NA FORMAÇÃO DE NO

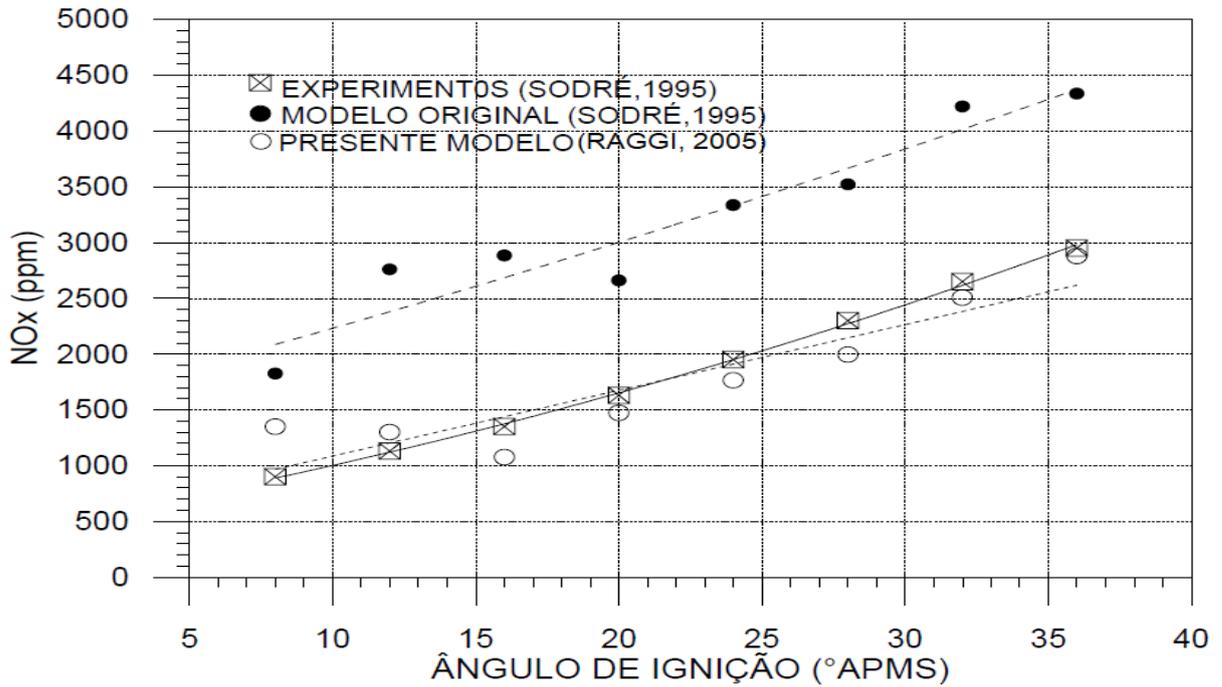
Foi realizado o estudo onde variou o ângulo de ignição, para analisar qual é a influência do avanço da ignição na formação de NO, e utilizando as condições de 1000 RPM e razão de equivalência igual a 1, foi encontrado o resultado mostrado na figura 12.



Fonte: O Autor, 2020.

