

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

AUGUSTO ROMANO

ANÁLISE DA OPERAÇÃO DE MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO
USANDO MISTURAS DE SUBSTITUTOS DE DIESEL E ETANOL COM CINÉTICA
QUÍMICA DETALHADA

Joinville

2019

AUGUSTO ROMANO

ANÁLISE DA OPERAÇÃO DE MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO
USANDO MISTURAS DE SUBSTITUTOS DE DIESEL E ETANOL COM CINÉTICA
QUÍMICA DETALHADA

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

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

Joinville

2019

AUGUSTO ROMANO

ANÁLISE DA OPERAÇÃO DE MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO
USANDO MISTURAS DE SUBSTITUTOS DE DIESEL E ETANOL COM CINÉTICA
QUÍMICA DETALHADA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em Engenharia Automotiva, na Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville.

Banca Examinadora:

Prof. Leonel Rincon Cancino, Dr. Eng.
Orientador
Presidente

Prof. Fabiano Gilberto Wolf, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rafael de Camargo Catapan, Dr. Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho a Deus e minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, irmãos e irmãs por serem sempre tão presentes em minha vida, por todo o apoio nestes anos na universidade e por serem todos um exemplo para mim.

Agradeço também aos amigos e todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram durante meus estudos.

Ao professor Leonel Rincón Cancino sou muito grato por todo o apoio e dedicação no suporte deste trabalho que foi um grande desafio e contribuiu muito para minha formação.

RESUMO

Motores de combustão interna são amplamente utilizados, como por exemplo, no setor rodoviário e máquinas agrícolas. Mais especificamente, motores de ignição por compressão fazem parte de uma significativa porção desses setores. Contudo, sabe-se que os mesmos são responsáveis por grande parte da poluição ambiental e urbana que gera malefícios a saúde humana. Também, como os combustíveis fósseis utilizados para o funcionamento dos motores vêm de fontes limitadas, há a necessidade de buscar novas fontes e menos poluentes. Neste sentido, muitos estudos já vêm sendo feitos para que isso seja alcançado, com novas técnicas de aprimoramento da combustão e utilização de combustíveis de fontes renováveis que possam causar menos impactos ambientais, como por exemplo, o etanol. Sabe-se que o etanol tem elevada octanagem, resistindo a altas taxas de compressão e podendo ser utilizado em motores de ignição por compressão. Porém, ele também tem índice de cetano baixo, o que acarreta em maior tempo de atraso de ignição em comparação ao óleo diesel. Frente ao exposto, este trabalho tem como objetivo o estudo de um motor simplificado de ignição por compressão, por meio de simulações numéricas, usando como combustível misturas de óleo diesel e etanol, no intuito de entender melhor o potencial e as limitações do uso de etanol nesse tipo de motor. O programa utilizado não possui funções que representem transferência de calor para as superfícies do sistema, nem transformação de fase do combustível de líquido para gasoso, assim, o estudo é mais direcionado na cinética química da interação entre os dois combustíveis, por utilizar um mecanismo cinético detalhado. Foram feitas simulações variando o volume deslocado, porcentagem de etanol na mistura combustível, e foi aplicada a técnica de injeções múltiplas para entender sua influência nos resultados. Foi feita também uma simulação secundária, em reator de volume constante, para analisar o atraso de ignição do combustível diesel ao acrescentar porcentagens de etanol. Essa simulação secundária confirma o aumento do atraso de ignição devido ao etanol. No programa principal, foram feitas análises da potência de expansão, emissões de formaldeído, monóxido de carbono e monóxido de nitrogênio em função da rotação. Viu-se que etanol pode aumentar a potência de expansão, e o etanol teve maior ou menor influência na formação dos poluentes, dependendo da espécie, condições de injeção e de rotação. As análises foram feitas com base nas hipóteses simplificativas, assim, ainda podem ser feitos aprimoramentos para a obtenção de resultados mais reais e posterior comparação aos resultados aqui obtidos.

Palavras-chave: Motor de combustão interna. Cantera. Diesel. Etanol. Simulação.

ABSTRACT

Internal combustion engines are widely used, for example in the road sector and agricultural machinery. More specifically, compression ignition engines are part of a significant portion of these sectors. However, it is known that they are responsible for much of the environmental and urban pollution that causes harm to human health. Also, as fossil fuels used for engine operation come from limited sources, there is a need to look for new sources and less pollutants. In this sense, many studies are already being done to achieve this, with new techniques to improve combustion and use of fuels from renewable sources that may cause less environmental impacts, such as ethanol. Ethanol is known to have high octane rating, resisting high compression ratios and can be used in compression ignition engines. However, it also has a low cetane number, which results in a longer ignition delay time compared to diesel oil. Based on the above, this work aims to study a simplified compression ignition engine, using numerical simulations, using diesel fuel and ethanol blends as fuel, in order to better understand the potential and limitations of ethanol use on this kind of engine. The program does not have functions that represent heat transfer to the surfaces of the system, nor fuel phase transformation from liquid to gas, thus, the study is more directed in the chemical kinetics of the interaction between the two fuels, using a detailed kinetic mechanism. Simulations were performed by varying the displaced volume, percentage of ethanol in the fuel mixture, and the multiple injection technique was applied to understand its influence on the results. A secondary constant volume reactor simulation was also performed to analyze the ignition delay of diesel fuel by adding ethanol percentages. This secondary simulation confirms the increased ignition delay due to ethanol. In the main program, analyzes of expansion power, emissions of formaldehyde, carbon monoxide and nitrogen monoxide were performed as a function of rotation. Ethanol was found to increase the expansion power, and ethanol had a greater or lesser influence on pollutant formation, depending on species, injection and rotation conditions. The analyzes were made based on the simplifying hypotheses, thus, improvements can still be made to obtain more real results and subsequent comparison with the results obtained here.

Keywords: Internal combustion engine. Cantera. Diesel. Ethanol. Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo Diesel 4 tempos.	17
Figura 2 – Tipos comuns de sistemas de combustão de motores de ignição por compressão DI.	20
Figura 3 – Diagrama da taxa de liberação de calor de motor DI para as diferentes fases da combustão.	21
Figura 4 – Pressão no cilindro p , taxa de injeção de combustível mfi , e taxa líquida de liberação de calor Q_n calculado a partir de p para motor Diesel DI pequeno, 1000 rev/min, tempo de injeção normal, $PEMF = 620$ kPa.	22
Figura 5 – Processo de atomização em motor Diesel.	22
Figura 6 – Chama por difusão.	23
Figura 7 – Influência do número de cetano na combustão em ciclo Diesel.	24
Figura 8 – Número de cetano para hidrocarbonetos de diferentes grupos e comprimentos de cadeia.	25
Figura 9 – Hierarquia de modelos cinéticos para oxidação de hidrocarbonetos.	30
Figura 10 – Classificação de modelos de combustão.	31
Figura 11 – Complexidade do modelo e tempo de cálculo dos modelos de combustão.	32
Figura 12 – Balanço energético do cilindro.	33
Figura 13 – Três estágios do levantamento de válvula.	37
Figura 14 – Mínima área de abertura das válvulas de admissão e exaustão.	38
Figura 15 – Geometria do cilindro, pistão, biela e virabrequim.	43
Figura 16 – Atraso de ignição em função da temperatura para as diferentes razões de equivalência: (a) $\phi = 0,7$; (b) $\phi = 1,3$; (c) $\phi = 1,0$	51
Figura 17 – Potência de expansão $Vd400$: (a) 3 injeções, (b) 2 injeções, (c) 1 injeção.	52
Figura 18 – Potência de expansão $Vd500$: (a) 3 injeções, (b) 2 injeções, (c) 1 injeção.	53
Figura 19 – Pressão em função do ângulo de virabrequim para as diferentes porcentagens de etanol.	55
Figura 20 – Formação de formaldeído: (a) 1 injeção, (b) 2 injeções, (c) 3 injeções.	56
Figura 21 – Formação de monóxido de carbono: (a) 3 injeções, (b) 2 injeções, (c) 1 injeção.	58
Figura 22 – Formação de monóxido de nitrogênio: (a) 3 injeções, (b) 2 injeções, (c) 1 injeção.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Substitutos diesel referente a autores.....	27
Tabela 2 – Propriedades do substituto diesel.....	42
Tabela 3 – Propriedades do etanol.....	42
Tabela 4 – Parâmetros iniciais.....	43
Tabela 5 – Parâmetros de injeção.....	45
Tabela 6 – Abertura de válvulas.....	46
Tabela 7 – Parâmetros variados na simulação.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IDEA	– Ação Europeia Integrada do Diesel
IDT	– <i>Ignition Delay Time</i> (Tempo de Atraso de Ignição)
NC	– Número de Cetano
PMS	– Ponto Morto Superior
PMI	– Ponto Morto Inferior
DI	– Injeção direta
IDI	– Injeção Indireta
EOI	– Fim da Injeção
SOI	– Início da Injeção
NO _x	– Óxidos de nitrogênio
PI	– Pré-Injeção
IP	– Injeção Principal
PIP	– Pós-Injeção Principal
CRFD	– <i>Computational Reactive Fluid Dynamics</i>
AVL	– <i>Anstalt für Verbrennungskraftmaschinen List</i>
MCR	– Máquinas de Compressão Rápida
RAJ	– Reatores Agitados a Jato
VCL	– Velocidade de Chama Laminar
ETI	– Eficiência Térmica Indicada
PEMI	– Pressão Efetiva Média Indicada
CECI	– Consumo Específico de Combustível Indicado
TMAP	– Taxa Máxima de Aumento de Pressão
rpm	– Rotação por minuto
PEMF	– Pressão Efetiva Média de Freio

LISTA DE SÍMBOLOS

\dot{Q}_n	Taxa líquida de liberação de calor [kJ/kg.s]
p	Pressão [Pa]
\dot{m}_{fi}	Taxa de injeção de combustível [kJ/kg.s]
θ	Ângulo do virabrequim [graus]
\mathfrak{R}	Constante universal dos gases [J/mol.K]
E_a	Energia de ativação [kJ/mol]
A	Fator pré-exponencial [-]
T	Temperatura [K]
β	Expoente de temperatura (taxa de Arrhenius) [-]
\dot{E}	Taxa de energia [W]
\dot{Q}_w	Taxa de calor que entra no volume de controle [W]
\dot{W}	Taxa de trabalho que entra no volume de controle [W]
\dot{m}	Fluxo de massa [kg/s]
h	Entalpia [J/kg]
u	Energia interna [J/kg.K];
\dot{m}_c	fluxo de massa no cilindro [kg/s]
p_c	Pressão do cilindro [Pa]
Q_F	Energia do combustível [J]
Q_w	Perda de energia pelas paredes [J]
\dot{m}_{BB}	Fluxo de massa de <i>blow-by</i> [kg/s]
\dot{m}_i	Fluxo de massa que entra no cilindro [kg/s]
\dot{m}_e	Fluxo de massa que sai do cilindro [kg/s]
\dot{m}_{ev}	Combustível evaporado [kg/s]
h_{BB}	Entalpia do massa de <i>blow-by</i> [J/kg]
h_i	Entalpia da massa que entra no cilindro [J/kg]
h_e	Entalpia da massa que sai do cilindro [J/kg]
q_{ev}	Calor de evaporação [J]
f	Fração do calor de evaporação da carga do cilindro [-]
t	Tempo [s]
MW	Peso molecular [kg/kmol];
w	Fração mássica de espécies [-];

ρ	Densidade [kg/m ³];
$\dot{\omega}$	Taxa de reação das espécies [kmol/m ³ s].
ϕ	Razão de equivalência combustível/ar [-]
τ	Tempo de atraso de ignição [μ s]
V_d	Volume deslocado [cm ³]
r_c	Razão de compressão [-]
B	Diâmetro do pistão [m]
l	Comprimento da biela [m]
T_{inlet}	Temperatura de entrada [K]
$T_{ambient}$	Temperatura ambiente [K]
p_{inlet}	Pressão de entrada [Pa]
p_{outlet}	Pressão de saída [Pa]
$p_{ambient}$	Pressão ambiente [Pa]
V_c	Volume morto [m ³]
L	Curso do pistão [m]
A_p	Área da superfície da coroa do pistão [m ²]
\bar{S}_p	Velocidade média do pistão [m/s]
S_p	Velocidade instantânea do pistão [m/s]
π	pi [-]
N	Velocidade rotacional do virabrequim [1/s]
V	volume do cilindro [m ³]
a	Raio do virabrequim [m]
PE	Potência de expansão [kW]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.1.2 Objetivos Específicos	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 MOTOR DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO	17
2.2. CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS	18
2.3 TIPOS DE SISTEMAS DE COMBUSTÃO DIESEL	19
2.3.1 Sistemas de injeção direta.....	19
2.4 COMBUSTÃO COM SISTEMA DE INJEÇÃO DIRETA	20
2.5 QUALIDADE DE IGNIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS DIESEL.....	23
2.6 SUBSTITUTOS DE COMBUSTÍVEIS.....	25
2.7 MODELOS DE CINÉTICA QUÍMICA	27
2.7.1 Modelo de cinética global.....	27
2.7.2 Modelo de cinética detalhado	28
2.7.3 Mecanismo cinético adotado.....	28
2.7.4 Processo de desenvolvimento do mecanismo de cinética adotado.....	29
2.8 MODELOS DE COMBUSTÃO EM SIMULAÇÃO NUMÉRICA	30
2.9 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO	32
2.10 MODELO DE COMBUSTÃO.....	35
2.11 COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA	36
2.12 PERDA DE CARGA NA VÁLVULAS	37
3 METODOLOGIA.....	39
3.1 HIPÓTESES SIMPLIFICATIVAS	39
3.2 DEFINIÇÃO DO SUBSTITUTO DE COMBUSTÍVEL.....	40
3.3 SIMULAÇÃO	42
3.3.1 Parâmetros de operação.....	42
3.3.2 Injeções múltiplas	45
3.3.3 Estrutura da simulação	47
3.3.4 Divisão das simulações	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50

4.1 ANÁLISE DO EFEITO DA PORCENTAGEM DE ETANOL NO DIESEL EM TERMOS DE ATRASO DE IGNIÇÃO TÉRMICA.....	50
4.2 POTÊNCIA DE EXPANSÃO.....	52
4.3 EMISSÕES DE POLUENTES.....	55
4.3.1 Formação de formaldeído.....	56
4.3.2 Formação de monóxido de carbono.....	57
4.3.3 Formação de monóxido de nitrogênio.....	59
5 CONCLUSÃO.....	61
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

Desde o desenvolvimento do etanol como fonte de combustível renovável, passando pelo período do Proálcool no Brasil, os estudos de sua utilização e otimização em motores de combustão interna vêm sendo aprofundados com o intuito de tê-lo como fonte alternativa eficiente e economicamente viável de combustível. Seu viés, além de econômico, visa minimizar os efeitos das emissões na poluição urbana e ao meio ambiente global, visto que o etanol é uma alternativa aos combustíveis fósseis, os quais estão relacionados a emissão de dióxido de carbono (CO_2), principal substância que contribui com o efeito estufa. Acordos firmados entre países, como o Protocolo de Quioto estabelecem metas quantitativas para redução de emissões. Também sabe-se que o petróleo é uma fonte limitada e o uso do etanol ajuda a alongar sua vida útil (LEITE; LEAL, 2007).

Estudos da utilização do etanol como combustível para uso em motores do ciclo Diesel já vêm sendo abordados nas últimas décadas, e algumas técnicas já são apresentadas e podem ser divididas em três categorias: fumigação de etanol, sistema de injeção dupla e misturas de etanol e diesel. Contudo, o uso do etanol apresenta algumas limitantes, como por exemplo, o aumento no atraso de ignição, o que impede que a mistura de ar e combustível queime facilmente impactando negativamente o desempenho de motores de ignição por compressão (SAHIN; DURGUN, 2009). Por outro lado, também sabe-se que o etanol tem alto índice de octanos, podendo resistir a altas taxas de compressão, o que é bom para motores do ciclo Diesel que operam com taxas altas (BRUNETTI, 2012).

A combustão de ignição por compressão é um processo bastante complexo, que depende de vários fatores, entre eles estão as características do combustível, a geometria da câmara de combustão, o sistema de injeção do combustível entre outros. O fator de maior relevância na eficiência de conversão de energia é a mistura de combustível e ar, que deve ser suficientemente rápida e no ângulo de virabrequim mais adequado, e para isso, é necessário um sistema de injeção eficiente, que injete quantidade de massa adequada a alta velocidade e pressão, entre outras características (HEYHOOD, 1988). No intuito de melhorar esse processo, estratégias de injeção vêm sendo estudadas por muitos pesquisadores, podendo-se citar as principais: variação da pressão de injeção, modelagem da taxa de injeção, tempo de injeção e injeções múltiplas (MOHAN; YANG; CHOU, 2013). Assim, dadas as limitações ao uso do etanol em relação as suas propriedades físicas e químicas, vê-se que já existem muitas estratégias que podem amenizar esses fatores limitantes.

Os atuais motores Diesel ainda estão em processo de aprimoramento para melhorar a eficiência térmica com o uso de etanol, contudo, a crescente necessidade da utilização de combustíveis de fontes renováveis e menos poluentes deve levar o setor automotivo a investir cada vez mais em adaptações e melhorias voltadas a sua utilização.

