

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Filipe Silva Cota

**DESENVOLVIMENTO DE MECANISMOS CINÉTICOS QUÍMICOS REDUZIDOS
PARA DIFERENTES MISTURAS DE GASOLINA E ETANOL**

Belo Horizonte,

Julho/2018

Filipe Silva Cota

**DESENVOLVIMENTO DE MECANISMOS CINÉTICOS QUÍMICOS REDUZIDOS
PARA DIFERENTES MISTURAS DE GASOLINA E ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Energia e sustentabilidade
Orientador: Ramon Molina Valle
Coorientador: Gustavo de Queiroz Hindi

Belo Horizonte, MG

Julho/2018

Cota, Filipe Silva.

C843d Desenvolvimento de mecanismos cinéticos químicos reduzidos para diferentes misturas de gasolina e etanol [manuscrito] / Filipe Silva Cota. – 2018.
134 f., enc.: il.

Orientador: Ramón Molina Valle.

Coorientador: Gustavo de Queiroz Hindi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 126-134.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Gasolina - Teses. 3. Álcool - Teses. 4. Automóveis - Ignição - Teses. 5. Motores de combustão interna - Teses. I. Valle, Ramón Molina. II. Hindi, Gustavo de Queiroz. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
 31270-901 - Belo Horizonte - MG
 Tel.: +55 31 3409.5145
 E-mail: cpqme@demec.ufmg.br

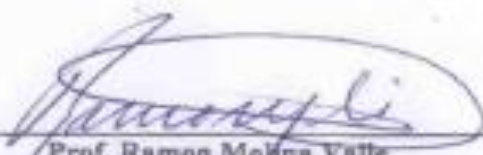
**"DESENVOLVIMENTO DE MECANISMOS CINÉTICOS QUÍMICOS
 REDUZIDOS PARA DIFERENTES MISTURAS DE GASOLINA E
 ETANOL"**

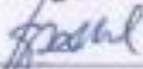
FILIPE SILVA COTA


Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Mestre em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "ENERGIA E SUSTENTABILIDADE".


Dissertação aprovada no dia 30 de julho de 2018.

Por:


 Prof. Ramon Molina Valle
 Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG


 Dr. Gustavo de Queiroz Hindi
 Coorientador - Alsen Sverige AB - ALTEN SVG - Suécia


 Prof. Fabricio Jose Pacheco Pujatti
 Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG


 Prof. Jose Guilherme Coelho Baeta
 Departamento de Engenharia Mecânica/ UFMG

AGRADECIMENTOS

Início agradecendo a Deus. Não só pela grande oportunidade de seguir a carreira que escolhi e me faz feliz, mas também por me capacitar para isso e por me cercar de pessoas tão maravilhosas que me apoiam e fortalecem sempre.

Agradeço aos meus pais João e Maria por sempre acreditarem em mim, por serem tão compreensivos e por sempre terem um conselho que me ajudasse solucionar qualquer problema. Agradeço aos meus irmãos Cíntia e Vinícius pelo apoio e por compreenderem a minha ausência em tantos encontros.

A Fiat Chrysler Automobiles por fomentar o tema da pesquisa deste trabalho além de fornecer suporte material e profissional através do Programa de Residência Tecnológica para Engenheiros sem o qual esse trabalho não teria sido viável.

Aos meus amigos e companheiros do Centro de Tecnologia da Mobilidade e do Mestrado pela parceria ao longo desta jornada, especialmente a Clarissa, Raphael, Gabriela e Rosiana por todas contribuições ao meu projeto e pela amizade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ramon Molina Valle e meu coorientador Gustavo de Queiroz Hindi, por sua grande contribuição, com suas ideias e sugestões durante o mestrado e na elaboração da dissertação final.

Ao colegiado, professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFMG por sua colaboração com a minha formação.

Agradeço a Converge Science Inc. pelo suporte teórico, pelas sugestões e pela disponibilização do CONVERGE, utilizado neste projeto.

Agradeço aos meus mais que amigos Alessandro, Monique, Ana Carolina e Fábio por serem tão importantes em minha vida, pelas sugestões e correções no desenvolvimento da dissertação e por me oferecerem momentos de descontração que com certeza me ajudaram nos momentos mais difíceis.

Por fim, a todos os amigos que de alguma forma contribuíram com a conclusão do meu mestrado,

Meus sinceros agradecimentos.

A musical score consisting of three staves. The top staff begins with a treble clef and a key signature of one sharp (F#). It contains a sequence of notes, including a complex sixteenth-note passage. Below this passage is the instruction "cresc." with a left-pointing arrow. The staff continues with a long note, followed by a series of eighth notes, and ends with a fermata. The middle staff starts with a treble clef and contains a series of notes, including a long note with a fermata. Below this staff is the instruction "ff". The bottom staff starts with a treble clef and contains a series of notes, including a long note with a fermata. Below this staff is the instruction "rit.".

“... Sei que a arte é irmã da ciência. Ambas filhas de um Deus Fugaz...”

Gilberto Gil

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| LISTA DE FIGURAS | VIII |
| LISTA DE TABELAS | XI |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | XII |
| RESUMO | XV |
| ABSTRACT | XVI |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 1.1 Objetivos | 21 |
| 1.2 Organização do trabalho..... | 22 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 23 |
| 2.1 Referencial teórico | 23 |
| 2.1.1 Combustíveis | 23 |
| 2.1.2 Cinética Química..... | 30 |
| 2.1.2.1 Reações globais e reações elementares..... | 30 |
| 2.1.2.2 Lei de ação de massas..... | 33 |
| 2.1.3 Combustão de hidrocarbonetos e compostos oxigenados | 34 |
| 2.1.3.1 Reações em altas temperaturas | 39 |
| 2.1.3.2 Reações em baixas temperaturas | 46 |
| 2.1.4 Combustão em motores de ignição por centelha..... | 49 |
| 2.1.4.1 Combustão normal..... | 49 |
| 2.1.4.2 Combustão anormal | 51 |
| 2.1.5 Modelos computacionais..... | 52 |
| 2.1.5.1 Propriedades termodinâmicas | 53 |
| 2.1.5.2 Equação de estado..... | 55 |
| 2.1.5.3 Solver de cinética química detalhada (<i>SAGE</i>) | 57 |
| 2.1.5.4 Efeito da pressão no coeficiente de taxa..... | 60 |
| 2.1.5.5 Atraso de ignição | 63 |
| 2.1.5.6 Velocidade de chama laminar..... | 65 |
| 2.1.6 Redução de mecanismos cinéticos | 71 |
| 2.1.6.1 Gráfico de relação direta (<i>DRG</i>)..... | 71 |
| 2.1.6.2 Gráfico de relação direta com propagação de erros (<i>DRGEP</i>).. | 76 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 2.1.6.3 | Análise de sensibilidade | 79 |
| 2.1.6.4 | Agrupamento de isômeros | 80 |
| 2.2 | Estado da arte..... | 84 |
| 3 | METODOLOGIA..... | 89 |
| 3.1 | Composição dos combustíveis | 89 |
| 3.2 | Desenvolvimento dos mecanismos reduzidos..... | 92 |
| 3.2.1 | Método 1: Desenvolvimento do mecanismo detalhado | 92 |
| 3.2.1.1 | Redução do mecanismo detalhado..... | 96 |
| 3.2.2 | Método 2: Fusão de mecanismos reduzidos..... | 100 |
| 3.3 | Validação dos mecanismos cinéticos..... | 102 |
| 4 | RESULTADOS | 104 |
| 4.1 | Resultados para a composição dos <i>blends</i> | 104 |
| 4.2 | Resultados para os mecanismos desenvolvidos | 105 |
| 4.3 | Resultados para tempo atraso de ignição..... | 106 |
| 4.4 | Resultados para velocidade de chama laminar | 114 |
| 4.5 | Resultados para o tempo de processamento | 121 |
| 4.6 | Discussão dos resultados..... | 122 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 124 |
| 6 | TRABALHOS FUTUROS..... | 127 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 128 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Demanda de energia mundial por setores | 17 |
| Figura 2 - Evolução da demanda energética mundial e das emissões de gases poluentes e do efeito estufa..... | 18 |
| Figura 3 - Influência do mecanismo cinético no esforço computacional em simulação numérica | 20 |
| Figura 4 - Distribuição percentual da produção de etanol anidro e hidratado, segundo grandes regiões brasileiras, ano referência 2016 | 26 |
| Figura 5 - Vendas de etanol e gasolina entre 2017 e 2018 no Brasil | 28 |
| Figura 6 – Sequência temporal da evolução da velocidade de chama para gasolina e etanol. Método schlieren | 29 |
| Figura 7 - Hierarquia no mecanismo reação de combustão de hidrocarbonetos | 36 |
| Figura 8 - Tempo de indução para a combustão de n-C ₇ H ₁₆ /Ar em condições estequiométricas e pressão | 38 |
| Figura 9 - Fórmula estrutural do radical n-Propil evidenciando as energias de dissociação de suas ligações | 41 |
| Figura 10 - Fórmula estrutural dos radicais vinil e isopropil | 42 |
| Figura 11 - Ressonância no radical fenolato | 43 |
| Figura 12 - Estrutura molecular do 2-penteno..... | 44 |
| Figura 13 – Etapas da combustão em motores de ignição por centelha | 49 |
| Figura 14 – Efeito da variação do avanço de ignição na pressão no cilindro | 50 |
| Figura 15 – Pressão no interior do cilindro com ocorrência de detonação..... | 52 |
| Figura 16 - Fragmento do arquivo <i>therm.dat</i> com coeficientes <i>NIST-JANNAF</i> para a espécie química H ₂ | 53 |
| Figura 17 - Diagrama de um reator esférico e volume constante com massa fixa e perfeitamente misturada | 64 |
| Figura 18 - Cálculo do tempo de indução na ferramenta Chemistry do <i>software</i> CONVERGE | 64 |
| Figura 19 - Fragmento de arquivo <i>transport.dat</i> | 68 |
| Figura 20 - Etapas de desenvolvimento do grafo hipotético para a espécie base A em uma redução de mecanismo através do método DRG..... | 74 |

| | |
|--|-----|
| Figura 21 - Fluxograma do método DRG aplicado pela ferramenta Chemistry do <i>software</i> CONVERGE | 76 |
| Figura 22 - Fragmento de um mecanismo considerando A como espécie de interesse | 77 |
| Figura 23 - Comparação entre as curvas de entropia para a espécie C ₂ H ₅ O para os mecanismos <i>TRF</i> e de Marinov | 95 |
| Figura 24 - Fluxograma das etapas de redução de mecanismos pela ferramenta Chemistry ... | 97 |
| Figura 25 - Atraso de ignição para E0, 10bar | 107 |
| Figura 26 - Atraso de ignição para E0, 20bar | 107 |
| Figura 27 - Atraso de ignição para E0, 40bar | 107 |
| Figura 28 - Atraso de ignição para E40, 10bar | 108 |
| Figura 29 - Atraso de ignição para E40, 30bar | 108 |
| Figura 30 - Atraso de ignição para E40, 50bar | 108 |
| Figura 31 - Atraso de ignição para E100, 10bar | 109 |
| Figura 32 - Atraso de ignição para E100, 30bar | 109 |
| Figura 33 - Atraso de ignição para E100, 50bar | 109 |
| Figura 34 - Atraso de ignição para E0, 10bar | 110 |
| Figura 35 - Atraso de ignição para E0, 20bar | 110 |
| Figura 36 - Atraso de ignição para E0, 40bar | 111 |
| Figura 37 - Atraso de ignição para E40, 10bar | 111 |
| Figura 38 - Atraso de ignição para E40, 30bar | 111 |
| Figura 39 - Atraso de ignição para E40, 50bar | 112 |
| Figura 40 - Atraso de ignição para E100, 10bar | 112 |
| Figura 41 - Atraso de ignição para E100, 30bar | 112 |
| Figura 42 - Atraso de ignição para E100, 50bar | 113 |
| Figura 43 - Velocidade de chama laminar para E0, 373 K, 10 bar | 115 |
| Figura 44 - Velocidade de chama laminar para E0, 373 K, 15 bar | 115 |
| Figura 45 - Velocidade de chama laminar para E0, 373 K, 20 bar | 115 |
| Figura 46 - Velocidade de chama laminar para E0, 373 K, 25 bar | 116 |
| Figura 47 - Velocidade de chama laminar para E22, 360 K, 1 bar | 116 |
| Figura 48 - Velocidade de chama laminar para E50, 360 K, 1 bar | 116 |
| Figura 49 - Velocidade de chama laminar para E50, 480 K, 1 bar | 117 |
| Figura 50 - Velocidade de chama laminar para E70, 360 K, 1 bar | 117 |
| Figura 51 - Velocidade de chama laminar para E85, 360 K, 1 bar | 117 |
| Figura 52 - Velocidade de chama laminar para E80, 480 K, 1 bar | 118 |

| | |
|---|-----|
| Figura 53 – Desvio em relação aos dados experimentais – E22, 360 K, 1 bar | 119 |
| Figura 54 – Desvio em relação aos dados experimentais – E50, 360 K, 1 bar | 119 |
| Figura 55 – Desvio em relação aos dados experimentais – E70, 360 K, 1 bar | 120 |
| Figura 56 – Desvio em relação aos dados experimentais – E85, 360 K, 1 bar | 120 |
| Figura 57 - Tempo de processamento para cada mecanismo | 121 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Composição química aproximada de uma amostra de gasolina brasileira sem adição de etanol..... | 24 |
| Tabela 2 - Propriedades da gasolina, etanol e suas misturas | 29 |
| Tabela 3 - Fragmento do mecanismo de oxidação sistema H_2/O_2 | 35 |
| Tabela 4 - Coeficientes para as Equações de estado | 56 |
| Tabela 5 - Dados adicionais para as Equações de estado | 56 |
| Tabela 6 - Fragmento do mecanismo de oxidação do hidrogênio..... | 57 |
| Tabela 7 - Fragmento do mecanismo de oxidação do n-Heptano exemplificando reação de terceiro corpo de colisão para a recombinação de radicais H e OH..... | 60 |
| Tabela 8 - Descrição do arquivo <i>transport.dat</i> | 68 |
| Tabela 9 - Exemplo de formas isoméricas para C_5H_{10} | 81 |
| Tabela 10 - Propriedades dos componentes do combustível..... | 90 |
| Tabela 11 - Teor de etanol nos combustíveis | 91 |
| Tabela 12 - Solução para conflitos de espécies entre os mecanismos para a criação do <i>PRF</i> | 93 |
| Tabela 13 - Solução para conflitos de espécies entre os mecanismos <i>TRF</i> e de Marinov | 96 |
| Tabela 14 - Composição mássica dos blends avaliados | 98 |
| Tabela 15 - Parâmetros de simulação | 98 |
| Tabela 16 - Definição de espécies de interesse para o método <i>DRGEP</i> | 99 |
| Tabela 17 - Parâmetros de tolerância para o método <i>DRGEP-AS-AI</i> | 100 |
| Tabela 18 - Conflitos de espécies entre o mecanismo <i>TRF</i> e Rohl..... | 101 |
| Tabela 19 - Parâmetros de validação..... | 103 |
| Tabela 20 - Parâmetros de refinamento de malha | 103 |
| Tabela 21 - Composição química do combustível base (<i>EO</i>) | 104 |
| Tabela 22 - Composição química dos combustíveis | 105 |
| Tabela 23 - Descrição dos mecanismos desenvolvidos..... | 106 |
| Tabela 24 - Condições para análise de atraso de ignição | 106 |
| Tabela 25 - Condições para análise de velocidade de chama laminar..... | 114 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------------|--|
| AF | Razão ar combustível |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| CTM | Centro de Tecnologia da Mobilidade |
| <i>DRGEP</i> | <i>Directed relation graph with error propagation</i> |
| | <i>Directed relation graph with error propagation associado a análise de</i> |
| <i>DRGEP-AS</i> | <i>sensibilidade</i> |
| | <i>Directed relation graph with error propagation associado a análise de</i> |
| <i>DRGEP-AS-AI</i> | <i>sensibilidade e a agrupamento de isômeros</i> |
| FFV | <i>Flex-fuel vehicle</i> |
| HCCI | <i>Homogeneous charge compression ignition</i> |
| IEA | <i>International Energy Agency</i> |
| LEC | Laboratório de Ensaio de Combustíveis |
| M | Terceiro corpo de colisão |
| MON | <i>Motor octane number</i> |
| NTC | <i>Negative temperature coeficiente</i> |
| PER | <i>Partial equilibrium reactions</i> |
| PR | Peng-Robinson |
| PRF | <i>Primary reference fuel</i> |
| <i>QST</i> | <i>Quasi-steady-state</i> |
| R* | Radical alquila |
| R' | Composto - alceno |
| R'' | Radical vinílico |
| RH | Composto - alceno |
| RK | Redlich-Kwong |
| RKS | Redlich-Kwong-Soave |
| RO ₂ * | Peróxido de alquila |
| RON | <i>Research octane number</i> |

| | |
|------------------|---|
| ROOH | Composto - Hidroperóxido de alquila |
| SAGE | Modelo de cinética detalhada |
| TRF | <i>Toluene reference fuel</i> |
| m_i | Massa da espécie i (kg) |
| N_i | Número de mols da espécie i |
| M_i | Massa molar da espécie i (kg/mol) |
| [X] | Concentração molar da espécie X (mol/m ³) |
| G_m° | Energia livre de Gibbs molar |
| C_{vm}° | Capacidade calorífica a volume constante |
| U_m° | Energia interna específica |
| H_m° | Entalpia molar |
| S_m° | Entropia molar |
| R | Constante universal dos gases |
| ρ | Densidade (kg/m ³) |
| X_i | Fração mássica da espécie i |
| Y_i | Fração molar da espécie i |
| P | Pressão (bar) |
| T | Temperatura (K) |
| v_c | Volume crítico |
| T_c | Temperatura crítica (K) |
| P_c | Pressão crítica (bar) |
| ω | Fator acêntrico |
| $v'_{m,r}$ | Coefficiente estequiométrico para a reação direta para a espécie m |
| $v''_{m,r}$ | Coefficiente estequiométrico para a reação reversa para a espécie m |
| $\dot{\omega}_m$ | Taxa líquida de produção para a espécie m |
| q_r | Taxa de progresso de reação |
| k_{fr} | Coefficiente de taxa para a reação direta |
| k_{rr} | Coefficiente de taxa para a reação reversa |

| | |
|--------------------|--|
| A_r | Fator pré-exponencial |
| E_r | Energia de ativação |
| K_{cr} | Coeficiente de equilíbrio |
| K_{pr} | Constante de equilíbrio |
| τ_{id} | Atraso de ignição (ms) |
| S_L | Velocidade de chama laminar (mm/s) |
| V_k | Velocidade de difusão da espécie |
| \dot{S} | Termo fonte |
| D_k^T | Coeficiente de difusão térmica |
| $d_{n,jk}$ | Notação geral para os parâmetros de difusão de Lennard-Jones |
| ε_{jk} | Potencial de Lennard-Jones efetivo |
| σ_{jk} | Diâmetro de colisão de Lennard-Jones efetivo |
| μ_{jk} | Momento dipolo para a colisão |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| ξ | <i>Relaxation collision number.</i> |
| α_j^* | Polarizabilidade |
| μ_k^* | Momento dipolo para a colisão de moléculas polares |
| λ | Condutividade térmica |
| r_{AB} | Índice de importância |
| R_{AB} | Índice de importância máximo |

RESUMO

O aumento da demanda energética mundial bem como da pressão imposta por regulamentações cada vez mais restritivas quanto à emissão de gases poluentes e do efeito estufa, suscitam a necessidade do uso de combustíveis de origem renovável, alternativos à gasolina e ao diesel que têm suas reservas cada vez mais reduzidas. O uso do etanol como combustível puro ou como aditivo para a gasolina é uma abordagem que visa reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e diminuir a emissão de gases do efeito estufa; Como consequência, é fundamental o desenvolvimento de estudos que busquem adquirir conhecimentos sobre o comportamento físico-químico das misturas gasolina-etanol em suas mais diferentes proporções. Para tal, são necessários mecanismos cinéticos químicos capazes de caracterizar estes combustíveis de maneira satisfatória. Esses mecanismos podem conter centenas ou milhares de espécies e reações químicas elementares, o que torna seu uso impraticável em simulações de combustão para geometrias complexas, como um motor de combustão interna. Essa situação é ainda mais onerosa e difícil quando se trabalha com misturas de combustíveis, como a gasolina brasileira tipo C, que contém 27% de etanol em volume. Considerando o exposto e a necessidade de simulações numéricas para prever o comportamento de motores de combustão interna operando com diferentes misturas de gasolina e etanol, este estudo tem por objetivo a criação e validação de mecanismos cinéticos químicos reduzidos capazes de representar o comportamento da combustão de gasolina e etanol e suas misturas. Para tal, o método *Directed relation graph* com propagação de erros, associado à análise de sensibilidade e agrupamento de isômeros (*DRGEP-AS-AI*) é proposto como ferramenta para a redução sistemática de mecanismos cinéticos detalhados. Como parâmetro de validação, dados do tempo de atraso da ignição e velocidade de chama laminar obtidos experimentalmente são confrontados com os obtidos através de simulações numéricas. Ao final do estudo, três mecanismos reduzidos foram obtidos, sendo o primeiro composto por 239 espécies, o segundo por 115 espécies e o último por 75. Boa concordância entre os dados experimentais e numéricos foi alcançada para os mecanismos, percebendo-se diferenças na precisão dos mesmos de acordo com as condições e composições de combustível utilizadas.

Palavras-chave: *Mecanismos cinéticos químicos reduzidos; Gasolina; Etanol; Atraso de ignição; velocidade de chama laminar.*

ABSTRACT

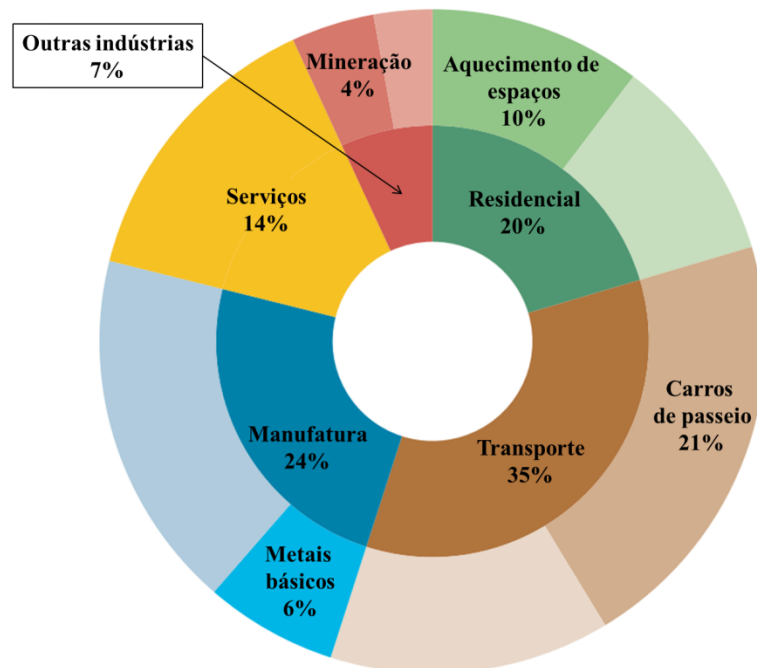
The increase in the energy demand worldwide and the creation of very restrictive regulations to the greenhouse gases emission, raise the need of using renewable fuels, alternatives to gasoline and diesel, which are getting scarce. The use of ethanol as a pure fuel or as an additive to gasoline is an approach on the reduction of fossil fuel dependence and on the reduction of the pollutant gases emission; As a consequence, it is fundamental the development of researches aiming to acquire knowledge on the physical and chemical behavior of gasoline-ethanol blends, on different proportions. For this, chemical kinetic mechanisms capable to characterize those fuels with satisfactory accuracy are needed. However, those mechanisms may have hundreds or thousands of species and elementary chemical reactions, which makes its use on combustion simulations using complex geometries – such as internal combustion engines – impractical. The situation is even more onerous when working with mixtures of fuels, like the Brazilian gasoline type C, that has 27% of ethanol by volume. Considering the above exposed and the need of numerical simulations to predict the behavior of internal combustion engines working with different proportions of gasoline-ethanol mixtures, this work aimed to create and validate reduced chemical kinetic mechanisms capable of representing the course of gasoline-ethanol blends combustion. To achieve that, the method of directed relation graph with error propagation associated with sensitivity analyses and isomer lumping was proposed as a systematic tool for the detailed mechanisms' reduction. Experimental data of ignition delay time and laminar flame speed were used as validation parameters. At the end of the study, three reduced mechanisms were developed, the first one with 239 chemical species, the second with 115 and the third with 75 species. Good agreement between the experimental and numerical data was reached for both mechanisms, perceiving differences in their accuracy according to the conditions and fuel's compositions evaluated.

Keywords: *Reduced chemical kinetic mechanisms; Gasoline; Ethanol; Ignition delay time; Laminar flame speed.*

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a maior mobilidade econômica vêm aumentando a demanda por alimentos, habitação e bens de consumo. Consequente, as perspectivas para a produção de energia, em âmbito mundial, não corroboram com o atendimento da demanda energética. O setor de transporte apresenta-se como um dos principais consumidores de energia com perspectiva de crescimento, Figura 1, (IEA, 2017). O cenário apresentado é preocupante, principalmente no que tange à depreciação das reservas petrolíferas em produção.

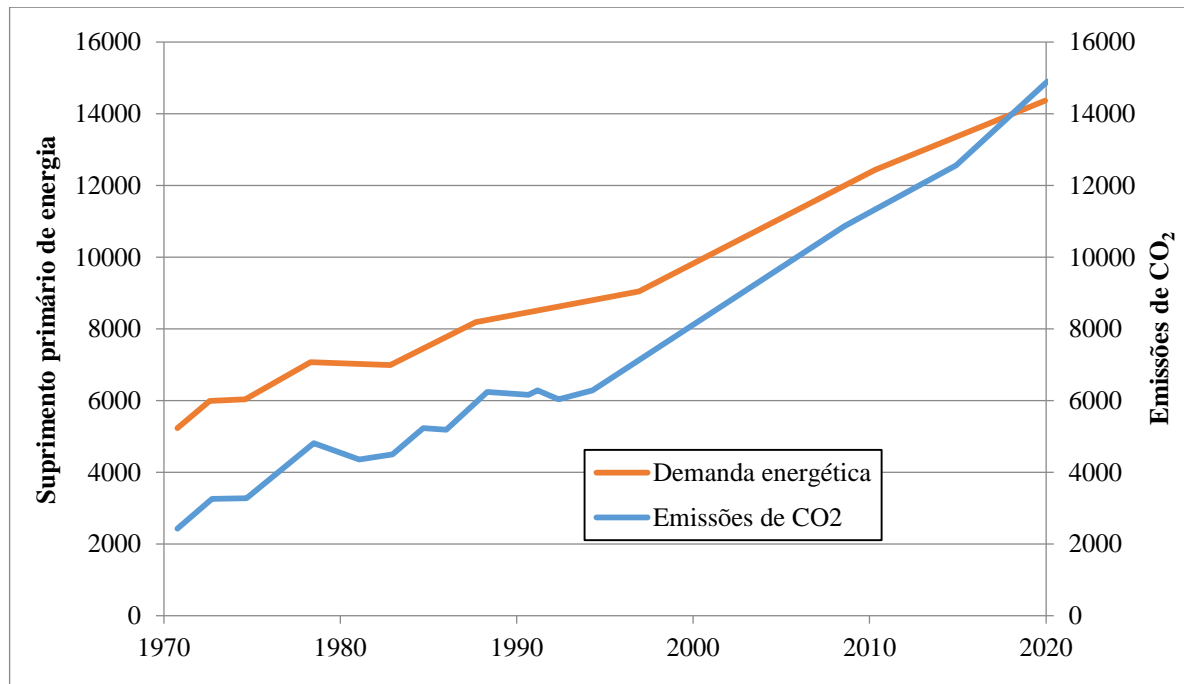
Figura 1 - Demanda de energia mundial por setores



Fonte: Adaptado de IEA, Energy Indicators, 2017

O aumento da demanda energética, a preocupação mundial com meio ambiente, bem como o aumento da pressão imposta por regulamentações cada vez mais restritivas quanto à emissão de gases do efeito estufa, suscitam a necessidade de combustíveis de origem renovável, alternativos à gasolina e ao diesel, (MAHALLAWY & HABIK, 2002). A Figura 2 ilustra a evolução da demanda energética mundial e o aumento nas emissões de gases poluentes e do efeito estufa em equivalentes de CO₂.

Figura 2 - Evolução da demanda energética mundial e das emissões de gases poluentes e do efeito estufa



Nota: Demanda energética: Milhões de toneladas equivalentes de petróleo; Emissões: Milhões de toneladas equivalentes de CO₂.

Fonte: Adaptado de Mahallawy & Habik, 2002.

Dado a incongruência entre a demanda de energia, redução das reservas petrolíferas e questões ambientais, alternativas vêm sendo estudadas e implementadas. Especificamente no Brasil, o uso do etanol vem ganhando espaço no mercado e nas agendas de pesquisa e desenvolvimento (LEITE *et al.*, 2003).

Desde 1931, o etanol vem sendo usado tanto em misturas com a gasolina quanto puro. No Brasil, ganhou maior atenção em 1975 com o início do programa "Pró-Álcool". O programa tornou-se um agente incentivador do desenvolvimento e caracterização deste novo combustível, ademais contribuiu para a inserção do Brasil no cenário tecnológico mundial que, dentre seus objetivos, visa à diversificação de sua matriz energética (LEITE *et al.*, 2003)..

Mais tarde, em 2003, com a introdução dos veículos com tecnologia *flex fuel* na frota brasileira, o etanol conquistou espaço no mercado. Dentre outros benefícios, o etanol é obtido de uma fonte renovável, tem melhores características de combustão e emite menor quantidade de poluentes (DELGADO *et al.*, 2007).

A diversificação dos combustíveis utilizados em motores de combustão interna tem se tornado cada vez mais interessante e necessária, seja pelo desejo de reduzir a dependência atual por combustíveis de origem fóssil, seja pela possibilidade de melhorar as propriedades

dos combustíveis tradicionais, visando maximizar a eficiência e o desempenho dos sistemas nos quais estiverem inseridos.

O uso de misturas de gasolina e etanol como combustível é uma abordagem importante na solução da crise energética e ambiental. O diferencial e a potencialidade do etanol residem em suas propriedades. Como exemplo, pode-se citar que o etanol tem um índice de octanas mais alto que a gasolina, portanto, o uso de misturas de gasolina e etanol permite a operação dos motores com maiores razões de compressão, melhorando a eficiência e a potência de saída dos motores a combustão interna, reduzindo a incidência de *Knock*. Além disso, a inflamabilidade e o percentual de oxigênio nas moléculas de etanol são alguns dos motivos que levam a uma menor emissão de CO e HC decorrentes de sua queima. Devido à menor temperatura de chama, em comparação à gasolina, uma menor perda de calor para as paredes da câmara de combustão e uma maior eficiência térmica são esperadas pelo uso de etanol (BAETA, 2006).

A combustão de hidrocarbonetos de cadeias longas, como ocorre na gasolina, é um processo complexo que pode envolver centenas de espécies químicas e milhares de reações elementares diferentes, o que se torna ainda mais complexo com a utilização de mistura de combustíveis, como é o caso da gasolina brasileira tipo C, que contém 27% em volume de etanol. Após a ignição, as moléculas iniciais do combustível reagem com o Oxigênio (O_2) e entre si, levando a formação de uma grande variedade de compostos e radicais que reagem em diferentes rotas até a formação dos produtos finais, que, no caso de uma combustão completa, são o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O), (MAHALLAWY & HABIK, 2002).

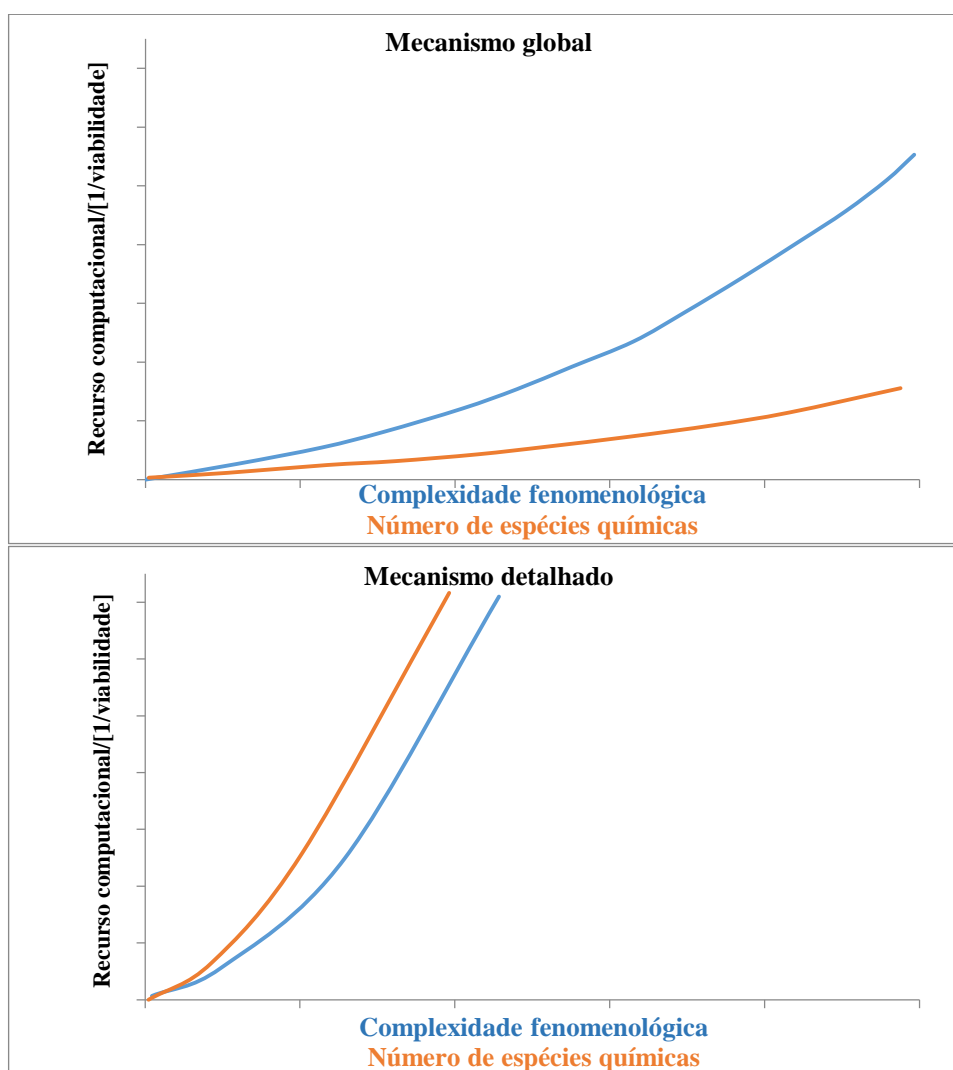
Considerando a necessidade de estudar a mistura de gasolina e etanol em diferentes proporções, a complexidade das reações químicas envolvidas e, muitas vezes, a inviabilidade de realizar ensaios experimentais, a simulação numérica dos processos de combustão, em suas mais diversas aplicações, é uma ferramenta de grande potencial e interesse industrial para o estudo de seu comportamento físico-químico. A simulação numérica representa economia de tempo e recursos financeiros, alcançada pela redução no número de ensaios experimentais necessários para a compreensão dos processos de queima.

As simulações 3D em motores envolvem o desenvolvimento de um conjunto de equações de conservação, tais como: a conservação de energia, de massa e conservação da quantidade de movimento. A variação nas concentrações das espécies químicas no sistema é dependente da concentração inicial do combustível, da temperatura e pressão locais e do comportamento cinético destas espécies, sendo este descrito por modelos cinéticos chamados de mecanismos de cinética química, (RICHARDS *et al.*, 2017).

Os mecanismos cinéticos, ou modelos de cinética detalhada, são descritos como a junção de diversas reações químicas elementares que descrevem passo a passo os caminhos percorridos pelos reagentes até que os mesmos tenham se convertido aos produtos finais. Este conjunto pode conter centenas de espécies químicas e milhares de reações elementares, sendo a sua simulação limitada pela capacidade computacional disponível para a mesma (RICHARDS, *et al.*, 2017; TURNS, 2013).

Devido à sua forte não linearidade, e pelo fato dos mecanismos detalhados conterem um alto número de espécies e reações, o seu uso se torna, muitas vezes, impraticável para aplicações industriais, dado o grande tempo gasto nas simulações, como observado na Figura 3, (CANCINO, 2009).

Figura 3 - Influência do mecanismo cinético no esforço computacional em simulação numérica



Fonte: Adaptado de Cancino, 2009

O aumento no número de espécies químicas e, conseqüentemente, do número de reações elementares em um mecanismo, torna a simulação de sistemas mais complexos cada vez mais onerosa e, muitas vezes, inexequível. O uso de mecanismos cinéticos reduzidos, capazes de reproduzir as principais características dos combustíveis, considerando apenas algumas espécies e reações-chave envolvidas na combustão, é uma alternativa altamente difundida que visa reduzir o esforço computacional despendido durante as simulações, sem perder em qualidade e confiabilidade dos resultados obtidos, (CANCINO, 2009).

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo a criação e validação de mecanismos cinéticos químicos reduzidos capazes de representar o comportamento da combustão da gasolina, etanol e suas diferentes misturas. Buscando atingir o objetivo geral do projeto, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- ✓ Criar um combustível com número reduzido de espécies químicas capaz de representar as misturas avaliadas;
- ✓ Desenvolver um mecanismo detalhado para misturas de gasolina e etanol baseado em mecanismos individuais detalhados já validados;
- ✓ Reduzir o mecanismo completo, tendo como base os componentes do substituto da mistura gasolina/etanol obtido;
- ✓ Criar mecanismos cinéticos reduzidos partindo de modelos já reduzidos para os componentes do substituto da mistura gasolina/etanol obtido;
- ✓ Validar os mecanismos reduzidos obtidos com base em dados de atraso de ignição e velocidade de chama laminar.

Ressalta-se que este estudo é parte integrante de um projeto desenvolvido através de uma parceria entre o Centro de Tecnologia da Mobilidade (CTM/UFMG) do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais com a *Fiat Chrysler Automobiles*® no âmbito do programa de residência tecnológica para engenheiros. Os demais projetos desenvolvidos em paralelo são: *i)* “Validação de mecanismos cinéticos químicos reduzidos para mistura de gasolina e etanol em um motor de combustão interna” (Marília Gabriela Justino Vaz); *ii)* “Avaliação de mecanismo cinético químico reduzido na

predição de emissão de poluentes específicos por motores de combustão interna para misturas de gasolina e etanol” (Clarissa de Moraes Martins) e *iii*) “Avaliação da sensibilidade de mecanismos cinéticos químicos reduzidos para queima de etanol/gasolina na predição do fenômeno da detonação em um motor de combustão interna por simulação *CFD* 3D” (Raphael Meireles Braga).

