

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ETANOL COM ELEVADOS TEORES DE ÁGUA
EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA COM IGNIÇÃO POR CENTELHA

por

Rafael Lago Sari

Dissertação para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Abril de 2017

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ETANOL COM ELEVADOS TEORES DE ÁGUA
EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA COM IGNIÇÃO POR CENTELHA

por

Rafael Lago Sari
Engenheiro Mecânico

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Fernando Marcelo Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Mario Eduardo Santos Martins

Aprovada por:

Prof. Dr. Luiz Alberto Oliveira Rocha, PROMEC/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Thamy Cristina Hayashi, DEMEC/UFRGS

Prof. Dr. Macklini Dalla Nora, DPPEE/UFSM

Prof. Dr. Jakson Manfredini Vassoler
Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, 17 de Abril de 2017.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus pela constante presença até esse dia, inspirando, confortando e iluminando a caminhada. Agradeço também aos professores Fernando e Mario pelos ensinamentos, apoio, amizade e orientação na realização do mestrado. A compreensão durante as mudanças no caminho foi o que permitiu a realização desse trabalho.

À minha família por ser a base e inspiração na busca do conhecimento. O carinho, entrega, exemplo e compreensão de vocês foi e sempre será meu alento nos momentos difíceis.

À minha namorada Bianca pelo apoio incondicional, amor, compreensão e carinho. Agradeço todos os dias por Deus ter te colocado na minha vida.

Aos amigos, Thompson Lanzasova e Macklini Dalla Nora, por todo apoio e auxílio na realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Combustão e do Laboratório de Motores por todo auxílio e companheirismo durante a elaboração do trabalho. Em especial ao amigo e colega, Luis Quezada, por toda a ajuda durante o mestrado. Agradeço a equipe da célula 1, principalmente aos colegas Diego e Henrique, pela incansável ajuda no trabalho experimental.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A utilização de combustíveis fósseis é percebida, cada vez mais, de forma negativa, visto seus elevados níveis de emissão de gases de efeito estufa. Por conta disso, busca-se a ampliação do uso de combustíveis de origem renovável de forma a diminuir o impacto ambiental. Dentre esses, o etanol se destaca pelas excelentes características físico-químicas. Ao se reduzir o nível de pureza (diluição em água) durante o processo de destilação desse combustível, obtém-se um sensível decréscimo da energia dispendida na sua produção. Isso se deve ao crescimento exponencial do consumo energético para obtenção de misturas com teor de etanol superiores à 80% v/v. Assim, a possível utilização de misturas superhidratadas, mesmo que apresentem menor poder calorífico, resultam em uma economia direta de energia no processo de obtenção. Dessa forma, esse trabalho avalia o impacto da utilização de misturas de etanol com elevadas concentrações de água em um motor monocilíndrico de testes, com volume deslocado de 0,668 L, injeção de combustível no coletor de admissão, e ignição por centelha. Inicialmente, avaliou-se via testes de bancada o efeito da substituição direta do etanol comercial por misturas com maior hidratação nos parâmetros de desempenho e emissões. Em seguida, buscou-se explorar as características anti-detonantes da água através do aumento da razão de compressão visando ao aumento de eficiência indicada do motor. Por fim, estudos numéricos foram conduzidos de forma a verificar o efeito da concentração de água sobre os valores de velocidade de chama e temperatura adiabática em uma chama livre unidimensional. Foram também determinados os valores de tempo de indução para condições de temperatura e pressão experimentais. Com isso, observou-se a possibilidade de operação com elevadas razões de compressão para maiores percentuais de água com sensível aumento da eficiência indicada e nível de emissões semelhantes ao etanol comercial. O aumento de água causou uma diminuição na velocidade de queima e na temperatura adiabática de chama, enquanto que o tempo de indução possuiu efeitos opostos dependentes da condição de operação.

Palavras-chave: Etanol hidratado; Motores de combustão interna; Emissões; Tempo de indução.

ABSTRACT

The use of fossil fuels have faced several restrictions due its higher greenhouse gas emissions during the combustion process in internal combustion engines. Thus, there is an urge aiming to diversify the number of renewable fuels in order to decrease the environmental impact. Among them, ethanol is notorious, presenting excellent physico-chemical properties. Decreasing the ethanol level on ethanol-in-water mixtures after the distillation process, a lower energy expense can be achieved. This is related to the exponential growing in the energy consumption to obtain mixtures containing ethanol in water concentrations higher than 80% v/v. Therefore, the use of highly hydrated mixtures, despite the decrease in heat values, results in energy savings during its production process. This work evaluates the impact of using mixtures containing high water concentrations in a single cylinder engine, 0.668L, with port fuel injection, and spark ignition combustion. The direct replace of commercial ethanol by highly hydrated mixtures was evaluated through dynamometer tests, so performance and emissions parameters were obtained. After this, it was explored the knock resistance increase due to water addition by increasing the compression ratio, aiming at reaching higher indicated efficiency values. Finally, numerical studies were conducted in order to verify the effect of water concentration increase on laminar flame speed and adiabatic flame temperatures in a one dimensional free flame simulation software. In addition, the induction time for temperature and pressure conditions obtained from experimental results was assessed. As conclusions, the increase in water concentration enabled the use of high compression ratios resulting in higher indicated efficiency values than for commercial ethanol with the same exhaust emission concentrations. Higher water volumes resulted in lower laminar flame speeds and adiabatic flame temperatures. In addition, the induction time values presented two different behavior according to the operating conditions.

Keywords: Wet ethanol; Internal combustion engines; Emissions; Induction time.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Motivação	1
1.2	Revisão Bibliográfica	3
1.3	Objetivos do trabalho.....	10
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	10
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	10
1.4	Organização do trabalho por capítulos	10
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1	Conceitos básicos de motores de combustão interna.....	12
2.1.1	<i>Ciclo Otto versus ciclo real</i>	12
2.1.2	<i>Valores indicados versus valores brake</i>	13
2.1.3	<i>Torque e potência</i>	14
2.1.4	<i>Pressão média efetiva brake</i>	14
2.1.5	<i>Pressão média efetiva indicada</i>	15
2.1.6	<i>Consumo de combustível e eficiência</i>	15
2.1.7	<i>Efeito do instante de ignição sobre o torque</i>	16
2.1.8	<i>Covariância da pressão média efetiva indicada</i>	17
2.1.9	<i>Análise do processo de liberação de calor na combustão</i>	18
2.2	O processo de combustão em motores de ignição por centelha	20
2.2.1	<i>Combustão em motores</i>	20
2.2.2	<i>Combustão anormal, HCCI e SACI</i>	23
2.3	Emissões	25
2.3.1	<i>Óxidos de nitrogênio</i>	26
2.3.2	<i>Hidrocarbonetos não queimados</i>	28
2.3.3	<i>Monóxido de carbono</i>	29
2.3.4	<i>Regulamentação</i>	29
2.4	Velocidade de queima laminar	30
2.5	Cinética química	31

2.5.1	<i>Reações globais</i>	32
2.5.2	<i>Reações elementares</i>	32
2.5.3	<i>Mecanismos de reação</i>	34
2.5.4	<i>Reator com massa fixa e pressão constante</i>	36
3	METODOLOGIA	38
3.1	Metodologia experimental	38
3.1.1	<i>Bancada experimental</i>	38
3.1.2	<i>Motor</i>	38
3.1.3	<i>Dinamômetro</i>	40
3.1.4	<i>Sistema de análise de emissões</i>	41
3.1.5	<i>Determinação da eficiência de combustão</i>	42
3.1.6	<i>Instrumentação</i>	43
3.1.7	<i>Misturas testadas</i>	45
3.1.8	<i>Procedimento experimental</i>	45
3.1.9	<i>Análise da incerteza de medição</i>	48
3.2	Modelagem Numérica	50
3.2.1	<i>Determinação da velocidade de queima laminar</i>	50
3.2.2	<i>Determinação do tempo de indução</i>	53
3.2.3	<i>Análise com o pacote GT-Power</i>	57
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	60
4.1	Efeito do aumento da concentração de água.....	60
4.1.1	<i>Dados de desempenho</i>	60
4.1.2	<i>Emissões</i>	66
4.2	Variação da razão de compressão e ponto de ignição	68
4.2.1	<i>Influência do ponto de ignição</i>	68
4.2.1.1	<i>RC 12,5</i>	69
4.2.1.2	<i>RC13,5</i>	71
4.2.1.3	<i>RC14,5</i>	73
4.2.2	<i>Comparação entre as razões de compressão</i>	74
4.2.2.1	<i>Dados de desempenho</i>	74
4.2.2.2	<i>Emissões</i>	79

5	RESULTADOS NUMÉRICOS	84
5.1	Temperatura e velocidade de chama em uma chama livre pré-misturada (Chem1D)	84
5.2	Estudo em reator perfeitamente misturado à pressão constante (Cantera)	87
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	102
6.1	Conclusões	102
6.2	Sugestões de continuidade	104
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
APÊNDICE A – Resultados complementares		113
A.1	<i>Resultados experimentais</i>	<i>113</i>
A.2	<i>Resultados numéricos</i>	<i>114</i>
APÊNDICE B – Medição de espécies por espectrometria infravermelha por transformada de Fourier.....		124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Razão entre a energia dispendida na destilação, por quilograma de combustível, e o poder calorífico inferior em função da concentração de etanol [adaptado de Flowers; Aceves, S. M.; Frias, 2007]	4
Figura 2.1 Diagrama pressão <i>versus</i> volume ideal e real. Adaptado de [Skorpik, 2016]...	12
Figura 2.2 Efeito do ponto de ignição no traço de pressão. Adaptado de [Monteiro et al. , 2012]	16
Figura 2.3 Condição de menor avanço de ignição para máximo brake torque (MBT)	17
Figura 2.4 Imagem instantânea de uma chama típica da combustão em motores de ignição por centelha [Brighton, 2017]	21
Figura 2.5 Balanço de energia e separação de zonas durante a combustão por propagação de chama.....	23
Figura 2.6 Campo de temperatura durante a combustão SACI [Joelsson et al. , 2011]	25
Figura 2.7 Emissões de HC, CO e NO _x versus razão de equivalência. Adaptado de [Heywood, 1988].....	26
Figura 2.8 Representação da velocidade de queima laminar normal à frente de chama em vermelho.	30
Figura 2.9 Gráfico de energia da reação versus tempo.....	33
Figura 2.10 Esquema do reator perfeitamente misturado à pressão constante. Adaptado de [Turns, 2000].	37
Figura 3.1 Esquema da bancada experimental utilizada.....	38
Figura 3.2 Imagem do cabeçote do motor modificado, ilustrando o posicionamento da vela de ignição e sensor de pressão.....	40
Figura 3.3 Dinamômetro AVL Dynoperform 240[AVL, 2017].....	40
Figura 3.4 Interface do <i>software</i> de controle AVL PUMA OPEN 2.....	41
Figura 3.5 Analisador de gases AVL Sesam i 60 FTIR [AVL, 2015]	42
Figura 3.6 Esquema da instrumentação do motor	44
Figura 3.7 Emissões de NO _x e torque <i>versus</i> ponto de ignição	46
Figura 3.8 Condições de operação testadas	47
Figura 3.9 Metodologia para determinação do tempo de indução	56

Figura 3.11 Modelo representando o motor no <i>software</i> GT-Power.....	58
Figura 4.1 Variação da eficiência indicada para diferentes concentrações de água em etanol	61
Figura 4.2 Valores de eficiência indicada e eficiência de combustão em função da concentração de água para 1800rpm e 8 bar de BMEP.	62
Figura 4.3 Eficiência volumétrica para diferentes percentuais de água.	62
Figura 4.4 Valores de duração de combustão em função da concentração volumétrica de água para 1800 rpm e 8 bar de BMEP.	63
Figura 4.5 Comparação de parâmetros de desempenho para razão de compressão de 12,5:1 a 8 bar de BMEP e 1800 rpm: a esquerda- duração de combustão (10% a 90 % de MFB) e posição dos 50% de MFB; a direita- posição angular do valor de máxima pressão do ciclo e taxa de aumento de pressão.	65
Figura 4.6 Covariância da pressão média efetiva indicada para razão de compressão de 12,5:1, rotações de 1600 rpm,1800 rpm e 2000 rpm e diferentes percentuais de água.	66
Figura 4.7 Comparação dos valores de emissões para razão de compressão de 12,5:1 a 8 bar de BMEP e 1800 rpm: a esquerda- emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados; a direita-emissões de dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio.	68
Figura 4.8 Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 6 bar de BMEP, 1800 rpm e 2000 rpm e razão de compressão de 13,5:1.	70
Figura 4.9 Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 8 bar de BMEP, 1800 rpm e 2000 rpm e razão de compressão de 12,5:1	71
Figura 4.10 Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 6 bar de BMEP, 1800rpm e 2000rpm e razão de compressão de 13,5:1	72
Figura 4.11 Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 8 bar de BMEP, 1800rpm e 2000rpm e razão de compressão de 13,5:1	72
Figura 4.12 Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 8 bar de BMEP, 1800rpm e razão de compressão de 14,5:1	74
Figura 4.13 Comparação de parâmetros de performance para diferentes razões de compressão a 8 bar de BMEP e 1800 rpm: a esquerda- duração de combustão (10% a 90 % de MFB) e posição dos 50% de MFB; a direita- posição angular do valor de máxima pressão do ciclo e taxa de aumento de pressão.	76

Figura 4.14 Comparação dos valores de eficiência indicada em diferentes razões de compressão para 6 bar e 8 bar de BMEP a 1800 rpm.	78
Figura 4.15 Comparação dos valores de eficiência indicada em diferentes razões de compressão para 6bar e 8 bar de BMEP a 2000 rpm.	78
Figura 4.16 Comparação dos valores de eficiência de combustão e eficiência indicada para as razões de compressão de 13,5:1 e 14,5:1.....	79
Figura 4.17 Comparação das emissões de óxidos de nitrogênio em diferentes razões de compressão para 6bar e 8 bar de BMEP a 1800 rpm.....	81
Figura 4.18 Comparação das emissões de hidrocarbonetos não queimados em diferentes razões de compressão para 6 bar e 8 bar de BMEP a 1800 rpm.....	82
Figura 4.19 Comparação das emissões de monóxido de carbono em diferentes razões de compressão para 6 bar e 8 bar de BMEP a 1800 rpm.....	83
Figura 5.1 Velocidade de chama laminar em função da razão de equivalência para diferentes percentuais de água em conteúdo volumétrico.....	86
Figura 5.2 Temperatura máxima para diferentes percentuais de água em conteúdo volumétrico e razões de equivalência	87
Figura 5.3 Traços de pressão de cilindro e taxa de queima para diferentes percentuais de água, RC de 13, 5:1, 1800 rpm e 6 bar de BMEP	88
Figura 5.4 Traços de pressão (medido e calculado), temperatura e taxa de liberação de calor normalizado pela energia total do combustível para a mistura com 96% de etanol em conteúdo volumétrico	89
Figura 5.5 Traços de pressão (medido e calculado), temperatura e taxa de liberação de calor normalizado pela energia total do combustível para a mistura com 90% de etanol em conteúdo volumétrico	90
Figura 5.6 Traços de pressão (medido e calculado), temperatura e taxa de liberação de calor normalizado pela energia total do combustível para a mistura com 80% de etanol em conteúdo volumétrico.	91
Figura 5.7 Traços de pressão (medido e calculado), temperatura e taxa de liberação de calor normalizado pela energia total do combustível para a mistura com 70% v/v de etanol.	91
Figura 5.8 Comparação dos valores de tempo de indução em função da concentração de água para diversos mecanismos de cinética química de etanol para 1200K e 30 bar.....	93