Frente a todos os motivos citados, o presente trabalho buscou analisar numericamente a operação de um motor de ignição por compressão, simplificado, usando como combustível uma mistura de substituto de óleo diesel e etanol, também aplicando a técnica de injeções múltiplas, no intuito de entender melhor os potenciais benefícios bem como as limitações do uso do etanol nesse tipo de motor e com essa técnica. Para isso, foram feitas simulações numéricas de um motor simplificado, com o auxílio do software CANTERA, visando desta forma direcionar o estudo um pouco mais voltado à cinética química da interação entre o diesel e o etanol. Como resultados, é apresentada a análise do atraso de ignição das misturas, da potência de expansão e da emissão das espécies químicas formaldeído, monóxido de carbono e monóxido de nitrogênio.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é analisar numericamente a operação de um motor de ignição por compressão usando como combustível misturas de substitutos de óleo diesel e etanol, no intuito de melhor entender o potencial e as limitações do uso do etanol em motores de ignição por compressão. A análise é feita sobre um motor simplificado em termos de subsistemas operativos do mesmo, visando dessa forma direcionar o estudo na cinética química da interação entre o diesel e o etanol.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Descrever os principais conceitos, características e funcionamento de motores de combustão interna de ignição por compressão;
- Analisar a cinética química de misturas de substitutos de diesel e etanol, variando a proporção de etanol na mistura em termos de atraso de ignição em reator homogêneo de volume constante;
- Entender as diferenças entre mecanismos cinéticos globais e detalhados na modelagem de sistemas de combustão;
- Examinar as diferentes funções e características de simulação numérica do programa CANTERA;
- Implementar o modelo numérico modificado no CANTERA, a partir de um código obtido do mesmo em sua base de dados;
- Comparar os resultados obtidos da potência de expansão, emissão dos poluentes formaldeído, monóxido de carbono e monóxido de nitrogênio dos substitutos de diesel com os substitutos acrescidos de etanol;
- Avaliar, do ponto de vista de cinética química, o potencial do combustível etanol para combustão em motores de ignição por compressão.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Uma grande parcela dos veículos utilizados no mundo fazem uso do motor de ignição por compressão para seu funcionamento, bem como outras máquinas em diversas aplicações. O desenvolvimento desses motores ao longo do anos gerou uma grande base de informações técnicas para o estudo dos mesmos. Nessa seção será apresentada uma breve parte das informações sobre o funcionamento de motores de ignição por compressão, da reprodução desse tipo de motor dentro do cenário das simulações numéricas e dos modelos de cinética química de combustíveis.

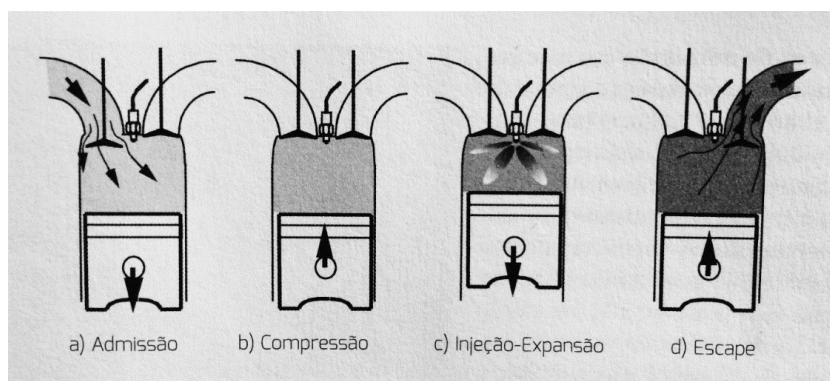
2.1 MOTOR DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO

O motor de ignição por compressão, também conhecido como motor de ciclo Diesel, faz parte do grupo de motores de combustão interna alternativos. Existem outras classificações de motores, porém, não serão abordadas nesse trabalho, por não serem o objetivo de estudo.

O funcionamento do motor Diesel pode ocorrer em um ciclo de dois ou quatro tempos. O ciclo de quatro tempos é dividido em: admissão de ar, compressão do ar, injeção do combustível com expansão pela combustão, e escape dos gases queimados.

Na Figura 1, um esquema do ciclo de funcionamento é apresentado, seguido de um detalhamento apurado das etapas.

Figura 1 – Ciclo Diesel 4 tempos.



Fonte: Martins (2013, p. 9).

1º Tempo – Admissão: A válvula abre com o pistão no ponto morto superior (PMS), continuando aberta quando passa pelo ponto morto inferior (PMI), e fecha somente algum

tempo depois. Essa característica permite que o volume específico da câmara aumente, devido a velocidade com que o ar entra pelo efeito de empuxo do pistão, e a inércia da coluna gasosa, mesmo que o pistão tenha iniciado sua subida. Assim, quando a válvula fecha, tem-se uma pressão na câmara maior que a pressão externa.

2º Tempo – Compressão: Nesta etapa, as válvulas de admissão e escape permanecem fechadas, e o pistão comprime o ar a medida que ascende, aumentando sua temperatura e pressão.

3º Tempo – Injeção/Expansão: Um tempo antes do pistão chegar ao PMS, o combustível é injetado, a altíssima pressão, no interior da massa de ar. O efeito do sistema de injeção faz com que o combustível vá se vaporizando ao longo do percurso do jato, assim, ao entrar em contato com o ar quente e também de alta pressão, ocorre a inflamação espontânea pelo efeito de difusão. A chama de difusão ocorre em uma zona de reação, sendo que o combustível entra de um lado, e o ar pelo outro, ocorrendo a mistura e queima. A energia liberada na combustão gera uma alta pressão, que origina uma força sobre o pistão, deslocando-o do PMS ao PMI.

4º Tempo – Escape: Ao aproximar-se do PMI, a válvula de exaustão é aberta, iniciando o escoamento de saída dos gases queimados pela diferença de pressão entre câmara e ambiente externo. O pistão, ao voltar para o PMS por inércia do sistema, também faz o processo de expulsão dos gases para fora do cilindro. Na volta para o PMI, gera a depressão necessária para uma nova admissão de ar, iniciando um novo ciclo (MARTINS, 2013).

2.2. CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS

Motores Diesel são utilizados em veículos que necessitam de alto torque, normalmente aplicados em veículos de transporte rodoviário, como caminhões e ônibus. Para isso, motores com alta taxa de compressão e rendimento térmico são requeridos. Com o Diesel, que possui propriedades termodinâmicas que possibilitam sua autoignição rápida e alto rendimento térmico, é possível utilizar motores com altas taxas de compressão, que variam de 12 a 24, tipicamente. O motor sempre opera com a máxima capacidade de volume de ar, assim, o que é controlado é a quantidade de massa de combustível injetado, que quanto maior for, maior será o torque. Contudo, a massa é restringida para que possa haver uma máxima eficiência de combustão, evitando desperdício de combustível não queimado, assim, sempre haverá uma mistura mais pobre em combustível. Isso quer dizer que, pode-se injetar alta quantidade de

combustível, mas há um limite, para que todo o combustível possa ser convertido em energia térmica.

2.3 TIPOS DE SISTEMAS DE COMBUSTÃO DIESEL

Os motores Diesel estão divididos em duas categorias, sendo definidas como:

Os motores Diesel são divididos em duas categorias básicas de acordo com o projeto da câmara de combustão: (1) motor de injeção direta (DI) o qual possui uma única câmara de combustão; (2) motor de injeção indireta (IDI) o qual possui a câmara dividida em duas regiões e o combustível é injetado na pré-câmara que é conectada à câmara principal (situada acima da coroa do pistão) através de um bocal, ou um ou mais orifícios. Os projetos de motores IDI são usados apenas nos menores tamanhos de motor. Dentro de cada categoria há várias geometrias diferentes de câmara, fluxo de ar e arranjos de injeção de combustível (HEYWOOD, 1988, p. 493).

O presente trabalho não visa ressaltar os estudos no método de injeção indireta, logo, uma explicação mais abrangente somente será feita do sistema de injeção direta.

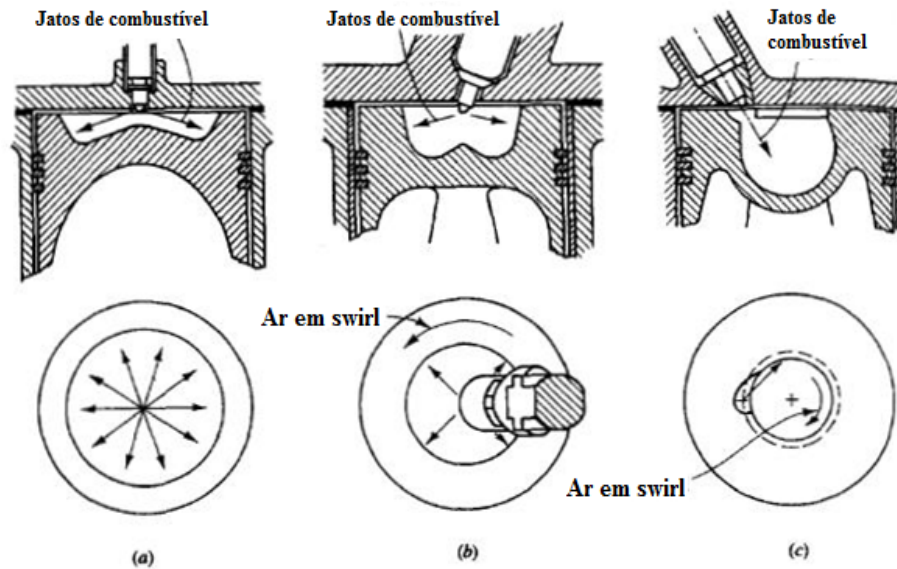
2.3.1 Sistemas de injeção direta

Conforme o tamanho do motor, há diferentes rigores quanto a taxa de mistura. Para motores de maior tamanho, a taxa de mistura não é tão rigorosa, e o sistema mostrado na Figura 2 (a) é usado, o qual tem um jato de combustível não perturbado. A energia dessa jato atinge níveis de mistura com o ar suficientemente satisfatórios para a aplicação, e uma movimentação adicional de ar não seria necessária. A geometria da câmara de combustão normalmente é uma cavidade rasa na coroa do pistão, e é usado um injetor central de múltiplos furos.

Na Figura 2 (b) e (c) é mostrada duas configurações para médios e pequenos motores Diesel. Com a diminuição do diâmetro do cilindro, é necessário que haja uma melhor taxa de mistura do ar de entrada com o jato de combustível. O movimento do ar, *swirl*, é gerado de acordo com o projeto adequado do sistema de admissão e válvula. A taxa de mistura aumenta à medida que o pistão aproxima-se do PMS, forçando o ar a um movimento em torno do eixo do cilindro, para dentro de um tipo de cavidade do pistão chamado *bowl-in-piston*. A Figura 2 (b) mostra o *swirl* em uma cavidade *bowl-in-piston* com injetor central de múltiplos furos, configuração que deseja manter o mínimo de combustível líquido colidindo com a superfície da cavidade do pistão. Na Figura 2 (c) é mostrado o sistema M.A.N., configuração que possui

um injetor de único furo, orientado de maneira que a maior parte do combustível seja direcionada a realizar um movimento rotacional pelas paredes da cavidade do pistão.

Figura 2 – Tipos comuns de sistemas de combustão de motores de ignição por compressão DI.



Fonte: Adaptado de Heywood (1988, p. 494).

2.4 COMBUSTÃO COM SISTEMA DE INJEÇÃO DIRETA

De modo geral, o processo de combustão ocorre em quatro etapas, identificadas no diagrama da taxa de liberação de calor da Figura 3, e exemplificadas a seguir.

Atraso de ignição (ab): representa o período entre o início da injeção de combustível e o início da combustão. O período pode ser identificado com o ângulo do virabrequim.

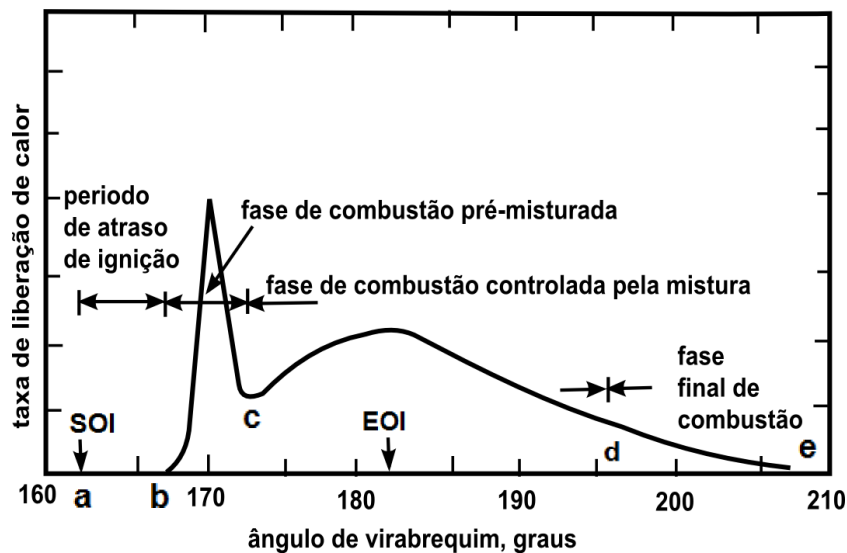
Combustão de pré-mistura (bc): devido ao atraso de ignição, há uma quantidade de combustível que vai se misturando com o ar aquecido pela compressão, assim, quando ocorre a combustão, rapidamente essa mistura é consumida em poucos graus de virabrequim. O calor liberado da queima dessa mistura é acrescido do calor gerado com a continuidade do combustível que está sendo injetado. Essa combinação gera o alto pico de liberação de calor visto no diagrama. Assim, a magnitude do pico da taxa de liberação de calor depende do atraso de ignição, sendo maior para atrasos longos. Esta etapa é também chamada de combustão não controlada pela difusão.

Combustão controlada pela difusão (cd): nessa fase, a combustão de pré-mistura já não ocorre, estando presente somente a chama por difusão devida ao jato de combustível. A taxa de liberação de calor se comporta de acordo com o progresso de mistura do vapor de combustível

e o ar, podendo ou não gerar outro pico de liberação de calor, e decresce com o fim da injeção (EOI).

Combustão tardia (de): após a queima do combustível por difusão, ainda ocorre queima de combustível remanescente. Por não ser uma queima uniforme na câmara de combustão, ainda podem haver frações espalhadas para serem queimadas e combustível nos produtos da queima incompleta, que ocorrem nessa fase. A cinética da queima se torna mais lenta a medida que a temperatura diminui com a expansão da câmara.

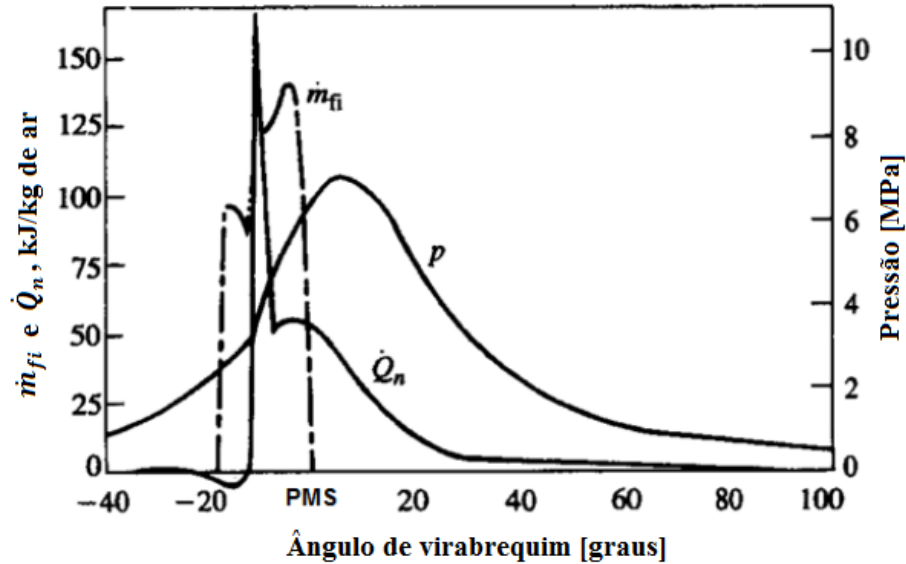
Figura 3 – Diagrama da taxa de liberação de calor de motor DI para as diferentes fases da combustão.



Fonte: Adaptado de Heywood (1988, p. 506).

O gráfico da Figura 4 mostra três curvas diferentes do processo de combustão de um motor DI pequeno, em função do ângulo de virabrequim: curva de pressão no cilindro, p , taxa de injeção de combustível, \dot{m}_{fi} , e taxa líquida de liberação de calor, \dot{Q}_n . No gráfico, pode ser visto o atraso da liberação de calor em relação a taxa de injeção de combustível e, que após o início da queima, mesmo aumentando a \dot{m}_{fi} , já não ocorre um grande aumento de \dot{Q}_n . A curva de liberação de calor apresenta um valor negativo devido à transformação de fase do combustível de líquido para gasoso, o que diminui o valor líquido do processo. É visto que a curva da pressão tem um comportamento mais suave em relação as outras curvas. Tal comportamento se faz necessário, pois, altas variações da pressão podem causar danos a estrutura do motor caso a pressão máxima de projeto seja ultrapassada.

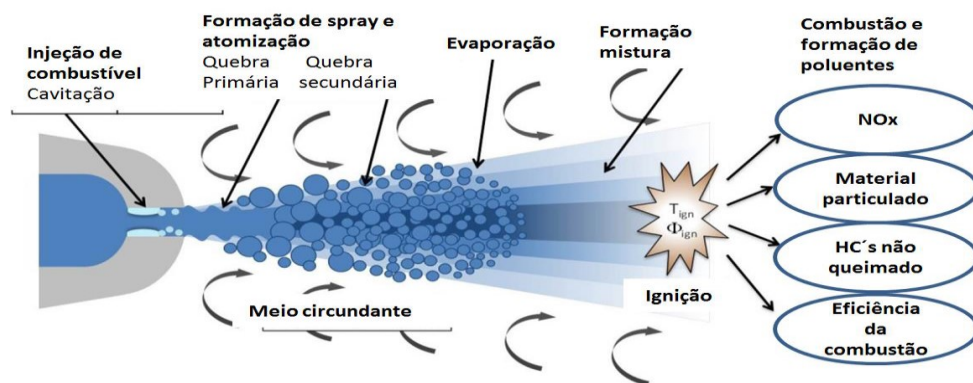
Figura 4 – Pressão no cilindro p , taxa de injeção de combustível \dot{m}_{fi} , e taxa líquida de liberação de calor \dot{Q}_n calculado a partir de p para motor Diesel DI pequeno, 1000 rev/min, tempo de injeção normal, PEMF = 620 kPa.



Fonte: Adaptado de Heywood (1988, p. 504).

O processo de atomização do jato de combustível é mostrado na Figura 5. Com a alta pressão empregada, o combustível ao sair, inicia o processo de quebra do jato em gotas, em fases primária e secundária. Em seguida, as gotas evaporam, o que é necessário para que ocorra a mistura com o ar.