Tais estudos motivaram a inclusão de espécies e reações químicas ao mecanismo final tendo em vista a caracterização do fenômeno de detonação e o comportamento das emissões de gases poluentes, como óxidos de nitrogênio e carbono em motores operando com misturas gasolina e etanol com diferentes frações deste biocombustível.

1.2 Organização do trabalho

O estudo se inicia com a revisão bibliográfica referente os combustíveis utilizados neste estudo, a cinética de combustão e os modelos computacionais empregados com a descrição do método *DRGEP-AS-AI* e sua aplicabilidade na redução de mecanismos cinéticos químicos.

A segunda sessão traz um compilado do estado da arte referente o desenvolvimento de mecanismos cinéticos químicos reduzidos, bem como as especificidades, método utilizado e resultados obtidos.

Em seguida, apresenta-se a metodologia utilizada para a obtenção dos mecanismos reduzidos, seus parâmetros e faixas de aplicação estudadas. Conseqüente, os resultados compõem a quarta parte deste estudo, juntamente com as discussões e ponderações frente aos dados obtidos. Na conclusão os principais resultados são sintetizados e nova agenda de estudo é traçada, visto que é imperativa a continuidade e constância das pesquisas sobre o tema para garantir um melhor ajuste dos modelos cinéticos e um aumento em sua faixa de aplicação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico, dividido em duas seções, apresentam-se os conceitos fundamentais para o entendimento da análise numérica da cinética química de combustão, bem como uma seleção com alguns estudos já desenvolvidos no tema.

2.1 Referencial teórico

2.1.1 Combustíveis

Os combustíveis líquidos apresentam destaque e grande competitividade em setores industriais e de transporte, principalmente pela facilidade de armazenamento, alta densidade energética e disponibilidade. No Brasil, a gasolina, o etanol e as suas misturas, *blends*, se destacam, (ANP, 2017).

A gasolina é um combustível derivado do petróleo composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos com cadeias que variam de 5 a 12 carbonos, além de outros compostos como enxofre e alguns minerais em menores concentrações. Apesar da composição deste combustível não ser fixa - devido à heterogeneidade das fontes petrolíferas e pelas variações nos métodos de produção - a existência de centenas de compostos químicos diferentes é uma característica compartilhada por todas as amostras de gasolina, fato que dificulta a modelagem computacional de sua queima (CANCINO, 2009).

Os principais grupos de hidrocarbonetos presentes na gasolina são compostos saturados, que se subdividem em n-parafinas e iso-parafinas; e os compostos insaturados, subdivididos em compostos naftênicos, olefinas e aromáticos (CATALUÑA *et al.*, 2006).

A Tabela 1 apresenta dados para a composição de uma amostra de gasolina brasileira tipo A, sem a adição de etanol (CATALUÑA *et al.*, 2006).

Tabela 1 - Composição química aproximada de uma amostra de gasolina brasileira sem adição de etanol

| Carbonos | Compostos saturados | | Compostos insaturados | | |
|--------------|---------------------|-------------------|-----------------------|--------------|----------------|
| | n-Parafinas (%) | iso-Parafinas (%) | Naftênicos (%) | Olefinas (%) | Aromáticos (%) |
| C4 | 1,07 | - | - | 0,04 | - |
| C5 | 5,07 | 5,10 | 0,65 | 0,06 | - |
| C6 | 5,10 | 6,50 | 4,30 | 10,50 | 0,51 |
| C7 | 4,40 | 5,20 | 7,20 | - | 16,60 |
| C8 | 5,20 | 16,65 | 3,15 | 0,01 | 0,41 |
| C9 | 0,12 | 0,60 | 0,30 | 0,07 | - |
| C10 | - | - | - | - | - |
| C11 | - | - | - | - | - |
| Total | 21,00 | 34,20 | 14,60 | 10,70 | 17,50 |

Fonte: Adaptado de Cataluña *et al.*, 2006

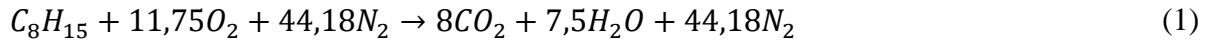
As proporções de compostos apresentada na Tabela 1 pode variar de acordo como o lote do combustível, mas as suas propriedades gerais devem atender integralmente à Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP nº 40/2013¹.

A análise físico-química das amostras de gasolina permite a criação dos chamados substitutos da gasolina, *gasoline surrogates*, através dos quais é possível definir as propriedades teóricas das amostras, os mecanismos cinéticos que representam a sua queima e outros parâmetros físico-químicos pertinentes à simulação destes combustíveis (CANCINO, 2009).

Na tentativa de representar a gasolina como um único componente, alguns autores utilizam o hidrocarboneto iso-octano, C₈H₁₈, devido à proximidade de suas características termodinâmicas e estruturais com a gasolina. Porém, o C₈H₁₈ não é capaz de representar com exatidão todas as propriedades da gasolina real, a exemplo cita-se o número de octanos que para o iso-octano é igual a 100 e para gasolina pode variar entre 91 e 99 (HEYWOOD, 1988).

Uma boa aproximação para a fórmula mínima molecular da gasolina é C₈H₁₅. A Equação 1 descreve a reação global para a queima completa de um mol de gasolina em condições atmosféricas (BAETA, 2006).

¹Através desta resolução são definidas as propriedades físico-químicas para que o combustível possa ser comercializado no Brasil, bem como as metodologias normatizadas para a avaliação destes parâmetros, (ANP,



Baseado na reação química global descrita na Equação 1 pode-se determinar a razão ar/combustível teórica para a gasolina, AF_C , em condições estequiométricas através da Equação 2.

$$AF_C = \frac{m_a}{m_c} = \frac{N_{ar}M_{ar}}{N_cM_c} = \frac{(55,93)(29)}{(1)(111)} \cong 14,61kg_{ar}/kg_c \quad (2)$$

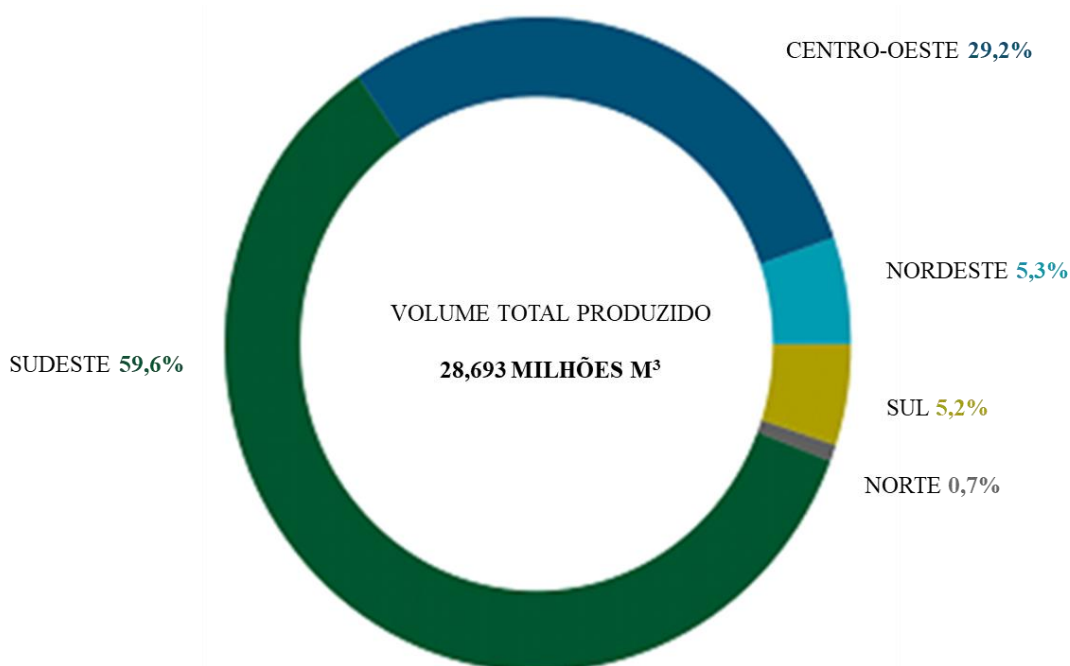
Sendo m_i , N_i e M_i , a massa, o número de mols e a massa molar da espécie i , respectivamente, e os termos subscritos, a e c , referindo-se ao ar e ao combustível.

O álcool etílico possui fórmula molecular CH_3CH_2OH , que devido a presença de uma hidroxila ligada ao segundo carbono de sua cadeia, se enquadra na família dos álcoois (LEITE *et al.*, 2003).

O combustível líquido supracitado pode ser obtido de maneiras diferentes, pela fermentação de açúcares de origem vegetal, como o caso da cana de açúcar, pela hidratação de etileno ou redução de acetaldeído.

No Brasil, segundo maior produtor de etanol combustível, a sua produção é, em sua maioria, proveniente dos canaviais, com destaque a região Sudeste com 59,6% da produção nacional em 2016, Figura 4 (ANP, 2017).

Figura 4 - Distribuição percentual da produção de etanol anidro e hidratado, segundo grandes regiões brasileiras, ano referência 2016



Fonte: Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis, 2017

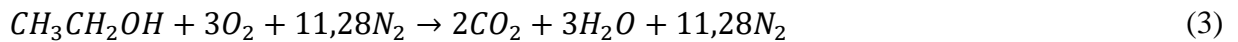
O etanol originário da fermentação dos açúcares se enquadra na categoria de biocombustíveis e vem ganhando espaço no setor de transporte e na agenda de grandes centros de pesquisa com vistas a reduzir a dependência mundial dos combustíveis fósseis e redução dos impactos ambientais decorrentes da utilização destes combustíveis (LEITE *et al.*, 2003).

O etanol vem sendo utilizado no Brasil desde 1931 quando o Governo estabeleceu através do decreto N°19.717 a obrigatoriedade da adição de etanol à gasolina importada consumida no país, que passava a conter 5% de etanol em volume. No período da II Guerra Mundial, devido à dificuldade de acesso ao petróleo, o teor de álcool na gasolina chegou a atingir valores próximos a 42%, o que incentivou o setor sucroalcooleiro. No período do pós-guerra, com a fundação da Petrobrás e os incentivos à produção de combustíveis derivados do petróleo, o crescimento na demanda de etanol diminuiu voltando a crescer de maneira mais expressiva somente em 1973 com a crise do petróleo (CORTEZ *et al.*, 2016).

O Governo Federal em 1975, por meio do Decreto n° 76.593 de 14/11/1975, instituiu o Programa Nacional do Álcool, ProÁlcool, após um ano da entrega do estudo “*Fotossíntese como fonte energética*” proposto por Lamartine Navarro Júnior.

Através do programa e com incentivos do Governo, a produção e aplicação do etanol como combustível apresentou um grande crescimento, mas a sua produção ainda dependia muito das flutuações no mercado do açúcar e do petróleo. Mais tarde, em 2003, com a inserção do primeiro carro com a tecnologia FFV, *flex-fuel vehicle*, lançado pela Volkswagen®, o etanol passou a ser utilizado nos motores em qualquer proporção com a gasolina. Este combustível passou então a cumprir um papel estratégico no mercado nacional de combustíveis e contribuiu para colocar o Brasil no cenário internacional dos biocombustíveis (CORTEZ *et al.*, 2016).

Diferente da gasolina, o álcool etílico tem uma fórmula molecular fixa, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. A Equação 3 apresenta a reação química balanceada para a combustão do etanol em condições estequiométricas (BAETA, 2006).

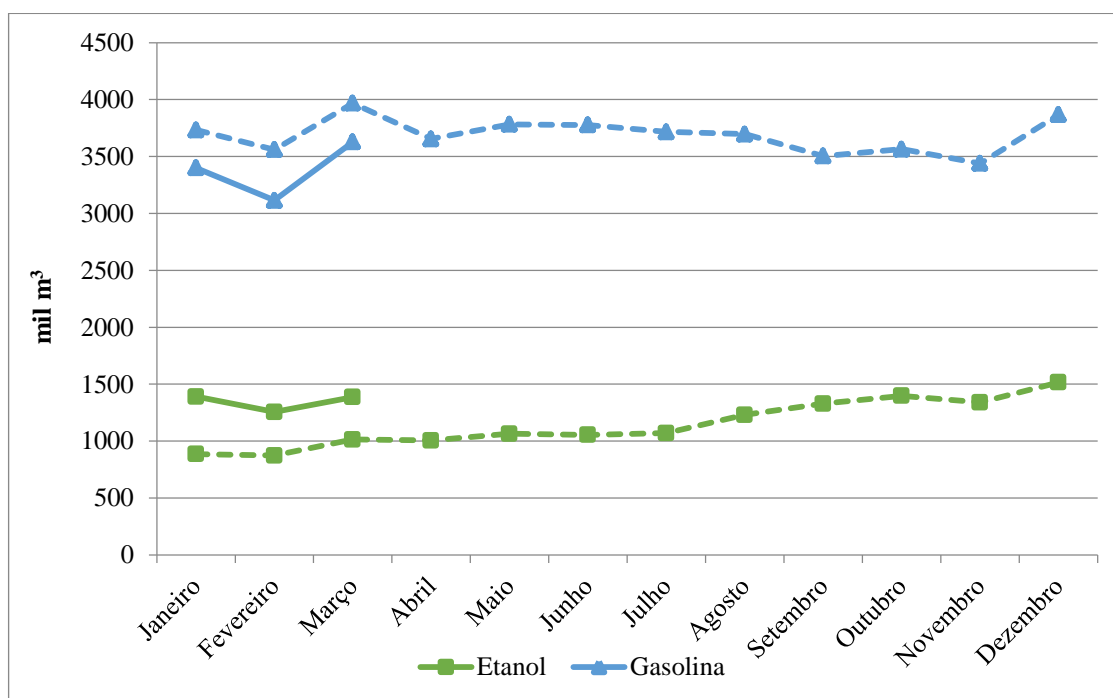


De acordo com a reação química global descrita na Equação 3, pode-se determinar a razão ar/combustível teórica para o etanol, Equação 4.

$$AF_C = \frac{m_a}{m_c} = \frac{N_{ar}M_{ar}}{N_cM_c} = \frac{(14,28)(29)}{(1)(46)} \cong 9,00 \text{kg}_{ar}/\text{kg}_c \quad (4)$$

A Figura 5 apresenta dados para a venda de gasolina tipo C e etanol no Brasil entre 2017 e 2018.

Figura 5 - Vendas de etanol e gasolina entre 2017 e 2018 no Brasil



Nota: As linhas tracejadas referem-se ao ano de 2017 e as linhas sólidas, ao ano de 2018.

Fonte: Adaptado de: ANP, 2018

A análise do gráfico permite identificar uma queda nas vendas da gasolina no primeiro trimestre de 2018 em relação ao mesmo período de 2017. Uma redução acumulada de aproximadamente 10%. Essa redução é justificada pelo aumento em 45% no volume de etanol comercializado neste mesmo período. Aumento justificado, principalmente pelos sucessivos aumentos no preço dos combustíveis.

A utilização de misturas de gasolina e etanol em diferentes proporções vem se tornando comum nos postos de abastecimento em todo o mundo. Como exemplo, cita-se a Austrália e Canadá com 10% v/v de etanol no combustível, os EUA com 15% v/v, a Suécia com 5% v/v e, é claro, o Brasil, com adição de 27% v/v de etanol anidro na gasolina tipo C – sendo que este volume pode aumentar dependendo da escolha do consumidor. Essa abordagem é interessante para reduzir o consumo de combustíveis de origem fóssil. Efeitos positivos são percebidos na melhoria das propriedades dos combustíveis obtidos através dessa mistura (KHEIRALLA *et al.*, 2011).

A

Tabela 2 apresenta um comparativo entre as propriedades do etanol, da gasolina e exemplos de suas misturas.

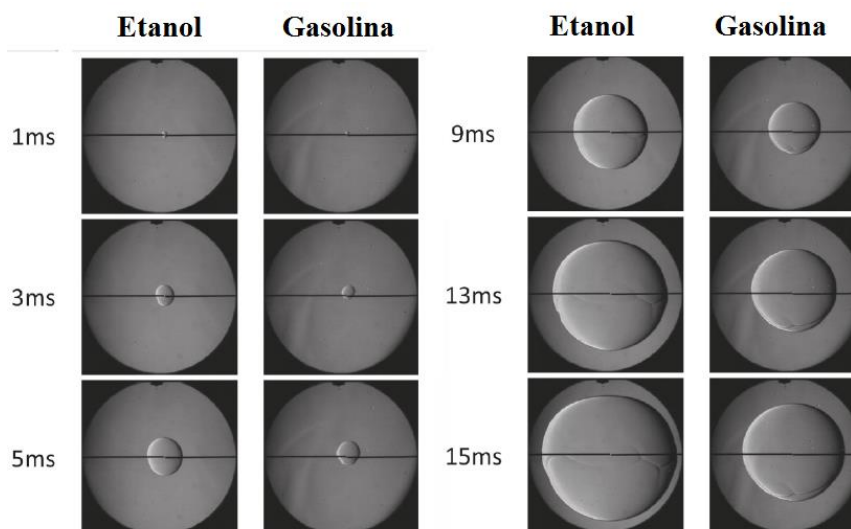
Tabela 2 - Propriedades da gasolina, etanol e suas misturas

| Propriedade | Gasolina | E5 | E10 | E25 | E50 | Etanol |
|---------------------------------------|-----------------|-----------|------------|------------|------------|---------------|
| RON | 91 - 99 | 95 | 96,6 | 100,5 | 103,2 | 107 |
| MON | 82 - 89 | 86,8 | 84,8 | 86,4 | 88,1 | 89 |
| Potencial calorífico inferior (MJ/kg) | 44 | 41,99 | 41,24 | 40,83 | 33,72 | 26,9 |
| Peso específico (kg/cm ³) | 0,72 - 0,78 | 0,751 | 0,756 | 0,761 | 0,772 | 0,785 |

Fonte: Adaptado de: Heywood, 1988; Bielaczyc *et al.*, 2012

O etanol possui maior octanagem que a gasolina, dessa maneira, quando misturado a ela, o combustível obtido permite a operação de motores com maiores razões volumétricas de compressão e maiores avanços de ignição, contribuindo, assim, para o aumento da potência e eficiência do sistema.

Outras características interessantes do uso do etanol são a presença de oxigênio em sua estrutura – auxilia na redução das emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados – e a ocorrência de menores temperaturas de chama com o seu uso em motores – reduz a formação de óxidos de nitrogênio térmico (BATA, 1989). Ademais, o etanol possui velocidade de chama maior que a gasolina, como apresentado na Figura 6 por experimentos desenvolvidos por TIAN *et al.*, 2010.

Figura 6 – Sequência temporal da evolução da velocidade de chama para gasolina e etanol. Método schlieren

Fonte: Adaptado de Tian *et al.*, 2010

2.1.2 Cinética Química

O melhor entendimento dos processos de combustão passa pela análise, a nível molecular, das interações entre o combustível, o comburente, e os compostos intermediários formados ao longo da queima. A vertente da físico-química dedicada ao estudo dessas interações em reações químicas elementares e do seu comportamento bem como da velocidade das mesmas é chamada de cinética química (TURNS, 2012).

A análise cinética dos processos de combustão permite a compreensão e, muitas vezes, a predição do comportamento de chamas se subsidiado pelo conhecimento de outros parâmetros do sistema, tais como, pressão, temperatura e comportamento fluidodinâmico do meio reagente. A aplicação da análise química em simulações numéricas é feita utilizando mecanismos cinéticos, que são conjuntos de reações químicas elementares que descrevem etapa por etapa a conversão dos reagentes em produtos.

Grandes avanços na área de simulação numérica vêm permitindo a caracterização de sistemas cada vez mais complexos. No entanto, ainda existem dificuldades em se caracterizar de maneira detalhada a combustão nestes sistemas, haja vista que a associação de mecanismos cinéticos químicos detalhados aos problemas de mecânica dos fluídos, exige um esforço computacional considerável, capaz de sobrecarregar os computadores mais modernos (WARNATZ, 2006).

Sendo assim, a redução dos mecanismos cinéticos detalhados em mecanismos globais, semidetalhados ou reduzidos torna-se necessária e faz parte do escopo de inúmeras pesquisas em todo mundo, com o objetivo de reduzir o número de equações de conservação e, conseqüentemente, reduzir o esforço computacional necessário para solucioná-las.

2.1.2.1 Reações globais e reações elementares

Reações globais representam o fenômeno da combustão em apenas uma etapa, demonstrando que um mol de um determinado combustível F , reage com a mols de um oxidante para formar b mols de produtos de combustão, sendo representadas, de maneira geral, pela Equação 5, onde O_x refere-se ao oxidante e P_r aos produtos da queima.



A escolha do tipo de mecanismo cinético a ser utilizado depende do objetivo das simulações. Os mecanismos globais são geralmente aplicados em situações que não exigem uma compreensão aprofundada da formação e consumo de espécies químicas, limitando-se a uma análise de poucos parâmetros, como: consumo global de combustível, energia liberada e pressão (TURNS, 2012).

Como se sabe, a combustão não ocorre somente em uma etapa, como apresentado na Equação 5. O processo transcorre através de diversas reações, passando pela quebra de moléculas, formação e consumo de radicais, e terminação. Essas etapas são chamadas de reações químicas elementares.

Na reação global de combustão do metano (CH_4), Equação 6, um mol deste gás reage com dois mols de oxigênio para produzir um e dois mols de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), respectivamente.



Entretanto, em processos reais, essa reação não é capaz de descrever o que acontece: a conversão dos reagentes em produtos envolve a quebra de várias ligações químicas e a formação de outras. Ademais, essa conversão é condicionada a valores específicos de energia cinética das moléculas em colisão (LAW, 2006).

Em condições normais, o choque de uma molécula de metano e duas de oxigênio não teria energia cinética suficiente para alcançar toda a reconfiguração atômica descrita na Equação 2, considerando apenas uma etapa. O processo é então descrito por uma sequência de reações intermediárias, como apresentado pelas Equações 7, 8 e 9.



Essas três reações são exemplos de reações elementares que constituem o mecanismo cinético de combustão do metano. Os mecanismos cinéticos são conjuntos dessas reações elementares que caracterizam as etapas de um mecanismo global, representando assim, de maneira detalhada, o comportamento a nível molecular, do processo de conversão dos reagentes em produtos (YUSWAN, 2005).

De acordo com a molecularidade das reações - definida como o número de espécies que colidem para formar o complexo ativado que leva à formação das moléculas dos produtos as reações elementares podem ser classificadas como unimoleculares, bimoleculares e trimoleculares. Reações envolvendo um número maior de moléculas não ocorrem de maneira apreciável, sendo esses três tipos os únicos estatisticamente possíveis (PACHECO, 2016).

As reações unimoleculares são aqueles onde uma molécula de reagente se decompõe, ou passa por um processo de rearranjo atômico e isomerização para formar uma ou duas moléculas novas, geralmente. Como envolvem apenas uma molécula, as reações unimoleculares são de primeira ordem e podem ser representadas pelas Equações 10 e 11.



Para o estudo da combustão, um exemplo de reação elementar unimolecular importante é a dissociação do gás hidrogênio (H_2) e formação de dois radicais de hidrogênio (H) (TURNNS, 2012).

As reações bimoleculares são as de maior interesse no estudo da combustão, uma vez que são as mais comuns. Elas envolvem as colisões entre duas moléculas, diferentes ou não, para a formação, geralmente, de dois produtos.

As reações bimoleculares são de segunda ordem, ou seja, são reações de primeira ordem em relação a cada molécula de reagente e podem ser exemplificadas pelas Equações 12 e 13.



As Equações de 7 a 9 são exemplos reações de combustão bimoleculares retiradas do mecanismo cinético da oxidação do metano.

As reações trimoleculares, dentre as três mais importantes, são as com menor probabilidade de ocorrência uma vez que é necessário o choque entre três moléculas com fator estérico e energias cinéticas específicas para que seja favorável a ocorrência das mesmas. Apesar de ter menor probabilidade de ocorrência, as etapas descritas por elas são importantes nos processos de combustão. Reações trimoleculares são de terceira ordem e podem ser genericamente representadas pela Equação 14 (WARNATZ, 2006).



Dentre as equações de terceiro corpo presentes em mecanismos detalhados de combustão, as reações de recombinação de radicais, como exemplificado na Equação 15 geralmente ocorrem com a participação de um terceiro corpo de colisão, M . Como as reações de recombinação de radicais são exotérmicas, a molécula M absorve parte dessa energia para que a reação seja favorável, sem que sua estrutura sofra alteração.



Ressalta-se que a molécula M , mesmo não tendo a sua estrutura alterada ao longo da reação, é indispensável para que a mesma ocorra, sendo assim, deve ser considerada na classificação das reações quanto à sua molecularidade (TURNNS, 2012).

2.1.2.2 Lei de ação de massas

A lei da ação de massas estabelece que as reações químicas acontecem em decorrência de uma colisão molecular, dessa maneira, a ocorrência ou não de uma reação depende da energia das espécies químicas que se chocam, bem como de suas posições e estruturas tridimensionais no momento da colisão, (TURNNS, 2012).

Considerando uma reação química elementar genérica, Equação 16, de acordo com a lei de ação de massas, a taxa de consumo das espécies químicas envolvidas na reação é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes, cada qual elevado à potência correspondente ao seu coeficiente estequiométrico (RNC, 2017).



Para a Equação 16 tem-se que sua taxa de progresso é descrita pela Equação 17, onde k é o coeficiente da taxa, fator fortemente dependente da temperatura. As unidades de k variam de acordo com a molecularidade das reações, sendo $1/s$, $(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-1} s^{-1}$ e $(\text{mol}/\text{cm}^3)^{-2} s^{-1}$ para reações de primeira, segunda e terceira ordem, respectivamente, (YUSWAN, 2005).

$$q = k[A]^a[B]^b[M]^{mr} \quad (17)$$

No caso de reações químicas elementares, os expoentes a , b e m_r são os coeficientes estequiométricos dos reagentes A , B e M , respectivamente; o mesmo não pode ser dito para reações globais, que exigem uma análise experimental para a aquisição destes parâmetros. Sendo assim, a taxa de consumo, ou de produção das espécies dada pela Equação 18, onde $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ e $[M]$ são as concentrações das espécies químicas em termos molares (kmol/m^3).

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \dots = q = k [A]^a [B]^b [M]^{m_r} \quad (18)$$

A espécie química M é um componente diferenciado na reação, aparecendo inalterado nos reagentes e produtos, $\frac{d[M]}{dt} = 0$, e, como tal, recebe o nome de terceiro corpo de colisão. Sua participação limita-se ao fornecimento ou retirada de energia do complexo formado pelas moléculas em colisão, levando à formação dos produtos sem que sua estrutura atômica seja alterada (RNC, 2017).

Os expoentes apresentados na Equação 18 representam a ordem da reação em relação às espécies químicas as quais estão associados. O somatório destes expoentes define a ordem global da reação. Para reações elementares, as ordens sempre serão representadas por números inteiros, o que não se aplica para reações globais que podem apresentar números fracionados. Estes parâmetros podem ser determinados experimentalmente de acordo com propriedades da combustão, como velocidade de chama laminar (WARNATZ, 2006).

2.1.3 Combustão de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

O processo de oxidação de hidrocarbonetos procede pela captura de hidrogênios conectados aos carbonos ou pela quebra das ligações entre carbonos. No caso dos compostos oxigenados, a quebra das ligações entre carbono e oxigênio também são consideradas como via de propagação para a reação química. Nos três casos, a quebra da ligação química é consequência de uma perturbação na força de interação entre os átomos envolvidos, seja ela em decorrência de uma fonte externa de energia - como é o caso da vela em motores de ignição por centelha - seja pelo choque da molécula com radicais reativos ou outras moléculas mais energéticas (CANCINO, 2009).

As reações de combustão seguem um mecanismo cinético de reação em cadeia que envolve a produção de radicais, que na etapa seguinte reagem e formam novos radicais até que, em condições favoráveis, aconteça uma reação entre dois destes radicais, levando a formação de produtos estáveis, interrompendo, assim, a reação em cadeia (TURNS, 2012).

A Tabela 3 apresenta algumas das reações mais importantes envolvidas no mecanismo de queima em um sistema H_2/O_2 , destacando cada etapa em processo de reação em cadeia.

Tabela 3 - Fragmento do mecanismo de oxidação sistema H_2/O_2

| | Reação | Tipo |
|---|--------------------------------------|-----------------------|
| 1 | $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH^*$ | Iniciação |
| 2 | $OH^* + H_2 \rightarrow H_2O + H^*$ | Propagação |
| 3 | $H^* + O_2 \rightarrow OH^* + H^*$ | Ramificação de cadeia |
| 4 | $O^* + H_2 \rightarrow OH^* + H^*$ | Ramificação de cadeia |
| 5 | $H^* + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ | Terminação |

Fonte: Adaptado de Warnatz *et al.*, 2006

Observa-se que na etapa de iniciação, há a formação de radicais OH^* a partir do oxigênio e do hidrogênio molecular. A reação 2 demonstra a etapa de propagação, onde um radical OH reage com hidrogênio molecular, produzindo água e apenas um radical H^* . A reação 5 apresenta a etapa de terminação, onde o radical H^* é consumido para a formação de moléculas estáveis que não mais são capazes de perturbar a estabilidade de outras moléculas no sistema.

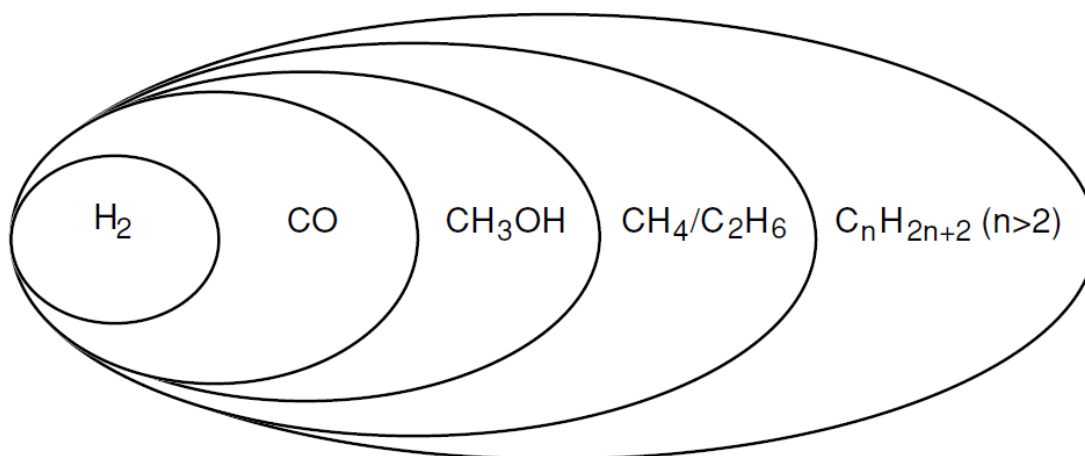
Uma classe diferente de reações está representada na Tabela 3 pelas etapas 3 e 4 que são as reações de ramificação de cadeia. Neste tipo de reação, existe a formação de dois radicais através de uma reação que consome apenas um, aumentando, assim, as vias pelas quais a reação procede. As reações de ramificação de cadeia são de extrema importância para a caracterização de chamas em sistemas reativos, haja vista que são elas as responsáveis pela capacidade de auto propagação das chamas (TURNS, 2012).

Dentre os principais hidrocarbonetos utilizados como combustíveis, o metano foi o primeiro a ser estudado em profundidade do ponto de vista cinético e termodinâmico de seu processo de queima. Os primeiros estudos sobre este combustível consideraram um mecanismo cinético baseado na quebra inicial de uma ligação entre o carbono e um dos hidrogênios com a formação do radical metil (CH_3^*). Este radical seguia então o processo de oxidação até a formação de formaldeído (CH_2O), na sequência forma-se o formil (HCO^*), monóxido de carbono (CO) até o fim da combustão com a formação de dióxido de carbono

(CO₂), considerando um processo de combustão completa. No entanto, esse modelo cinético foi descartado após observar-se que o radical CH₃ podia reagir com um radical de mesma forma levando a formação do etano (C₂H₆) que posteriormente levaria à formação de CO₂ e H₂O, numa queima completa.

A oxidação de hidrocarbonetos segue um processo hierárquico, como evidenciado pela Figura 7. Percebe-se que para a criação de um mecanismo cinético para hidrocarbonetos de cadeia longa, faz-se necessário a criação de mecanismos base capazes de representar a combustão de hidrocarbonetos de cadeia curta, bem como dos mecanismos para a oxidação do H₂ e do CO. A este mecanismo base, é possível adicionar-se submecanismos para outros componentes do combustível, como hidrocarbonetos maiores e compostos oxigenados como o etanol (WARNATZ. *et al.*, 2006).

Figura 7 - Hierarquia no mecanismo reação de combustão de hidrocarbonetos



Fonte: Adaptado de Warnatz *et al.*, 2006

A cinética de oxidação dos hidrocarbonetos apresenta um comportamento bastante específico que depende da temperatura na qual o processo ocorre, do tamanho e da estrutura molecular dos combustíveis. Em altas temperaturas, acima de 1000 K, o radical *R* - formado pela perda de um hidrogênio por uma molécula de hidrocarboneto - se decompõe por se tornar instável nestas condições, como exemplificado nas Equações 19 e 20, com a decomposição dos radicais etil e propil, respectivamente.



Em baixas temperaturas, abaixo de 900 K, o comportamento do radical R é diferente: nessas condições ele é estável, logo não ocorre a sua decomposição. Ele passa, então, por uma sequência de reações químicas iniciadas pela adição de oxigênio molecular para produção de radicais hidroperóxido (RO_2), como exemplificado para o radical etil na Equação 21.

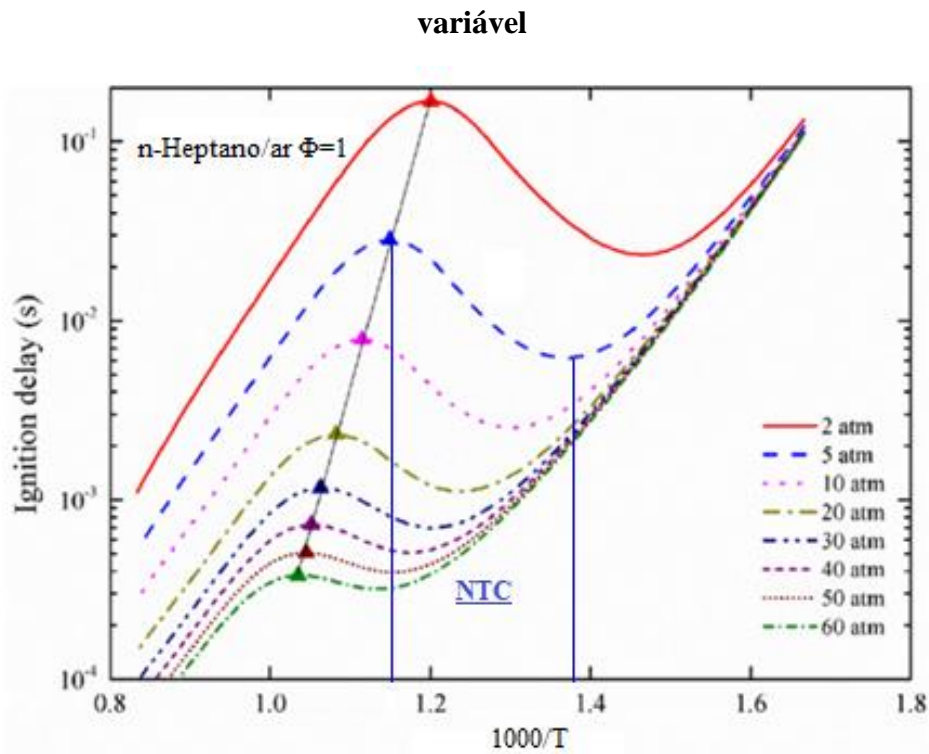


De acordo com o número de carbonos da molécula que deu origem ao radical R , o radical RO_2 segue uma sequência complexa de reações elementares e com diversos caminhos possíveis, levando, assim, à formação de um grande número de espécies químicas diferentes, fazendo com que o mecanismo cinético deste processo se torne cada vez mais diverso e complexo. As Equações 22, 23 e 24 apresentam um exemplo de caminho de reação possível para a oxidação do $C_2H_5O_2$.



Este comportamento, dependente da temperatura, é evidenciado na Figura 8, com dados de tempo de atraso de ignição para a queima, em condições estequiométricas, do n-Heptano em diferentes pressões. De forma geral, o atraso de ignição – *ignition delay time* ou tempo de indução – diz sobre o intervalo entre o início da combustão o momento em que a concentração de radicais é suficiente para manutenção da propagação da chama.

Figura 8 - Tempo de indução para a combustão de n-C₇H₁₆/Ar em condições estequiométricas e pressão



Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, 2017

Tomando a curva para a pressão de 5 atm como referência, percebe-se um comportamento interessante na região de aumento da temperatura de 730 K a 890 K (área delimitada pelas linhas verticais em azul). Nesta região, percebe-se um aumento no atraso de ignição com o aumento da temperatura, indicando uma queda na velocidade média das reações. Essa região intermediária é nomeada como região de coeficiente de temperatura negativo (*negative temperature coefficient* - *NTC*), como evidenciada na Figura 8, e é caracterizada pela redução da taxa líquida global de reação com o aumento da temperatura. Este comportamento é consequência do desfavorecimento das reações de adição de O₂ devido às altas temperaturas, que levam a decomposição dos compostos formados neste tipo de reação (WESTBROOK *et al.*, 2009).

A presença da região de *NTC* e de suas características como faixa de temperatura e sensibilidade à temperatura são características determinantes para a avaliação da viabilidade de combustíveis, uma vez que propriedades como *Research Octane Number (RON)*, *Motor Octane Number (MON)* e, conseqüentemente, a sensibilidade do combustível estão relacionados a este comportamento de *NTC*. Sendo assim, os combustíveis que não apresentam comportamento de *NTC* são os mais promissores para se trabalhar em motores

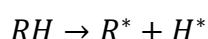
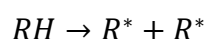
com altas razões de compressão, reduzindo-se, assim, a incidência de autoignição e detonação na operação destes sistemas, (WESTBROOK, *et al.*, 2017).