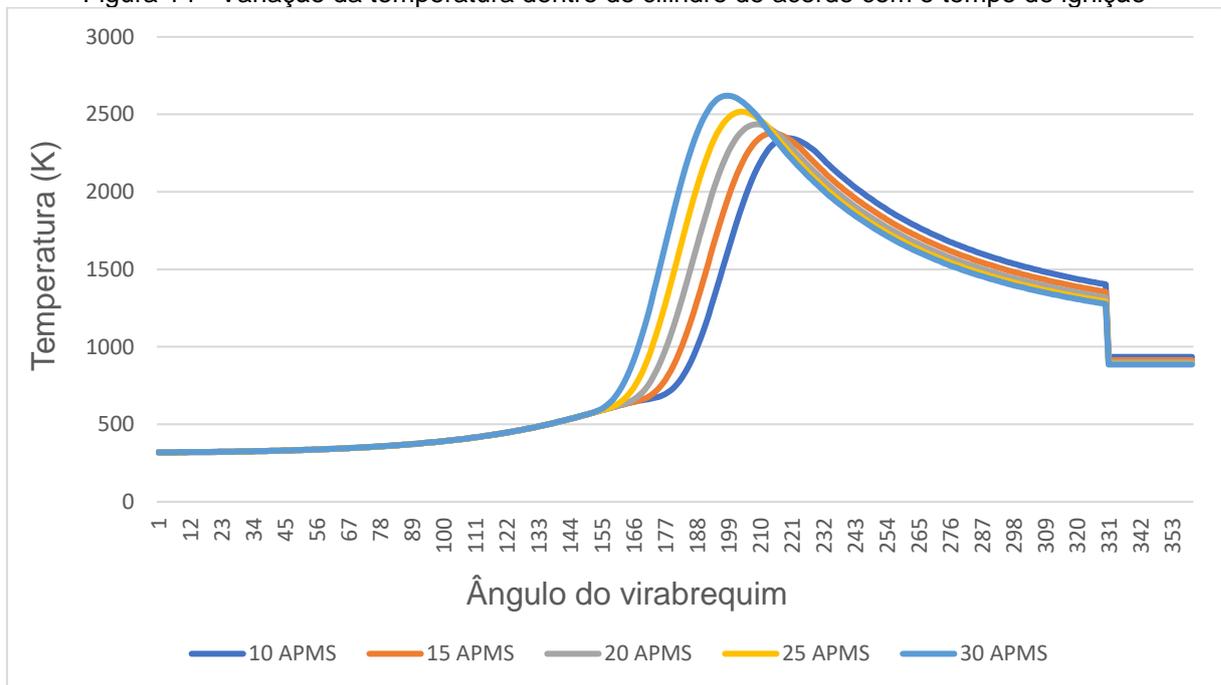
Observa-se que com o avanço da ignição há um aumento da formação de NO, isso se dá com o avanço da ignição o combustível vai começar a queimar cada vez antes do ponto morto superior e isso vai resultar em um aumento de pressão dentro do cilindro pois uma quantidade maior de combustível é queimado antes do PMS e com isso a temperatura aumenta, como vemos nas figuras 14 e 15. Além disso o tempo que os produtos estão sendo produzidos será maior, o que influencia na formação de NO como foi mostrado no estudo comparativo das rotações. O resultado obtido pelo modelo é similar ao de outros trabalhos como o de Sodré (2000) que fez a mesma análise para a combustão da gasolina, Raggi (2005) obteve resultados similares como mostrado na figura 13. Esse comportamento também foi obtido para o estudo realizado por Takagaki e Raine (1997) onde analisaram a influência do tempo de igni o na forma o de NO para a combustão de gás natural.

Figura 13 - Resultado da variação do ângulo de ignição nos estudos de Raggi e Sodré