Figura 5 – Processo de atomização em motor Diesel.

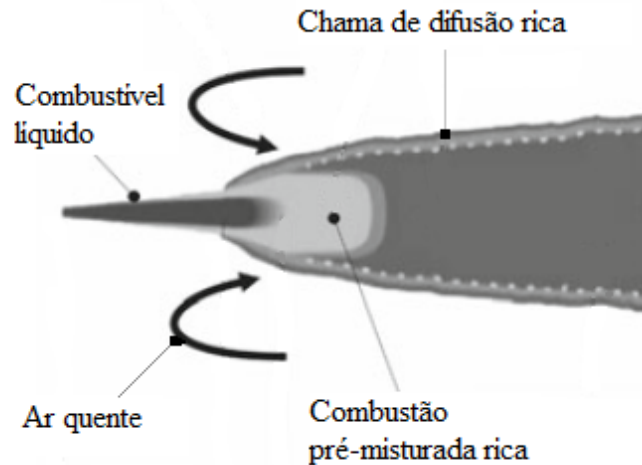


Fonte: Notas de aula, Motores de Combustão Interna I, prof. Leonel R. Cancino (2018/1).

Dada a mistura a autoignição inicia, continuando a queima por difusão, onde no interior do jato se encontra o combustível vaporizado e externamente o ar em movimento. Os

fluidos se encontram na superfície do cone do jato, dando origem a zona de reação da difusão. Uma ilustração dessa chama é apresentada na Figura 6.

Figura 6 – Chama por difusão.



Fonte: Adaptado de Merker, *et al* (2012, p. 140).

Quanto mais rápido for o processo de combustão, mais eficiente será o funcionamento do motor. A velocidade desse processo depende de vários fatores, tais como a velocidade com que é formada a gota e com que a mesma evapora, a movimentação e temperatura inicial do ar e a pressão com que o combustível é injetado. Como visto na subseção 2.3.1, os sistemas de injeção e os pistões são projetados de forma tal que evite o contato do spray com as paredes da câmara, que estão relativamente frias em comparação com os fluidos, pois a diminuição da temperatura do combustível aumenta o atraso de ignição. O atraso de ignição tem grande influência sobre a potência do motor, ruído e a formação de poluentes como os óxidos de nitrogênio (NO_x).

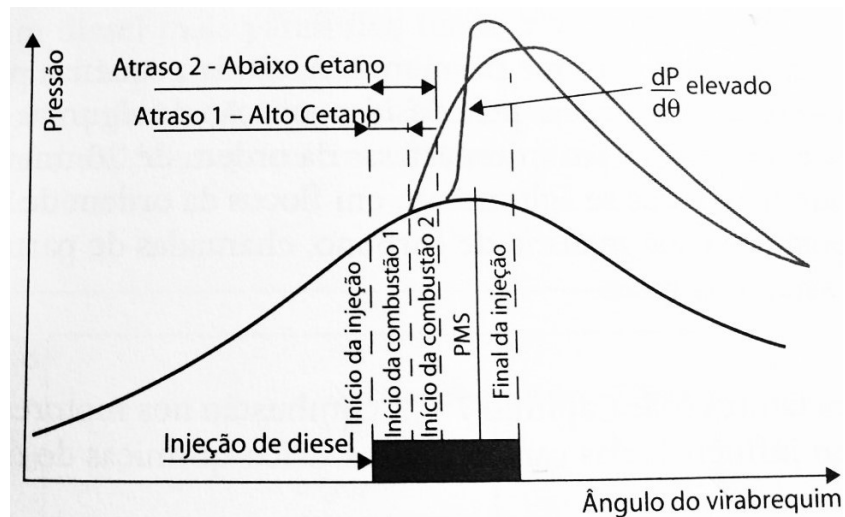
2.5 QUALIDADE DE IGNIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS DIESEL

A qualidade de ignição é um fator determinante para motores de ignição por compressão, que necessitam de combustíveis que ignitem facilmente. Ela é medida pelo número de cetano (NC), propriedade de um combustível que determina a capacidade do mesmo entrar em autoignição. A escala de NC é definida por uma mistura de dois combustíveis hidrocarbonetos puros como referência. O topo da escala é um valor de 100, que representa o *n*-hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), um hidrocarboneto com alta qualidade de ignição. A base da escala é representada pelo heptametilnonano (HMN) que apresenta baixa qualidade de ignição, com um

número de cetano igual a 15. Em geral, as especificações do NC estão na faixa de 40 a 55 para óleo diesel comercial. Valores acima aumentam a velocidade de ignição, porém, não tendo grande influência da eficiência global do motor. Valores abaixo fazem aumentar o atraso de ignição com maior taxa.

Fisicamente, o NC se relaciona ao tempo entre o início da injeção de combustível e o início da combustão, e é denominado de “tempo de atraso de ignição diesel” (IDT-Diesel). Analisando a Figura 7, é possível ver o comportamento da curva de pressão em função do ângulo de virabrequim para dois atrasos.

Figura 7 – Influência do número de cetano na combustão em ciclo Diesel.

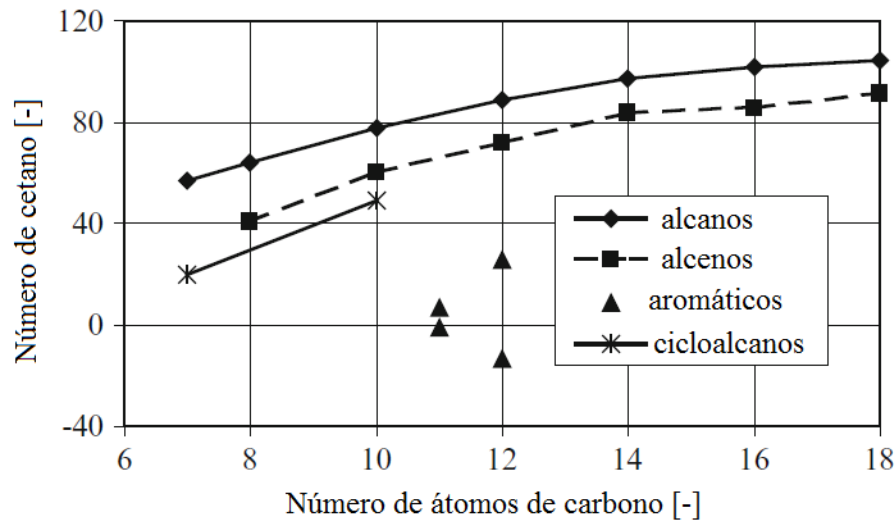


Fonte: Brunetti (2012, p. 359).

Para o caso em que o combustível tem NC alto (atraso 1), o atraso de ignição é menor do que para o combustível com baixo NC (atraso 2). Ainda, analisando a curva do “atraso 2” vê-se que há um aumento brusco da pressão e o valor máximo é maior do que no primeiro caso. Isso acontece pois o maior atraso faz com que se acumule combustível já vaporizado sem queimar, e no momento da queima desse volume maior há uma variação de pressão elevada e, por consequência, um ruído elevado chamado de “batida diesel”. Outro ponto importante é de que o atraso implica em um menor período de queima do combustível, aumentando a proporção de queima incompleta e, conseqüentemente, um maior consumo específico. Essa condição também é indesejada pelo fato de favorecer as emissões de poluentes como monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x), cuja formação aumenta em altas temperaturas.

O NC está associado ao número de átomos de carbono dos hidrocarbonetos, que varia para diferentes grupos. Na Figura 8 pode-se ver essa relação.

Figura 8 – Número de cetano para hidrocarbonetos de diferentes grupos e comprimentos de cadeia.



Fonte: Adaptado de Merker *et al* (2012, p. 125).

Cadeias carbônicas maiores e mais lineares, como no caso dos alcanos e alcenos possuem maior NC pois são mais susceptíveis à fragmentação por temperatura, isto é, suas moléculas fragmentam-se em temperaturas mais baixas, facilitando a autoignição (BRUNETTI, 2012).

2.6 SUBSTITUTOS DE COMBUSTÍVEIS

A mais de 50 anos, modelos computacionais em diversas áreas do conhecimento são desenvolvidos e têm sido aprimorados rapidamente ao longo dos anos. Para modelos de cinética química, esse crescimento acelerado é de alta importância devido à complexidade e quantidade de espécies químicas presentes nos combustíveis (WESTBROOK *et al.* 2005). As misturas de Diesel são compostas de centenas de espécies de hidrocarbonetos sendo de difícil caracterização e reprodução por meio de mecanismos cinéticos, o que não é possível pelos atuais recursos computacionais. Devido a isso, foram desenvolvidos substitutos de combustíveis, com poucas espécies para facilitar o estudo do comportamento da combustão, que conseguem imitar o comportamento geral de misturas reais (RANZI *et al.* 2014).

Para ser um bom substituto de combustível, a mistura de espécies químicas precisa representar as características químicas e físicas do combustível. As características químicas incluem comportamento de ignição, estruturas moleculares, temperatura adiabática da chama,

conteúdo de C/H/O e fuligem. Características físicas incluem parâmetros de volatilidade, densidade, viscosidade, tensão superficial e coeficientes de difusão. Essas propriedades são necessárias para prever adequadamente a pulverização, a evaporação e o transporte de espécies que determinam a temperatura da mistura reagente e os campos de concentração de espécies. Para validar o substituto de combustível, primeiramente precisam ser validados os dados experimentais. As principais classes químicas dos componentes do combustível diesel à base de petróleo são *n*-alcanos, *iso*-alcanos, *ciclo*-alcanos e aromáticos. Os números de carbono dos componentes variam aproximadamente de C10 e C22 (PITZ; MUELLER, 2011).

Para simulações computacionais, pode ser usado apenas um componente ou múltiplos componentes. Quanto maior o número, mais precisos são os resultados em comparação ao diesel comercial. Contudo, isso também aumenta complexidade do mecanismo cinético, o que requer maior esforço computacional. Ramirez *et al.* (2010) investigaram o combustível diesel substituto da Ação Europeia Integrada do Diesel (IDEA) (70% *n*-decano / 30% 1-metilnaftaleno, % molar) comparando-o a um combustível diesel comercial com baixo teor de enxofre. A reatividade do combustível IDEA, com base no perfil de CO medido, foi semelhante ao diesel comercial de baixas a altas temperaturas e em uma ampla faixa de razão de equivalência de 0,25 a 1,5, em 10 atm. Bai *et al.* (2020) desenvolveram um substituto de combustível diesel de três componentes, composto por *n*-hexadecano (HXN), *iso*-cetano e 1-metilnaftaleno (MN) que segundo eles, além de refletir as propriedades físicas e químicas do combustível real, refletem as características de combustão e emissão dos motores a diesel. Liu *et al.* (2017) simulou 4 possíveis misturas substitutas, sendo elas 85% *n*-heptano / 15% tolueno (T15), 81% *n*-heptano / 14% tolueno / 5% *ciclo*-hexano (T15 + CH5), 80% *n*-heptano / 20% tolueno (T20) e 81% *n*-dodecano / 14% tolueno / 5% *ciclo*-hexano (T15 + CH5 (*n*-dodecano)). Entre elas, T15 + CH5 (*n*-dodecano) foi capaz de descrever razoavelmente as características de combustão e emissão. Yu *et al.* (2019) fizeram testes experimentais e validaram o mecanismo cinético de um substituto de combustível diesel contendo *n*-cetano, 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (HMN) e 1-metilnaftaleno (1- MN), tendo bons resultados em comparação ao combustível original comparado. Para melhor compreensão, os substitutos diesel estão elencados na Tabela 1, com seus respectivos autores.

Tabela 1 – Substitutos diesel referente a autores.

Espécies	Autores	Ano
70% <i>n</i>-decano / 30% 1-metilnaftalen	Ramirez <i>et al.</i>	2010
41.3% <i>n</i>-hexadecano / 36.8% <i>iso</i>-cetano / 21.9% 1-metilnaftaleno	Bai <i>et al.</i>	2020
85% <i>n</i>-heptano / 15% tolueno		
81% <i>n</i>-heptano / 14% tolueno / 5% <i>c</i>-hexano	Liu <i>et al.</i>	2017
80% <i>n</i>-heptano / 20% tolueno		
81% <i>n</i>-dodecano / 14% tolueno / 5% <i>c</i>-hexano		
41.3% <i>n</i>-cetano / 36.8% HMN / 21.9% 1 –MN	Yu <i>et at.</i>	2019

Fonte: Autor (2019).

2.7 MODELOS DE CINÉTICA QUÍMICA

A descrição da cinética química pode ser classificada como global, reduzida ou detalhada, dependendo do nível de complexidade. A diferença entre seus mecanismos dá-se pelo número de simplificações assumidas ao conjunto de reações. A seguir, esses modelos são apresentados com mais detalhes.

2.7.1 Modelo de cinética global

Os modelos globais de cinética química são limitados a um pequeno número de reações químicas (etapas) e espécies químicas, normalmente encontrados com uma ou duas etapas, e com três ou quatro espécies de hidrocarbonetos comerciais. Seu mecanismo possui mais simplificações comparado a mecanismos detalhados, como concentrações no estado estacionário e de equilíbrio de espécies intermediárias. Portanto, em modelos simplificados, a ideia é usar um número menor de equações da conservação de massa de espécies químicas para descrever o problema de combustão.

Em aplicações industriais, quando necessita-se de uma solução numérica com um conjunto reduzido de parâmetros do processo de combustão, como por exemplo, temperatura, pressão, concentração de uma ou duas espécies ou taxa global de queima de combustível, modelos de cinética global podem ser aplicados. Com esses modelos reduzidos, a solução numérica é relativamente rápida em relação ao tempo computacional. Westbrook e Dryer (1981) apresentaram um banco de dados de modelos de cinética reduzida para a combustão de

CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₆, C₈H₁₈, C₉H₂₀, C₁₀H₂₂, CH₃OH, C₂H₅OH, C₆H₆, C₇H₈, C₂H₄, com ar. Eles apresentam a taxa de reação global na forma:

$$k_{ov} = AT^{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{\mathfrak{R}T}\right) [\text{Combustível}]^a [\text{Oxidante}]^b \quad (1)$$

Na equação 1, A é o fator pré-exponencial, β é o expoente da temperatura, E_a é a energia de ativação, \mathfrak{R} é a constante universal dos gases, [Combustível] e [Oxidante] representam as concentrações de combustível e oxidante com seus expoentes de concentração a e b, respectivamente (CANCINO, 2009).

2.7.2 Modelo de cinética detalhado

A descrição da cinética química por meio de mecanismos detalhados é muito mais complexa em relação a mecanismos globais. Apesar disso, Cancino (2009, p. 40) esclarece que:

Modelos detalhados de cinética fornecem informações mais detalhadas sobre o tempo e a evolução espacial da concentração de espécies químicas em um sistema de combustão. Um modelo cinético detalhado e bem estruturado deve ser capaz de descrever todas as etapas do processo de cinética, começando com a pirólise / decomposição térmica do combustível, seguido pelo esgotamento total ou parcial do combustível, formação e consumo de espécies intermediárias e, finalmente, descrevendo a formação de produtos de combustão saturada.

Como exemplo de um modelo de cinética detalhado, o próprio mecanismo utilizado nesta simulação e desenvolvido por Creck (2019) é apresentado e pode ser encontrado em <http://creckmodeling.chem.polimi.it>. Esse mecanismo possui um total de 484 espécies, incluindo as apresentadas na Tabela 1, e 19341 reações.

2.7.3 Mecanismo cinético adotado

Dados os modelos de cinética apresentados anteriormente e, a fim de atingir o objetivo deste trabalho, que direcionou seu estudo na cinética química de interação entre diesel e etanol, vê-se a aplicação de um mecanismo cinético detalhado como uma maneira viável e mais eficiente de obtenção de resultados.

Como dito na subseção anterior, o mecanismo utilizado para a simulação desenvolvida foi o proposto por Creck (2019). O mesmo é um mecanismo detalhado e concentrado de pirólise, oxidação parcial e combustão de hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados.

Em dois trabalhos anteriores (Faravelli; Frassoldati; Ranzi, 2003; Frassoldati; Faravelli; Ranzi, 2003) a base do mecanismo foi desenvolvida e testada para investigar as interações entre óxido de nitrogênio (NO) e hidrocarbonetos durante a oxidação térmica, em baixas e altas temperaturas respectivamente. O modelo foi validado através da comparação com medidas experimentais provenientes de diferentes grupos de pesquisa, referindo-se a vários combustíveis de hidrocarbonetos em diferentes condições operacionais. Segundo os autores, o modelo apresenta boa concordância em toda a faixa investigada, confirmando a validade das premissas cinéticas e sua confiabilidade.

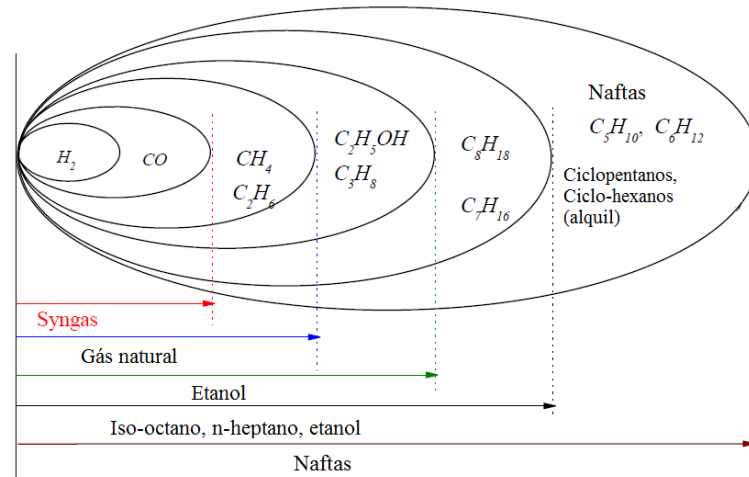
Mais a diante, Cuoci *et al.* (2009) continuaram o aprimoramento do mecanismo investigando efeitos instáveis na formação de fuligem e óxidos de nitrogênio (NO_x), impondo oscilações harmônicas na taxa de deformação de várias chamas de difusão de contrafluxo alimentadas com propano.