2.1.3.1 Reações em altas temperaturas

Uma grande diversidade de reações químicas são mais favorecidas em altas temperaturas. Nesta seção são consideradas as principais reações que descrevem os modelos cinéticos no processo de combustão nesta condição. Ressalta-se que nem todas as reações apresentadas a seguir constarão nos mecanismos desenvolvidos, uma vez que, dependendo do grau de redução, classes de reação são descartadas.

2.1.3.1.1 Decomposição unimolecular de alcanos

Nos processos em altas temperaturas, a decomposição unimolecular de alcanos, denotados como RH , produz dois radicais e caracteriza uma etapa de iniciação do processo em cadeia. Durante o processo, a molécula inicial pode se decompor por duas vias, dependendo da ligação covalente rompida. Caso uma ligação seja entre dois carbonos, nesta etapa serão produzidos dois radicais alquila (R^*). Se a ligação rompida for entre um carbono e um hidrogênio, serão produzidos um radical alquila e um radical de hidrogênio livre (H^*),



neste sentido, a propagação da reação em cadeia por estes radicais será definida de acordo com a estabilidade dos radicais formados, (LISSIANSKI *et al.*, 2000).

Na combustão de moléculas grandes, existe um grande número de possibilidades de caminhos para este tipo de reação, levando à formação de diversas moléculas diferentes. Assim, opta-se por selecionar o caminho de reação onde a ligação mais fraca da molécula é rompida com o intuito de evitar que os mecanismos cinéticos fiquem grandes em demasia. A exemplo, nas moléculas de hidrocarbonetos, a ligação entre carbonos e hidrogênios é, normalmente, mais forte que a entre carbonos, logo o caminho da reação escolhido é aquele onde a ligação entre carbonos é quebrada.

É importante ressaltar que a dificuldade na quebra das ligações também depende dos carbonos envolvidos, sendo as ligações envolvendo carbonos primários são mais fortes, seguidas pelas de carbonos secundários e, finalmente, pelas de carbonos terciários, (LISSIANSKI *et al.*, 2000).

2.1.3.1.2 Captura de hidrogênios de alcanos

Tanto nos processos em altas temperaturas quanto em baixas, pode acontecer a captura de hidrogênios das moléculas de combustível. Neste tipo de reação, a ligação entre o carbono e o hidrogênio é quebrada pela ação de um radical ativo (X), que ao final da reação, se liga ao hidrogênio capturado, formando um novo radical alquila, como descrito na Equação 25.



A taxa na qual a reação de captura de hidrogênios acontece é influenciada pelas características do radical envolvido, da estrutura molecular do composto, do tipo de carbono no qual o hidrogênio encontra-se ligado e da quantidade de hidrogênios equivalentes na molécula.

A remoção dos hidrogênios terciários, aqueles ligados a carbonos terciários, é a mais favorecida, seguida pelos hidrogênios secundários e primários, uma vez que essa é a ordem crescente da força das ligações entre carbonos e hidrogênios, (LISSIANSKI *et al.*, 2000).

2.1.3.1.3 Decomposição de radicais orgânicos

Durante as reações às altas temperaturas é possível que radicais percam hidrogênios, mesmo sem a presença de um agente de captura. Isso acontece devido à redução na força de ligação entre o carbono e o hidrogênio na posição β que favorece a cisão β . A quebra dessa ligação pode seguir caminhos diferentes e levar a formação de diferentes produtos, principalmente dependendo do tamanho e da estrutura dos reagentes, (MUHARAM, 2005).

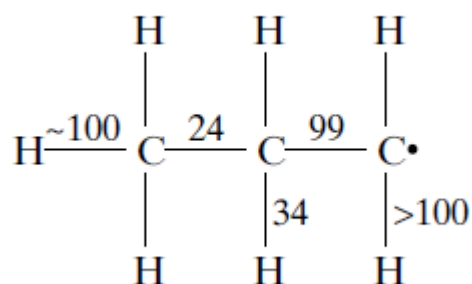
As duas principais vias de decomposição de radicais de alquila levam à formação de alcenos com uma ligação dupla envolvendo o carbono que antes possuía o par de elétrons desemparelhados. Na primeira, além do alceno, libera-se um hidrogênio. Alternativamente,

pela segunda via, há a formação de dois alcenos, como exemplificado pelas Equações 26 e 27, onde R' representa uma cadeia carbônica de alceno.



Considerando um radical propil (n-C₃H₇), as energias de dissociação para cada ligação são apresentadas na Figura 9.

Figura 9 - Fórmula estrutural do radical n-Propil evidenciando as energias de dissociação de suas ligações

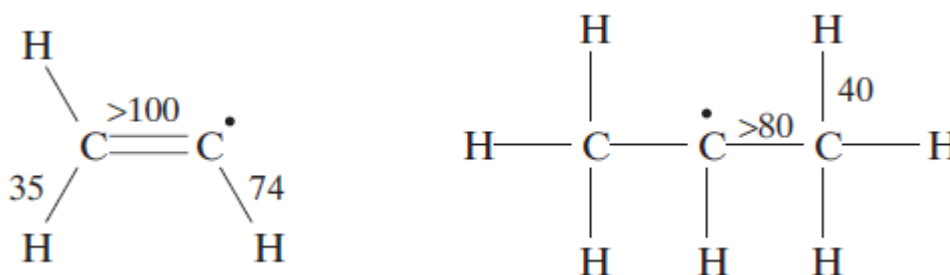


Fonte: Elaborada pelo autor

Percebe-se pela análise da Figura 9 que a ligação (β) C – C é a que possui a menor energia de dissociação, sendo então a ligação mais propícia à quebra. No caso do rompimento desta ligação, a reação formará o etileno (C₂H₄) e o radical metila (CH₃). A segunda ligação mais fraca é a (β)C – H e o seu rompimento levaria à formação do propeno (C₃H₆) e um átomo de hidrogênio (H), (MUHARAM, 2005).

No caso dos radicais que não possuem ligações (β) C – C, as ligações (β) C – H serão as mais favoráveis à dissociação, como é o caso do radical vinil (C₂H₃) e isopropil (C₃H₇), Figura 10.

Figura 10 - Fórmula estrutural dos radicais vinil e isopropil



Fonte: Elaborado pelo autor

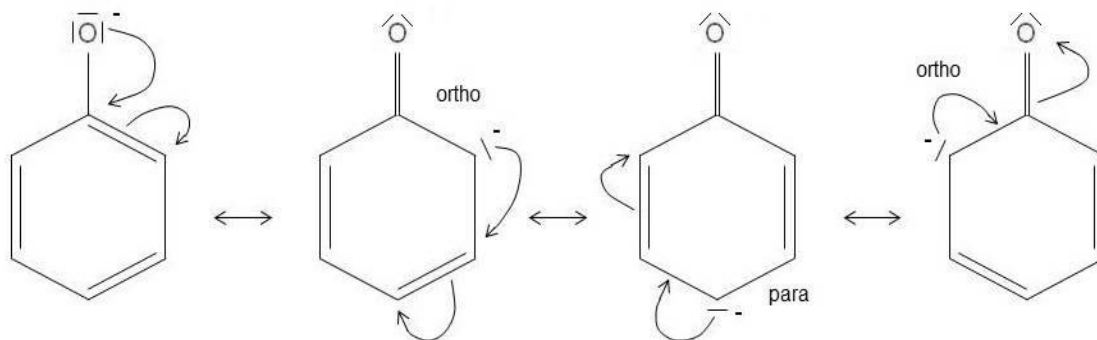
As reações de decomposição de radicais são geralmente importantes para processos que atingem temperaturas superiores a 900 K. Abaixo desta temperatura as reações de adição de oxigênio (O_2) a radicais de alquila são mais rápidas que as reações de cisão β em temperaturas mais moderadas, evitando a ocorrência deste tipo de cisão, (LISSIANSKI *et al.*, 2000).

2.1.3.1.4 Isomerização de radicais

Durante a combustão, outra possível via para os radicais é a isomerização. Este processo pode ocorrer de diferentes formas. Uma delas é a transferência de um átomo de hidrogênio da própria molécula para a posição onde se encontra o carbono com a carga do radical, mudando a posição desta carga, (LAW, 2010).

Outra forma de isomerização em compostos insaturados e anéis aromáticos é decorrente da ressonância, onde existe o deslocamento de cargas na estrutura da molécula, levando à formação de diferentes estruturas de ressonância. A Figura 11 exemplifica o processo de ressonância para o radical Fenolato e suas formas isoméricas.

Figura 11 - Ressonância no radical fenolato



Fonte: Shimazaki, 2013

A taxa na qual essas reações ocorrem depende da estabilidade do radical na temperatura de ocorrência e da estrutura molecular do radical, considerando tamanho da cadeia, disposição de ligações duplas ou triplas, presença de ramificações e etc, (LAW, 2010).

2.1.3.1.5 Formação de alcenos a partir de radicais alquila

Outra forma de reação possível para os radicais de alquila se dá pela sua interação com oxigênio, Equação 28.



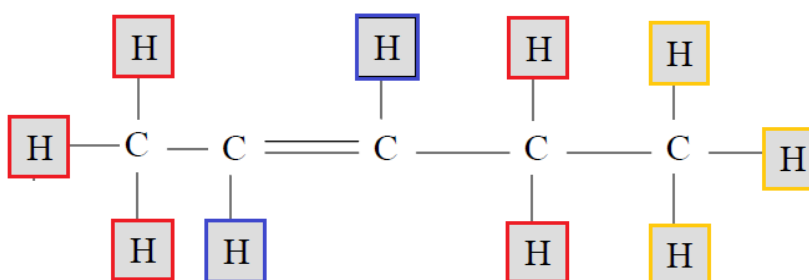
Em altas temperaturas, essa reação tem uma alta energia de ativação e leva à formação de um radical hidroperoxila e uma molécula de alceno. A velocidade e pré-disposição para sua ocorrência depende do tipo de hidrogênio a ser transferido, da estrutura da molécula e presença de impedimentos e ramificações na mesma.

A reação de adição de radicais alquila em oxigênio compete com a descrita neste tópico em temperaturas intermediárias. Com o aumento da temperatura o caminho inverso desta reação é favorecido e a produção de alcenos aumenta, (MUHARAM, 2005).

2.1.3.1.6 Captura de hidrogênios de alcenos

As reações químicas que envolvem a captura de átomos de hidrogênio de alcenos podem ocorrer de diferentes maneiras, de acordo com o tipo de hidrogênio removido da molécula. A Figura 12 apresenta a fórmula estrutural da molécula do 2-penteno, ressaltando as diferentes classificações para os átomos de hidrogênio em alcenos.

Figura 12 - Estrutura molecular do 2-penteno



Nota: Vermelho: hidrogênios alílicos; Azul: hidrogênios vinílicos; Amarelo: hidrogênios alquílicos.

Fonte: Elaborada pelo autor

A captura de hidrogênios alílicos conduz a reação para a formação de um radical com estrutura favorável à ressonância, o que torna a molécula mais estável. A espécie formada passa então por uma cisão β , descrita no tópico 2.3.1.3, formando então um alceno com duas ligações duplas, no caso da estrutura da Figura 12, formar-se-ia o 2,4-pentadieno mais uma nova molécula formada pelo radical reativo inicial e o hidrogênio capturado, (MUHARAM, 2005).

Os hidrogênios vinílicos, ligados aos carbonos que fazem parte da ligação dupla, são menos propícios à captura pelo radical que os hidrogênios alílicos, no entanto, essa é possível de ocorrer, levando à formação de um radical vinílico e um composto formado pelo radical e o hidrogênio capturado, Equação 29, onde R' é o um alceno, X é o radical ativo, R'' é o radical vinílico e XH é o novo composto formado.



A captura dos hidrogênios alquílicos é a terceira possibilidade deste tipo de reação. A localização destes átomos, mais afastada da insaturação da molécula, reduz o efeito da ligação dupla sobre elas, aumentando o seu caráter parafínico. Sendo assim, a possibilidade de

ressonância na molécula é muito pequena e os produtos formados são alquenilas e um composto derivado do radical envolvido, (LISSIANSKI *et al.*, 2000).

2.1.3.1.7 Adição de radicais à insaturações

A quebra de ligações duplas pelos radicais ativos é um processo extremamente importante na caracterização da combustão. Essas reações são significativamente exotérmicas e atuam na redução da presença de determinados radicais no meio reativo.

No caso das reações envolvendo alcenos e radicais como o H e o CH₃, formam-se novos radicais alquila, como descrito pela Equação 30, onde *A* representa um radical *H* ou outro radical alquila.



Nas reações entre alcenos e o radical oxigênio (O), os produtos de reação são um radical alquila - de cadeia carbônica menor que o alceno inicial - e um radical acetil. No caso deste último, existe a possibilidade de formação de estruturas de ressonância que podem ou não ser incluídas ao mecanismo.

A mesma reação pode ocorrer envolvendo o radical hidroxila (OH). Neste caso, além do radical alquila de cadeia curta, podem ser formadas moléculas de aldeídos ou de cetonas - dependendo da localização da ligação dupla na molécula inicial. Caso o radical ativo seja um hidroperóxido (HO₂), o produto formado será um hidroperóxido de alquila (ROOH). Entretanto, o tempo de meia vida deste composto é muito curto e o mesmo é rapidamente decomposto, levando à formação de aldeídos ou cetonas, (LISSIANSKI *et al.*, 2000).

2.1.3.1.8 Decomposição de radicais insaturados

Os radicais formados pela captura de hidrogênios das moléculas de alcenos, já descritos no tópico 2.3.1.6, podem passar por um processo de decomposição, dependendo do tamanho, da estrutura molecular e, conseqüentemente, da estabilidade do radical formado. Esta decomposição ocorre através de uma cisão β com a quebra de uma ligação C – H de um carbono β .

A molécula resultante do processo de decomposição dependerá do radical inicial. Caso este seja um radical alílico ou vinílico, o produto da reação será uma olefina com duas insaturações. Já se o radical base for resultado da captura de um hidrogênio alquílico de um alceno, a reação pode levar a formação de um dialceno e um radical alquila ou um alceno e um radical alquenila de cadeia carbônica menor, (LISSIANSKI *et al.*, 2000).

2.1.3.2 Reações em baixas temperaturas

As reações que ocorrem em baixas temperaturas, por volta de 800 K, são de extrema importância no estudo e caracterização da combustão em motores de combustão interna. Essas reações estão diretamente ligadas ao fenômeno da detonação em motores, que pode levar a danos severos neste equipamento.

Nessas condições, os radicais do tipo peróxido de alquila (RO_2^*) tem um papel significativo nas reações de ramificação de cadeia. No caso dos alcanos este comportamento leva à formação da região de coeficiente de temperatura negativo, *NTC*, caracterizada pela redução na velocidade dessas reações de ramificação de cadeia com o aumento da temperatura e, conseqüente, instabilidade dos radicais RO_2^* , (MUHARAM, 2005).

2.1.3.2.1 Adição de radicais alquila à oxigênio molecular

Em baixas temperaturas, a energia disponível para a cisão β em radicais alquila não é suficiente para que essa reação aconteça de maneira apreciável. Permitindo, então, que a reação envolvendo este radical, e o oxigênio disponível no meio, ocorra, levando à formação do radical peróxido de alquila, como apresentado na Equação 31.



Os radicais RO_2^* podem sofrer isomerização através da transferência de átomos de hidrogênio dentro da própria molécula, deslocando a carga deste radical dentro de sua estrutura e formando o radical hidroperóxido de alquila ($R'OOH^*$).

A Equação 31 descreve uma reação exotérmica. No decorrer do processo, com o aumento da temperatura, a instabilidade do radical RO_2^* leva à sua decomposição, deslocando

o equilíbrio para a esquerda e aumentando a produção de radicais alquila, que estarão, então, disponíveis à cisão β , (MUHARAM, 2005).

2.1.3.2.2 Principais reações envolvendo RO_2^*

O peróxido de alquila pode reagir de maneiras diferentes em condições de baixa temperatura, dependendo da disponibilidade de agentes reagentes no meio, da estrutura e características das moléculas envolvidas.

A reação envolvendo radicais peróxidos de alquila e alcanos participa na etapa de propagação na combustão, onde um radical (RO_2^*) reage para formar hidroperóxidos e radicais alquila, como representado na Equação 32.



Os radicais peróxidos de alquila também podem reagir com os radicais hidroperoxila, formando hidroperóxidos e oxigênio molecular. Este tipo de reação ajuda na terminação da chama com a formação de produtos estáveis. No entanto, a probabilidade de sua ocorrência é menor que a de que aconteça a isomerização desse radical.

Outra reação importante envolvendo peróxido de alquila é a na qual este radical reage com peróxido de hidrogênio, formando hidroperóxidos e um radical hidroperoxila, Equação 33.



A importância dessa reação existe a medida que as moléculas ROOH se decompõem em temperaturas mais baixas que as moléculas H_2O_2 . Dessa maneira, a decomposição de ROOH leva ao aumento da reatividade do sistema mesmo em temperaturas mais baixas, (MUHARAM, 2005).

2.1.3.2.3 Decomposição de hidroperóxidos

Os radicais hidroperóxidos ($ROOH$) podem sofrer decomposição devido à quebra da ligação entre o oxigênio e a hidroxila. Essa é importante na caracterização dos sistemas de combustão, pois ela representa uma etapa de ramificação de cadeia, Equação 34, onde dois radicais reativos são produzidos, RO^* e OH .



O radical alcóxi formado RO^* , por ser altamente instável, acaba se decompondo rapidamente para formar aldeídos ou cetonas, (LAW, 2010).

2.1.3.2.4 Reações envolvendo hidroperóxidos de alquila

Os radicais hidroperóxido de alquila podem passar por diferentes tipos de reações químicas, dependendo das condições do meio e disponibilidade de reagentes. Quando este radical possui ligações β em relação à carga da molécula, pode ocorrer cisão entre o carbono e o oxigênio ou entre os carbonos, formando, assim, alcenos e o radical HO_2 ou hidroperoxi-alcenos e radicais alquila.

Caso o hidroperóxido de alquila sofra oxidação, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio da posição β do radical para o oxigênio molecular, formando um hidroperoxi-alceno e HO_2 .

Caso existam di-hidroperóxidos no meio, estes podem se decompor para formação de peróxidos de cetona e OH , Equação 35.



Este radical se decompõe para formar o radical carbonila que, por sua vez se decompõe em aldeídos e radicais acetil, (LAW, 2010).

2.1.3.2.5 Captura de hidrogênios de aldeídos e cetonas

Nos processos oxidativos em baixas temperaturas, aldeídos e cetonas atuam como fontes de hidrogênio, uma vez que a quebra das ligações nestes compostos é facilitada pela presença do oxigênio. Os produtos dessas reações são radicais acetil os compostos formados pelo radical que captura o hidrogênio.

Os radicais acetil passam por cisão β , levando a formação de radicais menores, como radicais alquila de cadeia carbônica curta, (LISSIANSKI *et al.*, 2000).

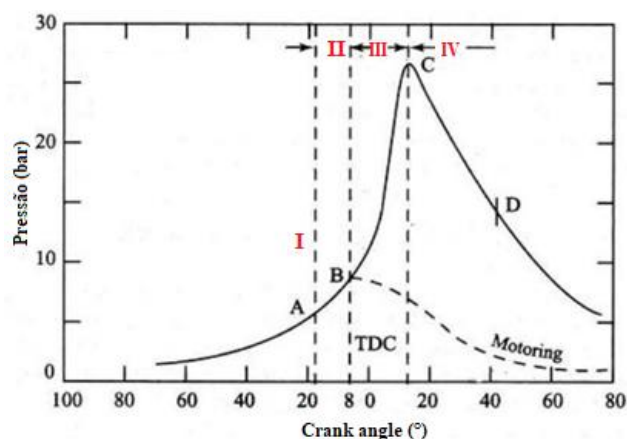
2.1.4 Combustão em motores de ignição por centelha

O tópico a seguir cobre a definição de conceitos relacionados ao processo de combustão em motores de ignição por centelha, haja vista que os mecanismos cinéticos reduzidos, desenvolvidos neste trabalho, têm por objetivo caracterizar a combustão, seja ela normal ou anormal, neste tipo de equipamentos.

2.1.4.1 Combustão normal

Segundo Heywood, 1988, em condições normais de operação, a combustão pode ser dividida em quatro etapas: *i)* ignição; *ii)* desenvolvimento de chama; *iii)* propagação e *iv)* extinção da chama, como apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Etapas da combustão em motores de ignição por centelha

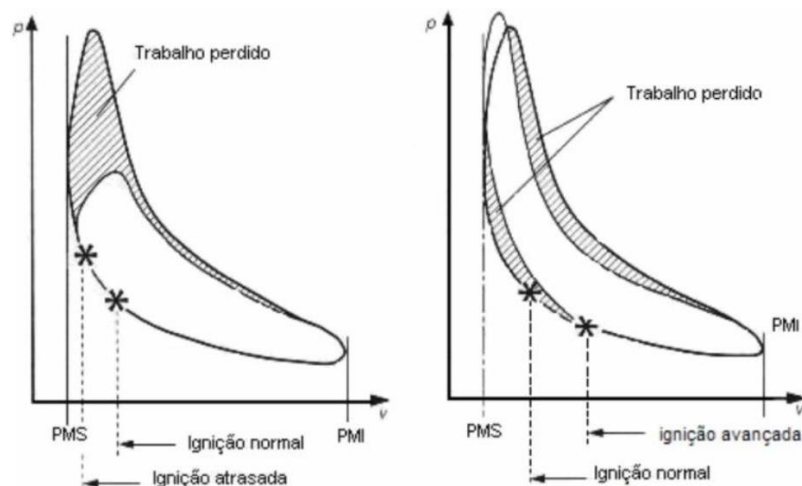


Fonte: Adaptado de Ganesan, 1995.

A fase de ignição se inicia no interior dos motores a partir de uma mistura ar/combustível - com a proporção entre seus componentes variável - de acordo com a estratégia de operação implementada. Essa mistura é ignitada através de uma descarga elétrica localizada na região da vela de ignição, nesse ponto, atingem-se temperaturas entre 3000 °C e 6000 °C, o que conduz processo à etapa seguinte com o desenvolvimento da chama, onde radicais reativos são formados a partir dos reagentes disponíveis na câmara de combustão através de processos cinéticos que transcorrem em altas temperaturas (FERGUSON & KIRKPATRICK, 2001).

O momento em que a mistura ar/combustível é ignitada, chamado de avanço de ignição, ocorre alguns graus antes do pistão atingir sua posição mais alta - ponto morto superior - na etapa de compressão do ciclo do motor. Este parâmetro compreende uma ferramenta poderosa na otimização do sistema, visando um melhor aproveitamento na conversão da energia química em energia mecânica. A Figura 14 apresenta o efeito da ignição atrasada ou adiantada em relação ao momento ótimo sobre a pressão no cilindro de um motor de ignição por centelha (GIACOSA, 1988).

Figura 14 – Efeito da variação do avanço de ignição na pressão no cilindro



Fonte: Adaptado de Giacosa, 1988.

Na fase seguinte acontece a propagação da chama. Nesse instante, as reações químicas, iniciadas após a centelha, já são autossustentáveis e forma-se a frente de chama. Essa região delimita a interface entre as porções da câmara preenchidas com a mistura não queimada e os produtos da queima. Nesta etapa, a propagação da frente de chama consome entre 90 % e 95 % do combustível disponível, considerando que o processo ocorra em condições favoráveis, aumentando, assim, a pressão no cilindro, gerando trabalho - em

decorrência do aumento no volume dos gases na câmara de combustão - que será transmitido para as rodas através do conjunto: pistão, biela e virabrequim.

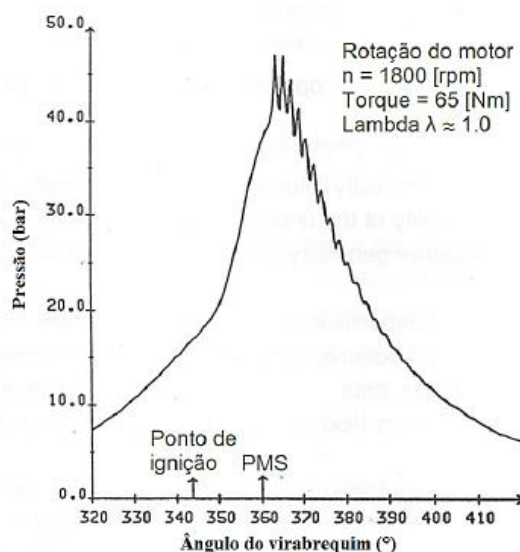
A última etapa, a de extinção da chama, ocorre quando a proporção entre combustível e oxidante atingiu valores desfavoráveis para que a reação se sustente ou quando a frente de chama atinge as paredes do cilindro que, por apresentarem temperaturas inferiores a da chama, levam à sua extinção (FERGUSON & KIRKPATRICK, 2001).

2.1.4.2 Combustão anormal

A combustão anormal em motores do ciclo Otto acontece quando uma frente de chama é iniciada na câmara de combustão em decorrência de fatores que não a centelha. Esse processo pode acontecer de maneiras diferentes, seja pela autoignição da mistura ou em pela existência de pontos quentes ou depósitos em alguma região da câmara de combustão (BAETA, 2006).

No caso da autoignição, o calor liberado pela queima dos combustíveis associado ao deslocamento da frente de chama no motor leva a um aumento na pressão e na temperatura no interior do cilindro, submetendo a região de mistura não queimada a condições termodinâmicas críticas, iniciando reações progressivas que conduzem a propagação de uma nova frente de chama. Caso duas ou mais frentes de chama coexistam na câmara de combustão pode-se ocorrer um fenômeno denominado detonação, do inglês *knock*. Durante a detonação ondas de choque supersônicas se propagam provocando grandes picos e oscilações de pressão no cilindro, Figura 15, o que pode levar a danos severos aos componentes do motor (LENZ, 1992).

Figura 15 – Pressão no interior do cilindro com ocorrência de detonação.



Fonte: Adaptado de Lenz, 1992.

Dentre os fatores que influenciam a ocorrência de detonação destacam-se as condições de rotação e carga do motor, a razão volumétrica de compressão, o avanço de ignição e as características do combustível utilizado (HEYWOOD, 1988).

Já nos processos nos quais a mistura ar/combustível é ignitada por pontos quentes ou depósitos na câmara, o fenômeno pode ocorrer antes da centelha, pré-ignição, ou depois, pós-ignição. Esses pontos quentes geralmente se formam em regiões que sofrem com maiores cargas térmicas ou que não são refrigerados adequadamente pelo sistema de arrefecimento do motor, como é o caso da vela de ignição e da válvula de exaustão (HEYWOOD, 1988).

A pré-ignição da mistura tem o mesmo efeito de um avanço de ignição demasiadamente alto, tendo uma grande chance de ocorrer o fenômeno da detonação. Já no caso da pós-ignição é possível que a taxa de propagação da chama original seja suficientemente alta, de maneira que ela consuma a mistura fresca antes do estabelecimento de uma segunda frente de chama, evitando que a combustão anormal aconteça e prejudique os componentes do motor (LENZ, 1992).

2.1.5 Modelos computacionais

A validação dos mecanismos obtidos neste trabalho foi feita com base em dados de atraso de ignição (ou tempo de indução) e de velocidade de chama laminar, através de simulações zero-dimensionais e unidimensionais, respectivamente. Para tal, utilizou-se a

ferramenta *Chemistry*, disponível no *software* CONVERGE. Dessa maneira, os modelos computacionais descritos nos tópicos a seguir referem-se a este software.

2.1.5.1 Propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas de cada espécie química - calor específico, entalpia e entropia - são determinadas através da aplicação de dados tabelados pela *NIST-JANNAF* a polinômios ajustados no formato *NASA*. As tabelas *NIST-JANNAF* são atualizadas periodicamente de acordo com novos dados experimentais e publicados através do *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. O *software* utilizado neste trabalho suporta os polinômios *NASA* nos formatos 7 e 9. Pela disponibilidade e confiabilidade dos dados encontrados na literatura, optou-se pela utilização do polinômio *NASA* 7, expresso pelas Equações 36, 37 e 38.

$$\frac{C_{p,m}^{\circ}}{R} = a_{1m} + a_{2m}T_m + a_{3m}T_m^2 + a_{4m}T_m^3 + a_{5m}T_m^4 \quad (36)$$

$$\frac{H_m^{\circ}}{R} = a_{1m} + \frac{a_{2m}}{2}T_m + \frac{a_{3m}}{3}T_m^2 + \frac{a_{4m}}{4}T_m^3 + \frac{a_{5m}}{5}T_m^4 + \frac{a_{6m}}{T_m} \quad (37)$$

$$\frac{S_m^{\circ}}{R} = a_{1m}\ln T_m + a_{2m}T_m + \frac{a_{3m}}{2}T_m^2 + \frac{a_{4m}}{3}T_m^3 + \frac{a_{5m}}{4}T_m^4 + a_{7m} \quad (38)$$

Para obter uma melhor precisão do ajuste polinomial, existem dois grupos de coeficientes de a_1 - a_7 para cada espécie, totalizando 14 dados de entrada. Estes grupos correspondem a duas faixas de temperatura diferentes.

Os coeficientes são fornecidos ao *software* pelo usuário através do arquivo de entrada *therm.dat*, Figura 16.

Figura 16 - Fragmento do arquivo *therm.dat* com coeficientes *NIST-JANNAF* para a espécie química H_2

| | | | | | | | |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------|---|
| H2 | 121286H | 2 | G | 0300.00 | 5000.00 | 1000.00 | 1 |
| | 0.02991423E+02 | 0.07000644E-02 | -0.05633829E-06 | -0.09231578E-10 | 0.01582752E-13 | | 2 |
| | -0.08350340E+04 | -0.01355110E+02 | 0.03298124E+02 | 0.08249442E-02 | -0.08143015E-05 | | 3 |
| | -0.09475434E-09 | 0.04134872E-11 | -0.01012521E+05 | -0.03294094E+02 | | | 4 |

Fonte: Adaptado de Richards, *et al.*, 2017

O exemplo apresentado na Figura 16 apresenta os 14 coeficientes *NIST-JANNAF* para a espécie química H_2 , bem como a definição dos intervalos de temperatura onde o polinômio é válido e seus respectivos coeficientes.

A primeira linha especifica: *i*) a fórmula molecular (H_2); *ii*) a composição atômica ($H=2$); *iii*) a fase da espécie química (g) e *iv*) três temperaturas: limite inferior; temperatura comum; e limite superior. Esses limites definem os dois intervalos nos quais o polinômio é válido e quais coeficientes devem ser aplicados a este para garantir um ajuste adequado do modelo.

A segunda linha do arquivo especifica os coeficientes a_1 , a_2 , a_3 , a_4 e a_5 para o intervalo superior de temperatura. A terceira linha contém os coeficientes a_6 e a_7 , para o intervalo superior de temperatura, e a_1 , a_2 e a_3 , para o intervalo inferior. A quarta linha contém os coeficientes de a_4 a a_7 para o intervalo de baixa temperatura. O arquivo *therm.dat* completo deve conter esses dados para todas as espécies químicas contidas no mecanismo cinético.

Com as propriedades obtidas pelas Equações 36, 37 e 38 pode-se calcular a energia livre de Gibbs, a capacidade calorífica a volume constante e a energia interna específica das espécies através das Equações 39, 40 e 41, respectivamente.

$$G_m^\circ = H_m^\circ - T_m S_m^\circ \quad (39)$$

$$C_{vm}^\circ = C_{pm}^\circ - R \quad (40)$$

$$U_m^\circ = H_m^\circ - RT_m \quad (41)$$

As propriedades termodinâmicas obtidas a partir dos polinômios *NASA 7* são definidas em base mássica, pois os coeficientes *NIST-JANNAF* são definidos nesses termos.

O *software* CONVERGE determina as propriedades da mistura de gases considerando um comportamento ideal, sendo assim, as Equações de 42 a 48 definem a energia interna, entalpia, entropia, calor específico à pressão constante, calor específico a volume constante, peso molecular e densidade, respectivamente, para misturas de componentes, sendo Y_m a fração molar de cada espécie (RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$u = \sum_{m=1}^M u_m Y_m \quad (42)$$

$$h = \sum_{m=1}^M h_m Y_m \quad (43)$$

$$s = \sum_{m=1}^M s_m Y_m \quad (44)$$

$$c_p = \sum_{m=1}^M c_{p,m} Y_m \quad (45)$$

$$c_v = \sum_{m=1}^M c_{v,m} Y_m \quad (46)$$

$$W = \sum_{m=1}^M W_m X_m \quad (47)$$

$$\rho = \sum_{m=1}^M \rho_m \quad (48)$$

2.1.5.2 Equação de estado

As equações de conservação de massa e momento podem ser solucionadas para fluxos compressíveis e incompressíveis. Para fluxos compressíveis, uma equação de estado é necessária para acoplar a densidade, pressão e temperatura, (RICHARDS, *et al.*, 2017).

O *software* CONVERGE contém quatro opções de equações de estado: gás ideal, Redlich-Kwong (*RK*), Redlich-Kwong-Soave (*RKS*), e Peng-Robinson (*PR*).

A equação de estado para gases ideais é dada pela Equação 49. Onde *R* é a constante universal dos gases.

$$\frac{P}{\rho} = \left(\frac{R}{W}\right) T \quad (49)$$

As equações cúbicas, já citadas, podem ser escritas de maneira geral na forma da Equação 50.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + ubv + \omega b^2} \quad (50)$$

A Tabela 4 resume os coeficientes para as equações de *RK*, *RKS*, e *PR*.

Tabela 4 - Coeficientes para as Equações de estado

| Equação de estado | u | ω | b | a |
|--------------------------|----------|----------------------------|-----------------|---|
| Redlich-Kwong | 1 | 0 | $\beta_{rk}v_c$ | $\alpha_{rk} \frac{p_c v_c^2}{T_r}$ |
| Redlich-Kwong-Soave | 1 | 0 | $\beta_{rk}v_c$ | $\alpha_{rk} p_c v_c^2 [1 + f_{rk}(\omega)(1 - T_r^{1/2})]^{1/2}$ |
| Peng-Robinson | 2 | -1 | $\beta_{pr}v_c$ | $\alpha_{pr} p_c v_c^2 [1 + f_{rk}(\omega)(1 - T_r^{1/2})]^{1/2}$ |

Fonte: Adaptado Richards *et al.*, 2017

A Tabela 5 fornece definições adicionais necessárias para completar os coeficientes dados na Tabela 4.

Tabela 5 - Dados adicionais para as Equações de estado

| Termo | Equação |
|------------------|---|
| v_c | $\frac{RT_c}{p_c}$ |
| α_{rk} | 0,42748 |
| α_{pk} | 0,45724 |
| β_{rk} | 0,08664 |
| β_{pr} | 0,0778 |
| $f_{rk}(\omega)$ | $0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$ |
| $f_{pr}(\omega)$ | $0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$ |

Fonte: Adaptado Richards *et al.*, 2017

Onde v_c é o volume crítico, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, α representa forças de atração entre as moléculas, β representa o volume das moléculas, ω é o fator acêntrico (RICHARDS, *et al.*, 2017).

2.1.5.3 Solver de cinética química detalhada (*SAGE*)

As simulações desenvolvidas neste trabalho modelam a combustão através do solver de cinética química detalhada, *SAGE*, disponível no *software* CONVERGE, através de dados termodinâmicos para cada espécie individual, e dados cinéticos para as reações químicas elementares das quais elas fazem parte.

Considerando a utilização de um mecanismo cinético preciso e adequado, o *SAGE* é capaz de modelar diferentes aspectos da combustão. Como por exemplo, a ignição, a propagação de chama, a formação e decaimento de espécies químicas, o que torna a sua utilização bastante interessante para a predição da formação de poluentes ambientais e para identificar fenômenos de detonação em motores de combustão interna (RICHARDS, *et al.*, 2017).

Como dito, um mecanismo cinético é um conjunto de reações químicas elementares que descreve um processo reativo em suas mais diversas etapas. Durante as simulações, através do *SAGE*, calculam-se as taxas de produção líquida para cada espécie, englobando todas as reações das quais as mesmas fazem parte (RICHARDS, *et al.*, 2017).

A taxa líquida de produção global para uma dada espécie pode ser determinada pelo somatório das taxas líquidas de produção da mesma em todas as etapas do mecanismo que esta estiver presente.

A Tabela 6 apresenta um fragmento do mecanismo cinético químico para a oxidação do hidrogênio.

Tabela 6 - Fragmento do mecanismo de oxidação do hidrogênio

| Reação | Etapa |
|---|-------|
| $\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{r1}]{k_{f1}} \text{HO}_2 + \text{H}$ | R1 |
| $\text{H} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{r2}]{k_{f2}} \text{OH} + \text{O}$ | R2 |
| $\text{OH} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[k_{r3}]{k_{f3}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ | R3 |
| $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \xrightleftharpoons[k_{r4}]{k_{f4}} \text{HO}_2 + \text{M}$ | R4 |

Fonte: Adaptado de Richards *et al.*, 2017

Assim, a taxa de produção líquida para a espécie H é dada por²:

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} = & k_{f1}[H_2][O_2] + k_{r2}[OH][O] + k_{f3}[OH][H_2] + k_{r4}[HO_2][M] + \dots - k_{r1}[HO_2][H] \\ & - k_{f2}[H][O_2] - k_{r3}[H_2O][H] - k_{f4}[H][O_2][M] - \dots \end{aligned}$$

Em um estudo cinético com mecanismo detalhado, cada espécie terá uma equação similar, formando assim um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem que será usado na predição pelo modelo *SAGE* da evolução das espécies a partir da condição inicial imposta à simulação (RICHARDS, *et al.*, 2017; TURNS, 2013).