Figura 5.9 Efeito da variação da pressão inicial dos reagentes nos valores de tempo de indução com temperatura de 1200 K utilizando o mecanismo de Galway.	93
Figura 5.10 Efeito da variação da temperatura inicial dos reagentes sobre os valores de tempo de indução com pressão de 30 bar utilizando o mecanismo de Galway.....	94
Figura 5.11 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1000K.	96
Figura 5.12 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1050K.	97
Figura 5.13 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1100K.	97
Figura 5.14 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1150K.	98
Figura 5.15 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1200K.	98
Figura 5.16 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1250K.	99
Figura 5.17 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1300K.	100
Figura 5.18 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1350K.	100
Figura A.1 Emissões de NO _x para 2000rpm e 6 bar de BMEP em diferentes razões de compressão.	113
Figura A.2 Emissões de HCE para 2000rpm e 6 bar de BMEP em diferentes razões de compressão.	113
Figura A.3 Emissões de CO para 2000rpm e 6 bar de BMEP em diferentes razões de compressão.	114
Figura A.4 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1000K.	114
Figura A.5 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1050K.	115
Figura A.6 Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1100K.	115

Figura A.7	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1150K.	116
Figura A.8	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1200K.	116
Figura A.9	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1250K.	117
Figura A.10	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1300K.	117
Figura A.11	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1350K.	118
Figura A.12	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1000K.	119
Figura A.13	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1050K.	120
Figura A.14	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1100K.	120
Figura A.15	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1150K.	121
Figura A.16	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1200K.	121
Figura A.17	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1250K.	122
Figura A.18	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1300K.	122
Figura A.19	Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1350K.	123
Figura B.1	Esquema de funcionamento do método de medição por transformada de Fourier infravermelho.....	124
Figura B.2	Interferência de sinal devido à movimentação de espelhos.....	125
Figura B.3	Interferograma ideal resultante.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Limites atuais de poluentes na fase regente do PROCONVE	30
Tabela 2.2 Efeito da variação das propriedades na velocidade de queima laminar.	31
Tabela 2.3 Características dos principais mecanismos de etanol	35
Tabela 3.1 Características do motor	39
Tabela 3.2 Características do densímetro Anton Paar 4500M	45
Tabela 3.3 Sensores utilizados e respectivas incertezas de medição.....	50
Tabela 3.4 Parâmetros utilizados na simulação.....	53
Tabela 3.5 Independência de passo de tempo.....	55
Tabela 3.6 Principais reações de formação de radicais do mecanismo de Galway.....	56
Tabela 5.1 Comparação dos valores obtidos no trabalho de Haas e Hermanns , 2015, tanto simulado como medidos pelo método do fluxo de calor(em itálico) com os obtidos através de simulação no código CHEM1D (em negrito)	84

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APMS	Antes do ponto morto superior
BMEP	Pressão media efetiva <i>brake</i> do inglês <i>brake mean effective pressure</i>
BSZZ	Emissão específica <i>brake</i> da espécie ZZ [g/kWh]
C_2H_2	Acetileno
C_2H_4	Etileno
C_3H_6	Propileno
CAD	Graus angulares do virabrequim, do inglês <i>crank angle degrees</i>
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
DST	Tabela de gravação de dados do inglês <i>data storage table</i>
E70W30	Mistura de 70% Etanol e 30% de água em volume
E80W20	Mistura de 80% Etanol e 20% de água em volume
E85W15	Mistura de 85% Etanol e 15% de água em volume
E90W10	Mistura de 90% Etanol e 10% de água em volume
E96W04	Mistura de 96% Etanol e 4% de água em volume
EPA	United States Environmental Protection Agency
ETOH	Etanol
FMEP	Pressão media efetiva de atrito, do inglês <i>friction mean effective pressure</i> [bar]
FTIR	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
H	Hidrogênio molecular
H ₂	Hidrogênio
HCCI	Ignição por compressão de carga homogênea do inglês <i>Homogeneous charge compression ignition</i>
$I_{2(g)}$	Iodo
IMEP	Pressão media efetiva indicada, do inglês <i>indicated mean effective pressure</i> [bar]
LHV	Poder calorífico inferior, do inglês <i>Lower Heating Value</i> [kJ/kg]

M	Terceiro corpo
MBT	Máximo torque, do inglês <i>minimum spark advance for maximum best torque</i>
MFB	Fração de massa queimada, do inglês <i>Mass Fraction Burned</i>
N	Nitrogênio molecular
N ₂	Nitrogênio
N ₂ O	Óxido nitroso
NO	Monóxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio monoatômicos
O	Oxigênio molecular
OH	Radical hidroxila
PMS	Ponto morto superior
PROALCOOL	Programa Nacional do Álcool
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RC	Razão de compressão
SACI	Ignição por compressão assistida por centelha, do inglês <i>Spark Assisted Compression Ignition</i>
sfc	Consumo específico de combustível, do inglês <i>specif fuel consumption</i> [g/kWh]
TDI	Turbo de injeção direta, do inglês <i>Turbocharged Direct Injection</i>
TPA	Análise das três pressões, do inglês <i>Three Pressures Analysis</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{h}_i	Entalpia molar [kJ/mol]
$\bar{c}_{p,i}$	Calor específico molar a pressão constante [J/mol.K]
\dot{q}_{exh}	Vazão mássica dos gases de exaustão [kg/s]
\bar{x}_j	Valores médios adquiridos para cada ponto[-]
$\dot{\omega}_i$	Taxa de produção líquida de cada espécie [kg/m ³ s]
C_f	Coefficiente de atrito [-]
C_p	Calor específico [J/kg.K]
D^T	Coefficiente de difusão térmica [m ² /s.K]
D_{ij}	Coefficiente de difusão multicomponente [m ² /s]
F_d	Fator de diluição [-]
K_G	Coefficiente de taxa global [-]
\bar{M}	Massa molar média [kg/mol]
N_s	Número de espécies[-]
P_b	Potência <i>brake</i> [kW]
P_{ref}	Pressão de referência [Pa]
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor [J/s]
S_L	Velocidade de queima laminar [cm/s]
S_{L0}	Velocidade de queima laminar em condições de referência [cm/s]
T_{ref}	Temperatura de referência [K]
T_u	Temperatura dos gases da zona não queimada [K]
U_A	Incerteza do tipo A [-]
U_B	Incerteza do tipo B [-]
U_C	Incerteza combinada[-]
U_{CE}	Incerteza combinada expandida[-]
U_i	Velocidade de difusão das espécies [m/s]
[ZZ]	Concentração da espécie ZZ [ppm]
c_V	Calor específico a volume constante [J/kg.K]

k_p	Fator de expansão da faixa de confiabilidade[-]
\dot{m}	Vazão mássica [kg/s]
n_r	Número de reações [-]
$s^2(\bar{x})$	Variância da média global[-]
u_{zz}	Fração mássica da espécie zz [kg/kg]
\bar{x}	Média de todos os dados adquiridos
$[X]$	Concentração molar [mol/m ³]
dV	Varição do volume instantâneo do motor [m ³]
E	Símbolo para etanol[-]
h	Entalpia [J]
h	Entalpia específica [J/kg]
W	Símbolo para água[-]
XX	Percentual volumétrico de etanol [%]
YY	Percentual volumétrico de água [%]
F	Combustível, do inglês <i>Fuel</i>
HI	Iodeto de hidrogênio[-]
J	Número de observações da grandeza[-]
P	Potência [kW]
R	Constante da mistura [J/kg.mol]
T	Temperatura [K]
U	Velocidade de difusão [m/s]
V	Volume instantâneo do motor [m ³]
X	Fração molar [-]
Y	Fração mássica [-]
Q_{net}	Taxa de liberação de calor líquida [kJ/deg]
dt	Passo de tempo [s]
f	Variável função das variáveis medidas diretamente[-]
m	Massa de mistura ar-combustível [kg]
p	Pressão do cilindro [bar]
t	Tempo [s]
w	Velocidade da mistura dos gases [m/s]

δQ_{ic}	Calor liberado pela combustão [J]
δQ_{tc}	Transferência de calor com as paredes da câmara [J]
δW	Variação do trabalho [J]

Símbolos Gregos

η_c	Eficiência de combustão[-]
$d\theta$	Variação angular instantânea do motor [°]
α	Expoente empírico de temperatura[-]
β	Expoente empírico de pressão[-]
γ	Coefficiente politrópico [-]
δ	Incerteza[-]
η_i	Eficiência indicada[-]
λ	Condutividade térmica efetiva [J/m.K.s]
λ'	Condutividade térmica [J/m.K.s]
ρ	Densidade da mistura [kg/m ³]
σ	Desvio padrão[-]
ϕ	Razão de equivalência[-]

Sub-Índices

c	Combustível
-----	-------------

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Svante Arrhenius sugeriu em 1896 que a queima de combustíveis fósseis poderia acelerar o aquecimento global. Ele propôs uma relação direta entre a concentração de dióxido de carbono na atmosfera e a temperatura da superfície da terra, chamando isso de efeito do aquecimento natural. Além disso, estimou que um aumento em duas vezes na concentração de CO₂ elevaria a temperatura da superfície da terra em aproximadamente 5 °C [Arrhenius, 1896].

O processo de combustão, no qual a matriz energética mundial ainda é largamente baseada, tem como resultado elevados valores de emissão de CO₂. Diversos setores fazem uso de energia proveniente da combustão. Nos Estados Unidos, por exemplo, os setores de transporte, geração de energia bem como o setor industrial são responsáveis pela emissão de cerca de 77 % do CO₂ total liberado no país. Os dois primeiros representam 56% desse total emitido [EPA, 2014]. No Brasil grande parte deste é emitido no setor agropecuário. Entretanto, sua emissão pelo setor energético apresenta considerável aumento ano a ano [MCTI, 2013]. Desta forma, a otimização de dispositivos que fazem uso desse processo é imprescindível. Além disso, faz-se necessário buscar fontes alternativas com um viés sustentável, resultando em uma diminuição do impacto causado pelas emissões de CO₂, seja pela diminuição das quantidades emitidas ou pela própria reutilização desse gás.

Os chamados combustíveis renováveis apresentam uma grande atratividade visto que o carbono da sua composição é oriundo do próprio CO₂ absorvido da atmosfera. O cultivo e uso dessas fontes resulta em uma emissão líquida de CO₂ que se aproxima de zero [Pinguelli e Kahn, 1998]. Deste modo, fica claro o interesse no desenvolvimento de dispositivos que possam utilizar esses combustíveis para a produção de energia. Nesse cenário, destaca-se o etanol por suas excelentes propriedades físico-químicas que favorecem a combustão, tendo sido utilizado nos primeiros veículos criados por Henry Ford e citado como o combustível do futuro [The New York Times, 1925].

Com a extensiva disponibilidade, exploração e comercialização de combustíveis fósseis, o mercado passou por um longo período estável, fazendo com que as matérias primas utilizadas para a produção de etanol fossem utilizadas de forma mais rentável no setor alimentício. Durante os anos 70, a instabilidade no cenário mundial em relação à comercialização de petróleo, seguida de forte aumento nos seus valores, incentivou a busca e utilização de

combustíveis alternativos. Foram criados programas de incentivo ao desenvolvimento de processos e dispositivos voltados para utilização desses. O programa brasileiro de incentivo ao álcool (PROALCOOL) nasceu com o intuito de acelerar pesquisas para aplicação de etanol oriundo das usinas de cana de açúcar de forma a superar a crise existente [Digest, 1976]. Anos depois, em 2003, surgiram os chamados veículos *flexfuel*, permitindo a operação tanto com gasolina quanto etanol [Kamimura e Sauer, 2008]. Devido às diferenças nas propriedades destes combustíveis e a limitação tecnológica da época, esses veículos ficaram conhecidos por não serem eficientes na conversão de ambos os combustíveis.

Passado o tempo, a maioria dos problemas dos motores da época ficaram passíveis de solução com a aplicação de tecnologias como sobre-alimentação, injeção direta, materiais mais resistentes, comando de válvula variáveis, permitindo uma flexibilidade nos parâmetros de operação do motor. Entretanto, os requisitos em relação à emissões estreitaram consideravelmente dificultando sua obtenção com as tecnologias atuais. Desta forma, *sistemas de propulsão* híbridos e elétricos vêm ganhando cada vez mais espaço. Todavia, esses ainda carecem de uma fonte primária de energia. Motores de combustão interna operando em condições de eficiência elevada, podem ser empregados como fonte primária. Ainda, pode-se aliar esse fato à utilização de fontes renováveis locais de modo a diminuir o impacto ambiental causado pela queima desses combustíveis. Isso se deve à redução direta dos custos com transporte dos combustíveis.

Esse impacto ambiental é também ligado ao processo de produção do combustível. O estudo do processo de produção é de grande valia e permite obter as informações necessárias para encontrar o melhor balanço energético no que diz respeito ao ciclo de vida do combustível. Em relação ao etanol, diversos autores discutem seu processo de produção, apontando para um elevado gasto energético durante as fases de destilação e desidratação [Dombek e Ingram, 1987; Salla et al. , 2009; Soccol et al. , 2005; Da Vitória e Rodrigues, 2016].

Com base nisso, misturas azeotrópicas vieram a ser utilizadas abrindo mão dos gastos com o processo de desidratação. Este combustível é utilizado atualmente em automóveis de passeio [Costa e Sodre, 2010; Li, G. et al. , 2013; Macedo *et al*, 2004; Sales e Sodré, 2012]. Entretanto, a partir da possibilidade de uma redução ainda maior nos gastos de produção, buscou-se avaliar a utilização de maiores percentuais de água na mistura. Segundo Flowers, o aumento de energia dispendida para obter-se misturas com teores acima de 80% é exponencial existindo uma economia direta de energia ao utilizar estas misturas hidratadas [Flowers et al. 2007].