Para a validação do mecanismo na versão de 2012, Ranzi *et al.* (2012) coletaram, revisaram e consolidaram experimentalmente uma grande quantidade de dados experimentais sobre velocidades de chama laminar de hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados que foram relatados de 1990 a 2011, os reproduziram e os analisaram usando o mecanismo e, assim, puderam avaliar pontos de melhoria adicional. A determinação experimental da velocidade de chama foi feita por meio de quatro configurações de chama: chama estabilizada por queima 1D, chama de contrafluxo, chama esférica em expansão e chama de Bunsen. As velocidades de chama laminar experimentais e numericamente reproduzidas das espécies foram comparadas em uma ampla faixa de razões de equivalência, temperaturas e pressões.

2.7.4 Processo de desenvolvimento do mecanismo de cinética adotado

O mecanismo atual teve seu aprimoramento por meio de um algoritmo de ampliação do modelo baseado em taxa de produção de espécies. Os esquemas cinéticos são organizados hierarquicamente, passando do mecanismo de hidrogênio até o mecanismo completo para altas e baixas temperaturas. Eles são autoconsistentes, ou seja, já incluem os submecanismos anteriores (Creck, 2019). A Figura 9 exemplifica essa organização.

Figura 9 – Hierarquia de modelos cinéticos para oxidação de hidrocarbonetos.



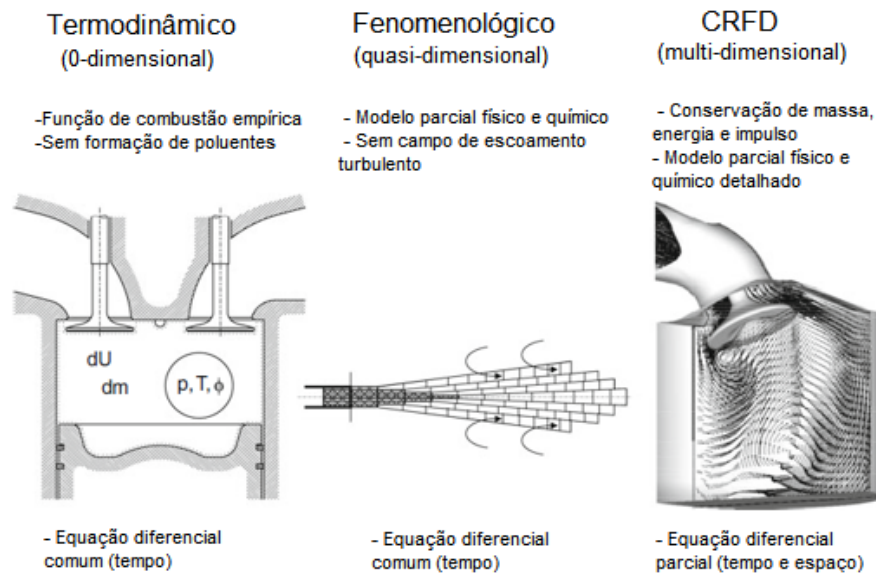
Fonte: Adaptado de Warnatz *et al.* (1999 apud CANCINO, 2009, p. 42).

Para construir o mecanismo são especificadas as condições iniciais e um conjunto inicial de espécies. O algoritmo reage à espécie inicial de todas as formas possíveis, de acordo com suas famílias de reação conhecidas, e integra o modelo no tempo. Ele rastreia a taxa na qual cada nova espécie de “fronteira” é produzida e as espécies (juntamente com as reações que as produzem) que são produzidas com fluxos/taxas significativos são incorporadas ao modelo (o “núcleo”). Essas novas espécies principais são reagidas com todas as outras espécies principais no modelo para gerar um novo conjunto de espécies e reações de fronteira. A integração no tempo é reiniciada e a lista expandida de espécies de fronteira é monitorada para que espécies significativas sejam incluídas no núcleo. O processo continua até que todas as espécies e reações significativas tenham sido incluídas no modelo (RMG, 2019).

2.8 MODELOS DE COMBUSTÃO EM SIMULAÇÃO NUMÉRICA

Para simulação numérica de combustão vários modelos podem ser empregados, cada um com suas características específicas e abordagem de detalhamento da teoria da combustão. Suas diferenças acarretam também em capacidade de processamento de dados, o que leva a usá-los para diferentes necessidades de tempo de resposta. A Figura 10 a seguir, mostra as três classes para modelos de combustão.

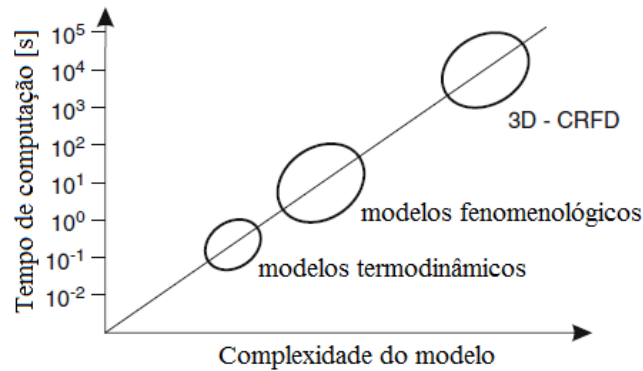
Figura 10 – Classificação de modelos de combustão.



Fonte: Adaptado de Merker *et al.* (2012, p. 416).

Entre os acima apresentados, o modelo zero-dimensional (ou termodinâmico simplificado) é o mais simples. O mesmo simplifica a câmara de combustão como sendo idealmente misturada em cada ponto no tempo e é baseado em abordagens empíricas para a taxa de combustão. O modelo quase-dimensional (ou fenomenológico) é capaz de fazer uma subdivisão espacial do espaço de combustão em zonas de temperatura e composição. Diferencia-se do modelo termodinâmico pelo fato de, além da combustão, poder calcular a formação de poluentes, dependendo de fenômenos físicos e químicos importantes como dispersão de pulverização, formação de mistura e cinética de reação, contudo, ainda não é capaz de analisar escoamentos turbulentos. O terceiro e mais complexo modelo é o *Computational Reactive Fluid Dynamics* (CFRD) também chamado de multi-dimensional. Neste modelo é possível de se obter resultados mais detalhados, visto que considera-se em seus processos de cálculos os mais diversos fenômenos, como escoamento no cilindro, recirculação dos gases de escape, troca de carga, fluxo interno do bico injetor, entre outros. Visto que esta técnica necessita de geração de malha computacional e de maior quantidade de dados, torna-se um processo bastante demorado em comparação aos demais. Na Figura 11, a seguir, tem-se um comparativo de tempo de processamento em relação a complexidade de formulação do modelo.

Figura 11 – Complexidade do modelo e tempo de cálculo dos modelos de combustão.



Fonte: Adaptado de Merker *et al.* (2012, p. 416).

Nota-se que o tempo de cálculo para uma revolução do motor está na região dos segundos nos modelos fenomenológicos, enquanto nos códigos CRFD leva horas. Além da malha computacional, tem-se o campo de escoamento turbulento tridimensional para se aumentar o tempo de esforço computacional dos CRFD, fenômeno que não se aplica aos demais modelos.

O presente trabalho utiliza o software CANTERA que tem sua teoria de cálculos baseada no modelo termodinâmico, assim, na subseção seguinte será demonstrada a base teórica para esse tipo de modelo.

2.9 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO

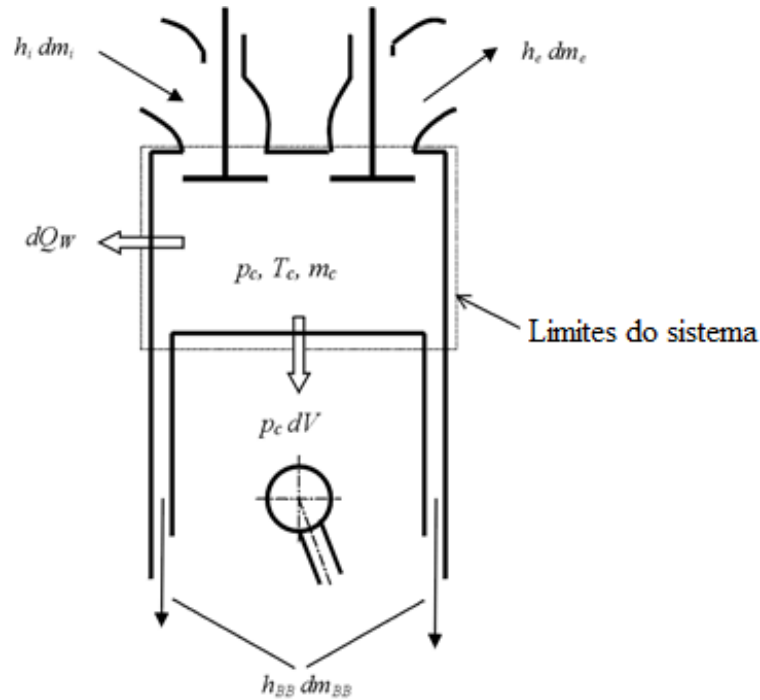
Baseado na primeira lei da termodinâmica, calcula-se o estado termodinâmico no cilindro a partir das equações de conservação da energia e de conservação da massa, dadas por:

$$\dot{E} = \dot{Q}_w - \dot{W} + \sum_j \dot{m}_j h_j \quad (2)$$

$$\dot{m} = \sum_j \dot{m}_j \quad (3)$$

O balanço energético no cilindro que expressa as equações da conservação pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 – Balanço energético do cilindro.



Fonte: adaptado de AVL (2018).

A partir da equação 2, a energia desenvolvida pelo fluido em função do ângulo do virabrequim (θ), dada em Watts (W), é descrita conforme a equação 4:

$$\begin{aligned} \frac{d(m_c \cdot u)}{d\theta} = & -p_c \cdot \frac{dV}{d\theta} + \frac{dQ_F}{d\theta} - \sum \frac{dQ_w}{d\theta} \\ & - h_{BB} \cdot \frac{dm_{BB}}{d\theta} + \sum \frac{dm_i}{d\theta} \cdot h_i - \sum \frac{dm_e}{d\theta} \cdot h - q_{ev} \cdot f \cdot \frac{dm_{ev}}{dt} \end{aligned} \quad (4)$$

Onde:

- $\frac{d(m_c \cdot u)}{d\theta}$ - Variação de energia interna no cilindro;
- $p_c \cdot \frac{dV}{d\theta}$ - Variação do trabalho no pistão;
- $\frac{dQ_F}{d\theta}$ - Variação da entrada de energia do combustível;
- $\sum \frac{dQ_w}{d\theta}$ - Variação da perda de energia nas paredes;
- $h_{BB} \cdot \frac{dm_{BB}}{d\theta}$ - Variação do fluxo de entalpia devido ao *blow-by* (perda de pressão gerada pela folga dos anéis do pistão);
- $\sum \frac{dm_i}{d\theta} \cdot h_i$ - Variação da entalpia que entra no cilindro;

- $\sum \frac{dm_e}{d\theta} \cdot h$ - Variação da entalpia que sai do cilindro;
- $q_{ev} \cdot f \cdot \frac{dm_{ev}}{dt}$ - Variação da energia consumida pela vaporização do combustível;
- θ - Ângulo do virabrequim.

Assim, a primeira lei da termodinâmica para ciclos de alta pressão afirma que a mudança da energia interna no cilindro é igual à soma do trabalho do pistão, da entrada de calor do combustível, das perdas de calor na parede e do fluxo de entalpia devido ao *blow-by*. Isto é visto na equação 4.

Agora, a partir da equação 3, a variação da massa no cilindro pode ser calculada a partir da soma das massas (kg) de entrada e saída em função do ângulo de virabrequim, como apresentado na equação 5, logo abaixo:

$$\frac{dm_c}{d\theta} = \sum \frac{dm_i}{d\theta} - \sum \frac{dm_e}{d\theta} - \frac{dm_{BB}}{d\theta} + \frac{dm_{ev}}{dt} \quad (5)$$

Onde:

- $\frac{dm_c}{d\theta}$ - Variação de massa no cilindro;
- $\sum \frac{dm_i}{d\theta}$ - Variação de massa entrando no cilindro;
- $\sum \frac{dm_e}{d\theta}$ - Variação de massa saindo do cilindro;
- $\frac{dm_{BB}}{d\theta}$ - Variação de massa perdida pelo *blow-by*;
- $\frac{dm_{ev}}{dt}$ - Variação de massa de combustível evaporando.

Pela equação 5, é visto que a variação da massa dentro de um cilindro, para um determinado ângulo de virabrequim, é igual à soma da massa que entra através da admissão, da massa que sai pela exaustão, da massa sendo evaporada, e da massa perdida pela folga entre o pistão e a câmara.

É válido ressaltar algumas premissas feitas pelo modelo, em relação a equação 4. Ele presume que, para a preparação da mistura, o combustível adicionado à carga do cilindro é imediatamente queimado. Também, os produtos da combustão se misturam instantaneamente com o resto da carga, formando uma mistura uniforme, conseqüentemente, a relação

ar/combustível (A/F) da carga diminui continuamente de um valor alto no início da combustão para um baixo ao fim da combustão (AVL, 2018).

O programa aplicado para este trabalho apresenta simplificações e assume condições mais ideais em relação as equações da conservação apresentadas. Desta forma, essas simplificações adotadas serão apresentadas e discutidas na Seção 3.

2.10 MODELO DE COMBUSTÃO

Como visto anteriormente, o balanço energético do sistema é feito por meio da equação 4, e nela deve-se considerar a variação de energia liberada pelo combustível em função do ângulo de virabrequim. Para a presente simulação, a combustão ocorre segundo o modelo *Homogeneous Charge Compression Ignition*, (HCCI), demonstrado na equação abaixo:

$$\frac{dQ_F}{d\theta} = \sum_{i=1}^{nSpcGas} u_i \cdot MW_i \cdot \dot{\omega}_i \quad (6)$$

As frações de massa das espécies são calculadas como:

$$\rho \frac{dw_i}{d\theta} = MW_i \cdot \dot{\omega}_i \quad (7)$$

Onde:

- $nSpcGas$ - Número de espécies na fase gasosa [-];
- MW_i - Peso molecular da espécie i [kg/kmol];
- u_i - Energia interna da espécie i [J/kgK];
- w_i - Fração mássica de espécie i [-];
- ρ - Densidade da mistura [kg/m³];
- $\dot{\omega}_i$ - taxa de reação da espécie i [kmol/m³s].

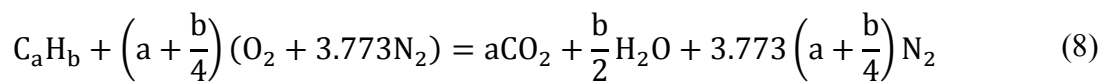
A taxa de reação de cada espécie é calculada com base em um conjunto especificado de reações químicas que descrevem o processo de autoignição (AVL, 2018).

O HCCI é uma forma mais simples e mais eficiente de representação da combustão, sendo a energia liberada devido à queima considerada igual em todos os pontos da câmara. O

HCCI, como o nome já diz, é o modelo de ignição por compressão de carga homogênea, ou seja, o combustível entra e se mistura perfeitamente com o ar e, ao ignitar, queimada igualmente por toda a câmara.

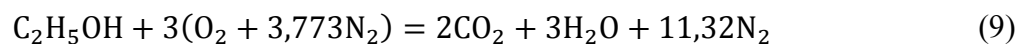
2.11 COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA

Considerando a combustão completa de um combustível hidrocarboneto geral de composição molecular média C_aH_b com ar, a equação geral da combustão completa é:



Esta equação define as proporções teóricas de combustível e ar, desenvolvendo a relação entre composição dos reagentes e dos produtos. A razão estequiométrica combustível/ar $(F/A)_s$ depende da composição do combustível, calculada pelo peso molecular dos átomos.

Quando o combustível contém oxigênio, por exemplo o etanol, o procedimento para determinar a equação geral da combustão é o mesmo, exceto que o oxigênio combustível é incluído no balanço de oxigênio entre reagentes e produtos. Para o etanol (C_2H_5OH), a equação 8 torna-se na equação 9, como a seguir:



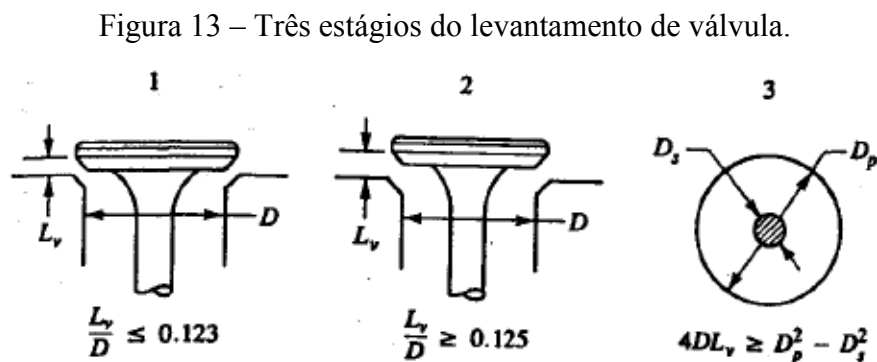
Um parâmetro mais informativo para definir a composição de uma mistura é a razão de equivalência combustível/ar ϕ , visto que a composição dos produtos de combustão é significativamente diferente para misturas pobres e ricas em combustível, e que a razão estequiométrica depende da composição do combustível. A razão ϕ é definida como a razão entre a razão real combustível / ar e a razão estequiométrica, definida pela equação a seguir:

$$\phi = \frac{(F/A)_{real}}{(F/A)_s} \quad (10)$$

Para misturas pobres em combustível $\phi < 1$. Para misturas estequiométricas $\phi = 1$, e para misturas ricas em combustível $\phi > 1$ (HEYHOOD, 1988).