Um mecanismo de reação contendo m espécies, para fins de modelagem, pode ser reescrito na forma apresentada pela Equação 51 (TURNS, 2013), onde $v'_{m,r}$ e $v''_{m,r}$ são os coeficientes estequiométricos para os reagentes e produtos, respectivamente, para a espécie m na reação r , sendo R o número total de reações químicas contidas no mecanismo, e o símbolo X_m é usado para representar essa espécie m .

$$\sum_{m=1}^M v'_{m,r} X_m \leftrightarrow \sum_{m=1}^M v''_{m,r} X_m \quad (51)$$

A taxa de produção líquida da espécie m é então definida pela Equação 52, onde M é o número total de espécies e $v_{m,r}$ é dado pela Equação 53.

$$\dot{\omega}_m = \sum_{r=1}^R v_{m,r} q_r \quad (52)$$

$$v_{m,r} = v''_{m,r} - v'_{m,r} \quad (53)$$

O parâmetro que representa a taxa de progresso, q_r , para uma dada espécie química é dado pela Equação 54, onde $[X_m]$ é a concentração molar da espécie m , k_{fr} e k_{rr} são os

² Os termos precedidos por um sinal positivo indicam que a espécie está sendo formada na reação, já os termos com um sinal negativo indicam o consumo da mesma.

coeficientes de taxa para as reações direta e reversa, respectivamente (MAHALLAWY & HABIK, 2002; RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$q_r = k_{fr} \prod_{m=1}^M [X_m]^{v'_{m,r}} - k_{rr} \prod_{m=1}^M [X_m]^{v''_{m,r}} \quad (54)$$

O coeficiente de taxa, considerando a reação direta, k_{fr} , é calculado através do *SAGE* de acordo com a lei de Arrhenius modificada, Equação 55, onde A_r é o fator pré-exponencial, que define a frequência de colisões efetivas e na direção na qual a reação é favorecida, b_r é o expoente da temperatura, E_r é a energia de ativação e R_u é a constante universal dos gases.

$$k_{fr} = A_r T^{b_r} e^{(-E_r/R_u T)} \quad (55)$$

O coeficiente de taxa para a reação reversa pode ser calculado de maneira análoga - aplicando os dados cinéticos adequados à Equação 55 - ou, de maneira alternativa, calculada pelo coeficiente de equilíbrio, K_{cr} , Equação 56. Este coeficiente é calculado com base em propriedades termodinâmicas, pela Equação 57, onde P_{atm} é a pressão atmosférica, R é a constante do gás e T é a temperatura. A constante de equilíbrio K_{pr} é obtida pela Equação 58, em que Δ refere-se à variação na entropia e entalpia decorrente da transformação completa dos reagentes em produtos - definidas de acordo com as Equações 59 e 60 (SENECAL *et al.*, 2003; RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$k_{rr} = \frac{k_{fr}}{K_{cr}} \quad (56)$$

$$K_{cr} = K_{pr} \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{m=1}^M v_{m,r}} \quad (57)$$

$$K_{pr} = \exp \left(\frac{\Delta S_r^\circ}{R} - \frac{\Delta H_r^\circ}{RT} \right) \quad (58)$$

$$\frac{\Delta S_r^\circ}{R} = \sum_{m=1}^M v_{mr} \frac{S_m^\circ}{R} \quad (59)$$

$$\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} = \sum_{m=1}^M v_{mr} \frac{H_m^\circ}{RT} \quad (60)$$

Os termos H e S das Equações 59 e 60 são a entalpia e a entropia para a espécie em base molar, respectivamente (RICHARDS, *et al.*, 2017).

A escolha entre os dois métodos de obtenção de k_{rr} é feita de acordo com a confiabilidade dos dados disponíveis, caso os valores de k_{rr} tiverem uma incerteza maior que os de k_{fr} , opta-se pelo cálculo através da constante de equilíbrio (TURNS, 2013).

A utilização do solver de cinética química detalhada permite a modelagem de reações de terceiro corpo. Este pode variar dependendo das espécies existentes no meio reativo, o que permite estabelecer diferentes eficiências para um terceiro corpo de colisão M . Para tal, inclui-se no arquivo do mecanismo uma terceira linha especificando as opções de terceiro corpo e seus respectivos efeitos na reação - como exemplificado na Tabela 7 para a recombinação de radicais H e OH formando H_2O .

Tabela 7 - Fragmento do mecanismo de oxidação do n-Heptano exemplificando reação de terceiro corpo de colisão para a recombinação de radicais H e OH

| Reação | A | b | E |
|-------------------------------------|-----------|--------|------------|
| $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$ | 1,907E+23 | -1,830 | 1,185E+0,5 |
| $H_2O + M \rightarrow H + OH + M$ | 4,500E+22 | -2,000 | 0,000 |
| $H_2/0,73/H_2O/12/CH_4/2/C_2H_6/3/$ | | | |

Fonte: Adaptado de Richards, *et al.*, 2017

No exemplo apresentado na Tabela 7, caso o terceiro corpo de colisão seja uma molécula de hidrogênio, H_2 , o coeficiente pré-exponencial será 0,73 vezes o valor determinado para essa reação (WARNATZ *et al.*, 2006).

2.1.5.4 Efeito da pressão no coeficiente de taxa

Os mecanismos cinéticos desenvolvidos neste trabalho foram criados visando a sua aplicação em simulações 3D de motores de combustão interna. Logo, estes devem ser capazes de descrever a combustão em uma faixa relativamente grande de pressão e temperatura. Conseqüente, o efeito da pressão sobre valores dos coeficientes de taxa também foram

considerados - efeito mais evidente para reações unimolecular e de recombinação (CANCINO, 2004).

O *software* utilizado neste trabalho considera o efeito da pressão nas equações de taxa das reações químicas de acordo com o método Lindemann associado às aproximações Troe e SRI (RICHARDS, *et al.*, 2017).

Através da abordagem de Lindemann os coeficientes de taxa para baixas e para altas pressões são acoplados em um único, gerando uma expressão de taxa dependente da pressão do sistema. Os parâmetros são então descritos na forma da equação de Arrhenius modificada, considerando um coeficiente de taxa para pressões altas, k_∞ , e outro para pressões baixas, k_0 , respectivamente apresentados pelas Equações 61 e 62 (RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$k_0 = A_0 T^{\beta_0} \exp\left(-\frac{E_0}{R_u T}\right) \quad (61)$$

$$k_\infty = A_\infty T^{\beta_\infty} \exp\left(-\frac{E_\infty}{R_u T}\right) \quad (62)$$

A Equação 63 é então aplicada para a obtenção do coeficiente de taxa para qualquer pressão, onde P_r é a pressão reduzida obtida pela Equação 64 e $[M_m]$ é a concentração da mistura em base molar.

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r}\right) F \quad (63)$$

$$P_r = \frac{k_0 [M_m]}{k_\infty} \quad (64)$$

Na aplicação direta do método de Lindemann, a função F na Equação 63 é igual a um. Já o modelo com a aproximação de *TROE* propõe F como um fator de ajuste definido pela Equação 65 (RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$\log F = \left\{ 1 + \left[\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right]^2 \right\}^{-1} \log F_{cent} \quad (65)$$

As constantes F_{cent} , c , n , d são obtidas através das Equações 66 a 69.

$$F_{cent} = (1 - \alpha)\exp(-T/T^{***}) + \alpha \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T) \quad (66)$$

$$c = -0,4 - 0,67\log F_{cent} \quad (67)$$

$$n = 0,75 - 1,27\log F_{cent} \quad (68)$$

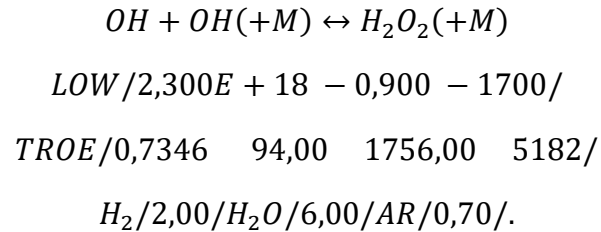
$$d = 0,14 \quad (69)$$

Uma alternativa ao *TROE* é a utilização da aproximação *SRI*, onde a função F na Equação 63 é definida pela Equação 70, onde X é dado pela Equação 71 (RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$F = d \left[a \exp\left(\frac{-b}{T}\right) + \exp\left(\frac{-T}{c}\right) \right]^X T^e \quad (70)$$

$$X = \frac{1}{1 + \log^2 P_r} \quad (71)$$

Neste trabalho, optou-se pela utilização do método de Lindemann com correção *TROE* para definir as equações de taxa dependentes da pressão. Para tal, incluíram-se no mecanismo cinético mais duas linhas de dados para cada reação química que exigia esta correção, como é o caso da reação de recombinação de radicais OH para a formação do peróxido de hidrogênio:



Neste exemplo, a linha precedida pela palavra *LOW* fornece os valores de A_0 , β_0 e E_0 , que, quando aplicados à Equação 61, fornecem o valor de k_0 . De maneira análoga, a palavra *HIGH* indicaria os valores de A_∞ , β_∞ e E_∞ para a obtenção de k_∞ através da Equação 62. Já os quatro números listados na terceira linha, iniciada com a palavra *TROE*, representam os parâmetros α , T^{***} , T^* e T^{**} , utilizados na correção definida pelo modelo de *TROE*, Equação 66 (RICHARDS, *et al.*, 2017).

2.1.5.5 Atraso de ignição

O parâmetro utilizado para redução e validação parcial dos mecanismos obtidos neste trabalho foi o atraso de ignição, ou tempo de indução, do inglês *ignition delay time*, τ_{id} .

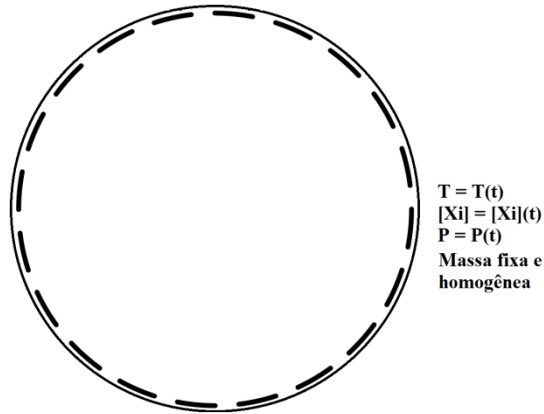
O atraso de ignição é característico de reações químicas de ramificação de cadeia. Durante o tempo de indução, a concentração de radicais cresce exponencialmente e a quantidade de combustível consumida e, conseqüentemente, a quantidade de calor liberado, ainda é pequena para ser detectada. Dessa maneira, reações químicas importantes acontecem enquanto a temperatura permanece praticamente constante. Ao final deste intervalo, a quantidade de radicais atinge valores altos o suficiente para que o combustível seja consumido de maneira apreciável e a frente de chama passa a ser propagada.

O tempo de indução, em motores de combustão interna, é definido como tempo entre o momento da centelha e o início da combustão, o que pode ser determinado pela análise da curva de liberação de calor do sistema.

A ferramenta *Chemistry* do *software* CONVERGE determina o atraso de ignição para diferentes combinações de temperatura, pressão, razão equivalência e composição do combustível. Para tal, aplica-se uma simulação zero-dimensional de um reator esférico de volume constante, Figura 17, onde uma mistura ar/combustível é ignitada e reage exotermicamente. O *software* considera o tempo requerido para um incremento de 400 K na

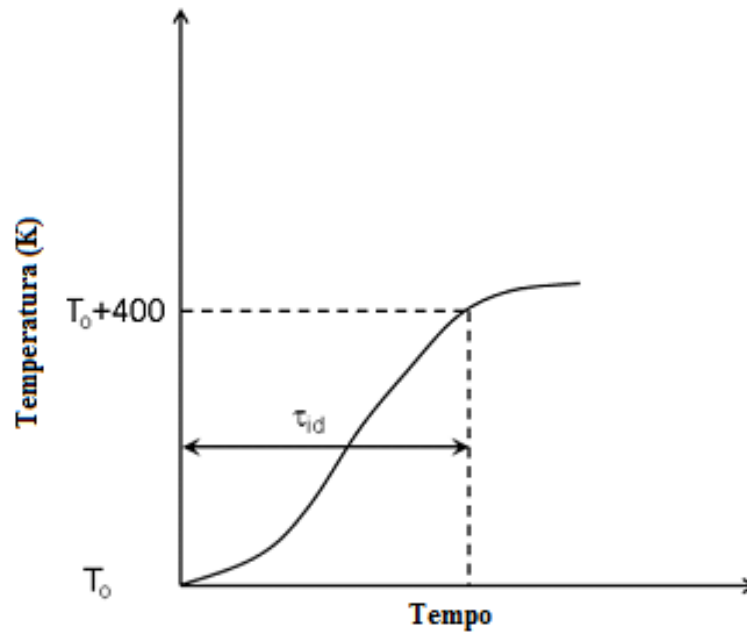
temperatura inicial, T_0 , do sistema, como o tempo de indução, como descrito na Figura 18 (RICHARDS *et al.*, 2017).

Figura 17 - Diagrama de um reator esférico e volume constante com massa fixa e perfeitamente misturada



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 18 - Cálculo do tempo de indução na ferramenta Chemistry do *software* CONVERGE



Fonte: Adaptado de: Richards *et al.*, 2017.

A partir da integração da Equação 72 simultânea com a equação de taxa (Equação 52), obtêm-se Equações, 73 e 74, para as taxas de variação da temperatura e composição do sistema em função dos componentes, respectivamente.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(Q/V) + R_u T \sum_i \dot{\omega}_i - \sum_i (\bar{h}_i \dot{\omega}_i)}{\sum_i [X_i] (\bar{c}_{p,i} - R_u)} \quad (72)$$

$$\frac{dT}{dt} = f([X_i], T) \quad (73)$$

$$\frac{d[X]}{dt} = \dot{\omega}_i = f([X_i], T) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (74)$$

2.1.5.6 Velocidade de chama laminar

A velocidade de chama laminar é a velocidade na qual os gases da mistura reagente entram na região reativa da superfície da onda de combustão – ou frente de chama. Ela é uma propriedade da mistura ar/combustível ignitada em determinadas condições de pressão e temperatura que fornece informações valiosas para a caracterização do sistema analisado.

A determinação da velocidade de chama laminar, como parâmetro auxiliar na validação dos mecanismos cinéticos obtidos neste trabalho, também foi desenvolvida através da ferramenta *Chemistry* do *software* CONVERGE. A partir de uma simulação unidimensional de um reator tubular de seção transversal constante, o *software* determina a velocidade de chama laminar se propagando livremente por meio da reação de combustão à pressão constante.

O *software* utiliza o método de Newton para solucionar a composição da mistura ar/combustível e a temperatura através das equações de conservação de espécies químicas e de energia, considerando que não há perda de calor no sistema. A Equação 75 apresenta a equação para a conservação das espécies onde: *i*) Y_k é a fração mássica da espécie k ; *ii*) ρ é a densidade; *iii*) V_k é a velocidade de difusão da espécie k , *iv*) A é a área da seção transversal do reator tubular; *v*) \dot{M} , definido pela equação de continuidade, onde u é a velocidade de chama, Equação 76, e *vi*) \dot{S} é o termo fonte, Equação 77, CHEMKIN, (2000).

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d(\rho A Y_k V_k)}{dx} - \dot{S} = 0 \quad (75)$$

$$\dot{M} = \rho u A \quad (76)$$

$$\dot{S} = A \dot{\omega}_k W_k \quad (77)$$

O termo V_k da Equação 75 é definido pela Equação 78 onde W_k denomina a massa molar da espécie k e \bar{W} é a massa molar média do gás. $D_{k,j}$ define os coeficientes de difusão binários, Equação 79, e D_k^T são os coeficientes de difusão térmica (CHEMKIN, 2000; RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$V_k = \frac{1}{X_k \bar{W}} \sum_{j \neq k}^K W_k D_{k,j} \mathbf{d}_k - \frac{D_k^T}{\rho Y_k T} \nabla T \quad (78)$$

$$\ln D_{k,j} = \sum_{n=1}^N d_{n,jk} (\ln T)^{n-1} \quad (79)$$

O termo $d_{n,jk}$, da Equação 79, representa cada um dos parâmetros de difusão binária de Lennard-Jones. Estes dados são inseridos na simulação através do arquivo *transport.dat* para cada espécie individualmente, sendo assim necessário o cálculo em termos binários. Caso as moléculas em um par sejam as duas polares ou apolares, as expressões para a obtenção dos parâmetros binários são apresentadas pelas Equações 80 a 82, onde ε_{jk} , σ_{jk} , e μ_{jk} , se referem ao potencial de Lennard-Jones efetivo, o diâmetro de colisão de Lennard-Jones efetivo e o momento dipolo para a colisão, respectivamente, para as espécies j e k (CHEMKIN, 2000; RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$\frac{\varepsilon_{jk}}{k_B} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_j}{k_B}\right) \left(\frac{\varepsilon_k}{k_B}\right)} \quad (80)$$

$$\sigma_{jk} = \frac{1}{2} (\sigma_j + \sigma_k) \quad (81)$$

$$\mu_{jk}^2 = \mu_j \mu_k \quad (82)$$

Já no caso da interação entre moléculas com polaridades diferentes as Equações 83 a 86 devem ser usadas, onde k_B é a constante de Boltzmann e ξ é o número de relaxamento de colisão do inglês, *relaxation collision number*.

$$\frac{\varepsilon_{jk}}{k_B} = \xi^2 \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_j}{k_B}\right) \left(\frac{\varepsilon_k}{k_B}\right)} \quad (83)$$

$$\sigma_{jk} = \frac{1}{2} (\sigma_j + \sigma_k) \xi^{-\frac{1}{6}} \quad (84)$$

$$\mu_{jk}^2 = 0 \quad (85)$$

$$\xi = 1 + \frac{1}{4} \alpha_j^* \mu_k^* \sqrt{\frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_j}} \quad (86)$$

Os parâmetros α_j^* e μ_k^* são a polarizabilidade e o momento dipolo para a colisão de moléculas polares dados pelas Equações 87 e 88 (CHEMKIN, 2000; RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$\alpha_j^* = \frac{\alpha_j}{\alpha_j^3} \quad (87)$$

$$\mu_k^* = \frac{\mu_k}{\sqrt{\varepsilon_k \sigma_k^3}} \quad (88)$$

Todos os parâmetros de transporte utilizados nas Equações de 80 a 88 são fornecidos para a simulação através do arquivo *transport.dat*, Figura 19.

Figura 19 - Fragmento de arquivo *transport.dat*

| | | | | | | |
|------|---|---------|-------|-------|-------|---------|
| CO | 1 | 98.100 | 3.650 | 0.000 | 1.950 | 1.800 |
| H2O | 2 | 572.400 | 2.605 | 1.844 | 0.000 | 4.000 |
| H2 | 1 | 38.000 | 2.920 | 0.000 | 0.790 | 280.000 |
| CO2 | 1 | 244.000 | 3.763 | 0.000 | 2.650 | 2.100 |
| O2 | 1 | 107.400 | 3.458 | 0.000 | 1.600 | 3.800 |
| H2O2 | 2 | 107.400 | 3.458 | 0.000 | 0.000 | 3.800 |
| OH | 1 | 80.000 | 2.750 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| HO2 | 2 | 107.400 | 3.458 | 0.000 | 0.000 | 1.000 |

Fonte: Adaptado de Richards *et al.*, 2017

A descrição dos termos apresentados nas colunas do arquivo *transport.dat* é feita através da Tabela 8.

Tabela 8 - Descrição do arquivo *transport.dat*

| Número da coluna | Termo |
|------------------|--|
| 1 | Nome da espécie 0: Molécula monoatômica; |
| 2 | 1: Molécula linear; 2: Molécula não linear. |
| 3 | Potencial de Lennard-Jones efetivo |
| 4 | Diâmetro de colisão de Lennard-Jones efetivo |
| 5 | Momento dipolo |
| 6 | Polarizabilidade |
| 7 | Número de colisões necessárias para que a molécula atinja o equilíbrio rotacional. |

Fonte: Adaptado de Richards *et al.*, 2017

Para a análise unidimensional desenvolvida para a determinação da velocidade de chama laminar pelo *software* utilizado, a conservação da energia é definida pela Equação 89, onde T é a temperatura, λ é a condutividade térmica da mistura, definida pela Equação 90, c_{pk} é calor específico a pressão constante da espécie k e c_p é o calor específico da mistura (CHEMKIN, 2000; RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum \rho Y_k V_k c_{pk} \frac{dT}{dx} + \dot{S} = 0 \quad (89)$$

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^K X_k \lambda_k + \frac{1}{\sum_{k=1}^K X_k / \lambda_k} \right) \quad (90)$$

O *software* soluciona as Equações 75 e 89 de maneira iterativa para valores de Y_k e T e, tendo como base a relação apresentada na Equação 76, determina a velocidade de chama laminar.

A utilização do método de Newton está condicionada a um palpite inicial definido pelo usuário. Caso esse palpite não seja próximo o suficiente da solução final, percebe-se uma dificuldade na convergência da simulação. Para evitar este problema sem que a simulação se torne muito onerosa, o *software* CONVERGE integra à abordagem de Newton um *Pseudo time-step solver*, dessa maneira, mesmo com um palpite muito diferente da realidade, o *software* será capaz de solucionar o caso.

Quando a utilização desse método se faz necessária, as equações de conservação das espécies químicas e da energia precisam incluir o termo da derivada temporal, obtendo-se então, as Equações 91 e 92 (CHEMKIN, 2000; RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$\rho A \frac{\partial T}{\partial t} + \dot{M} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{c_p} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{pk} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k = 0 \quad (91)$$

$$\rho A \frac{\partial Y_k}{\partial t} + \dot{M} \frac{\partial Y_k}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K) \quad (92)$$

O sistema completo se torna um sistema de equações diferenciais parciais parabólicas ao invés de um sistema de equações diferenciais ordinárias. A solução é obtida através do método de Euler implícito. Neste método, as derivadas temporais são aproximadas por diferenças finitas, Equação 93, onde o sobrescrito n refere-se à escala de tempo e h ao tamanho do passo de tempo (CHEMKIN, 2000; RICHARDS, *et al.*, 2017).

$$\rho A \frac{\partial T}{\partial t} \approx \rho_j^{n+1} A_j \frac{T_j^{n+1} - T_j^n}{h} \quad (93)$$

Todos os outros termos são aproximados com diferenças finitas, como no método puramente de Newton, com um nível temporal $n+1$. Uma vez que todas as variáveis são conhecidas no nível n , o problema discretizado é apenas um sistema de equações algébricas não lineares para o vetor da variável dependente Φ no nível de tempo $n+1$.

Assim que o número de passos de tempo definidos pelo usuário para este método é atingido, o *software*, na análise seguinte, volta a utilizar o método de Newton. Caso não ocorra a convergência novamente, o *Pseudo time-step solver* é acionado (CHEMKIN, 2000; RICHARDS, *et al.*, 2017).

2.1.5.6.1 Malha adaptativa

O *software* CONVERGE permite o uso do recurso de malha adaptativa na obtenção da velocidade de chama laminar. Permitindo que o usuário inicie a análise com uma malha mais grosseira que é refinada ao longo da simulação, quando necessário.

As variações nos componentes da solução entre os pontos da malha, Equação 94, bem como na curvatura da solução, Equação 95, são limitadas de acordo com definições do usuário e são utilizadas como critério para o refinamento da malha.

$$|\Phi_{n,j} - \Phi_{n,j-1}| \leq \delta(\max\Phi_n - \min\Phi_n) \quad (94)$$

$$\left| \left(\frac{d\Phi_n}{dx} \right)_j - \left(\frac{d\Phi_n}{dx} \right)_{j-1} \right| \leq \gamma \left(\max \frac{d\Phi_n}{dx} - \min \frac{d\Phi_n}{dx} \right) \quad (95)$$

Para as duas equações, Φ refere-se à variável dependente definida em cada ponto da malha e os termos δ e γ são os limites de tolerância definidos pelo usuário. As Equações 94 e 95 são avaliadas entre todos os pontos da malha e para cada análise onde as inequações não são satisfeitas, um novo ponto de malha é acrescentado no ponto médio deste subintervalo. Após a convergência da solução nessa malha mais refinada, o procedimento de adaptação é realizado novamente. Então, uma sequência de soluções em malhas sucessivamente mais refinadas é obtida até que as Equações 94 e 95 sejam satisfeitas para todos os pontos (CHEMKIN, 2000; RICHARDS, *et al.*, 2017).

2.1.6 Redução de mecanismos cinéticos

Mecanismos cinéticos reduzidos são de extrema importância para a simulação numérica dos processos de combustão.

A criação dos substitutos para a gasolina com o propósito de simplificar a sua composição e, conseqüentemente, reduzir o mecanismo cinético que caracterize a sua queima, não é suficiente para gerar um mecanismo pequeno o suficiente para ser usado em simulações 3D em geometrias complexas, como motores de combustão interna. Sendo assim, ainda é necessário reduzir os mecanismos obtidos a partir dos substitutos da gasolina através de considerações matemáticas e químicas.

Dentre os primeiros métodos de redução de mecanismos, ênfase deve ser dada aos métodos baseados em análises temporais, como por exemplo: Método de perturbação singular computacional; *Intrinsic Low-Dimensional Manifold*; Análise de nível de importância. Estes métodos baseiam-se na eliminação de espécies e reações vistas como desnecessárias de acordo com considerações de *quasi-steady-state (QST)* ou *partial equilibrium reactions (PER)*, (TERESE, 2012).

Para a consideração *QST*, assume-se que a taxa de consumo de algumas espécies é extremamente maior que à sua taxa de formação. A taxa de produção líquida desta espécie é, então, negligenciável e ela não influenciará significativamente o processo de combustão. De maneira geral, essa hipótese pode ser aplicada às espécies intermediárias produzidas por reações muito lentas e consumidas em reações muito rápidas. Já a consideração *PER*, é aplicada às reações em equilíbrio parcial com velocidades de reação direta e reversa próximas à igualdade, mas muito lentas em comparação às demais reações consideradas no mecanismo, (TERESA, 2012; MARZIA, 2007).

Uma abordagem diferente para a redução de mecanismos é o método, *Direct Relation Graph (DRG)*, associado a outros métodos. Neste trabalho, propõe-se o uso do método *DRG* associado à análise de sensibilidade e ao agrupamento de isômeros como alternativa para a geração de mecanismos cinéticos reduzidos.

2.1.6.1 Gráfico de relação direta (*DRG*)

Como identificado por Lu e Law, 2005, a identificação e eliminação de reações químicas negligenciáveis para o cálculo da taxa de consumo ou produção de espécies de

interesse pode ser feita de maneira relativamente simples. Já a eliminação das espécies químicas, diretamente, é mais complexa, uma vez que existe uma interdependência entre algumas espécies. Cada espécie é ligada à formação de outras, de maneira direta ou indireta e com níveis de correlação diferentes. Por exemplo, uma espécie *A* pode ser diretamente ligada à espécie *B* se ambas aparecem em uma mesma reação, ou indiretamente se as duas espécies forem ligadas a um mesmo intermediário *C*.

A análise do grau de correlação entre as espécies permite definir o impacto que a remoção de cada uma tem sobre a taxa de produção líquida da outra. Sendo assim, a remoção de uma única espécie de um mecanismo base exigiria a remoção de um grupo de espécies fortemente ligadas a ela. De maneira análoga, a manter ou adicionar uma espécie ao mecanismo exige a adição de um grupo de espécies das quais essa espécie adicionada é interdependente, (TERESE, 2012).

Através do método *DRG* é possível remover espécies químicas menos importantes na descrição do fenômeno da combustão e as reações elementares ligadas a elas fazendo o mapeamento e acoplamento entre as espécies em um grafo direcionado, onde cada espécie é representada por um vértice. Uma seta é colocada entre cada vértice caso exista uma correlação significativa entre as espécies, (LU, 2005). Para tal, calcula-se o índice de importância, r_{AB} , Equação 96.

$$r_{AB} \equiv \frac{\sum_{i=1,I} |v_{A,i} \omega_i \delta_{B,i}|}{\sum_{i=1,I} |v_{A,i} \omega_i|} \quad (96)$$

$$\delta_{B,i} = \begin{cases} 1, & \text{se a reação envolve a espécie } B \\ 0, & \text{se não envolve} \end{cases}$$

O termo $v_{A,i}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie *A* na reação *i* e ω_i é a taxa de produção líquida de uma reação reversível *i*, (RICHARDS *et al.*, 2017).

O índice de importância quantifica o grau de correlação entre as espécies *A* e *B*, caso este índice seja maior ou igual a um limite, ϵ , definido pelo usuário, a espécie deverá ser mantida no mecanismo, caso o valor seja inferior à ϵ , a espécie será considerada como negligenciável e será eliminada do mecanismo.

O método *DRG* começa a partir de uma lista de espécies de interesse, geralmente o combustível, o meio oxidante e alguma espécie específica, como NO_x e CO_2 , caso o objetivo

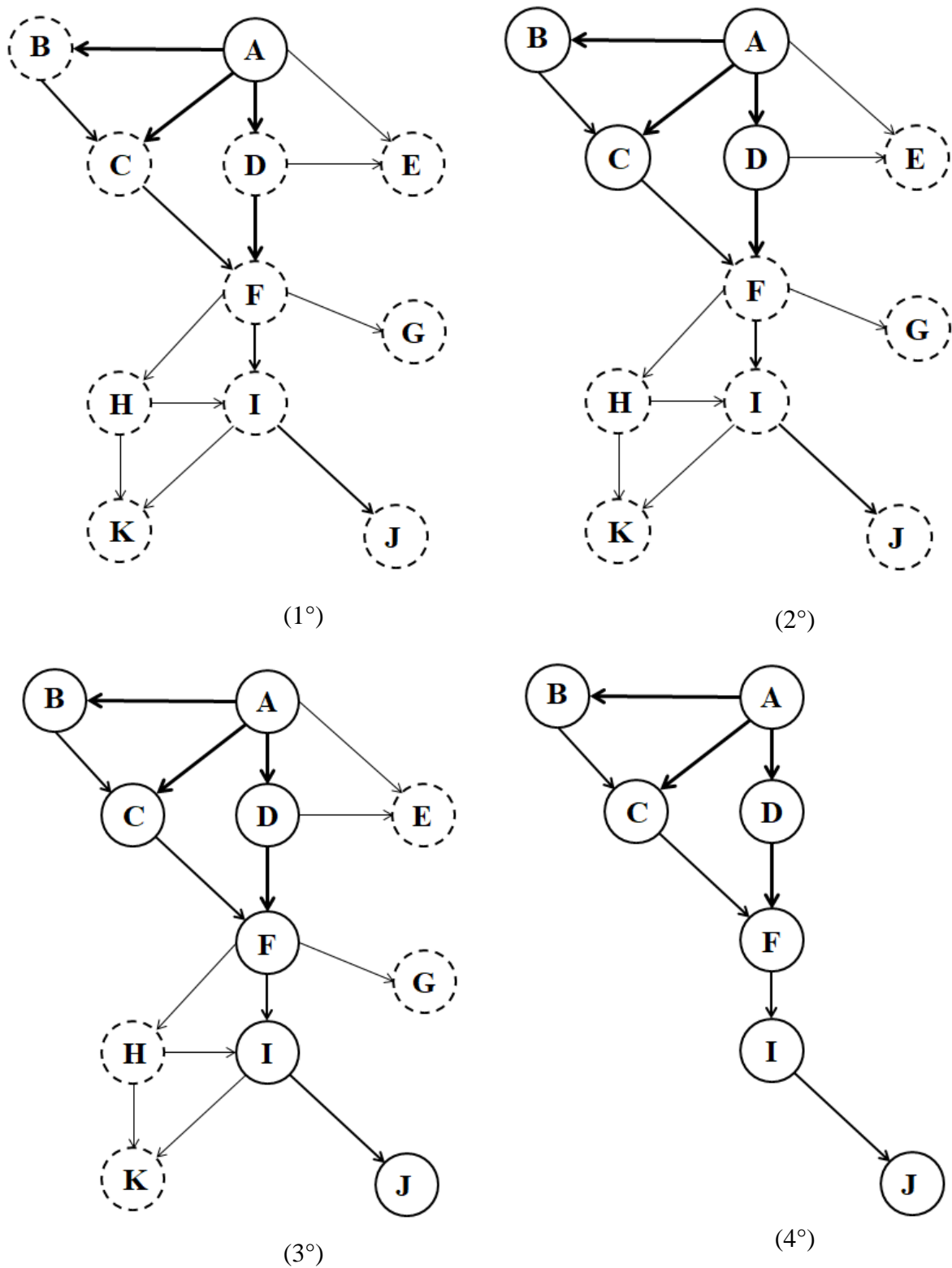
do mecanismo seja analisar a formação de poluentes. Cada espécie de interesse será o vértice inicial de seu próprio grafo.

Todos os componentes fora da lista das espécies base receberão um índice de importância, Equação 96, em relação a cada espécie de interesse. O maior valor desses índices será o índice de importância geral para eles. Dessa forma, para que um composto seja considerado importante para um mecanismo, ele só precisa ter uma forte correlação com uma das espécies de interesse.

Como descrito na Figura 20, o método *DRG* funciona de maneira progressiva. Neste exemplo, a partir da espécie inicial *A*, adiciona-se espécies, representadas na Figura 20 por círculos contínuos, e suas respectivas reações ao mecanismo. As setas entre as espécies indicam a existência de uma dependência entre as mesmas e suas espessuras demonstram o grau de correlação entre elas. Durante o processo, a partir da espécie inicial, calcula-se o índice de importância dos compostos e então, uma a uma as espécies vão sendo adicionadas ao mecanismo, até que o desvio limite definido pelo usuário seja atingido. No exemplo, a espécie *A* é dependente diretamente das espécies *B*, *C* e *D* e por isso serão mantidas no mecanismo. Já as espécies *F*, *I* e *J*, farão parte do mecanismo final por existirem espécies correlacionadas a *A* ligadas às mesmas. Os compostos *E*, *G*, *H* e *K* – representados por círculos descontínuos – não foram adicionados ao grafo de *A* por que seus respectivos índices de importância não superaram o valor ε definido.

As espécies remanescentes em todos os grafos individuais dos componentes bases irão compor o mecanismo final.

Figura 20 - Etapas de desenvolvimento do grafo hipotético para a espécie base A em uma redução de mecanismo através do método DRG



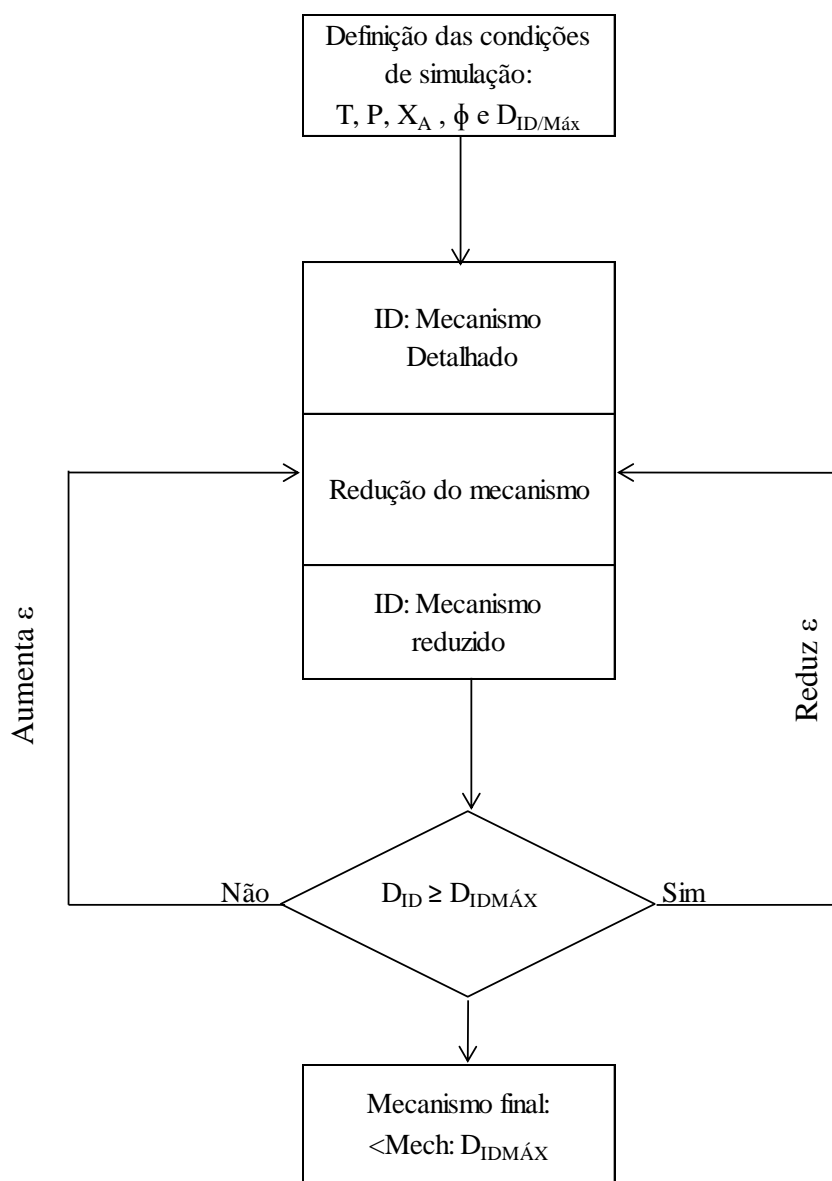
Fonte: Adaptado de: Pacheco, 2016; Richards *et al.*, 2017

No caso dos mecanismos detalhados de combustíveis complexos, como a gasolina ou diesel que contém um grande número de espécies, um número muito grande de compostos e

reações químicas elementares é removido e, conseqüentemente, os valores dos índices de importância podem sofrer alterações para cada par de componentes. Dessa maneira, é possível que ainda existam espécies sem importância no mecanismo final. Indica-se, nesses casos, a aplicação do método *DRG* em dois estágios para obter-se o menor mecanismo possível.

A implementação do método *DRG* através da ferramenta *Chemistry* do *software* CONVERGE é desenvolvida de maneira iterativa com base no atraso de ignição, Figura 21. O usuário define um valor limite para o desvio do tempo de indução calculado com o mecanismo reduzido em relação a esta propriedade calculada através do mecanismo completo. O *software* define, então, valores de ε e gera um mecanismo. Caso este mecanismo gere dados de atraso de ignição com um desvio menor que o limite definido, valores maiores de ε são impostos de maneira progressiva até que o mecanismo gerado seja aquele com o menor número de espécies químicas que atenda à condição de desvio máximo do tempo de indução definido, (RICHARDS *et al.*, 2017).

