



SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DA COMBUSTÃO
UTILIZANDO ÓLEO DIESEL MISTURADO COM BIOCOMBUSTÍVEL

Airton Patricio de Aquino Júnior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Oceânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Oceânica.

Orientador: Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Rio de Janeiro

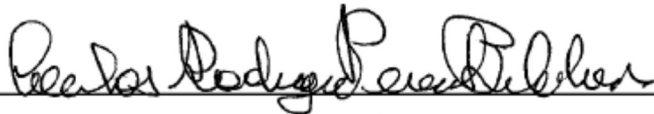
Março de 2019

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DA COMBUSTÃO
UTILIZANDO ÓLEO DIESEL MISTURADO COM BIOCOMBUSTÍVEL

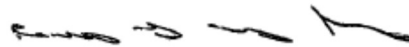
Airton Patricio de Aquino Júnior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA OCEÂNICA.

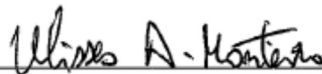
Examinada por:



Prof. Carlos Rodriguez Pereira Belchior, D. Sc.



Prof. Luiz Antônio Vaz Pinto, D. Sc.



Prof. Ulisses Admar Barbosa Vicente Monteiro, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2019

Aquino Júnior, Airton Patricio de

Simulação numérica da formação de produtos da combustão utilizando óleo diesel misturado com biocombustível/ Airton Patricio de Aquino Júnior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XV, 74 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Oceânica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 69-74.

1. Simulação Termodinâmica. 2. Motor Diesel. 3. Biocombustíveis. 4. Emissões. I. Belchior, Carlos Rodrigues Pereira. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Oceânica. III. Título.

Dedico esse trabalho a Deus, à minha esposa Andréia e a meu filho Iago, por acreditarem e me apoiarem na realização de mais esse sonho, compreendendo em todos os momentos minha ausência e dedicação voltados aos estudos.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus, pelo seu amor incondicional e por todos os seus planos para minha vida, os quais não me compete entender, mas apenas cumpri-los.

A minha esposa Andréia por sempre acreditar e apoiar-me nos momentos mais difíceis ao longo de toda nossa vida juntos.

A Marinha do Brasil por oferecer mais uma oportunidade de qualificação profissional.

Ao Centro de Projetos de Navios (CPN) pela liberação em tempo integral de minhas atividades para dedicar-me totalmente ao desenvolvimento deste trabalho. Ao meu orientador na Marinha do Brasil o CF (EN) Marcelo Gomes pelas orientações e amizade.

Ao meu orientador acadêmico Prof. Dr. Carlos Rodrigues Pereira Belchior pelos conselhos, orientações e por acreditar na realização deste trabalho.

Aos engenheiros Ricardo Homero e Ulisses Monteiro, pelas orientações fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade construída.

Aos professores e funcionários do Laboratório de Ensaio Dinâmico e Análise de Vibração (LEDAV), da COPPE/UFRJ, pela estrutura física disponibilizada e pela amizade construída.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DA COMBUSTÃO UTILIZANDO ÓLEO DIESEL MISTURADO COM BIOCOMBUSTÍVEL

Airton Patricio de Aquino Júnior

Março/2019

Orientador: Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Programa: Engenharia Oceânica

Atualmente as organizações fiscalizadoras do meio ambiente estabelecem critérios rígidos de combate à poluição atmosférica, os quais devem ser cumpridos por consumidores de combustíveis fósseis. Esses critérios visam minimizar a ação dos produtos provenientes da queima de combustíveis à natureza. O presente trabalho tem por objetivo apresentar uma ferramenta computacional capaz de estimar as concentrações dos gases produzidos durante a combustão de misturas de óleo diesel (OD) com biocombustível. Para tanto, é utilizado o acoplamento de um modelo termodinâmico de duas zonas proposto por HEIDER (1996) ao modelo de simulação termodinâmica unidimensional, quase-estática, proposto por CLUME (2018), e para determinar as concentrações dos produtos são adotadas as metodologias de equilíbrio e cinética química. Finalmente, a fim de calibrar o modelo desenvolvido com dados experimentais, foi utilizado o método de otimização de Levenberg-Marquardt para determinar os coeficientes de ajuste. A diferença final entre valores experimentais e corrigidos foi minimizada nas condições de 1500 e 2000 rpm para todos os teores de bicombustível na mistura combustível validando o modelo nessas condições para os gases CO₂ e NO_x. Com relação ao CO os coeficientes de ajustes propostos necessitam ser aprimorados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

NUMERICAL SIMULATION OF THE FORMATION OF COMBUSTION
PRODUCTS USING DIESEL OIL MIXED WITH BIOFUEL

Airton Patricio de Aquino Júnior

March/2019

Advisor: Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Department: Ocean Engineering

Environmental monitoring organizations now set strict criteria for combating atmospheric pollution, which must be met by consumers of fossil fuels. These criteria aim to minimize the action of products from the burning of fuels to nature. The present work aims to present a computational tool capable of estimating the concentrations of the gases produced during the combustion of diesel fuel mixtures with biofuel. For this, the coupling of a two-zone thermodynamic model proposed by HEIDER (1996) to the one-dimensional, quasi-static thermodynamic simulation model proposed by CLUME (2018) is used, and to determine product concentrations, the methodologies of equilibrium and chemical kinetics. Finally, in order to calibrate the model developed with experimental data, the Levenberg-Marquardt optimization method was used to determine the adjustment coefficients. The final difference between experimental and corrected values was minimized under the conditions of 1500 and 2000 rpm for all fuel biofuel contents, validating the model under these conditions for CO₂ and NO_x gases. With respect to CO, the proposed coefficients of adjustment need to be improved.

Sumário

Sumário.....	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
Lista de Símbolos	xiii
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	5
2. Revisão Bibliográfica	7
2.1 Emissões	7
2.2 Modelo de Combustão Tipo Duas Zonas	10
2.3 Equilíbrio e Cinética Química	13
2.4 Conclusões	16
3. Fundamentação Teórica.....	17
3.1 Simulação da Combustão em Motores	17
3.2 Premissas adotadas	19
3.3 Formulação Matemática	22
3.3.1 Equações Governantes do Modelo Duas Zonas	22
3.3.2 Volume da Zona de Reação ou Queimada	24
3.3.3 Química do Processo de Combustão	26
3.3.3.1 Equilíbrio Químico dos Produtos da Combustão	27
3.3.3.2 Cinética Química dos Produtos da Combustão.....	31
3.3.3.2.1 Formação de NO _x	31
3.3.3.2.2 Formação de CO.....	33
3.3.3.3 Modelo de Crevice para Determinação de HC	34
3.3.4 Método de Otimização Levenberg-Marquardt não Linear	36
3.3.5 Equações Auxiliares	38

3.3.5.1	Equação Auxiliar: Queima de Combustível	38
3.3.5.2	Equação Auxiliar: Razão de Equivalência Ar/Combustível (λ)	39
3.3.5.3	Equação Auxiliar: PCI da Mistura de Biodiesel (PCI)	39
3.3.5.4	Equação Auxiliar: Parâmetros de Desempenho do Motor.....	40
4.	Desenvolvimento do Algoritmo	42
5.	Resultados e Discussões	44
5.1	Validação do Algoritmo.....	44
5.2	Evolução de Massa das Zonas	45
5.3	Temperatura da Zona Queimada.....	47
5.4	Comparação Experimental-Numérica de Gases da Combustão	53
5.5	Correlações de Correção entre Resultados Numéricos e Experimental.....	55
5.5.1	Dióxido de Carbono	59
5.5.2	Monóxido de Carbono	61
5.5.3	Óxido de Nitrogênio	63
5.6	Concentração de Hidrocarbonetos Não-Queimados.....	65
6.	Conclusões.....	66
7.	Sugestões de trabalhos futuros	68
	Referências Bibliográficas.....	69

Lista de Figuras

Figura 1. Fatores que governam o controle de emissões da combustão em motores.....	10
Figura 2. Modelos de simulação da combustão e características.	18
Figura 3. Esquema físico e químico na câmara de combustão de motores diesel LEJDA	19
Figura 4. Curvas de pressão e temperatura das zonas para um motor diesel HEIDER (1996).	19
Figura 5. Geometria do jato de combustível LEJDA e WÓS (2012).	24
Figura 6. Relação entre cinética, equilíbrio químico, complexidade matemática e computacional.....	27
Figura 7. Fluxograma do Algoritmo de Simulação Termodinâmica Unidimensional, Quase-Estático Acrescido dos Cálculos da Combustão.	43
Figura 8. Motor Diesel M95W por CLUME (2018).	44
Figura 9. Fotografia do Medidor de Gases de Descarga por SOUZA JÚNIOR (2009).	45
Figura 10. Admissão de ar, injeção de combustível e exaustão de gases modelados por CLUME (2018) para a mistura B3 a 1500 rpm.	46
Figura 11. Evolução da massa das zonas queimada e não-queimada para a mistura B3 a 1500 rpm.....	46
Figura 12. Detalhe da evolução da massa das zonas queimada e não-queimada para a mistura B3 variando a condição de trabalho (rotação).	47
Figura 13. Curvas de pressão e temperatura obtidas pelo modelo duas zonas para a mistura combustível B3 a 1500 rpm.	48
Figura 14. Detalhe das curvas de pressão e temperatura obtidas pelo modelo duas zonas para o caso 1 (Combustível B3, 1500 rpm).	49
Figura 15. Picos de temperatura versus rotação para as misturas combustível aplicadas.	50
Figura 16. Temperatura da Zona Queimada para os combustíveis utilizados a 1500 rpm.	51
Figura 17. Temperatura da Zona Queimada para os combustíveis utilizados a 2000 rpm.	51
Figura 18. Temperatura da Zona Queimada para os combustíveis utilizados a 2500 rpm.	52

Figura 19. Valores máximos de temperaturas atingidas para os combustíveis utilizados em relação a razão Ar/Combustível (λ).....	53
Figura 20. Valores máximos de temperaturas atingidas para os combustíveis utilizados em relação a razão Combustível/ Ar (ϕ).....	53
Figura 21. Comparação entre resultados experimentais e simulados para CO ₂	55
Figura 22. Comparação entre resultados experimentais e simulados para CO.	55
Figura 23. Comparação entre resultados experimentais e simulados para NO _x	55
Figura 24. Curvas obtidas das relações $[X]_{exp} / [X]_{sim}$ para o produto CO ₂	56
Figura 25. Curvas obtidas das relações $[X]_{exp} / [X]_{sim}$ para o produto CO.....	57
Figura 26. Curvas obtidas das relações $[X]_{exp} / [X]_{sim}$ para o produto NO _x	57
Figura 27. Gráficos comparativos das concentrações simuladas, corrigidas e experimentais de CO ₂	60
Figura 28. Gráficos comparativos das concentrações simuladas, corrigidas e experimentais de CO.	62
Figura 29. Gráficos comparativos das concentrações simuladas, corrigidas e experimentais de NO.	64

Lista de Tabelas

Tabela 1. Anexos da MARPOL73/78.	1
Tabela 2. Valores de emitidos de NO _x Anexo VI da MARPOL 73/78.	2
Tabela 3. Teor de enxofre em óleo combustível Anexo VI da MARPOL 73/78.	2
Tabela 4. Evolução obrigatória do percentual de biocombustíveis no óleo diesel. Fonte: ANP (2017).	4
Tabela 5. Valores experimentais das constantes C ₁ , k, l, m usados para cálculo da penetração do spray.	26
Tabela 6. Valores experimentais das constantes C, k, l, m usados para cálculo do ângulo do spray.	26
Tabela 7. Coeficientes de ajuste de curva de constante de equilíbrio.	30
Tabela 8. Principais Características do Motor M95W.	44
Tabela 9. Valores máximos de temperatura na zona queimada (ZQ) para os combustíveis com 3, 10 e 20% e rotação aplicada.	50
Tabela 10. Valor da razão Ar/Combustível (λ) e razão Combustível/Ar (ϕ).	52
Tabela 11. Resultados experimentais, simulados e erros.	54
Tabela 12. Coeficientes das equações polinomiais que definem as curvas das relações [X] _{exp} / [X] _{sim}	58
Tabela 13. Coeficientes das equações gerais de correção das concentrações simuladas.	59
Tabela 14. Comparação entre resultados corrigidos e experimentais para o CO ₂	60
Tabela 15. Comparação entre resultados corrigidos e experimentais para o CO.	62
Tabela 16. Comparação entre resultados corrigidos e experimentais para o NO.	64
Tabela 17. Resultados experimentais e calculados de HC.	65

Lista de Símbolos

Letras

λ	Razão de equivalência ar/combustível	-
ϕ	Razão de equivalência global ($1/\lambda$)	-
V_1	Volume da zona 1 ou zona queimada	m^3
V_2	Volume da zona 2 ou zona não queimada	m^3
V_{cil}	Volume do cilindro	m^3
m_1	Massa da zona 1 ou zona queimada	kg
m_2	Massa da zona 2 ou zona não queimada	kg
m_{cil}	Massa total no cilindro	kg
p_1	Pressão da zona 1 ou zona queimada	Pa
p_2	Pressão da zona 2 ou zona não queimada	Pa
p_{cil}	Pressão total no cilindro	Pa
m_{ar}	Massa de ar injetada no cilindro	kg
m_{comb}	Massa de combustível injetada no cilindro	kg
rAC_{estq}	Razão ar/combustível estequiométrica	-
$Q_{quimico}$	Calor produzido pela reação de química de combustão	kJ
ϕ_1	Razão de equivalência global para motores pesados	-
x	Taxa de queima do da mistura ar/combustível	-
ϕ_{cil}	Razão de equivalência global no cilindro	-
T_1	Temperatura da zona 1 ou zona queimada	m^3
T_2	Temperatura da zona 2 ou zona não queimada	m^3
T_{cil}	Temperatura no interior do cilindro	m^3
p_{mot}	Pressão no interior do cilindro sem combustão	Pa
Ru	Constante Universal dos gases	
Kp	Constante de equilíbrio químico	-
p	Pressão no interior do cilindro	atm
p_{ref}	Pressão de referência	atm
k_1	Constante de reação cinética	$m^3/mol.s$
k_2	Constante de reação cinética	$m^3/mol.s$
k_3	Constante de reação cinética	$m^3/mol.s$

n	Rotação do motor	rpm
P	Taxa de Preparação	kg/°CA
R	Taxa de Reação	kg/°CA
m_{fi}	Massa total de combustível injetado acumulado	kg
m_{up}	Massa de combustível acumulada ainda não preparada	kg
τ	Atraso de ignição	°
θ	Ângulo do eixo virabrequim	°
W	Trabalho	J
Pot	Potência	W
w_0	Velocidade inicial de injeção de combustível	W
a_u	Fator de Turbulência	-
We	Número adimensional de Weber	-
Lp	Número adimensional de Laplace	-
M	Razão de entre densidades	-
α	Ângulo de do cone de injeção de combustível	°

Abreviaturas

NO	Óxido de nitrogênio
SO _x	Óxido de enxofre
DZ	Duas Zonas
ZQ	Zona Queimada
ZNQ	Zona Não Queimada
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂ O	Água
N ₂	Nitrogênio diatômico
O ₂	Oxigênio diatômico
H ₂	Hidrogênio diatômico
O	Oxigênio monoatômico
H	Hidrogênio monoatômico
N	Nitrogênio monoatômico
HC	Hidrocarboneto não queimada
SO ₂	Dióxido de enxofre

OCI	Óleo Combustível Intermediário
RGE	Recirculação de Gases da Exaustão
OD	Óleo Diesel
OMP	Óleo Marítimo Pesado
OMD	Óleo Marítimo Destilado
MP	Material Particulado
MO	Material Orgânico
PCI	Poder Calorífico Inferior
SOC	<i>Start of Combustion</i>
EVO	<i>Exhaustion Valve Open</i>
IMO	<i>International Maritime Organization</i>
MARPOL	<i>Marine Pollution</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CEIB	Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel
GG	Grupo Gestor
CM	Comandante da Marinha
MB	Marinha do Brasil

1. Introdução

O transporte marítimo representa a séculos o meio de deslocamento de mercadorias mais importante mundialmente. Um mecanismo tão representativo a economia das grandes nações, despertou a necessidade da criação de uma organização que estabelecesse normas e padrões, os quais direcionassem o tráfego marítimo em torno do mundo.

Diante da necessidade de controle do tráfego marítimo foi criada em 1948 a *International Maritime Organization (IMO)*, na Suíça, com o nome de Organização Consultiva Intergovernamental Marítima, a qual passou a ser denominada IMO em 1982. Essa organização trata-se de uma agência das Nações Unidas, com propósito de instituir entre governos colaboração, no que diz respeito a questões técnicas de interesse na navegação internacional, à segurança marítima, à eficácia da navegação e prevenção de poluição de águas internacionais. O Brasil faz parte da organização desde 1996, sendo ao todo a organização composta por 177 nações.

A parte da IMO que estabelece as regras e padrões para a controle da poluição ambiental marítima causada por óleo e outras substâncias provenientes dos navios, chama-se Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (MARPOL). Essa Convenção foi adotada no início da década de 70 do século XX, sendo emendada pelo Protocolo de 1978, passando assim a ser chamada de MARPOL 73/78. A Convenção é composta por seis anexos, mostrados na Tabela. 1.

Tabela 1. Anexos da MARPOL73/78.

Anexo I	Anexo II	Anexo III	Anexo IV	Anexo V	Anexo VI
Prevenção da poluição por óleo combustível	Controle da poluição por substâncias líquidas nocivas a granel	Prevenção da poluição por substâncias danosas transportadas por mar sob a forma de embalagens	Prevenção da poluição por esgotos de navios	Prevenção da poluição por lixo de navios	Prevenção da poluição atmosférica por navios

No que se refere a poluição atmosférica causada pelas emissões de produtos da combustão em motores marítimos, o anexo VI da MARPOL estabelece os valores padrões

das concentrações de NO_x liberado na queima de combustível e o teor de enxofre (S) presente na composição do combustível.

No que se refere o anexo VI da MARPOL a formação de monóxido de nitrogênio (NO_x) os motores marítimos foram divididos em categorias, as quais devem seguir os padrões mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de emitidos de NO_x Anexo VI da MARPOL 73/78.

Rotação (rpm)	Categoria I - (TIER I) motor diesel marítimo que estiver instalado em um navio construído em 1º de janeiro de 2000 ou depois, e antes de 1º de janeiro de 2011	Categoria II - (TIER II) motor diesel marítimo que estiver instalado em um navio construído em 1º de janeiro de 2011 ou depois	Categoria III - (TIER III) um motor diesel marítimo que estiver instalado em um navio construído em 1º de janeiro de 2016 ou depois
n > 130	17,0 g/kWh	14,4 g/kWh	3,4 g/kWh
130 < n < 2000	45 n ^(-0,2) g/kWh	44 n ^(-0,23) g/kWh	9 n ^(-0,2) g/kWh
n ≥ 2000	9,8 g/kWh	7,7 g/kWh	2,0 g/kWh

Já com relação a formação de óxido de enxofre (SO_x) o anexo VI da MARPOL 73/78 não estabelece valores específicos, porém impõe que os combustíveis utilizados não excedam os valores de enxofre mostrados na Tabela 3 em suas concentrações. A concentração de SO_x produzido no processo de combustão depende somente do conteúdo em enxofre do combustível. Desta forma, sabendo que a maioria do SO_x formado (95%) corresponde a dióxido de enxofre (SO₂) segundo CARVALHO JÚNIOR e LACAVA (2003), é razoável assumir que todo o enxofre do combustível se oxidará em SO₂.

Tabela 3. Teor de enxofre em óleo combustível Anexo VI da MARPOL 73/78.

Período de exigência	Exigência de Regra Geral	Período de exigência	Exigências dentro de Áreas de Controle de Emissão
antes de 1º de janeiro de 2012	4,50% m/m	antes de 1º de julho de 2010	1,50% m/m
1º de janeiro de 2012 ou depois	3,50% m/m	1º de julho de 2010 ou depois	1,00% m/m
1º de janeiro de 2020 ou depois	0,50% m/m	1º de janeiro de 2015 ou depois	0,10% m/m

Em 2011, em comum acordo da maioria dos países envolvidos com o transporte marítimo mundial a IMO passou a adotar medidas obrigatórias técnicas e operacionais de eficiência energética que reduziriam significativamente a quantidade de gases causadores do efeito estufa emitidos por navios. Tais medidas adicionaram ao capítulo 4 do anexo VI da MARPOL 73/78 as cláusulas *Energy Efficiency Design Index* (EEDI) ou Índice de

Eficiência Energética de Projeto para determinadas embarcações. O EEDI é uma regra que serve de referência para projetos de novos navios de segmentos específicos que ultrapassam 400 toneladas de deslocamento. Seu objetivo é promover o uso de energia em equipamentos e motores de maneira eficiente, requerendo um nível mínimo de eficiência energética por milha de capacidade do navio. Assim, diminuí-se emissões de poluentes e, oportunamente, despesas com combustível.

O EEDI fornece um número específico para um projeto de navio individual, expresso em gramas de dióxido de carbono (CO₂) capacidade milha náutica do navio (quanto menor o EEDI, o projeto de energia é mais eficiente) e é calculado por uma fórmula baseada nos parâmetros técnicos do projeto para um determinado navio.

Na atualidade, os fabricantes já oferecem ao mercado motores diesel que cumprem com as exigências da MARPOL e que já são instalados nos novos projetos de navios, porém, os navios que entraram em operação antes de serem estabelecidos os limites da MARPOL possuem motores que não cumprem com tais exigências, nesses casos, a fim de se enquadrar nos critérios da MARPOL, os armadores devem utilizar algumas metodologias que permitam diminuir os níveis das emissões, como por exemplo, o uso de biocombustíveis.

Cada país participante da IMO possui uma Administração Competente ou Autoridade Marítima, a qual rege as implementações das regras e fiscaliza os navios quanto ao cumprimento das regras. No Brasil a Autoridade Marítima é exercida pelo Comandante da Marinha (CM). Atualmente a MARPOL 73/78 é aplicada a navios mercantes, todavia o CM determinou que os meios navais aeronavais e anfíbios e bases da Marinha do Brasil (MB), passassem também a cumprir o que prevê a MARPOL 73/78, para servir como exemplo aos navios fiscalizados pela MB.

Prevendo a possível obrigatoriedade do uso de biocombustíveis em meios de transporte marítimo pela ANP torna-se de suma importância o estudo da viabilidade desses combustíveis em motores marítimos, quanto ao controle da formação de produtos poluentes provenientes da combustão.

Combustíveis alternativos em território brasileiro vem sendo estudados ao longo dos últimos 40 anos. O etanol é o principal combustível alternativo utilizado em meios

de transporte terrestre. Já o biodiesel extraído de oleaginosas, como a mamona, soja, milho, girassol, dendê e algodão está ocupando gradativamente seu espaço. No início do século XXI a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) deu os primeiros passos referentes a política de utilização do biodiesel no Brasil, através da criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB), e do Grupo Gestor (GG) pelo Governo Federal.

Ainda em caráter experimental o biodiesel passou a ser introduzido na matriz energética brasileira em 2004. Gradativamente a comercialização passou de voluntária entre 2005 e 2007 a obrigatória em 2008 conforme o artigo 2º da Lei nº 11.097/2005. As especificações das misturas de biodiesel são baseadas no conteúdo em volume de combustíveis combinados. Como por exemplo B5 é composto por 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel. As demais combinações seguem a mesma forma.