2.12 PERDA DE CARGA NA VÁLVULAS

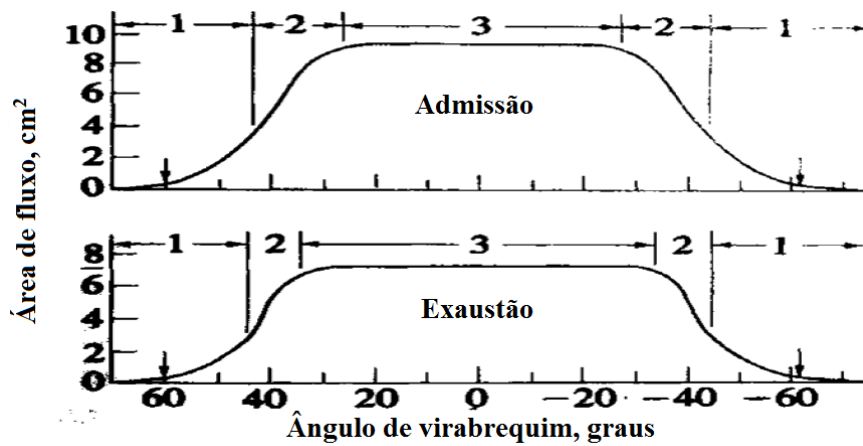
A quantidade de massa de ar que entra e sai no cilindro por ciclo afeta, entre vários fatores, diretamente a eficiência volumétrica de um motor, e vários são os fatores que restringem o fluxo de massa. A restrição deriva de fatores dos sistemas de admissão e exaustão, o que é chamado de perda de carga. A perda de carga é a variação da pressão ao longo desses sistemas, ocasionada por filtros, densidade dos gases, variações na seção transversal das tubulações, válvula borboleta, catalizador, válvulas de admissão e exaustão, entre outros. As válvulas, juntamente com seus portos, são normalmente os componentes que mais afetam a restrição de fluxo de massa nos sistemas de admissão e exaustão nos motores 4 tempos. A eficiência do fluxo depende da geometria das válvulas, do tempo que elas permanecem abertas, da área do porto entre outros. A área do porto varia com a movimentação da válvula que segue um perfil chamado curva de levantamento de válvula, induzido pela árvore de cames. Há três estágios no desenvolvimento da área de fluxo durante o levantamento da válvula, com mostra a Figura 13.



Fonte: Heywood (1988, p. 223).

No primeiro estágio, a mínima área de passagem corresponde a um tronco de cone, onde a área do cone entre a válvula e o assento define a área disponível para escoamento. No segundo estágio, a área já não é mais perpendicular à sede da válvula e aumenta com o ângulo dela até um cilindro. No último estágio, quando a elevação é suficiente grande, a área mínima de escoamento é a área do porto da válvula menos a área da haste.

Figura 14 – Mínima área de abertura das válvulas de admissão e exaustão.



Fonte: Adaptado de Heywood (1988, p. 223).

Na Figura 14 acima, estão representadas as curvas das áreas de fluxo das válvulas de admissão e exaustão em função do ângulo de virabrequim, mostrando os três diferentes estágios explicados anteriormente. Para o presente trabalho, as áreas do fluxo de massa nas válvulas foram aplicadas de forma quase ideal e serão explicadas na seção 3.

3 METODOLOGIA

Nesta seção, são apresentadas as hipóteses simplificativas, condições de contorno, parâmetros de operação, dados e métodos considerados para a simulação no programa CANTERA.

Os dados apresentados representam a simulação de um motor de combustão interna do tipo Diesel 4 tempos HCCI, e adotou-se como base um exemplo obtido na documentação do programa. Modificações foram feitas a fim de adequá-lo às necessidades e objetivos do presente estudo, como por exemplo, a característica de múltiplas injeções. Este programa de simulação do motor diesel vem sendo desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Eficiência Energética de Sistemas Veiculares, do [Laboratório de Motores de Combustão Interna](#) - LABMCI/CTJ/UFSC em forma colaborativa por diferentes usuários e pesquisadores do grupo.

Para obter resultados da simulação, fez-se necessário o uso de um linguagem de programação. A linguagem Python foi escolhida por conveniência de afinidade. Este modelo é uma forma simplificada em termos de subsistemas operativos, contendo alguns parâmetros que possam representar o funcionamento de um motor. O estudo foi mais aprofundado na cinética química da combustão, tendo assim, o intuito de uso didático para análise.

3.1 HIPÓTESES SIMPLIFICATIVAS

Motores reais envolvem alguns fatores que fazem com que a energia gerada pela combustão não seja perfeitamente aproveitada, tendo uma eficiência térmica bem abaixo do ideal. Contudo, quando se trata de simulações computacionais, ainda não é possível representar perfeitamente uma combustão e gerar dados idênticos a combustão real.

Na subseção 2.8 foram apresentados modelos computacionais atualmente empregados, cada um com seu nível de complexidade. Como mencionado, no presente trabalho é empregado o modelo termodinâmico de sistema aberto, que é o menos complexo entre os apresentados, e que também pode variar em hipóteses assumidas. As equações 4 e 5 mostram as equações da conservação adotadas para o modelo zero-dimensional possíveis de serem aplicadas e adotadas em AVL (2018) que possuem alguns termos a mais do que a equação conhecida para modelo termodinâmico ideal. Contudo, o programa aqui empregado adota simplificações adicionais, transformando-se num modelo mais ideal.

Em relação a conservação da energia, não é considerada a perda de energia nas paredes (dQ_w), a perda de pressão gerada pela folga dos anéis do pistão ou *blow-by* ($h_{BB} \cdot dm_{BB}/d\theta$) e a energia consumida pela vaporização do combustível ($q_{ev} \cdot f \cdot dm_{ev}/dt$). Em relação a conservação da massa, não é considerada perda de massa pelo *blow-by* (dm_{BB}), e a massa de combustível evaporado (dm_{ev}). Essas simplificações são feitas porque o programa não considera transferências de energia pelas superfícies do sistema ou seja, é um sistema adiabático, e entende que a injeção de combustível já é feita na fase gasosa, não tendo todo o processo de atomização e vaporização do combustível que acontece para combustíveis líquidos, como apresentado na subseção 2.4. Também, como não existe o processo feito pelo bico injetor, nenhum efeito físico que possa ocorrer é considerado, como a cavitação.

Outra consideração é de que todas as perdas de carga discutidas na subseção 2.12 não são consideradas, apenas o coeficiente de fricção das válvulas foi empregado, porém, com um valor muito baixo para que represente perdas de atrito desprezíveis.

De forma geral, as hipóteses simplificativas adotadas para o modelo no processo de combustão são: compressão isentrópica, combustão adiabática, expansão isentrópica e exaustão adiabática.

3.2 DEFINIÇÃO DO SUBSTITUTO DE COMBUSTÍVEL

Para esta simulação, é necessário definir o mecanismo cinético para representar a combustão em motores de combustão interna. O mecanismo faz os cálculos a partir de um determinado número de espécies químicas que representem o mais próximo possível as propriedades físicas, químicas, de combustão e emissões de um determinado combustível real, e este conjunto de espécies é o chamado substituto de combustível, como foi discutido na subseção 2.6. Assim, quando se busca a validação de um substituto são feitos testes de algumas propriedades para averiguar a correlação entre eles.

Assim, entre os substitutos apresentados na Tabela 1, nesta seção é discutida a validação dos mesmos e a escolha do substituto utilizado neste trabalho.

Atualmente, as principais propriedades medidas para validar combustíveis substitutos são: Tempo de Atraso de Ignição (IDT), medido em tubos de choque ou Máquinas de Compressão Rápida (MCR); Concentração de Espécies, obtidas em Reatores Agitados a Jato (RAJ) ou outro tipo de Reator de Fluxo; e Velocidade de Chama Laminar (VCL), obtida em reatores como o do tipo Contrafluxo. Assim, para validar modelos de mecanismos cinéticos, estas mesmas propriedades são simuladas para comparar com os testes experimentais e

identificar a proximidade de valores entre eles. Muito importante também é o teste experimental da combustão dos substitutos e a comparação com o combustível de referência, podendo analisar de forma geral o comportamento do mesmo. Contudo, nem sempre a mistura de substitutos e componentes são validados por todos os testes apresentados.

Em seu trabalho, Ramirez *et al.* (2010) verificaram somente a concordância com as espécies químicas no teste experimental e na simulação de modelo numérico. Yu *et al.* (2019) elaboraram os testes para verificar o IDT e concentração de espécies. Já as espécies de Bai *et al.* (2020) foram validadas experimentalmente com as três propriedades citadas, contudo não foram feitos por eles e sim confirmados com referências a trabalhos de outros autores. Ainda, a validação experimental da velocidade de chama laminar encontrada por eles foi somente da espécie *n*-hexadecano e do combustível diesel real, assim, a comparação entre resultados experimentais e modelo cinético foi somente dessa espécie. Ademais, IDT e concentração de espécies foram comparadas para todas as três espécies. No trabalho de Liu *et al.* (2017) são estudadas espécies em potencial para serem utilizadas como substitutos diesel, e os testes citados anteriormente não foram feitos e validados, porém, foram feitos testes experimentais da combustão analisando a pressão no cilindro, taxa de liberação de calor, eficiência térmica indicada (ETI), pressão efetiva média indicada (PEMI), consumo específico de combustível indicado (CECI), taxa máxima de aumento de pressão (TMAP), emissões e fuligem. Já em sua simulação com mecanismo cinético, obteve resultados de pressão no cilindro, emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e fuligem para comparar aos resultados experimentais. Dentre os substitutos estudados, Liu *et al.* (2017) apontaram *n*-dodecano (81%), tolueno (14%) e ciclohexano (5%) como o combustível substituto de diesel mais apropriado.

Todos os trabalhos citados tiveram seus resultados relevantes e satisfatórios em comparação aos experimentos. Contudo, foi escolhido o substituto apontado por Liu *et al.* (2017) devido ao fato de terem utilizado seus substitutos em um motor, comparando os testes experimentais com as simulações numéricas, obtendo bons resultados da comparação entre esses testes.

Na Tabela 2 a seguir, são apresentadas as propriedades do substituto escolhido que são *n*-dodecano (C₁₂H₂₆), tolueno (C₇H₈) e ciclohexano (C₆H₁₂). As propriedades de calor de vaporização e temperatura de autoignição não foram referenciadas pelo autor, porém, no trabalho de Elzahaby *et al.* (2018) os valores dessas propriedades para combustível diesel foram apresentadas como sendo 0,27 MJ/kg e 254°C, respectivamente. Assim para o substituto diesel adotado esses valores podem ser considerados.

Tabela 2 – Propriedades do substituto diesel.

Propriedades	C₁₂H₂₆ (81%); C₇H₈ (14%); C₆H₁₂ (5%)
Número de cetano	44,3
Densidade (kg/m³)	718
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	44,3
Calor de vaporização (MJ/kg)	0,27
Temperatura de autoignição (°C)	254

Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2016).

Ainda, são apresentadas as propriedades do etanol (C₂H₅OH) na Tabela 3, que também é estudado nesse trabalho.

Tabela 3 – Propriedades do etanol.

Propriedades	Etanol
Número de cetano	11
Densidade (kg/m³)	790
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	28,86
Calor de vaporização (MJ/kg)	1,11
Temperatura de autoignição (°C)	357

Fonte: Adaptado de Elzahaby *et al.* (2018).

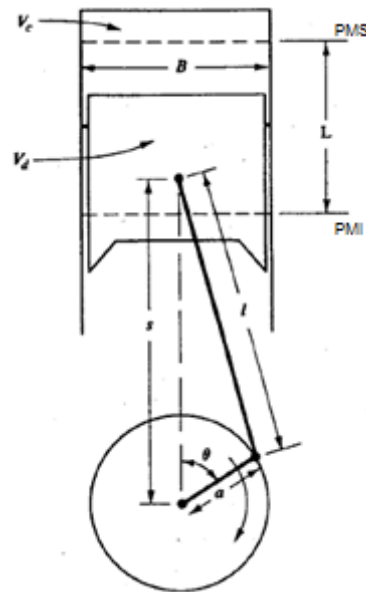
3.3 SIMULAÇÃO

Nas subseções seguintes serão apresentadas os cálculos, parâmetros de operações, dados e definição das divisões das simulações empregadas. Também é apresentada a técnica de múltiplas injeções adotada e a estrutura do exemplo simulado em termos de entendimento de como o software entende as funções programadas e as executa.

3.3.1 Parâmetros de operação

Como dados de entrada, fez-se necessária a definição de parâmetros e relações geométricas normalmente utilizadas para caracterizar a operação de um motor. As fórmulas para se chegar a velocidade do pistão foram adicionadas no lugar das que o exemplo base utilizava. Toda a base teórica e nomenclaturas adotadas foram baseadas em Heywood (1988) e os parâmetros geométricos podem ser visto na Figura 15.

Figura 15 – Geometria do cilindro, pistão, biela e virabrequim.



Fonte: Heywood (1988, p. 44).

Inicialmente, foram definidos os parâmetros apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros iniciais.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Volume deslocado	V_d	400 e 500	cm^3
Razão de compressão	r_c	25	-
Diâmetro do pistão	B	0,10	m
Comprimento da biela	l	0,15	m
Temperatura de entrada	T_{inlet}	300	K
Temperatura ambiente	T_{ambient}	300	K
Pressão de entrada	p_{inlet}	$1,3 \times 10^5$	Pa
Pressão de saída	p_{outlet}	$1,2 \times 10^5$	Pa
Pressão ambiente	p_{ambient}	$1,0 \times 10^5$	Pa

Fonte: Autor (2019).

A razão de compressão é definida como a razão entre máximo e mínimo volume do cilindro, representada na equação abaixo, sendo V_c o volume morto:

$$r_c = \frac{V_d + V_c}{V_c} \quad (11)$$

Rearranjando a equação 11, o V_c é encontrado. O curso do pistão (L) foi definido pela equação 12, sendo A_p a área da superfície da coroa do pistão:

$$L = \frac{V_d}{A_p} \quad (12)$$

Fundamentalmente, tem-se a relação entre diâmetro e curso do pistão dado por $R_{bs} = B/L$. Adicionalmente, temos as relações $R = l/a$ e $L = 2a$. Valores típicos para estes parâmetros são: r_c entre 12 e 24; B/L entre 0,8 a 1,2 para pequenos e médios motores, diminuindo até 0,5 para grandes motores de compressão interna de baixa rotação; R entre 3 e 4 para pequenos e médios motores, aumentando para entre 5 e 9 em motores grandes de baixa velocidade.

O volume do cilindro V em qualquer posição do virabrequim é definido por:

$$V = V_c + \frac{\pi B^2}{4} (l + a - s) \quad (13)$$

Sendo s a distância entre o eixo do virabrequim e o eixo do pino do pistão, definida por:

$$s = a \cos \theta + (l^2 - a^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (14)$$

O ângulo de virabrequim (θ) é definido pela equação abaixo, em função da rotação do motor, visto que a velocidade rotacional do virabrequim é $N = \text{rpm}/60$.

$$\theta = 2 \cdot \pi \cdot N \quad (15)$$

Para o cálculo da velocidade instantânea do pistão, a equação 14 foi aplicada com a diferenciação da equação 14, conforme Heywood (1988) nos mostra, dada por:

$$S_p = \frac{ds}{dt} \quad (16)$$

Contudo, uma importante velocidade característica é a velocidade média do pistão \bar{S}_p . Este parâmetro é normalmente mais apropriado do que a velocidade rotacional do virabrequim para correlacionar o comportamento do motor em função da velocidade. A velocidade média é dada por:

$$\bar{S}_p = 2LN \quad (17)$$

Assim, uma melhor representação da velocidade do pistão é dada pela diferenciação da equação 14 multiplicada pela velocidade média, resultando na equação abaixo:

$$S_p = \bar{S}_p \cdot \frac{\pi}{2} \sin \theta \left[1 + \frac{\cos \theta}{(R^2 - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (18)$$

Como mostra a Tabela 4, a pressão de entrada e ambiente são diferentes, visto que é necessário que o sistema esteja sobrealimentado para adequar a quantidade de massa de ar de entrada, visto que a combustão é de uma mistura de ar e combustível gasoso. Todos os valores de temperatura e pressão são de definição do exemplo adaptado.

3.3.2 Injeções múltiplas

A fim de analisar os resultados em questão de emissões e desempenho do motor, o método de múltiplas injeções foi adotado. Ele consiste em até três injeções: pré-injeção (PI), injeção principal (IP) e pós-injeção principal (PIP). Seus respectivos períodos de injeção e porcentagem de massa injetada são apresentados na Tabela 5. A massa total por ciclo foi definida como $11,5 \times 10^{-5}$ kg. PI e PIP são adaptações feitas que o exemplo base não apresentava.

Tabela 5 – Parâmetros de injeção.

Estratégias de injeção	Período de injeção (°)	Massa injetada (%)
PI	335 – 345	25
IP	350 – 365	100 - (PI+PIP)
PIP	395 – 415	15

Fonte: Autor (2019).

Muitos estudos já foram publicados a respeito dos efeitos desta técnica, que pode ser aprimorada ajustando parâmetros como tempo e início das injeções. Em sua revisão, Mohan, Yang e Chou (2013) mostraram algumas técnicas adotadas por diversos autores, e entre elas está a de múltiplas injeções. É mostrado, por exemplo, que uma ou duas PI a baixa pressão ajudam a reduzir o ruído do motor e as emissões de NO_x . A PIP acoplada a alta pressão ajudará a reduzir as emissões de fuligem, enquanto a PIP tardia à pressão moderada ajuda a gerenciar a

temperatura dos gases de escape para regenerar o filtro de partículas de diesel e fornecer hidrocarbonetos para o catalisador adsorvente de NO_x . Estas entre outras características são discutidas pela literatura.

Neste trabalho, o uso da técnica em questão é abordado como aprimoramento do programa da simulação, e tem como objetivo a análise do comportamento da combustão, considerando todas as simplificações adotadas.

Continuando, foram definidos a temperatura e a pressão de injeção que são 300 K e 1600×10^5 Pa respectivamente. Esses parâmetros foram adotados pelo exemplo original devido ao combustível estar em estado gasoso, como já mencionado. Um característica importante do método de entendimento do programa em relação às injeções, é de que ele não entende como um único injetor que faz 3 injeções em períodos diferentes, mas sim como 3 injetores acoplados ao cilindro, e cada um é responsável por uma injeção, respondendo de forma instantânea, não havendo atraso de ignição devido a tempo de resposta do injetor.

As injeções são feitas em períodos diferentes do ângulo de virabrequim, os quais estão entre os períodos das válvulas. Assim, também estes foram definidos pelo exemplo e são apresentados na Tabela 6. Os ângulos são estabelecidos em relação ao PMS.