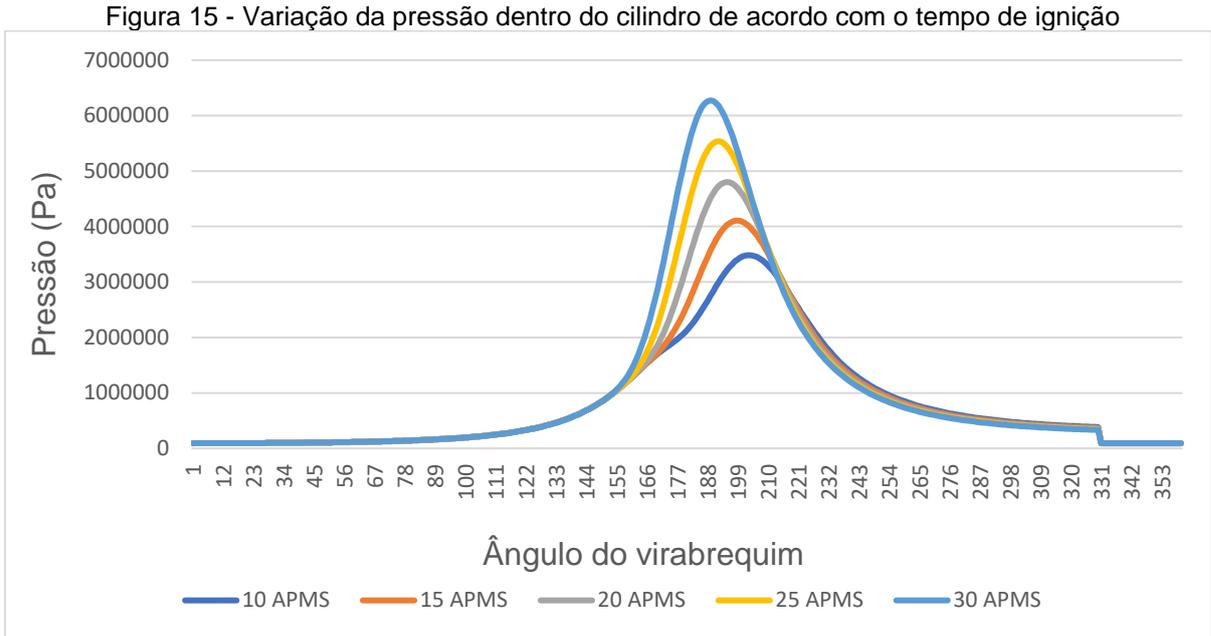


Fonte: Raggi, 2005.

Figura 14 - Variação da temperatura dentro do cilindro de acordo com o tempo de ignição



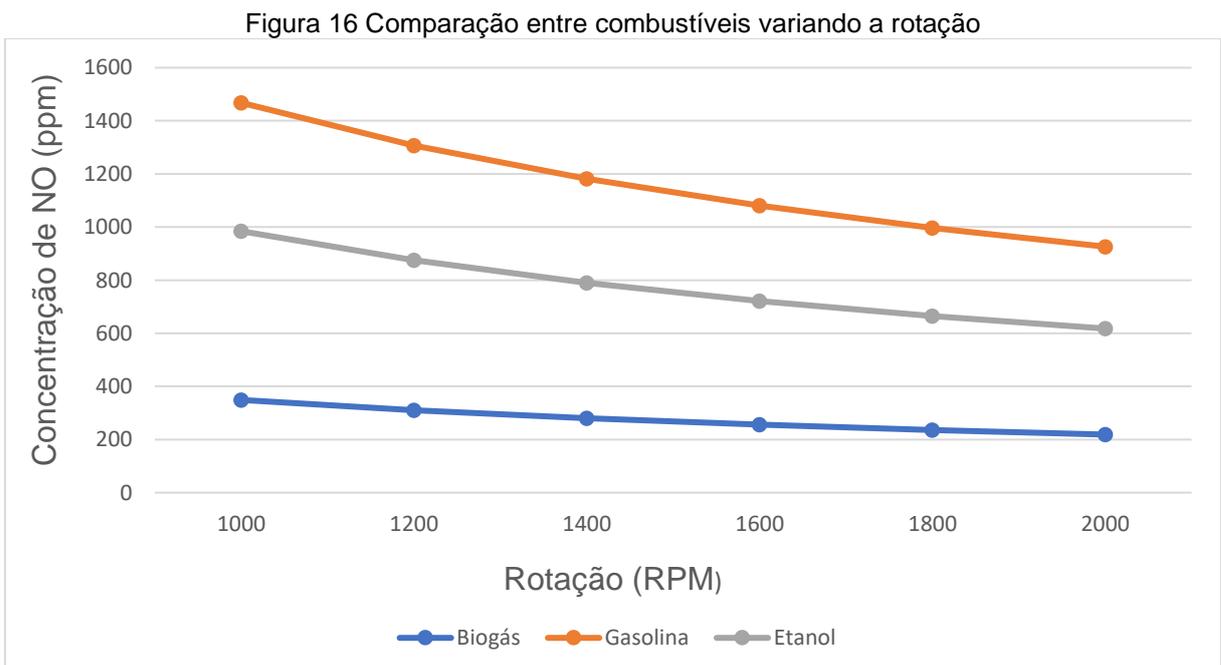
Fonte: O Autor, 2020.