Inicialmente a Lei nº 13.003/2014 estabeleceu os percentuais de biocombustíveis a serem introduzido no óleo diesel, porém a Lei nº 13.263/2016 estendeu os percentuais a serem introduzidos até 2019, conforme mostrado na Tabela.4.

Tabela 4. Evolução obrigatória do percentual de biocombustíveis no óleo diesel. Fonte: ANP (2017).

Lei	Período obrigatoriedade	Percentual de Biocombustível
Lei nº 13.003/2014	2003	Facultativo
	Janeiro/2008	2%
	Julho/2008	3%
	Julho/2009	4%
	Janeiro/2010	5%
	Agosto/2014	6%
	Novembro/2014	7%
Lei nº 13.263/2016	Até março de 2017	8%
	Até março de 2018	9%
	Até março de 2019	10%

SOUZA JÚNIOR (2009) e CLUME (2018) desenvolverem em seus estudos modelos computacionais que preveem parâmetros de funcionamento e desempenho em um motor marítimo utilizando misturas de biocombustível e óleo diesel obtendo resultados expressivos quando comparados a dados experimentais.

Todavia os modelos de SOUZA JÚNIOR (2009) e CLUME (2018) não apresentam formulações matemáticas no que se refere a determinação de emissões dos

principais poluentes atmosféricos NO, monóxido de carbono (CO), e dióxido de carbono (CO₂) e outros poluentes. Alguns pesquisadores como WHITEHOUSE e WAY (1970), HEYWOOD (1988), RAKOPOULOS (1994) e STIECH (2003) dentre outros utilizam formulações de equilíbrio e cinética química em modelos de simulação do processo de combustão para prever a formação de produtos da combustão, obtendo resultados compatíveis aos resultados obtidos experimentalmente, mostrando assim que a simulação numérica de emissões é uma ferramenta extremamente útil desde o projeto a avaliação de motores em operação.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho visa o desenvolvimento de um algoritmo que permita realizar a simulação do processo de combustão em motores Diesel com injeção direta, operando com óleo diesel (OD) misturado com diferentes percentagens de biodiesel, capaz de prever as concentrações das emissões dos produtos da combustão. Auxiliando na predição do estado de funcionamento de motores através da quantificação das emissões de poluentes de meios navais e terrestres movidos a diesel e/ou misturas diesel-biodiesel. Servindo como ferramenta na elaboração de projetos de sistemas de propulsão e geração de energia de meios navais e terrestres de forma a atender as exigências de controle ambientais estabelecidas pela MARPOL 73/78.

Para tanto será utilizado o modelo unidimensional quase-estático desenvolvido por GUTIÉRREZ (2016) e aperfeiçoado por CLUME (2018), o qual servirá de base para o desenvolvimento do modelo de combustão. Para isto será necessário:

➤ Modelar

- A diferença de entalpia dos produtos da combustão (12 espécies químicas) e reagentes (combustíveis) através de equilíbrio químico.
- Os balanços de massa e energia para o modelo de combustão duas zonas (DZ), de forma a obter as temperaturas da zona queimada (ZQ) e não-queimada (ZNQ).
- As concentrações de CO₂ através de equilíbrio químico.
- As concentrações de NO através de cinética química.
- As concentrações de CO através de cinética química.

- As concentrações de HC pelo método crevice
- Correlacionar os resultados:
 - Utilizando os dados de emissões de SOUZA JÚNIOR (2009).

O algoritmo desenvolvido terá como dados de saída os seguintes parâmetros:

- Massa queimada e não-queimada.
- Temperatura da zona queimada e não-queimada.
- Concentração de CO₂, H₂O, N₂, O₂, H₂, O, H, N, OH, CO, NO e/ou SO₂ obtida através de equilíbrio químico.
- Concentração de NO obtida através de cinética química.
- Concentração de CO obtida através de cinética química
- Concentração de HC obtida através do método crevice.

2. Revisão Bibliográfica

A seguir são apresentados trabalhos que serviram para a construção da revisão bibliográfica deste trabalho, onde são descritos detalhes de forma resumida da elaboração e resultados de diversos pesquisadores. Os assuntos tratados serão: emissões, cinética e equilíbrio químico e modelo de combustão duas zonas.

2.1 Emissões

KOWALSKI e TARELKO (2009) comparam resultados da concentração de NO_x nos gases de escape de um motor, obtidos tanto pelas medições diretas, utilizando um analisador de gases, como por método numérico, utilizando o algoritmo computacional desenvolvido. Os resultados obtidos a partir da medição direta bem como através do método numérico mostraram que a concentração de NO nos gases de escape do motor mudam em conjunto com as alterações de carga do motor. Além disso, o caráter dessas mudanças depende diretamente da velocidade de rotação do motor e da razão ar/combustível.

SOUZA JÚNIOR (2009) realizando simulações numéricas de um motor Diesel utilizando misturas do diesel com biodiesel verificou o comportamento dos parâmetros de desempenho e os comparou com resultados experimentais. Em seus experimentos também realizou medição dos gases de descarga para cada mistura utilizada. Como resultado constatou que ocorre aumento nas concentrações de CO_2 e CO, quando a razão ar/combustível (λ) diminui ou a razão de equivalência (ϕ) aumenta. Quanto à concentração de O_2 , observou a diminuição do mesmo quando λ diminui. Já os níveis de NO_x aumentaram com a utilização do biodiesel na mistura, devido principalmente às temperaturas mais elevadas que ocorreram durante o processo de combustão.

FERREIRA (2012) estudando a viabilidade do emprego de combustíveis marítimos mais econômicos comparou a aplicação de Óleo Combustível Intermediário (OCI) como substituição do óleo destilado. Implementando um modelo fenomenológico de combustão para retratar o ocorrido no interior da câmara de combustão durante a compressão e expansão, bem como prever estimativas das emissões de NO e SO_x . Os resultados obtidos pelo modelo foram comparados com os obtidos em programa computacional disponível em mercado, o qual estima os valores de NO através de cinética

química a partir de dados de pressão e temperatura do motor. Como conclusões constatou que o modelo proposto apresenta boa concordância com os resultados de literaturas para motores semelhantes e que embora a substituição dos combustíveis seja viável se faz necessário o controle dos poluentes emitidos.

MOBASHERI *et al* (2012) avaliaram os efeitos do controle da injeção de combustível no desempenho e emissões de poluentes em um motor diesel para serviço pesado. Confirmaram o benefício da combinação da Recirculação de Gases de Exaustão (RGE) e injeções múltiplas de combustível como uma ferramenta benéfica para controlar as emissões de NO e fuligem simultaneamente. Embora a RGE seja eficaz na redução do NO por meio da redução das temperaturas máximas dos cilindros, há um aumento substancial das emissões de fuligem.

Além disso, ao usar múltiplas injeções, a quantidade de fuligem formada é reduzida consideravelmente. Múltiplos estágios de injeção melhoram a mistura ar/combustível, reduzindo assim as regiões de formação de fuligem. Em comparação com a injeção única, a injeção dividida foi eficaz para reduzir as emissões de NO e fuligem. No entanto, a injeção dividida deve ser otimizada para obter melhores efeitos de redução de emissões, variando a distribuição de combustível em cada pulso e a separação entre os pulsos para cada condição de operação. A investigação sobre estratégias de injeção múltipla mostrou que o nível de fuligem pode ser drasticamente reduzido se uma injeção-piloto precoce for combinada com uma injeção principal.

PALASH *et al* (2013) estudaram os impactos da combustão do biodiesel nas emissões de NO_x utilizaram várias formas de controle de emissão em motores Diesel. Os resultados das emissões de NO_x obtidos implicam que a RGE e os tempos de injeção retardados, são as técnicas de custo mais baixo. Entre essas técnicas, a RGE reduz as emissões de NO_x entre 5–25% e, portanto, controla o teor de oxigênio e o pico de temperatura de combustão com menor redução de emissões de Hidrocarbonetos (HC) e Monóxido de Carbono (CO). No entanto, essas técnicas mostram pouca eficiência sobre as emissões de fuligem, além de reduzir o consumo de combustível específico se não otimizadas.

MUELLER *et al* (2015) realizaram pesquisa extensiva quanto a características e evolução temporal de produtos da combustão emitidos por motores marítimos utilizando

Óleo Combustível Pesado (OCP) e Óleo Diesel (OD). Em seus experimentos variando as condições de operação do motor utilizado, verificaram que o fator médio de emissões de Material Particulado (MP) quando aplicado OCP como combustível foram superiores quando comparado com a utilização de OD. Como uma de suas conclusões foi observada que a temperatura média dos gases produzidos reduz com o aumento da razão ar/combustível (λ) conduzindo à emissão reduzida de Matéria Orgânica (MO) em OCP e reduzindo a emissão de MP e CO quando utilizando OD.

TAN e HU (2016) estudando emissões de motores a diesel modificaram as concentrações de O₂, N₂ e CO₂ do ar de admissão, chegando a concluir em seu trabalho que a adição de CO₂ ajuda a reduzir as emissões de NO_x da combustão enriquecida de O₂. Não importa como a proporção de O₂, N₂ e CO₂ é ajustada na admissão, é difícil minimizar as emissões de NO_x e fuligem. As emissões foram relativamente minimizadas com 22% de O₂, 0-2% de CO₂ e N₂ na admissão. Motores podem funcionar com O₂ e CO₂ somente se a concentração de O₂ for maior que 50%. A emissão de NO pode chegar a zero para combustão livre de nitrogênio do motor diesel. Além disso, o aumento da concentração de O₂ pode melhorar o desempenho de queima da combustão.

SUH e LEE (2016) estudando os efeitos da atomização de combustível sobre as emissões de motores com combustão por compressão, movidos a misturas de biodiesel. Concluíram que em relação às emissões, as concentrações de HC e CO diminuíram com o aumento na taxa de diluição devido à presença de oxigênio no biodiesel. Além disso, o biodiesel mostrou uma redução na emissão de fuligem, e o uso de biodiesel diminuiu a formação de MP. As emissões de NO aumentaram com o aumento do período de penetração do combustível até a sua completa combustão. A partir desse ponto de vista, a estratégia de RGE representa um método adequado para reduzir a emissão de NO em motores movidos a biodiesel.

TAN *et al* (2017) avaliando o desempenho do motor e características de emissões de um motor diesel abastecido com misturas diesel-biodiesel-etanol realizaram uma extensa investigação experimental. Utilizando quatro misturas B (diesel-80%, biodiesel-20%), C (diesel-80%, biodiesel-15%, etanol-5%), D (diesel-80%, biodiesel-10%, etanol-10%), E (diesel-80%, biodiesel-5%, etanol-15%) e A (diesel convencional). As emissões de CO₂ e CO foram inferiores quando utilizado a mistura A. O efeito da utilização de combustíveis em emulsão diminuiu as emissões de NO_x, em aproximadamente 30%. A

menor emissão de NO_x foi atribuída a redução do número de cetano da mistura diesel-biodiesel-etanol à medida que a quantidade de etanol aumenta. No entanto, as emissões de NO_x aumentaram gradualmente a baixa velocidade alta carga. Descobriu-se que o desempenho da combustão e as emissões do motor a diesel dependem muito do combustível, seus tipos de combinação de emulsão e condições de operação do motor.

HOSEINI *et al* (2017) realizaram uma extensa pesquisa literária referente ao efeito do controle da combustão nas emissões do motor diesel com misturas biodiesel-diesel. Os resultados globais mostraram que o uso de uma estratégia específica não pode reduzir as emissões em motores diesel. No entanto, empregar várias estratégias simultaneamente pode reduzir todas as emissões do motor diesel. O resultado dessa pesquisa mostrou que a melhor solução proposta para redução de poluentes em motores a diesel é a utilização de biocombustíveis, que consistem em uma combinação de diesel, biodiesel e etanol.

CARVALHO JÚNIOR e LACAVA (2003) resumem que o controle de emissões em motores de combustão interna pode ser realizado avaliando técnicas como, recirculação de gases, a injeção controlada de combustível, o desenvolvimento geométrico de câmaras de combustão que promovam uma melhor mistura e reação de queima e pôr fim a utilização de combustíveis misturados com biodiesel, conforme mostrado na Figura 1.

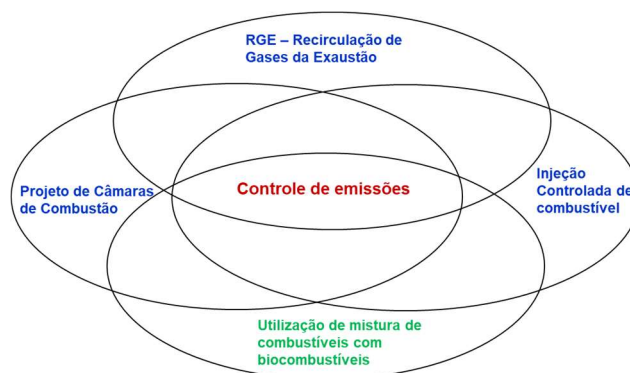


Figura 1. Fatores que governam o controle de emissões da combustão em motores.

2.2 Modelo de Combustão Tipo Duas Zonas

REDDY *et al* (1996) utilizando um modelo de combustão duas zonas foram capazes de prever as características de combustão em termos de pressão, temperatura e

concentração de espécies produzidas na combustão de forma satisfatória. O modelo dividiu a câmara de combustão em zonas queimada e não-queimada. A zona queimada foi identificada pelas características do combustível injetado. A formulação e solução das equações de conservação de energia e massa para as zonas de combustível injetado e o restante do cilindro resultaram na determinação da zona queimada, zona não-queimada e na temperatura média dos gases no cilindro. Essa contribuição favoreceu na predição da eficiência térmica e caracterização das emissões.

HEIDER (1996) propõe um modelo empírico de cálculo de duas zonas para previsão da emissão de NO_x de motores diesel, o qual considera o volume de controle no interior do cilindro dividido em duas zonas: queimada e não-queimada. A zona queimada representa a zona de reação onde ocorre o processo de combustão e onde são alcançados os valores de maiores temperaturas. Neste artigo é apresentado um novo modelo computacional para previsão de emissões de óxidos de nitrogênio de motores a diesel. O comportamento operacional do motor em cada ponto de operação é pré-calculado com o modelo prático de uma zona, utilizando os princípios de conservação da energia. O cálculo da taxa de formação de NO é determinada usando o mecanismo estendido de Zeldovich. O modelo computacional permite a previsão da emissão de NO em função da carga, velocidade, temperatura do ar de admissão, pressão, injeção de combustível, recirculação dos gases de escape e injeção de água na câmara de combustão.

VANHAELST (2003) implementou métodos ópticos e termodinâmicos para a investigação da combustão diesel semi-homogênea, modelou a câmara de combustão dividida em duas zonas. Em seu trabalho a investigação feita quanto a variações da injeção de combustível na câmara de combustão levaram a conclusão que a emissão de NO_x pode diminuir significativamente. Devido ao maior tempo de ignição, há mais tempo para o combustível e o ar se misturarem na câmara de combustão. A zona queimada contém mais mistura ar/combustível. O ponto de ignição ocorre depois do PMS, desta forma, altas temperaturas de combustão podem ser evitadas.

RAKOPOULOS *et al* (2003) propuseram um modelo termodinâmico abrangente de duas zonas de ciclos de motores diesel de injeção direta. Uma extensa investigação experimental foi realizada. O modelo de duas zonas proposto demonstrou ser muito eficaz na previsão do desempenho do motor e das emissões dos produtos da combustão. Como conclusão o modelo de análise usado prevê os aspectos de desempenho e emissão de um

motor diesel com sucesso e de uma maneira teoricamente sólida, formando um sério rival para a metodologia multi-zonas devido ao custo e esforço de tempo computacional muito menor necessário.

KOZUCH (2004) propõe o modelo fenomenológico para o cálculo combinado de óxido de nitrogênio e fuligem em motores diesel de injeção direta. Em seu trabalho a câmara de combustão é dividida em zona queimada e não-queimada. Como um de seus resultados a reprodução da concentração de óxido nítrico medida pelo modelo em toda a faixa de operação dos motores estudados foi excelente. A função de mistura na câmara de combustão torna-se evidentes em condições de funcionamento com um atraso de ignição muito longo e carga baixa, que nestas condições, o resfriamento da zona queimada causada pelo processo de mistura é muito baixo. Isso leva a um cálculo de NO mais alto do que na realidade. Portanto, um desenvolvimento adicional do modelo deve ter como objetivo investigar mais de perto a formação da mistura antes da combustão na dependência da turbulência. Em primeiro lugar, deve ser desenvolvida uma relação ar/combustível dependente de retardamento de ignição na combustão pré-misturada.

MERZ *et al* (2007) e PRAGER (2010) utilizaram a metodologia duas zonas apresentada por HEIDER *et al* (1996) para determinar em tempo real a temperatura de formação do NO. Os modelos analíticos foram aplicados em motores a gás, nos quais uma nova técnica de injeção de gás na câmara de combustão possibilitou melhores misturas e conseqüentemente uma queima mais eficiente. Acarretando em concentrações de gases mais equilibradas.

WILHELMSSON *et al* (2009), apresentaram um modelo que pode ser usado para calcular as emissões de NO_x de um motor Diesel. O modelo, ou algoritmo, apresentado implementa uma correção ao modelo NO que é usado na abordagem de duas zonas para modelar a natureza estratificada da combustão. Esta contribuição mostrou uma nova abordagem para calcular a temperatura da zona queimada, que é a temperatura efetiva na formação de NO. A nova abordagem de cálculo de temperatura baseia-se na lei dos gases ideais aplicada às diferentes zonas em combinação com a suposição de compressão isentrópica da zona não-queimada.

LEJDA e WÓS (2012) apresentaram um modelo quase-dimensional de duas zonas, o qual propicia uma descrição muito mais precisa dos fenômenos em uma câmara

de combustão. Além disso, o modelo permite ampliar facilmente blocos computacionais adicionais. Dividir a câmara de combustão em duas zonas faz com que seja obtida uma maior fidelidade na representação dos fenômenos ocorridos dentro do cilindro, embora complique a formulação matemática.

2.3 Equilíbrio e Cinética Química

FRANCISCO (2012) aponta que o equilíbrio químico é uma condição em que a reação química produz e remove cada espécie a taxas iguais. Na maior parte das estimativas de desempenho de processos práticos de combustão a temperaturas elevadas, o equilíbrio químico é uma boa aproximação para estimar os gases de exaustão produzidos pela combustão de combustível e ar estando em equilíbrio químico.

RAKOPOULOS *et al* (1994), BOSCH NETO (2012) bem como FERGUSON e KIRKPATRICK (2014) mencionam que uma boa aproximação para as emissões em motores de combustão interna são os cálculos baseados no equilíbrio químico. Nesse caso considera-se que na combustão a taxa gerada e a taxa consumida de cada espécie são iguais, ou seja, o sistema está em equilíbrio termodinâmico. A propriedade de estado termodinâmico que define o equilíbrio químico é a energia livre de Gibbs.

RAKOPOULOS *et al* (1994) propuseram um algoritmo que pudesse prever a composição química dos gases gerados na combustão de OD, através de formulações baseadas no equilíbrio químico. Ao todo as formulações matemáticas foram compostas de 11 equações, sendo quatro lineares baseadas no balanço atômico e sete equações não lineares de equilíbrio químico. Utilizando como combustível o *n*-dodecano, o qual tipicamente representa o combustível diesel. Como produtos da combustão foram consideradas as seguintes espécies O₂, N₂, CO₂, H₂O, H₂, N, NO, O, OH e CO. Os resultados mostraram que o modelo apresentou melhores resultados quando razões de ar/combustível de 1,5 a 2,5 foram aplicadas a valores de pressão 10, 50 e 100 atm e para a faixa de temperatura de 2000-4000K. Também foi constatado que o modelo desenvolvido apresenta um aumento significativo das concentrações de CO, H₂ e H enquanto que as outras concentrações decrescem com o aumento da razão ar/combustível.

NADI *et al* (2006) estudando a utilização de misturas de diesel e biocombustíveis propuseram um modelo baseado em equilíbrio químico para determinação dos produtos

da combustão. Em seu modelo consideraram a aplicação de recirculação dos gases de escape. Ao todo foram consideradas dez espécies químicas como produtos. Além de quatro equações derivadas da reação de equilíbrio estequiométrico, mais seis equações de constantes de equilíbrio foram necessárias. Como resultados o modelo proposto apresentou compatibilidade com dados experimentais. Verificaram ainda que as concentrações de NO e CO são inversamente proporcionais e estão diretamente relacionadas a teor de O₂ contido na mistura ar-combustível.

BOSCH NETO (2012) desenvolveu uma rotina computacional para a previsão de emissões em motores de combustão interna utilizando mistura de gasolina/etanol, a partir do acoplamento da metodologia de equilíbrio químico e cinética química. A modelagem matemática do equilíbrio químico foi baseada em balanços de massas e em relações de equilíbrio, gerando um sistema não-linear de vinte duas incógnitas e vinte duas equações resolvidas pelo método de Newton-Raphson. Após o desenvolvimento da rotina de equilíbrio químico foi realizado o acoplamento com uma rotina de cinética química reduzida para a previsão de espécies que possuem uma cinética lenta, como compostos nitrogenados e o monóxido de carbono. Seis equações para a previsão das espécies pela cinética química sendo três pelo mecanismo de Zeldovich. O programa necessitou de dados de pressão, temperatura e razão ar/combustível versus ângulo do eixo manivela. A rotina desenvolvida teve como vantagens a redução do tempo de simulação em relação as simulações que trabalham com o modelo de cinética completa, calculando com robustez e precisão quando comparado a resultados experimentais e dados de literaturas.

YUM (2012) simulando o desempenho e emissões de motores diesel operando como óleos combustíveis também se utilizou das metodologias de equilíbrio e cinética química para prever a formação de NO. A modelagem de NO foi baseada no modelo de formação do NO térmico, no qual o mecanismo de Zeldovich é utilizado. Para tanto, foi necessária a modelagem da combustão em duas zonas, de forma a obter a temperatura da zona queimada ao qual está diretamente associada ao mecanismo de formação do NO térmico.

QUEREL *et al* (2015) estudando um modelo semi-físico de combustão para estimar o valor médio de NO produzido durante a queima de combustível diesel aplicaram a metodologia de equilíbrio químico e cinética química. O modelo estima a temperatura dos gases queimados, a qual tem forte impacto na taxa de formação do NO. Para tanto

foram considerados como produtos da combustão dez espécies químicas em equilíbrio químico. O mecanismo de formação de NO implementado foi o modelo de formação cinética de Zeldovich, o qual considera taxa de produção e dissociação.

ELZAHADY *et al* (2018) realizaram trabalho de modelagem cinética e estudo experimental das características de combustão, desempenho e emissão em um motor de ignição por compressão de carga premixada (PCCI) alimentado com misturas etanol-diesel. Obtiveram como resultado que a emissão de NO do motor em funcionamento no modo PCCI é inferior à do o motor diesel convencional. Quanto maior o conteúdo de etanol na mistura de combustível, menor a emissão de NO. As emissões de CO e HC aumentam ligeiramente em cargas baixas do motor e diminuem em cargas mais altas como resultado do efeito de resfriamento e do maior calor latente de vaporização do etanol. O maior teor de etanol na mistura de combustível aumenta as emissões de HC e CO devido às menores temperaturas de combustão e à longa duração da combustão.