Pelo mais baixo custo de produção, mesmo que com menor quantidade de energia disponível, o etanol hidratado torna-se uma fonte de energia viável. Ainda, a existência de um ponto ótimo de operação com maiores teores de água do que se utiliza, conforme reportado no trabalho de Fagundez, 2016, pode abrir caminho para aumento da eficiência global do processo, melhorando o balanço energético e aumentando a atratividade desse combustível [Fagundez et al. , 2016].

Assim, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar de forma experimental os parâmetros de performance de um motor de ignição por centelha quando este opera com etanol em diferentes níveis de hidratação. Soma-se a isso a possibilidade de otimização das características do motor para operação com misturas altamente hidratadas. Por fim, um estudo numérico busca avaliar o efeito do aumento da concentração da água no processo de combustão.

1.2 Revisão Bibliográfica

O processo de obtenção do etanol hidratado pode ser subdividido em macro etapas, sendo: (1) desintegração/moagem, (2) hidrólise, (3) sacarificação/tratamento do caldo, (4) fermentação e (5) destilação [Salla et al. , 2009]. O conteúdo alcoólico resultante da quarta etapa é de apenas 12%, não possuindo valor como combustível. Teores de etanol em conteúdo volumétrico de até 95,4% (ponto azeotrópico da mistura) são atingidos na fase de destilação. Os gastos energéticos durante este processo possuem um perfil bem determinado, apresentado na Figura 1.1. As misturas de etanol azeotrópico apresenta, quando comparado à gasolina, maior limite de inflamabilidade, maiores velocidades de chama e maior calor de vaporização. Entretanto, possuem menor conteúdo energético, maior corrosão e menor pressão de vapor [Maclean e Lave, 2003].

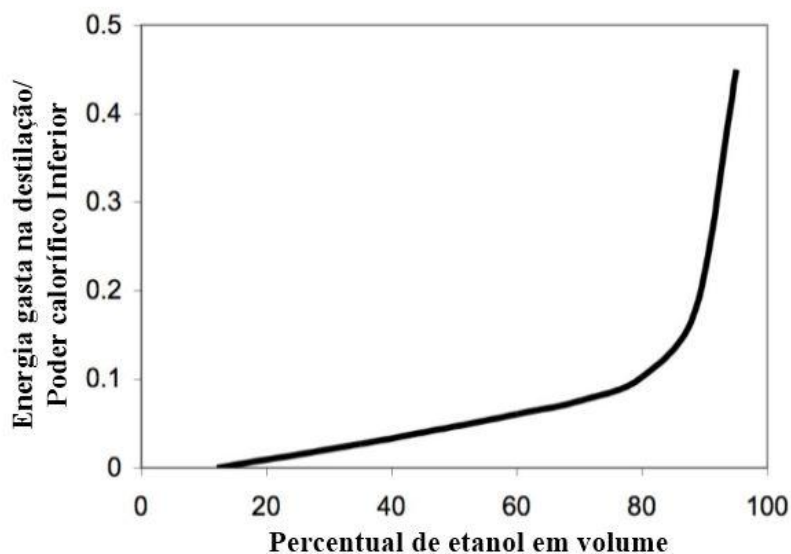


Figura 1.1 - Razão entre a energia dispendida na destilação, por quilograma de combustível, e o poder calorífico inferior em função da concentração de etanol [adaptado de Flowers; Aceves, S. M.; Frias, 2007]

É possível notar que a energia gasta para obter percentuais de até aproximadamente 80% cresce de forma linear, enquanto que para maiores percentuais de etanol, cresce exponencialmente (Figura 1.1). Em um primeiro momento, assume-se que a utilização de misturas com maiores percentuais de água resulta em uma direta economia de energia mesmo com o menor valor energético do combustível.

Baseados nesta hipótese, avaliou-se a utilização desse combustível em máquinas térmicas, principalmente em motores de combustão interna. A otimização do processo de obtenção, bem como os valores reais de economia de energia foram também abordados em pesquisas recentes. Essas apontam para uma melhor relação de energia gasta no processo de fabricação por energia produzida na queima do combustível para as misturas hidratadas (percentuais variando de 12 a 20% em conteúdo volumétrico) [Fagundez et al. , 2017; Lanzasova et al. , 2016; López-Plaza et al. , 2014].

A aplicação de misturas com elevadas concentrações de água em queimadores de chama livre e o estudo de parâmetros fundamentais como velocidade e temperaturas de chama foram abordados em alguns estudos. Breaux, 2012, apresentou um estudo numérico e experimental detalhado do processo de combustão do etanol superhidratado. Para isto utilizou um queimador vertical axissimétrico, estabilizado por *swirl*. Em sua análise, foi possível verificar que o

comprimento da chama não sofreu influência do aumento da concentração da água. O limite de *blowout* (ponto onde a chama perde sua sustentação e apaga) pobre é reduzido pela adição de 5% de água, mas é afetado negativamente para teores superiores a esse. O uso direto da mistura E85W15 resulta em uma economia de 25% de energia no ciclo de vida do etanol quando comparado ao anidro. Os resultados de simulação realizados no *software* NASA CEA apontaram uma redução na temperatura adiabática de chama quando aumentada a concentração de água no etanol. Isto foi atribuído à maior capacidade calorífica das misturas hidratadas. Além disso, a concentração final de água no equilíbrio aumentou diretamente com o aumento de água nos reagentes [Breux, 2012].

Estudos relacionados à oxi-queima de misturas altamente hidratadas em um queimador estabilizado por *swirl* foram também realizados por Fey Yi, 2013 [Yi, 2013]. Seu estudo buscou avaliar parâmetros de chama como o limite de estabilidade ou *blow-off* (ponto no qual ocorre a extinção instantânea da chama devido à razões de equivalência fora do limite de inflamabilidade) o contorno de temperatura do gás e a influência da vaporização preferencial na estabilidade de chama para etanol e butanol altamente hidratados. Resultados apontaram para uma vaporização preferencial do etanol sobre a água. De forma geral, as misturas contendo butanol apresentaram menores limites de *blow-off* do que as contendo etanol em sua composição. Por sua vez, Hass e Hermanns, 2015, determinaram os valores de velocidade de queima laminar para misturas de etanol com elevada concentração de água. Os valores de velocidade de queima foram medidos através do método de fluxo de calor, no qual busca-se obter uma chama plana, unidimensional em uma situação mais próxima possível da adiabática. Em paralelo, os valores de velocidade de queima foram calculados através da rotina computacional Chem1D. Percentuais de água de até 20% em conteúdo volumétrico foram testados. Os resultados, tanto experimentais quanto numéricos, apontaram para um sensível decréscimo nos valores de velocidade de queima [Haase Hermanns, 2015].

Ainda, estudos ópticos visando a avaliação das características da combustão com o aumento da concentração de água no etanol de até 30% em conteúdo volumétrico foram realizados por Rahman et al. , 2016, em uma câmara de volume constante. Utilizou-se um laser *Q-switched* Nd:YAG de 532nm para início do processo de combustão. A quimiluminescência da espécie OH foi acompanhada através de visualização com câmeras de alta velocidade. Simultaneamente o histórico da pressão de dentro da câmara foi adquirido de forma a obter os valores de velocidade de propagação da chama. Em conjunto, realizaram-se estudos computacionais utilizando o *software* CHEMKIN. Os resultados finais apontaram para um aumento na luminosidade, na taxa de crescimento da chama e na taxa de queima para

percentuais de até 20% de água em conteúdo volumétrico. Misturas com percentuais superiores a 30% apresentaram uma deterioração do processo de combustão, sendo isso atribuído ao efeito diluente da água. Por fim, as velocidades de queima laminar e as temperaturas apresentaram uma redução em seus valores devido ao aumento da capacidade calorífica da mistura [Rahman et al. , 2016]. Existe uma clara contradição entre o aumento da taxa de queima e a diminuição da velocidade de queima laminar uma vez que primeiro parâmetro é função do segundo. Para a taxa de queima aumentar com decréscimos de velocidade de chama, a água deve causar um aumento considerável na área da chama. Entretanto, não foram encontrados relatos na literatura de tal fenômeno. Dessa forma, não existe ainda um fechamento em relação ao efeito do aumento da concentração de água na mistura, carecendo de respostas.

A aplicação prática, laboratorial, mais comum das misturas altamente hidratadas em motores de combustão interna é, certamente, como combustível para motores operando em ignição por compressão de carga homogênea (HCCI do inglês - *Homogeneous Charge Compression Ignition*). A água é conhecida por ser um agente antidetonante devido a sua elevada capacidade calorífica. Relatos da injeção de água visando a evitar a detonação em motores são feitos em Rajan [Rajan; Saniee, 1983] sendo esta tecnologia atualmente aplicada em motores de automóveis de alto desempenho [M-Power, 2015]. Logo, a aplicação deste combustível permitiu de forma geral a extensão da faixa de operação, diminuindo o ruído da combustão, principal fator limitante para o aumento de carga de motores que operam em combustão HCCI.

A influência da variação da concentração de água no combustível no processo de combustão e no tempo de ignição em motores HCCI foi estudada por Christensen e Johansson, 1999, [Christensen e Johansson, 1999]. No estudo foi utilizado um motor com razão de compressão de 18:1, operando de forma naturalmente aspirada e sobrealimentada. Etanol, gás natural, e iso-octano foram utilizados como combustíveis nos os testes. Verificou-se que a injeção de água pode retardar o tempo de ignição bem como desacelerar as taxas de combustão e diminuir os picos de pressão. Por outro lado, os níveis de emissões de hidrocarbonetos não queimados aumentam em conjunto com as emissões de CO, o que é característico da combustão HCCI.

Flowers et al. ,2007, estudaram extensivamente a aplicação de etanol hidratado em motores operando em HCCI em um motor sobrealimentado seis cilindros 2.4L Caterpillar. O principal objetivo da pesquisa foi demonstrar que o uso de etanol hidratado pode melhorar a eficiência energética do ciclo de vida do etanol, visto que o menor gasto energético no processo de destilação e a exclusão do processo de desidratação é superior a redução da energia entregue

pelo combustível. Para isso, os sistemas periféricos foram modelados usando as leis da termodinâmica e a combustão HCCI foi resolvida por uma rotina no *software* CHEMKIN. Os resultados apontaram para uma economia global de 14% na energia total com baixas emissão de NO_x e altas eficiências de conversão para percentuais de água em etanol de até 35% em conteúdo volumétrico [Flowers et al. , 2007]

Beyerlein *et al*, 2008, por sua vez, investigaram a utilização de ignitores catalíticos para início da combustão de misturas homogêneas de água, etanol e ar em um motor Yanmar, 3 cilindros com razão e compressão de 17, 6:1 operando a 3400 rpm, originalmente ciclo Diesel. O principal objetivo da pesquisa foi buscar a diminuição de emissões de monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio mantendo as características de performance do motor Diesel através da modificação do processo de combustão. Esse foi modificado para operar com ignição de compressão catalítica de carga homogênea utilizando etanol aquoso como combustível (30% de água em conteúdo volumétrico). Os objetivos de redução de óxidos de nitrogênio foram alcançados. Além disso, encontraram-se picos de eficiência superiores ao motor original bem como um aumento considerável no torque e na potência do motor [Beyerlein et al. , 2009; Cordon et al. , 2008].

Os efeitos da variação do conteúdo volumétrico de água no etanol nos limites de operação, temperaturas de admissão, taxas de liberação de calor e emissões de exaustão foram investigados por Mack *et al*, 2009, [Mack et al. , 2009]. Como forma de alcançar a combustão HCCI, foi utilizado um aquecedor de ar elétrico de alta potência. A utilização deste dispositivo possibilitou o controle do *sincronismo* da combustão, sendo esse definido como a posição do valor angular onde se tem 50% da massa total queimada em relação ao ponto morto superior. Mesmo que o pico de pressão dentro do cilindro tenha diminuído e a taxa de liberação de calor mantida praticamente constante, a potência máxima do motor não pôde ser estendida devido à incapacidade de o aquecedor atingir as temperaturas requeridas para isto.

Por sua vez, khaliq *et. al* ,2011, investigaram a operação de um motor HCCI com base na aplicação da primeira e segunda lei da termodinâmica para uma mistura contendo 35% de água em etanol em conteúdo volumétrico explorando diferentes condições de operação. A relação entre a razão de pressão do sobrealimentador com as eficiências da primeira e segunda lei foi encontrada como sendo uma tendência crescente enquanto que para temperaturas ambientes estas decrescem. A maior irreversibilidade se encontra no motor HCCI [Khaliq e Dincer, 2011].

Saxena *et al.*,2012, buscaram também explorar o uso de etanol com elevados níveis de hidratação como combustível para motores HCCI. Os testes experimentais foram realizados em um motor Volkswagen 1.9 L, TDI com razão de compressão de 19,5:1. A operação com HCCI

foi alcançada por meio do aquecimento dos gases de admissão através da reutilização da energia dos gases de escape. Uma ampla faixa de condições operação foi encontrada para utilização de misturas com percentuais de até 20% sem deterioração da pressão média efetiva indicada. Vale ressaltar que nenhuma fonte adicional de calor, exceto o calor dos gases de exaustão foi utilizada para atingir estas condições de operação[Saxena, S. et al. , 2012]. Entretanto, esse aquecimento fica comprometido em condições transientes devido à inércia térmica. Já Saxena et al, 2014, avaliaram experimentalmente as condições de operação ótimas do motor para funcionamento em HCCI com etanol altamente hidratado utilizando uma bancada experimental semelhante à desenvolvida em seu trabalho anterior. Os resultados sugeriram que para alcançar elevados níveis de potência, baixa probabilidade de detonação, picos de pressão reduzidos e baixos níveis de emissões de NOx, devem ser usadas altas razões de equivalência, elevadas pressões na admissão e tempos de combustão atrasados. Como aspectos negativos, esses pontos de operação apresentam elevados níveis de emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono. Entretanto, nessas condições as temperaturas dos gases de escape são as mais altas permitindo usar oxidação catalítica para reduzir estas emissões [Saxena. et al. , 2014].