Figura 21 - Fluxograma do método DRG aplicado pela ferramenta Chemistry do software CONVERGE



Fonte: Elaborada pelo autor

2.1.6.2 Gráfico de relação direta com propagação de erros (*DRGEP*)

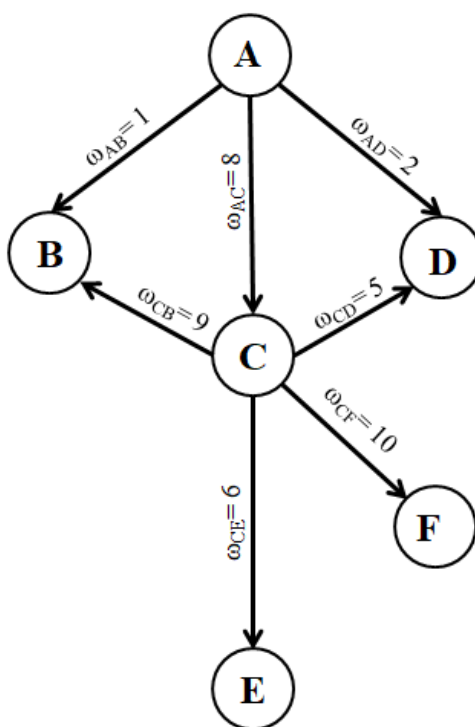
O método *Directed relation graph with error propagation*, *DRGEP*, é uma continuação do método *DRG* com uma capacidade de redução maior. Na abordagem *DRG*, caso a espécie *B* não esteja diretamente conectada a *A* em uma reação, seu r_{AB} será zero e a espécie não seria mantida no mecanismo final. No entanto, caso exista um intermediário *C*

correlacionado a A e dependente da espécie B , B permanecerá no grafo de A , mesmo possuindo $r_{AB} = 0$ (RICHARDS *et al.*, 2017).

Para solucionar este problema, no método DRGEP o acoplamento entre as espécies é feito através de um índice de importância, $r_{AB,i}$, dependente do caminho das reações em um mecanismo que correlacionam as espécies gerais com as de interesse. Este índice é o produto das contribuições normalizadas de cada reação elementar existente em um caminho entre as espécies. A influência de B sobre a taxa de produção da espécie A é então caracterizada pelo índice R_{AB} , que é o valor máximo de $r_{AB,i}$ definido para duas espécies.

A Figura 22 apresenta um exemplo da diferença da aplicação do método *DRG* e do *DRGEP*.

Figura 22 - Fragmento de um mecanismo considerando A como espécie de interesse



Fonte: Elaborada pelo autor

Aplicando-se o método *DRG* ao exemplo apresentado na Figura 22 e considerando $\varepsilon=0,20$ tem-se que:

$$r_{AB} = \frac{\omega_{AB}}{\omega_{AB} + \omega_{AC} + \omega_{AD}} = 0,09$$

$$r_{AC} = \frac{\omega_{AC}}{\omega_{AB} + \omega_{AC} + \omega_{AD}} = 0,73$$

$$r_{AD} = \frac{\omega_{AD}}{\omega_{AB} + \omega_{AC} + \omega_{AD}} = 0,18$$

$$r_{AE} = 0$$

$$r_{AF} = 0$$

Inicialmente *B*, *D*, *E* e *F* seriam removidas do mecanismo, pois seus respectivos índices de importância são menores que ε . Mas, como *C* seria mantido, $r_{AC} > \varepsilon$, o procedimento continua para avaliar as espécies diretamente conectadas a *C*:

$$r_{CB} = \frac{\omega_{CB}}{\omega_{CB} + \omega_{CD} + \omega_{CE} + \omega_{CF}} = 0,26$$

$$r_{CD} = \frac{\omega_{CD}}{\omega_{CB} + \omega_{CD} + \omega_{CE} + \omega_{CF}} = 0,16$$

$$r_{CE} = \frac{\omega_{CE}}{\omega_{CB} + \omega_{CD} + \omega_{CE} + \omega_{CF}} = 0,23$$

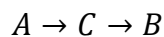
$$r_{CF} = \frac{\omega_{CF}}{\omega_{CB} + \omega_{CD} + \omega_{CE} + \omega_{CF}} = 0,35$$

No final do procedimento percebe-se apenas a espécie *D* seria removida do mecanismo final pelo método DRG, pois a espécie *C* é dependente de *B*, *E* e *F*.

Considerando o mesmo exemplo, e aplicando-se o método DRGEP, calcula-se o índice de importância das espécies em relação a *A* para todos os caminhos de reação que conectam uma espécie *i* a espécie de referência *A*. Neste exemplo existem dois caminhos que conectam as espécies *A* e *B*:



ou



Sendo assim, os índices de importância para *B* em relação a *A* são dados por r_{AB1} e r_{AB2} . Destes parâmetros o que tiver maior valor será o índice R_{AB} , que será usado para definir a permanência ou não de *B* no mecanismo. Este efeito também se aplica a espécie *D*.

Para a Figura 22, tem-se que:

Espécie B:

$$r_{AB1} = 0,09$$

$$r_{AB2} = r_{AC} * r_{CB} = 0,19$$

$$R_{AB} = 0,19$$

Espécie C:

$$r_{AC1} = 0,73$$

$$R_{AC} = 0,73$$

Espécie D:

$$r_{AD1} = 0,18$$

$$r_{AD2} = r_{AC} * r_{AD} = 0,13$$

$$R_{AD} = 0,18$$

Espécie E:

$$r_{AE1} = r_{AC} * r_{CE} = 0,16$$

$$R_{AE} = 0,16$$

Espécie F:

$$r_{AF1} = r_{AC} * r_{CF} = 0,26$$

$$R_{AF} = 0,26$$

Ao final do processo de redução por *DRGEP* às espécies *B*, *D* e *E* serão removidas, e o mecanismo final sendo composto apenas pelas espécies *A*, *C* e *F*.

2.1.6.3 Análise de sensibilidade

Após a obtenção do mecanismo reduzido através do método *DRGEP*, uma análise de sensibilidade é feita para uma redução ainda maior do mecanismo.

Uma análise de sensibilidade pode consumir muito tempo de processamento quando aplicada a mecanismos completos contendo um grande número de espécies e reações químicas, para reduzir este tempo, a ferramenta *Chemistry* reorganiza as espécies remanescentes no mecanismo em ordem crescente de índices de importância geral, obtidos na etapa anterior em relação a todas as espécies de interesse do mecanismo inicial. Uma fração

dessas espécies é definida pelo usuário a partir do topo da lista obtida formando então as chamadas espécies no limbo.

O erro, $\delta_{i,G}$, induzido por cada uma dessas espécies é definido como a diferença entre o desvio máximo do tempo de indução, para uma faixa de pressão, temperatura e composição do combustível, obtido através da análise do mecanismo reduzido, após a remoção dessa espécie, em relação ao valor que este parâmetro teria para o mecanismo detalhado e o mesmo desvio entre o mecanismo reduzido pelo *DRGEP* e o mecanismo detalhado, como definido na Equação 97, onde $\delta_{B,ind}$ é o erro de tempo atraso de ignição induzido devido a remoção da espécie *B* em relação ao mecanismo detalhado e δ_{DRGEP} é o erro nesse parâmetro obtido pelo mecanismo após a aplicação do método *DRGEP*. Esse erro é um indicativo da sensibilidade da espécie para a previsão do tempo de atraso de ignição.

$$\delta_{B,G} = \delta_{B,ind} - \delta_{DRGEP} \quad (97)$$

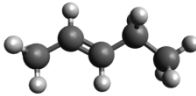
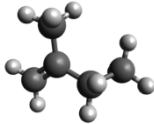
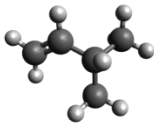
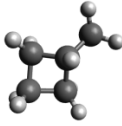
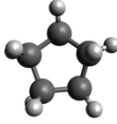
Essa análise é feita para todas as espécies no limbo e uma nova lista é feita em ordem crescente de δ_B , de maneira que as espécies com maior chances de serem removidas fiquem no início da lista. O *software* então determina o atraso de ignição para o mecanismo obtido pela remoção progressiva de cada uma das espécies a partir do topo da lista, até que o desvio no tempo de indução atinja um limite definido pelo usuário.

2.1.6.4 Agrupamento de isômeros

Isômeros são compostos químicos que possuem a mesma composição atômica, mas estruturas diferentes. Apesar de existirem isômeros com propriedades físico químicas completamente diferentes, em alguns casos os compostos podem ter propriedades termodinâmicas e de transporte similares, dessa maneira, será necessário um número menor de equações de transporte para representar o sistema. A presença desses compostos em mecanismos cinéticos químicos detalhados de combustíveis com cadeias carbônicas grandes é bastante comum.

A Tabela 9 apresenta exemplos de compostos isoméricos de fórmula molecular C_5H_{10} .

Tabela 9 - Exemplo de formas isoméricas para C₅H₁₀

| | Composto | Fórmula estrutural |
|---|------------------|---|
| 1 | pent-2-eno |  |
| 2 | 2-metilbut-1-eno |  |
| 3 | 3-metilbut-1-eno |  |
| 4 | Metilciclobutano |  |
| 5 | Ciclopentano |  |

Fonte: Elaborada pelo autor

Dentre os compostos apresentados na Tabela 9 as moléculas 1, 2 e 3 e 4 apresentam estruturas químicas similares, o que indica uma semelhança entre suas propriedades termodinâmicas e de transporte.

Outro método de redução de mecanismos cinéticos químicos disponível na ferramenta *Chemistry* é o agrupamento de isômeros, *isomer lumping*. Através desse método, compostos com fórmulas moleculares iguais são unidas em uma pseudo-espécie única. Dessa maneira, um grupo de espécies químicas passa a ser representada por apenas uma, reduzindo, assim, o tamanho do mecanismo (LU *et al.*, 2007).

Para garantir que apenas as espécies com propriedades muito parecidas sejam agrupadas, no processo de redução do mecanismo o usuário define um limite de tolerância para o desvio em atraso de ignição gerado pelo agrupamento das espécies. Caso esse desvio seja maior que o definido, as espécies continuaram individualmente no mecanismo.

Considerando um agrupamento de isômeros K em que todas as espécies possuem coeficientes de difusão idênticos, $D_k = D_K, k \in K$, e que

$$Y_K = \sum_{k \in K} Y_k$$

e

$$\omega_K = \sum_{k \in K} \omega_k$$

a maior dificuldade com o agrupamento de isômeros seria a determinação da taxa de produção líquida, ω_k , para cada isômero individualmente através da taxa de reação, q . Com o agrupamento de isômeros, existem quatro situações distintas para o cálculo dessa taxa. Na primeira, uma espécie agrupada como isômero A_K reage com uma espécie B produzindo C , como descrito na Equação 98.



Nessa situação a taxa de reação é dada pelas Equações 99 a 102.

$$q_{f_lumped} = \frac{q_f}{\alpha_A} \quad (99)$$

$$q_{r_lumped} = q_r \quad (100)$$

$$q_f = c_{A,K} c_B A T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (101)$$

$$q_r = c_C A_{rev} T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (102)$$

O termo c_i refere-se à concentração da espécie i , os subscritos f e r representam a reação direta (*forward*) e reversa (*reverse*), respectivamente. Já o termo α_i é uma constante obtida através da Equação 103.

$$Y_i = \alpha_i Y_K \quad (103)$$

Na segunda situação, duas espécies agrupadas reagem para a formação de C , Equação 104.



A taxa de reação é então calculada pelas Equações 105 a 108.

$$q_{f_lumped} = \frac{q_f}{\alpha_A \alpha_B} \quad (105)$$

$$q_{r_lumped} = q_r \quad (106)$$

$$q_f = c_{A,K} c_{B,K} A T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (107)$$

$$q_r = c_C A_{rev} T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (108)$$

Na terceira situação, duas espécies reagem para formar uma espécie isomérica, como apresentado na Equação 109.



Calcula-se a taxa de reação através das Equações 110 a 113.

$$q_{f_lumped} = q_f \quad (110)$$

$$q_{r_lumped} = \frac{q_r}{\alpha_Z} \quad (111)$$

$$q_f = c_A c_B A T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (112)$$

$$q_r = c_{C,K} A_{rev} T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (113)$$

Na quarta e última situação tem-se um composto isomérico reagindo com a espécie química B para formar outro isômero, Equação 114.



As Equações 115 a 118 descrevem o cálculo da taxa reação para este tipo de reações.

$$q_{f_lumped} = \frac{q_f}{\alpha_A} \quad (115)$$

$$q_{r_lumped} = \frac{q_r}{\alpha_Z} \quad (116)$$

$$q_f = c_{A,K} c_B A T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (117)$$

$$q_r = c_{C,K} A_{rev} T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (118)$$

Após o processo de redução do mecanismo, caso existam isômeros no mecanismos inicial que se enquadrem nos critérios de agrupamento, estes serão agrupados e o *SAGE* irá modelar as reações que envolvam alguma dessas espécies de acordo com as equações apresentadas.

2.2 Estado da arte

Estudos relacionados à mecanismos cinéticos vem sendo desenvolvidos e aprimorados ao longo dos últimos anos. Centros de pesquisa em todo mundo apresentam as suas diferentes versões de modelos para combustíveis específicos ou de algum interesse. Os esforços se dividem na obtenção de dados cinéticos, na condução de experimentos para a validação dos mecanismos em diferentes faixas de aplicação e na criação de mecanismos detalhados e reduzidos para combustíveis multicomponentes. Neste capítulo, são evidenciados, de maneira simplificada, alguns estudos na área da cinética de combustão para diferentes combustíveis, evidenciando seus autores, métodos, mecanismos e suas respectivas aplicações.

MARINOV (1999), apresentou um estudo onde desenvolveu um mecanismo detalhado para a oxidação do etanol em altas temperaturas. O mecanismo proposto contém 57 espécies e 383 reações químicas, sendo este validado com dados experimentais de atraso de ignição e velocidade de chama laminar. Neste estudo, Marinov acompanhou a formação dos produtos de combustão do etanol em reator perfeitamente misturado, essa análise permitiu a conclusão de que a oxidação deste combustível é extremamente sensível às reações de ramificação de cadeia, em especial aquelas envolvendo o radical hidroperoxila.

CONAIRE *et al.*, (2004) desenvolveram um mecanismo completo para a queima de hidrogênio em oxigênio. O mecanismo composto por 10 espécies e 21 reações foi validado

para temperaturas entre 298-2700 K, pressões na faixa de 0,05-87 atm para misturas ricas e pobres em combustível. As simulações desenvolvidas ao longo do estudo demonstraram boa correlação com os dados experimentais apresentados, indicando que as etapas elementares descritas no mecanismo estão distribuídas corretamente.

RA e REITZ (2008) apresentaram um estudo no qual mecanismos detalhados para iso-octano e n-heptano foram reduzidos e fundidos em um mecanismo para descrever a combustão do combustível de referência primária (*PRF*). Ao longo deste estudo, o mecanismo foi ajustado para a otimização de simulações de atraso de ignição simulados. O mecanismo foi então avaliado em simulações 0D de um motor *HCCI* para os combustíveis iso-octano e *PRF70*. A análise dos resultados obtidos evidencia que o mecanismo proposto foi capaz de simular de maneira satisfatória a curva de pressão, liberação de calor e parte das emissões do motor.

CANCINO *et al.* (2009) propuseram um mecanismo detalhado para um para três substitutos teóricos para a gasolina: *Surrogate A* (etanol/iso-octano/n-heptano: 40%/37.8%/10.2%/12%); *Surrogate B* (etanol/iso-octano/n-heptano: 20%/62%/18%); *Surrogate C* (iso-octano/n-heptano/tolueno: 69%/17%/14%). O mecanismo foi desenvolvido pela fusão dos mecanismos para o etanol e tolueno no mecanismo *PRF* base Curran *et al.*, (1998). Os mecanismos foram validados com dados de atraso de ignição para temperaturas entre 690-1200 K, pressões entre 10- 50 bar em condições de misturas estequiométricas. Para todos os casos avaliados, os resultados obtidos seguem a mesma tendência que os dados experimentais, no entanto, os dados numéricos superestimam tempo de indução.

MEHL *et al.*, (2009) apresentaram um mecanismo detalhado para um combustível de quatro componentes: iso-octano, n-heptano, hexeno e tolueno. O mecanismo foi avaliado em simulações de atraso de ignição com base em dados experimentais obtidos em máquina de compressão rápida e tubos de choque. Boa correlação entre os dados experimentais e os numéricos foi evidenciada. Durante o estudo, a região de *negative temperature coefficient* (*NTC*) foi avaliado em relação aos diferentes grupos orgânicos presentes na gasolina e concluiu-se que a adição de olefinas e aromáticos atenua o efeito *NTC*.

ROHL *et al.*, (2009) apresentam a redução sistemática do mecanismo para oxidação de etanol desenvolvido por MARINOV em 1999. O mecanismo reduzido, composto por 38 espécies e 228 reações químicas produziu dados numéricos para atraso de ignição e velocidade de chama laminar bem correlacionados e com valores muito próximos aos dados obtidos com o mecanismo original de 57 espécies e 383 reações.

LIU *et al.*, (2013) desenvolveram um mecanismo reduzido de três espécies químicas: iso-octano, n-heptano e tolueno. O mecanismo proposto - composto por 56 espécies e 168 reações – foi valido em simulações zero-dimensionais e unidimensionais para atraso de ignição, velocidade de chama laminar e motores de carga homogênea e ignição por compressão. Os autores indicam bons resultados para a simulação do substituto da gasolina avaliado mas sugerem a necessidade de mais investigação sobre a aplicação do mecanismo em diferentes condições de operação.

NAKAMURA *et al.*, (2013) conduziram experimentos em tubos de choque e máquina de compressão rápida para avaliar o comportamento de queima para compostos aromáticos e propuseram um mecanismo detalhado para descrever este comportamento. Boa correlação foi observada para a predição do atraso de ignição em simulações zero-dimensionais para condições de temperatura entre 730-1360 K e pressões entre 1-50 atm. Maiores desvios foram percebidos para regiões de baixa temperatura, comportamento que foi justificado pela existência de muitos caminhos de reação para oxidação de aromáticos nessas condições.

CAI e PITSCHE (2014) desenvolveram um mecanismo para um substituto da gasolina com quatro espécies: iso-octano, n-heptano, tolueno e etanol. Os autores partiram de mecanismos reduzidos para cada espécie individual do substituto para gasolina. Os dados cinéticos das reações de cada sub-mecanismo foram ajustados para correlacionar dados de atraso de ignição e velocidade de chama laminar. Os quatro mecanismos foram então fundidos obtendo-se um mecanismo composto por 314 espécies e 2327 reações químicas.

ABIANEH (2015) desenvolveu um mecanismo reduzido para gasolina etanol constituído por 62 espécies e 194 reações. O autor conduziu análises de sensibilidade para determinar as reações de maior importância nas condições avaliadas para a predição de atraso de ignição e velocidade de chama laminar. Os fatores pré-exponenciais para as equação de Arrhenius referentes a essas reações foram ajustados para que o mecanismo reproduzisse de maneira satisfatória esses parâmetros.

THELEN *et al.* (2015) apresentaram um estudo com a simulação 3D de uma máquina de compressão rápida com pré-câmara com misturas de propano e ar utilizando um mecanismo cinéticos reduzido composto por 50 espécies e 235 reações elementares. Ao final do estudo, o modelo apresentado não foi capaz de prever o comportamento das curvas de pressão e taxa de liberação de calor no sistema. Os autores identificam a possibilidade de melhoria das simulações aplicando-se técnicas de otimização do mecanismo baseadas em dados experimentais de atraso de ignição e velocidade de chama laminar, mas também

salientam a necessidade de se ajustar todos os modelos utilizados em uma simulação numérica antes de concluir problemas nos mecanismos aplicados.

PACHECO (2016) desenvolveu um algoritmo automatizado para a redução sistemática de três mecanismos detalhados para a oxidação do etanol. O primeiro mecanismo desenvolvido por LEPLAT (2011) constituído por 38 espécies e 252 reações. O segundo foi inicialmente desenvolvido por CANCINO (2010) composto por 135 espécies e 1349 reações. O último mecanismo a ser reduzido foi desenvolvido por MITTAL (2014) sendo constituído por 111 espécies e 710 reações. O mecanismo com maior percentual de redução foi o de Leplat, com um redução de 87% do número de espécies inicial – reduzido pelo método *DRGEP*.

YOUSEFZADEH e JAHANIAN (2016) avaliaram a aplicação de um mecanismo cinético detalhado para descrever o comportamento da combustão de gás natural em um motor de carga homogênea e ignição por compressão. O estudo apresentou uma correlação entre a concentração de radicais hidroxila (OH) no cilindro e a curva de liberação de calor em função do ângulo de virabrequim, apresentando pequenos desvios apenas em condições de mistura empobrecida. Sugerindo a utilização dessa espécie como parâmetro de controle em motores HCCI operando com gás natural veicular.

ZHAO *et al.* (2017) desenvolveram um mecanismo reduzido para aplicação na simulação de motores operando com misturas de diesel e gás natural. O mecanismo é composto por duas espécies apenas: n-heptano e metano – representando o diesel e o gás natural, respectivamente. O método Directed relation graph com análise de sensibilidade foi utilizado para a redução de um mecanismo detalhado, ao final, os autores obtiveram um mecanismo de 61 espécies e 199 reações. A validação inicial do modelo foi feita confrontando dados experimentais de atraso de ignição obtidos em tubos de choque com dados obtidos em simulações 0D. O mecanismo passou então por ajuste para obtenção de constantes de taxa que permitiu uma melhor correlação entre os dados numéricos e experimentais. Em seguida os autores desenvolveram simulações 3D de um motor a diesel e a validaram com dados experimentais de pressão, taxa de liberação de calor e composição dos gases de emissão. O mecanismo foi capaz de prever o comportamento das curvas de pressão e liberação de calor, no entanto, para as emissões de óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono as simulações apenas acompanharam a tendência dos dados experimentais mas não os seus respectivos valores.

QIN *et al.*, (2018) desenvolveram simulações de um sistema com pré-câmera acoplada à uma câmara de combustão com misturas homogênea de oxigênio e metano com razões de

equivalência entre 0,6 e 1,2. O mecanismo utilizado contém 16 espécies e 41 reações químicas. As simulações foram conduzidas para a observação do comportamento cinético de ignição e propagação da chama no sistema analisado. Após a análise dos resultados, os autores identificaram os radicais OH, CH₂O e HO₂ com agentes importantes na estabilização e propagação da chama e sugeriram o uso dos dados de fração mássica para as espécies OH e CH₂O como indicadores da taxa de liberação de calor na câmara principal.

A partir da análise dos estudos desenvolvidos na área de redução e aplicação de mecanismos cinéticos químicos, percebe-se uma defasagem no que se refere à simulação tridimensional de motores de injeção direta de combustível operando com misturas de gasolina e etanol. Sendo assim, o presente estudo demonstra relevância acadêmica e potencial para o desenvolvimento de mecanismos voltados à simulação de motores desta categoria e suas especificidades.

3 METODOLOGIA

Para desenvolver os mecanismos cinéticos reduzidos, objetivo deste estudo, estabeleceu-se uma metodologia dividida em três etapas. A primeira foi a determinação da composição dos *blends* avaliados através da criação do substituto da gasolina (*gasoline surrogate*) composto por um menor número de componentes que a formulação completa deste combustível, tendo como base dados experimentais de composição química. A etapa seguinte é a de criação de mecanismos reduzidos. Para tal, duas abordagens foram empregadas. Na primeira (Método 1), criou-se um mecanismo detalhado considerando os componentes químicos estabelecidos como substituto para a gasolina. Este mecanismo foi então reduzido através do método *Directed Relation Graph Error Propagation* com análise de sensibilidade e agrupamento de isômeros (*DRGEP-AS-AI*). A segunda abordagem (Método 2) consiste na fusão de mecanismos cinéticos já reduzidos encontrados na literatura para cada componente do *gasoline surrogate*.

Na última etapa da metodologia, os mecanismos obtidos através dos dois métodos são validados com dados experimentais de atraso de ignição e velocidade de chama laminar.

Utilizou-se o *software* CONVERGE através de sua ferramenta *Chemistry* para conduzir as simulações zero-dimensionais e unidimensionais, respectivamente para atraso de ignição e velocidade de chama laminar, sendo assim possível a redução e validação dos mecanismos cinéticos reduzidos.

As simulações são conduzidas em um cluster da marca *DELL* modelo PowerEdge R730, do Centro de Tecnologia da Mobilidade (*CTM*), com um total de 108 núcleos físicos subdivididos em três gavetas com processadores Intel Xeon E5-2600 v4.

3.1 Composição dos combustíveis

Para a criação do substituto do combustível, uma análise química foi conduzida pelo Laboratório de Ensaio de Combustíveis (*LEC*), do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Através deste ensaio obteve-se a composição química em base volumétrica do primeiro combustível – Gasolina tipo A, chamada neste trabalho de *EO* – em termos de grupos orgânicos: Alcanos, Alcenos, Aromáticos e Álcoois. Além dos valores de *RON* e *MON* para este combustível.

Baseado em outros estudos disponíveis na literatura, como o de MEHL *et al.*, 2011; CAI *et al.*, 2014 e GAUTHIER *et al.*, 2004, definiu-se um composto químico para representar cada um destes grupos orgânicos. No caso dos alcanos, uma mistura de iso-Octano (C₈H₁₈) e n-Heptano (C₇H₁₆) foi definida para que um ajuste nos parâmetros *RON* e *MON* pudesse ser feito, de acordo com as Equações 119 e 120. A proporção entre estes compostos foi variada de maneira que os valores de *RON* e *MON* se aproximassem dos dados experimentais.

$$RON_{E0} = \sum_i RON_i * x_i \quad (119)$$

$$MON_{E0} = \sum_i MON_i * x_i \quad (120)$$

Onde *RON_{E0}* e *MON_{E0}* são o *research octane number* e o *motor octane number* do combustível *E0*, respectivamente. E *RON_i* e *MON_i* são os dados para cada componente do substituto do combustível.

O penteno e o tolueno foram definidos como representantes das frações de alcenos e aromáticos no combustível, respectivamente. Essas escolhas foram embasadas nas características destes compostos e pela disponibilidade de dados cinéticos e termodinâmicos para os mesmos.

Após a definição da constituição teórica do combustível e de seus componentes, para determinar composição química do combustível em termos mássicos e molares dados de densidade em condições de temperatura e pressão ambientes foram utilizados, bem como a massa molar de cada espécie, como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades dos componentes do combustível

| Componente | Fórmula molecular | Massa molecular | Densidade |
|------------|---|-----------------|----------------------|
| | | (kg/kmol) | (kg/m ³) |
| n-Heptano | C ₇ H ₁₆ | 100,21 | 684 |
| Iso-octano | C ₈ H ₁₈ | 114,22 | 690 |
| Tolueno | C ₆ H ₅ CH ₃ | 92,14 | 867 |
| Etanol | C ₂ H ₅ OH | 46,07 | 789 |
| Água | H ₂ O | 18,02 | 997 |
| Penteno | C ₅ H ₁₀ | 70,13 | 640 |

Fonte: Perry, 2008

De acordo com o volume das espécies, V_i , e os dados apresentados na Tabela 10, determinou-se a massa de cada componente da amostra (m_i), Equação 121, e suas respectivas frações mássicas, Y_i , Equação 122.

$$m_i = \frac{V_i}{\rho_i} \quad (121)$$

$$Y_i = \frac{m_i}{m_T} \quad (122)$$

Por fim, a composição da amostra em termos molares foi obtida utilizando-se as Equações 123 e 124, onde n_i , W_i e X_i são o número de mols, a massa molar e a composição molar para a espécie i , respectivamente.

$$n_i = \frac{m_i}{W_i} \quad (123)$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (124)$$

Tendo como base as composições volumétricas, mássicas e molares do combustível *E0*, sete outros *blends* foram produzidos adicionando-se à este diferentes volumes de etanol anidro, obtendo-se, então, nove combustíveis diferentes – *E0*, sete misturas de gasolina/etanol e etanol hidratado. As misturas formadas foram analisadas apenas quanto ao seu teor de etanol em volume, como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Teor de etanol nos combustíveis

| Combustível | Teor de etanol v/v% |
|-------------|---------------------|
| E0 | 0 |
| E10 | 12 |
| E22 | 24 |
| E27 | 29 |
| E30 | 33 |
| E50 | 51 |
| E70 | 71 |
| E85 | 84 |
| E100 | 96 |

Fonte: Elaborada pelo autor

A composição completa dos combustíveis foi definida matematicamente a partir da composição do combustível base – em relação a todos componentes – e da fração de etanol incorporada a cada mistura diferente.

3.2 Desenvolvimento dos mecanismos reduzidos

Duas abordagens diferentes foram aplicadas no desenvolvimento dos mecanismos reduzidos. Na primeira – denominada como Método 1 – inicialmente criou-se um mecanismo base contendo submecanismos detalhados para cada componente do substituto da gasolina contendo etanol definido neste estudo. Esse modelo completo foi então reduzido com base em dados de atraso de ignição através do método *DRGEP-AS-AI*. Já na segunda metodologia – Método 2 – submecanismos reduzidos disponíveis na literatura e já validados para cada espécie individual do combustível teórico foram fundidos.

Através das duas abordagens, mecanismos com um menor número de espécies, ainda descrevendo as etapas de oxidação para todos os componentes considerados, foram obtidos.

3.2.1 Método 1: Desenvolvimento do mecanismo detalhado

Conforme dito, os compostos definidos para representar as amostras de combustíveis foram: iso-octano, n-heptano, penteno, tolueno e etanol. Os mecanismos detalhados para estes compostos foram fundidos para obter-se o mecanismo completo para a aplicação do método de redução.

Para o iso-octano, utilizou-se o mecanismo desenvolvido por MEHL *et al.*, 2009. Este é constituído por 878 espécies e 3796 reações químicas elementares. O mecanismo para o n-heptano foi desenvolvido e validado em 2011 também por MEHL *et al.* e possui 658 espécies e 2827 reações, este mecanismo também possui as etapas elementares que descrevem a oxidação do penteno, definido para representar a fração de olefinas no combustível. O mecanismo desenvolvido por NAKAMURA *et al.*, 2014, foi utilizado para caracterizar a fração de tolueno no combustível. Já para o etanol, utilizou-se o mecanismo detalhado desenvolvido por MARINOV em 1999, com 57 espécies e 383 reações químicas.

Além dos mecanismos já citados, incluiu-se o mecanismo de Zeldovich para a formação de óxidos de nitrogênio, contendo 13 espécies e descrito por 25 reações químicas,

para que o mecanismo também fosse capaz de ser aplicado na predição da formação deste poluente.

A fusão dos mecanismos individuais foi feita com a utilização da ferramenta *Mechanism Merge* do software CONVERGE. Esta ferramenta permite a observação de conflitos entre espécies e reações com dados cinéticos e termodinâmicos diferentes em cada mecanismo individual.

Inicialmente, o mecanismo do iso-octano foi fundido ao mecanismo do n-heptano, obtendo-se o mecanismo para o *primary reference fuel (PRF)*. Nesta etapa, 56 conflitos de espécies com mesma fórmula molecular foram encontrados, Tabela 12, o que já era esperado, uma vez que o iso-octano e o n-heptano compartilham parte de seu mecanismo de oxidação. A decisão de quais espécies seriam mantidas no mecanismo final – espécies precedidas por um *x* na Tabela 12 – foi tomada com base na comparação das curvas de calor específico a pressão constante, entalpia e entropia em função da temperatura – Equações 36, 37 e 38 – para cada par de espécies conflitantes. Optou-se então pelas espécies com dados mais completos ou mais atualizados segundo o *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.

Em alguns casos, as espécies conflitantes eram compostos de estruturas químicas diferentes, mas de mesma fórmula molecular – isômeros – nesses casos as duas espécies conflitantes foram mantidas no mecanismo.

Tabela 12 - Solução para conflitos de espécies entre os mecanismos para a criação do PRF

| | Mecanismo n-heptano | | Mecanismo iso-octano |
|---|--|---|---|
| x | NC ₅ H ₁₂ | | NC ₅ H ₁₂ |
| x | C ₅ H ₁₁ -1 | | AC ₅ H ₁₁ |
| x | C ₅ H ₁₁ O ₂ H-1 | | AC ₅ H ₁₁ O ₂ H |
| x | C ₅ H ₁₁ O ₂ -2 | | AC ₅ H ₁₁ O ₂ |
| x | C ₅ H ₁₁ O-1 | | AC ₅ H ₁₁ O |
| | C ₅ H ₁₀ OOH ₁ -2 | x | AC ₅ H ₁₁ O ₂ |
| x | C ₅ H ₁₀ O ₁ -2 | | A-AC ₅ H ₁₀ O |
| x | C ₅ H ₁₀ OOH ₁ -2O ₂ | | AC ₅ H ₁₀ OOH-AO ₂ |
| x | NC ₅ KET ₁₂ | x | IC ₅ KETAA |
| | C ₅ H ₁₀ OH-1 | x | AC ₅ H ₁₁ O |
| x | O ₂ C ₅ H ₁₀ OH-1 | | AO ₂ C ₅ H ₁₀ OH |
| x | NC ₆ H ₁₄ | x | IC ₆ H ₁₄ |
| | C ₆ H ₁₃ -1 | x | AC ₆ H ₁₃ |
| | C ₆ H ₁₂ -1 | x | AC ₆ H ₁₂ |
| x | C ₆ H ₁₁ 1-3 | | AC ₆ H ₁₁ -A2 |
| x | C ₆ H ₁₁ O1-3 | | AC ₆ H ₁₁ O-C |

| | | | |
|---|--|---|--|
| x | C ₆ H ₁₂ O1-2 | | A-AC ₆ H ₁₂ O |
| x | C ₆ H ₁₃ O ₂ H-1 | | AC ₆ H ₁₃ O ₂ H |
| x | C ₆ H ₁₃ O ₂ -1 | | AC ₆ H ₁₃ O ₂ |
| | C ₆ H ₁₂ OOH1-2O ₂ | x | AC ₆ H ₁₂ OOH-AO ₂ |
| x | NC ₆ KET ₁₂ | | NC ₆ KETAC |
| x | C ₆ H ₁₃ O-1 | | AC ₆ H ₁₃ O |
| x | O ₂ C ₆ H ₁₂ OH-1 | | AO ₂ C ₆ H ₁₂ OH |
| x | NC ₇ H ₁₆ | | C ₇ H ₁₆ -24 |
| | C ₇ H ₁₅ -1 | x | XC ₇ H ₁₅ |
| | C ₇ H ₁₄ -1 | x | XC ₇ H ₁₄ |
| | C ₇ H ₁₃ 1-3 | x | XC ₇ H ₁₃ -X1 |
| | C ₇ H ₁₃ O1-3 | x | XC ₇ H ₁₃ O-Z |
| | C ₇ H ₁₅ O ₂ -1 | x | XC ₇ H ₁₅ O ₂ |
| | C ₇ H ₁₅ O ₂ H-1 | x | XC ₇ H ₁₅ O ₂ H |
| | C ₇ H ₁₅ O-1 | x | XC ₇ H ₁₅ O |
| | C ₇ H ₁₄ OOH1-2 | x | XC ₇ H ₁₅ O ₂ |
| | C ₇ H ₁₄ OOH1-2O ₂ | x | XC ₇ H ₁₄ OOH-X1O ₂ |
| | C ₇ H ₁₄ O1-2 | x | X-X1C ₇ H ₁₄ O |
| | NC ₇ KET12 | x | C ₇ KET24XX1 |
| | C ₇ H ₁₄ OH-1 | x | XC ₇ H ₁₅ O |
| | O ₂ C ₇ H ₁₄ OH-1 | x | XO ₂ C ₇ H ₁₄ OH |
| x | NC ₅ H ₁₁ CHO | | A-AC ₆ H ₁₂ O |
| x | NC ₅ H ₁₁ CO | | AC ₆ H ₁₁ O-C |
| x | NC ₄ H ₉ COCH ₃ | | A-BC ₆ H ₁₂ O |
| x | NC ₄ H ₉ COH ₂ | | CC ₆ H ₁₁ O-B |
| x | C ₅ H ₉ O1-4 | | AC ₅ H ₉ O-A2 |
| x | C ₆ H ₁₁ O1-4 | | DC ₆ H ₁₁ O-C |
| x | C ₅ H ₉ 1-1 | | AC ₅ H ₉ -A2 |
| | C ₄ H ₇ CHO1-1 | x | IC ₃ H ₅ COCH ₃ |
| | C ₄ H ₇ CO1-1 | x | IC ₃ H ₅ COCH ₂ |
| x | NC ₃ H ₇ COC ₂ H ₅ | | A-CC ₆ H ₁₂ O |
| x | C ₃ H ₆ COC ₂ H ₅ -1 | x | IC ₅ H ₁₁ CO |
| x | CHCHCHO | x | CH ₂ CCHO |
| x | C ₆ H ₁₀ 1-3 | | ACC ₆ H ₁₀ |
| | ETES1 | x | IC ₃ H ₅ COC ₂ H ₅ |
| | ETC6 | x | A-DC ₆ H ₁₂ O |
| | KES1 | x | IC ₄ H ₇ COCH ₃ |
| | C ₅ H ₈ 1-4 | | IC ₅ H ₈ |
| x | C ₅ H ₉ 1O ₂ -3 | | NEOC5KETOX |
| | CY3C ₅ H ₈ O | x | IC ₃ H ₅ COCH ₃ |

Fonte: Elaborada pelo autor

Com o *PRF* definido, este mecanismo foi fundido ao de NAKAMURA *et al.* (2014), para a obtenção do *TRF*, *toluene reference fuel* – mecanismo capaz de representar as fases alcanos, alcenos e aromáticos do combustível. A solução dos conflitos de espécies foi feita dando-se preferência ao mecanismo de Nakamura sempre que as espécies eram compostos aromáticos e para o *PRF* nos demais conflitos.

O *TRF* foi então fundido aos mecanismos de Marinov e 21 conflitos foram identificados, Tabela 13. As espécies precedidas por um *x* descrevem o mecanismo selecionado na solução das espécies conflitantes. Inicialmente, todos os conflitos seriam solucionados priorizando-se o mecanismo de Marinov, no entanto, algumas espécies possuíam dados de entropia descontínuos entre as faixas superior e inferior de temperatura para os polinômios *NASA*, Equação 38, como exemplificado para a espécie C_2H_5O na Figura 23. Para essas situações, optou-se pelos dados do mecanismo *TRF*.