Fonte: O Autor, 2020.

5.6 COMPARATIVO ENTRE COMBUSTÍVEIS

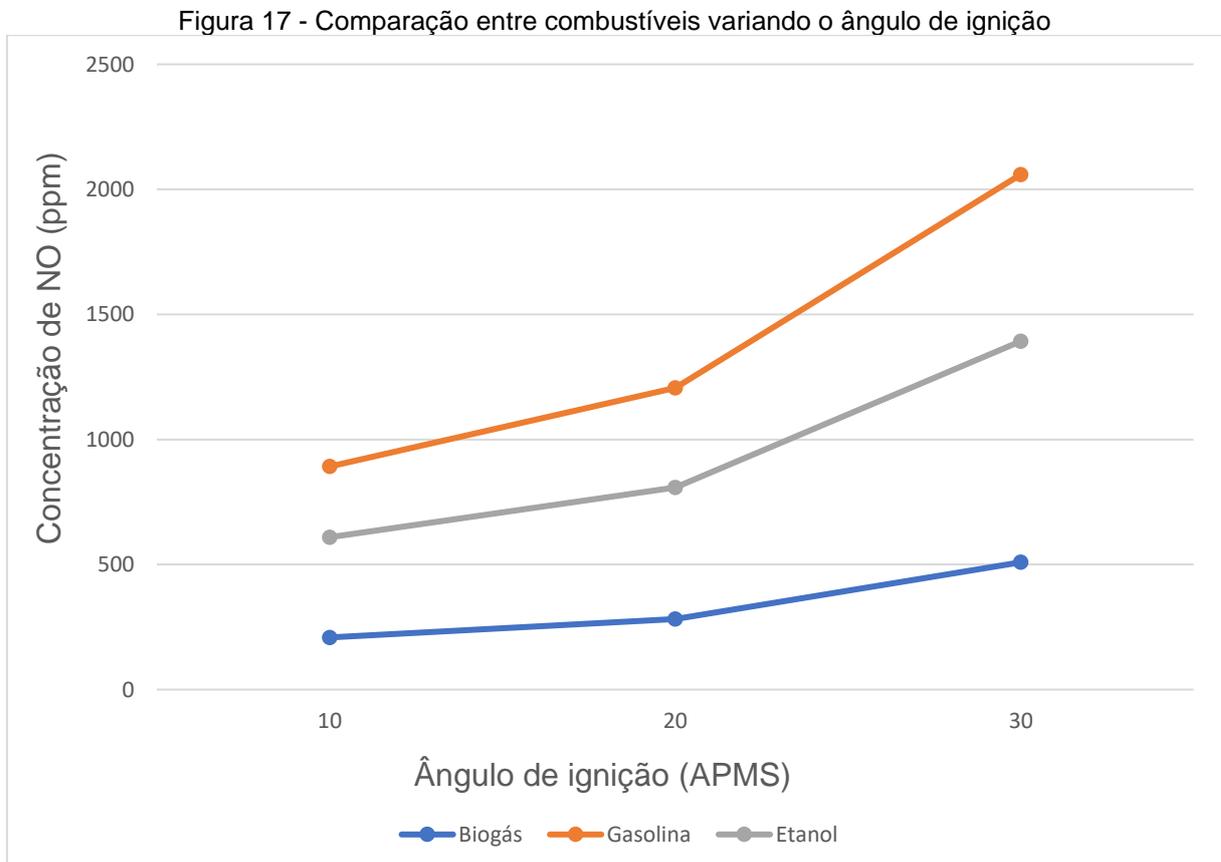
A primeira análise realizada foi observar o comportamento dos combustíveis quando tem uma variação de rotação, os combustíveis utilizados foram gasolina, etanol e biogás de esgoto. As condições aplicadas foram 1000 RPM e razão de equivalência igual a 1, o resultado é mostrado na figura 16.