Já estudos visando à operação com misturas hidratadas em motores de ignição por centelha são encontrados em menor número e em pesquisas mais recentes. Em seu trabalho, Brewster et al. ,2007, avaliaram experimentalmente a utilização de etanol contendo diferentes percentuais de água em um motor quatro cilindros, de injeção direta, sobrealimentado com uma razão de compressão de 10,4:1[Brewster et al. , 2007]. A condição de operação avaliada foi de 2000 rpm, razão de equivalência estequiométrica, ponto de ignição fixo e 1 bar de sobrealimentação. O efeito da maior capacidade calorífica da mistura durante o processo de combustão foi apontado como principal causa para a diminuição do pico de pressão e da velocidade de queima conforme aumentado o percentual de água. Munsin *et al*, 2013, avaliaram os parâmetros de desempenho e emissões de um gerador de pequeno porte com etanol hidratado com conteúdo de água em até 40% em volume operando em diversas condições de carga. Constataram que o aumento do percentual de água para uma mesma carga levou ao aumento do consumo de combustível e emissões de hidrocarbonetos não queimados. Entretanto, as emissões de NOx foram reduzidas ficando abaixo dos níveis regulamentados. Os resultados finais apontaram para a possibilidade de utilização de etanol com elevados níveis de hidratação para geração de energia principalmente em áreas remotas onde o mesmo pode ser produzido localmente[Munsin et al. , 2013].

Lanzanova, 2013, avaliou os parâmetros de desempenho e liberação de calor de um motor monocilíndrico com percentuais de água de até 40% em conteúdo volumétrico operando em

ponto de ignição fixo e em MBT. Para os testes em ponto fixo, verificou a degradação da combustão causada pelos maiores percentuais de água através das maiores durações de combustão e menores valores de torque obtidos. Porém, ao manter o motor em MBT, foram alcançados valores de torque semelhantes para todas as misturas com valores de eficiência indicada aproximadamente constantes e maiores durações de combustão. O aumento da concentração de água possibilitou a operação com pontos de ignição mais avançados sem ocorrência de detonação. Este comportamento foi atribuído à natureza antidetonante da água por sua maior capacidade calorífica[Lanzanova, 2013].

Nesse sentido, Martins *et al*, 2015, avaliaram a estabilidade de combustão do motor e emissões deste quando operando em MBT, com os mesmos percentuais de água utilizados anteriormente em Lanzanova, 2013. Encontraram-se valores de covariância da pressão média efetiva indicada inferiores a 5% para todas as condições de operação em conjunto com um decréscimo nas emissões de NOx devido à constatada redução da temperatura máxima de combustão. Além disso, sugeriram que a utilização de misturas com concentrações de água mais elevadas poderia possibilitar o uso de maiores razões de compressão ou sobrealimentação [Martins *et al*, 2015].

Lanzanova *et al.*, 2016, avaliou o uso de etanol hidratado em um motor *camless*, sobrealimentado, com injeção direta, visando a determinar o efeito do aumento da concentração de água nos parâmetros de performance e emissões. Além disso, em conjunto foi realizado um estudo de viabilidade econômica de forma a obter o custo final da mistura utilizada. Verificou-se uma redução nas emissões de NOx ao custo do aumento da concentração de hidrocarbonetos não queimados. O aumento do percentual de água no combustível levou, ainda, a maiores atrasos de início de combustão bem como maiores durações dessa. A comparação entre o etanol contendo 5% e 10% de água em volume, apontou para uma economia final de 10% quando utilizado a mistura mais hidratada [Lanzanova *et al*, 2016].

Uma revisão bibliográfica completa abordando a utilização de etanol hidratado, suas misturas com gasolina e a utilização de misturas altamente hidratadas é apresentada no trabalho desenvolvido por El-Faroug *et al*, 2016, [El-Faroug *et al.* , 2016]. Como conclusões, é indicada que a utilização de etanol com elevado conteúdo de água pode ser uma fonte de energia de menor custo que a gasolina. Além disso, as misturas com maiores concentrações de água reduzem a temperatura máxima durante o processo de queima. Isso acarreta menores emissões de óxidos de nitrogênio. Entretanto, as emissões de hidrocarbonetos crescem consideravelmente.

A partir da exploração dos trabalhos realizados até o momento, pode-se perceber que o uso de misturas altamente hidratadas com foco na otimização da queima dessas ainda não foi investigado em totalidade. Além disso, a influência do aumento da concentração da água na cinética química da combustão carece de estudos. Apesar das pesquisas apresentadas acima apontarem para um aumento da resistência à detonação com o acréscimo do conteúdo de água, não existem relatos da avaliação direta deste fenômeno. As hipóteses geradas em relação a este respeito prevêm aumento de eficiência, a qual possui relação direta com a razão de compressão. Entretanto, o mecanismo de formação de emissões e a combustão não apresentam comportamento linear, uma vez que parâmetros como ponto de ignição, características do escoamento e as propriedades termodinâmicas variam para cada condição de operação. Desta forma, o presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito do aumento da concentração de água no combustível e explorar as características benéficas desse através do aumento da razão de compressão. Assim, pretende-se encontrar condições limites de operação visando aos pontos de máxima eficiência para cada combustível.

1.3 Objetivos do trabalho

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo a avaliação da utilização de etanol com elevados teores de água em motores de combustão interna com ignição por centelha.

1.1.2 Objetivos específicos

- Montagem de um aparato experimental
- Avaliação do efeito do aumento da concentração da água nos parâmetros de desempenho do motor e emissões
- Avaliação da influência da razão de compressão e otimização do instante da combustão nos parâmetros de desempenho para diferentes misturas.
- Estudo de cinética química visando a determinação de valores de velocidade de chama através do software CHEM1D e da influência no tempo de indução das diferentes misturas em um reator perfeitamente misturado no código CANTERA.

1.4 Organização do trabalho por capítulos

O trabalho aqui exposto se encontra dividido em seis capítulos. Este primeiro aborda inicialmente a importância do estudo realizado. Em sua segunda parte, é realizada uma revisão bibliográfica dos estudos já apresentados na literatura com foco semelhante de forma a mostrar a complementação que o trabalho vem a trazer.

O Capítulo 2 tem como objetivo fazer uma introdução aos parâmetros de funcionamento de motores de combustão interna e aos principais mecanismos de formação de poluentes. Além disso, se apresenta a base teórica utilizada para a modelagem nos estudos de cinética química.

No Capítulo 3 é apresentada a metodologia aplicada para estudo experimental e numérico do assunto proposto. São relatados o funcionamento e a operação dos dispositivos utilizados nos testes de bancada, bem como o equacionamento dos problemas de valor inicial resolvidos numericamente.

O Capítulo 4 apresenta os resultados experimentais obtidos nos testes de bancada. Em sua primeira parte, é discutido o efeito da substituição direta de etanol comercial por misturas com maiores concentrações de água sem modificações no motor. Já em um segundo momento são apresentados os resultados de desempenho e emissões para diferentes avanços de ignição e razões de compressão.

No Capítulo 5 se encontram os resultados numéricos obtidos via simulação nas rotinas computacionais Chem1D e CANTERA. Na primeira, avaliou-se a influência do aumento de concentração de água em uma chama livre, adiabática e unidimensional. Já na segunda, determinou-se o efeito da água no tempo de indução da combustão em um reator perfeitamente misturado à pressão constante.

O Capítulo 6 é apresenta as principais conclusões obtidas no estudo e sugestões para possíveis continuações do trabalho.

Os apêndices apresentam resultados complementares aos discutidos durante o corpo do trabalho, servindo como banco de dados para estudos posteriores.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Conceitos básicos de motores de combustão interna

A presente seção tem o intuito de prover a base necessária sobre motores de combustão interna para compreensão dos parâmetros demonstrados neste trabalho. Informações adicionais podem ser encontradas em Heywood, 1988 e em Stone, 1999.

2.1.1 Ciclo Otto *versus* ciclo real

O ciclo Otto é um ciclo padrão a ar, fechado, baseado em processos ideais, listados a seguir:

- 1- Compressão adiabática e reversível.
- 2- Adição de calor a volume constante.
- 3- Expansão adiabática e reversível até o volume inicial do ciclo
- 4- Rejeição de calor para o ambiente a volume constante.

Este ciclo é comumente utilizado para comparação com ciclos de ignição por centelha devido às características principalmente do processo de combustão. A figura 1 apresenta a comparação do ciclo ideal Otto com um ciclo de ignição por centelha.

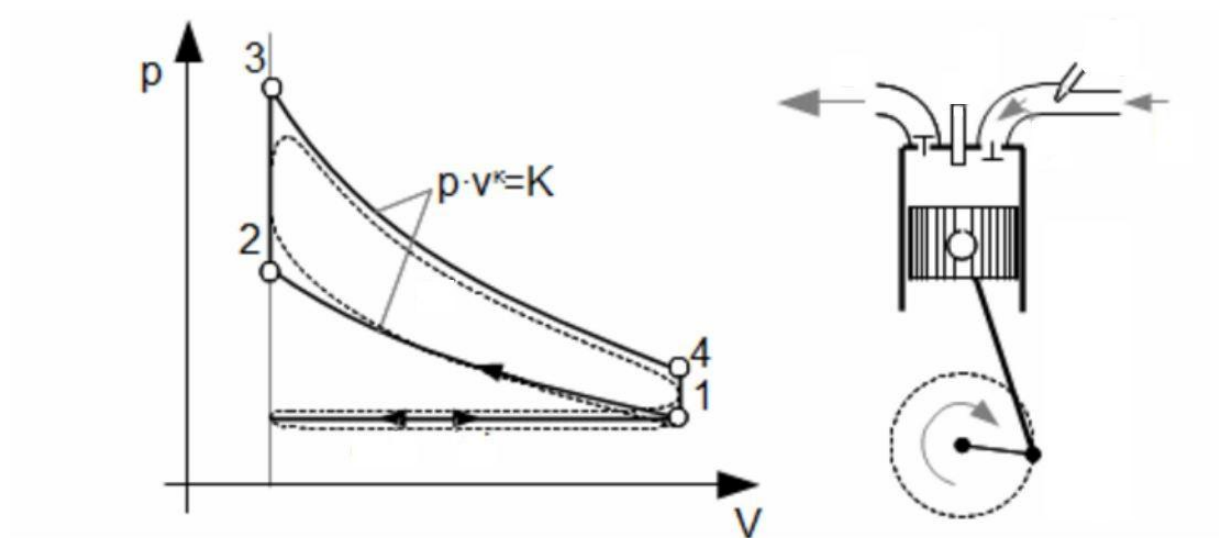


Figura 2.1- Diagrama pressão *versus* volume ideal e real. Adaptado de [Skorpik, 2016]

A partir da análise da Figura 2.1, pode-se perceber alguns afastamentos do ciclo ideal para o real. As principais características que levam a isto são os processos agora irreversíveis e não adiabáticos de compressão e expansão e, ainda, a combustão que passa a ocorrer em um volume variável com o tempo. Isto gera uma diminuição no trabalho gerado a cada ciclo, reduzindo assim os valores máximos de eficiência que podem ser obtidos em cada ciclo motor.

O ciclo real também é conhecido por ciclo mecânico aberto, uma vez que existe entrada e saída de massa no volume de controle analisado. Essa dinâmica de escoamento resulta em perdas por dissipação devido ao atrito do pistão com a parede, bem como diminuição na quantidade máxima de ar que pode ser admitida por ciclo, uma vez que existe o processo de troca de gases resultantes da combustão a cada novo ciclo, deixando resquícios do ciclo anterior no cilindro[Salazar, 1998].

O funcionamento de um motor de ignição por centelha, de 4 tempos, naturalmente aspirado com sistema de injeção de combustível na porta da admissão ocorre da seguinte forma:

Admissão: a mistura de ar- combustível é admitida para o cilindro com determinada quantidade de movimento que resultará, dependendo da geometria das portas, em movimentos característicos indispensáveis para homogeneização da mistura.

Compressão: a carga é então comprimida elevando sua energia interna de modo a atingir um estado passível de ignição.

Combustão: a combustão ocorre devido ao fornecimento de energia tanto pela compressão da mistura ar - combustível quanto pela descarga elétrica formada na vela de ignição. Esta determina o ponto de ignição da mistura. A partir disso, uma frente de chama turbulenta começa a se propagar criando uma divisão entre as zonas queimada e não queimada.

Expansão: curso de realização de trabalho do motor, onde a pressão resultante da combustão age sobre o cilindro gerando trabalho no eixo do motor.

Exaustão: antes de chegar ao ponto morto inferior, as válvulas de exaustão abrem e os gases residuais são removidos de forma a dar espaço a nova mistura que será queimada.

2.1.2 Valores indicados *versus* valores *brake*

A nomenclatura dos parâmetros de funcionamento do motor vem, geralmente, seguida da indicação de onde são analisados. Dados ditos “indicados” são dados instantâneos, obtidos pela integração com respeito ao ângulo de giro do virabrequim, do sinal de pressão dentro do

cilindro. Neste caso, as perdas levadas em consideração dizem respeito às perdas por transferência de calor, por combustível não queimado, e do combustível que fica dentro dos espaços da câmara de combustão (*crevices*), bem como as perdas para o cárter (*blowby*). Por outro lado, quando esses são dados denominados *brake*, significa que são medidos no eixo do motor, quando submetido a um freio dinamométrico, ficando implícito que os valores apresentados consideram além das perdas por transferência de calor, *crevices*, e *blowby*, as perdas por atrito como também as perdas de energia para funcionamento de dispositivos auxiliares do motor.

2.1.3 Torque e potência

O torque entregue pelo motor no eixo é medido através de uma célula de carga em dinamômetro. Assim, é possível medir a força F gerada pelo motor sobre a célula de carga que se encontra a uma distância b conhecida do centro do dinamômetro. Assim, o torque medido é

$$T = Fb \quad (2.1)$$

O valor de torque permite o cálculo de diversos outros parâmetros como a potência e outros que serão descritos a seguir. Essa é dada por

$$P = 2\pi NT \quad (2.2)$$

sendo N a rotação do motor.

2.1.4 Pressão média efetiva *brake*

De forma a possibilitar a comparação de diversos motores, o trabalho produzido medido no eixo é geralmente normalizado pelo volume deslocado do motor dando origem a um parâmetro com unidades de N/m^2 denominada pressão média efetiva, podendo esta ser calculado pela (2.3):

$$BMEP(kPa) = \frac{6,28 \cdot n_R \cdot T(N \cdot m)}{V_d(cm^3)} \quad (2.3)$$

BMEP = pressão média efetiva *brake* do inglês *Brake Mean effective Pressure*

Valores de pressão média efetiva são a base de determinação de projetos de motores sendo uma forma de avaliar quão bem o volume deslocado do motor foi utilizado para produção de trabalho. Essa pressão média efetiva leva em conta todas as perdas de energia até a entrega de trabalho no eixo.