Figura 23 - Comparação entre as curvas de entropia para a espécie C_2H_5O para os mecanismos *TRF* e de Marinov

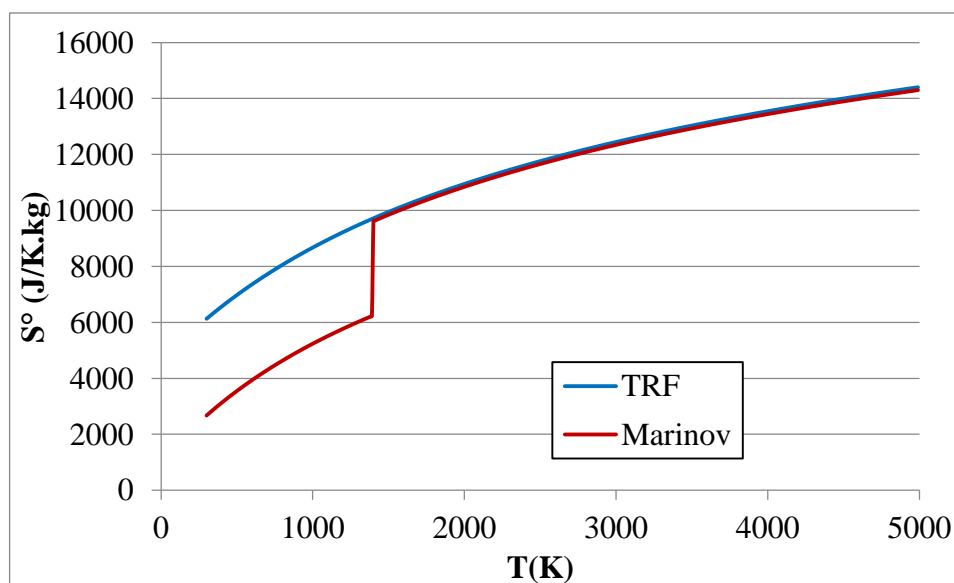


Tabela 13 - Solução para conflitos de espécies entre os mecanismos *TRF* e de Marinov

| | TRF | | Marinov |
|----------|---|---|---|
| x | HOCHO | | HCOOH |
| x | CH ₃ CHO | | CH ₃ HCO |
| | CH ₂ CHO | x | CH ₂ HCO |
| x | C₂H₅O | | C₂H₅O |
| x | O ₂ C ₂ H ₄ OH | | HOC ₂ H ₄ O ₂ |
| | C ₂ H ₄ O1-2 | x | CH ₃ HCO |
| | C ₂ H ₃ O1-2 | x | CH ₂ HCO |
| | CH ₃ COCH ₂ | x | CH ₂ CHCH ₂ O |
| x | C ₂ H ₃ CHO | | CH ₂ CHCHO |
| x | C ₂ H ₃ CO | | CH ₂ CHCO |
| | C ₂ H ₅ CO | x | CH ₂ CHCH ₂ O |
| x | CH ₃ OCH ₂ | | CH ₃ CHOH |
| x | CH ₃ OCH ₂ O ₂ | | HOC ₂ H ₂ OH ₂ |
| x | C ₃ H ₅ -A | x | PC ₃ H ₅ |
| x | C ₃ H ₄ -P | x | AC ₃ H ₄ |
| | C ₃ H ₃ | x | H ₂ CCCH |
| x | C ₃ H ₅ O | | CH ₂ C ₂ H ₃ O |
| x | CHCHCHO | | CH ₂ CHCO |
| | CH ₃ CHCHO | x | CH ₃ CHCH ₂ O |
| x | CH ₂ CCHO | | CH ₃ CHCO |
| x | HCOHCO | | CHOCHO |

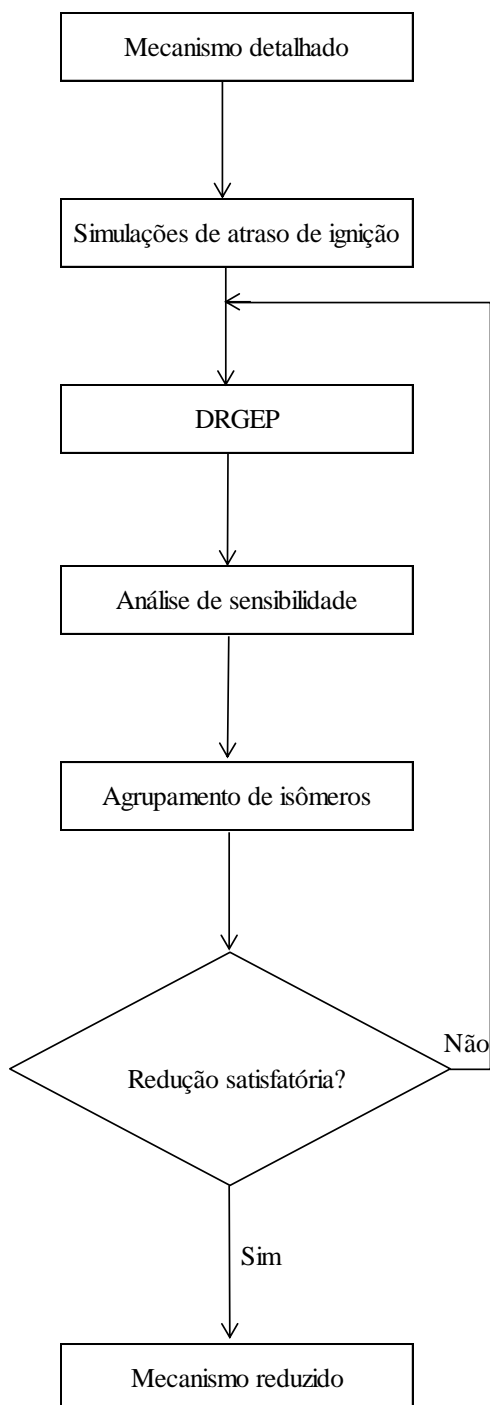
Fonte: Elaborada pelo autor

O mecanismo de Zeldovich para a formação de óxidos de nitrogênio foi incluído ao mecanismo e nenhum conflito de espécies ou reações foi evidenciado.

3.2.1.1 Redução do mecanismo detalhado

Com o mecanismo detalhado já obtido, iniciou-se o processo de redução do mesmo através da ferramenta *Chemistry* do *software* CONVERGE, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Fluxograma das etapas de redução de mecanismos pela ferramenta Chemistry



Fonte: Richards *et al.*, 2017

Os arquivos com os dados de entrada necessários para as simulações de atraso de ignição foram o *mech.dat* e o *therm.dat*, contendo as reações químicas que descrevem o processo e os dados termodinâmicos para cada espécie, respectivamente.

Cinco combustíveis foram utilizados nesta simulação, cobrindo a faixa de 0% a 100% de etanol no combustível, como apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Composição mássica dos blends avaliados

| Combustível | C ₇ H ₁₆ | C ₈ H ₁₈ | C ₆ H ₅ CH ₃ | C ₅ H ₁₀ | C ₂ H ₅ OH | H ₂ O |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|----------------------------------|------------------|
| E0 | 0,1118 | 0,2633 | 0,459 | 0,1659 | 0 | 0 |
| E27 | 0,0774 | 0,1822 | 0,3178 | 0,125 | 0,2975 | 0 |
| E50 | 0,053 | 0,1248 | 0,2175 | 0,0856 | 0,5191 | 0 |
| E85 | 0,0171 | 0,0403 | 0,0702 | 0,0276 | 0,8448 | 0 |
| E100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,9498 | 0,0502 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Durante as simulações, as misturas apresentadas na Tabela 14 foram queimadas em um reator esférico de volume constante com ar atmosférico, considerando este como uma mistura de 21 % oxigênio e 79% nitrogênio em base molar.

A determinação do tempo de indução foi desenvolvida em uma simulação zero-dimensional de um reator esférico de volume e massa reagente constantes. Durante a simulação, as Equações 52 e 72 – apresentadas neste documento – são integradas simultaneamente para a determinação da variação de temperatura em função do tempo, $\left(\frac{dT}{dt}\right)$. Também são utilizadas equações complementares desenvolvidas com o modelo de cinética química detalhada (*SAGE*), mencionadas anteriormente. Determina-se o atraso de ignição como o tempo necessário para que a temperatura inicial do sistema seja acrescida de 400 K.

As condições de temperatura, pressão e razão de equivalência aplicadas na simulação são apresentadas na Tabela 15. As faixas de pressão e temperatura foram definidas com base em dados experimentais do banco de dados do Centro de Tecnologia da Mobilidade (*CTM*) para um motor monocilindro de pesquisa operando em diferentes rotações, cargas e com misturas de gasolina e etanol em diferentes proporções, de maneira que as pressões e temperaturas simuladas englobassem as condições do motor em momentos importantes para a caracterização da combustão em motores, como a ignição e os pontos de MBF10 e MBF50.

Tabela 15 - Parâmetros de simulação

| Parâmetro | Faixa | Intervalo |
|-----------------------|------------|-----------|
| Pressão (bar) | 5 - 45 | 10 |
| Temperatura (K) | 600 - 2000 | 50 |
| Razão de equivalência | 0,7 - 1,3 | 0,3 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Para a aplicação do método *DRGEP* definem-se espécies alvo para que o mecanismo seja reduzido. Neste estudo, diferentes combinações de espécies alvo foram avaliadas e os melhores resultados foram alcançados para a configuração considerando 20 espécies, apresentadas na Tabela 16. Os pesos atribuídos como 1 e 0,001 são usados para definir as espécies que darão origem à um grafo de interdependência e as espécies que simplesmente deverão fazer parte do mecanismo final – independente dos índices de importância atribuídos às mesmas.

As espécies com peso 1 definem a origem dos caminhos de reação que serão incluídos no mecanismo para descrever a oxidação do combustível, sendo assim, o peso 1 foi atribuído à todas espécies contidas no substituto teórico para as misturas gasolina e etanol. Já as espécies com peso 0,001 foram definidas com base em informações disponíveis na literatura quanto a importância de radicais na estabilização, propagação e caracterização da chama, e, por esta razão, as mesmas deveriam permanecer no mecanismo final. Outras três espécies (N, NO e NO₂) receberam peso 0,001 para manter no modelo as etapas que descrevem a formação de óxidos de nitrogênio. As espécies O₂ e N₂ recebem automaticamente o peso 0,001 por representarem o ar atmosférico utilizado na queima.

Tabela 16 - Definição de espécies de interesse para o método *DRGEP*

| Item | Espécies | Peso |
|------|---|-------|
| 1 | IC ₈ H ₁₈ | 1,0 |
| 2 | NC ₇ H ₁₆ | 1,0 |
| 3 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 1,0 |
| 4 | C ₅ H ₁₀₋₁ | 1,0 |
| 5 | C ₂ H ₅ OH | 1,0 |
| 6 | O ₂ | 0,001 |
| 7 | N ₂ | 0,001 |
| 8 | CO ₂ | 0,001 |
| 9 | CO | 0,001 |
| 10 | OH | 0,001 |
| 11 | H | 0,001 |
| 12 | H ₂ O ₂ | 0,001 |
| 13 | HO ₂ | 0,001 |
| 14 | H ₂ O | 0,001 |
| 15 | CH ₃ | 0,001 |
| 16 | CH ₂ O | 0,001 |
| 17 | HCO | 0,001 |
| 18 | N | 0,001 |
| 19 | NO | 0,001 |
| 20 | NO ₂ | 0,001 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Os limites de tolerância referentes às etapas do *DRGEP-AS-AI* são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de tolerância para o método *DRGEP-AS-AI*

| Parâmetro | Valor |
|--|--------------|
| Máximo desvio de atraso de ignição | 0,1 |
| Fração de sensibilidade para espécies de limbo | 0,5 |
| Tolerância ao agrupamento de isômeros | 0,15 |

Fonte: Elaborada pelo autor

O desvio máximo de atraso de ignição foi definido de acordo com dados usuais para aplicação do método *DRGEP* encontrados na literatura e para que o mecanismo reduzido não desviasse em proporções maiores dos dados obtidos para o mecanismo completo. A fração de sensibilidade para espécies de limbo – que define quantas espécies serão avaliadas e, possivelmente, retiradas do mecanismo pela análise de sensibilidade – foi escolhida para garantir que o máximo número de espécies passíveis de exclusão passasse pela avaliação, sem que o custo computacional do processo fosse elevado desnecessariamente. A tolerância ao agrupamento de isômeros foi definida para espécies com estruturas muito diferentes não fossem agrupadas, o que levaria a maiores desvios no tempo de atraso de ignição simulado.

Ao final do processo de redução, adicionou-se ao mecanismo obtido as 10 espécies e 21 reações que descrevem a oxidação do hidrogênio segundo CONNAIRE (2004). Este mecanismo descreve etapas importantes para o processo de combustão de hidrocarbonetos e é essencial na modelagem cinética dos mesmos, principalmente na formação de radicais H_2O_2 e OH .

3.2.2 Método 2: Fusão de mecanismos reduzidos

Nessa abordagem, mecanismos reduzidos disponíveis na literatura foram fundidos, de maneira que o mecanismo final incluísse todas as espécies definidas como o substituto para a gasolina com adição de etanol e suas etapas de oxidação.

Os cinco componentes do combustível e o termo referente aos óxidos de nitrogênio foram agrupados em quatro grupos: *i) TRF*: que inclui n-Heptano, iso-Octano, Penteno e

Tolueno; *ii*) Oxigenados: Fração do mecanismo que caracteriza a combustão do etanol; *iii*) Zeldovich: Mecanismo de formação de óxidos de nitrogênio; *iv*) H_2/O_2 .

Para representar o grupo *TRF*, utilizou-se o mecanismo desenvolvido por YAO-DONG *et al.* em 2013, contendo 56 espécies e 168 reações.

Para os compostos oxigenados utilizou-se o mecanismo reduzido criado por ROHL em 2009, constituído por 38 espécies e 228 reações. O mecanismo de Zeldovich com 13 espécies e descrito por 25 reações químicas foi usado para caracterizar a formação dos óxidos de nitrogênio. Um quarto mecanismo foi incluído com as reações para a oxidação do hidrogênio, pois, como já apresentado na Figura 7, este mecanismo faz parte da base do modelo de oxidação para todos os hidrocarbonetos. Para tal, utilizou-se o mecanismo de 10 espécies e 21 reações criado por CONNAIRE em 2004.

Os quatro mecanismos base foram fundidos com a função *mechmerge* do *software* CONVERGE. Inicialmente, o mecanismo *TRF* foi fundido ao mecanismo de Rohl e seis conflitos de espécies com mesmo nome foram identificados, Tabela 18. Os conflitos foram corrigidos de acordo com os coeficientes utilizados nos polinômios *NASA*, para a obtenção das curvas de calor específico a pressão constante, entalpia e entropia em função da temperatura. Optou-se por manter no mecanismo as seis espécies do *TRF*, pois para este mecanismo as espécies apresentavam dados termodinâmicos mais completos e atualizados.

Tabela 18 - Conflitos de espécies entre o mecanismo *TRF* e Rohl

| TRF | Rohl |
|-------------------------------|---------------------------------|
| OH | OH |
| HO ₂ | HO ₂ |
| H | H |
| C ₂ H ₃ | C ₂ H ₃ |
| C ₂ H ₅ | CH ₂ CH ₃ |
| CH ₂ OH | CH ₃ O |

Fonte: Elaborada pelo autor

O mecanismo obtido após esta etapa foi então fundido ao mecanismo de Zeldovich e nenhum conflito de espécies ou reações foi encontrado. Por fim, as etapas para a oxidação do hidrogênio foram adicionadas ao mecanismo. Quatro conflitos de espécies iguais foram identificados, sendo estes para os radicais OH, H₂O₂, HO₂ e H. Optou-se por selecionar as espécies do mecanismo de CONNAIRE, pois este foi desenvolvido especificamente para este componente e já foi validado em diferentes trabalhos disponíveis na literatura.

3.3 Validação dos mecanismos cinéticos

Neste trabalho foram desenvolvidos quatro mecanismos cinéticos de acordo com duas abordagens diferentes de obtenção de mecanismos reduzidos. Os três primeiros foram obtidos através do Método 1, sendo um o mecanismo detalhado (Mecanismo A) e dois mecanismos reduzidos com diferentes graus de redução (Mecanismos B e C). O quarto e último mecanismo foi desenvolvido com o Método 2 através da fusão de submecanismos reduzidos (Mecanismo D). Os quatro mecanismos foram validados com dados experimentais de atraso de ignição e velocidade de chama laminar confrontados com os dados obtidos numericamente em simulações 0D e 1D, respectivamente.

As simulações de atraso de ignição desenvolvidas nesta etapa do estudo foram conduzidas conforme a metodologia já apresentada no Tópico 3.2.1.1 deste documento. Já para a obtenção da velocidade de chama laminar, a ferramenta *Chemistry* do *software* CONVERGE foi utilizada na simulação de um tubo com seção transversal fixa preenchido com as misturas ar/combustível em diferentes condições de pressão, temperatura e razão de equivalência. Os arquivos com os dados de entrada necessários foram o *mech.dat*, *therm.dat* e *transport.dat*, contendo, respectivamente as reações químicas que descrevem o processo, os dados termodinâmicos e os coeficientes de Lennard-Jones para as propriedades de transporte dos componentes da mistura.

Os coeficientes de Lennard-Jones necessários para elaboração do arquivo *transport.dat*, Tabela 8, não estavam disponíveis para todas as espécies em alguns mecanismos utilizados neste trabalho. Nessas situações o banco de dados do *Lawrence Livermore National Laboratory* foi utilizado para a aquisição dos dados faltantes. No caso dos compostos não disponíveis neste banco de dados, optou-se pelo uso dos dados de espécies de composição e estrutura similar às das espécies ausentes.

As equações solucionadas durante as simulações são descritas no Item 2.1.4.6 deste documento, que apresenta as equações de conservação na forma unidimensional para a energia e para as espécies químicas, bem como as equações complementares para os coeficientes de difusão das espécies consideradas na mistura.

A Tabela 19 apresenta as condições utilizadas nas simulações zero-dimensionais e unidimensionais para a validação dos quatro mecanismos desenvolvidos. Esses pontos foram definidos de acordo com as condições observadas na operação de motores de combustão interna, bem como na disponibilidade de dados experimentais na literatura.

Tabela 19 - Parâmetros de validação

| Simulação | Parâmetro | Combustível | T (K) | | P (bar) | Φ | |
|-----------|-----------------------------|-------------|------------|-----------|-----------------|-----------|-----------|
| | | | Faixa | Intervalo | | Faixa | Intervalo |
| 0D | Atraso de ignição | E0 | 550 - 1000 | 10 | 10, 20 e 40 | 1 | - |
| | | E40 | 650 - 1300 | 10 | 10 e 40 | 1 | - |
| | | E100 | 900 - 1350 | 10 | 10, 30 e 50 | 1 | - |
| 1D | Velocidade de chama laminar | E0 | 373 | - | 10, 15, 20 e 25 | 0,6 - 1,4 | 0,1 |
| | | E22 | 360 | - | 1 | 0,6 - 1,2 | 0,1 |
| | | E50 | 360, 480 | - | 1 | 0,6 - 1,2 | 0,1 |
| | | E70 | 360 | - | 1 | 0,6 - 1,2 | 0,1 |
| | | E85 | 360, 480 | - | 1 | 0,6 - 1,2 | 0,1 |

Fonte: Elaborada pelo autor

A Tabela 20 apresenta os critérios utilizados para o refinamento de malha aplicado nas simulações unidimensionais.

Tabela 20 - Parâmetros de refinamento de malha

| Termo | Limites | |
|----------------------|---------|--------|
| | Mínimo | Máximo |
| ϕ_n | 0,001 | 0,1 |
| $\frac{d\phi_n}{dx}$ | 0,001 | 0,1 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Além dos dados de tempo atraso de ignição e velocidade de chama laminar, o tempo de processamento – adotando os mesmos recursos computacionais – foi avaliado para os modelos desenvolvidos. Dessa maneira, foi possível avaliar o impacto da redução dos mecanismos cinéticos no custo computacional das simulações.

4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento do estudo. Inicialmente, a composição dos combustíveis é definida em termos volumétricos, mássicos e molares. Em seguida, são apresentados os quatro mecanismos obtidos no trabalho e seus respectivos números de espécies e reações químicas. No tópico seguinte, os resultados para as simulações de atraso de ignição e velocidade de chama laminar são confrontados com os dados experimentais obtidos por: Mehl *et al.*, 2011; Marinov, 1999; Jezembeck, 2009, Cancino, 2009 e dados de velocidade de chama laminar do banco de dados do Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LABCET) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) . Por fim, ao final deste capítulo, uma discussão dos resultados obtidos é apresentada.

4.1 Resultados para a composição dos *blends*

A composição do combustível, inicialmente obtida para a gasolina pura (*E0*), é apresentada na Tabela 21.

Tabela 21 - Composição química do combustível base (*E0*)

| Grupo orgânico | Composto | Fórmula molecular | Fração mássica | Fração molar |
|-----------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| Alcanos | n-Heptano | C_7H_{16} | 0,1118 | 0,1106 |
| | iso-Octano | C_8H_{18} | 0,2633 | 0,2284 |
| Alcenos | Penteno | C_5H_{10} | 0,4590 | 0,4936 |
| Aromáticos | Tolueno | $C_6H_5CH_3$ | 0,1659 | 0,1674 |

Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com os volumes de etanol em cada combustível, Tabela 11, e das proporções entre os hidrocarbonetos apresentadas na Tabela 21, a composição para todos os *blends* é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 - Composição química dos combustíveis

| Base | Combustível | C ₇ H ₁₆ | C ₈ H ₁₈ | C ₆ H ₅ CH ₃ | C ₅ H ₁₀ | C ₂ H ₅ OH | H ₂ O |
|--------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|----------------------------------|------------------|
| Volumétrica (%) | E0 | 0,1226 | 0,2861 | 0,3970 | 0,1943 | 0 | 0 |
| | E10 | 0,1079 | 0,2518 | 0,3493 | 0,1710 | 0,1200 | 0 |
| | E22 | 0,0932 | 0,2174 | 0,3017 | 0,1477 | 0,2400 | 0 |
| | E27 | 0,0871 | 0,2031 | 0,2819 | 0,1380 | 0,2900 | 0 |
| | E30 | 0,0821 | 0,1917 | 0,2660 | 0,1302 | 0,3300 | 0 |
| | E50 | 0,0601 | 0,1402 | 0,1945 | 0,0952 | 0,5100 | 0 |
| | E70 | 0,0356 | 0,0830 | 0,1151 | 0,0564 | 0,7100 | 0 |
| | E85 | 0,0196 | 0,0458 | 0,0635 | 0,0311 | 0,8400 | 0 |
| | E100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,9600 | 0,0400 |
| | Mássica (%) | E0 | 0,1118 | 0,2633 | 0,4590 | 0,1659 | 0 |
| E10 | | 0,0966 | 0,2273 | 0,3963 | 0,1560 | 0,1239 | 0 |
| E22 | | 0,0830 | 0,1954 | 0,3408 | 0,1341 | 0,2467 | 0 |
| E27 | | 0,0774 | 0,1822 | 0,3178 | 0,1250 | 0,2975 | 0 |
| E30 | | 0,0730 | 0,1717 | 0,2994 | 0,1178 | 0,3381 | 0 |
| E50 | | 0,0530 | 0,1248 | 0,2175 | 0,0856 | 0,5191 | 0 |
| E70 | | 0,0311 | 0,0733 | 0,1278 | 0,0503 | 0,7174 | 0 |
| E85 | | 0,0171 | 0,0403 | 0,0702 | 0,0276 | 0,8448 | 0 |
| E100 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,9498 | 0,0502 |
| Molar (%) | | E0 | 0,1106 | 0,2284 | 0,4936 | 0,1674 | 0 |
| | E10 | 0,0836 | 0,1726 | 0,3730 | 0,1378 | 0,2331 | 0 |
| | E22 | 0,0640 | 0,1321 | 0,2855 | 0,1054 | 0,4131 | 0 |
| | E27 | 0,0570 | 0,1178 | 0,2546 | 0,0940 | 0,4765 | 0 |
| | E30 | 0,0519 | 0,1073 | 0,2319 | 0,0856 | 0,5233 | 0 |
| | E50 | 0,0328 | 0,0678 | 0,1465 | 0,0541 | 0,6987 | 0 |
| | E70 | 0,0169 | 0,0349 | 0,0753 | 0,0278 | 0,8451 | 0 |
| | E85 | 0,0086 | 0,0177 | 0,0383 | 0,0141 | 0,9213 | 0 |
| | E100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,8810 | 0,1190 |

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2 Resultados para os mecanismos desenvolvidos

Quatro mecanismos foram obtidos no estudo. Um mecanismo detalhado (Mecanismo A), dois mecanismos com níveis diferentes de redução pela aplicação do método 1 (Mecanismos B e C), e um mecanismo obtido no Método 2 pela fusão de mecanismos já

reduzidos disponíveis na literatura (Mecanismo D). O número de espécies e reações químicas elementares de cada mecanismo é apresentado na Tabela 23.

Tabela 23 - Descrição dos mecanismos desenvolvidos

| Método | Mecanismo | Número de espécies | Número de reações |
|--------|-------------|--------------------|-------------------|
| 1 | Mecanismo A | 1410 | 6107 |
| | Mecanismo B | 239 | 1296 |
| | Mecanismo C | 115 | 639 |
| 2 | Mecanismo D | 75 | 343 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Como evidenciado na Tabela 23, o Mecanismo B, obtido na primeira etapa de redução no Método 1, possui 17% do número de espécies e 21% do número de reações do mecanismo detalhado. Já no Mecanismo C, obtido em uma segunda etapa de redução no Método 1, as espécies representam 8% e as reações 11% do mecanismo inicial. Deve-se observar que a redução expressiva alcançada pela aplicação do método também leva em consideração que o mecanismo inicial possuía espécies e reações para uma vasta gama de compostos que não foram consideradas neste estudo como componentes dos combustíveis. O Mecanismo D, obtido no método 2, possui o menor número de espécies e reações, correspondendo à 65% das espécies e 53% das reações do menor mecanismo obtido através do método 1.

4.3 Resultados para tempo atraso de ignição

A validação inicial dos quatro mecanismos foi feita através da simulação de atraso de ignição nas condições apresentadas na Tabela 24. As Figuras 25 a 33 apresentam os dados obtidos inicialmente para o mecanismo detalhado de 1410 espécies, Mecanismo A.

Tabela 24 - Condições para análise de atraso de ignição

| Combustível | T (K) | | P (bar) | Φ |
|-------------|------------|-----------|-------------|--------|
| | Faixa | Intervalo | | |
| E0 | 550 - 1000 | 10 | 10, 20 e 40 | 1 |
| E40 | 650 - 1300 | 10 | 10 e 40 | 1 |
| E100 | 900 - 1350 | 10 | 10, 30 e 50 | 1 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 25 - Atraso de ignição para E0, 10bar

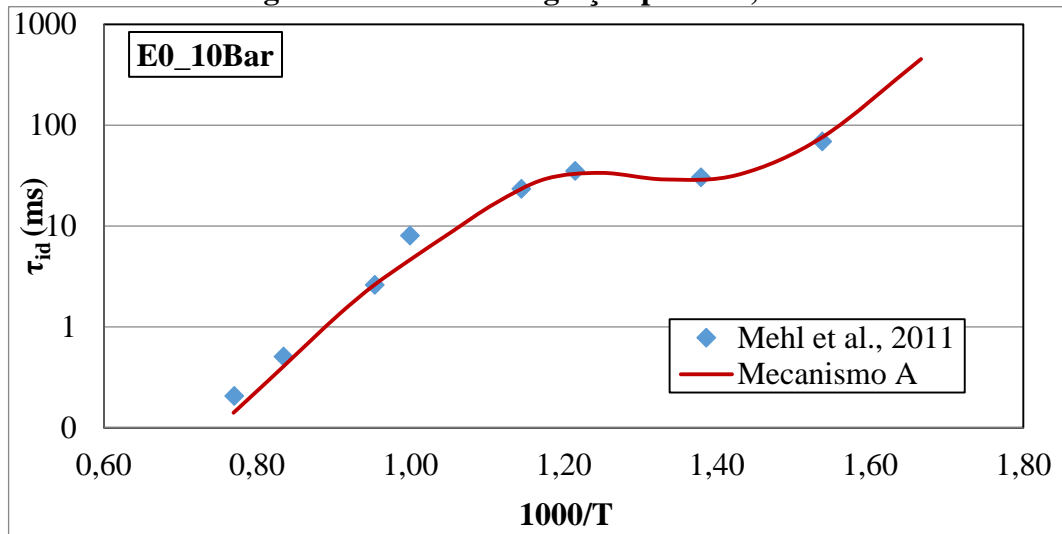


Figura 26 - Atraso de ignição para E0, 20bar

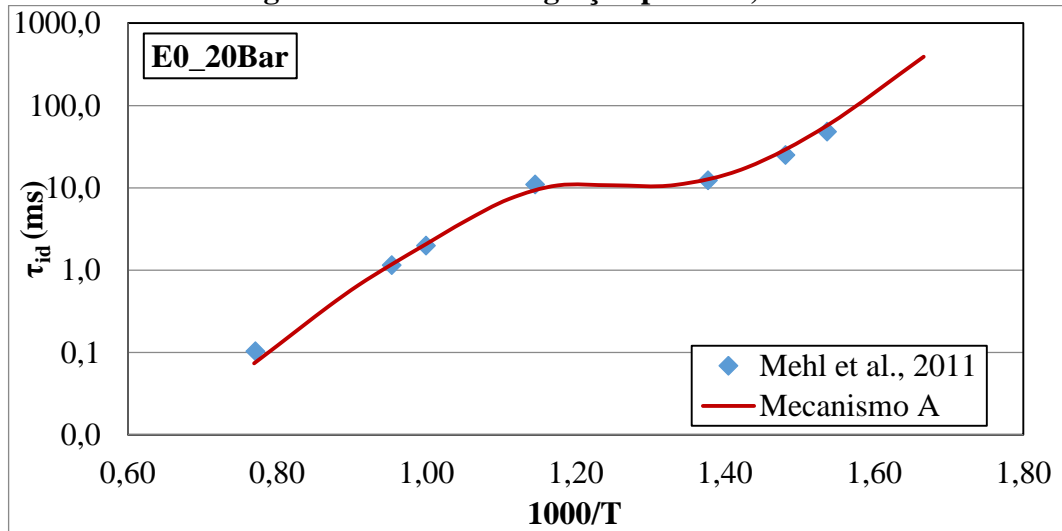


Figura 27 - Atraso de ignição para E0, 40bar

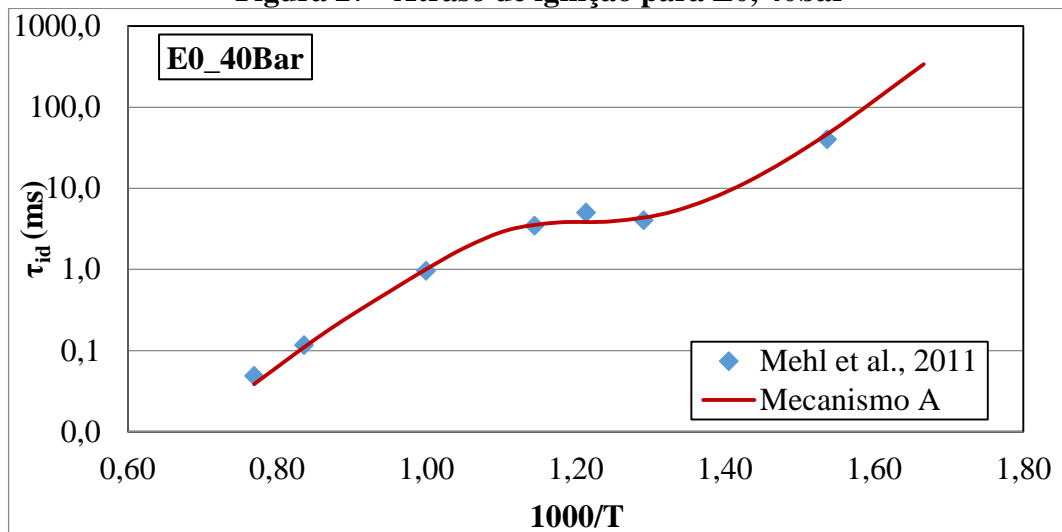


Figura 28 - Atraso de ignição para E40, 10bar

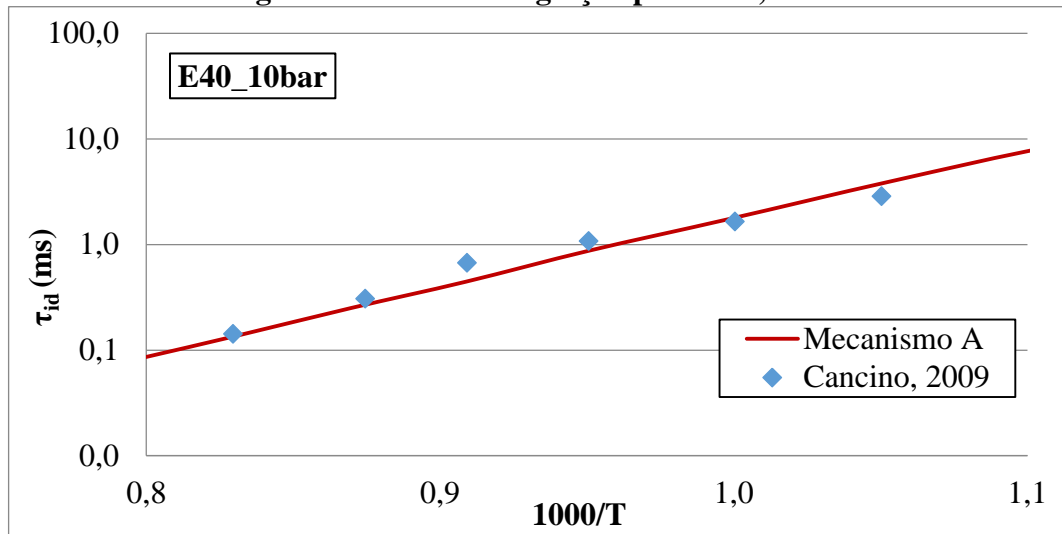


Figura 29 - Atraso de ignição para E40, 30bar

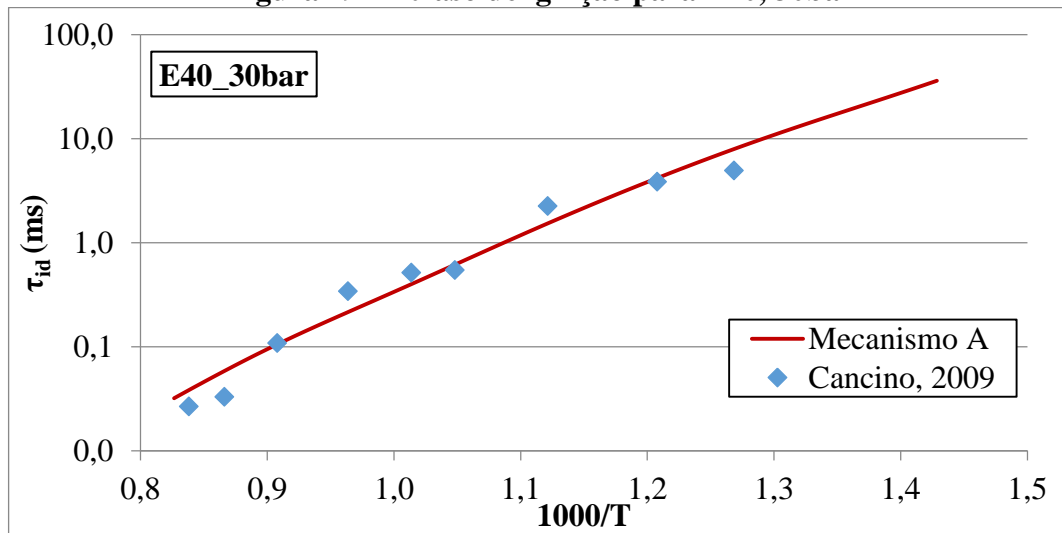


Figura 30 - Atraso de ignição para E40, 50bar

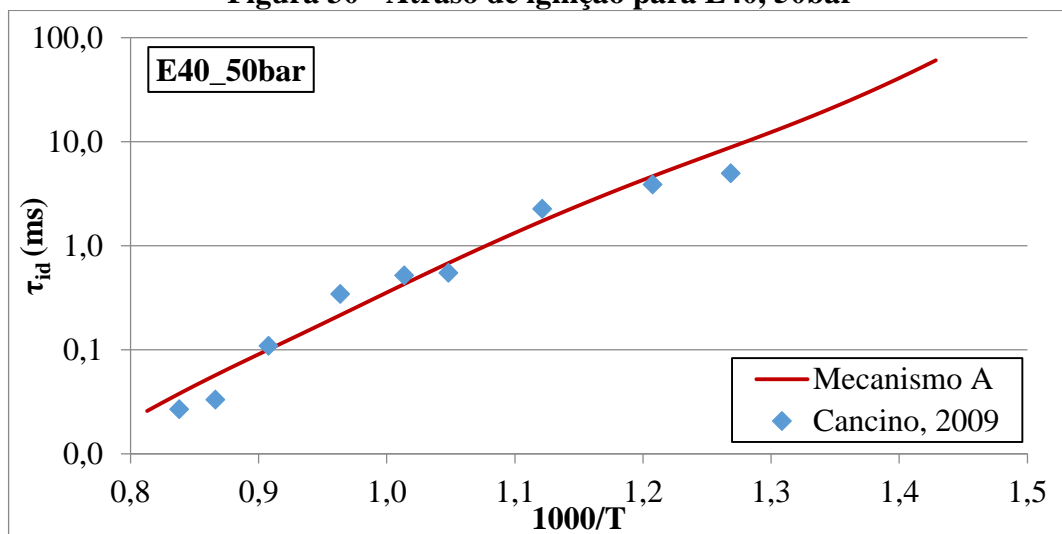


Figura 31 - Atraso de ignição para E100, 10bar

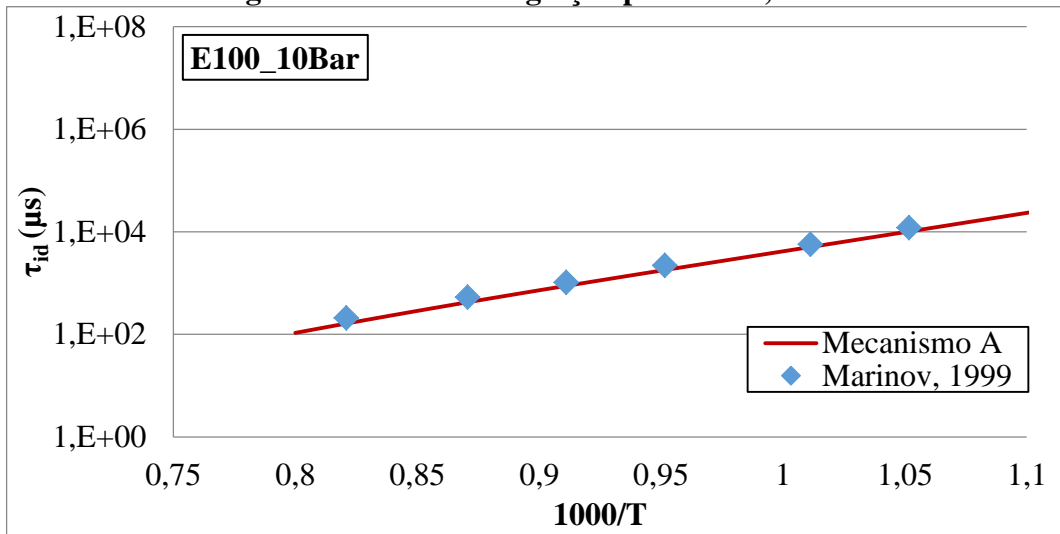


Figura 32 - Atraso de ignição para E100, 30bar

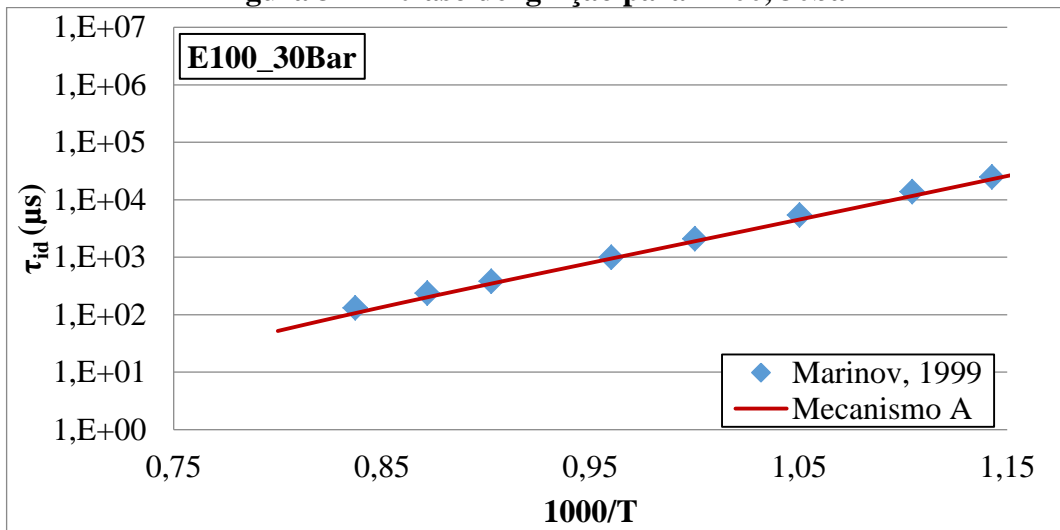
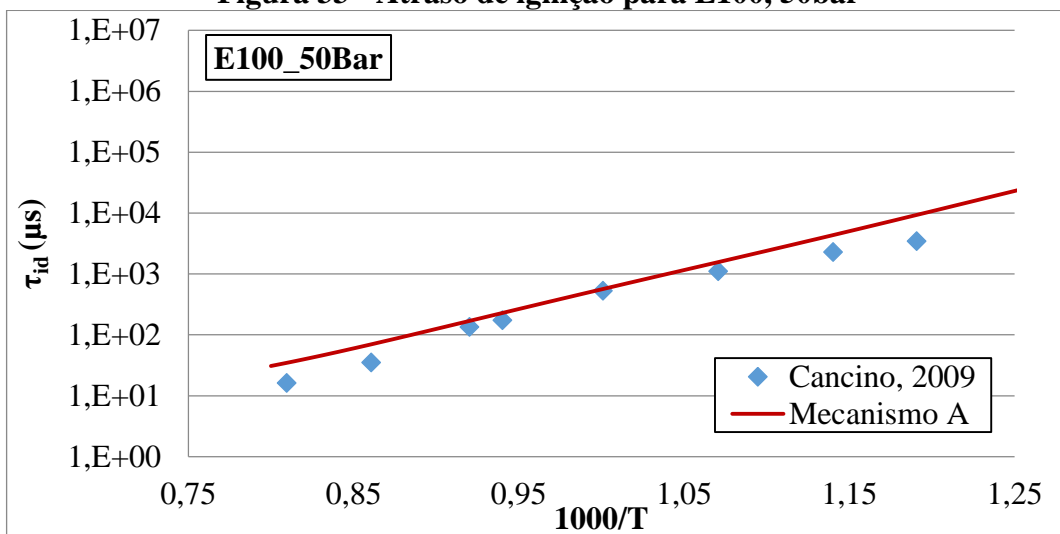


Figura 33 - Atraso de ignição para E100, 50bar



De acordo com os dados apresentados nessas figuras, percebe-se uma boa correlação entre os dados experimentais e os numéricos obtidos pela análise do mecanismo completo, indicando, que a utilização do mesmo como base para a criação de mecanismos reduzidos é adequada.