2.4 Conclusões

Os estudos realizados apontam que ao analisar a produção de gases na combustão algumas técnicas podem ser aplicadas para controlar e mensurar as quantidades geradas. A utilização das técnicas como: a recirculação de gases, injeção controlada ou pulsada de combustível na câmara de combustão e projeto de câmaras de combustão que possibilitem melhor mistura ar/combustível, capazes de tornar a queima mais eficaz, tornam a construção e lançamento no mercado dos motores à compressão mais onerosa muitas vezes inviabilizando a produção.

Contudo a utilização de combustíveis capazes de oferecer concentrações menores de gases poluentes provenientes das reações químicas do processo de combustão tem sido uma alternativa viável e amplamente aplicada. Além de ser objeto de diversas pesquisas desenvolvidas nos mais diversos centros de desenvolvimento tecnológico.

Tentativas de simulação matemática dos processos físicos e químicos existentes na combustão representam uma ferramenta poderosa de determinação dos produtos da combustão. A metodologia de simulação do tipo duas zonas garante a obtenção de valores próximos das temperaturas reais de queima da mistura ar/combustível e conseqüentemente das temperaturas de formação dos principais gases produzidos.

Os valores de temperatura mais próximos aos reais na câmara de combustão, do modelo DZ torna-se possível determinar por meio de formulações do equilíbrio das reações químicas e por meio de cinética química as quantidades de produtos formados.

3. Fundamentação Teórica

A seguir são apresentados conceitos e formulações que fundamentam a metodologia física, matemática e química deste trabalho, onde são descritos detalhes de forma resumida da elaboração do algoritmo computacional proposto. Os assuntos tratados serão: simulação da combustão em motores, modelo termodinâmico duas zonas, química do processo de combustão e método de otimização de Levenberg-Marquardt.

3.1 Simulação da Combustão em Motores

Segundo LEJDA e WÓS (2012), os modelos matemáticos do processo de combustão em motores de combustão interna podem ser classificados da seguinte forma:

- a) Considerando dimensões:
 - Modelo zero dimensional,
 - Modelo quase dimensional,
 - Modelo multidimensional;
- b) Considerando o número de zonas:
 - Modelo zona única,
 - Modelo duas zonas,
 - Modelo multi-zonas.

A segmentação apresentada divide os modelos por complexidade e fidelidade à representação de processos reais durante a combustão. Também está relacionada com complicações matemáticas usadas para modelar os processos. Existem vários exemplos dos modelos de acordo com a segmentação acima. O problema fundamental na escolha de um tipo adequado de modelo é encontrar um compromisso entre precisão e trabalho intelectual envolvido para descrever todos os fenômenos físicos.

De acordo com STONE (1992) modelar combustão é um dos elementos-chave em qualquer simulação computacional de ciclos de motores de combustão interna. HEYWOOD (1988) propõe uma introdução ao assunto e enfatiza a interdependência e complicação da modelagem da combustão e operação de motores. Ainda conforme HEYWOOD (1988) os modelos zero-dimensionais utilizam modelos empíricos de “liberação de calor”, no qual o tempo é a única variável independente. O processo de

combustão em termos da progressão da fração de massa queimada sobre o ângulo do eixo de manivelas é descrito usando uma função empírica sintonizada por um número limitado de coeficientes. Nesta abordagem, a análise dos fenômenos físicos envolvidos é rigorosamente ignorada, ou seja, variando as condições de funcionamento do motor ou o projeto da câmara de combustão.

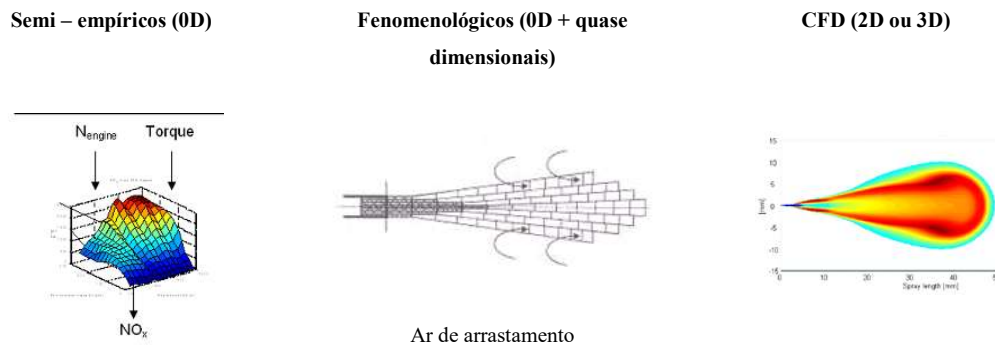


Figura 2. Modelos de simulação da combustão e características.

STIECH (2003) e MERKER *et al* (2009) relatam que devido à dependência exponencial da temperatura com os mecanismos de reações químicas presentes durante queima do combustível, principalmente com relação a taxa de formação de NO_x em motores de combustão interna. A temperatura média no interior de cilindro obtida em modelos de combustão de zona única não pode ser considerada para estimar emissões, mas sim a partir das temperaturas de pico locais é possível estimar taxas mais realistas da formação de NO_x e outros produtos da combustão.

Ainda segundo STIECH (2003) e MERKER *et al* (2009) os quais citam o modelo proposto por HEIDER (1996) para reduzir a deficiência do modelo termodinâmico zona única é proposto um novo modelo simples de duas zonas. É assumido nesse modelo que os gases dos cilindros são divididos em duas zonas separadas, ver Figura 3 e 4, onde a zona de reação ou zona queimada (índice 1) (ZQ) contém produtos queimados a alta temperatura, e zona não-queimada (índice 2) contém ar fresco mais alguns resíduos do ciclo anterior, considerados nos casos de recirculação de gases de escape. Com esta abordagem, a taxa de formação de NO_x pode ser aproximada com base nas temperaturas quentes na ZQ.

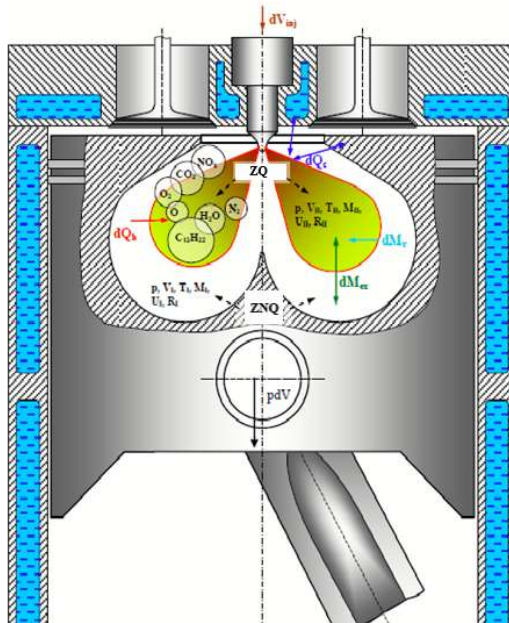


Figura 3. Esquema físico e químico na câmara de combustão de motores diesel LEJDA e WÓS (2012).

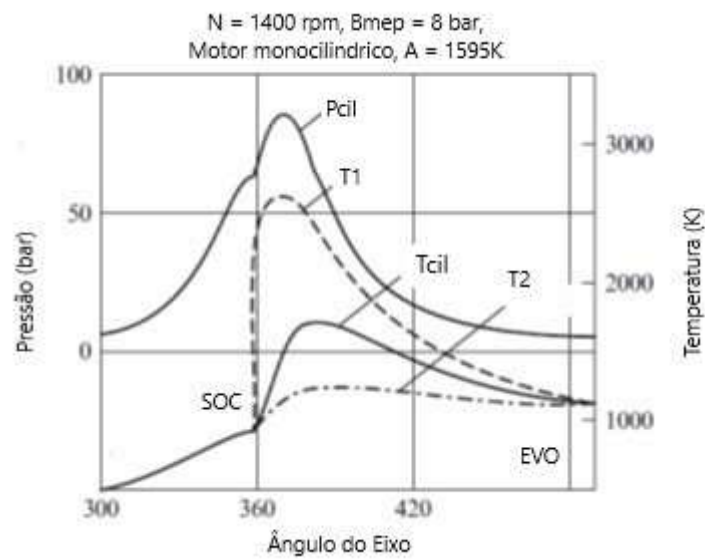


Figura 4. Curvas de pressão e temperatura das zonas para um motor diesel HEIDER (1996).

3.2 Premissas adotadas

Baseado nos estudos de HEYWOOD (1988), RAKOPOULOS *et al* (1994), HEIDER (1996), STIECH (2003), MERKER *et al* (2009), SOUZA JUNIOR (2009),

LEJDA e WÓS (2012), GUTIÉRREZ (2016) e CLUME (2018). As premissas adotadas neste trabalho são divididas em dois grupos:

- Modelo de zona única é baseado nas seguintes condições e suposições:
 - O sistema termodinâmico é o conteúdo do cilindro;
 - Para o processo de compressão, expansão e exaustão o conteúdo do cilindro é espacialmente homogêneo e ocupa uma única zona;
 - Para o processo de admissão é utilizada uma zona (apenas ar fresco, sem considerar os gases residuais);
 - Para o processo de combustão, foi considerada a abordagem de uma zona, taxa de finita (emprego da função de Wiebe);
 - As propriedades termodinâmicas (pressão e temperatura) variam apenas com o tempo (ângulo do eixo de manivela);
 - A composição instantânea é obtida a partir de algoritmos geralmente aceitos, e as espécies químicas obedecem à equação do gás ideal;
 - As propriedades termodinâmicas instantâneas são calculadas a partir de formulações estabelecidas com base nas composições apropriadas das espécies químicas;
 - As taxas de fluxo de massa são determinadas a partir de equações de fluxo unidimensionais e quase-estáticas, e os coletores de admissão e de exaustão são considerados como se fossem *plenums* infinitos, que contêm gases à temperatura e pressão constantes;
 - O combustível é vaporizado e misturado com ar fresco que é admitido;
 - A eficiência da combustão é de 99,9%;
 - O fluido de trabalho é considerado compressível, reversível e não realiza trabalho durante o processo de admissão e exaustão;

- O processo é adiabático e isobárico, ou seja, não há troca de calor nem variação de pressão durante o processo de admissão e exaustão;
 - As propriedades dos gases (entalpia, energia interna, calores específicos a pressão e volume constantes) são modeladas usando relações polinomiais com em função da temperatura;
 - A entalpia associada ao combustível durante o processo de injeção geralmente não é significativa, e, portanto, é ignorada;
- O modelo duas zonas é baseado nas seguintes condições e suposições referentes ao modelo proposto por HEIDER (1996):
- Não há transferência de calor entre as zonas queimadas e não-queimadas;
 - O trabalho necessário para transferir fluido da zona não-queimada para a zona queimada é insignificante e desprezado.
 - Há conservação de massa e volume para ambas as zonas;
 - Os gases se comportam como ideais;
 - O calor da combustão é liberado na zona queimada. A massa de combustível na zona queimada é, portanto, dada pela taxa de liberação de calor global e o valor de aquecimento do combustível;
 - A razão de equivalência na zona de reação (queimada) é constante com o tempo e aproximadamente unitária;
 - A diferença de temperatura entre as zonas 1 e 2 tem um máximo no início da combustão e reduz para zero no instante de abertura da válvula de exaustão devido à transferência de energia entre as zonas.

3.3 Formulação Matemática

3.3.1 Equações Governantes do Modelo Duas Zonas

De acordo com HEIDER (1996) assumindo as premissas citadas anteriormente é possível estabelecer as seguintes relações:

$$V_1 + V_2 = V_{cil}(\varphi) \quad (3.1)$$

$$m_1 + m_2 = m_{cil}(\varphi) \quad (3.2)$$

$$p_1 = p_2 = p_{cil}(\varphi) \quad (3.3)$$

Onde os índices 1 e 2 são respectivamente referentes a zona queimada e zona não-queimada. A massa da zona queimada pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$m_1(\varphi) = m_{ar,1}(\varphi) + m_{comb}(\varphi)$$

$$m_1(\varphi) = m_{comb}(\varphi) \cdot \left[\frac{rAC_{estq}}{\phi_1} + 1 \right]$$

$$m_1(\varphi) = \frac{Q_{quimico}(\varphi)}{PCI} \cdot \left[\frac{rAC_{estq}}{\phi_1} + 1 \right] \quad (3.4)$$

Com base nas equações 3.2 e 3.4 é possível estabelecer relações para a massa das duas zonas, e correlacioná-las com a taxa de reação ou queima da mistura ar/combustível (x), conforme as equações abaixo:

$$m_1(\varphi) = m_{cil}(\varphi) \cdot x \quad (3.5)$$

$$m_2(\varphi) = m_{cil}(\varphi) \cdot (1 - x) \quad (3.6)$$

A equação de estado do gás ideal é válida conforme a premissa adotada, logo podemos afirmar que:

$$V_i = \frac{m_i R_i T_i}{p_{cil}}; i = 1, 2. \quad (3.7)$$

$$m_1(\varphi) \cdot T_1 + m_2(\varphi) \cdot T_2(\varphi) = m_{cil} \cdot T_{cil}(\varphi) \quad (3.8)$$

Em última análise, se deve determinar que parte da energia liberada na zona de reação é transferida para a zona não-queimada. Isto acontece no modelo essencialmente através de mistura turbulenta e em pouca parcela de radiação e convecção. Para isso, as seguintes condições de limite devem ser mantidas.

No início da combustão, a diferença de temperatura entre as duas zonas como resultado da alta diferença de temperatura entre a chama e a massa não-queimada é máxima. Além disso, essa diferença de temperatura depende da liberação de calor por combustão. A mistura turbulenta de ambas as zonas conduz, com progressiva combustão, a uma redução da temperatura na zona de reação e a um aumento da temperatura na zona com a substância não-queimada. No final da combustão, a diferença de temperatura é em torno de zero, já que ambas as zonas são completamente misturadas.

Estas considerações de HEIDER (1996) levam ao seguinte método empírico para a diferença de temperatura entre ambas as zonas queimada e não-queimada.

$$T_1(\varphi) - T_2(\varphi) = B(\varphi) \cdot A \quad (3.9)$$

Onde a função $B(\varphi)$ é dada por:

$$B(\varphi) = \frac{\int_{\varphi_{SOC}}^{\varphi_{EVO}} [p_{cil}(\varphi) - p_{mot}(\varphi)] m_1(\varphi) d\varphi - \int_{\varphi_{SOC}}^{\varphi} [p_{cil}(\varphi) - p_{mot}(\varphi)] m_1(\varphi) d\varphi}{\int_{\varphi_{SOC}}^{\varphi_{EVO}} [p_{cil}(\varphi) - p_{mot}(\varphi)] m_1(\varphi) d\varphi} \quad (3.10)$$

$$B(\varphi) = 1 - \frac{\int_{\varphi_{SOC}}^{\varphi} [p_{cil}(\varphi) - p_{mot}(\varphi)] m_1(\varphi) d\varphi}{\int_{\varphi_{SOC}}^{\varphi_{EVO}} [p_{cil}(\varphi) - p_{mot}(\varphi)] m_1(\varphi) d\varphi} \quad (3.11)$$

STIECH (2003) relata que B nas equações 3.9 e 3.10 reduz de 1 para 0 e implica que a diferença de temperatura entre as zonas 1 e 2 é correspondente ao valor de A^* na equação 3.9. Onde no início da combustão B equivale a um e torna-se zero no momento da abertura da válvula de exaustão. Para motores a diesel de pequenos e médios porte projetados com câmaras de combustão que favorecem a mistura e o movimento circulatório da mistura ar/combustível (*swirl*), a razão de equivalência na zona de reação é considerada estequiométrica, ou seja, $\phi_l = 1,0$, e A^* depende da razão de equivalência global no cilindro.

$$A = A \cdot \frac{\phi_{cil}}{2.2} \cdot \left[1,2 + \left(\frac{1}{\phi_{cil}} - 1,2 \right)^{0,15} \right] \quad (3.12)$$

Com relação a grandes motores diesel projetados sem *swirl* \varnothing_1 é considerado ligeiramente menor, $\varnothing_1 = 0,971$, e A^* passa a ser independente do carregamento do motor.

$$A = A = \text{constante} \quad (3.13)$$

STIECH (2003) e MERKER *et al* (2009) mencionam que o parâmetro A é específico para cada motor, contudo, normalmente tem seu valor no intervalo de 1500K a 1650K. Os autores afirmam que apesar da simplicidade empírica deste modelo, o mesmo oferece uma base muito boa para cálculo do NO. Com este modelo, nenhuma suposição deve ser feita com relação à distribuição das perdas de calor na parede para as duas zonas. As temperaturas em ambas as zonas podem ser determinadas por meio de uma função empírica simples. O modelo de cálculo é atraente por causa de seus tempos de cálculo curtos.

3.3.2 Volume da Zona de Reação ou Queimada

Segundo LEJDA e WÓS (2012) a modelagem da injeção de combustível no espaço da câmara de combustão é uma das questões mais difíceis em todos os trabalhos de simulação em relação aos processos em motores de combustão. Esses autores propuseram suposições simplificadoras na descrição do processo de injeção de combustível. Essas suposições foram feitas a um nível de precisão zero-dimensional. De acordo com a análise preliminar, assumiu-se que a distribuição da densidade de combustível nas pulverizações geradas é a mesma em todas as direções; em seguida, a forma do *spray* é caracterizada por um ângulo de ponta constante, e a microestrutura de pulverização é descrita pelo diâmetro médio das gotículas (SMD - *Sauter Mean Diameter*) e é uniforme em todo o espaço do jato de combustível.

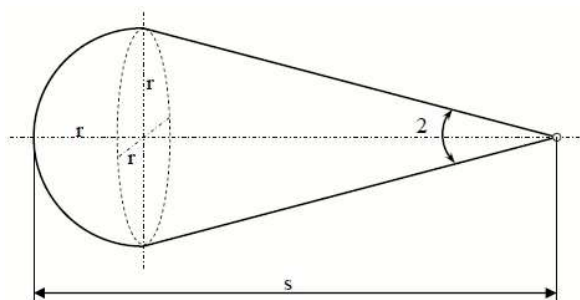


Figura 5. Geometria do jato de combustível LEJDA e WÓS (2012).

Seguindo a definição dos autores os principais parâmetros são a penetração do jato de combustível (s) e o ângulo do cone formado (2α). Dos quais é possível calcular o volume da zona queimada ao ser multiplicado pelo número de injetores de combustível (i).

$$V_{ZQ}(\varphi) = i \cdot \frac{\pi}{3} \cdot s(\varphi)^3 \cdot \left(\frac{1}{(ctg\alpha)^2} + \frac{1}{(ctg\alpha+1)^3} \right) \quad (3.13)$$

O termo $s(\varphi)$ representa a penetração do jato de combustível em função do ângulo do eixo de manivela e pode ser expresso pela equação abaixo.

$$s(\varphi) = \sqrt{\frac{d_r \cdot w_0}{\sqrt{2} \cdot a_u} \cdot \frac{1}{6 \cdot n} \cdot |\varphi - \varphi_{inj}|} \quad (3.14)$$

Os demais coeficientes das equações 3.13 e 3.14 são w_0 velocidade inicial de combustível injetado, a_u fator de turbulência, We número de Weber, Lp número adimensional de Laplace, M razão entre densidade do ar e do combustível e α corresponde à metade do ângulo da ponta de pulverização.

$$w_0 = \mu \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\rho_f}} \quad (3.15)$$

$$a_u = C_1 \cdot We^k \cdot Lp^1 \cdot M^m \quad (3.16)$$

$$We = \frac{\rho_f \cdot w_0^2 \cdot d_r}{\sigma_f} \quad (3.17)$$

$$Lp = \frac{\rho_f \cdot \sigma_f \cdot d_r}{n_f^2} \quad (3.18)$$

$$M^m = \frac{\rho_g}{\rho_f} \quad (3.19)$$

$$\alpha = \arctg(C \cdot We^k \cdot Lp^l \cdot M^m) \quad (3.20)$$

As Tabelas 5 e 6 mostram os valores das constantes utilizadas nas equações anteriores obtidos experimentalmente.

Tabela 5. Valores experimentais das constantes C_l , k , l , m usados para cálculo da penetração do spray.

Alta Pressão ($M = 0,0095 - 0,028$)	Baixa Pressão ($M = 0,0014 - 0,0095$)
$C_l = 2,72$	$C_l = 0,202$
$k = -0,21$	$k = -0,21$
$l = 0,16$	$l = 0,16$
$m = 1$	$m = 0,45$

Tabela 6. Valores experimentais das constantes C , k , l , m usados para cálculo do ângulo do spray.

Alta Pressão ($M = 0,0095 - 0,028$)	Baixa Pressão ($M = 0,0014 - 0,0095$)
$C = 0,0089$	$C = 0,0028$
$k = 0,32$	$k = 0,32$
$l = 0,07$	$l = 0,07$
$m = 0,5$	$m = 0,26$

3.3.3 Química do Processo de Combustão

Ao longo das últimas décadas foram desenvolvidos diversos modelos matemáticos que sejam capazes de quantificar com certa exatidão os gases produzidos a partir da queima de combustíveis em motores. Os princípios teóricos implementados na predição dos produtos da combustão neste trabalho são baseados segundo vários autores na análise de reações químicas em equilíbrio estequiométrico e através da velocidade das reações química, também chamada de cinética química.

BOSCH NETO (2012) menciona que atualmente um dos maiores desafios na área de modelagem de motores é a simulação das emissões de poluentes. Apesar do conhecimento de cálculos pela metodologia de equilíbrio químico e cinética química, até hoje tem-se dificuldades para a obtenção de um programa computacional que calcule com robustez e precisão as principais emissões em motores de combustão. A modelagem costuma ser extensa pois inúmeras reações químicas ocorrem, gerando um sistema de equações extenso, no qual podem ocorrer falhas de convergência para o método numérico de resolução do sistema escolhido.

A Figura 6 mostra a relação entre os fatores que norteiam os estudos de emissões no tocante a cinética, equilíbrio químico e custo computacional.

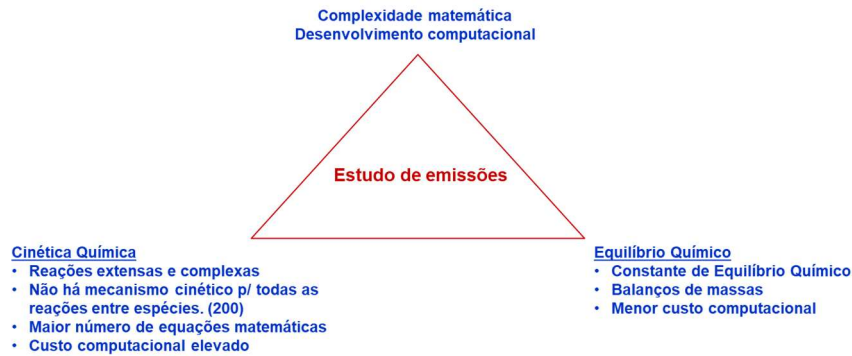


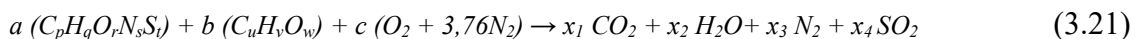
Figura 6. Relação entre cinética, equilíbrio químico, complexidade matemática e computacional

3.3.3.1 Equilíbrio Químico dos Produtos da Combustão

FRANCISCO (2012) diz que o equilíbrio químico é uma condição em que a reação química produz e remove cada espécie a taxas iguais. Na maior parte das estimativas de desempenho de processos práticos de combustão a temperaturas elevadas, o equilíbrio químico é uma boa aproximação para estimar os gases de exaustão produzidos pela combustão da mistura ar/combustível estando em equilíbrio químico.