2.1.5 Pressão média efetiva indicada

A integral durante a fase de compressão e a fase de expansão do traço de pressão em relação ao volume fornece o valor do trabalho indicado por ciclo

$$W_{c,i} = \oint p dV \quad (2.4)$$

Ao se dividir os valores de trabalho indicado pelo volume deslocado do motor obtém-se então a pressão média efetiva indicada.

$$IMEP = \frac{W_{c,i}}{V_d} \quad (2.5)$$

Da mesma forma que o BMEP, a pressão média efetiva indicada é uma forma de analisar o aproveitamento do volume varrido para a geração de trabalho. Entretanto, os valores de IMEP (do inglês *Indicated Mean effective Pressure*) não levam em conta as perdas por atrito e utilização de trabalho útil para funcionamento de dispositivos auxiliares. Pode-se, assim, utilizar a seguinte relação para obter os valores de perdas por atrito:

$$FMEP = IMEP - BMEP \quad (2.6)$$

onde FMEP é a pressão média efetiva de atrito (do inglês – *friction mean effective pressure*).

2.1.6 Consumo de combustível e eficiência

A taxa de consumo mássico de combustível \dot{m}_f pode ser normalizada pela potência gerada resultando em um consumo específico de combustível. Com isto é possível avaliar quão eficiente é o motor em utilizar o combustível fornecido para realização de trabalho.

$$sfc = \frac{\dot{m}_f}{P} \quad (2.7)$$

A forma mais comum de se avaliar a capacidade de conversão de energia é através da eficiência de conversão de combustível. Esta relaciona diretamente a energia total do combustível que foi injetado com a potência gerada do motor, e é dado pela equação abaixo:

$$\eta_f = \frac{P}{\dot{m}_f \cdot Q_{HV}} = \frac{1}{sfc \cdot Q_{HV}} \quad (2.8)$$

2.1.7 Efeito do instante de ignição sobre o torque

A descarga elétrica proveniente da vela de ignição dita o início da queima da mistura nos motores de ignição por centelha. O momento da descarga elétrica tem efeito substancial sobre o funcionamento do motor, devido ao constante balanço entre o trabalho de compressão e o trabalho de expansão que existem no seu funcionamento. O efeito do ponto de ignição sobre o traço de pressão pode ser visualizado na Figura 2.2. (APMS: antes do Ponto Morto Superior)

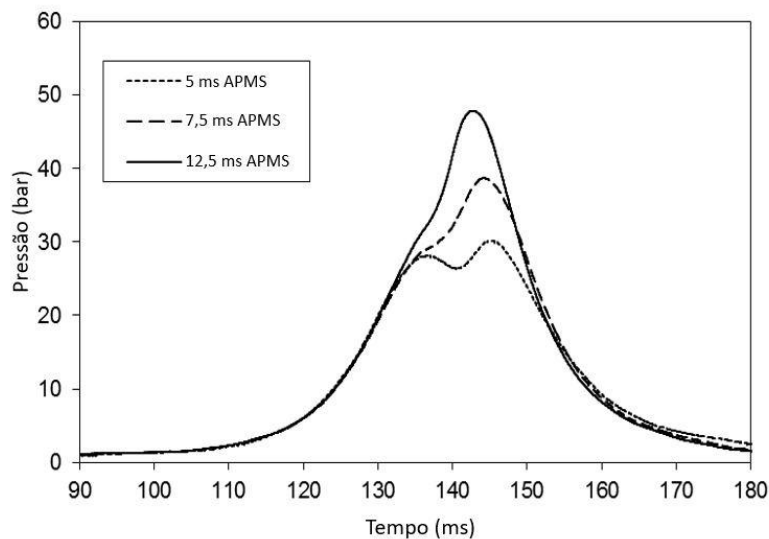


Figura 2.2 - Efeito do ponto de ignição no traço de pressão. Adaptado de [Monteiro et al. , 2012]

Considerando que a ignição da mistura se dê de forma instantânea ao momento da descarga elétrica, tem-se duas situações:

- Uma ignição muito adiantada no ciclo de compressão. Isto resulta em um início de combustão adiantado, fazendo com que o pistão tenha que vencer o trabalho de compressão mais a energia que vem sendo liberada pela combustão para chegar ao ponto morto superior (PMS) e iniciar o ciclo de expansão e, conseqüentemente, gerar trabalho.

- Uma ignição muito atrasada no ciclo de compressão ou mesmo ciclo de expansão. A ignição da mistura ocorre muito próxima ao PMS ou às vezes até depois desse fazendo com que a mistura seja queimada em volumes maiores, uma vez que a partir do PMS o volume do cilindro passa a aumentar. Assim, o pico de pressão se dá longe do PMS e com uma amplitude menor, gerando assim menor trabalho.

Desta forma, possivelmente, deve existir um balanço entre essas duas condições, no qual ambos os efeitos são minimizados e, assim, obtém-se uma condição de máximo torque, conforme apresentado na Figura 2.3. De fato, tal condição existe e é conhecida como ponto de mínimo avanço de ignição para máximo torque, ou simplesmente MBT.

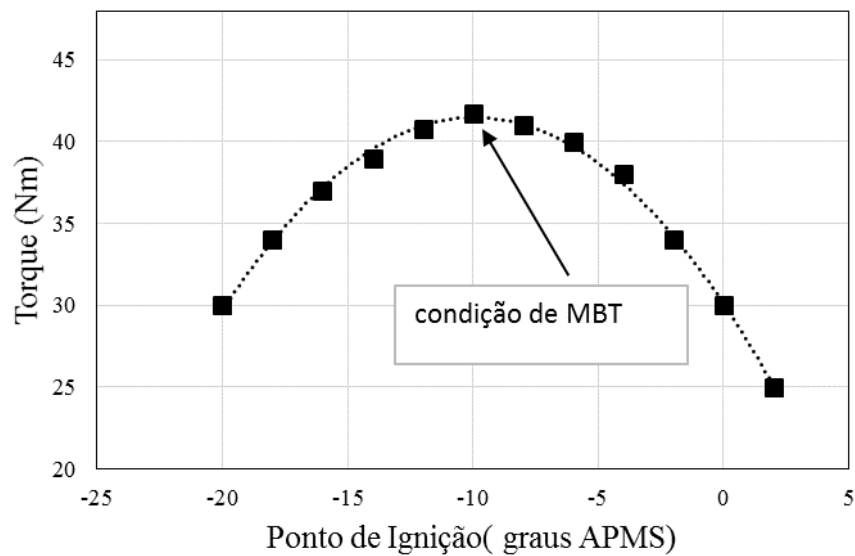


Figura 2.3 - Condição de menor avanço de ignição para máximo brake torque (MBT)

2.1.8 Covariância da pressão média efetiva indicada

A dinâmica do escoamento dentro do cilindro causa variações no processo de mistura do ar e combustível em cada ciclo. Além disso, parte do combustível pode chegar ao processo

de combustão sem estar vaporizado. Esses fatores afetam diretamente a combustão tendo impacto na pressão resultante, quantidade de gás residual dentro do cilindro, etc. Diversos parâmetros são empregados para mensurar a variabilidade ciclo a ciclo do motor, sendo a covariância da pressão média efetiva indicada um dos mais utilizados. Esse parâmetro é obtido pela razão entre o desvio padrão do IMEP dividido por sua média como apresentado na (2.9):

$$COV_{IMEP} = \frac{\sigma_{IMEP}}{IMEP_{m\u00e9dio}} \quad (2.9)$$

Valores acima de 10% indicam um patamar de variabilidade onde a dirigibilidade do ve\u00edculo \u00e9 afetada. Entretanto, as pesquisas mais recentes apresentam valores de COV_{IMEP} m\u00e1ximo de 3% de forma a atingir os valores de emiss\u00f5es regulamentados [Sellnau et al. , 2015]

2.1.9 An\u00e1lise do processo de libera\u00e7\u00e3o de calor na combust\u00e3o

Os tra\u00e7os de press\u00e3o resultantes do processo da combust\u00e3o permitem caracteriz\u00e1-lo qualitativa e quantitativamente. A aplica\u00e7\u00e3o das leis da termodin\u00e2mica considerando a c\u00e2mara de combust\u00e3o como um volume fechado possibilita a an\u00e1lise detalhada do processo de queima da mistura. A aplica\u00e7\u00e3o da primeira lei resulta em:

$$\delta Q_{lc} = dU + \delta W + \delta Q_{tc} \quad (2.10)$$

Onde:

δQ_{lc} : calor liberado pela combust\u00e3o

δW : varia\u00e7\u00e3o do trabalho

δQ_{tc} : transfer\u00eancia de calor com as paredes da c\u00e2mara

dU : varia\u00e7\u00e3o da energia interna dada por

$$dU = mc_v dT \quad (2.11)$$

Diferenciando a equa\u00e7\u00e3o de estado de g\u00e1s ideal $pV=mRT$ em rela\u00e7\u00e3o \u00e0 temperatura:

$$mdT = \frac{1}{R}(pdV + Vdp) \quad (2.12)$$

E substituindo na (2.11, tem-se

$$dU = \frac{c_V}{R}(pdV + Vdp) \quad (2.13)$$

Substituindo o termo da energia interna na equação da liberação de calor da (2.10 e tomando a variação com o ângulo theta como base temporal, tem-se:

$$\frac{\delta Q_{lc}}{d\theta} = \frac{c_V}{R} \left(p \frac{dV}{d\theta} + V \frac{dp}{d\theta} \right) + p \frac{dV}{d\theta} + \frac{\delta Q_{tc}}{d\theta} \quad (2.14)$$

Fazendo uso das relações termodinâmicas $c_p/c_v=\gamma$ e $R=c_p-c_v$, a equação acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\delta Q_{lc}}{d\theta} - \frac{\delta Q_{tc}}{d\theta} = \frac{\gamma}{\gamma-1} p \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{\gamma-1} V \frac{dp}{d\theta} \quad (2.15)$$

A taxa de liberação de calor líquida pode ser obtida pela diminuição do calor perdido por transferência de calor do calor liberado

$$\frac{\delta Q_{net}}{d\theta} = \frac{\gamma}{\gamma-1} p \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{\gamma-1} V \frac{dp}{d\theta} \quad (2.16)$$

Esta abordagem considera apenas uma zona dentro da câmara de combustão, não havendo diferença entre a zona queimada e a não queimada. As propriedades dos gases são avaliadas utilizando a equação do estado de gás ideal . Uma vez que a pressão e o volume são conhecidos e a variação das propriedades são pequenas para intervalos de temperatura próximos, é aceitável utilizar a temperatura calculada no passo anterior para determinação das propriedades [Stone, 1999]. A temperatura final encontrada é uma temperatura média devido à abordagem de uma zona. Com ela, pode-se estimar através de correlações, como por exemplo, a de Woschini, a

quantidade de calor transferido para as paredes, conhecendo qual é a temperatura da parede do cilindro[Woschni, 1967].

A definição de fases da combustão é feita a partir desta análise. Considerando a integração de toda a curva da liberação de calor resultante da análise do histórico de pressão instantânea do cilindro, tem-se o valor absoluto de energia liberada pela combustão da mistura ar-combustível. Dessa forma, valores percentuais de energia liberada são definidos, para assim, determinar tempos característicos de combustão. A distância em graus percorrida do momento da descarga elétrica até o ponto onde se tem 2% da energia total liberada é definida como o atraso da ignição, tempo este que leva em conta o início do desenvolvimento da chama. Já o intervalo entre o ponto onde 10% de massa foi queimada e o ponto onde 90% da massa foi queimada é denominado duração da combustão. Assim, é possível avaliar quanto tempo é gasto na queima da mistura, excluindo as fases de início e final da combustão que são difíceis de avaliar. O ponto onde 50% da massa total foi queimada é conhecido como centro da combustão e permite, de certa forma, avaliar o *sincronismo* da combustão. Valores de centro da combustão entre 8 a 12 graus de virabrequim para motores de ignição por centelha podem indicar que o motor se encontra no ponto de mínimo avanço de ignição para máximo torque (MBT) [Heywood, 1988].

2.2 O processo de combustão em motores de ignição por centelha

2.2.1 Combustão em motores

Em motores de combustão interna convencionais de ignição por centelha, o combustível e o ar são misturados juntos na admissão e induzidos através da válvula de admissão para dentro do cilindro. O estrangulamento do escoamento na válvula de admissão em conjunto com a interação com as paredes do cilindro acaba criando vórtices e tornando o escoamento turbulento [Barbouchi; Bessrouf, 2009]. A mistura é então comprimida durante a fase de compressão, aumentando sua energia interna e alterando as estruturas de escoamento geradas na admissão de forma a diminuir seu comprimento característico [Song *et al.*, 2005]. No final dessa fase, inicia-se a combustão pelo uso de uma descarga elétrica. Com isso, uma frente de chama passa

a se desenvolver dentro do cilindro, queimando a mistura ar combustível e alterando continuamente as suas propriedades termodinâmicas [Heywood, 1988].

Ao atingir as paredes do cilindro a chama extingue-se dando fim à fase de combustão. O processo de combustão pode ser dividido em quatro diferentes fases: 1) ignição, 2) crescimento do núcleo de chama laminar e transição para combustão turbulenta, 3) desenvolvimento e propagação da chama turbulenta e, 4) queima perto de paredes e processo de pós queima (terminação)[Lejda e Wos, 2012]. A primeira fase diz respeito ao momento da descarga elétrica e ao início da liberação de energia. Esta pequena energia ainda não é suficiente para aumentar a pressão devido à combustão. Com o crescimento da chama turbulenta, a queima passa a liberar mais energia, aumentando assim a pressão e realizando trabalho. Essa é a fase de propagação de chama. Na fase de terminação ocorre a extinção da chama nas paredes do cilindro. A propagação da chama se dá em um campo de escoamento altamente turbulento devido ao cisalhamento do escoamento e sua natureza de jato ao passar pela válvula de admissão conforme citado anteriormente. A turbulência age diretamente no formato da chama, tornando-a enrugada, como ilustrado na Figura 2.4, acelerando, assim, a queima da mistura ar-combustível devido a maior área de contato com a mistura não queimada [Blizard e Keck, 1974].