Fonte: O Autor, 2020.

Como vemos todos os combustíveis mostram o mesmo comportamento obtido no estudo do biogás de esgoto que foi realizado no tópico 5.3, o que mostra uma coerência do modelo. Podemos observar que o combustível que tem a maior formação de NO é a gasolina seguida pelo etanol, um resultado similar ao obtido na comparação dos biogases, onde foi visto que a composição do combustível tem influencia sobre a formação de NO. O que se repete no presente estudo, ressaltando que mesmo com as diferenças de poder calórico entre os três combustíveis a energia liberada na combustão são similares, 4,62 KJ para gasolina, 4,66 KJ para o etanol e 4,6 KJ para o biogás. Pois a quantidade de combustível admitida compensa essa diferença de poder calorífico, já que vemos por exemplo que será necessário mais biogás do que gasolina para produzir a mesma quantidade de energia. Com isso vemos novamente que a composição do combustível tem sim uma relevância quanto a formação de NO.

O segundo estudo feito foi a comparação entre os combustíveis quando alterado o ângulo de ignição, aplicando uma razão de equivalência igual a 1 e rotação de 1000 RPM, com o resultado mostrado na figura 17.



Fonte: O Autor, 2020.

É visto novamente que todos os combustíveis obtiveram o mesmo comportamento, que também já foi mostrado no estudo realizado para o biogás de esgoto, que com o avanço da ignição temos uma maior pressão antes do PMS e maior temperatura, com isso favorecendo a formação de NO. Mais uma vez vemos que a gasolina se destaca na formação de NO como era de se esperar já que como mostrado no estudo anterior a gasolina tem uma maior produção de NO em todas as rotações apresentadas e esse resultado se repete no presente estudo do ângulo de ignição.

Com esses resultados vemos que o biogás mesmo em situações onde se tem maior concentração de NO se situa bem abaixo dos combustíveis convencionais mostrando que tem um grande potencial do ponto de vista de poluentes, além de ser um combustível renovável, polui bem menos que os outros combustíveis.

6 CONCLUSÃO

Foi visto que o modelo foi bem satisfatório e consegue resultados qualitativos equivalentes a outros estudos que utilizam modelo de cinética química para formação de NO. Foi comparado o modelo da cinética química completa com outros dois modelos mais simples o modelo da cinética de uma equação e o equilíbrio químico. Observou-se que o modelo da cinética de uma equação tem um comportamento similar ao modelo da cinética completa, porém tem limitações em condições de rotações altas e em condições diferentes da estequiométrica. E no modelo do equilíbrio químico vimos que o resultado é bem diferente da cinética mostrando grande sensibilidade a temperatura e pressão, mostrando que o equilíbrio químico não é tão adequado quando se trata de estudos envolvendo poluentes em motores de combustão interna. Além disso observamos que o biogás se comporta muito bem quanto a concentração de NO. Se destacando positivamente frente a combustíveis convencionais, como se viu no estudo comparativo entre o biogás, gasolina e etanol.

No presente estudo foi possível observar o comportamento do NO em várias situações e ver quais as condições que mais influenciam na sua formação. Como no estudo onde é mostrado a influência da rotação na formação de NO que embora tenha um pequeno aumento na temperatura vimos que o que teve maior impacto foi o tempo de combustão já que quanto maior a rotação menor foi a concentração de NO. Na análise da razão ar combustível vimos como a temperatura exerce grande influência na formação de NO mesmo com o aumento de oxigênio, que também tem grande participação na formação de NO, não foi suficiente para aumentar a concentração de NO já que em reações com excesso de ar as temperaturas alcançadas são mais baixas. Quando analisado como o avanço da ignição afeta a concentração de NO foi visto que quanto maior o avanço da centelha maior a formação de NO, onde teremos um aumento de pressão antes do PMS e consequentemente um aumento da temperatura, o que influencia diretamente na formação de NO. Também foi visto que a composição do biogás tem grande impacto na formação de NO, que quando comparado dois biogases com diferentes composições observamos que teve uma diferença de concentração de NO, e pelas condições utilizadas no estudo essa diferença de concentração foi ocasionada pela

composição do combustível, mostrando que a composição do biogás é um fator relevante na formação de NO.