Neste trabalho a análise de emissões da combustão utilizará as seguintes reações para combustão estequiométrica e pobre sendo consideradas doze espécies químicas produzidas.

- Combustão estequiométrica



Para que seja determinado o número de mols de produtos formados é necessário que seja realizado o balanço estequiométrico para os elementos C, H, O, N e S conforme mostrado abaixo.

$$C: x_1 = a.p + b.u \quad (3.22)$$

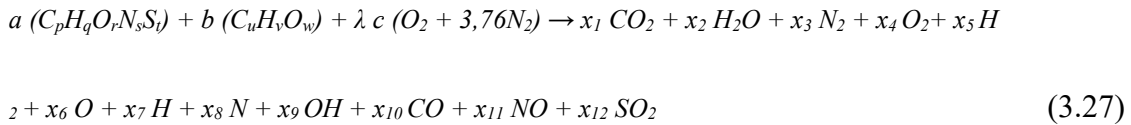
$$H: x_2 = (a \cdot q + b \cdot v)/2 \quad (3.23)$$

$$N: x_3 = (a \cdot s + (c \cdot 3,76 \cdot 2))/2 \quad (3.24)$$

$$S: x_4 = a \cdot t \quad (3.25)$$

$$O: c = (2 \cdot (a \cdot p + b \cdot u) + ((a \cdot q + b \cdot v)/2) - (a \cdot r + b \cdot w))/2 \quad (3.26)$$

- Combustão pobre



Para que seja determinado o número de mols dos produtos formados é necessário que seja realizado o balanço estequiométrico para os elementos C, H, O, N e S. A equação 3.27 poderá ser modificada automaticamente pelo algoritmo, de forma a considera a presença enxofre (S) e oxigênio (O) presente na fórmula química molecular do combustível isso ocorrerá ao se estabelecer inicialmente o combustível utilizado óleo diesel ou óleo marítimo. O balanço estequiométrico é mostrado a seguir:

$$C: x_1 + x_{10} = a \cdot p + b \cdot u \quad (3.28)$$

$$H: 2x_2 + 2x_5 + x_7 + x_9 = a \cdot q + b \cdot v \quad (3.29)$$

$$C: 2x_1 + x_2 + x_4 + x_6 + x_9 + x_{10} + x_{11} + 2x_{12} = a \cdot r + b \cdot w + \lambda \cdot c \cdot 2 \quad (3.30)$$

$$N: 2x_3 + x_8 + x_{11} = a \cdot s + \lambda \cdot c \cdot 3,76 \cdot 2 \quad (3.31)$$

$$S: x_{12} = a \cdot t \quad (3.32)$$

RAKOPOULOS *et al* (1994), BOSCH NETO (2012), FRANCISCO (2012) e FERGUSON e KIRKPATRICK (2014) mencionam que uma boa aproximação para as emissões em motores de combustão interna são os cálculos baseados no equilíbrio químico. Nesse caso considera-se que na combustão a taxa gerada e a taxa consumida de cada espécie são iguais, ou seja, o sistema está em equilíbrio termodinâmico. A propriedade de estado termodinâmico que define o equilíbrio químico é a energia livre de Gibbs (G), expressa pela equação 3.33.

$$G = H - T \quad (3.33)$$

Onde H é entalpia, T temperatura e G entropia.

Em equilíbrio a variação da energia livre é igual a zero e a derivada da energia livre em função do avanço da reação é igual a zero, significando em um ponto de mínimo em uma curva G versus ζ ou estado de equilíbrio.

$$\Delta G(P, T) = 0 \quad (3.34)$$

$$\frac{dG}{d\zeta} = 0 \quad (3.35)$$

Para misturas de gases ideais, pode-se definir o potencial químico como a derivada parcial da energia livre de Gibbs em relação ao número de mols de cada espécie na mistura.

$$\mu_i = dG/dn_i \quad (3.36)$$

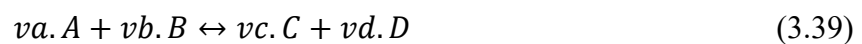
Utilizando as equações da termodinâmica conhecidas, tem-se uma expressão geral para o potencial químico.

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P_o) \quad (3.37)$$

Desenvolvendo a equação acima para a situação de equilíbrio químico e rearranjando a equação, tem-se a expressão para a constante de equilíbrio K_p .

$$\frac{-\Delta G^\circ}{R.T} = \ln K_p(T) \quad (3.38)$$

Para definir a constante de equilíbrio é necessário empregar uma reação geral envolvendo os componentes A , B , C e D da equação 3.39 a uma dada temperatura e pressão, submetidas a uma única reação química onde os ν são os coeficientes estequiométricos.



Para esta reação pode-se definir a seguinte expressão.

$$\frac{-\Delta^\circ}{Ru.T} = \ln \left[\frac{y_C.y_D}{y_A.y_B} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{vc+vd-va-vb} \right] \quad (3.40)$$

Onde: ΔG^0 é a variação da função de Gibbs no estado padrão, Ru é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Com esta expressão pode-se definir a constante de equilíbrio (Kp) como sendo, em que y são as frações molares de cada elemento.

$$Kp(T) = \frac{y_C.y_D}{y_A.y_B} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{vc+vd-va-vb} \quad (3.41)$$

BOSCH NETO (2012) *apud* CEVIZ (2005), menciona que em regime transiente, no qual as variáveis estão modificando com o tempo, como por exemplo, em motores de combustão interna a pressão e a temperatura variam no cilindro com o avanço do ângulo de virabrequim. Para a modelagem em regime transiente, é necessário que se acompanhe as variações da pressão e temperatura no cilindro, uma vez que as propriedades termodinâmicas das espécies químicas variam com essas grandezas. Pode-se fazer ajuste por regressão dessas curvas de modo obter equações que descrevam o comportamento da pressão e temperatura ao longo do ângulo de virabrequim. Como isto se pode descrever o comportamento das espécies durante o ciclo do motor.

FERGUSON e KIRKPATRICK (2014) propõem ajustes as constantes de equilíbrio $Kpi(T)$ aos dados da Tabela JANAF para a faixa de temperatura $600 < T > 4000$ K. Suas expressões são da forma.

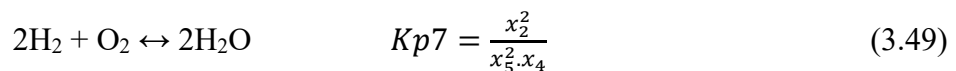
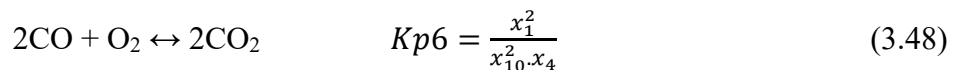
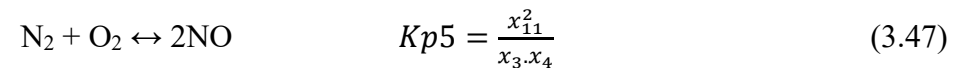
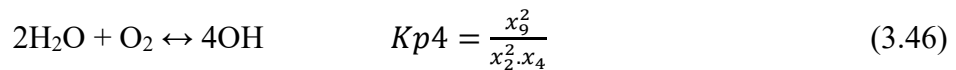
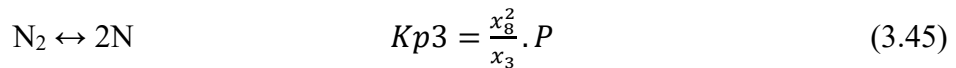
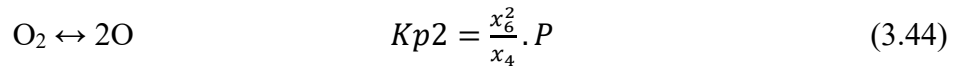
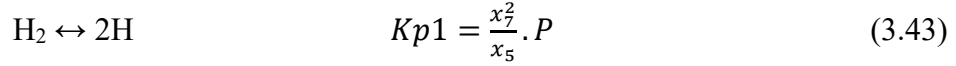
$$\log_{10}Kpi(T) = Ai \ln \left(\frac{T}{1000} \right) + \frac{Bi}{T} + Ci + Di.T + Ei.T^2 \quad (3.42)$$

Onde T é dado em Kelvin (K). Os coeficientes de ajuste da curva de constante de equilíbrio estão listados na Tabela 7.

Tabela 7. Coeficientes de ajuste de curva de constante de equilíbrio.

Elementos Químicos	Kpi	Ai	Bi	Ci	Di	Ei
H	Kp1	0,432168	-11246,4	2,67269	-7,45744E-05	2,42484E-09
O	Kp2	0,310805	-12954	3,21779	-7,38336E-05	3,44645E-09
N	Kp3	0,389716	-24582,8	3,14505	-0,000096373	5,85643E-09
OH	Kp4	-0,141784	-2133,08	0,853461	3,55015E-05	-3,10227E-09
NO	Kp5	0,0150879	-4709,59	0,646096	2,72805E-06	-1,54444E-09
CO2	Kp6	-0,004153	14862,7	-4,75746	0,000124699	-9,00227E-09
H2O	Kp7	-0,752364	12421	-2,60286	0,000259556	-1,62687E-08

Agora são introduzidas sete reações de equilíbrio na fase gasosa. Essas reações incluem a dissociação de hidrogênio, oxigênio, água e dióxido de carbono e a formação de OH e NO.



As equações 3.28, 3.29, 3.30, 3.31, 3.34, 3.43, 3.44, 3.45, 3.46, 3.47, 3.48 e 3.49 juntas formam um sistema de 12 equações, o qual é resolvido pelo método de Newton-Raphson. A solução deste sistema consiste nas frações molares dos produtos da combustão em equilíbrio químico.

3.3.3.2 Cinética Química dos Produtos da Combustão

3.3.3.2.1 Formação de NO_x

CARVALHO JÚNIOR e LACAVA (2003), relatam que o termo NO_x designa a soma de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), os dois componentes de nitrogênio mais emitidos em processos de combustão. Normalmente, as quantidades de NO formadas são muito maiores que as de NO₂. Contudo, uma vez lançados na atmosfera, o NO rapidamente se transforma em NO₂ e as taxas de emissão

mássica de NO_x são sempre calculadas, considerando seus dois compostos, como exclusivamente NO.

Segundo RAKOPOULOS *et al* (2003), JONHSON (2012) QUEREL *et al* (2015) as considerações de equilíbrio químico não são suficientes para que se obtenha a predição correta da concentração de NO, o que geralmente é aceito é o esquema de formação cinética proposto por ZELDOVICH (1946). Este último é modelado usando o mecanismo térmico que consiste em três reações químicas.



Segundo CARVALHO JÚNIOR e LACAVA (2003) a contribuição da equação 3.52, em geral, é muito pequena pelo fato de ambas as espécies serem radicais, estando, portanto, em baixas concentrações. No entanto para sistemas ricos, tal reação pode ser importante e deve ser considerada conforme afirma GLASSMAN (1996).

RAGGI e SODRÉ (2004) propõem as expressões abaixo com base da teoria cinética química, para calcular a taxa de formação de NO de acordo com o esquema de reação acima equações 3.50, 3.51 e 3.52.

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{2.R_1 \cdot \{1 - \left(\frac{[NO]}{[NO]_e}\right)^2\}}{1 + \left\{\left(\frac{[NO]}{[NO]_e}\right) \cdot \frac{R_1}{(R_2 + R_3)}\right\}} \quad (3.53)$$

Onde:

$$R_1 = k_1^+ \cdot [O]_e \cdot [N_2]_e \quad (3.54)$$

$$R_2 = k_2^- \cdot [NO]_e \cdot [O]_e \quad (3.55)$$

$$R_3 = k_3^+ \cdot [NO]_e \cdot [H]_e \quad (3.56)$$

As constantes de reação são conhecidas e podem ser encontradas na literatura. Como exemplo, se tem os valores encontrados por RAGGI e SODRÉ (2004).

$$k_1^+ = 7,6 \cdot 10^{13} \cdot e^{-38000/T} \quad (3.57)$$

$$k_2^+ = 1,5 \cdot 10^9 \cdot T \cdot e^{-19500/T} \quad (3.58)$$

$$k_3^+ = 2,0 \cdot 10^{14} \cdot e^{-23650/T} \quad (3.59)$$

PROVATARIS *et al* (2017) mostram como tornar a equação 3.60 relacionada ao ângulo do eixo de manivela do motor:

$$\frac{d[NO]}{d\varphi} = \frac{d[NO]}{dt} \cdot V_{zq} \cdot \frac{dt}{d\varphi} = \frac{2 \cdot R_1 \cdot \{1 - \left(\frac{[NO]}{[NO]_e}\right)^2\}}{1 + \left\{\left(\frac{[NO]}{[NO]_e}\right) \cdot \frac{R_1}{(R_2 + R_3)}\right\}} \cdot \frac{V_{zq}}{6 \cdot N} \quad (3.60)$$

3.3.3.2.2 Formação de CO

LAWN e GOODRIDGE (1987) relatam que o monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta. Não somente contribui para a poluição atmosférica, como também representa perda de energia. Na presença de excesso de ar, a concentração de equilíbrio de CO em baixas temperaturas é desprezível, contudo, em temperaturas de chama, o equilíbrio favorece a presença de CO.

De acordo com CARVALHO JÚNIOR e LACAVA (2003) o mecanismo de formação e destruição do CO em combustão de hidrocarbonetos não pode ser isolado da cinética envolvendo os hidrocarbonetos. Radicais formados a partir do combustível são atacados pelo oxigênio para formar aldeídos, que, por sua vez, formam outros radicais que se convertem em CO por decomposição térmica.

RAGGI e SODRÉ (2003) citam que o processo de formação do monóxido de carbono é dado por:



Onde *R* denota um radical de hidrocarboneto. O CO formado no processo de combustão por este caminho é então oxidado para CO₂. As principais reações de CO são:





Onde k_1^+ é a constante da taxa de avanço e k_1^- é a constante da taxa de retorno. A taxa de variação da concentração de CO é dada por:

$$\frac{d[CO]}{dt} = (R1 + R2) \cdot \left[1 - \frac{[CO]}{[CO]_e} \right] \quad (3.64)$$

$$\frac{d[CO]}{d\varphi} = \frac{d[CO]}{dt} \cdot V \cdot \frac{dt}{d\varphi} = (R1 + R2) \cdot \left[1 - \frac{[CO]}{[CO]_e} \right] \cdot \frac{V}{6 \cdot N} \quad (3.65)$$

Então:

$$R1 = k_1^{+[CO]_e[OH]_e} \quad (3.66)$$

$$R2 = k_2^{-[CO_2]_e[O]_e} \quad (3.67)$$

As constantes das taxas de reação são as seguintes, descritas por BOWMAN (1975).

$$k_1^+ = 6,76 \cdot 10^{10} \cdot e^{\left(\frac{T}{1102}\right)} \quad (3.68)$$

$$k_2^- = 2,5 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left(\frac{-24055}{T}\right)} \quad (3.69)$$

3.3.3.3 Modelo de Crevice para Determinação de HC

Segundo BOSCH NETO (2012) o crevice é definido como sendo a região compreendida entre os anéis do pistão e as paredes do cilindro. O volume acumulado na região do crevice pode compreender uma pequena percentagem do volume de combustível que entra na admissão. A medida que a pressão do cilindro sobe com a compressão o combustível é forçado para essa região. Entre cinco e dez por cento do total da carga do cilindro está preso no crevice, no momento do pico de compressão. A maior parte deste combustível retido no crevice retorna para o cilindro e cerca de um por cento passa para o cárter. Nos motores esse fenômeno é um dos responsáveis pela emissão de hidrocarbonetos não-queimados.

CARVALHO JÚNIOR e LACAVALA (2003) mencionam que os HC são partes de combustível em fase gasosa ou na forma de gotículas, bem como produtos da degradação térmica do combustível primário em hidrocarbonetos de menor peso molecular, que são descarregados na atmosfera sem sofrer oxidação completa. Em geral, a concentração de HC nos produtos da combustão está associada com a capacidade de mistura entre os reagentes e o tempo de residência na câmara de combustão.

MELO (2012) e BOSCH NETO (2012) afirmam que a emissão de hidrocarbonetos não pode ser prevista pelos modelos de equilíbrio e cinética química sendo necessário um terceiro modelo desacoplado que avalia a retenção de combustível nas folgas da câmara de combustão (crevice) e na absorção do combustível pelo óleo lubrificante do motor.

Para prever a quantidade de hidrocarboneto não-queimado pelo crevice é necessário calcular o volume de combustível retido na folga entre o cilindro e o pistão determinando o volume do anel, sendo h , a altura da folga do pistão ao primeiro anel.

Onde: \varnothing_{ext} = diâmetro interno do cilindro

\varnothing_{int} = diâmetro externo do pistão, e

h = diferença entre altura superior do pistão até o primeiro anel.

$$Volumedoanel = \frac{\pi \cdot h}{4}. \quad (3.70)$$

Neste caso considera-se que a concentração dos gases e a concentração da mistura aprisionada na folga são iguais. A razão da quantidade de hidrocarbonetos não-queimado pela vazão de combustível/ar é calculada pelas equações 3.71 e 3.72, obtendo o valor da concentração de hidrocarboneto não-queimado pela equação 3.73.

$$VazãodeHC = \left(\rho_{ar} \cdot Volumedoanel \cdot \frac{N}{2} \right) / \lambda \quad (3.71)$$

$$VazãoTotal = (CEC \cdot \lambda + CEC) \quad (3.72)$$

$$ppmHC = \frac{VazãodeHC}{VazãoTotal} \cdot 1.10^6 \quad (3.73)$$

3.3.4 Método de Otimização Levenberg-Marquardt não Linear

BENATTI (2017) menciona que a modelagem de problemas através de equações é comumente utilizada em ciências experimentais. Por isso, é importante o desenvolvimento de teoria matemática para tratamento desses sistemas. A teoria de problemas inversos trata o problema fazendo inferências sobre sistemas físicos a partir de dados observados. Visto que quase todos os dados estão sujeitos a alguma incerteza, essas inferências são, portanto, estatísticas. Além disso, uma vez que apenas pode-se registrar um número finito de dados e uma vez que sistemas físicos são geralmente não lineares, poderão existir vários modelos que se ajustarão aos dados.

O processo de inversão consiste então em inferir os parâmetros do modelo que descreve o meio físico, cuja solução do problema direto propicie valores calculados os mais semelhantes possíveis dos dados observados. O algoritmo proposto pelo método Levenberg-Marquardt possui várias aplicações no campo da resolução de problemas não lineares e de convergência. Originalmente, é uma proposta para a resolução de problemas de quadrados mínimos. Aliado às suas propriedades de convergência, o algoritmo de Levenberg-Marquardt oferece a possibilidade de uma implementação computacional robusta e eficiente.

Considerando a seguinte função não linear $F(Y) = X$, onde X pertence aos R^M e Y pertence aos R^N são vetores e $M \geq N$. Frequentemente, é necessário estimar \hat{Y} que melhor se ajuste a um vetor \hat{X} medido. Esse problema pode ser reformulado como, dado o vetor \hat{X} , encontrar \hat{Y} que minimiza $\|\epsilon\|$, sujeito a $\hat{X} = F(\hat{Y}) + \epsilon$.

Dada uma estimativa inicial \hat{Y} , o método de Newton a refina assumindo que $F(\hat{Y} + \Delta) = F(\hat{Y}) + J \cdot \Delta$, onde J é a matriz jacobiana, ou seja, $J = \frac{\partial Y}{\partial X}$, e Δ é um que indica um pequeno incremento de \hat{Y} . Dessa forma, minimizar $\|\epsilon\|$ equivale a minimizar $\|\epsilon - J\Delta\|$, que é o mesmo que resolver $J^T J \Delta = J^T \cdot \epsilon$. Além disso, a solução refinada \hat{Y}_r , dada por $\hat{Y}_r = \hat{Y} + \Delta$ que pode ser melhorada iterativamente.

LEVENBERG (1944) propôs uma alteração no algoritmo de Newton para acelerar sua convergência, ou seja, a equação $J^T J \Delta = J^T \cdot \epsilon$ é substituída por $(J^T \cdot J + I\lambda) \cdot \Delta = J^T \cdot \epsilon$.

Tipicamente, λ é feito igual 10^{-4} inicialmente. Contudo, a cada iteração o valor de λ é alterado. Se a solução da equação $J^T J \Delta = J^T \cdot \epsilon$ conduz a uma redução do resíduo, λ é dividido por 10. Em caso contrário é multiplicado por 10.

O método de Levenberg possui instabilidades numéricas quando λ cresce. Por isso, MARQUARDT (1963) propôs uma pequena alteração no algoritmo, ou seja, cada componente do gradiente é ponderada de acordo com sua curvatura. Assim, há uma grande tendência de convergência na direção na qual o gradiente é menor. Na prática, tal alteração é implementada substituindo a equação $(J^T \cdot J + I\lambda) \cdot \Delta = J^T \cdot \epsilon$ por:

$$(J^T \cdot J + \text{diag}(J^T \cdot J) \cdot \lambda) \cdot \Delta = J^T \cdot \epsilon \quad (3.74)$$

Compreendido o funcionamento do algoritmo de Levenberg-Marquardt é necessário estabelecer fatores de correção dos valores de emissões obtidos pelo modelo computacional DZ, de forma corrigi-los ao ponto de minimizar o erro existente ao comparar os resultados experimentais com os simulados. Para tanto neste trabalho são propostas formulações para corrigir os valores simulados dos gases CO₂, CO e NO. A equação 3.75 corresponde a expressão geral de correção.

$$[X]_{\text{experimental}} = [X]_{\text{simulado}} \cdot K_{[X]} \quad (3.75)$$

Onde a expressão do fator $K_{[X]}$ é dada por:

$$K_{[X]} = a_1 \cdot f_1(N) + a_2 \cdot f_2(B_X) + a_3 \cdot f_3(N) + a_4 \cdot f_4(B_X) + a_5 \cdot f_5(N) + a_6 \cdot f_6(B_X) \quad (3.76)$$

Os índices a_n , onde n varia de 1 a 6 são obtidos através do algoritmo de Levenberg-Marquardt. N é a rotação em rpm, B_m onde m varia de 1 a 3 corresponde ao teor de biocombustível presente na mistura com óleo diesel. E f_n são funções primárias relacionadas a rotação e ao teor de biocombustível. As funções f_n são equações polinomiais, obtidas pelas curvas de tendências das razões entre concentrações experimentais e simuladas em função da rotação e teor de biocombustível, as quais também possuem coeficientes obtidos pelo método de Levenberg-Marquardt.

3.3.5 Equações Auxiliares

As equações auxiliares utilizadas neste trabalho que fundamentam a simulação dos ciclos de funcionamento do motor diesel são as mesmas utilizadas por SOUZA JÚNIOR (2009), GUTIERREZ (2016) e CLUME (2018).