Tabela 6 – Abertura de válvulas.

Válvulas	Período (°)
Válvula de admissão	-18 – 198
Válvula de exaustão	522 – 18

Fonte: Autor (2019).

Como mencionado na subseção 2.12, não são consideradas perdas de carga devido às válvulas, que neste caso tem um comportamento ideal de funcionamento, somente está considerado o coeficiente de fricção igual a 1×10^6 pois este representa um valor desprezível adotado pelo programa base. Diz-se que o comportamento das válvulas é de forma ideal pois a abertura e fechamento são instantâneas, ou seja, são assumidas como se não houvessem comes, e o perfil das curvas de aberturas apresentados na Figura 14 seria de forma quadrada, não apresentando os estágios 1 e 2. Isso faz com que a admissão e exaustão sejam feitos em períodos de válvulas totalmente abertos, tendo máximo fluxo dos gases do início ao fim dos processos.

3.3.3 Estrutura da simulação

O software CANTERA, através de linguagem de programação, recebe e desenvolve os cálculos seguindo uma sequência lógica programada com auxílio de diversas funções. A estrutura do programa utilizado pode ser dividida da seguinte maneira:

1. Parâmetros de entrada do motor;
2. Iniciação do mecanismo de reação e parâmetros de solução;
3. Resultados.

Os parâmetros e cálculos base relacionados ao motor já foram apresentados anteriormente nesta seção, que engloba parâmetros geométricos e características de funcionamento. Quanto aos demais itens, são discutidos aqui o que o programa apresenta de maneira geral.

Para a resolução da simulação, dois parâmetros iniciais importantes que o programa apresenta são o número de revoluções e o passo de tempo, que foram definidos como 8 e 100000, respectivamente. O valor das revoluções significa que serão simulados um total de 4 ciclos de um motor de combustão interna 4 tempos e o passo de tempo representa o refinamento da simulação, ou seja, o número de cálculos feitos ao longo do tempo de forma que os resultados tenham valores mais reais e um comportamento contínuo.

Ao iniciar a simulação, o programa inicia todas os cálculos programados e as reações de combustão. Nessa simulação foi necessário inserir o mecanismo de reação cinética dos substitutos de combustível, apresentado na subseção 2.7.3 como mecanismo detalhado desenvolvido por Creck (2019).

O programa entende o mecanismo como um “objeto” na fase gasosa. Para carregá-lo, são definidos seus estados iniciais e finais, como por exemplo, temperatura e pressão. Também são definidos os estados dos dispositivos de conexão, que são: injetores, válvulas, pistão e cilindro. Os injetores são modelados como controladores de fluxo de massa que agem de forma separadas injetando combustível na fase gasosa, o pistão é modelado como uma parede móvel, e o cilindro como um reator de gases ideais. Ainda, a válvula é um dispositivo de fluxo com uma taxa de fluxo de massa que é em função da queda de pressão através dela.

Para simular a combustão, o programa apresenta uma função que cria uma rede de reatores contendo o cilindro para que avancem simultaneamente. Junto a essa função, apresenta

os parâmetros de tolerância absoluta (atol) e relativa (rtol) que são usados ao integrar as equações do reator, com valores de 1×10^{-16} e 1×10^{-12} , respectivamente.

Com o andamento da simulação o programa executa os cálculos a cada passo de tempo programado (o qual representa também uma posição angular do virabrequim) e, se houver algum valor fora das tolerâncias estabelecidas, ele entende que deve fazer um refinamento do passo de tempo, fazendo com que os resultados permaneçam dentro dos limites. Com o fim da simulação, os dados de saída são gravados e são gerados relatórios com os valores dos parâmetros programados. Esses parâmetros são apresentados nos resultados e discussões.

Ao definir as propriedades do combustível, foram programadas as espécies químicas escolhidas que reagem com o ar de entrada no cilindro. Para os substitutos diesel são as espécies *n*-dodecano ($C_{12}H_{26}$), tolueno (C_7H_8) e ciclohexano (C_6H_{12}). Para o etanol a fórmula é C_2H_5OH . As espécies foram programadas em base molar, correspondente à composição do substituto escolhido.

3.3.4 Divisão das simulações

Para fazer a análise da influência do etanol na combustão do presente estudo, as simulações foram divididas conforme a tabela a seguir.

Tabela 7 – Parâmetros variados na simulação.

Vol. desl. V_d (cm³)	Nº de Injeções	Etanol (%), passo de 2,5	Rotação (rpm), passo de 100
400	1 (IP)	0,0 a 15,0	2500 a 4000
400	2 (PI+IP)	0,0 a 15,0	2500 a 4000
400	3 (PI, IP, PIP)	0,0 a 15,0	2500 a 4000
500	1 (IP)	0,0 a 15,0	2500 a 4000
500	2 (PI+IP)	0,0 a 15,0	2500 a 4000
500	3 (PI, IP, PIP)	0,0 a 15,0	2500 a 4000

Fonte: Autor (2019).

Assim, as simulações seguiram para volume deslocado do cilindro (V_d) igual a 400 e 500 cm³ e ambos foram programados para 1, 2 e 3 injeções de combustível. Como apresentado na Tabela 5, a porcentagem em cada injeção é diferente. Nas simulações com 1 injeção a massa total foi injetada na injeção principal (IP). Nas simulações com 2 injeções foram programadas a pré-injeção (PI), com 25% da massa, e a injeção principal com o restante. Para as simulações

com 3 injeções, a pós-injeção principal (PIP) ficou com 15% da massa, PI com 25% e IP com 60%.

A massa de etanol foi variada em um total de 7 diferentes porcentagens, e cada porcentagens teve a variação da rotação, no total de 16 diferentes rotações. Portanto, chegou-se a um total de 336 simulações para cada volume deslocado e 672 simulações no total.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

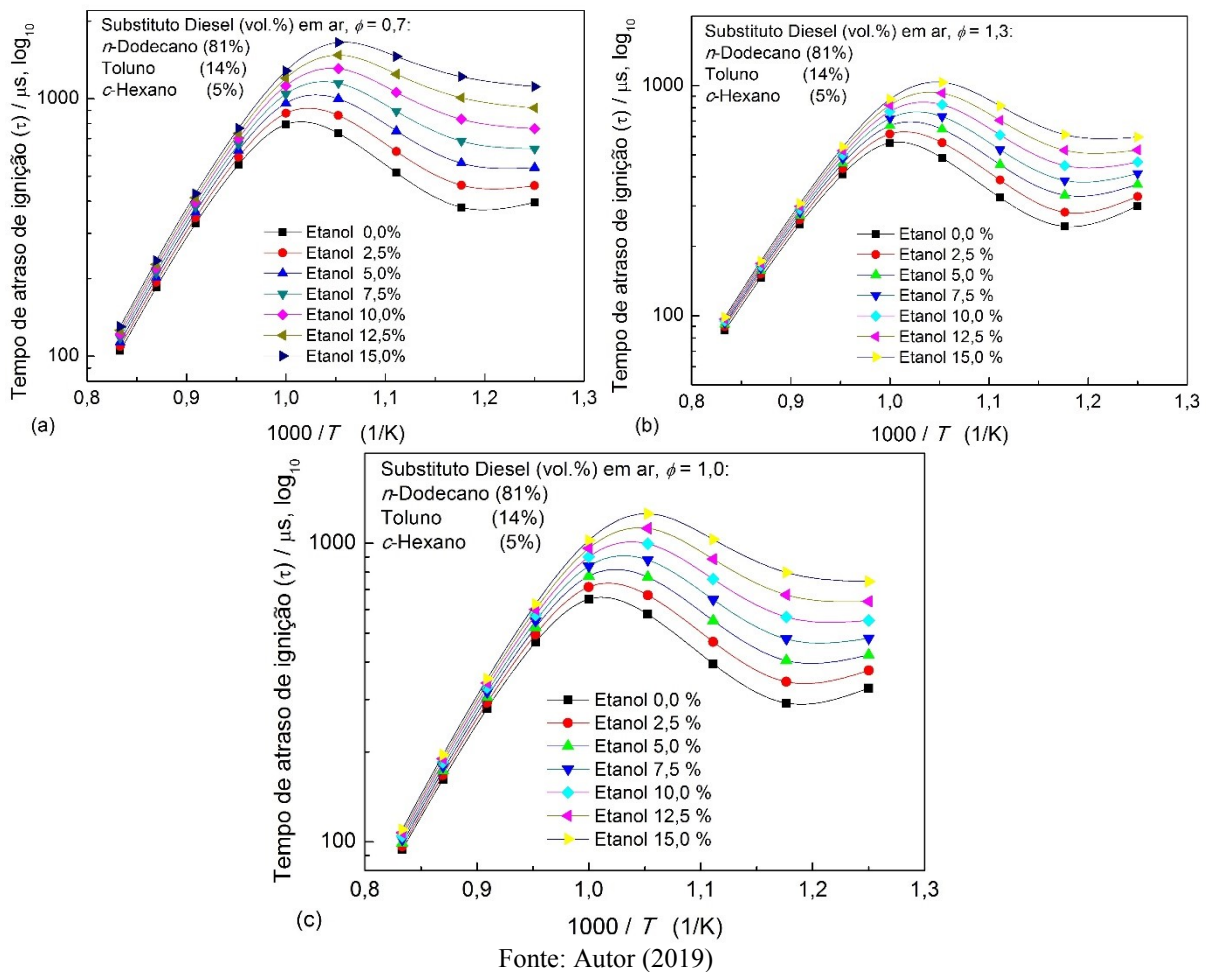
Nesta seção são apresentados os resultados das simulações para análise da potência de expansão (PE) e das emissões de algumas espécies químicas devido à presença de porcentagens de etanol e da influência de múltiplas injeções. Primeiramente, é apresentada uma análise do comportamento do etanol na mistura de combustão em função da temperatura para diferentes condições de razão de equivalência em termos de atraso de ignição (IDT) em reator homogêneo de volume constante. Os gráficos apresentam alguns pontos faltantes em relação a todas as rotações simuladas, e esse número aumenta para duas e três injeções devido à não convergência dos mesmos na simulação. Contudo, com os dados obtidos foi possível fazer as análises pretendidas. É importante lembrar que esses resultados são baseados em uma simulação simplificada de um motor de ignição por compressão HCCI que não apresenta a transformação de fase de líquido para gasoso do combustível, sendo que a combustão é considerada com o combustível já em fase gasosa, como foi discutido na subseção 3.1 e está especificado no objetivo do trabalho. Assim, a análise é feita considerando essas simplificações.

4.1 ANÁLISE DO EFEITO DA PORCENTAGEM DE ETANOL NO DIESEL EM TERMOS DE ATRASO DE IGNIÇÃO TÉRMICA

A fim de analisar o efeito do etanol no IDT na combustão, 3 gráficos foram gerados para 3 razões de equivalência combustível/ar, que são: $\phi = 0,7$, $\phi = 1,0$ e $\phi = 1,3$. Os mesmos são vistos na Figura 16, abaixo. Para a geração desses dados foi utilizado um algoritmo desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Eficiência Energética de Sistemas Veiculares – LABMCI/CTJ/UFSC, que simula a combustão em reator homogêneo de volume constante.

Os gráficos mostram o IDT em função da temperatura, variada de 800 K até 1200 K com passo de 50 K, para diferentes porcentagens de etanol que variam de 0,0% (100% substitutos diesel) a 15,0% (85% substitutos diesel, 15% etanol) com passo de 2,5%. A pressão foi definida em 20 bar.

Figura 16 – Atraso de ignição em função da temperatura para as diferentes razões de equivalência: (a) $\phi = 0,7$; (b) $\phi = 1,3$; (c) $\phi = 1,0$.



Como pode ser visto, os gráficos (a), (b) e (c) apresentam comportamento semelhantes em suas curvas. Vê-se que o IDT, na faixa de temperatura, apresenta um ponto de máximo logo após 1000K para combustível 100% substituído diesel, ele diminui com o aumento da temperatura, diminui para temperaturas menores mas apresenta um ponto de mínimo um pouco após a temperatura de 850K, onde volta a aumentar para temperaturas mais baixas.

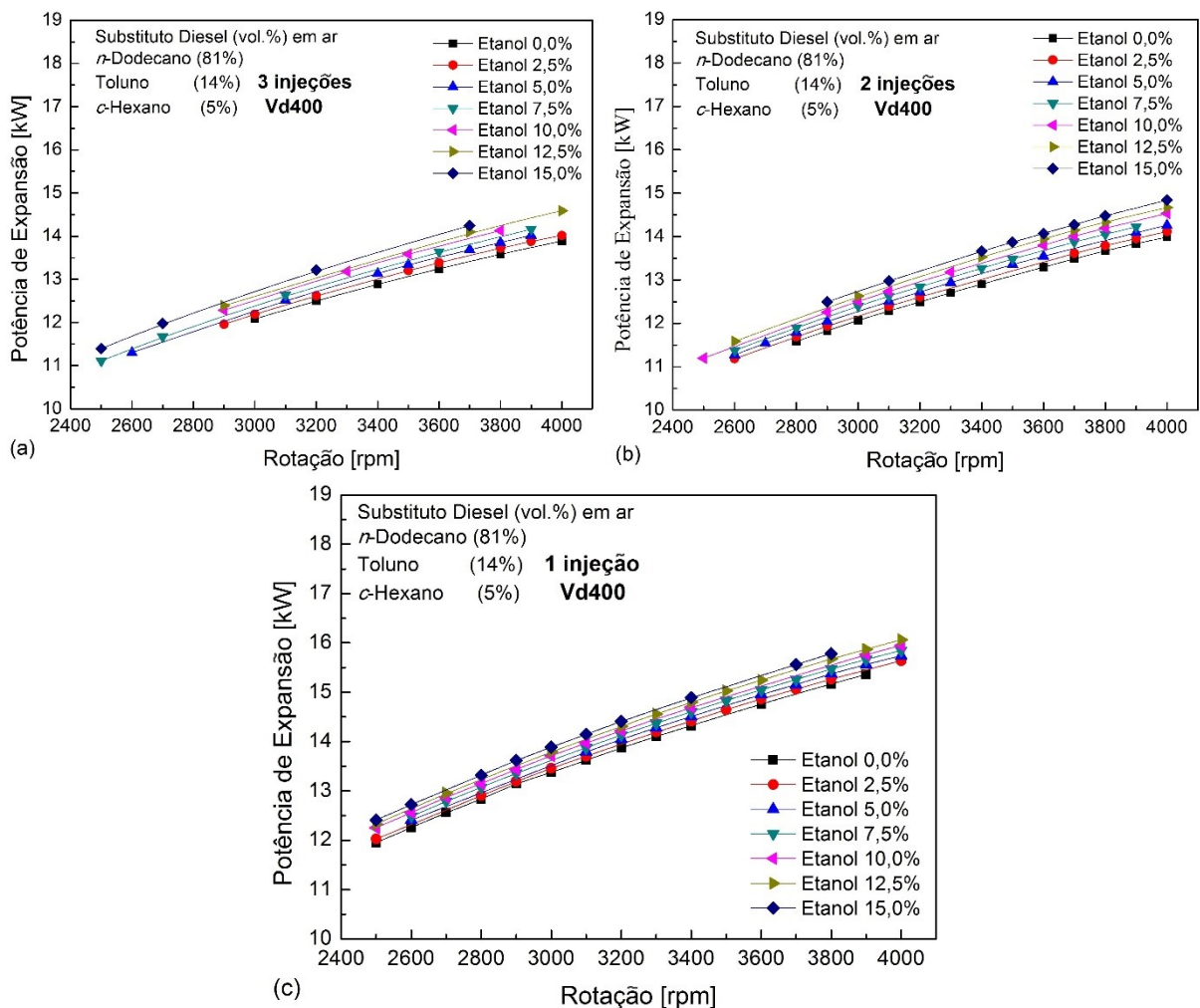
Agora, também é visto que o IDT aumenta com a adição de etanol na mistura para toda a faixa de temperatura, nas 3 razões de equivalência. Seu ponto de máximo se desloca até 950 K com o aumento da porcentagem do etanol. Isso ocorre pois o etanol tem um índice de cetano baixo e, a adição do mesmo diminui o NC da mistura e, conseqüentemente aumenta o atraso de ignição, como foi discutido na subseção 2.5. Assim como o grupo dos hidrocarbonetos aromáticos, os álcoois tem qualidade de ignição baixa, sendo um dos motivos da dificuldade do seu uso em motores de ignição por compressão (HEYHOOD, 1988). Como pode-se ver, o menor atraso de ignição é obtido em temperaturas mais altas para todas as misturas.

4.2 POTÊNCIA DE EXPANSÃO

Nesta subseção é discutida a potência de expansão (PE) devido à presença de etanol na mistura de combustão nas diferentes condições propostas, e também é discutida a diferença de PE entre os dois volumes deslocados simulados.

Na Figura 17 podem ser vistos os gráficos da PE para volume deslocado de 400 cm³ (Vd400) para as 3 condições de injeção de combustível estudadas.

Figura 17 – Potência de expansão Vd400: (a) 3 injeções, (b) 2 injeções, (c) 1 injeção.