REFERÊNCIAS

- AL-SHEMMERI, T.T, OBERWEIS, S. Correlation of the NO_x emission and exhaust gas temperature for biodiesel. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 10, p. 1682-1688, 2011. ISSN 1359-4311.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2020**. Rio de Janeiro: ANP, 2008.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Gasolina**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-centrais-de-materias-primas-petroquimicas-cpq/gasolina>. Acesso em: 5 nov. 2020.
- ASHRAE, Handbook – **Fundamentals**. Combustion and Fuels. 2017.
- BARATTA, MIRKO, FERRARI, ALESSANDRO, ZHANG, QING. Multi-zone thermodynamic modeling of combustion and emission formation in CNG engines using detailed chemical kinetics. **Fuel**, Volume 231, 2018, Pages 396-403. ISSN 0016-2361.
- BAULCH, D. L. *et al.* Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**. 21(3):411{734, 1992.
- BEDOÍĆ, ROBERT *et al.* Green biomass to biogas – A study on anaerobic digestion of residue grass. **Journal of Cleaner Production**, Volume 213, 2019, Pages 700-709, ISSN 0959-6526.
- BHASKER, J. PRADEEP, PORPATHAM, E. Effects of compression ratio and hydrogen addition on lean combustion characteristics and emission formation in a Compressed Natural Gas fuelled spark ignition engine. **Fuel**, Volume 208, 2017, Pages 260-270. ISSN 0016-2361.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Estabelece as fases PROCONVE L7 e PROCONVE L8 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE para veículos automotores leves novos de uso rodoviário, altera a Resolução CONAMA nº 15/1995 e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Edição 246, seção 1, pagina 141, 24 dezembro 2018.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Inventario nacional de emissões atmosférica por veículos automotores rodoviários 2013**. Janeiro de 2014
- BRUIJSTENS, A. J. *et al.* **Biogas Composition and Engine Performance**, Including Database and Biogas Property Model. 2008.
- BRUNETTI, Franco. **Motores de combustão interna**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2012. v. 1
- CARVALHO JÚNIOR, João Andrade de.; LACAVA, Pedro Teixeira. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: Editora UNESP, 2003.
- CHESTERTON, ANDREW. **How many cars are there in the world?**. Car Guides, 6 de agosto de 2018. Disponível em: <https://www.carsguide.com.au/car-advice/how->

many-cars-are-there-in-the-world-70629#:~:text=There%20is%20an%20estimated%201.4,at%20around%2018%20per%20cent. Acesso em: 15 set. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Poluentes**. São Paulo: CETESB, 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 25 set. 2020.

DANTAS, Renilson Targino *et al.* Avaliação das alterações de elementos meteorológicos em Recife-PE no período de 1961 a 2000. **Soc. nat.** (Online), Uberlândia, v. 20, n. 1, p. 67-74, June 2008.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço energético nacional 2020**. Rio de Janeiro: EPE, 2020.

FENABRAVE. **O desempenho da distribuição automotiva no Brasil anuário 2019**. Disponível em: <http://www.fenabreve.org.br/Portal/conteudo/conteudo/anuários>. Acesso em: 20 set. 2020.

FIAT PUNTO ESSENCE 1.6 FLEX 16V 5P: ficha técnica. **Estado de Minas**, Minas Gerais, 2011. Disponível em: <<https://estadodeminas.vrum.com.br/fichatecnica/ fiat/punto/2011/001316-1>>. Acesso: 2 de outubro 2020.