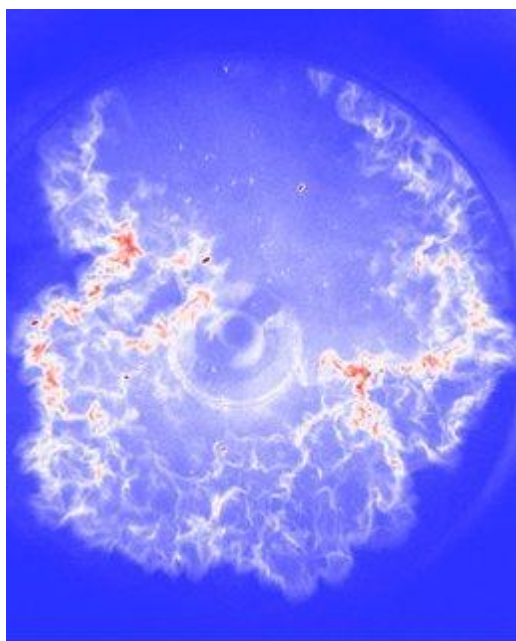


Figura 2.4- Imagem instantânea de uma chama típica da combustão em motores de ignição por centelha [Brighton, 2017]

O processo de queima pode, ainda, ser influenciado por diversos outros fatores durante o funcionamento do motor, como a velocidade dos gases, intensidade de turbulência e

composição de mistura. Um aumento na velocidade dos gases aumenta diretamente a taxa de queima da mesma forma que o início do desenvolvimento da chama em escoamentos com *swirl* (vórtice de larga escala com o eixo de rotação paralelo ao eixo do cilindro) e *tumble* (vórtice com eixo de rotação perpendicular ao eixo do cilindro) moderados é favorecido se comparado a escoamentos quiescentes (com baixa intensidade de turbulência) [Lee *et al.*, 2007]. O aumento da intensidade de turbulência, de forma geral, leva a um aumento da taxa de desenvolvimento e propagação da chama devido ao aumento da difusão das propriedades, maior energia cinética no escoamento e enrugamento da chama causado pelos vórtices [Heywood, 1988]. Entretanto, existe um valor máximo a partir do qual ocorre um decaimento na velocidade de queima turbulenta podendo levar a extinção da chama [Fru *et al.*, 2011].

A composição da mistura possui também um papel importante sobre a taxa de queima. O par combustível-oxidante define a velocidade de queima laminar, que é uma expressão macroscópica de fenômenos relacionados à cinética química e propriedades de transporte molecular. A diluição dessa mistura, seja por gases residuais ou por recirculação de gases de escape, tem efeito negativo sobre a velocidade de queima laminar do combustível [Mazas *et al.*, 2010; Natarajan *et al.*, 2007; Nonaka, 2015]. Por outro lado, a propagação da chama na câmara de combustão ocorre, na maior parte do tempo, sob regime turbulento. A velocidade de queima turbulenta é um parâmetro global que depende da velocidade de queima laminar da mistura e das características do escoamento turbulento, conforme comentado no parágrafo anterior. A velocidade de queima turbulenta é o parâmetro primordial que dita o tempo característico para queima de determinada quantidade de mistura [Hires *et al.*, 1979; Tabaczynski *et al.*, 1977].

Vale ressaltar, entretanto, que esses efeitos estão diretamente relacionados com a geometria da câmara de combustão [Poulos, 1980]. É possível perceber a partir da Figura 2.5 que a posição da vela de ignição dita o caminho que a frente de chama irá percorrer sob condições normais. Além disso, a geometria da câmara pode direcionar o escoamento. Na Figura 2.5 notam-se regiões ressaltadas do pistão que fazem com que o escoamento seja direcionado para o centro da câmara de combustão, gerando turbulência fenômeno conhecido por *squish* [Heywood, 1988]. Assim, os efeitos acima citados podem ser minimizados ou maximizados de acordo com a geometria de câmara de combustão.

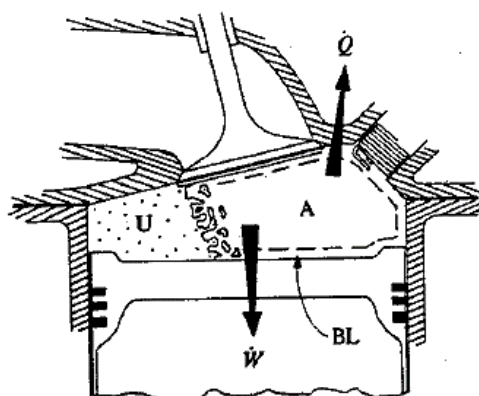


Figura 2.5- Balanço de energia e separação de zonas durante a combustão por propagação de chama

2.2.2 Combustão anormal, HCCI e SACI

A combinação de mecanismos de transferência de calor com processos de expansão de gases queimados e a difusão de espécies entre as zonas queimada e não queimada, resultam em condições suscetíveis para ocorrência de fenômenos não desejados durante a combustão. Quando ocorrem durante o processo de combustão, tem-se a combustão dita anormal. O processo mais conhecido é o processo de detonação (do inglês, *knock*). Sua ocorrência resulta em um ruído de alta frequência de sonoridade metálica, característica a qual deu origem a seu nome. O ruído provém da propagação de uma onda de choque causada pela expansão dos gases que faz com que a estrutura metálica vibre em sua frequência natural [Heywood, 1988].

Em motores de ignição por centelha, após a fase inicial de formação de núcleo, tem-se a propagação de chama. Durante a queima existe uma expansão dos gases queimados, aquecendo, comprimindo e difundindo radicais na zona que ainda não queimou. No momento que a temperatura e a pressão da zona não queimada atingem os requisitos para a autoignição da mistura, diversos pontos desta zona entram em autoignição em conjunto, queimando de uma forma rápida e intensa, com grandes quantidades de energia liberada em curto espaço de tempo. Esse fenômeno acaba resultando em elevadas pressões dentro do cilindro que em conjunto com o curto tempo para transferência da energia liberada, pode levar à falha mecânica do motor.

A ignição de superfície, por sua vez, tem como causa o arrefecimento ineficiente de determinadas regiões do motor. Isso resulta em temperaturas elevadas nessas regiões que também atingem a temperatura de autoignição da mistura. Quando isso ocorre, uma frente de chama começa a propagar varrendo a mistura não queimada. Isso pode acontecer antes ou após

à ignição. Desta forma, não se tem mais o controle do processo de combustão [Heywood, 1988]. Esse processo resulta em pré-ignição ou pós-ignição, respectivamente, e o diferencia de detonação.

Entretanto, a autoignição da mistura por si só é a base de alguns modos de combustão. Em alguns casos, é possível controlar de forma vantajosa a autoignição do combustível como no caso da combustão por compressão de carga homogênea (HCCI, do inglês *Homogeneous Charge Compression Ignition*). Neste caso, a carga fresca, pré-misturada, assumida homogênea, é comprimida de forma a atingir o estado de autoignição [Zhao, 2007]. Toda a mistura é queimada de forma rápida e mais próxima de uma combustão a volume constante. Como resultado, tem-se uma combustão de elevada eficiência [Martins, 2007]. No entanto, para diminuir o intenso ruído de combustão, é necessária a diluição com gases recirculados da exaustão de forma a aumentar a capacidade calorífica da mistura. Como resultado, a capacidade de se operar em cargas elevadas fica limitada pelo volume ocupado por esses gases já queimados [Zhao, 2003].

No caso da combustão SACI (do inglês *Spark Assisted Compression Ignition*), ocorre uma combustão parte por propagação de chama e parte por autoignição. Como pode ser visualizado na Figura 2.6, o início da combustão se dá pela ignição da mistura devido à descarga elétrica. Assim, um núcleo se forma e uma chama inicia sua propagação, comprimindo a mistura não queimada e elevando sua temperatura [Núesch et al. , 2014]. Quando esta atinge o estado de autoignição, diversos pontos entram em combustão ao mesmo tempo, caracterizando uma combustão por compressão de carga homogênea. Desse modo, esta segunda combustão acontece de uma forma mais rápida, aumentando a eficiência final do ciclo pela menor transferência de calor e pela sua combustão próxima a uma combustão a volume constante.

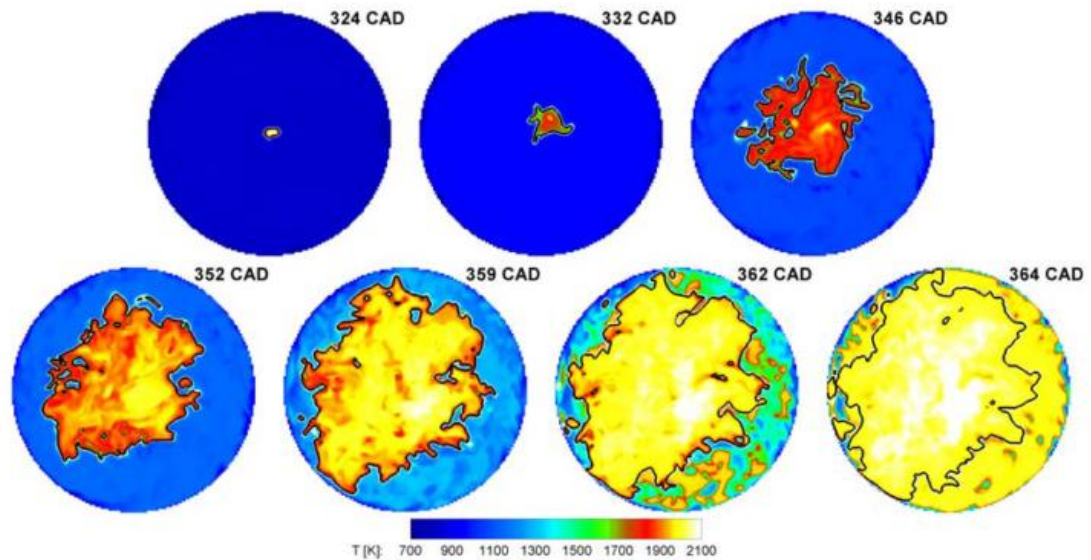


Figura 2.6 - Campo de temperatura durante a combustão SACI [Joelsson et al. , 2011]

Este tipo de combustão passou a ser empregado em condições de transição entre o funcionamento em ignição por centelha e HCCI podendo estender a faixa de operação em HCCI [Persson et al. , 2007]. Desta forma é possível evitar que se tenha ciclos sem combustão, pois, a centelha garante que a combustão irá ocorrer nas condições de transição entre os dois modos de operação. Além disso, o início da combustão pela vela de ignição possibilita ditar o *sincronismo* da combustão HCCI [Bhagatwala et al. , 2014].

2.3 Emissões

A presente seção tem como objetivo relatar os mecanismos de formação das principais emissões estudadas no trabalho bem como contextualizá-las dentro do cenário das regulamentações. A Figura 2.7 apresenta o comportamento das principais emissões de acordo com a razão de equivalência.

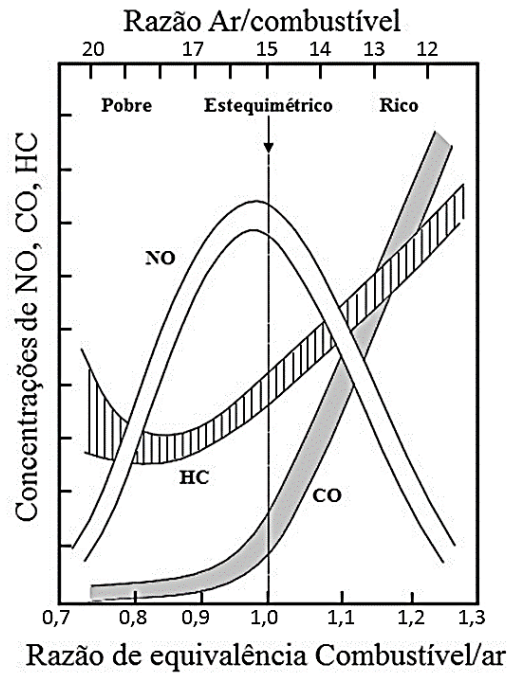


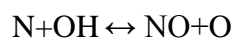
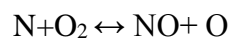
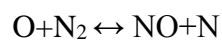
Figura 2.7 - Emissões de HC, CO e NOx versus razão de equivalência. Adaptado de [Heywood, 1988]

2.3.1 Óxidos de nitrogênio

Dentre os diversos caminhos para formação de NOx na combustão de combustíveis que não possuem nitrogênio em sua composição, pode-se descrever de acordo com Turns, 2013, os quatro mais importantes em motores de combustão interna:

1. Mecanismo térmico de Zeldovich

O mecanismo de Zeldovich estendido é composto pelas reações a seguir, sendo a última reação sugerida por Lavoie [Bowman, 1975; Lavoie *et al*; 1970]:



A partir das reações acima, pode-se escrever a taxa de formação do NO levando em consideração as reações diretas e reversas.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_1^+[\text{O}][\text{N}_2] \frac{1 - [\text{NO}]^2 / (K[\text{O}_2][\text{N}_2])}{1 + k_1^-[\text{NO}] / (k_2^+[\text{O}_2] + k_3^+[\text{OH}])}$$

onde,

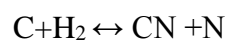
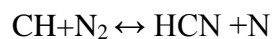
$$K = (k_1^+ / k_1^-)(k_2^+ / k_2^-)$$

O processo de formação de NO se dá tanto na frente de chama quanto nos gases queimados. Entretanto, em motores, o tempo de residência dentro da zona de reação da chama é baixo. Isto se deve ao fato de que a combustão ocorre em elevadas pressões que resultam em pequenas espessuras de chama. Assim, a formação de NO é dominada praticamente pela zona de pós combustão [Heywood, 1988].

A energia de ativação da primeira reação ($O+N_2 \leftrightarrow NO+N$) é consideravelmente alta, resultando, assim, em uma dependência direta com altas temperaturas. Logo, esse mecanismo não possui importância significativa para temperaturas abaixo de 1800K

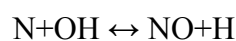
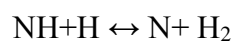
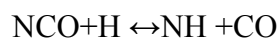
2. Mecanismo de Fenimore ou *prompt*

Fenimore descobriu que existe uma formação de NO na zona da chama, muito antes ainda de este ser formado pelo mecanismo térmico. Este tipo de mecanismo possui ligação com a combustão de hidrocarbonetos. Os radicais provenientes desses combustíveis reagem com o nitrogênio molecular, formando aminas ou cianos compostos que são transformados em compostos intermediários que formam no final NO. O mecanismo de Fenimore pode ser descrito por:



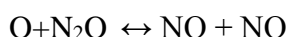
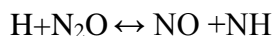
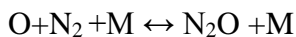
A primeira reação é o caminho primário e a segunda é a reação limitante.

A seguinte sequência em cadeia descreve a conversão de HCN para formar NO. Estas reações são válidas para razões de equivalências iguais ou inferiores a 1,2



3. Mecanismo intermediado por N₂O

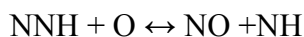
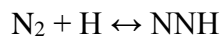
Esse mecanismo possui considerável parcela na formação de NO para misturas pobres, geralmente para razões de equivalência inferiores a 0,8, em condições de baixa temperatura. Suas reações são:



Deve ser levado em consideração quando se envolva combustão pré-misturada pobre, como é o caso de motores com carga estratificada ou altamente diluída com recirculação de gases de escape.