Fonte: Autor (2019)

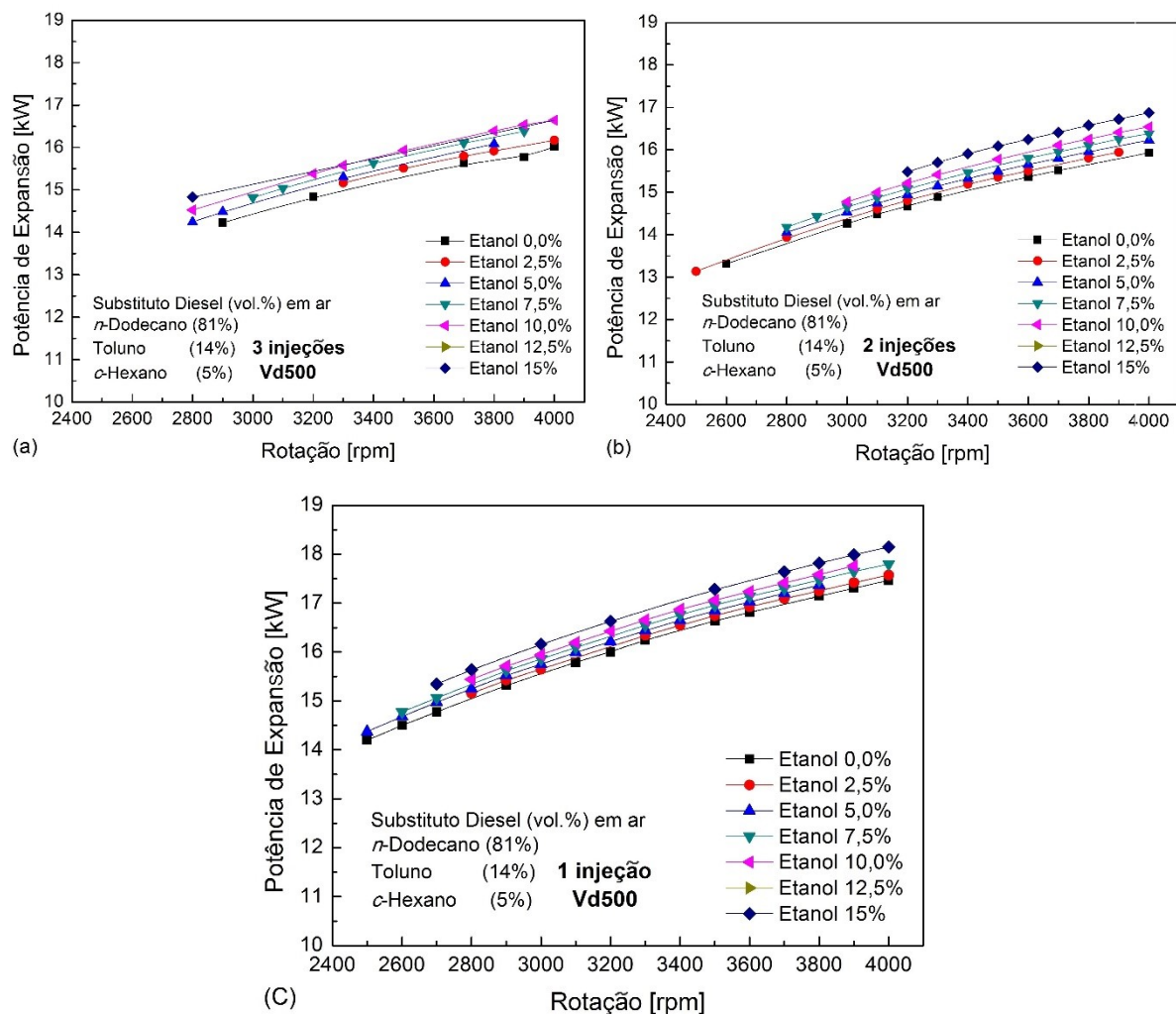
Pode-se ver nos três gráficos que PE aumenta para maiores porcentagens de etanol. Isso pode ser explicado pelo fato de que, devido ao etanol possuir menor número de cetano do que o substituto diesel (Tabela 2 e Tabela 3), o atraso de ignição aumenta com o aumento da massa de etanol (discutido na subseção 4.1). Pela análise feita na Figura 7 foi visto que com o

maior atraso de ignição, o combustível demora mais tempo para iniciar a combustão, acumulando maior massa que depois é queimada e gera um alto pico de pressão e temperatura. Essa alta pressão faz com que PE seja maior para todas as porcentagens de etanol.

Analisando os gráficos (a) e (b) da Figura 17, PE está aproximadamente 10% menor para 3 e 2 injeções em comparação a combustão com 1 injeção. As injeções em diferentes etapas não acumulam tanto combustível para ser queimado de uma só vez e, conseqüentemente, há menores valores de PE.

Fazendo a comparação agora para a potência de expansão com Vd400, os gráficos na Figura 18 foram gerados para volume deslocado de 500 cm³.

Figura 18 – Potência de expansão Vd500: (a) 3 injeções, (b) 2 injeções, (c) 1 injeção.



Fonte: Autor (2019)

É visto que os gráficos para Vd500 tem o mesmo comportamento discutido para Vd400. A potência também aumenta para maiores porcentagens de etanol, e para duas e 3

injeções a potência é menor do que para 1 injeção. Ainda, para Vd500 a potência aumentou em relação a Vd400 para todas as rotações, de um valor máximo próximo de 16,5 kW em Vd400 para aproximadamente 18,5 kW em Vd 500. Também, nota-se que PE aumenta com o aumento da rotação em todos os casos.

Sabendo-se que a massa injetada foi a mesma para os dois volumes deslocados ($11,5 \times 10^{-5}$ kg), entende-se aqui que a massa definida gerou uma mistura altamente rica para Vd400, e em Vd500 essa mistura diminuiu de muito rica para mais próximo da estequiométrica, visto que em Vd500 pôde-se admitir mais ar, ocorrendo combustão mais completa e gerando maior PE. Para confirmar essa análise, calculou-se a razão de equivalência ϕ de Vd400 (estimada após o ar ser admitido a partir do fechamento da válvula de admissão) que apresentou valores entre $3,4 < \phi < 1,2$ da rotação mais baixa para a mais alta, respectivamente (porção de massa de ar admitida com o vácuo que o pistão gera ao ir do PMS para o PMI é maior com o aumento da rotação). Então, o aumento de PE com a rotação é devido à combustão mais próxima da estequiométrica, e o aumento de PE para Vd500 também é devido à combustão mais completa por admitir mais ar a ser misturado com a massa de combustível.

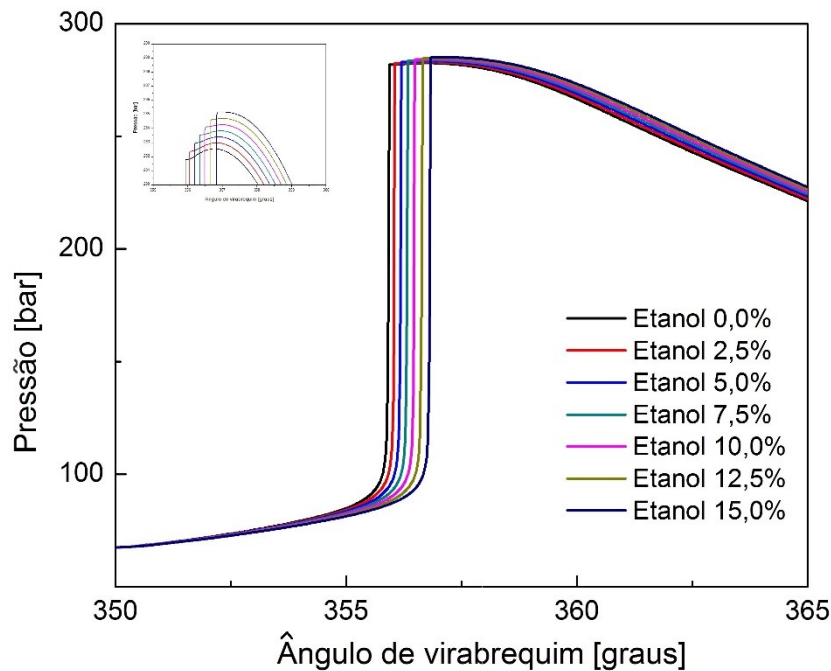
Foi considerado $11,5 \times 10^{-5}$ kg combustível pois a simulação não convergia para valores menores, e a não convergência pode ser explicada pelo fato de que o mecanismo cinético adotado apresenta aproximadamente 20000 mil reações e quase 500 espécies químicas, tendo dessa forma muitos graus de liberdade que podem influenciar a convergência da solução. Assim, variando o volume deslocado, também pôde-se ter uma ideia da massa necessária para que ocorresse combustão mais próxima da estequiométrica, já que o programa não ajusta automaticamente a massa de combustível para as diferentes rotações.

Ainda, tem-se mais uma análise em relação ao etanol. Pode ser observado que, para as duas cilindradas, aumentando a porcentagem de etanol a potência de expansão aumentou, o que a princípio pode ir à contramão do bom senso, pois o poder energético do etanol (por unidade de massa) é menor quando comparado ao diesel. Além das possíveis razões anteriormente levantadas, têm outras que podem dar suporte a este tipo de comportamento. A massa de combustível foi mantida constante para todas as simulações ($11,5 \times 10^{-5}$ kg de mistura) assim como o ângulo de injeção (ou os ângulos de injeção no caso das simulações com injeções múltiplas). Isto pode gerar a seguinte hipótese: o ponto de injeção do motor (numericamente) não estava no ponto de injeção que gera o torque máximo. Quando adicionado o etanol, começou a adiar o início da combustão levando o pico de pressão para mais perto do ponto de torque máximo o que leva o sistema a possuir uma maior potência de expansão. Observa-se aqui o peso do número de cetanos do etanol na mistura combustível, já que o mesmo tem um

NC de 11, levando o sistema a ignitar um pouco depois, aumentando o conteúdo de etanol e aproximando do ponto de máximo torque.

Para confirmar essa hipótese, o gráfico da Figura 19 foi gerado com dados de pressão em função do ângulo de virabrequim, a partir dos dados da simulação com volume deslocado de 400 cm³, injeção principal e 3000 rpm.

Figura 19 – Pressão em função do ângulo de virabrequim para as diferentes porcentagens de etanol.



Fonte: Autor (2019).

Com esses resultados, é possível identificar como a pressão máxima se desloca para mais próximo do PMS (360°) com o aumento da porcentagem de etanol. Isso implica que a combustão vai realizar mais trabalho de expansão, dos gases para o pistão, quando o pistão estiver se deslocando do PMS para o PMI. Considerando o inverso, diminuindo a porcentagem de etanol, o pico de pressão se afasta do PMS, e nesse caso, a combustão realiza menos trabalho de expansão, dos gases para o pistão, quando o pistão estiver se deslocando de PMS para PMI.

4.3 EMISSÕES DE POLUENTES

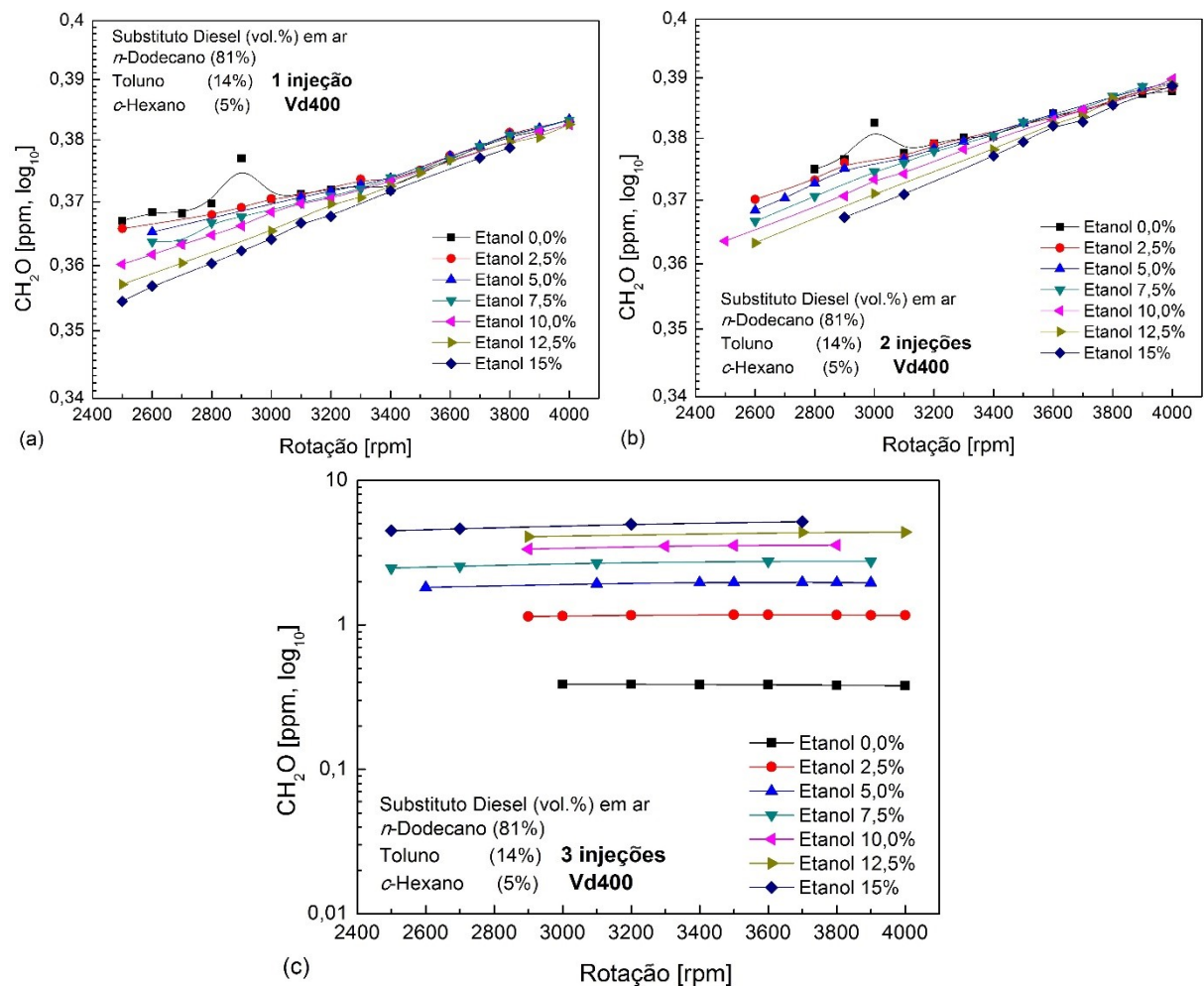
Nesta subseção são discutidas as emissões de formaldeído (CH₂O), monóxido de carbono (CO) e monóxido de nitrogênio (NO) devido à presença de etanol na mistura de

combustão, nas diferentes condições de injeção propostas. Porém, aqui não é feita a comparação entre volume deslocado de 400 e 500 cm³, somente é discutido a influência do etanol e das diferentes injeções para $V_d=400$ cm³.

4.3.1 Formação de formaldeído

O formaldeído é um poluente tóxico, que deve ser controlado devido a sua variedade de efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente. Aqui é analisada a formação do mesmo, sendo assim, informações abrangentes sobre seus efeitos negativos podem ser encontrados em Cogliano *et al.* (2005) e Salthammer, Mentese e Marutzky (2010). A Figura 20 apresenta os resultados da simulação para CH₂O com VD400.

Figura 20 – Formação de formaldeído: (a) 1 injeção, (b) 2 injeções, (c) 3 injeções.



Fonte: Autor (2019)

Os gráficos (a) e (b), com 1 e 2 injeções, respectivamente, apresentam comportamentos semelhantes. É visto que para 1 e 2 injeções o aumento da porcentagem de etanol diminui a formação de formaldeído, porém, o aumento da rotação aumenta as emissões. Isso pode ser explicado pelo fato de que o etanol aumenta a pressão e temperatura devido ao maior atraso de ignição acumular combustível para queimar (Figura 7), entendendo-se assim, que o poluente forma-se mais em condições de temperatura e pressão mais baixas. Com o aumento da rotação há menos tempo para desenvolver a combustão, tendo maior queima incompleta (que depende também da reatividade do combustível, assim como do nível de temperatura e pressão atingidos no cilindro) mas com pouca diferença de emissão entre as rotações.

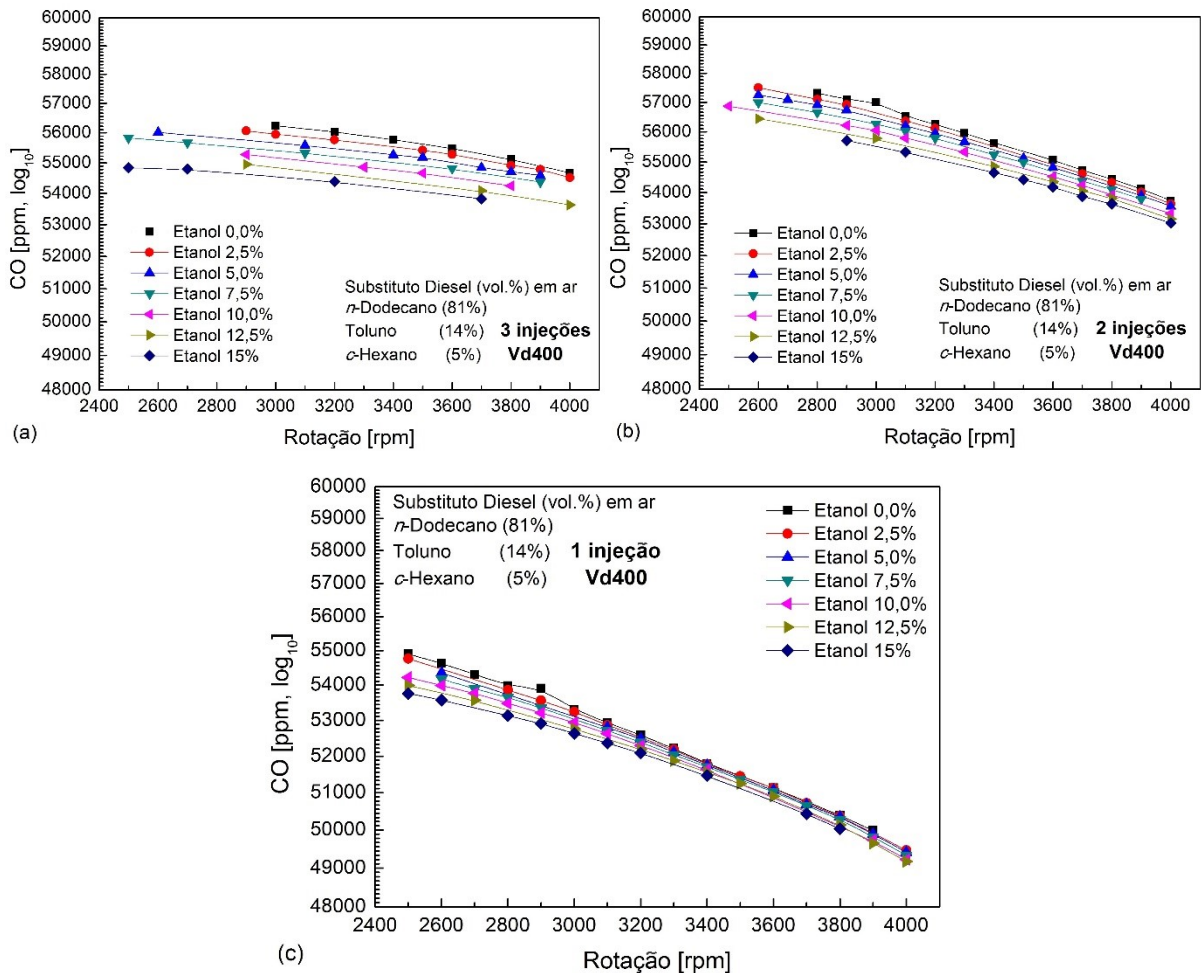
Já o gráfico (c) apresenta comportamento inverso de emissões em relação às porcentagens de etanol. Para as 3 injeções, as emissões são maiores com o aumento da porcentagem de etanol. Ainda, as faixas de etanol, de 2,5 a 15,0%, apontam emissões muito maiores do que para 1 e 2 injeções. Nesse caso, o início da terceira injeção é após o PMS e a combustão dessa mistura tardia dá-se mais ao final do período de combustão, o que acarreta em muito mais queima incompleta do que pelo aumento da rotação, influenciada ainda pela maior resistência (maior IDT) do etanol na mistura. Entende-se, portanto, que a formação do poluente em condição de queima incompleta é fortemente influenciada pelo etanol, tendo a hidroxila da molécula de etanol como maior influenciadora na formação do poluente. Também, a massa total injetada é dividida entre as 3 injeções, tornando a temperatura média menor nesse caso do que para as condições de 1 e 2 injeções.