Os resultados de atraso de ignição para os mecanismos reduzidos B, C e D são apresentados nas Figuras 34 a 42.

Figura 34 - Atraso de ignição para E0, 10bar

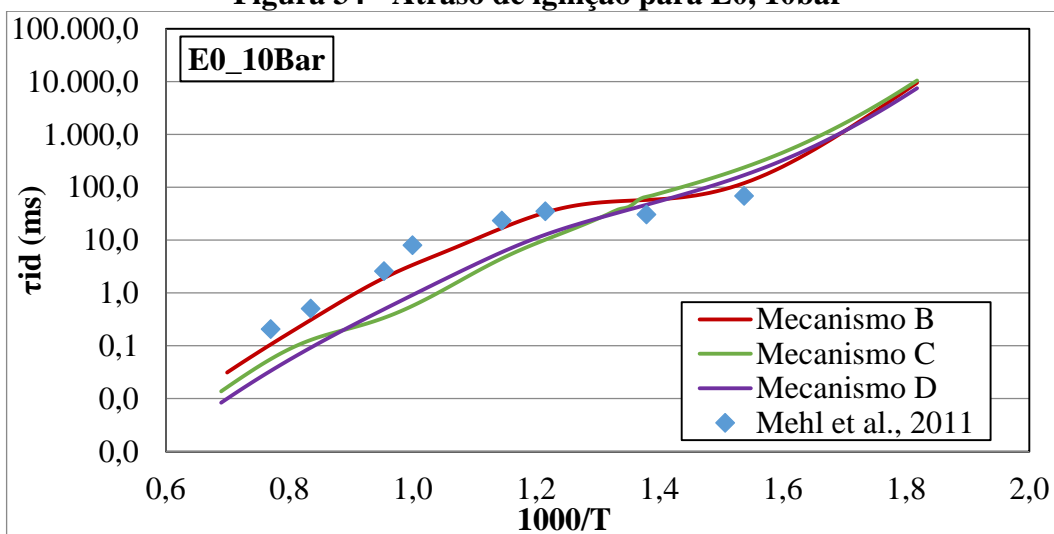


Figura 35 - Atraso de ignição para E0, 20bar

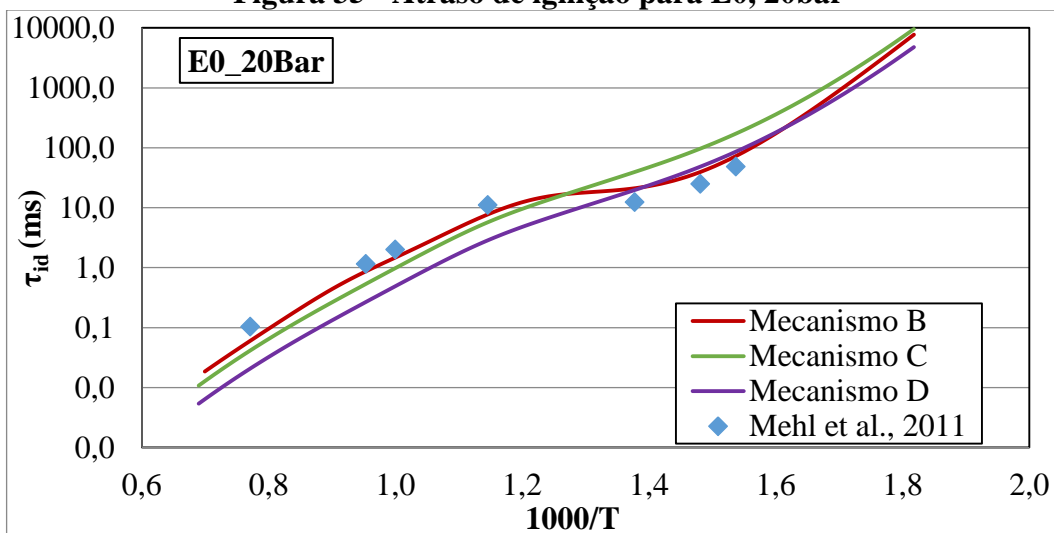


Figura 36 - Atraso de ignição para E0, 40bar

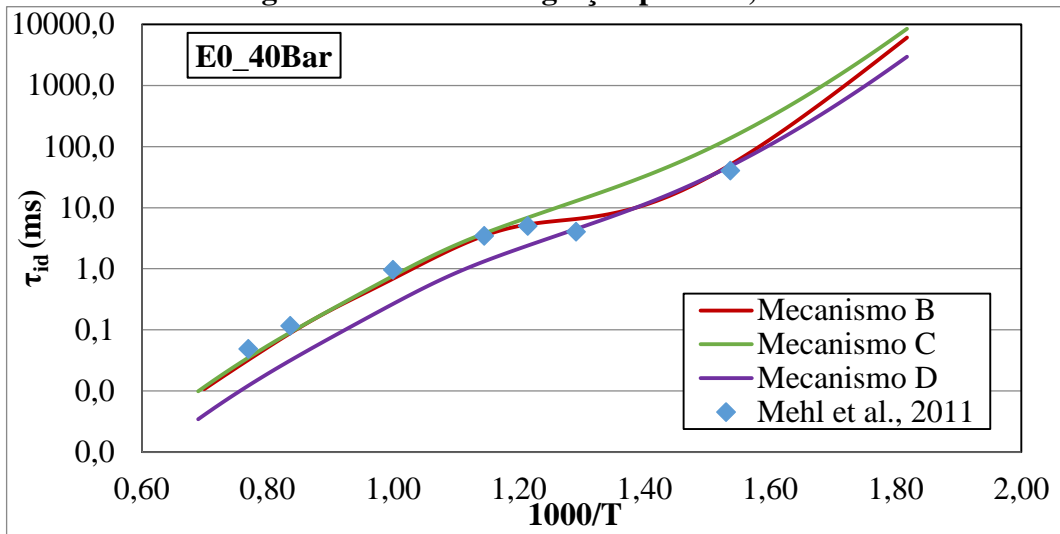


Figura 37 - Atraso de ignição para E40, 10bar

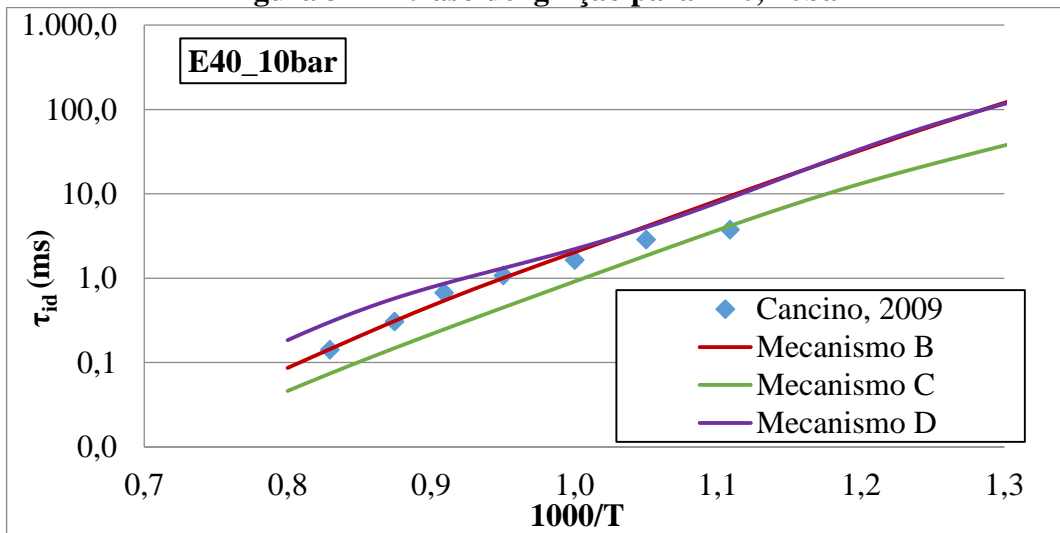


Figura 38 - Atraso de ignição para E40, 30bar

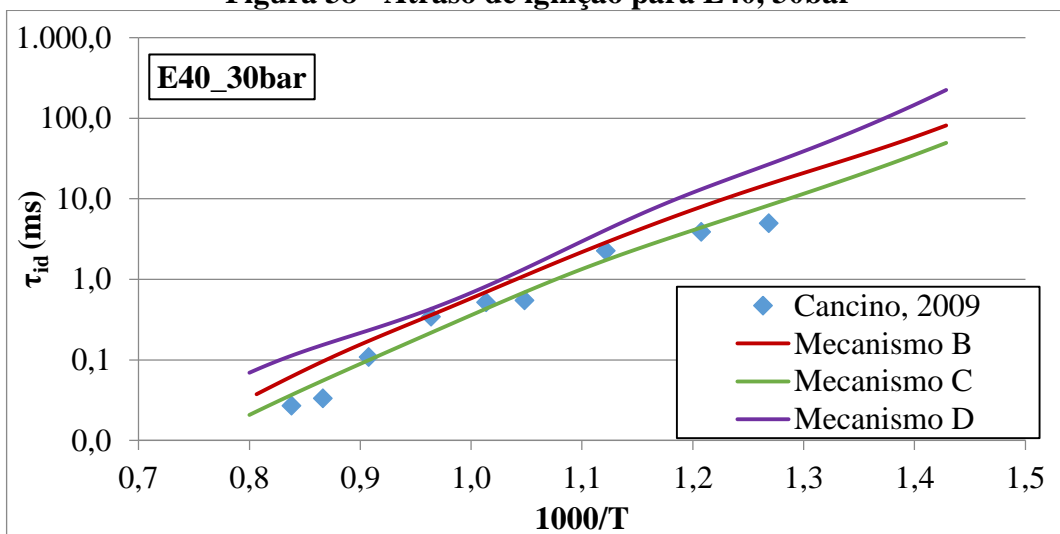


Figura 39 - Atraso de ignição para E40, 50bar

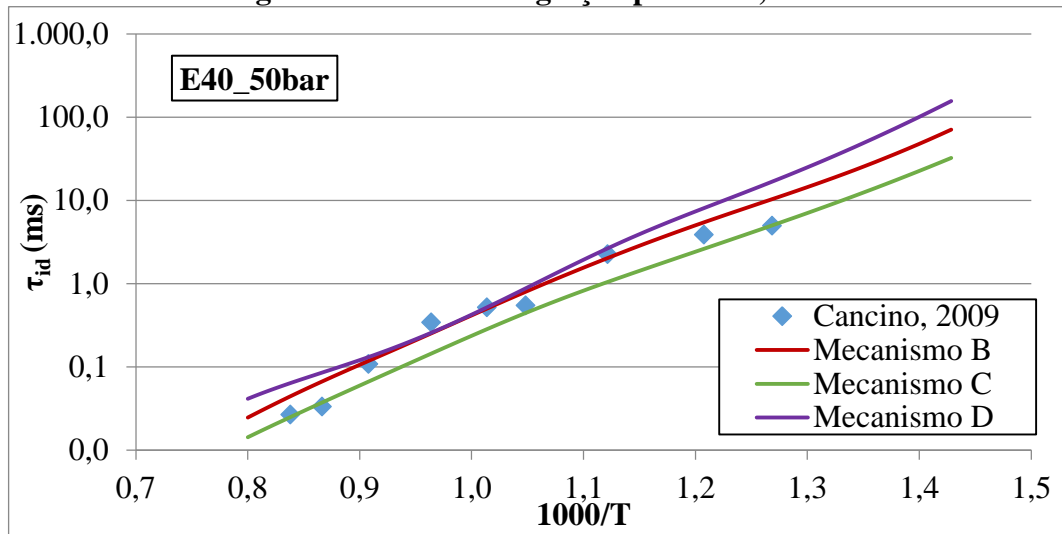


Figura 40 - Atraso de ignição para E100, 10bar

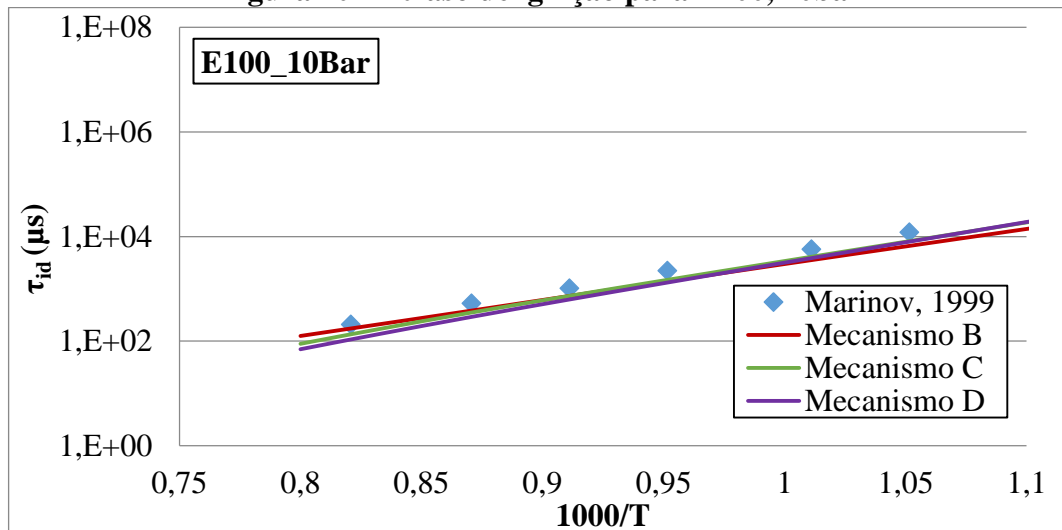


Figura 41 - Atraso de ignição para E100, 30bar

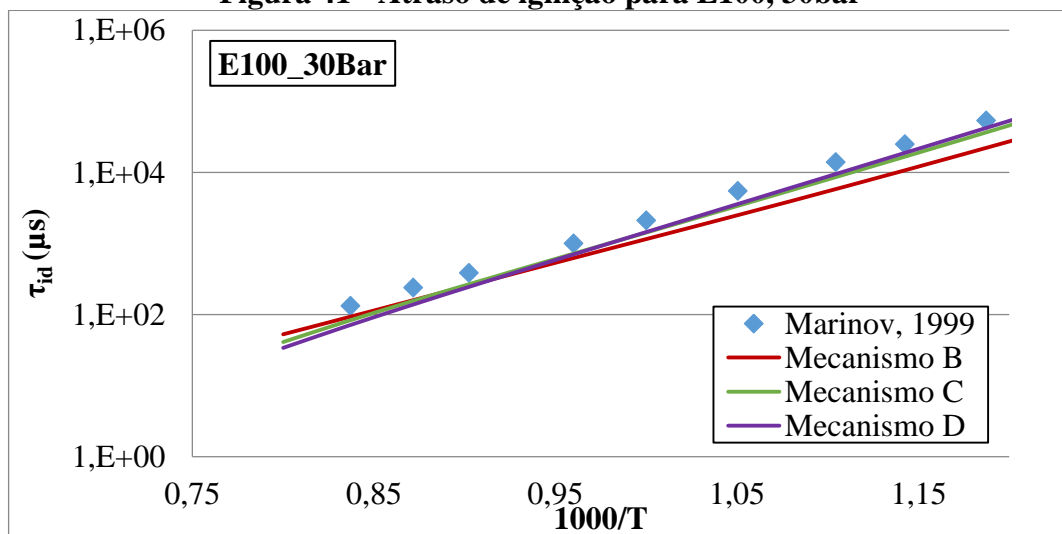
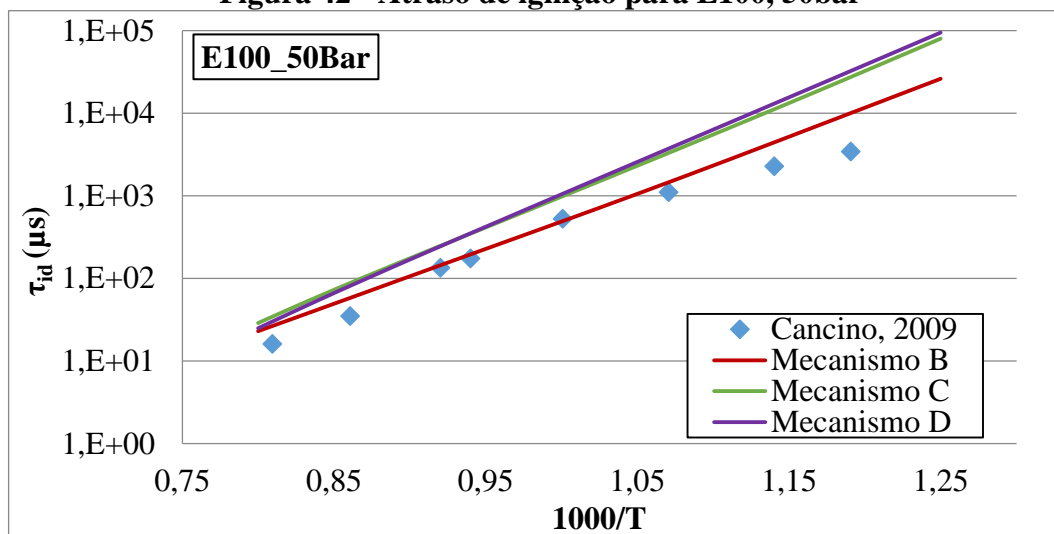


Figura 42 - Atraso de ignição para E100, 50bar



Com base na comparação entre os dados experimentais para atraso de ignição e os obtidos numericamente para o mecanismo detalhado e seus dois estágios de redução, percebe-se nitidamente uma redução na precisão dos mecanismos à medida que espécies são retiradas do modelo. O Mecanismo B ainda consegue reproduzir de maneira satisfatória o tempo de indução para as condições avaliadas, tendo um desvio pequeno em relação à análise feita com o mecanismo completo, apresentando uma tendência a sobre-estimar os resultados para temperaturas abaixo de 1000 K, quando simulando a gasolina pura (*E0*) e a mistura de gasolina e etanol (*E40*). Este comportamento não ocorre para as simulações com etanol hidratado (*E100*), onde esse mecanismo tende a subestimar o tempo de indução para toda faixa de temperatura avaliada, o que fica ainda mais evidente para a simulação a 30bar.

Os mecanismos C e D apresentaram um comportamento similar para o combustível *E0* simulado a 10 bar em toda faixa de temperatura avaliada. No entanto, para as pressões de 20 bar e 40 bar, o Mecanismo C se correlaciona bem com os dados experimentais para temperaturas mais altas e sobrestima os valores para baixas temperaturas. Já o Mecanismo D apresenta um comportamento inverso, se correlacionando bem em altas temperaturas e subestimando os valores para baixas temperaturas.

Para o combustível *E40*, o Mecanismo C se mostrou mais eficiente para prever o tempo de indução em na pressão intermediária testada, 30bar. Para as simulações de 10 bar e 50 bar o mecanismo subestimou este parâmetro. Já o Mecanismo D sobre-estima o atraso de ignição, apresentando uma tendência a melhorar sua correlação com o aumento da pressão do sistema.

Nas simulações com etanol hidratado, os mecanismos C e D apresentaram um comportamento muito semelhante para todas as pressões e temperaturas avaliadas, fornecendo uma boa correlação com os dados experimentais para 10 bar e 30 bar. Já para a simulação em 50 bar ambos sobre-estimam o tempo de indução, e apresentam uma tendência a se desviar cada vez mais dos dados experimentais com a redução da temperatura.

4.4 Resultados para velocidade de chama laminar

A análise da velocidade de chama laminar foi desenvolvida para os quatro mecanismos nas condições apresentadas na Tabela 25. Porém, não se obtiveram resultados para a simulação com o mecanismo detalhado A, pois a memória de processamento do *cluster* utilizado não foi capaz de conduzir a simulação até o fim.

Tabela 25 - Condições para análise de velocidade de chama laminar

| Combustível | T (K) | P (bar) | Φ | |
|-------------|----------|-----------------|-----------|-----------|
| | | | Faixa | Intervalo |
| E0 | 373 | 10, 15, 20 e 25 | 0,6 - 1,4 | 0,1 |
| E22 | 360 | 1 | 0,6 - 1,2 | 0,1 |
| E50 | 360, 480 | 1 | 0,6 - 1,2 | 0,1 |
| E70 | 360 | 1 | 0,6 - 1,2 | 0,1 |
| E85 | 360, 480 | 1 | 0,6 - 1,2 | 0,1 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados obtidos para os mecanismos reduzidos B, C e D confrontados com os dados obtidos experimentalmente para os combustíveis testados são apresentados nas Figuras 43 a 52, sendo que a avaliação dos dados numéricos para as análises com o combustível E0 foi feita com dados experimentais obtidos por JERZEMBECK, 2009, e, para os demais combustíveis, foram utilizados resultados do banco de dados do LABCET em Santa Catarina.

Figura 43 - Velocidade de chama laminar para E0, 373 K, 10 bar

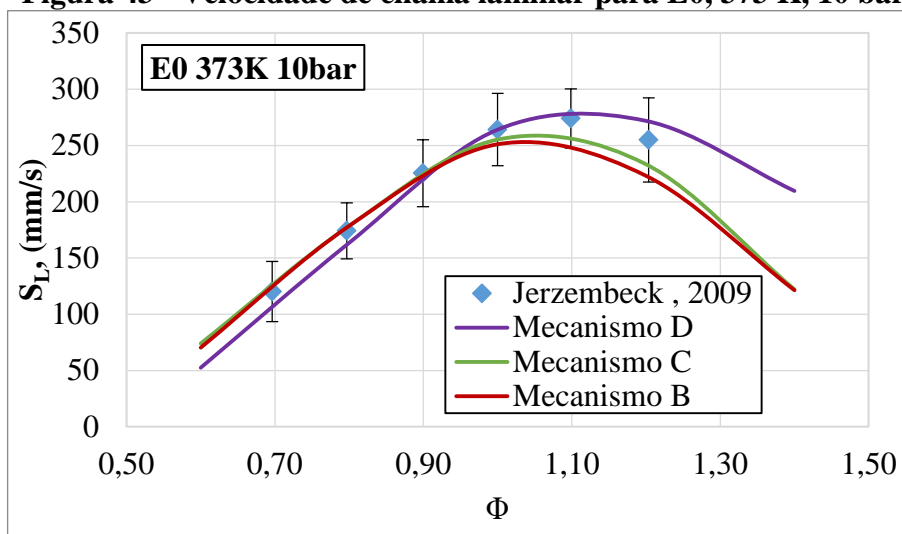


Figura 44 - Velocidade de chama laminar para E0, 373 K, 15 bar

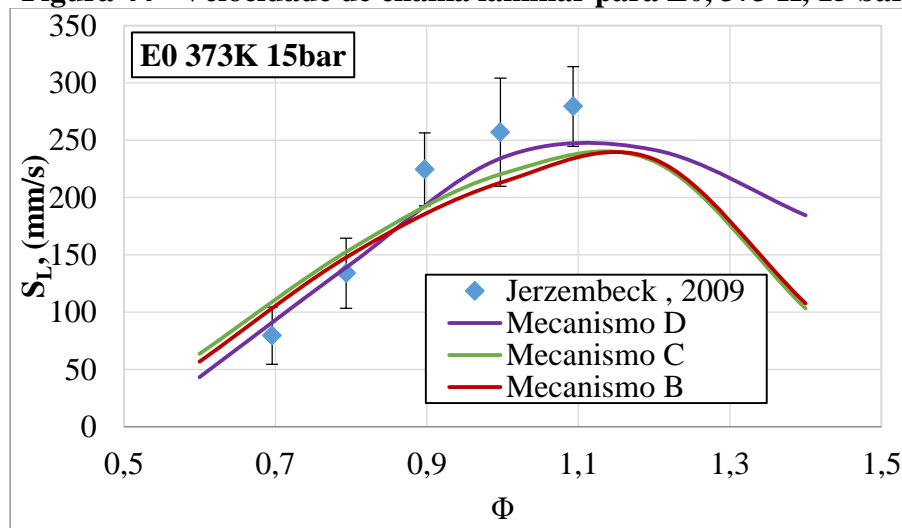


Figura 45 - Velocidade de chama laminar para E0, 373 K, 20 bar

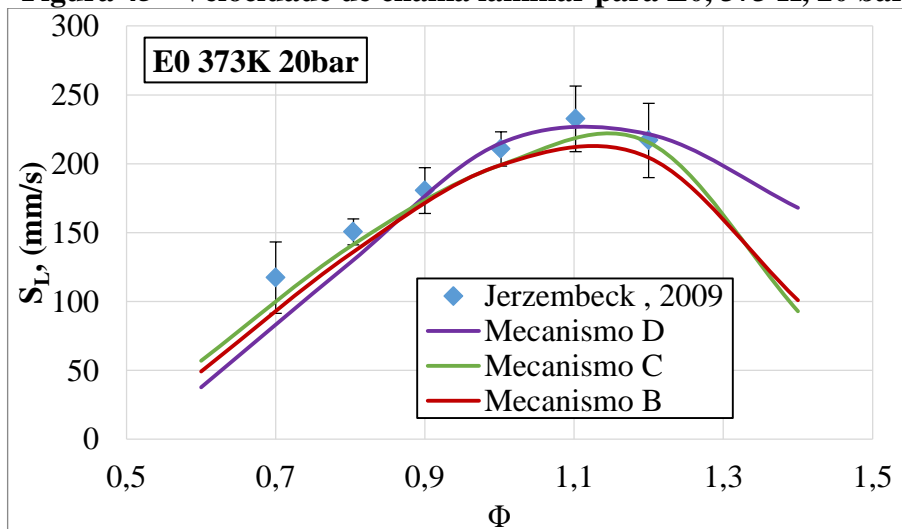


Figura 46 - Velocidade de chama laminar para E0, 373 K, 25 bar

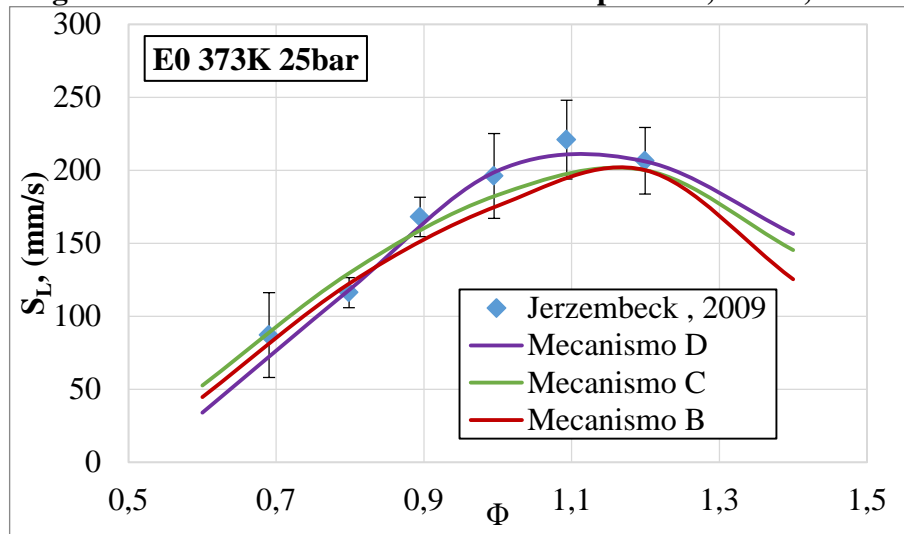


Figura 47 - Velocidade de chama laminar para E22, 360 K, 1 bar

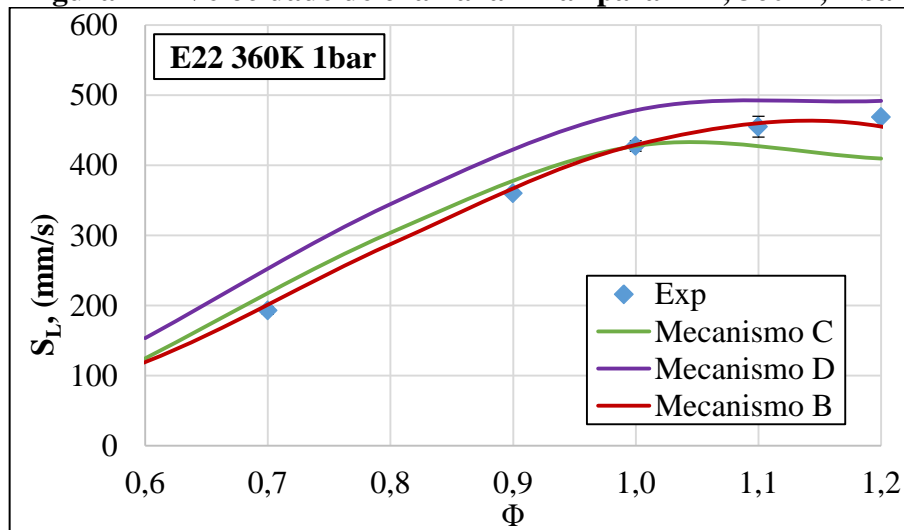


Figura 48 - Velocidade de chama laminar para E50, 360 K, 1 bar

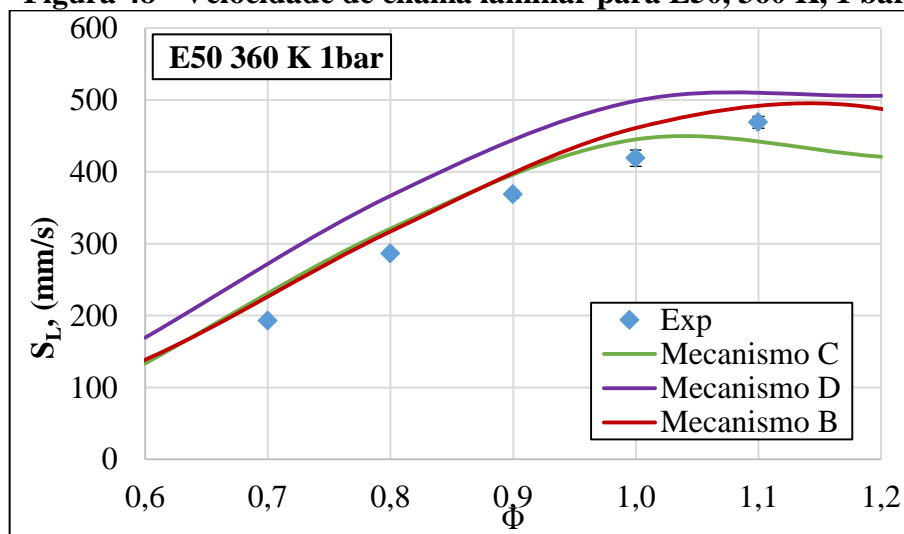


Figura 49 - Velocidade de chama laminar para E50, 480 K, 1 bar

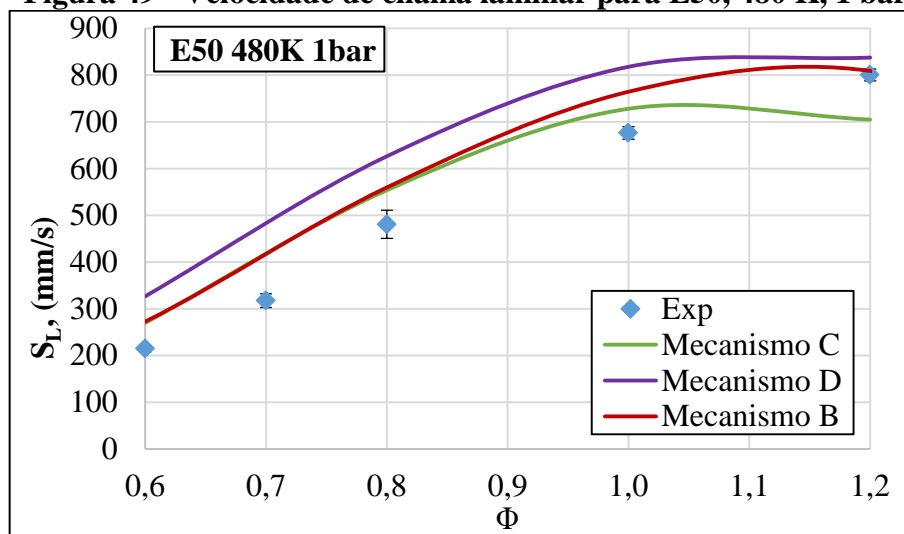


Figura 50 - Velocidade de chama laminar para E70, 360 K, 1 bar

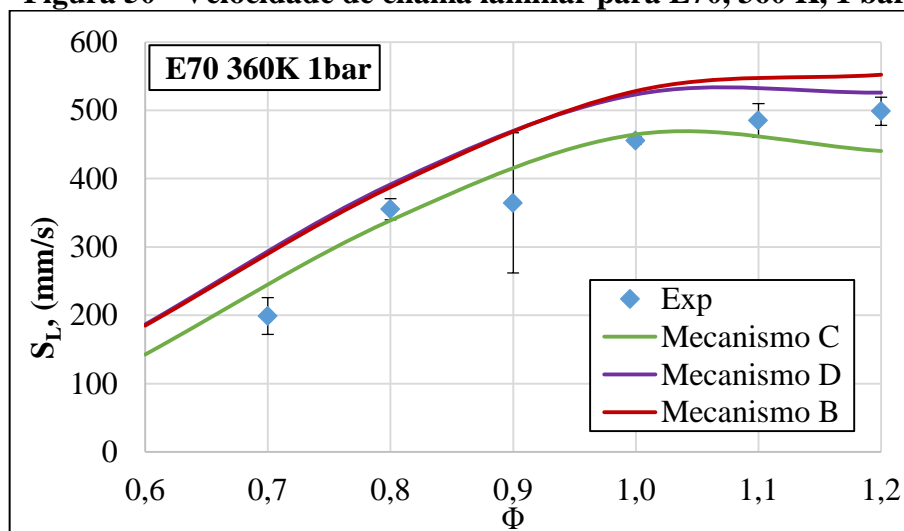


Figura 51 - Velocidade de chama laminar para E85, 360 K, 1 bar

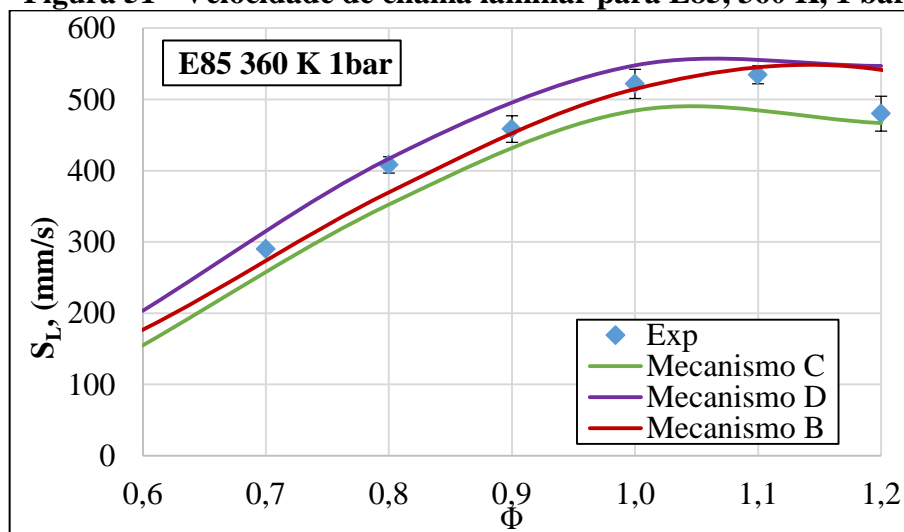
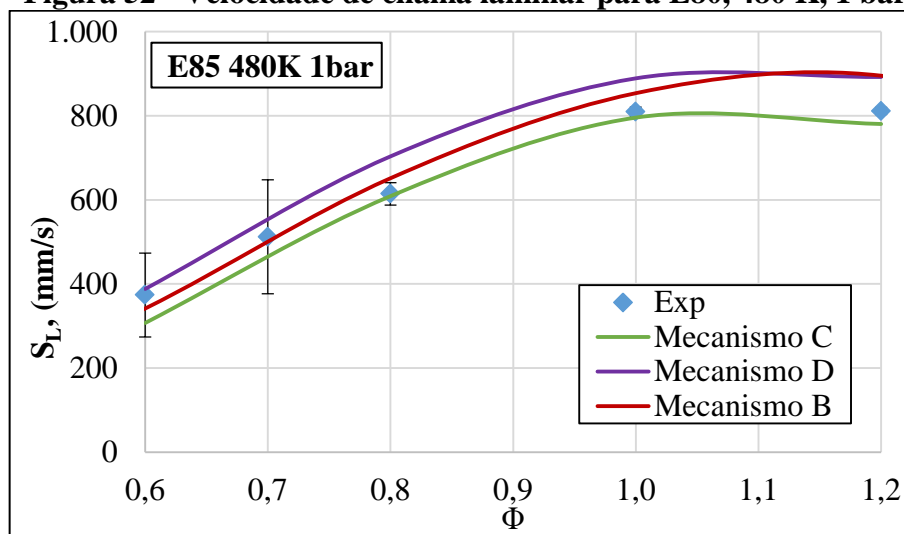


Figura 52 - Velocidade de chama laminar para E80, 480 K, 1 bar



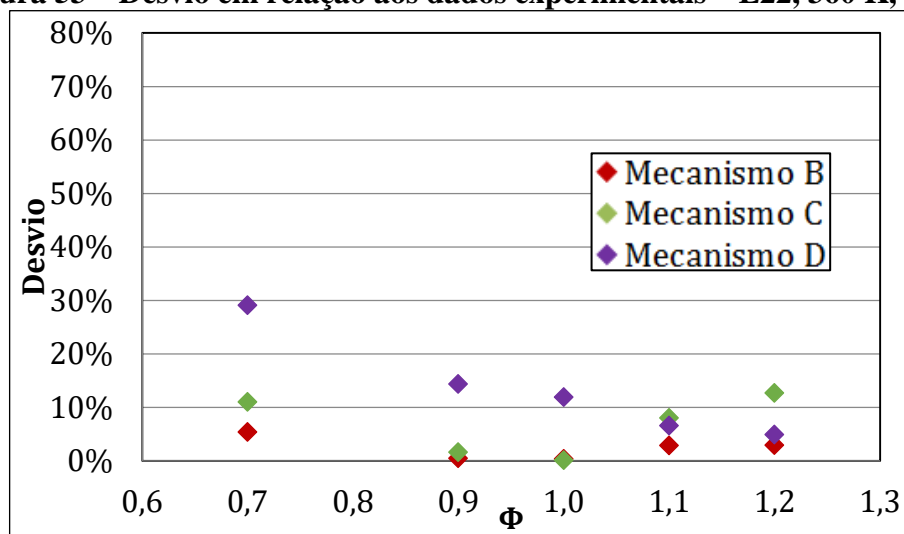
As simulações com o Mecanismo B forneceram velocidades de chama laminares muito próximas aos dados experimentais para os testes em 360 K para todos os *blends* e para as simulações de E0 a 373 K. Entretanto, comparando os resultados para os combustíveis E50 e E85 em 360 K e 480 K, percebe-se que o mecanismo passa a sobre-estimar a velocidade de queima para misturas ricas com o aumento da temperatura.