3.3.5.1 Equação Auxiliar: Queima de Combustível

- Equação para o cálculo do atraso da ignição:

$$\tau = 4,66 - 4 \cdot 10^{-2} \cdot \theta_{inj} + 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot \theta_{inj}^2 - 1,12 \cdot 10^{-6} \cdot p_{inj} - 8,95 \cdot 10^{-5} \cdot p_{ar} - 9,25 \cdot 10^{-6} \cdot T_{ar} \quad (3.77)$$

- Equação para o cálculo da duração da combustão pré-misturada:

$$\Delta\theta_p = -13,2 - 1,64 \cdot 10^{-2} \cdot p_{inj} + 3,82 \cdot p_{ar} + 7,3 \cdot 10^{-2} \cdot T_{ar} + \frac{0,22}{\lambda} + 3 \cdot 10^{-3} \cdot N \quad (3.78)$$

- Equação para o cálculo da duração da combustão difusiva:

$$\Delta\theta_{total} = 30 + \frac{50}{r_{ACm_{REAL}} \cdot 0,06691 \cdot 0,7} \quad (3.79)$$

$$\Delta\theta_d = \Delta\theta_{total} - \Delta\theta_p \quad (3.80)$$

- Equação para o cálculo da função dupla de Wiebe:

$$x(\theta) = 1 - \left[x_p e^{-a \left(\frac{\theta - \theta_{inj}}{\Delta\theta_p} \right)^{mp+1}} + x_d e^{-a \left(\frac{\theta - \theta_{inj}}{\Delta\theta_d} \right)^{md+1}} \right] \quad (3.81)$$

- Equação para o cálculo da transferência de calor ao sistema pela queima do combustível:

$$Q_{Combustão} = n_c \cdot m_{comb} \cdot PCI \quad (3.82)$$

$$\frac{\delta Q_{Combustão}}{d\theta} = Q_{Combustão} \cdot \frac{dx}{d\theta} \quad (3.83)$$

3.3.5.2 Equação Auxiliar: Razão de Equivalência Ar/Combustível (λ)

A razão de equivalência Ar-Combustível (λ) corresponde a proporção da razão Ar/Combustível real para a estequiométrica, para uma dada mistura. Quando a mistura possuir uma quantidade maior de ar do que combustível, diz-se, comumente que, trata-se de uma mistura pobre. Quando o inverso ocorre, trata-se de uma mistura rica.

- Mistura pobre: $\lambda > 1$
- Mistura estequiométrica: $\lambda = 1$
- Mistura rica: $\lambda < 1$

Como a composição dos produtos da combustão difere significativamente quando se utilizam mistura rica e mistura pobre, como a razão Ar/Combustível estequiométrica depende da composição do combustível, um parâmetro mais informativo é a razão de equivalência Ar/Combustível, calculada pela equação a seguir.

$$\lambda = \frac{rAC_{m_{REAL}}}{rAC_{m_{EST}}} \quad (3.84)$$

3.3.5.3 Equação Auxiliar: PCI da Mistura de Biodiesel (PCI)

O PCI da mistura de diesel e biocombustível foi calculado com base na percentagem em volume dos componentes da mistura. As percentagens em volume das misturas utilizadas no simulador são apresentadas a seguir:

- B3 = 97% diesel e 3% de biocombustível;
- B10 = 90% diesel e 10% de biocombustível;
- B20 = 80% diesel e 20% de biocombustível; e
- B50 = 50% diesel e 50% de biocombustível;

Primeiramente é necessário conhecer a massa de cada componente da mistura. Para tanto, basta multiplicar a percentagem volumétrica pela massa específica, conforme mostrado a seguir:

$$m_i = \rho_i \cdot V_{i\%} \quad (3.85)$$

Depois é necessário conhecer qual é a massa total da mistura, dada pela equação a abaixo:

$$m_{total} = m_i + m_j \quad (3.86)$$

Passo seguinte é calcular qual é percentagem da massa que aquele componente ocupa na massa total:

$$m_{i\%} = \frac{m_i}{m_{TOTAL}} \quad (3.87)$$

Calculamos agora o PCI relativo a cada componente, em relação à percentagem da massa que ele ocupa, conforme mostrada na equação abaixo:

$$PCI_{Relativo_i} = m_{i\%} \cdot PCI_i \quad (3.88)$$

Por fim, chegamos à expressão que calcula o PCI total da mistura, de acordo com a equação:

$$PCI_{TotalMistura} = PCI_{Relativo_i} + PCI_{Relativo_j} \quad (3.89)$$

3.3.5.4 Equação Auxiliar: Parâmetros de Desempenho do Motor

Neste trabalho serão considerados parâmetros de desempenho do motor: o trabalho indicado, a pressão média indicada, a potência indicada, a potência efetiva e o consumo específico de combustível.

- Equação para o cálculo do Trabalho Indicado, HEYWOOD (1988).

$$W_{ind} = \int_{\theta_{FeVAd}}^{\theta_{AbVEx}} p(\theta) \cdot dV \quad (3.90)$$

- Equação para o cálculo da Pressão Média Indicada, HEYWOOD (1988).

$$P_{Mind} = \frac{W_{ind}}{V_d} \quad (3.91)$$

- Equação para o cálculo da Potência Indicada, HEYWOOD (1988).

$$Pot_{ind} = \frac{p_{Mind} \cdot V_d \cdot N}{120} \quad (3.92)$$

- Equação para o cálculo da Potência Efetiva ou Potência Útil.

$$Pot_{efet} = \eta_m \cdot Pot_{ind} \quad (3.93)$$

- Equação para o cálculo do Consumo Específico de Combustível, HEYWOOD (1988).

$$CEC = \frac{C_{com}}{Pot_{efet}} \quad (3.94)$$

Onde o Consumo de combustível pelo motor é calculado pela expressão a seguir, conforme GUTIÉRREZ (2016).

$$C_{comb} = \frac{30 \cdot N_{cil} \cdot N \cdot m_{comb_{total}}}{0,001} \quad (3.95)$$

4. Desenvolvimento do Algoritmo

Todo o algoritmo deste trabalho foi desenvolvido utilizando o *software* MATLAB™, da © 1984-2016 The MathWorks, Inc.

Como alicerces deste trabalho foram utilizados os algoritmos implementados por GUTIÉRREZ (2016) e CLUME (2018), em MATLAB™. Aos códigos computacionais desenvolvidas pelos autores supracitados foram introduzidas as equações detalhadas no Capítulo 3 (equações 3.1 a 3.76), a fim de implementar a simulação da combustão tornando possível prever e mensurar os gases produzidos durante a queima de combustível num motor Diesel.

Ao algoritmo original de GUTIÉRREZ (2016) adaptado por CLUME (2018), foram introduzidas novas equações para calcular: massa instantânea das zonas queimada e não-queimada, pressão interna no cilindro sem injeção de combustível, temperaturas da zona queimada e não-queimada, equação de equilíbrio químico da combustão produzindo 12 espécies químicas, equação de cinética química para NO, equação de cinética química para CO, equações para constantes de equilíbrio químico, equação para determinação do volume da zona queimada, equações para determinação da concentração de HC pelo modelo de crevice e equações de correções de valores entre resultados experimentais e simulados.

Ao corpo principal do algoritmo original de GUTIÉRREZ (2016) adaptado por CLUME (2018), foram introduzidas as equações: 3.5, 3.6, 3.9, 3.10, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.28, 3.29, 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34, 3.44, 3.45, 3.46, 3.47, 3.48, 3.49, 3.50, 3.51, 3.55, 3.56, 3.57, 3.58, 3.59, 3.60, 3.61, 3.62, 3.66, 3.67 3.68, 3.69, 3.70, 3.71, 3.72, 3.73, 3.74, 3.75 e 3.76.

Para um entendimento detalhado do algoritmo desenvolvido neste trabalho, foi elaborado um fluxograma apresentado na Figura 7. As caixas em linhas cheias representam o algoritmo desenvolvido por GUTIÉRREZ (2016) e as caixas tracejadas as modificações realizadas por CLUME (2018). Já as equações e caixas na cor vermelha representam as alterações e inovações necessárias implementadas para adequar os códigos computacionais existentes a determinação dos produtos da combustão.

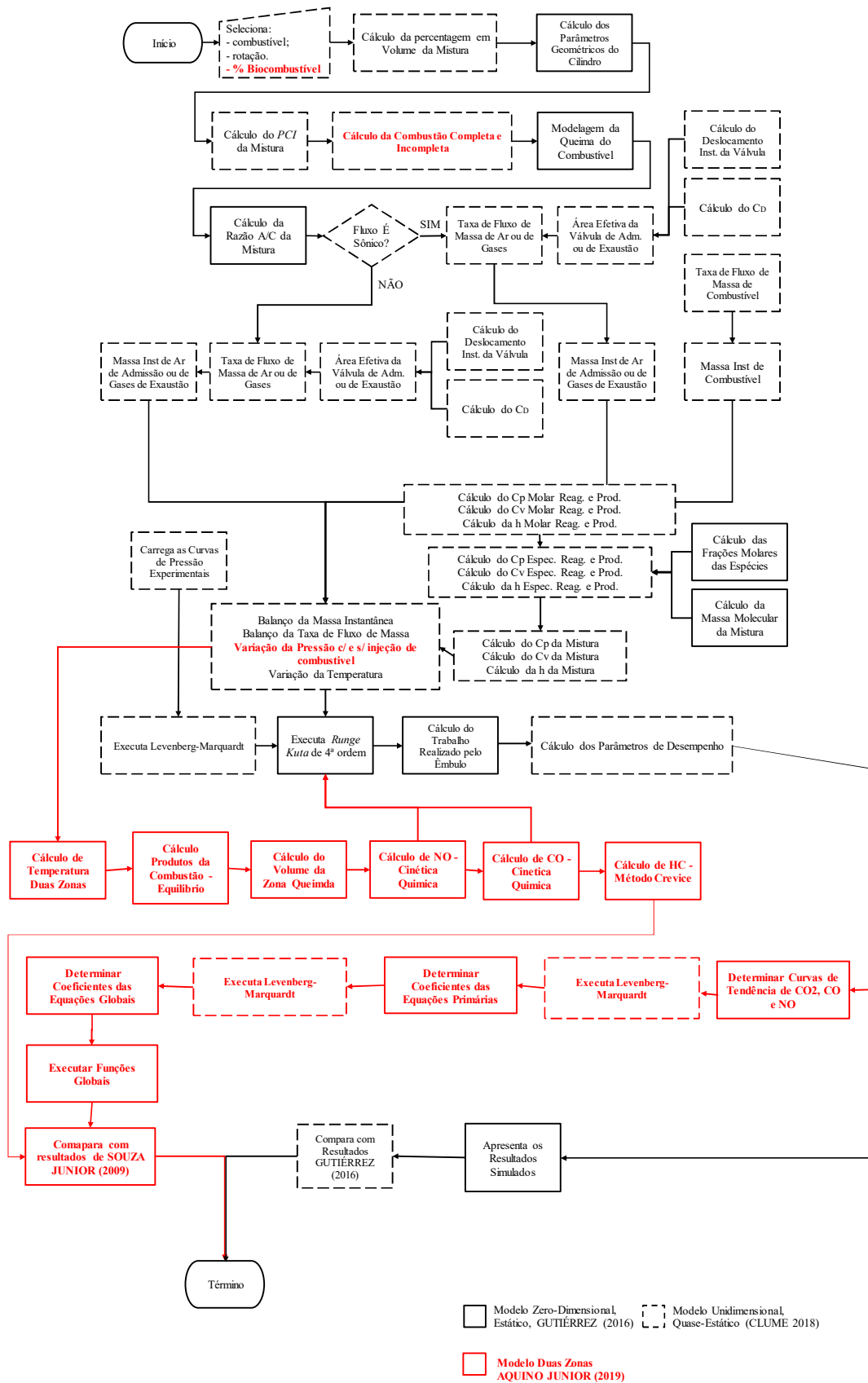


Figura 7. Fluxograma do Algoritmo de Simulação Termodinâmica Unidimensional, Quase-Estático Acrescido dos Cálculos da Combustão.

5. Resultados e Discussões

5.1 Validação do Algoritmo

CLUME (2018) menciona que SOUZA JÚNIOR (2009) realizou seus estudos utilizando-se de um motor a diesel de compressão monocilíndrica, modelo M95W, quatro tempos. Em seus experimentos SOUZA JÚNIOR (2009) utilizou os seguintes combustíveis B3, B10, B20, B50 e B100, com as seguintes rotações de trabalho 1500, 2000 e 2500 *rpm*, com torques 10, 20 e 30 *Nm*, para determinação de parâmetros de desempenho do motor. Valores de emissões geradas foram medidos por meio de aparelho fora da câmara de combustão. Segue abaixo as principais características do motor utilizado.

Tabela 8. Principais Características do Motor M95W.

Tipo de motor	4 tempos- Diesel
Modelo	M95W
Número de cilindros e tipo	1 cilindro - vertical
Tipo de injeção	Direta
Diâmetro do êmbolo	95 mm
Curso do êmbolo	105 mm
Comprimento da biela	170 mm
Diâmetro da válvula de admissão	42 mm
Curso da Válvula de admissão	10,5 mm
Cilindrada	744 cm ³
Relação Biela/Manivela	3,24
Razão de compressão	21:1
Ângulo de injeção	-17° (17° APMS)
Ângulo de fechamento da Válvula de admissão	-150° (150° APMS)
Ângulo de fechamento da Válvula de Exaustão	160° (160° APMS)

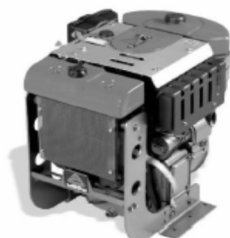


Figura 8. Motor Diesel M95W por CLUME (2018).

Portanto, os resultados de emissões de SOUZA JÚNIOR (2009) serão utilizados para validar o algoritmo desenvolvido neste trabalho, que teve como inovação em relação aos algoritmos desenvolvidos por GUTIÉRREZ (2016) e CLUME (2018), a possibilidade de simular combustão de misturas de diesel com biocombustível, prever emissões de gases produzidos durante a combustão através da metodologia de equilíbrio químico e cinética química, as temperaturas das zonas queimadas e não-queimadas, além de oferecer funções para os principais poluentes baseadas exclusivamente em dados experimentais de emissões para o motor estudado.

As simulações foram feitas utilizando os seguintes combustíveis B3, B10, B20 e B50 nas seguintes rotações 1500, 2000 e 2500 *rpm*. Para validação, serão comparados os resultados experimentais de CO₂, CO e NO obtidos através de medição com aparelho analisador de gases marca NAPRO de base seca, com os obtidos através de simulação.



Figura 9. Fotografia do Medidor de Gases de Descarga por SOUZA JÚNIOR (2009).

5.2 Evolução de Massa das Zonas

Antes de obter os valores de temperatura das ZQ e ZNQ foi necessário determinar o comportamento evolutivo das respectivas massas das zonas queimada e não-queimada. A Figura 10 mostra o resultado obtido por CLUME (2018), ao modelar a admissão de ar, injeção de combustível e a exaustão dos gases produtos da combustão, através desse modelo e utilizando-se da relação de balanço de massa para um modelo de combustão DZ proposto por HEIDER (1996), no qual é estabelecida a relação entre massa das zonas e a taxa de queima da mistura ar/combustível, foi possível obter a evolução temporal das massas de cada volume de controle (ZQ e ZNQ).

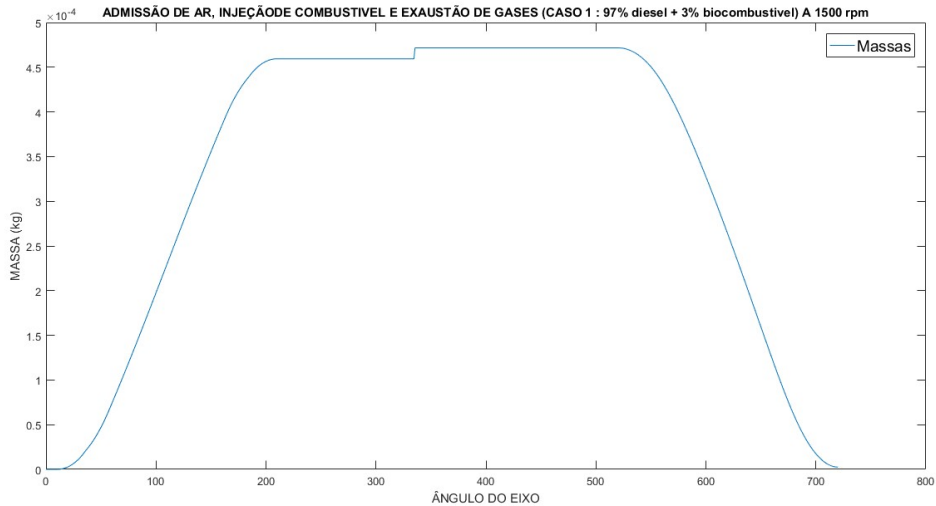


Figura 10. Admissão de ar, injeção de combustível e exaustão de gases modelados por CLUME (2018) para a mistura B3 a 1500 rpm.

Conforme mostrado na Figura 11 é possível observar o crescimento da massa da ZQ até que seja atingido o valor da soma entre massas de ar e combustível introduzidos na câmara de combustão. E o decréscimo da massa da ZNQ até que toda a mistura seja queimada e assim alcançando o valor zero, comprovando assim o correto balanço de massa do sistema.

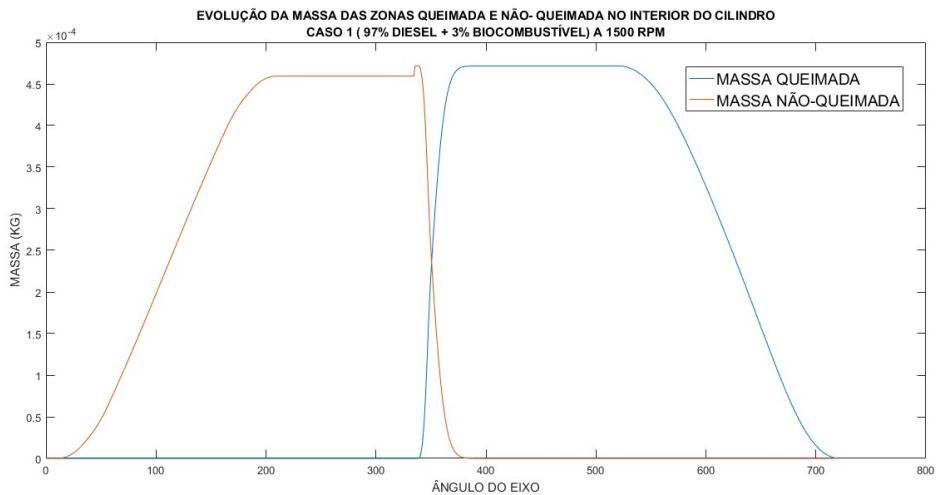


Figura 11. Evolução da massa das zonas queimada e não-queimada para a mistura B3 a 1500 rpm.

A Figura 12 mostra a diferença evolutiva das massas de forma mais detalhada, compreendida entre os instantes de início da combustão (SOC) e a abertura da válvula de exaustão (EVO) para três casos específicos de trabalho (1500, 2000 e 2500 rpm) sendo

mantida a mistura combustível de 97% diesel e 3% biocombustível. Podendo ser observado que o aumento da rotação reflete diretamente no deslocamento das curvas de maneira crescente. Tal crescimento é atribuído a quantidade de massa total presente no interior do cilindro, a qual se eleva com o aumento da condição de trabalho. Ressalta-se que o mesmo comportamento das curvas é verificado ao ser feita variações no teor (10, 20 e 50 %) de biocombustível presente na mistura combustível.

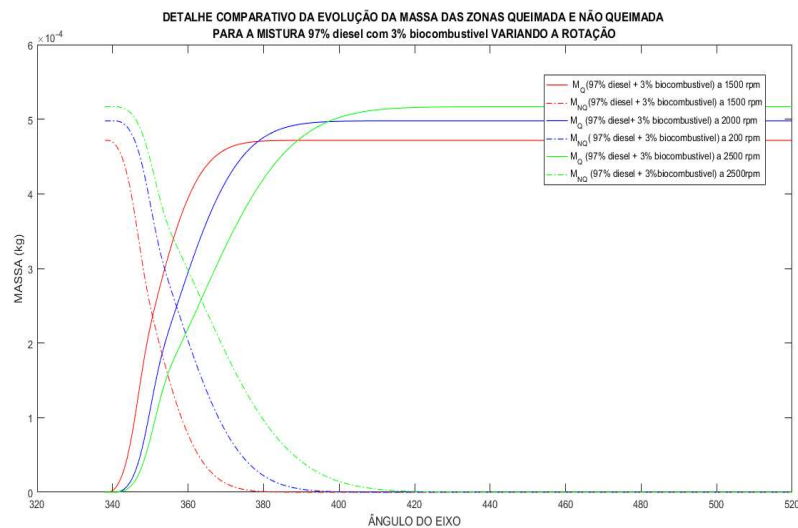


Figura 12. Detalhe da evolução da massa das zonas queimada e não-queimada para a mistura B3 variando a condição de trabalho (rotação).

5.3 Temperatura da Zona Queimada

A Figura 13 mostra o esboço das curvas de temperatura e pressão no interior do cilindro ao se aplicar o modelo duas zonas. É possível constatar o descrito por HEIDER (1996), em que a temperatura da zona queimada (T_{ZQ}) é elevada rapidamente logo após o início da combustão (SOC) atingindo o valor máximo ainda durante a combustão pré-misturada. Em seguida é verificado o decaimento de T_{ZQ} até que seja atingida a diferença zero de temperatura entre as zonas queimada e não-queimada.

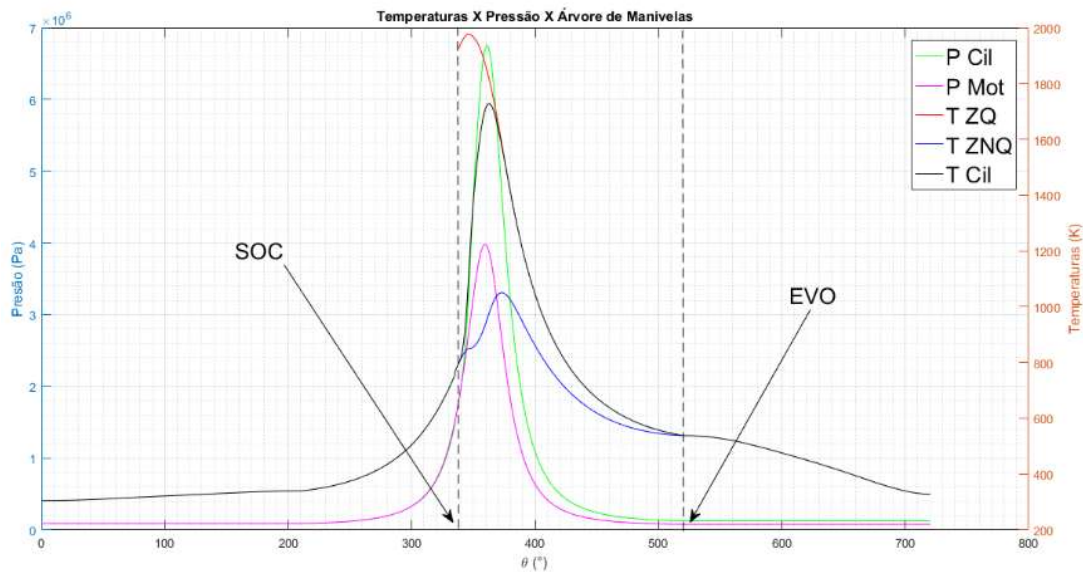


Figura 13. Curvas de pressão e temperatura obtidas pelo modelo duas zonas para a mistura combustível B3 a 1500 rpm.