Com isso, pode ser visto que a estratégia de múltiplas injeções com período de injeção após o PMS usando etanol pode ser um limitante em termos de emissões, pois são muito maiores do que a combustão com substituto diesel puro. Assim, a maior presença de etanol em combustão incompleta e em condições de temperatura e pressão mais baixas favorece e tem maior influência à formação de formaldeído.

4.3.2 Formação de monóxido de carbono

A Figura 21, abaixo, apresenta as simulações para as 3 condições de injeção de combustível, na diferentes porcentagens de etanol, analisando as emissões de CO com Vd400.

Figura 21 – Formação de monóxido de carbono: (a) 3 injeções, (b) 2 injeções, (c) 1 injeção.



Fonte: Autor (2019).

Os três gráficos apresentam comportamento semelhante em relação a emissão de CO. Em todos, o aumento da porcentagem de etanol diminui as emissões devido a diminuição da massa de substituto diesel que tem maior número de átomos de carbono e assim, tem maior influência na formação do poluente.

A influência das diferentes configurações de injeção pode ser percebida na quantidade de emissões, visto que para 2 e 3 injeções as emissões são maiores do que para 1 injeção. Analisando os gráficos de (c) para (a) vê-se que as emissões aumentam e ainda a diferença de emissões entre a menor e maior rotação diminui. A pressão e temperatura de pico são maiores ao injetar combustível em uma etapa, assim, vê-se que a formação de CO é maior em condições de temperatura e pressão mais baixas.

Contudo, entre os três gráficos, vê-se que a condição mais favorável para maior formação de CO é para a menor rotação na configuração de 2 injeções (PI+IP). Entende-se

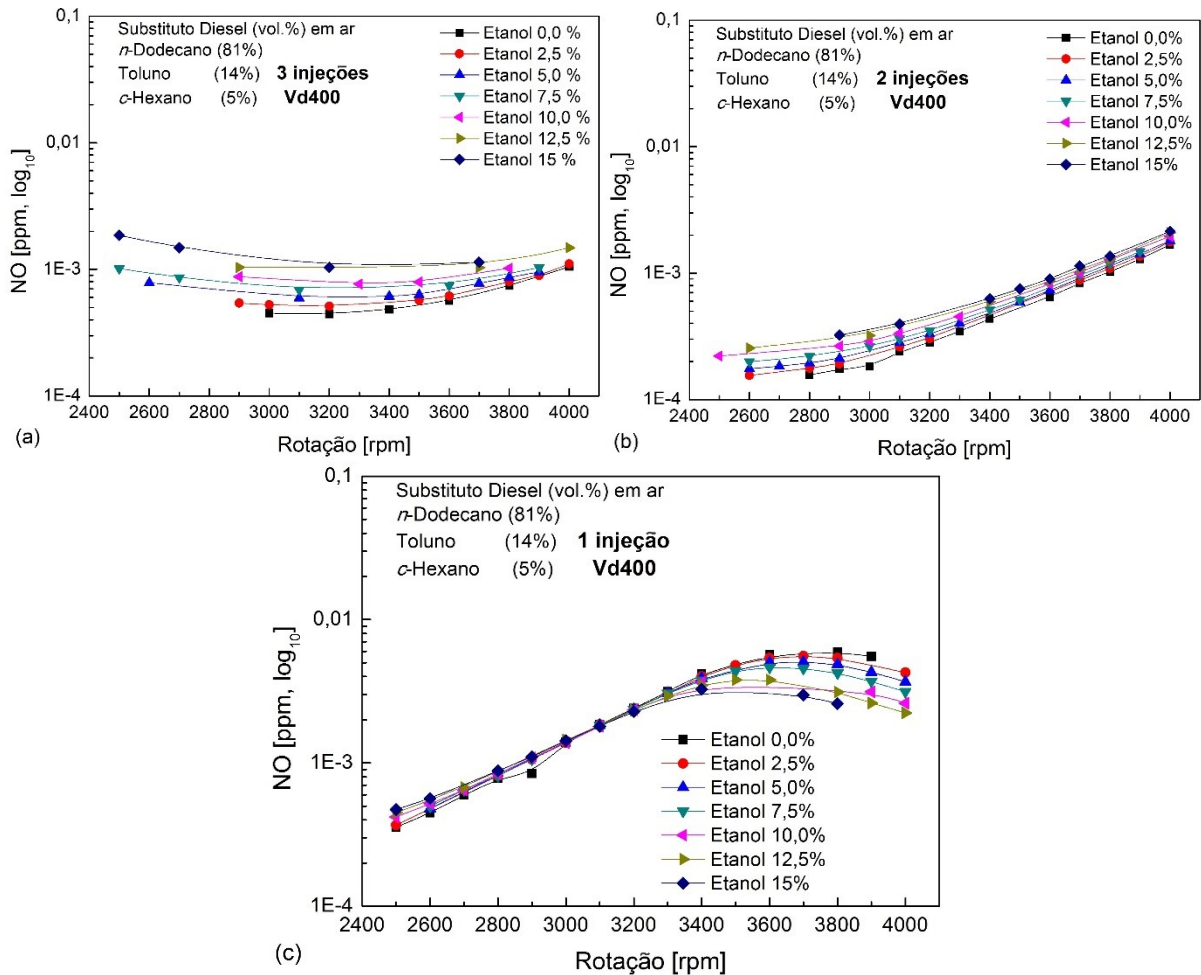
portanto que há uma condição de pressão e temperatura mais favorável para formação de CO, visto que nessa configuração as condições são intermediárias.

Assim, para emissões de CO, a estratégia de múltiplas injeções não teve maior benefício por amenizar a pressão e temperatura e favorecer a formação do poluente.

4.3.3 Formação de monóxido de nitrogênio

A Figura 22 apresenta as simulações para as 3 condições de injeção de combustível, na diferentes porcentagens de etanol, analisando as emissões de NO.

Figura 22 – Formação de monóxido de nitrogênio: (a) 3 injeções, (b) 2 injeções, (c) 1 injeção.



Fonte: Autor (2019)

Analisando o gráfico (c) com 1 injeção, as emissões são maiores com a porcentagem de etanol até 3000 rpm aproximadamente, após isso as misturas com etanol apresentam menores valores de emissão. Nesse caso, somente com a injeção principal, vemos que o etanol pode ser

utilizado para diminuir as emissões de NO em operações de rotação acima de 3100 rpm. Motores de ignição por compressão operam normalmente em baixas rotações, assim vemos que motores que operam em altas rotações e tem somente a injeção principal, podem ter menores emissões de NO ao acrescentar etanol na mistura do combustível.

Analisando agora os gráficos (a) e (b), vemos que a estratégias de 3 e 2 injeções não apresentam diminuição de NO com o uso de etanol, para nenhuma das rotações. Contudo, para toda a faixa de rotação, a média das emissões são menores nos dois casos em comparação a combustão com 1 injeção. Entende-se, portanto, que NO forma-se mais em condições de pressão e temperatura mais altas, pois em 2 e 3 injeções a massa total é dividida e ameniza essas condições. Sendo assim, a estratégia da utilização de pré e pós-injeção pode ser utilizada para menores emissões de NO, em média. Entre os 3 casos, o gráfico (b) com pré-injeção e injeção principal apresentam a menor média, ficando abaixo de 1×10^{-3} ppm.

Os maiores valores de emissão de NO atingidos pelas misturas de etanol podem ser explicadas pelo fato de que o etanol aumentou a pressão e temperatura no cilindro devido ao maior atraso de ignição. Como visto na subseção 2.5, misturas com maior IDT acarretam num aumento brusco da pressão devido ao acúmulo de combustível, conseqüentemente o aumento da temperatura.

5 CONCLUSÃO

Com este trabalho foi possível analisar numericamente um motor simplificado de ignição por compressão com mecanismo de cinética detalhado acoplado, usando como combustível misturas de substitutos de óleo diesel e etanol, chegando em algumas conclusões.

Viu-se que o etanol aumentou o atraso de ignição gerando pico de pressão maior com o aumento de sua porcentagem na mistura de combustível, e que aumentou a potência de expansão. Devido à variação do volume deslocado, pôde-se ter uma ideia da massa de combustível necessária para o programa simular uma combustão mais próxima da estequiométrica, já que o programa não é capaz de ajustar automaticamente a massa para as diferentes rotações.

Analisou-se que a estratégia de injeções múltiplas após o PMS pode ser um limitante em termos de emissões de formaldeído ao usar etanol nesse mistura tardia. Entendeu-se que há uma condição de pressão e temperatura mais favorável para formação de CO, e que injeções múltiplas não ajudou na diminuição do mesmo. Ainda, motores que operam em altas rotações e tem somente a injeção principal, podem ter menores emissões de NO ao acrescentar etanol na mistura combustível. Contudo, há algumas considerações a fazer devido às hipóteses simplificativas adotadas nessa simulação.

A razão de equivalência de Vd400 apresentou valores entre $3,4 < \phi < 1,2$ para a faixa de rotação adotada, os quais representam misturas ricas em combustível bem acima do padrão, assim, sabe-se que os valores das emissões das espécies químicas analisadas estão sendo fortemente influenciados pela mistura altamente rica, que gera muito mais queima incompleta. Ainda, todas as hipóteses simplificativas adotadas fazem grande diferença em comparação a resultados reais. Por exemplo, sabe-se que o etanol tem maior calor de vaporização do que o substituto diesel, assim, a temperatura média de combustão poderia ser menor e as emissões de NO seriam menores ao utilizar etanol, porém, conforme as hipóteses simplificativas, não há o processo de vaporização nas simulações. Dessa forma, as análises foram feitas levando-se em consideração todas as simplificações, analisando somente os resultados gerados pela simulação deste trabalho.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para obter melhores resultados, com a confirmação ou não dos resultados obtidos no presente estudo, faz-se necessário uma nova simulação, porém, implementando equações e funções que a faça reproduzir um motor mais completo. Assim, algumas sugestões são apontadas.

- ✓ Função que represente a abertura e fechamento de válvulas de forma mais realista, para gerar perdas de carga nas válvulas;
- ✓ Função que represente perda de pressão através de todo o duto de admissão;
- ✓ Modelos de troca térmica para pistão, paredes do cilindro, cabeçote e válvulas;
- ✓ Função que inclua os termos de transformação de fase do combustível de líquido para gasoso;
- ✓ Função que inclua recirculação dos gases de exaustão.

REFERÊNCIAS

- A FRASSOLDATI,; FARAVELLI, T; RANZI, E. Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons at high temperature. **Combustion And Flame**, [S.l.], v. 135, n. 1-2, p.97-112, out. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-2180\(03\)00152-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-2180(03)00152-4).
- ANSTALT FÜR VERBRENNUNGSKRAFTMASCHINEN LIST (AVL), AVL BOOST** software version 2018 – Theory, Graz, Austria, 2013.
- BAI, Yuanqi; WANG, Ying; WANG , Xiaochen; WANG , Peng. Development of a skeletal mechanism for tri-component diesel surrogate fuel: N-hexadecane/iso-cetane/1 methylnaphthalene. **Fuel**, [S.l.], v. 259, p.116-217, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116217>.
- BRUNETTI, Franco. **Motores de combustão interna**: volume 1. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2012.
- CANCINO, Leonel Rincón. **Development and Application of Detailed Chemical Kinetics Mechanisms for Ethanol and Ethanol Containing Hydrocarbon Fuels**. 2009. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- COGLIANO, Vincent James et al. Meeting Report: Summary of IARC Monographs on Formaldehyde, 2-Butoxyethanol, and 1- tert -Butoxy-2-Propanol. **Environmental Health Perspectives**, [S.l.], v. 113, n. 9, p.1205-1208, set. 2005. Environmental Health Perspectives. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.7542>.
- CRECK. **The CRECK Modeling Group**: Detailed kinetic mechanisms and CFD of reacting flows. 2019. Disponível em: <<http://creckmodeling.chem.polimi.it/>>. Acesso em: 2 set. 2019.
- CUOCI, A; Frassoldati, A; Faravelli, T; Ranzi, E.. Formation of soot and nitrogen oxides in unsteady counterflow diffusion flames. **Combustion And Flame**, [S.l.], v. 156, n. 10, p.2010-2022, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.06.023>.
- DAVID G. Goodwin; RAYMOND L. Speth; HARRY K. Moffat; BRYAN W. Weber. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <https://www.cantera.org>, 2018. Version 2.4.0. doi:10.5281/zenodo.1174508.
- ELZAHABY, Aly M.; ELKELAWY, Medhat; BASTAWISSI, Hagar Alm-Eldin; EL_MALLA, Saad Mostafa; NACEB, Abdel Moneim M.. 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**, [S.l.], n. 27, p.927-937, mar. 2018.
- FARAVELLI, T; FRASSOLDATI, A.; RANZI, E.. Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures. **Combustion And Flame**, [S.l.], v. 132, n. 1-2, p.188-207, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-2180\(02\)00437-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-2180(02)00437-6).

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. New York: McGrawHill Book CO, 1988.

LEITE, R. A. C. d. C.; LEAL, M. R. A. L. V. **O biocombustível no Brasil. Novos estudos CEBRAP**, scielo, p. 15 – 21, 07 2007. ISSN 0101-3300. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010133002007000200003&nrm=o>. Acesso em: 05 out. 2018.

LIU, Xinlei; WANG, Hu; WANG, Xiaofeng; ZHENG, Zunqing; YAO, Mingfa. Experimental and modelling investigations of the diesel surrogate fuels in direct injection compression ignition combustion. **Applied Energy**, [S.l.], v. 189, p.187-200, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.054>.

MARTINS, Jorge. **Motores de Combustão Interna**. 4. ed. Porto: Publindústria, 2013.

MERKER, Günter P. et al. **Combustion Engines Development: Mixture Formation, Combustion, Emissions and Simulation**. Berlin: Springer, 2009.

MOHAN, Balaji; YANG, Wenming; CHOU, Siaw Kiang. Fuel injection strategies for performance improvement and emissions reduction in compression ignition engines—A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 28, p.664-676, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.051>.

PITZ, William J.; MUELLER, Charles J.. Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. **Progress In Energy And Combustion Science**, [S.l.], v. 37, n. 3, p.330-350, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.004>.

RAMIREZ L., H. P.; HADJ-ALI, K; DIÉVART, P.; MORÉAC G.; DAGAUT P.. Kinetics of Oxidation of Commercial and Surrogate Diesel Fuels in a Jet-Stirred Reactor: Experimental and Modeling Studies. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 24, n. 3, p.1668-1676, 18 mar. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef9015526>.

RANZI, Eliseo; FRASSOLDATI, Alessio, STAGNI, Alessandro; PELUCCHI, Matteo; CUOCI, Alberto; FARAVELLI, Tiziano. Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels. **International Journal Of Chemical Kinetics**, [S.l.], v. 46, n. 9, p.512-542, 25 jul. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/kin.20867>.

RANZI, E.; FRASSOLDATI, A.; GRANA, R.; CUOCI A.; FARAVELLI, T.; KELLEY, A.P.; LAW, C.K.. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. **Progress In Energy And Combustion Science**, [S.l.], v. 38, n. 4, p.468-501, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.004>.

RMG. **Reaction Mechanism Generator**. 2019. Disponível em: <<https://rmg.mit.edu/>>. Acesso em: 20 out. 2019.

SALTHAMMER, Tunga; MENTESE, Sibel; MARUTZKY, Rainer. Formaldehyde in the Indoor Environment. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 110, n. 4, p.2536-2572, 14 abr. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr800399g>.

SAHIN, Z.; DURGUN, O.. Prediction of the Effects of Ethanol-Diesel Fuel Blends on Diesel Engine Performance Characteristics, Combustion, Exhaust Emissions, and Cost. **Energy & Fuels**, [S.I.], v. 23, p.1707-1717, 02 out. 2009.

WESTBROOK, Charles K.; MIZOBUCHI, Yasuhiro; POINSOT, Thierry J.; SMITH, Phillip J.; WARNATZ, Jurgen. Computational combustion. **Proceedings Of The Combustion Institute**, [S.I.], v. 30, n. 1, p.125-157, jan. 2005. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.275>.

WESTBROOK, Charles K.; DRYER, Frederick L. Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames. **Combustion Science And Technology**, [S.I.], v. 27, n. 1-2, p.31-43, dez. 1981. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.1080/00102208108946970>.

YU, Liang *et al.* Experimental and modeling validation of a large diesel surrogate: Autoignition in heated rapid compression machine and oxidation in flow reactor. **Combustion And Flame**, [S.I.], v. 202, p.195-207, abr. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.012>.