GLASSMAN, Irvin. **Combustion / Irven Glassman, Richard A. Yetter**. Elsevier Inc, 2008.

HEYWOOD, JOHN B. **Internal combustion engine fundamentals**. McGraw-Hill series in mechanical engineering, 1988.

IBAMA. **Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores – Proconve/Promot**. 3. ed. Brasília: Ibama, 2011.

JAIN, AYUSH, SINGH, AKHILENDRA PRATAP, AGARWAL, AVINASH KUMAR. Effect of split fuel injection and EGR on NO_x and PM emission reduction in a low temperature combustion (LTC) mode diesel engine. **Energy**, Volume 122, 2017, Pages 249-264. ISSN 0360-5442.

KARVOUNTZIS-KONTAKIOTIS, APOSTOLOS, NTZIACHRISTOS, LEONIDAS. Improvement of NO and CO predictions for a homogeneous combustion SI engine using a novel emissions model. **Applied Energy**, Volume 162, 2016, Pages 172-182. ISSN 0306-2619.

LI, WEIFENG, LIU, ZHONGCHANG, WANG, ZHONGSHU, DOU, HUILI. Experimental and theoretical analysis of effects of atomic, diatomic and polyatomic inert gases in air and EGR on mixture properties, combustion, thermal efficiency and NO_x emissions of a pilot-ignited NG engine. **Energy Conversion and Management**, Volume 105, 2015, Pages 1082-1095. ISSN 0196-8904.

LIMA, A. J. T. B. DE; GALLO, W. L. R. **Chemical kinetics analysis of no and co formation based on thermodynamic data from an ethanol-fueled engine computational model**. São Paulo: Blucher, 2017. p. 330-344.

MILANEZ, ARTHUR ET AL. **Biogás de Resíduos agroindustriais: Panorama e perspectivas BNDES Setorial 47**. p. 221-276, março 2018.

Olikara, C. and Borman, G. A computer program for calculating properties of equilibrium combustion products with some applications to I.C. Engines. **SAE Technical Paper** 750468, 1975.

RAGGI, M. V. K. **Modelagem da cinética química de formação de NOX e CO em motores com ignição por centelha**. Belo Horizonte: PUC-MG, 2005.

SODRÉ, JR. Modelling NOx emissions from spark-ignition engines. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering**, 2000;214(8):929-934.

SMITH, Gregory P. *et al.* **GRI-MECH 3.0**. Disponível em: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>. Acesso em: 1 out. 2020.

TAKAGAKI, S. AND RAINE, R. The effects of compression ratio on nitric oxide and hydrocarbon emissions from a spark-ignition natural gas fuelled engine. **SAE Technical Paper** 970506, 1997.

TAUZIA, XAVIER, KARAKY, HASSAN, MAIBOOM, ALAIN. Evaluation of a semi-physical model to predict NOx and soot emissions of a CI automotive engine under warm-up like conditions. **Applied Thermal Engineering**, Volume 137, 2018, Pages 521-531. ISSN 1359-4311.

TSANG, W. HAMPSON, AND R. F. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 15(3):1087-1279,1986.

URNS, STEPHEN R. **Introdução à combustão conceitos e aplicações**. 3. Ed. Porto Alegre: AMGH, 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. **Mapa da motorização individual no Brasil – Relatório 2019**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2019.

USLU, SAMET, CELIK, M. BAHATTIN. Combustion and emission characteristics of isoamyl alcohol-gasoline blends in spark ignition engine. **Fuel**, Volume 262, 2020, 116496. ISSN 0016-2361.

WAY, R.J.B. Methods for determination of composition and thermodynamic properties of combustion products for internal combustion engine calculations. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers**. 1976;190(1):687-697.

ZHEN, XUDONG, WANG, YANG. Numerical analysis on original emissions for a spark ignition methanol engine based on detailed chemical kinetics. **Renewable Energy**, Volume 81, 2015, Pages 43-51. ISSN 0960-1481.