Na Figura 14 é possível verificar com maior detalhe o comportamento das curvas. O rápido crescimento da temperatura da zona queimada durante a combustão pré-misturada, ocorre antes de que seja atingida o valor máximo de pressão, ou seja antes de atingido o ponto morto superior (PMS). A zona não-queimada região composta pela mistura de ar e em alguns casos por gases remanescentes do ciclo anterior apresenta valores menores de temperatura com uma pequena evolução a partir do início da combustão (SOC), até poucos instantes após ser atingido o valor máximo de pressão como mencionado por MARTINS (2006), seguida da diminuição até que seja alcançado o equilíbrio térmico, ao final da queima da mistura ar-combustível instantes antes da abertura da válvula de exaustão (EVO). Pode-se notar também, que a diferença entre T_{ZQ} e T_{ZU} é expressiva durante o toda a faixa da combustão pré-misturada.

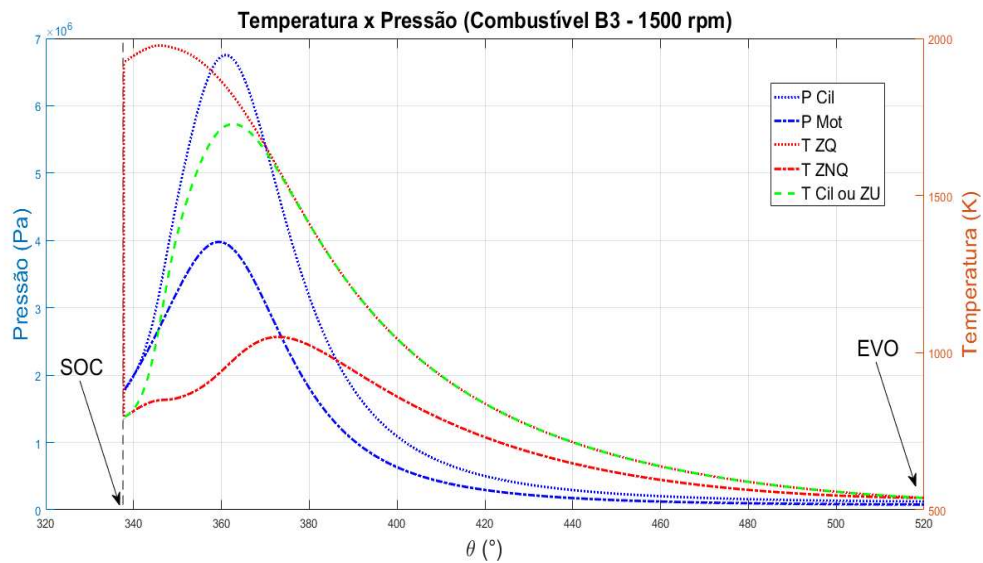


Figura 14. Detalhe das curvas de pressão e temperatura obtidas pelo modelo duas zonas para o caso 1 (Combustível B3, 1500 rpm).

Na Tabela 9 estão listados valores de pico de temperatura atingidos pela curva de temperatura da zona queimada para todos os casos com 3, 10 e 20% de biocombustível presente na mistura. É possível observar a relação direta entre os valores de rotação aplicados, teor de biocombustível contido no biodiesel e a temperatura atingida na zona queimada. Com o aumento da rotação do motor os valores de temperatura aumentam significativamente para qualquer combustível. O aumento nos valores de temperatura também pode ser observado com o aumento do teor de biocombustível presente no biodiesel. Uma observação a ser destacada é que ao comparar os valores de temperatura obtidos quando utilizadas as misturas diesel-biocombustível como os valores simulados utilizando apenas diesel, é possível observar que em alguns casos a T_ZQ pode ser superior ou inferior.

Tabela 9. Valores máximos de temperatura na zona queimada (ZQ) para os combustíveis com 3, 10 e 20% e rotação aplicada.

Rotação (rpm)	diesel	97% diesel + 3% biocomb		90% diesel + 10% biocomb		80% diesel + 20% biocomb	
	Temp. Máx. Zona única (K)	Temp. Máx. Zona única (K)	Diferença (%)	Temp. Máx. Zona única (K)	Diferença (%)	Temp. Máx. Zona única (K)	diferença (%)
1500	1729,8	1727,3	-0,14473455	1728,2	-0,09258187	1721,2	-0,49965140
2000	2040,8	2037,9	-0,14230335	2046,6	0,283396853	2001,1	-1,98390885
2500	2294,6	2291,6	-0,1309128	2258,5	-1,59840602	2332,5	1,62486602
Rotação (rpm)	diesel	97% diesel + 3% biocomb		90% diesel + 10% biocomb		80% diesel + 20% biocomb	
	Temp. Máx. Duas Zonas (K)	Temp. Máx. Duas Zonas (K)	Diferença (%)	Temp. Máx. Duas Zonas (K)	Diferença (%)	Temp. Máx. Duas Zonas (K)	Diferença (%)
1500	1978,1	1977,3	-0,04045921	1986,6	0,427866707	2081,4	4,963005669
2000	2309,5	2307,4	-0,09101152	2310,3	0,034627538	2291,8	-0,77231870
2500	2601,7	2599,7	-0,07693195	2547,9	-2,11154283	2611,2	0,363817402

A Figura 15 mostra a evolução dos valores de T_{ZQ} através dos picos de temperatura atingidos. Comprovando que ao ser aumentada a carga de trabalho sobre o motor como o aumento da rotação a T_{ZQ} se eleva atingindo valores em torno de 2600K para 2500 rpm. É possível notar também que o aumento no teor de biocombustível na mistura combustível pode aumento ou diminuir os valores de T_{ZQ} , mostrando que não há uma relação direta entre teor de biocombustível e temperatura para pequenas concentrações de biocombustível.

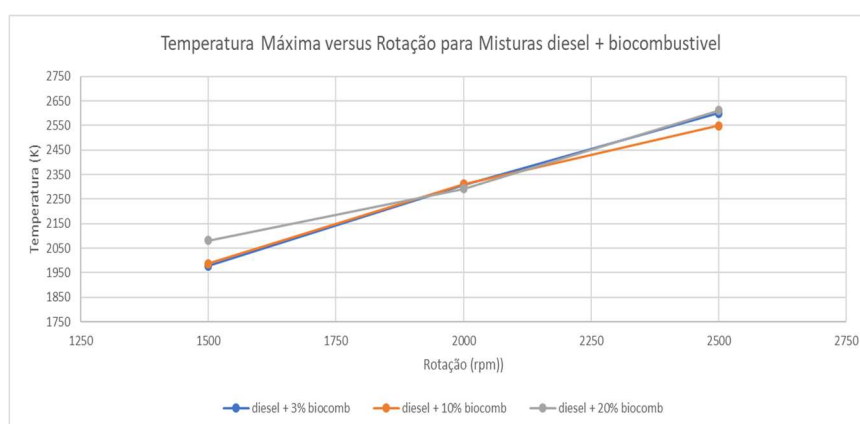


Figura 15. Picos de temperatura versus rotação para as misturas combustível aplicadas.

As Figuras 16, 17 e 18 mostram o comportamento das curvas de temperatura da zona queimada para as misturas B3, B10 e B20 e as rotações aplicadas. Sendo possível verificar que os picos de temperatura para os combustíveis utilizados não coincidem em relação ao ângulo de manivela em um único ponto. Pode ser observado também que a 2000 rpm para qualquer mistura B3, B10 e B20 é mínima a variação de temperatura. Ainda nessa condição (2000 rpm) pode ser visto que o combustível B20 apresentar uma curva abaixo das demais misturas. O que não se repete nas rotações de 1500 e 2500 rpm.

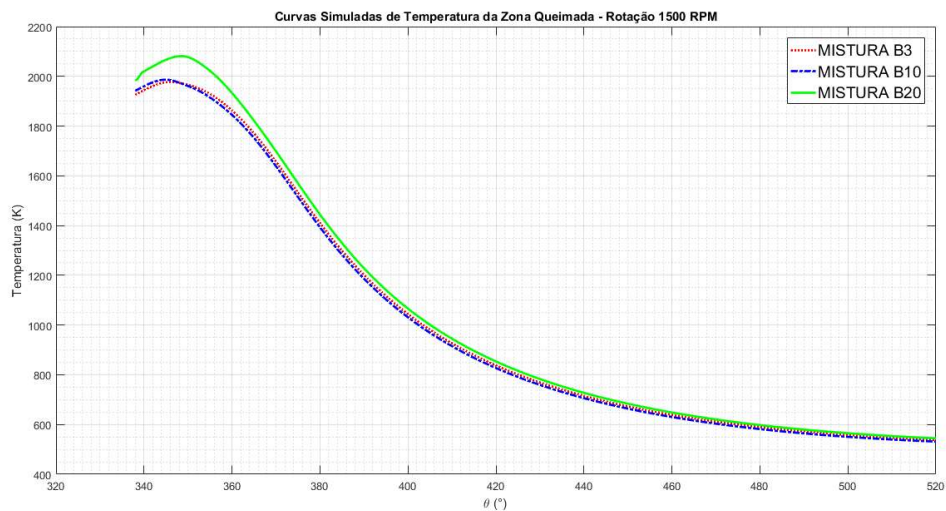


Figura 16. Temperatura da Zona Queimada para os combustíveis utilizados a 1500 rpm.

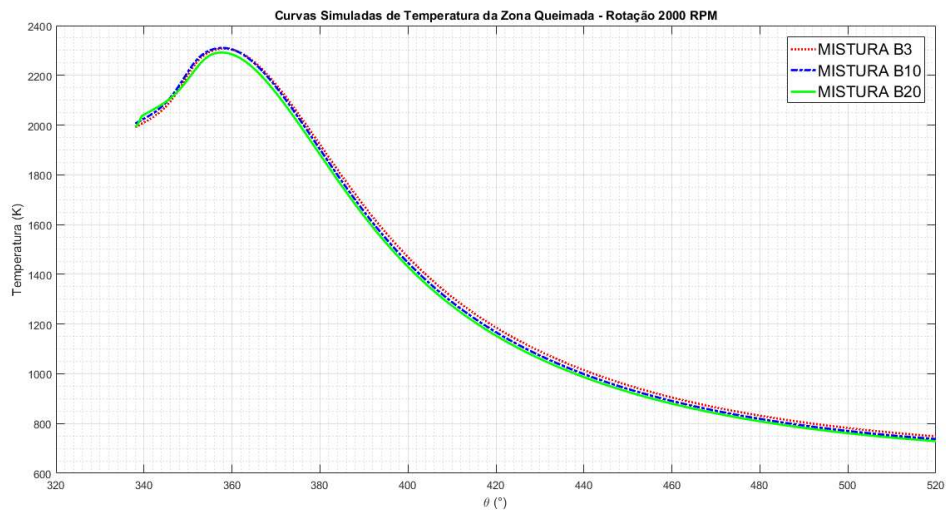


Figura 17. Temperatura da Zona Queimada para os combustíveis utilizados a 2000 rpm.

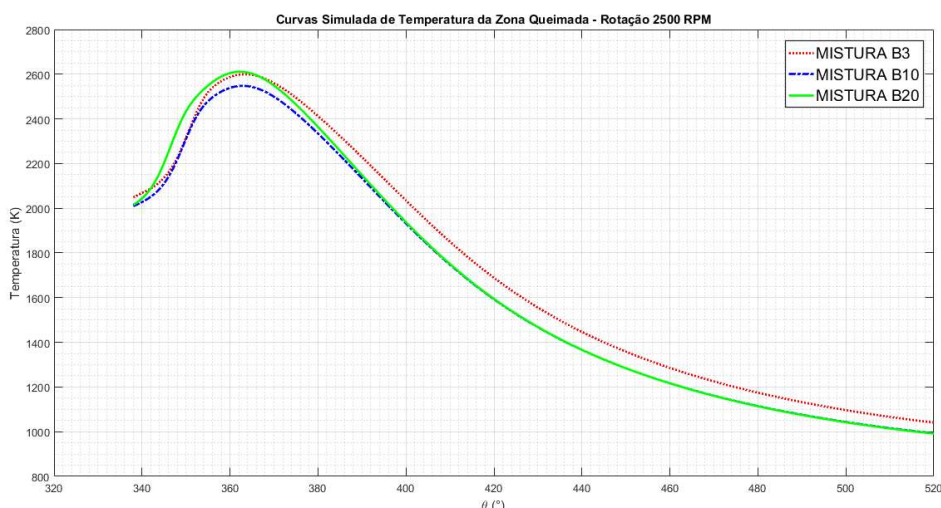


Figura 18. Temperatura da Zona Queimada para os combustíveis utilizados a 2500 rpm.

A Tabela 10 mostra os valores das razões Ar/Combustível (λ) e Combustível/Ar (ϕ) para cada combustível utilizado e rotação aplicada. Onde é constatado um aumento dos valores da razão Ar/Combustível (λ) a medida que a rotação é aumentada isso para todos os combustíveis. Porém ao analisar o aumento do teor de biocombustível na mistura é observado que ocorre a diminuição dos valores de λ . As Figuras 19 e 20 mostram a relação existente entre os valores da razão Ar/Combustível e da razão Combustível/Ar com as máximas temperaturas alcançadas em cada condição de operação do motor. Sendo observado que os menores valores da razão Ar/Combustível são alcançadas as maiores temperaturas de zona queimada. Nestas Figuras 19 e 20 pode ser percebido de maneira mais clara que o teor de biocombustível na mistura influencia diretamente nos valores de temperatura da zona queimada.

Tabela 10. Valor da razão Ar/Combustível (λ) e razão Combustível/Ar (ϕ).

Combustíveis	Rotação (rpm)		
	1500	2000	2500
	Razão de Equivalência Ar/Combustível (λ)		
B3	2,54729	2,86384	2,94913
B10	1,53228	1,66215	1,83145
B20	0,97503	1,06307	1,06203
	Razão de Equivalência Combustível/Ar (ϕ)		
B3	0,39257	0,34918	0,33908
B10	0,65262	0,60163	0,54602
B20	1,02561	0,94067	0,94159

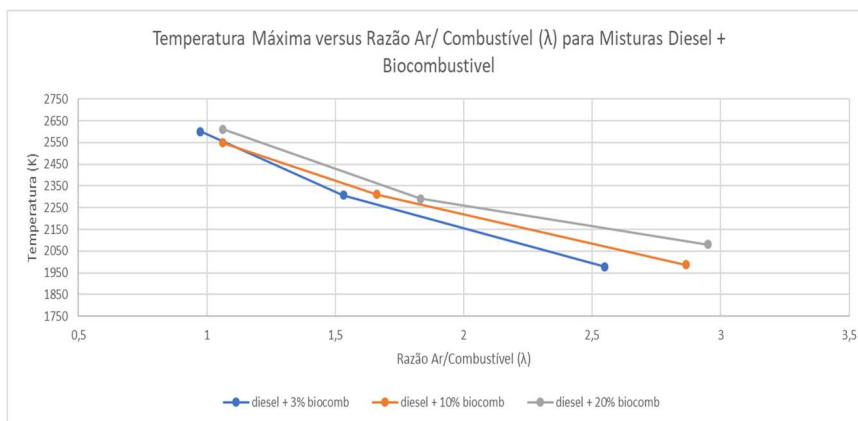


Figura 19. Valores máximos de temperaturas atingidas para os combustíveis utilizados em relação a razão Ar/Combustível (λ).

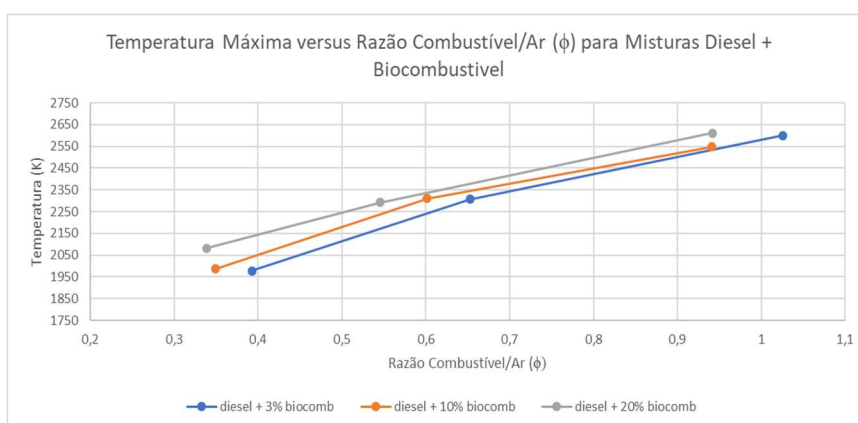


Figura 20. Valores máximos de temperaturas atingidas para os combustíveis utilizados em relação a razão Combustível/ Ar (ϕ).

5.4 Comparação Experimental-Numérica de Gases da Combustão

A Tabela 11 mostra os valores experimentais obtidos por SOUZA JÚNIOR (2009) para CO_2 , CO e NO obtidos por meio de aparelho específico para a medição das concentrações desses produtos da combustão ao utilizar como combustível as misturas B3, B10, B20 e B50, assim como os resultados obtidos por meio do algoritmo proposto neste trabalho e a diferença percentual entre ambos. Para um melhor entendimento da comparação realizada é necessário entender que os resultados experimentais de SOUZA JÚNIOR (2009), foram medidos fora da câmara de combustão, em um ponto da tubulação de descarga não determinado em seu trabalho, e que essa coleta de dados foi feita com o motor em funcionamento contínuo. Já os resultados experimentais são calculados

pontualmente, ou seja, é estabelecida uma condição de temperatura e pressão constantes (600K e 1atm) que caracterize as condições ambientais ensaiadas por SOUZA JÚNIOR (2009) foram da câmara de combustão.

Tabela 11. Resultados experimentais, simulados e erros.

CO ₂ - DIOXIDO DE CARBONO (%)												
Rot.	diesel + 3% de biocomb.			diesel + 10% de biocomb.			diesel + 20% de biocomb.			diesel + 50% de biocomb.		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro(%)	Exp.	Sim.	Erro(%)	Exp.	Sim.	Erro(%)
1500	1,9	5,24	175,789	1,7	4,734	178,471	1,8	4,676	159,778	1,7	3,752	120,706
2000	2,3	8,551	271,783	2	8,008	300,400	2,1	7,415	253,095	2	5,949	197,450
2500	3,9	12,53	221,282	3,5	12,224	249,257	3,5	12,426	255,029	3,3	12,586	281,394
CO - MONOXIDO DE CARBONO (%)												
Rot.	diesel + 3% de biocomb.			diesel + 10% de biocomb.			diesel + 20% de biocomb.			diesel + 50% de biocomb.		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Sim.	Exp.	Sim.	Erro(%)	Exp.	Sim.	Erro(%)
1500	0,01	0,007	-30,000	0,01	0,004	-60,000	0,01	0,009	-10,000	0,01	0,005	-50,000
2000	0,03	0,009	-70,000	0,02	0,007	-65,000	0,02	0,004	-80,000	0,01	0,006	-40,000
2500	0,36	0,094	-73,889	0,29	0,074	-74,483	0,25	0,054	-78,400	0,25	0,107	-57,200
NO _x - MONOXIDO DE NITROGÊNIO (ppm)												
Rot.	diesel + 3% de biocomb.			diesel + 10% de biocomb.			diesel + 20% de biocomb.			diesel + 50% de biocomb.		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)
1500	400	179,795	55,051	405	146,711	63,775	450	163,253	63,722	474	163,253	65,558
2000	299	198,807	33,509	315	197,074	37,437	330	197,941	40,018	366	197,941	45,918
2500	402	1063,864	164,643	425	1520,65	257,800	454	1640,345	261,309	462	3201,944	593,061

Na tabela acima é possível verificar erros expressivos entre valores experimentais e simulados. Algumas explicações podem ser dadas para justificar a diferença significativa encontrada dentre elas o rearranjo molecular entre os compostos gasosos gerados, a fim de que seja alcançada moléculas químicas estáveis. Outra hipótese deve-se as condições de temperatura e pressão as quais podem inferir significante mudança nos resultados. Uma terceira hipótese, a qual não pode ser descartada, diz respeito a calibração do equipamento de medição utilizado por SOUZA JÚNIOR (2009). Valores tão distintos como os observados configuram e evidenciam a existência de erros, os quais interferem na obtenção de resultados aproximados.

As Figuras 21, 22 e 23 mostram de forma mais explicativa a diferença encontrada entre os resultados para algumas condições de trabalho aplicadas. Para que seja validado o método proposto neste trabalho para determinação e medição da concentração dos gases gerados na combustão das misturas biodiesel faz-se necessário a aplicação de correlações

que corrijam a diferença entre os resultados experimentais e simulados, as quais serão tratadas no próximo item.

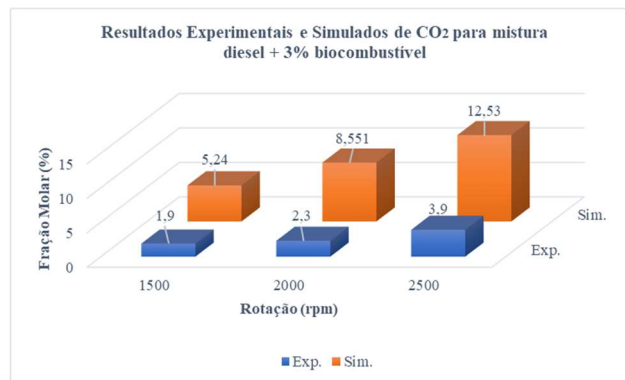


Figura 21. Comparação entre resultados experimentais e simulados para CO₂.

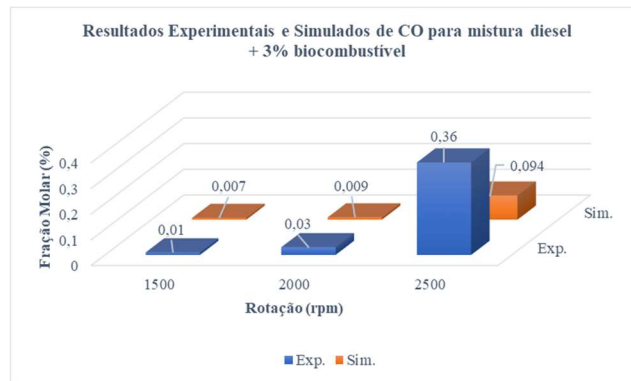


Figura 22. Comparação entre resultados experimentais e simulados para CO.

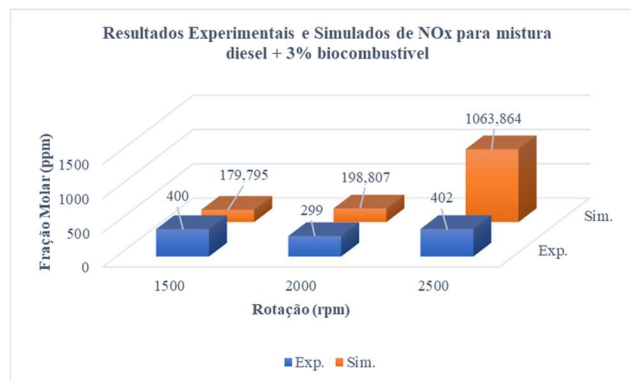


Figura 23. Comparação entre resultados experimentais e simulados para NO_x.