O Mecanismo C apresentou uma tendência a sobre-estimar a predição da velocidade de chama laminar para condições de misturas ricas em combustíveis com baixo teor de etanol. À medida que o volume de álcool aumenta, o mecanismo produz resultados muito próximos aos obtidos experimentalmente.

O Mecanismo D apresentou bons resultados para o combustível E0, com praticamente toda curva numérica dentro da faixa de incerteza dos dados experimentais. Entretanto, para combustíveis com adição de etanol, o mecanismo passou a sobre-estimar os valores de velocidade de chama laminar para todas as condições avaliadas, indicando que o mecanismo final ficou extremamente sensível às etapas que descrevem a oxidação do etanol.

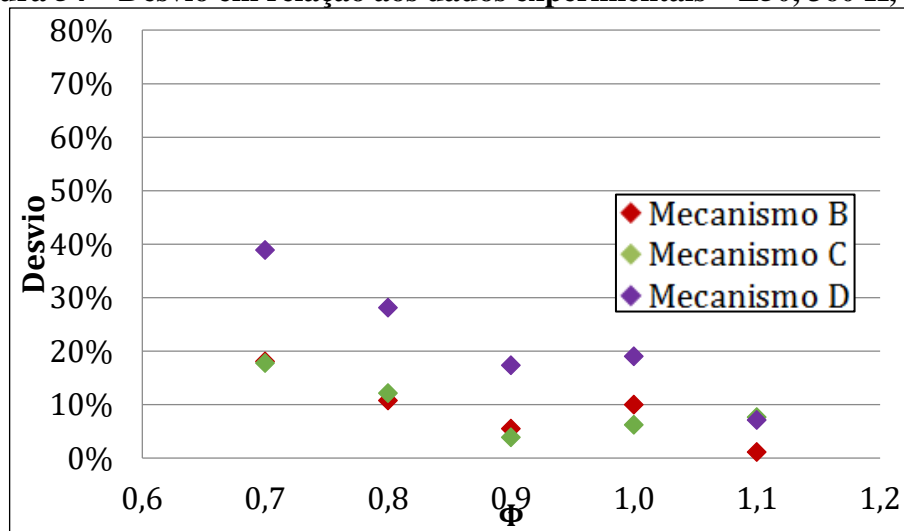
Através da análise dos dados apresentados nas Figuras 43 a 52, nota-se que os três mecanismos demonstram a mesma tendência dos dados experimentais para velocidade de chama laminar. As Figuras 53 a 56 apresentam os desvios entre os dados experimentais e numéricos obtidos com os três mecanismos para os combustíveis E22, E50, E70 e E85, respectivamente.

Figura 53 – Desvio em relação aos dados experimentais – E22, 360 K, 1 bar



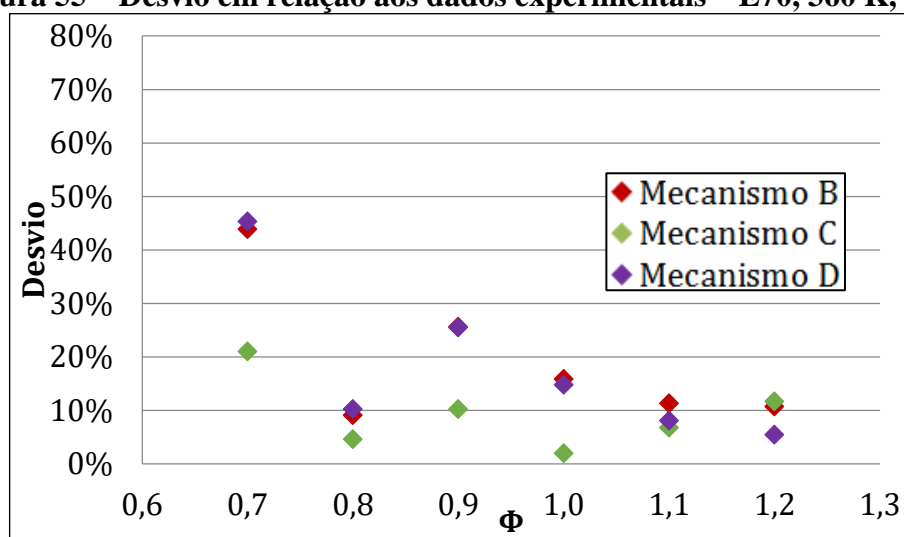
Para o combustível E22 percebe-se que os três mecanismos apresentaram menores desvios em condições próximas à estequiométrica. O Mecanismo D apresentou o maior desvio, 29 %, para razão de equivalência 0,7. O menor desvio foi observado para Φ igual a 1 com o Mecanismo C.

Figura 54 – Desvio em relação aos dados experimentais – E50, 360 K, 1 bar



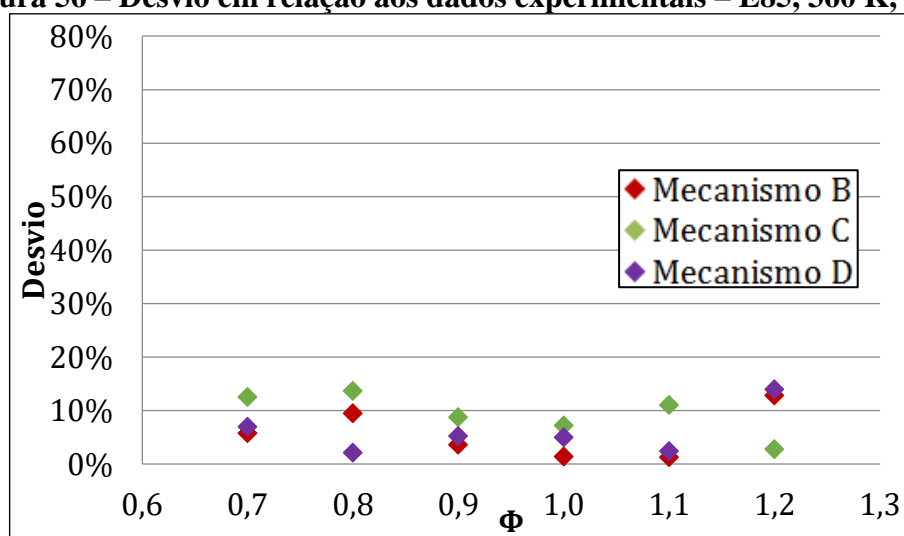
Com o aumento da concentração de etanol de 22 para 50% em volume, maiores desvios foram obtidos entre os dados numéricos e experimentais. Novamente, os melhores resultados foram obtidos em condições próximas a Φ igual a 1. Tendo o Mecanismo B apresentado o menor desvio, 1,14%, para uma mistura levemente rica.

Figura 55 – Desvio em relação aos dados experimentais – E70, 360 K, 1 bar



Para o combustível E70, o Mecanismo apresentou o maior desvio, 45%, para a razão de equivalência 0,7. E o Mecanismo C apresentou os melhores resultados com um desvio mínimo de 1,14% para misturas estequiométricas.

Figura 56 – Desvio em relação aos dados experimentais – E85, 360 K, 1 bar



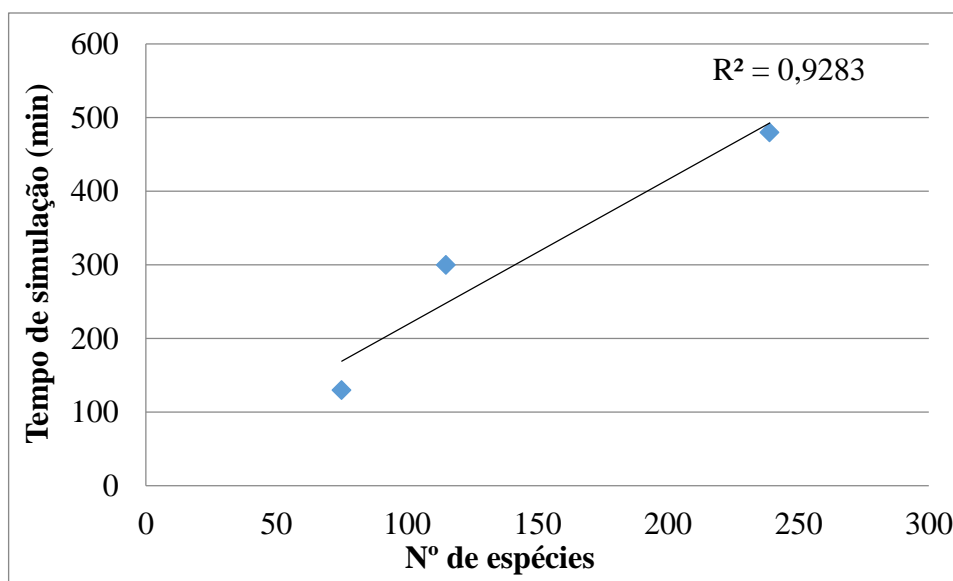
Por fim, o combustível com maior volume de etanol, E85, foi o que apresentou os menores desvios entre os dados obtidos numericamente com os três mecanismos avaliados em relação aos experimentos. Indicando que as reações que descrevem as etapas de oxidação do etanol estão bem definidas para a caracterização deste combustível isolado, sendo ainda necessário ajustar o mecanismo melhor para condições de misturas gasolina/etanol intermediárias.

Os três mecanismos avaliados apresentaram condições onde os dados numéricos tiveram desvios consideráveis em relação aos dados experimentais. Os Mecanismos C e D apresentaram um comportamento similar para o desvio máximo em função dos combustíveis, com desvios máximos menores para condições com alta concentração de etanol. Já o Mecanismo C teve seu maior desvio máximo para a gasolina sem etanol e foi, em média, o mecanismo com os menores desvios.

4.5 Resultados para o tempo de processamento

O tempo de processamento gasto na simulação de todos os resultados de velocidade de chama laminar apresentados nas Figuras 43 a 52 para os três mecanismos reduzidos avaliados, é apresentado na Figura 57.

Figura 57 - Tempo de processamento para cada mecanismo



Percebe-se pela análise dos resultados apresentados na Figura 57 que existe um comportamento aproximadamente linear do tempo de processamento em função do número de espécies em um mecanismo cinético químico, com um R^2 de 0,9283. Salienta-se, no entanto, que este comportamento seria mais bem analisado utilizando-se também mecanismos um número maior de mecanismos com um número de espécies intermediário entre os analisados neste estudo, para que assim fosse possível se obter uma melhor discretização dos dados apresentados na Figura 57.

Comparando-se os mecanismos B e D – que possuem o maior e menor número de espécies, respectivamente – percebe-se uma redução de 72% no tempo de processamento das simulações, demonstrando o potencial da aplicação de mecanismos com menor número de espécies.

4.6 Discussão dos resultados

Após a análise dos dados numéricos obtidos para os mecanismos desenvolvidos neste estudo, percebe-se uma clara relação entre o nível de detalhamento do modelo cinético utilizado e a precisão dos resultados simulados com o seu uso. A aplicação de mecanismos reduzidos deve levar em consideração não só o custo computacional dos processos, mas também o grau de incerteza exigido para os parâmetros simulados.

Os Mecanismos A e B foram capazes de reproduzir bem o comportamento das curvas de atraso de ignição para todas as condições e combustíveis avaliados. No entanto, o número de espécies destes mecanismos ainda é considerado grande para a sua aplicação em simulações 3D com geometrias complexas, sendo necessária uma maior redução destes mecanismos.

Os dados de atraso de ignição obtidos com os mecanismos C e D para temperaturas altas com o combustível *E0* não se correlacionaram bem com os dados experimentais, não sendo possível evidenciar a região de *NTC*. A ausência dessa região nas curvas de atraso de ignição em função da temperatura indica uma deficiência dos mecanismos na caracterização da combustão dos hidrocarbonetos saturados, demonstrando a necessidade de um melhor ajuste desses modelos para essas espécies. Já as curvas obtidas para os combustíveis *E40* e *E100* apresentaram boa correlação com os dados experimentais avaliados, com menores desvios com o aumento da fração de etanol no combustível.

Os Mecanismos B e C, obtidos através do Método 1, apresentaram um comportamento similar na predição da velocidade de chama laminar, tendendo a apresentar maiores desvios com o aumento da temperatura e para a amostra contendo 70% de etanol em volume. Em comparação aos três modelos reduzidos, o Mecanismo C foi o que forneceu em média o melhor comportamento para as simulações de velocidade de chama laminar, com maiores desvios para os combustíveis *E0* e *E70*. Já o Mecanismo D, apresentou boa correlação com os dados experimentais para o combustível *E0* e passou a sobre-estimar os dados de velocidade

de chama laminar para todas as condições aplicadas à combustíveis contendo etanol. Indicando que é necessário um melhor ajuste das constantes cinéticas das reações de oxidação do etanol neste mecanismo.

5 CONCLUSÕES

Um substituto teórico para a gasolina e seus diferentes *blends* com o etanol foi desenvolvido. Sendo este composto por cinco componentes: *i*) n-heptano, *ii*) iso-octano, *iii*) tolueno, *iv*) penteno e *v*) etanol. De acordo com os resultados avaliados neste estudo bem como na literatura estudada, o combustível teórico desenvolvido mostrou-se adequado para a simulação dos combustíveis testados.

Um mecanismo cinético químico detalhado (Mecanismo A) contendo 1410 espécies e 6107 reações químicas elementares – englobando as etapas de oxidação dos cinco componentes das misturas gasolina/etanol estudadas – foi criado e validado com dados experimentais de tempo de indução para o combustível *E0*, *E40* e *E100*. Este mecanismo mostrou-se capaz de reproduzir de maneira eficiente o comportamento cinético da combustão das misturas avaliadas, sendo então considerado um modelo adequado a passar pelo processo de redução e fornecer mecanismos reduzidos igualmente eficientes. Este mecanismo não pode ser validado com base em dados de velocidade de chama laminar, pois os recursos computacionais disponíveis não permitiram a simulação deste parâmetro com um mecanismo tão detalhado.

Três mecanismos cinéticos químicos reduzidos foram desenvolvidos ao final do trabalho. Dois desses foram resultados da redução do mecanismo detalhado (Método 1) através da aplicação do método *Directed relation graph with error propagation* associado à análise de sensibilidade e ao agrupamento de isômeros (Mecanismos B e C). O terceiro foi criado a partir de mecanismos já reduzidos disponíveis na literatura para cada componente do substituto da gasolina (Mecanismo D).

O método para a redução de mecanismos avaliado (*DRGEP-AS-AI*) mostrou-se uma abordagem interessante para o desenvolvimento de mecanismos cinéticos reduzidos, gerando dois mecanismos com níveis de redução e número de espécies diferentes. O Mecanismo B contém 17% do número de espécies do mecanismo inicial e 21% do número de reações. Já o Mecanismo C possui 8% das espécies e 11% das reações químicas do mecanismo de origem.

O Mecanismo B apresentou boa correlação com os dados experimentais de atraso de ignição para todas as condições avaliadas, exceto para o combustível *E40* simulado com a pressão inicial de 40 bar e em condições de baixas temperaturas, indicando que o mecanismo ainda pode ser mais bem ajustado a essas condições. Já em relação à velocidade de chama laminar, as simulações com este mecanismo produziram resultados muito coerentes com os

dados experimentais para os testes em 360 K para todos os *blends*. Já para a temperatura mais alta avaliada, 480 K, o mecanismo demonstrou uma tendência a sobre-estimar o comportamento deste parâmetro para misturas levemente ricas.

O Mecanismo C foi resultado da redução do Mecanismo B, aplicando-se uma tolerância maior quanto ao desvio no tempo de indução aplicado ao método *DRGEP-AS-AI*. A maior redução do mecanismo teve como consequência uma redução na eficiência deste em reproduzir os dados experimentais para o atraso de ignição, não sendo mais evidente a região de *NTC* para o combustível *E0*. Essa observação indica que o mecanismo passou a ser mais sensível a variações de temperatura e sua descrição quanto a oxidação de hidrocarbonetos saturadas precisa ser mais bem ajustada. Os resultados obtidos nas simulações de velocidade de chama laminar indicam que este mecanismo tende a sobre-estimar esta propriedade para misturas ricas com combustíveis de baixo teor de etanol. Este comportamento se reduz a com o aumento no volume de etanol na mistura e o mecanismo passa a reproduzir satisfatoriamente este parâmetro para todas as razões ar/combustível avaliadas.

O Mecanismo D também se mostrou mais sensível a variações de temperatura, conforme os resultados de tempo de indução obtidos. Esse mecanismo demonstrou uma tendência a sobre-estimar a velocidade de chama laminar para todos os combustíveis contendo etanol em condições avaliadas. Dessa maneira os dados cinéticos das reações de oxidação do etanol neste combustível precisam adaptados.

Os dois métodos de obtenção de mecanismos cinéticos químicos reduzidos apresentados neste estudo se mostraram eficientes para este fim. Os mecanismos obtidos pela redução do modelo detalhado apresentaram, em média, resultados mais satisfatórios para as propriedades avaliadas. Entretanto, estes mecanismos ainda possuem um número de espécies e reações químicas alto, limitando a sua aplicação em simulações de sistemas que envolvam, além da combustão, o escoamento de fluídos em geometrias complexas. Já a abordagem de se fundir mecanismos já reduzidos apresenta como vantagem a grande disponibilidade de dados experimentais para os componentes individuais do combustível. O que permite a obtenção de submecanismos – compostos pelo menor número possível de espécies – bastantes correlacionados e ajustados antes de fundi-los em um mecanismo completo.

Os métodos para o desenvolvimento de mecanismos reduzidos apresentados neste estudo não levam em consideração a reações cruzadas entre as espécies do combustível. No entanto, os submecanismos possuem componentes em comum que são consumidos em diferentes caminhos de reação que descrevem as etapas de oxidação para cada composto do combustível. Para um melhor ajuste dos modelos cinéticos, o fator pré-exponencial da

equação de Arrhenius dessas reações deve ser modificado para considerar as alterações na frequência de colisão entre as moléculas reagentes devido a utilização de combustíveis multicomponentes.

O tempo de processamento para as simulações unidimensionais apresentou um comportamento aproximadamente linear em função do número de espécies para os mecanismos avaliados, apresentando um R^2 de 0,9283. As simulações com o Mecanismo D tiveram um tempo de processamento correspondente a 22% do gasto para simular os mesmos casos com o Mecanismo B, mas forneceram resultados com maiores desvios, sendo necessário avaliar a relação custo/benefício para a utilização de cada modelo.

A pouca disponibilidade de dados experimentais referentes às misturas de gasolina com diferentes teores de etanol em variadas condições de pressão e temperatura, dificulta a criação, ajuste e validação de mecanismos cinéticos detalhados e reduzidos para estes combustíveis. No entanto, com o crescente aumento no interesse pelo uso de combustíveis renováveis, com destaque para o etanol no Brasil, a tendência é que mais estudos voltados à caracterização destes combustíveis sejam criados.

6 TRABALHOS FUTUROS

Com base no estudo apresentado e em observações feitas ao longo do levantamento bibliográfico desenvolvido como base para este, pontua-se como sugestões de trabalhos futuros:

1. O desenvolvimento de um banco de dados com propriedades físico-químicas para diferentes misturas de gasolina e etanol;
2. O desenvolvimento de estudos experimentais para atraso de ignição e velocidade de chama laminar para misturas de gasolina e etanol;
3. A criação de metodologia para medição de velocidade de chama laminar para condições de altas temperaturas e pressões;
4. O ajuste dos mecanismos desenvolvidos aplicando-se técnicas como: Algoritmo genético de otimização;
5. A avaliação da velocidade de chama laminar com o mecanismo detalhado com recursos computacionais mais poderosos;
6. A avaliação dos mecanismos considerando outros componentes como substitutos da gasolina;
7. Avaliar os mecanismos com experimentos de evolução espécies químicas para definir claramente as espécies e reações mais importantes para descrever o processo de queima;
8. O estudo da influência de *EGR* na velocidade de chama laminar.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abianeh, O. S. Samimi. Development of a New Skeletal Chemical Kinetic Mechanism for Ethanol Reference Fuel. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 137, n. 6, p. 061501, 2015.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis, 2017.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Síntese mensal de comercialização de combustíveis. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Maio, 2018.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP): Resolução N° 40, de 25.10.2013-DOU 28.10.2013.

Alzueta, M. U., Bilbao, R., & Finestra, M. Methanol oxidation and its interaction with nitric oxide. *Energy & fuels*, v. 15, n. 3, p. 724-729, 2001.

Baeta, J. G. C. Metodologia experimental para a maximização do desempenho de um motor multicomcombustível turboalimentado sem prejuízo à eficiência energética global. 2006.

Bahlouli, K., Saray, R. K., & Atikol, U. Development of a reduced mechanism for n-heptane fuel in HCCI combustion engines by applying combined reduction methods. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 6, p. 3244-3256, 2012.

Bata, R. M., Elrod, A. C., & Rice, R. W. Emissions from IC engines fueled with alcohol-gasoline blends: a literature review. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 111, n. 3, p. 424-431, 1989.

Bielaczyc, P., Woodburn, J., Klimkiewicz, D., Pajdowski, P., & Szczotka, A. An examination of the effect of ethanol-gasoline blends' physicochemical properties on emissions from a light-duty spark ignition engine. *Fuel Processing Technology*, v. 107, p. 50-63, 2013.

Bisi, M., Conforto, F., & Desvilletes, L. Quasi-steady-state approximation for reaction-diffusion equations. *Bulletin-Institute of Mathematics Academia Sinica*, v. 2, n. 4, p. 823, 2007.

Borisov, A. A., Zamanskii, V. M., Konnov, A. A., Lisyanskii, V. V., Rusakov, S. A., & Skachkov, G. I. High-temperature pyrolysis of ethanol. *Soviet Journal of Chemical Physics*, v. 8, p. 121-141, 1991.

Cai, L., & Pitsch, H. Optimized chemical mechanism for combustion of gasoline surrogate fuels. *Combustion and flame*, v. 162, n. 5, p. 1623-1637, 2015.

Cancino, L. R. Análise de equilíbrio, cinética química da ignição térmica e propagação de chama plana laminar de misturas de hidrocarbonetos leves com ar. (Dissertação de mestrado) 2004.

Cancino, L. R. Desenvolvimento e aplicação de modelos cinéticos detalhados para etanol e combustíveis hidrocarbonetos contendo etanol. 2013.

Cancino, L. R. Desenvolvimento e Aplicação de Modelos Cinéticos Detalhados para Etanol e Combustíveis Hidrocarbonetos Contendo Etanol. (Tese de Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

Cancino, L. R., Fikri, M., Oliveira, A. A. M., & Schulz, C. Autoignition of gasoline surrogate mixtures at intermediate temperatures and high pressures: Experimental and numerical approaches. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, n. 1, p. 501-508, 2009.

Cancino, L. R., Fikri, M., Oliveira, A. A. M., & Schulz, C. Measurement and chemical kinetics modeling of shock-induced ignition of ethanol– air mixtures. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 5, p. 2830-2840, 2010.

Cataluña, R., & Silva, R. Development of a device to evaluate the effect of ethanol on the vapor pressure and vaporization enthalpy of fuel gasolines. *Química Nova*, v. 29, n. 3, p. 580-585, 2006.

Chen, L. D. Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. J Warnatz. *APPLIED MECHANICS REVIEWS*, v. 49, p. B103-B103, 1996.

Cortez, L. A. B. *Universidades e empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro*. São Paulo: Blucher, v. 224, 2016.

Delgado, R. C., Araujo, A. S., & Fernandes Jr, V. J. Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 4, p. 365-368, 2007.

Design, Reaction. *CHEMKIN theory manual*. San Diego, CA, 2000.

Dunphy, M. P., & Simmie, J. M. High-temperature oxidation of ethanol. Part 1.—Ignition delays in shock waves. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 87, n. 11, p. 1691-1696, 1991.

Dunphy, M. P., Patterson, P. M., & Simmie, J. M. High-temperature oxidation of ethanol. Part 2.—Kinetic modelling. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 87, n. 16, p. 2549-2559, 1991.

Egolfopoulos, F. N., Du, D. X., & Law, C. K. A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes. In: *Symposium (international) on combustion*. Elsevier, 1992. p. 833-841.

El-Mahallawy, F., & Habik, S. D. *Fundamentals and Technology of Combustion*. Elsevier, 2002.

Ferguson, C. R., & Kirkpatrick, A. T. *Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences*. John Wiley & Sons, 2 ed. 2001.

Gentz, G., Thelen, B., Litke, P., Hoke, J., & Toulson, E. Combustion visualization, performance, and CFD modeling of a pre-chamber turbulent jet ignition system in a rapid compression machine. *SAE International Journal of Engines*, v. 8, n. 2, p. 538-546, 2015.

Giacosa, D. *Motori endotermici*. HOEPLI EDITORE, 2000.

Heywood, J. B. *Internal combustion engine fundamentals*. 1988.

International Energy Agency (IEA). *Key World Energy Statistics: Energy Efficiency Indicators*, 2017.

Jerzembeck, S., Peters, N., Pepiot-Desjardins, P., & Pitsch, H. . Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation. *Combustion and Flame*, v. 156, n. 2, p. 292-301, 2009.

Kalghatgi, G. T. The outlook for fuels for internal combustion engines. *International Journal of Engine Research*, v. 15, n. 4, p. 383-398, 2014.

Karadeniz, H., Soyhan, H. S., & Sorousbay, C. Reduction of large kinetic mechanisms with a new approach to the necessity analysis method. *Combustion and Flame*, v. 159, n. 4, p. 1467-1480, 2012.

Kheiralla, A. F., El-Awad, M., Hassan, M. Y., Hussen, M. A., & Osman, H. I. Effect of ethanol-gasoline blends on fuel properties characteristics of spark ignition engines. *University Of Khartoum Engineering Journal*, v. 1, n. 2, 2011.

Kokjohn, S. L., Hanson, R. M., Splitter, D. A., & Reitz, R. D. Fuel reactivity controlled compression ignition (RCCI): a pathway to controlled high-efficiency clean combustion. *International Journal of Engine Research*, v. 12, n. 3, p. 209-226, 2011.

Konnov, A. A., Meuwissen, R. J., & De Goey, L. P. H. The temperature dependence of the laminar burning velocity of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 33, n. 1, p. 1011-1019, 2011.

Laboratório de ensaios de combustíveis LEC.DQ/UFMG, L. d. E. d. C. Relatório de Ensaio Gasolina No 290/17-A. [S.l.], 2017.

Laboratório de ensaios de combustíveis LEC.DQ/UFMG, L. d. E. d. C. Relatório de Ensaio Gasolina No 70/17-A. [S.l.], 2017.

Law, C. K. Combustion physics. Cambridge University press, 2010.

Leite, R. C., & Cortez, L. A. B. O etanol combustível no Brasil. Revista Biocombustíveis no Brasil: Realidades e Perspectivas, Ministério das Relações Exteriores, 2008.

Lissianski, V. V., Zamansky, V. M., & Gardiner, W. C. Combustion chemistry modeling. In: Gas-Phase Combustion Chemistry. Springer, New York, NY, 2000. p. 1-123.

Liu, A. K., Jiao, Y., Li, S., Wang, F., & Li, X. Y. Flux projection tree method for mechanism reduction. Energy & Fuels, v. 28, n. 8, p. 5426-5433, 2014.

Liu, Y. D., Jia, M., Xie, M. Z., & Pang, B. Development of a new skeletal chemical kinetic model of toluene reference fuel with application to gasoline surrogate fuels for computational fluid dynamics engine simulation. Energy & Fuels, v. 27, n. 8, p. 4899-4909, 2013.

Lu, T., & Law, C. K. A directed relation graph method for mechanism reduction. Proceedings of the Combustion Institute, v. 30, n. 1, p. 1333-1341, 2005.

Lu, T., & Law, C. K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-Heptane and iso-octane. Combustion and flame, v. 144, n. 1-2, p. 24-36, 2006.

Lu, T., & Law, C. K. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms. Combustion and Flame, v. 146, n. 3, p. 472-483, 2006.

Lu, T., & Law, C. K. Strategies for mechanism reduction for large hydrocarbons: n-heptane. Combustion and flame, v. 154, n. 1-2, p. 153-163, 2008.

Marinov, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 31, n. 3, p. 183-220, 1999.

Mehl, M., Chen, J. Y., Pitz, W. J., Sarathy, S. M., & Westbrook, C. K. An approach for formulating surrogates for gasoline with application toward a reduced surrogate mechanism for CFD engine modeling. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 11, p. 5215-5223, 2011.

Mehl, M., Curran, H. J., Pitz, W. J., & Westbrook, C. K. Chemical kinetic modeling of component mixtures relevant to gasoline. In: *European combustion meeting*. 2009.

Mehl, M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., & Curran, H. J. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 33, n. 1, p. 193-200, 2011.

Moraes, N. G., & Machado, B. V. Impacto do Inovar-Auto nas emissões veiculares. *Blucher Engineering Proceedings*, v. 2, n. 1, p. 181-198, 2015.

Muharam, Y. Detailed kinetic modelling of the oxidation and combustion of large hydrocarbons using an automatic generation of mechanisms. (Tese de Doutorado). 2005.

Nakamura, H., Darcy, D., Mehl, M., Tobin, C. J., Metcalfe, W. K., Pitz, W. J., ... & Curran, H. J. An experimental and modeling study of shock tube and rapid compression machine ignition of n-butylbenzene/air mixtures. *Combustion and Flame*, v. 161, n. 1, p. 49-64, 2014.

National Institute of Standards and Technology, NIST Chemical Kinetics Database, NIST, Gaithersburg, MD, published annually.

Ó Conaire, M., Curran, H. J., Simmie, J. M., Pitz, W. J., & Westbrook, C. K. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation. *International journal of chemical kinetics*, v. 36, n. 11, p. 603-622, 2004.

Pacheco, A. F. Analysis and reduction of detailed chemical kinetics mechanisms for combustion of ethanol and air. (Dissertação de mestrado). 2016.

Perry, Robert H, and Don W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill, 2008.

Qi, Y., Wang, Z., Wang, J., & He, X. Effects of thermodynamic conditions on the end gas combustion mode associated with engine knock. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 11, p. 4119-4128, 2015.

Qin, F., Shah, A., Huang, Z. W., Peng, L. N., Tunestal, P., & Bai, X. S. Detailed numerical simulation of transient mixing and combustion of premixed methane/air mixtures in a pre-chamber/main-chamber system relevant to internal combustion engines. *Combustion and Flame*, v. 188, p. 357-366, 2018.

Ra, Y., & Reitz, R. D. A reduced chemical kinetic model for IC engine combustion simulations with primary reference fuels. *Combustion and Flame*, v. 155, n. 4, p. 713-738, 2008.

Rede Nacional de Combustão (RNC). Associação Brasileira de Ciências Mecânicas. *Curso de Modelagem de Combustão de Biocombustíveis*. Foz do Iguaçu. Agosto, 2017.

Richards, K. J., Senecal, P. K., Pomraning E. *CONVERGE (v2.4)*, Convergent Science, Inc., Madison, WI. 2017.

Röhl, O., & Peters, N. A reduced mechanism for ethanol oxidation. In: 4th European Combustion Meeting (ECM 2009), Vienna, Austria, April. 2009. p. 14-17.

Sankaran, R., Hawkes, E. R., Chen, J. H., Lu, T., & Law, C. K. Direct numerical simulations of turbulent lean premixed combustion. In: *Journal of Physics: conference series*. IOP Publishing, 2006. p. 38.

Senecal, P. K., Pomraning, E., Richards, K. J., Briggs, T. E., Choi, C. Y., McDavid, R. M., & Patterson, M. A. Multi-dimensional modeling of direct-injection diesel spray liquid length and flame lift-off length using CFD and parallel detailed chemistry. *SAE Technical Paper*, 2003.

Shimazaki, Y. Recent Advances in X-Ray Structures of Metal-Phenoxy Radical Complexes. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, v. 3, n. 01, p. 60, 2013.

Terese, L. *Chemical Kinetics. Chapter 4: Model reduction techniques for chemical mechanisms*. Department of Energy and Process Engineering. Norwegian University of Science and Technology. Norway, 2012.

Thelen, B. C., Gentz, G., & Toulson, E. Computational study of a turbulent jet ignition system for lean burn operation in a rapid compression machine. *SAE Technical Paper* (No. 2015-01-0396), 2015.

Tian, G., Daniel, R., Li, H., Xu, H., Shuai, S., & Richards, P. Laminar burning velocities of 2, 5-dimethylfuran compared with ethanol and gasoline. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 7, p. 3898-3905, 2010.

Turns, S. R. *An Introduction to Combustion. Concepts and Applications*. AMGH Editora, 2012.

Turns, S. R. *Introdução à Combustão-: Conceitos e Aplicações*. AMGH Editora, 2013.

Wang, Z., Liu, H., & Reitz, R. D. Knocking combustion in spark-ignition engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 61, p. 78-112, 2017.

Westbrook, C. K., Mehl, M., Pitz, W. J., & Sjöberg, M. Chemical kinetics of octane sensitivity in a spark-ignition engine. *Combustion and Flame*, v. 175, p. 2-15, 2017.

Westbrook, C. K., Pitz, W. J., Herbinet, O., Curran, H. J., & Silke, E. J. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. *Combustion and flame*, v. 156, n. 1, p. 181-199, 2009.

Yahyaoui, M., Mathieu, O., Dotoum, C., Chaumeix, N., & Paillard, C. E. Autoignition of a gasoline surrogate containing various blend ratios of ethanol: shock tube experiments and detailed kinetic modeling. In: *Seventh Mediterranean Combustion Symposium*, 11th-13th September. 2011.

Yousefzadeh, A., & Jahanian, O. Using detailed chemical kinetics 3D-CFD model to investigate combustion phase of a CNG-HCCI engine according to control strategy requirements. *Energy conversion and management*, v. 133, p. 524-534, 2017.

Zhao, W., Yang, W., Fan, L., Zhou, D., & Ma, X. Development of a skeletal mechanism for heavy-duty engines fuelled by diesel and natural gas. *Applied Thermal Engineering*, v. 123, p. 1060-1071, 2017.