4. Mecanismo NNH

Mecanismo cuja importância é verificada na combustão de hidrogênio ou hidrocarbonetos com razões carbono-hidrogênio elevadas. Seus passos fundamentais são:



Uma forma de reduzir a emissão deste poluente é utilizar a recirculação dos gases de exaustão de forma a aumentar a capacidade térmica da mistura, levando a temperaturas reduzidas durante a combustão. Entre outras possibilidades estão a utilização de centelha atrasada de forma a gerar picos de pressão reduzidos e conseqüentemente menores temperaturas, e ainda, operação ultra pobre e modos de combustão de baixa temperatura como a combustão por compressão de carga homogênea. Além disso, as emissões de NO_x podem ser tratadas através da utilização de conversores catalíticos.

2.3.2 Hidrocarbonetos não queimados

A queima parcial do combustível é o principal causador das emissões de hidrocarbonetos não queimados. Geralmente, a frente de chama, quando em contato com uma superfície fria ou ao passar por um orifício onde não tenha energia necessária para se manter, acaba se extinguindo. Com isso, parte do combustível que estava presente nessas zonas, acaba por não

queimar. Entretanto, algumas vezes, pode haver pontos dentro da mistura que estão fora dos limites de flamabilidade. Quando a frente de chama atinge esses pontos, acaba também se extinguindo localmente, gerando HC. Os primeiros mecanismos citados são difíceis de contornar. Entretanto, o último pode ser resolvido ao otimizar o escoamento de forma a obter uma melhor homogeneização da mistura.

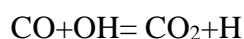
2.3.3 Monóxido de carbono

De uma forma geral, as emissões de monóxido de carbono podem ser atribuídas à baixa disponibilidade de oxigênio durante o processo de combustão e possuem relação direta com a relação ar-combustível local. Má formação de mistura, partida a frio e enriquecimento de plena carga do motor podem levar à falta de oxigênio, localmente. Essas três condições possuem em comum o fato de apresentarem misturas ricas, ou seja, com excesso de combustível.

Segundo Heywood, 1988, a formação de CO é um dos principais passos do mecanismo de queima de hidrocarbonetos, podendo seu caminho de formação ser resumido como (onde R é um radical hidrocarboneto):



onde o CO é oxidado pela reação.



2.3.4 Regulamentação

No Brasil se encontra em vigência o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE 7) que tem por objetivo regulamentar limites máximos de emissão, ditando prazos para atingi-los e estabelece as exigências tecnológicas necessárias [IBAMA, 2017]. A Tabela 2.1 apresenta os valores limites para as emissões regulamentadas para veículos leves (massa inferior que 1700kg), movidos a etanol ou gasolina. Estes valores são válidos desde 2014 para todos os lançamentos e a partir de 2015 para todos os veículos comercializados. Para aplicações locais, em geradores estacionários, os limites não seguem a tabela abaixo, caso desse trabalho.

Ainda que defasados em relação às normas internacionais, os valores limites se mostram um desafio no que tange à sua obtenção. Dessa maneira, justifica-se a necessidade de se utilizar combustíveis na qual a combustão resulte em menores níveis de emissões.

Tabela 2.1- limites atuais de poluentes na fase regente do PROCONVE

Poluentes	Limites (Fases L-6) (g/km)
Monóxido de carbono	1,3
Hidrocarbonetos	0,3
Hidrocarbonetos não metano	0,05
Óxidos de nitrogênio	0,08
Aldeídos	0,02

2.4 Velocidade de queima laminar

A velocidade de chama laminar representa uma das principais propriedades relacionadas à combustão pré-misturada, sendo resultado direto da reatividade e da exotermicidade da mistura em um determinado meio [Law, 2006]. É possível identificar os efeitos de adição ou remoção de determinados componentes diretamente em seus valores. Essa propriedade é definida como sendo a velocidade em que uma frente de chama plana e adiabática se propaga em uma mistura de combustível-oxidante [Nonaka, 2015]. Possui como característica ser sempre normal à frente de chama. O esquema da Figura 2.8 ilustra os detalhes desta definição:

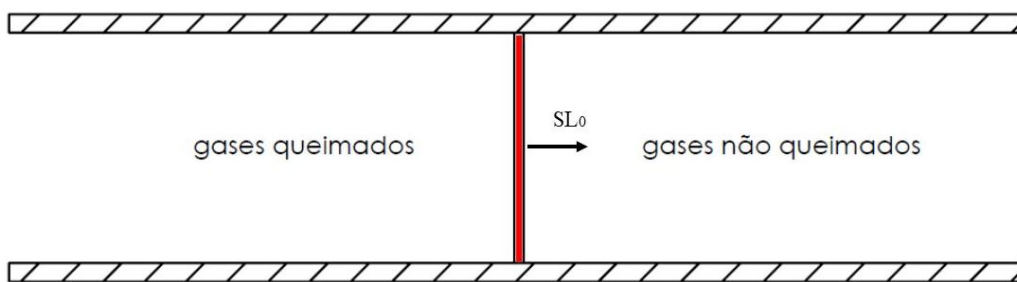


Figura 2.8 - Representação da velocidade de queima laminar normal à frente de chama em vermelho.

Diversos fatores influenciam os valores da velocidade de chama. Entre eles pode-se destacar a temperatura e a pressão da zona não queimada e a razão de equivalência. A Tabela 2.2 resume o impacto do aumento do valor absoluto de cada uma dessas propriedades de acordo com Turns, 2000.

Tabela 2.2 - Efeito da variação das propriedades na velocidade de queima laminar.

Propriedade	Efeito
Temperatura	Os valores absolutos da velocidade de queima laminar aumentam de acordo com o aumento da temperatura inicial dos reagentes.
Pressão	Existe um decréscimo no valor de velocidade de queima laminar com o acréscimo da pressão.
Razão de equivalência	Valores de velocidade de queima laminar são máximos para misturas levemente ricas, decrescendo para ambos os lados.

Existem diversas correlações com o intuito de relacionar os efeitos da pressão, temperatura, razão de equivalência e diluição da mistura nos valores de velocidade de queima laminar. As correlações mais empregadas seguem a forma da (2.17) proposta por Rhodes e Keck, 1985 [Rhodes e Keck, 1985].

$$S_L = S_{L0} F_d \left(\frac{T_u}{T_{ref}} \right)^\alpha \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^\beta \quad (2.17)$$

Onde,

P =Pressão

P_{ref} = Pressão na condição de referência

T_{ref} =Temperatura na condição de referência

T_u =Temperatura da mistura não queimada

S_L =Velocidade de queima laminar

α, β = expoente de temperatura e pressão, respectivamente

Onde, S_{L0} é a velocidade de queima laminar em condições de pressão e temperatura de referência. O fator de diluição F_d é calculado com base no volume de diluente e tem o papel de reduzir a velocidade de propagação de chama com a quantidade de gás residual presente.

2.5 Cinética química

Cinética química pode ser definida como o estudo das reações e suas taxas. O estudo, predição e modelagem da combustão é diretamente ligado a ela. A presente seção tem como

objetivo fundamentar os principais tópicos desse assunto que é a base da análise apresentada no capítulo 5.

2.5.1 Reações globais

A oxidação de um mol de combustível pode ser descrita a partir de uma reação global de um passo da seguinte forma:



Onde:

F =Combustível

Ox =Oxidante

Pr =Produtos

a, b = número de mols de oxidante e produtos, respectivamente

A observação experimental permite determinar as velocidades em que cada espécie é formada ou destruída dentro do sistema reativo. Esta pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{d[X_F]}{dt} = -K_G(T)[X_F]^n[X_{Ox}]^m \quad (2.19)$$

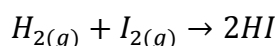
Esta equação permite calcular as concentrações e/ou velocidades de reação conhecendo as concentrações molares $[X_i]$ que são dadas pelo número de mols da espécie i em determinado volume e o coeficiente de taxa global. Entretanto, esse último é dependente da temperatura, necessitando que seja calculado para cada uma dessa de forma a possibilitar a obtenção dos valores de concentração e velocidade de reação para os demais elementos.

As reações globais podem ser assumidas como uma simplificação do complexo mecanismo de reações e caminhos que se tem durante a combustão. Apesar da simplificação, esse tipo de abordagem pode ser útil em problemas em que não se objetiva estudar formação de compostos intermediários.

2.5.2 Reações elementares

O processo de reação entre determinadas moléculas de combustível e oxidante é um processo probabilístico, no qual diversas ligações são quebradas e inúmeras outras são formadas. Desta forma, grande quantidade de espécies intermediárias são criadas e consumidas durante o processo. Cada reação passa por esse processo que, de forma resumida, pode ser explicado da seguinte forma.

Assumindo a reação de hidrogênio e iodo gasoso, ambos em estado gasoso, tem-se



Sabe-se que hidrogênio e iodo se encontram em um estado estável no ambiente, compartilhando seus elétrons da última camada em uma ligação covalente. Entretanto, ao adicionar energia ao sistema, as moléculas desses gases passam a se movimentar mais rápido devido à sua maior energia cinética, chocando-se entre si. Existe assim, uma probabilidade de que uma determinada colisão entre as moléculas ocorra com energia suficiente para romper uma ligação entre os átomos. Quando isso ocorre, os elementos passam a coexistir em um estado chamado complexo ativado, onde os átomos de hidrogênio e de Iodo podem compartilhar elétrons de suas camadas. O estado de complexo ativado é um estado de energia mais alta que o estado anterior. Dessa forma, as moléculas devem retornar ao seu estado de menor energia. Este estado de menor energia é constituído por moléculas de hidrogênio ligadas a moléculas de iodo, formando o composto iodeto de hidrogênio. O processo acima descrito pode ser resumido em um gráfico de energia versus tempo como o apresentado na Figura 2.9 abaixo:

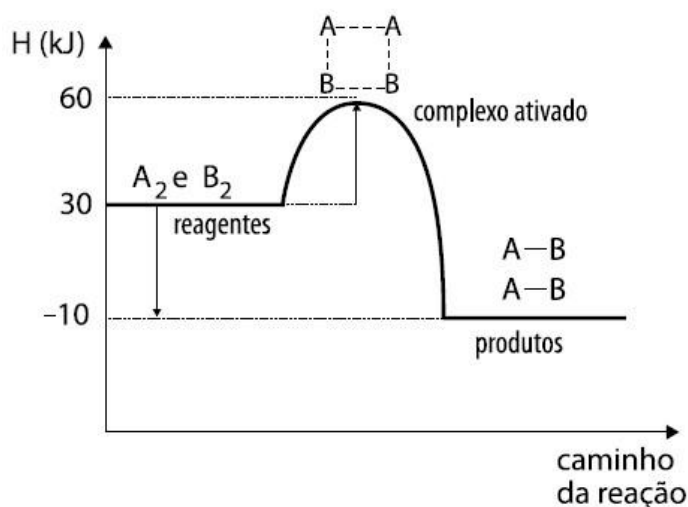
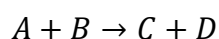


Figura 2.9 - Gráfico de energia da reação versus tempo

Cada processo que ocorre durante a combustão de um determinado composto passa pelos passos descritos acima. De forma genérica cada reação pode ser descrita da seguinte forma:



$$\frac{d[A]}{dt} = -K_{bi}[A][B]$$

Onde

K_{bi} =coeficiente de taxa

$[A]$ =concentração molar da espécie A

$[B]$ =concentração molar da espécie B

Assim, o progresso de cada espécie química pode ser obtido através das taxas de reação elementares que tem impacto na oxidação do combustível. Em alguns casos, a espécie A ou a espécie B podem ser chamadas de terceiro corpo. Esse tipo de molécula tem como função colidir com as demais moléculas envolvidas na reação de forma a transmitir ou absorver energia. Dessa forma, possibilita que as espécies se estabilizem em seu estado. Em geral, as moléculas devem armazenar sua energia em movimento vibracional. Caso não sejam capazes de realizar isso, voltarão ao seu estado inicial. Assim, moléculas deste tipo acabam transferindo parte de sua energia vibracional para outra molécula M, conhecida como terceiro corpo, em uma colisão. A molécula M pode absorver essa energia como excitação interna (vibração ou rotação) ou simplesmente energia cinética. Cada espécie possui uma eficiência de terceiro corpo associada, dependente do tipo de ligação e de sua estrutura, sendo essa a capacidade de absorver ou transmitir energia em uma colisão.

2.5.3 Mecanismos de reação

Turns, 2000, define o mecanismo de cinética química como sendo o conjunto de reações elementares necessárias para descrever uma reação global. Diferentes mecanismos existem para combustão de combustíveis que podem ser ajustados de diversas formas (em diferentes experimentos) com o intuito de possibilitar a captura de determinados efeitos. Em se tratando da combustão de etanol, pode-se citar os mecanismos de Marinov, 1998, San Diego (estendido para combustão de etanol), Leplat entre outros [Frassoldati et al., 2010; Leplat et al., 2011; Marinov, 1999; Mittal et al., 2014; Saxena, 2007].

Tabela 2.3 - Características dos principais mecanismos de etanol

Mecanismo	Nº de reações	Disponível em:	Nº de espécies	Faixas: P, T e Φ	Experimento de validação
Marinov	351	https://combustion.llnl.gov/archived-mechanisms/ethanol	56	T=1000-1700 K P=1,0 - 4,5 atm Φ =0,5 - 2,0	<ul style="list-style-type: none"> Tempo de indução em tubo de choque e velocidade de chama
Leplat	252	Não foi encontrado <i>link</i> ativo	36	T=890-1250 K P=1 atm Φ =0,25 a 2	<ul style="list-style-type: none"> Experimentos em reatores misturados por jato
San Diego	288	http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html	57	T=1300 -1700 K P=1 - 4,6 atm Φ =0,5 – 2,0	<ul style="list-style-type: none"> Tubo de choque Chama de <i>counterflow</i> difusiva e parcialmente pré misturada
Skeleton	576	http://www.engr.uconn.edu/~tlu/mechs/mechs.htm	40	Somente o mecanismo está disponível na internet.	<ul style="list-style-type: none"> Tubo de choque e reatores
Galway	710	http://c3.nuigalway.ie/ethanol_2014.html	113	T=825 -985 K P=10 - 50 atm Φ =0,3 – 1,0	<ul style="list-style-type: none"> Máquina de compressão rápida e tubo de choque
Milano	7645	http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms	225	T=1000 -1800 K P=1 - 45 atm Φ =0,6 – 1,8	<ul style="list-style-type: none"> Tubo de choque Chama de <i>counterflow</i> difusiva e parcialmente pré misturada

Mecanismos reduzidos voltados para representar fenômenos específicos são encontrados em grande número na literatura, com o intuito de diminuir o tempo computacional para solução das equações [Komninos e Rakopoulos, 2011]. A Tabela 2.3 resume as características dos mecanismos acima citados.