5.5 Correlações de Correção entre Resultados Numéricos e Experimental

Utilizando a razão entre os resultados experimentais e os de simulação para cada produto analisado, isso para cada condição de trabalho empregada foram elaboradas equações que minimizassem a diferença entre os resultados simulados e experimentais,

ao serem multiplicadas pelos valores simulados. Para tanto foram utilizados apenas as misturas de B3, B10 e B50. Os valores da mistura B20 não foram utilizados para que posteriormente pudessem ser aplicados em validação. As Figuras 24, 25 e 26 mostram as curvas de tendência propostas, as quais melhor representaram o comportamento de formação quantitativo dos produtos da combustão analisados. Os pontos representam os valores das razões $[X]_{\text{exp}}/[X]_{\text{sim}}$ normalizadas para CO_2 , CO e NO . A normalização realizada possibilitou a obtenção de curvas polinomiais de segundo grau, as quais minimizaram os erros tornando os resultados mais próximos aos coletados experimentalmente. Outras funções também foram analisadas objetivando uma melhor aproximação dos resultados, todavia as que melhor se adequaram foram as polinomiais.

Os valores das razões $[X]_{\text{exp}}/[X]_{\text{sim}}$ os quais aparecem nos gráficos estão relacionados inicialmente com o teor de biocombustível (eixo das abcissas) presente na mistura combustível (3, 10 e 50 %) em rotações constantes (1500, 2000 e 2500 rpm), já no segundo gráfico as razões $[X]_{\text{exp}}/[X]_{\text{sim}}$ são relacionadas ao eixo das abcissas com a rotação tendo os teores de biocombustível mantidos constantes. Ao trabalhar apenas os parâmetros teor de biocombustível e rotação para extrair as curvas de tendência possibilita abranger um maior campo exploratório de parâmetros de trabalho para o motor analisado utilizando-se diversas mistura de combustível.

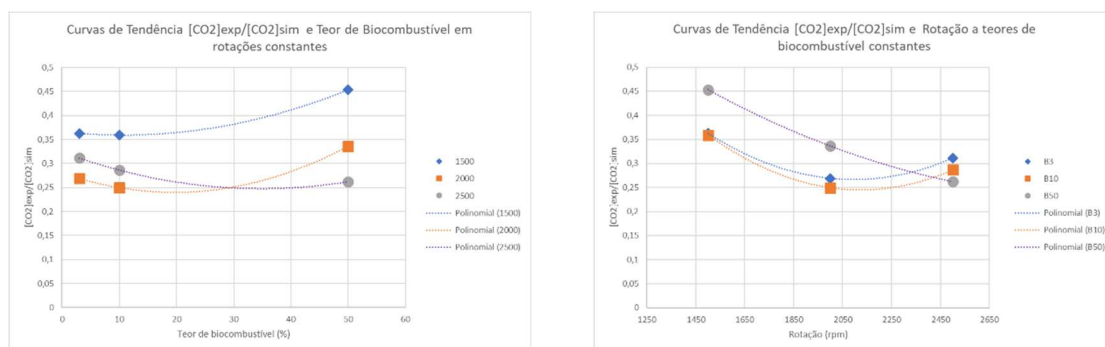


Figura 24. Curvas obtidas das relações $[X]_{\text{exp}} / [X]_{\text{sim}}$ para o produto CO_2 .

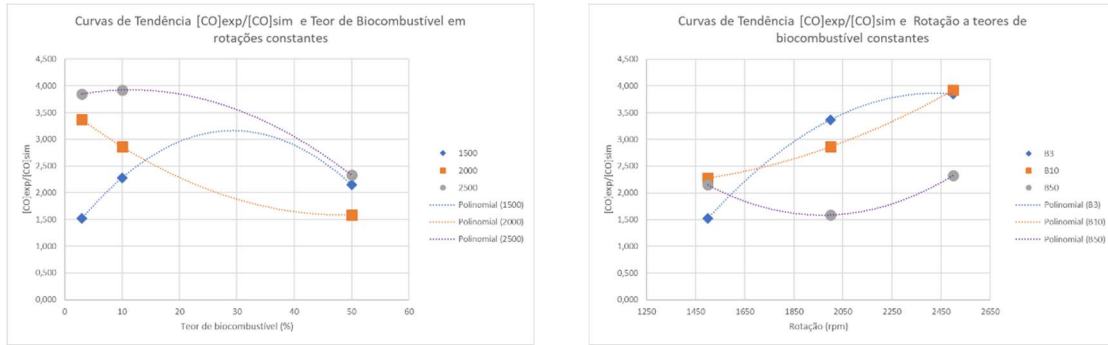


Figura 25. Curvas obtidas das relações $[X]_{exp} / [X]_{sim}$ para o produto CO.

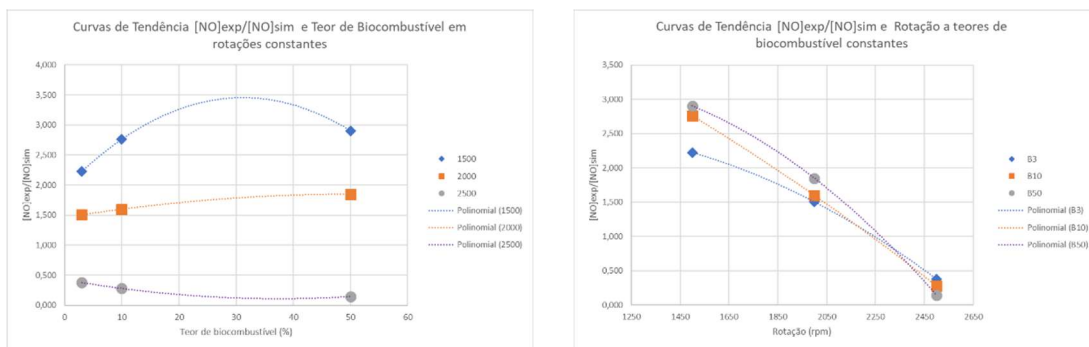


Figura 26. Curvas obtidas das relações $[X]_{exp} / [X]_{sim}$ para o produto NOx.

A partir dos valores de razão $[X]_{exp}/[X]_{sim}$ e das curvas polinomiais de segunda ordem foi aplicada a resolução do problema inverso dos sistemas não-lineares obtidos. O método de otimização de LEVENBERG-MARQUARTD foi utilizado para determinar os coeficientes que se adequassem e traduzissem melhor o comportamento das curvas, isso para cada produto da combustão analisado individualmente, conforme mostrados na Tabela 12. As equações polinomiais de segunda ordem foram expressas conforme as equações 4.1 e 4.2. Os valores da variável x são dados pelo teor de biocombustível e os valores de y são dados pela rotação.

Para um melhor entendimento esses coeficientes são denominados de primários pois são determinados primeiramente, visto que essas equações serão posteriormente correlacionadas de forma a que seja alcançada uma única equação, a qual relacione tanto teor de biocombustível como rotação.

$$f(x) = a1. x^2 + a2. x + a3 \tag{4.1}$$

$$g(y) = b1.y^2 + b2.y + b3 \quad (4.2)$$

Tabela 12. Coeficientes das equações polinomiais que definem as curvas das relações $[X]_{\text{exp}} / [X]_{\text{sim}}$.

Coeficientes Primários para CO ₂			
	a1	a2	a3
Curva 1	0,00000027178715	-0,00113851380870	1,45886032220143
Curva 2	0,00000029192692	-0,00124049058433	1,56301042688662
Curva 3	0,00000008591781	-0,00053460353290	1,06170950656764
	b1	b2	b3
Curva 4	0,00006064110492	-0,00128826319938	0,36592967745257
Curva 5	0,00010447620816	-0,00410761449197	0,28036388578448
Curva 6	0,00006289657393	-0,00437731530212	0,32381131774899
Coeficientes Primários para CO			
	a1	a2	a3
Curva 1	-0,00000274693225	0,01331708374167	-12,27632483486330
Curva 2	0,00000094459390	-0,00213217601400	3,34954295369889
Curva 3	0,00000261069006	-0,01026301028058	11,66996773403200
	b1	b2	b3
Curva 4	-0,00237129709800	0,13909999095022	1,12274491073723
Curva 5	0,00086047857301	-0,08355007484448	3,61301954673450
Curva 6	-0,00107486352428	0,02465276704393	3,78377340652180
Coeficientes Primários para NO _x			
	a1	a1	a1
Curva 1	-0,00000090111857	0,00176185041933	1,59949440559892
Curva 2	-0,00000050974978	-0,00043350481663	4,53638556092120
Curva 3	-0,00000004736798	0,00012224111158	0,04242562978689
	b1	b2	b3
Curva 4	-0,00303665778234	0,11600531662829	1,90411809951039
Curva 5	-0,00107990738713	0,02751406515517	1,43120817099735
Curva 6	0,00017639653607	-0,01636758474970	0,42548480463008

Determinadas as funções polinomiais de 2º grau com seus respectivos coeficientes primários essas equações passam a ser relacionados conforme mostrado na equação 4.3, fim atingir as equações gerais de correção para CO₂, CO e NO_x, produto da combustão analisado respectivamente. Pela segunda vez é aplicada a resolução do problema inverso do sistema não-linear obtido. O método de otimização de LEVENBERG-MARQUARTD foi utilizado novamente para determinar os coeficientes que se adequassem e traduzissem melhor o comportamento das curvas agora relacionadas entre si. Desta vez, os novos

coeficientes encontrados foram denominados globais, pois a partir desses coeficientes são alcançadas as equações finais de correção entre os valores experimentais e simulados. A Tabela 13 mostra os valores dos coeficientes globais obtidos na segunda aplicação do método de otimização.

$$K_{[X]} = a_1 \cdot f_1(x) + a_2 \cdot f_2(x) + a_3 \cdot f_3(x) + a_4 \cdot g_1(y) + a_5 \cdot g_2(y) + a_6 \cdot g_3(y) \quad (4.3)$$

Tabela 13. Coeficientes das equações gerais de correção das concentrações simuladas.

Coeficientes Globais para CO ₂					
a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆
0,082964297943	-0,711656135427	0,573568970779	1,301893220802	0,309111911565	-0,268005166613
Coeficientes Globais para CO					
a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆
-0,303736573395	-0,774531538546	1,348062367274	-1,137338432466	-0,704134388779	1,600091424988
Coeficientes Globais para NO _x					
a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆
1,985839572723	-0,935712301954	-0,135798762121	3,227443077516	-27,654023955781	-3,797081403890

Alcançadas as equações gerais que corrigem os valores simulados e minimizam os erros inicialmente observados foram determinados os valores individuais para cada K referente a rotação e teor de biocombustível trabalhados. Daí então são obtidos os novos valores das concentrações conforme pode ser observado na Tabela 15, 16 e 17 para dióxido de carbono, monóxido de carbono e óxido de nitrogênio respectivamente, assim como os erros em relação aos valores experimentais.

5.5.1 Dióxido de Carbono

Conforme observado na Tabela 14 os erros obtidos ao comparar os resultados corrigidos com os experimentais foram minimizados conforme desejado. Sendo possível perceber que apenas na condição (2000 rpm e 50% de biocombustível) o erro atingiu 20%, o que não invalida as funções e método propostos. Vale ressaltar que as funções tanto primárias como as gerais são propostas utilizando apenas os dados para concentrações de 3, 10 e 50% de biocombustível presente na mistura. Os dados experimentais e simulados obtidos ao ser aplicada a concentração de 20% de biocombustível foram utilizados para verificar se as funções e metodologia atenderiam a

parâmetros compreendidos no intervalo 3 a 50%. E o que pode ser verificado comprova a aplicabilidade do método e função para CO₂.

Tabela 14. Comparação entre resultados corrigidos e experimentais para o CO₂.

Rotação	Teor(%)	K_corr	[CO ₂] _{sim}	K_corr * [CO ₂] _{sim}	[CO ₂] _{exp}	Erro (%)
1500	3	0,384838208	5,2397798	2,016467468	1,9	6,129866753
2000	3	0,278187966	8,5507794	2,378723931	2,3	3,422779629
2500	3	0,279811259	12,530304	3,506120143	3,9	-10,09948353
1500	10	0,368950507	4,7339103	1,746578606	1,7	2,739918013
2000	10	0,262300266	8,0084774	2,100625749	2	5,031287428
2500	10	0,263923559	12,223751	3,226135864	3,5	-7,824689613
1500	50	0,42105238	3,7517715	1,57969232	1,7	-7,076922351
2000	50	0,314402139	5,9493057	1,870474435	2	-6,476278256
2500	50	0,316025432	12,586437	3,977634185	3,3	20,53436925
1500	20	0,359174582	4,6758559	1,679448587	1,8	-6,697300736
2000	20	0,25252434	7,4149458	1,872454294	2,1	-10,8355098
2500	20	0,254147633	12,425742	3,157972918	3,5	-9,77220233

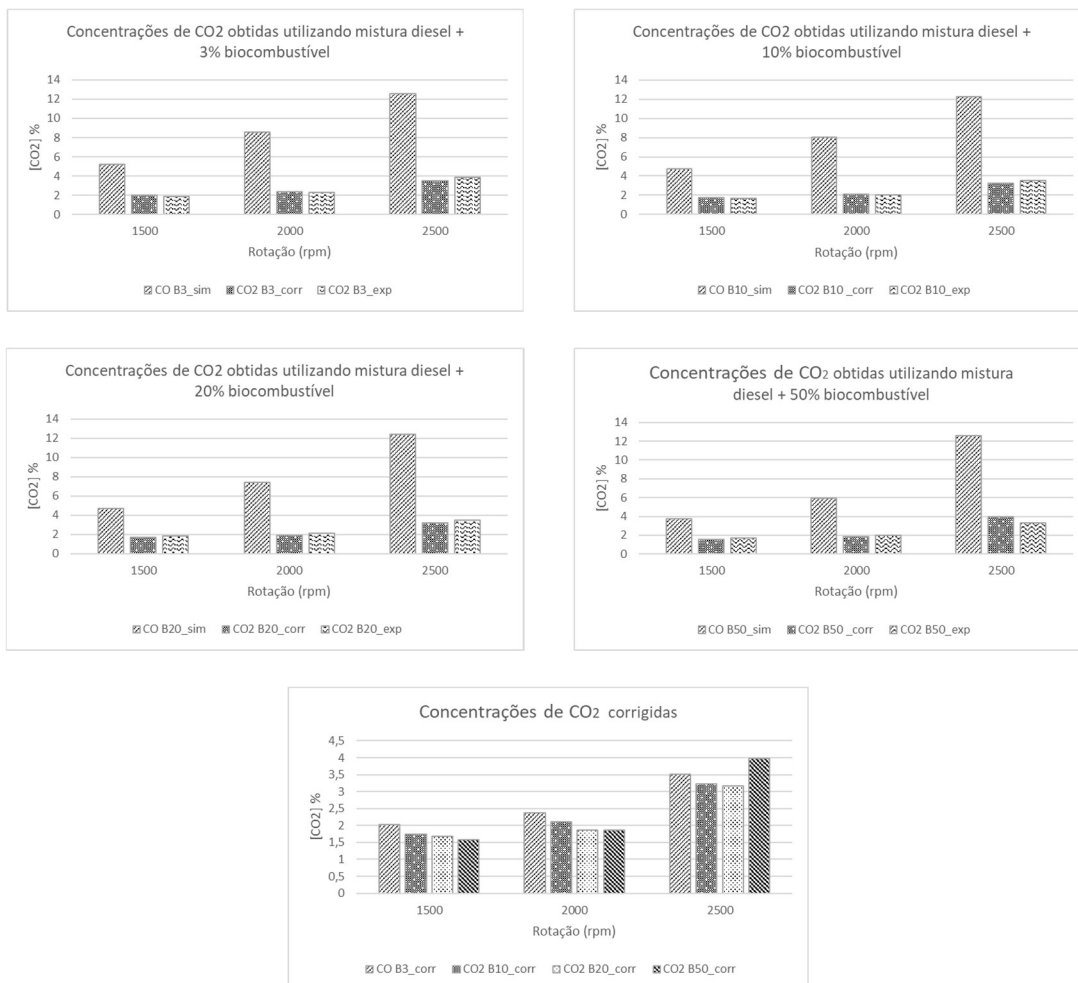


Figura 27. Gráficos comparativos das concentrações simuladas, corrigidas e experimentais de CO₂.

Na Figura 27 os gráficos mostram a diferença entre os resultados simulados, corrigidos e experimentais para CO₂. Por esses gráficos outra observação importante pode ser extraída e diz respeito a ação do biocombustível no que se refere a produção de CO₂, o aumento no teor de biocombustível promove uma redução na formação de CO₂. Essa redução é mais visível para os teores de 3, 10 e 20 % a medida em que a rotação é aumentada. O mesmo não pode ser dito para o teor de 50% de biocombustível, o qual possui uma elevação na produção de CO₂ a 2500 rpm.

5.5.2 Monóxido de Carbono

A Tabela 15 mostra os resultados obtidos ao serem utilizadas as equações primárias e geral para o monóxido de carbono. Os valores mostrados na tabela revelam que as funções primárias e geral não fornecem resultados adequados para CO. Valores acima de 30 % em erros são observados ao serem aplicadas misturas combustível com 3 e 50% de teor de biocombustível, o mesmo ocorrendo para mistura de validação contendo 20% de biocombustível. Havendo apenas a exceção dos resultados para mistura contendo 10% de biocombustível, os quais demonstraram valores de erros abaixo de 5%. A diferença elevada entre os valores experimentais e simulados no caso do CO e o crescimento acentuado na concentração desses valores ao ser aumentada a rotação a 2500 rpm, podem explicar a não adequabilidade das funções escolhidas para descrever a formação do CO. Embora não apresentados neste trabalho resultados da utilização de outras funções, como a função do tipo exponencial para descrever a curva de formação de CO, também não apresentou erros menores.

A Figura 28 mostra os valores simulados, corrigidos e experimentais obtidos. Muito embora a figura mostre alguma equivalência visual entre as colunas representativas os valores elevados de erros impedem a utilização das funções primárias para esse produto da combustão. Mesmo apresentando uma disparidade elevada de valores de concentração de CO entre dados experimentais, simulados e corrigidos é possível verificar que assim como o CO₂, a formação de CO apresenta uma redução como o a presença de maiores teores de biocombustível presente na mistura com o diesel.

A íntima relação química que une essas espécies CO₂ e CO em suas formações e conversões explica esse comportamento similar de produção entre esses dois gases a medida que a concentração de biocombustível aumenta.

Tabela 15. Comparação entre resultados corrigidos e experimentais para o CO.

Rotação	Teor(%)	K_corr	[CO] _{sim}	K_corr * [CO] _{sim}	[CO] _{exp}	Erro (%)
1500	3	2,242194446	0,006584565	0,014763875	0,01	47,63875072
2000	3	2,867385469	0,008901777	0,025524826	0,03	-14,91724661
2500	3	3,627295807	0,093553685	0,339346889	0,36	-5,736975188
1500	10	2,350900813	0,004392486	0,010326299	0,01	3,26298908
2000	10	2,976091836	0,006984297	0,020785909	0,02	3,929546409
2500	10	3,736002174	0,07392651	0,2761896	0,29	-4,762206828
1500	50	1,351725217	0,004652241	0,006288551	0,01	-37,11448524
2000	50	1,97691624	0,00630234	0,012459198	0,01	24,59198297
2500	50	2,736826578	0,10733055	0,293745102	0,25	17,49804075
1500	20	2,359674175	0,003592009	0,008475971	0,01	-15,24028655
2000	20	2,984865198	0,008887412	0,026527726	0,02	32,6386324
2500	20	3,744775536	0,054299334	0,203338818	0,25	-18,66447297

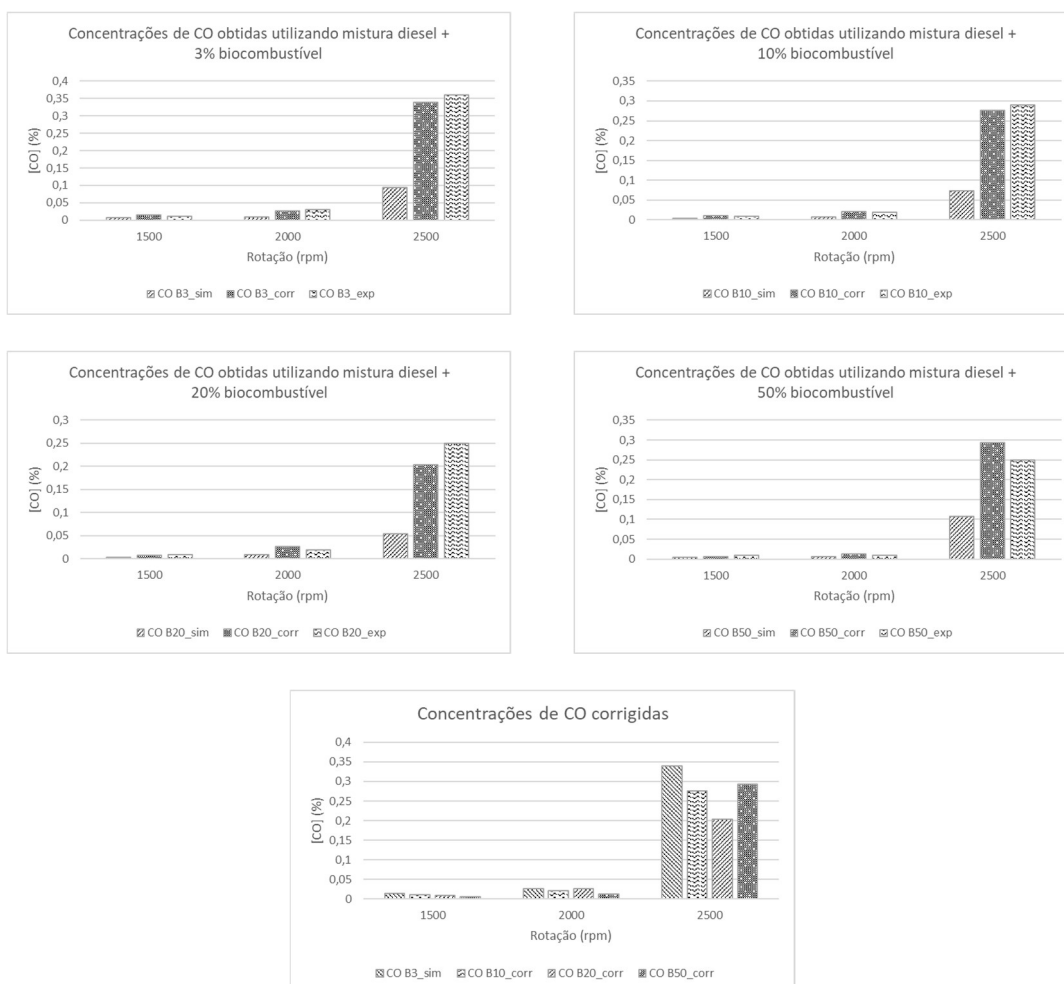


Figura 28. Gráficos comparativos das concentrações simuladas, corrigidas e experimentais de CO.

5.5.3 Óxido de Nitrogênio

Quanto ao NO_x as funções propostas resultaram em erros menores conforme pode ser observado na Tabela 16 principalmente nas condições de 1500 e 2000 rpm, onde os erros calculados foram inferiores 12%, isso para todos os teores de biocombustível utilizados na mistura combustível. Porém na rotação a 2500 rpm os valores corrigidos da concentração de NO_x , excederam em muito os valores experimentais atingindo diferenças acima de 60%. Contudo vale destacar que ao ser analisados apenas os valores de erro na mistura com teor de biocombustível igual à 10% para todas as rotações trabalhadas a diferença entre experimental e corrigido foi reduzida.

Possivelmente esses mínimos valores de erro para a mistura contendo 10% de biocombustível possam ser justificados devido as curvas de tendência que norteiam as funções primárias coincidirem nos pontos onde a concentração de biocombustível é 10%. Tornando reduzida a diferença entre valores corrigidos e experimentais para essa mistura combustível especificamente.

Assim como a formação de monóxido de carbono o óxido de nitrogênio possui uma relação direta com os níveis de temperatura atingidos durante a combustão, sendo assim impor a rotação de 2500 rpm ao modelo matemático proporciona um crescimento rápido da concentração de NO_x . Os valores de concentração simulados a 2500 rpm são consideravelmente maiores que os experimentais, isso faz com que as correlações entre valores experimentais e simulados mostradas anteriormente nas Figuras 25 e 26 para NO_x induzam a erros elevados quando a rotação é aumentada.

A Figura 29 mostra a diferença entre os valores simulados, corrigidos e experimentais. Através dos gráficos mostrados na Figura 29 é possível verificar que a 2500 rpm para os teores de 3, 20 e 50% de biocombustível misturado ao diesel é possível perceber de forma visual a diferença entre os as concentrações corrigidas e experimentais.

A utilização de outro tipo de função primária diferente da função polinomial de segunda ordem mostrada nesse trabalho, também foi testada, porém os resultados embora não retratados mostraram uma inconformidade ainda maior a 1500 e 2500 rpm.

Tabela 16. Comparação entre resultados corrigidos e experimentais para o NO.

Rotação	Teor(%)	K_corr	[NO] _{sim}	K_corr * [NO] _{sim}	[NO] _{exp}	Erro (%)
1500	3	2,482695112	179,79474	446,3755221	400	11,59388054
2000	3	1,503574316	198,80738	298,9216704	299	-0,026197198
2500	3	0,120325824	1063,8643	128,0103482	402	-68,15662979
1500	10	2,659959562	146,71139	390,2463646	405	-3,642872931
2000	10	1,680838766	197,074415	331,2503164	315	5,158830615
2500	10	0,297590273	1520,6501	452,5306791	425	6,477806841
1500	50	2,74609397	163,253065	448,3082574	474	-5,420198851
2000	50	1,766973174	197,9408975	349,756256	366	-4,438181422
2500	50	0,383724682	3201,9435	1228,664752	462	165,9447515
1500	20	2,829387627	163,253065	461,9062022	450	2,645822714
2000	20	1,850266831	197,9408975	366,2434772	330	10,98287187
2500	20	0,467018339	1640,34505	766,0712207	454	68,73815433

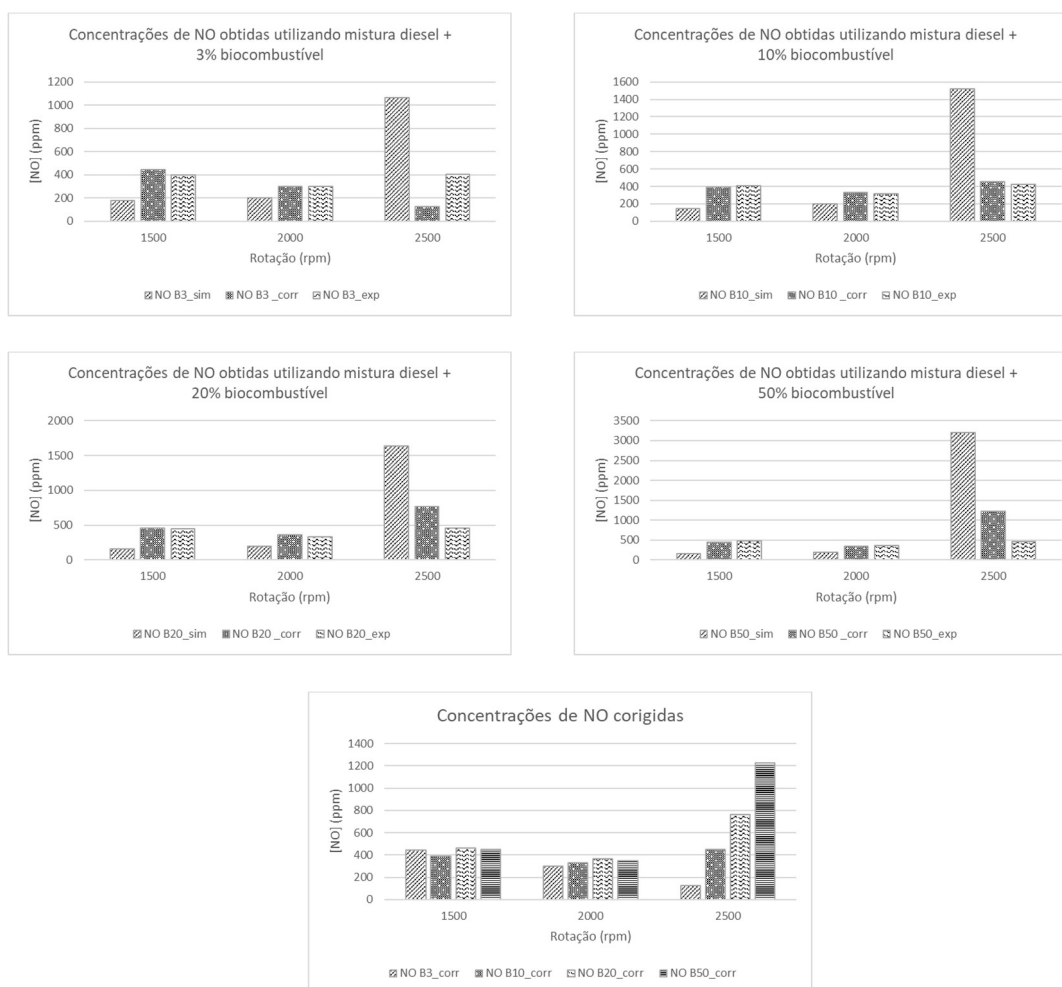


Figura 29. Gráficos comparativos das concentrações simuladas, corrigidas e experimentais de NO.

5.6 Concentração de Hidrocarbonetos Não-Queimados

Ao analisar os valores de hidrocarbonetos não-queimados mostrados na Tabela 18 pode ser observado que os valores obtidos por simulação através do método crevice são superiores aos registrados por SOUZA JÚNIOR (2009). Porém vale destacar que por se tratar de um método empírico baseado em dados geométricos, rotação e consumo específico os resultados alcançados com o método de folga (crevice) podem sim ser considerados aceitáveis. Algumas explicações podem ser dadas para justificar as diferenças observadas dentre elas podem ser citadas: a reação retardada de combustível fora da câmara de combustão promovendo leituras pelo equipamento de medição inferiores a quantidade real não-queimada no interior da câmara de combustão.

Muito embora tenham sido observados valores de erros bem expressivos uma informação relevante pode ser extraída dos dados. É possível perceber que o aumento da quantidade de teor de biocombustível presente na mistura com o diesel contribui para a redução da quantidade de hidrocarboneto não-queimado ao analisar apenas os dados simulados. Outra informação extraída diz respeito ao aumento da rotação, visto que a 1500 e 2000 rpm os valores de HC tanto experimentais como calculados são baixos, todavia a elevação da rotação em 2500 rpm promove a geração de HC acintosamente, chegando a dobra ou triplicar a quantidade produzida nos valores calculados. Já nos dados experimentais esse aumento de HC produzido é ainda mais significativo.

Tabela 17. Resultados experimentais e calculados de HC.

Hidrocarbonetos Não-Queimados (ppm)												
Rot.	diesel + 3% de biocombustível			diesel + 10% de biocombustível			diesel + 20% de biocombustível			diesel + 50% de biocombustível		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)
1500	0	1,315	-	0	1,074	-	0	1,02	-	0	0,636	-
2000	1	5,138	413,80	0	4,35	-	1	3,84	284,00	1	2,365	136,50
2500	18	11,61	-35,50	10	10,46	4,60	11	10,47	-4,82	12	9,426	-21,45

Por se tratar de um método baseado nas características geométricas da câmara de combustão, rotação e consume específico de combustível, não levando em consideração as relações físicas e químicas existentes durante a reação de combustão, neste análise optou-se por não propor fatores de correção entre dados experimentais e calculados.

6. Conclusões

Os valores de temperatura na zona queimada e pressão no interior da câmara de combustão para cada instante e posição do cilindro, desde o instante de início da combustão até a abertura da válvula de exaustão. Permitindo determinar pontualmente as concentrações para cada produto formado em cada ângulo de rotação do eixo motor, utilizando-se da teoria de equilíbrio químico fornecendo uma estimativa considerável dos produtos formados.

Os modelos de cinética química aplicados para determinar as concentrações de NO_x e CO fornecem valores de concentração mais realistas desses produtos quando comparados aos obtidos no modelo de equilíbrio químico. Essa afirmação pode ser explicada devido a formação desses produtos está diretamente ligada aos elevados valores de temperatura na câmara de combustão ocorridos durante o intervalo definido entre o início da combustão até o fim da combustão pré-misturada. Nesse intervalo são atingidos os maiores valores de temperatura.

As condições de trabalho utilizadas tanto nos experimentos e replicadas nas simulações interferem diretamente nos valores de temperatura na zona queimada e conseqüentemente nas concentrações dos produtos.

O teor de biocombustível presente na mistura biodiesel conduz a variações significativas no comportamento das curvas de temperatura e conseqüentemente nos valores de concentração dos produtos formados. As quantidades de CO_2 e CO reduzem com o aumento do teor de biocombustível, já os valores de NO_x se elevam com o aumento do biocombustível na mistura.

A diferença entre resultados experimentais e calculados para hidrocarbonetos não-queimados pode ser explicada pelo ponto de localização da coleta dos dados experimentais. A coleta de dados fora câmara de combustão realizada experimentalmente, propicia intervalo de tempo suficiente para que os hidrocarbonetos não-queimados reajam, diminuindo assim os valores lidos pelo equipamento de medição.

As funções primárias polinomiais do 2º grau não atenderam de forma significativa a necessidade de corrigir os valores simulados em relação aos dados experimentais. Com

exceção dos valores de CO_2 e NO_x este em condições limitadas de 1500 e 2000 rpm, as funções sugeridas não podem ser utilizadas devido o erro elevado obtido.

A utilização de funções polinomiais de maior grau possivelmente permitirá que sejam alcançados erros menores entre dados experimentais e simulados. Pois um número maior de dados tornará mais fidedigna a curva de tendência de descreverá a formação dos produtos avaliados.

7. Sugestões de trabalhos futuros

- Realizar uma exploração maior da quantidade de produtos formados pelo processo de combustão podendo assim estimar com maior precisão os valores de concentração dos principais gases poluentes.
- Comparar os resultados de massa queimada e não-queimada, temperaturas e emissões utilizando o modelo da taxa de combustível (modelo de Whitehouse e Way) com os obtidos utilizando a função dupla de Wiebe.
- Modelar a injeção e queima de combustível no interior da câmara de combustão possibilitando o desenvolvimento do algoritmo proposto neste trabalho do nível empírico ao nível fenomenológico ou quase-dimensional através do modelo de *Packet* proposto por HIROYASU *et al* (1983).
- Realizar um estudo exploratório de otimização de funções e coeficientes que permitam minimizar o erro entre valores experimentais e simulados.

Referências Bibliográficas

- ANP, 2017. “Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e de Biocombustíveis – Biocombustíveis. Acesso em 28 abr. 2017.” Disponível em: <HTTP://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>.
- BENATTI, K. A., 2017. *O Método de Levenberg-Marquardt para o problema de Quadrados Mínimos não Linear*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Matemática da Universidade Federal do Paraná, 2017.
- BOSCH NETO, J. C., 2012, *Simulação de Emissões de Misturas Gasolina/Etanol em Motores de Combustão Interna*. Tese de Doutorado, programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- BOWMAN, C. T., 1975, *Kinetics of Pollutant Formation and Destruction in Combustion*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol.1, p. 33-45.
- CARVALHO JUNIOR, J. A., LACAVA, P. T., 2003, *Emissões em Processos de Combustão*, São Paulo: Editora UNESP, ISBN 85-7139-484-9, 2003.
- CEVIZ, M. A., 2005, *Effects of Ethanol-Unleaded Gasoline Blends on Cyclic Variability and Emissions in an SI Engines*, Applied Thermal Engineering 25, 2005.
- CLUME, S. F., 2018, *Simulação Termodinâmica Unidimensional, Quase-Estática, para Determinação do Desempenho de Motores Diesel, utilizando óleo Diesel e Misturas de Biodiesel*. Dissertação – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Oceânica, 2018.
- ELZAHABY, A. M., ELKELAWY, M., BASTAWISSI, H. A. E., EL_MALLA, S. M., NACEB, A. M.M., 2018, *Kinetic modeling and experimental study on the combustion, performance and emission characteristics of a PCCI engine fueled with ethanol-diesel blends*. Egyptian Journal of Petroleum 2018.
- FRANCISCO, R. P., 2012, *Estudo Termoquímico da Queima de Combustíveis em Caldeiras Usando Balanços de Energia*, Dissertação– Universidade Federal de

São João Del Rei. Departamento de Ciências Térmicas e dos Fluidos e Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.

FERGUSON, C. R., KIRKPATRICK, A. T., 2016, *Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences*. John Wiley & Sons.

FERREIRA, P. A. F., 2012, “*Modelação Fenomenológica de um Motor Diesel Marítimo para Avaliar Efeitos da Mudança de Combustível*”. Dissertação. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, Portugal.

GLASSMAN. I., 1996, *Combustion*, 3rd Edition, Academic Press, 1996.

GUTIÉRREZ, R. H. R., 2016, *Simulação e Identificação de Falhas de Motores Diesel*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ/COPPE.

HEIDER, G., 1996, *Rechenmodell zur Vorausrechnung der NO-Emission von Dieselmotoren*. München, Technische Universität, Dissertation, 1996.

HEYWOOD, J.B., 1988, “*Internal Combustion Engine Fundamentals*”. McGraw-Hill. New York.

HIROYASU, H., KADOTA, T., ARAI, M., 1983, *Development and use of a spray combustion modeling to predict diesel engine efficiency and pollutant emission. Part I: Combustion Modeling*. Bull JSME 26:569–575.

HOSEINIA, S.S., NAJAFIA, G., GHOBADIANA, B., MAMATB, R., SIDIKC, N. A. C., AZMIB, W. H., 2017, *The effect of combustion management on diesel engine emissions fueled with biodiesel-diesel blends*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 73 pg 307–331, 2017.

JONHSON, S., 2012, *A Quasi-Dimensional Model for Performance and Emissions Predictions In A Dual Fuel Engine*, Doctoral Thesis, Philosophy of Loughborough University, 2012.

- KOWALSKI, J., TARELKO, W., 2009, *NOx emission from a two-stroke ship engine: Part 2 – Laboratory test*. Applied Thermal Engineering 29, pg 2160 – 2165. 2009.
- KOŽUCH, P., 2004, *Ein phänomenologisches Modell zur kombinierten Stickoxid und Rußberechnung bei direkteinspritzenden Dieselmotoren*. Stuttgart, Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart, Dissertation, 2004.
- LAWN, C. J., GOODRIDGE, A. M., 1987, *Matching the Combustion Equipment to the Boiler*. In: LAWN, C. J. (Ed.) Principles of Combustion Engineering for Boilers. New York: Academic Press, 1987. pp.1 - 60.
- LEJDA, K., WOŚ, P., 2012, *Fuel Injection in Automotive Engineering*. Published by InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia.
- LINDEN, Y., 2017, *NO-emission prediction in a Diesel Engine Using a two zone in-cylinder simulation model*. Master of Science Thesis, Delft University of Technology Department of Marine Technology. Delft, 2017.
- LÓPEZ, S., G., 2014, *Three-Zone in-cylinder process model for DI diesel engines*. Master of Science Thesis, Delft University of Technology Department of Marine Technology. Delft, 2014.
- MARTINS, J., 2006, *Motores de Combustão Interna*. Publindústria. Artes Gráficas, ISBN 972-8953-02-X.
- MELO, T.C.C., 2012, *Análise experimental e simulação computacional de um motor flex operando com diferentes misturas de etanol hidratado com gasolina*. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- MERKER, G. P., SCHWARZ, C., TEICHMANN, R., 2009, *Combustion Engines Development. Mixture Formation, Combustion, Emissions and Simulation* ISBN 978-3-642-02951-6, e-ISBN 978-3-642-14094-5, DOI 10.1007/978-3-642-14094-5, Springer Heidelberg Dordrecht London New York.

- MERZ, B., WALTER, A., BRUMMUND, S., KIENCKE, U., *Real-Time Calculation Of The Nitric Oxide Formation As An Add-On For A Zero-Dimensional Model Of The Diesel Combustion*. Institute of Industrial Information Technology, Universität Karlsruhe (TH), Germany.
- MOBASHERI, R., PENG, Z., MIRSALEM, S. M., 2012, *Analysis the effect of advanced injection strategies on engine performance and pollutant emissions in a heavy duty DI-diesel engine by CFD modeling*. International Journal of Heat and Fluid Flow 33, pg 59 – 69, 2012.
- MUELLER, L., JAKOBI, G., CZECH, H., STENGEL, B., ORASCHE, J., ARTEAGA-SALAS, J. M., KARG, E., ELSASSER, M., SIPPULA, O., STREIBEL, T., SLOWIK, J. G., PREVOT, A. S. H., JOKINIEMI, J., RABE, R., HARNDORF, H., MICHALKE, B., SCHNELLE-KREIS, J., ZIMMERMANN, R., 2015, *Characteristics and temporal evolution of particulate emissions from a ship diesel engine*. Applied Energy 155, pg 204 -217, 2015
- NABI, N., AKHTER, S., SHAHADAT, Z., 2006, *Improvement of Engine Emissions with Conventional Diesel Fuel and Diesel–Biodiesel Blends*. Bioresource Technology 97, pg 372–378, 2006.
- PALASH, S. M., KALAM, M. A., MASJUKI, H. H., MSAUM, B. M., RIZWANUL FATTAH, I. M., MOFIJUR, M., 2013, *Impacts of Biodiesel Combustion on NO_x Emissions and their Reduction Approaches*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 23, pg 473 – 490, 2013.
- PRAGER, M., 2010, *Analytische Modellierung des Betriebsverhaltens eines Gasmotors mit neuem Gaszündstrahlverfahren für hohe Leistungsdich*. München, Technische Universität München, Dissertation, 2004.
- PROVATARIS, S. A., SAVVA, N. S., CHOUNTALAS, T. D., HOUNTALAS, D. T., 2017, *Prediction of NO_x Emissions for High Speed DI Diesel Engines Using a Semi-Empirical, Two-Zone Model*. Energy Conversion and Management 153, PP 659–670, 2017.

- QUÉREL, C., GRONDIN, O., LETELLIER, C., 2015, *Semi-Physical Mean-Value NOx Model for Diesel Engine Control* Control Engineering Practice 40, pg 27–44, 2015.
- RAGGI, M. V. K., SODRÉ, J. R., 2003, *Model for Kimetic Formation of CO Emissions in Internal Combustion Engines*. Pontifical Catholic University of Minas Gerais. SAE International 2003-01-3138.
- RAGGI, M. V. K., SODRÉ, J. R., 2004, *Improvement of a Model for Calculation of Oxides of Nitrogen Emissions from Sprak Ignition Engines*. Pontifical Catholic University of Minas Gerais. SAE International 2004-01-3001.
- RAKAPOULOS, C., HOUNTOLAS, D., TZANOS, E., et al., 1994, “*A fast algorithm for calculating the composition of diesel combustion products using 11 species chemical equilibrium scheme*”, *Advances in Engineering Software*, v. 19, n. 2, pp. 109-119.
- RAKOPOULOS, C.D., RAKOPOULOS, D.C., KYRITSIS, D.C. , 2003, *Development and validation of a comprehensive two-zone model for combustion and emissions formation in a DI diesel engine*. International Journal of Energy Research. Int. J. Energy Res. 2003; 27:1221–1249 (DOI: 10.1002/er.939)
- REDDY, P. R., KRISHNA, D. M., MALLAN, K. R. G., GANESAN. V., 1996, *Modelling of Direct Injection Diesel Engine Combustion and Emissions – An Easy and Reliable Method*. Indian Journal of Engineering & Materials Sciences, Vol 3, pp 1 -8, 1996.
- RYCHTER, T., TEODORCZYK, A., 1990. *Mathematical Modeling of Piston Engine Working Cycle* (in Polish: Modelowanie matematyczne roboczego cyklu silnika tłokowego). PWN, ISBN 978-830-1096-42-7, Warsaw 1990.
- SOUZA JUNIOR, G., 2009, *Simulação termodinâmica de motores diesel utilizando óleo diesel e biodiesel para verificação dos parâmetros de desempenho e emissões*. Tese de Mestrado, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2009, 139p.

- SUH, H. K., LEE, C. S., 2016, *A Review on Atomization and Exhaust Emissions of a Biodiesel-Fueled Compression Ignition Engine*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 58, pg 1601 – 1620, 2016.
- STIESCH, G., 2003, *Modeling Engine Spray and Combustion Processes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. ISBN: 9783642056291.
- STONE, R., 1992, *Introduction to Internal Combustion Engines*, v. 53. Macmillan. ISBN: 9788578110796. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- TAN, Q., HU, Y., 2016, *A Study on the Combustion and Emission Performance of Diesel Engines Under Different Proportions of O₂ & N₂ & CO₂*. Applied Thermal Engineering 108, pg 508 – 515, 2016.
- TAN, Y. H., ABDULLAH, M. O., NOLASCO-HIPOLITO, C., ZAUZI, N. S. A., ABDULLAH, G. W., 2017, *Engine Performance and Emissions Characteristics of a Diesel Engine Fueled with Diesel-Biodiesel-Bioethanol Emulsions*. Energy Conversion and Management 132, pg 54–64, 2017.
- VANHAELEST, R., 2003, *Optische und thermodynamische Methoden zur Untersuchung der teilhomogenen Dieselerbrennung*. Wolfsburg, Fakultät für Maschinenbau der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertation, 2003.
- WILHELMSSON, C., TUNESTAL, P., JOHANSSON, B., WIDD, A., JOHANSSON, R., 2009, *A Physical Two-Zone Nox Model Intended For Embedded Implementation*, 2009.
- WHITEHOUSE, N.D., WAY R.J.B., 1970, *Rate of heat release in diesel engines and its correlation with fuel injection data*. Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers 184:17–29.
- YUM, K. K., 2012, *Modeling and Simulation of Transient Performance and Emissions of Diesel Engine*. Norwegian University of Science and Technology, Department of Marine Technology. Dissertation. 2012.
- ZELDOVICH, Y. B., 1946, *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions*. Acta Physicochim URSS 21:577.