2.5.4 Reator com massa fixa e pressão constante

Estudos cinéticos geralmente são realizados em experimentos de laboratório em condições precisamente controladas. Máquinas térmicas em geral apresentam variações de diversos parâmetros ao mesmo tempo, sendo de grande dificuldade isolar o fenômeno a ser estudado. Assim, dispositivos foram desenvolvidos para estudos de cinética química. Entre eles, tem-se os reatores perfeitamente misturados que podem ser operados mantendo-se manter seu volume ou pressão constante. Outro exemplo são os tubos de choque, através dos quais é possível rastrear mudanças nas concentrações de radicais, perfis de temperatura e pressão de forma a estudar e validar mecanismos de reações.

A Figura 2.10 apresenta o esquema de um reator perfeitamente misturado a pressão constante. Nesse tipo de reator, um êmbolo de massa conhecida mantém a massa da mistura a ser estudada dentro de um reservatório. Ao iniciar a combustão, os efeitos de expansão dos gases empurram o êmbolo para cima, mantendo, assim, a pressão constante durante todo o processo. Não há entrada ou saída de massa durante a reação. Tanto a temperatura, quanto a concentração das espécies e o volume do reator são função do tempo.

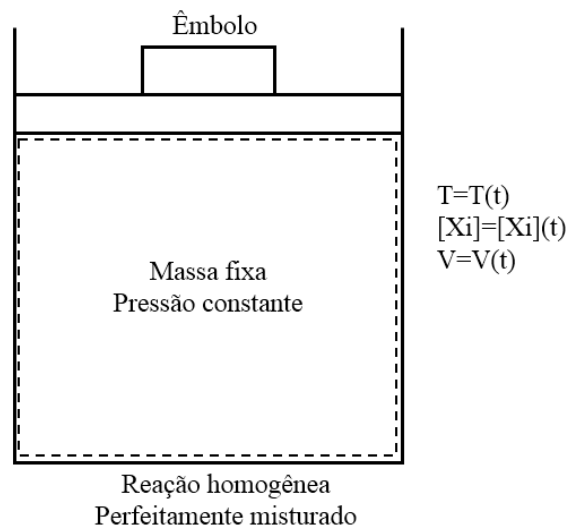


Figura 2.10 - Esquema do reator perfeitamente misturado à pressão constante. Adaptado de [Turns, 2000].

Tal configuração pode ser usada para estudos de tempo de autoignição (ou tempo de indução) em misturas combustível-oxidante. Em determinada condição de temperatura e pressão, a cinética química determina o tempo necessário para que a mistura alcance a condição de explosão (aumento exponencial de radicais e temperatura), isto é, a autoignição. Para misturas dentro dos limites de autoignição (ou seja, em condições que podem levar à autoignição), as reações de iniciação fazem crescer lentamente a concentração de radicais na mistura até o ponto em que a explosão ocorre.

3 METODOLOGIA

3.1 Metodologia experimental

3.1.1 Bancada experimental

A Figura 3.1 apresenta o esquema da bancada experimental utilizada durante os testes. Ela é constituída de um motor de combustão interna monocilíndrico, analisador de gases, dinamômetro de corrente parasita, sistema de aquisição de dados e dispositivos de controle. Cada um destes é descrito nas subseções do capítulo 3.

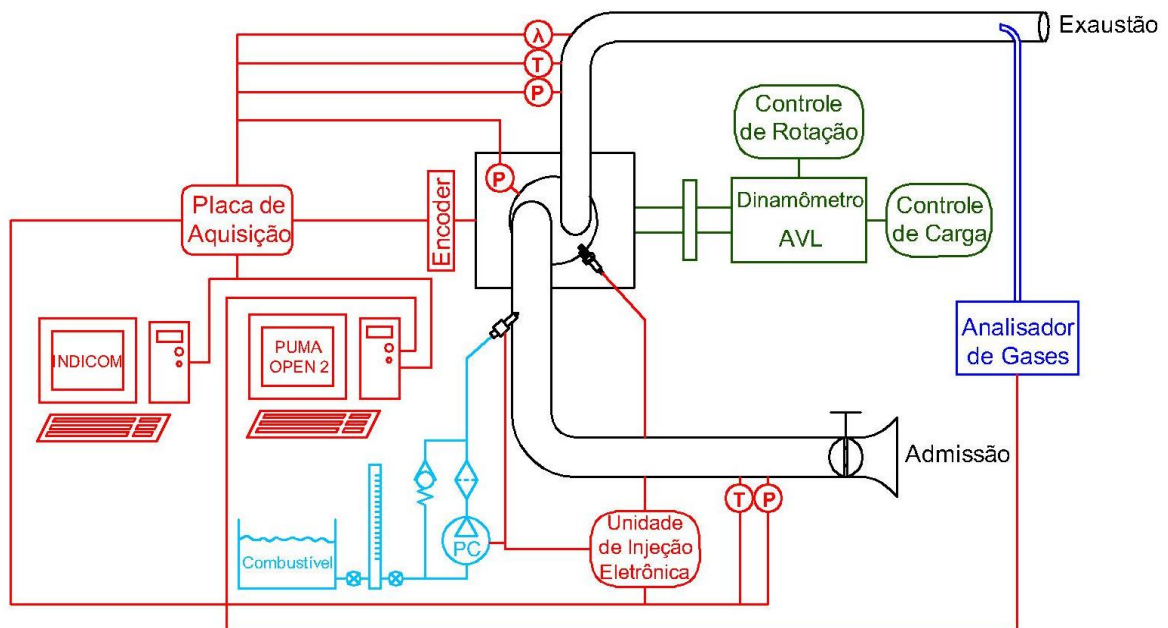


Figura 3.1 - Esquema da bancada experimental utilizada

3.1.2 Motor

A análise experimental foi desenvolvida em um motor monocilíndrico Agrale M90, originalmente ciclo Diesel, convertido para operação com etanol hidratado e ciclo Otto (ignição por centelha). O mesmo oferece como vantagens a possibilidade de variação de razão de compressão através do uso de anéis espaçadores e elevada robustez, permitindo operar em

condições adversas como, por exemplo, com detonação. A Tabela 3.1 resume as características do motor utilizado.

Tabela 3.1 - Características do motor

Parâmetro	Descrição
Número de cilindros	1
Diâmetro x curso (mm)	90,0 x 105,0
Volume deslocado (cm ³)	668
Razão de compressão original	19:1
Diâmetro da válvula de admissão (mm)	41,0
Diâmetro da válvula de exaustão (mm)	35,0
Aspiração	Natural
Levantamento da válvula de admissão (mm)	9,0
da válvula de exaustão (mm)	9,5
Abertura da válvula de admissão	36° BTDC
Fechamento da válvula de admissão	184° ATDC
Abertura da válvula de exaustão	204° BTDC
Fechamento da válvula de exaustão	64° ATDC
Marcha lenta (rpm)	1200-1300

Foram realizadas modificações no motor de teste com o intuito de reduzir a variabilidade cíclica da combustão. Um novo coletor de admissão foi produzido contendo um reservatório de ar de forma a inibir os efeitos da interação entre as ondas de pressão do escoamento. A pré-câmara original do cabeçote do motor foi preenchida para tornar a geometria da câmara de combustão semelhante às encontradas em motores de ignição por centelha convencionais. No lugar do orifício de conexão com a câmara principal instalou-se uma vela de ignição. Em posição oposta foi posicionado o sensor de pressão de cilindro. A vista inferior do cabeçote modificado é apresentada na Figura 3.2. Nesta, nota-se a planicidade da superfície superior do cabeçote. Essa superfície, em conjunto com o pistão e cilindro, forma uma câmara de combustão em forma de disco.

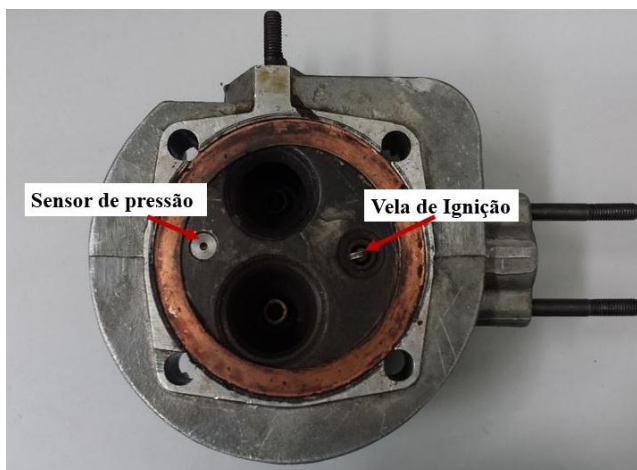


Figura 3.2 - Imagem do cabeçote do motor modificado, ilustrando o posicionamento da vela de ignição e sensor de pressão

A unidade de controle eletrônico FuelTech FT400 foi utilizada para gerenciamento dos parâmetros de injeção e ignição do motor de teste.

3.1.3 Dinamômetro

O dinamômetro AVL Dynoform 240 foi utilizado para aplicar carga ao motor de estudo. Este tem seu princípio de funcionamento baseado em correntes de Foucault, no qual um valor de corrente passa através de bobinas, induzindo um campo magnético que tende a resistir ao movimento do motor de combustão. A Figura 3.3 apresenta o dinamômetro utilizado.



Figura 3.3 - Dinamômetro AVL Dynoform 240[AVL, 2017]

Todo o sistema é controlado através do *software* PUMA OPEN 2, tendo sua interface apresentada na Figura 3.4.

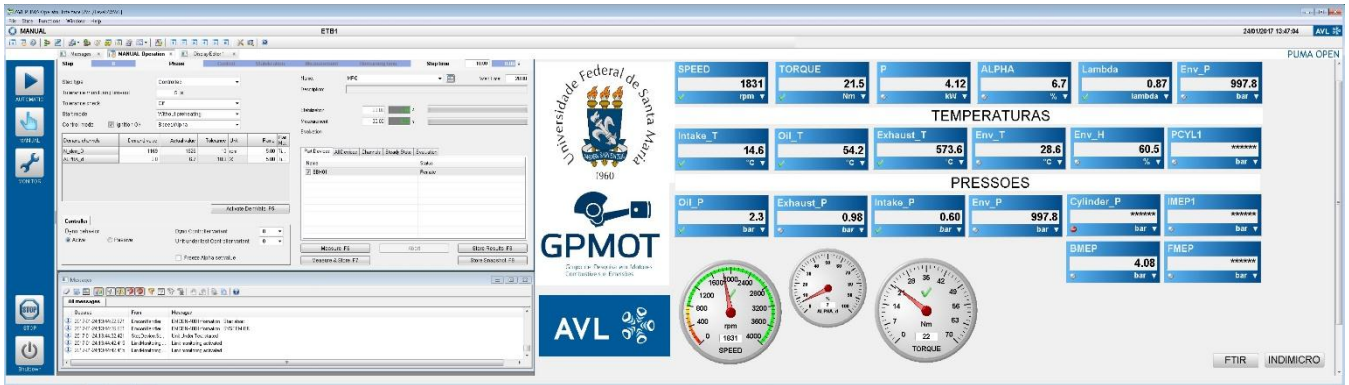
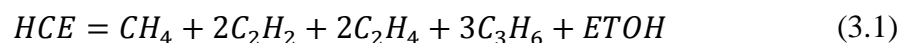


Figura 3.4 - Interface do *software* de controle AVL PUMA OPEN 2

Este, possibilita diversos modos de testes em malha fechada que buscam controlar parâmetros como torque, velocidade ou ambos. Devido ao objetivo dos testes, o modo de operação escolhido foi o *speed-alpha*, onde o sistema controla a rotação e o operador escolhe o valor de posição do acelerador (carga do motor).

3.1.4 Sistema de análise de emissões

A Figura 3.5 ilustra o analisador de gases utilizado para medição de emissões. Este possibilita a medição simultânea de até 27 espécies. Além dessas, outras seis espécies são fornecidas através de somatórios de espécies individuais. Por exemplo, os hidrocarbonetos totais provenientes do etanol, HCE, são dados por:



O equipamento tem seu princípio de funcionamento baseado na espectrometria infravermelho por transformada de Fourier. Resumidamente, uma luz branca em conjunto com um sistema de espelhos gera um interferograma padrão que passa pelas amostras adquiridas. Cada espécie química é capaz de absorver um comprimento de onda específico. A intensidade absorvida é diretamente proporcional à concentração da espécie. Assim, é possível mensurar os componentes dos gases de exaustão do motor. Maiores detalhes podem ser encontrados no apêndice B deste trabalho.



Figura 3.5 - Analisador de gases AVL Sesam i 60 FTIR [AVL, 2015]

Segundo o fabricante, as incertezas de medições para cada espécie química avaliada durante os testes realizados é de no máximo 2% da leitura total, variando de acordo com a faixa de medição definida. Todas as espécies são medidas em base úmida, ou seja, levam em conta a água nos produtos. Emissões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados e dióxido de carbono são reportadas no trabalho.

3.1.5 Determinação da eficiência de combustão

Sendo ZZ a espécie analisada já em base húmida, sua conversão de ppm para g/kWh pode ser dada através da (3.2). Dessa forma, a emissão específica *brake* da espécie ($BSZZ$) é dada pela multiplicação de sua fração mássica pela concentração em ppm e pelo fluxo mássico de gases de exaustão em kg/h. Tudo isso se encontrada dividido pela potência do motor medida no eixo, P_b (kW) [Nations, 2013]. As transformações das emissões de elementos em estado sólido em conjunto com as emissões de NOx são exceção a esta regra.

$$BSZZ = \frac{u_{zz}[ZZ]\dot{q}_{exh}}{P_b} \quad (3.2)$$

A eficiência de combustão é obtida simplesmente pelo balanço de energia que entrou no sistema e as espécies com poder calorífico maior que zero presentes na exaustão do motor [Heywood, 1988]. O método de medição utilizado no sistema de medição não possibilitou a medição de espécies homonucleares e espécies sólidas. Assim, emissões de H₂ e material particulado não puderam ser medidas.

Além disso, as emissões de hidrocarbonetos não queimados são dadas através do somatório de diferentes hidrocarbonetos, onde cada um possui um LHV diferente. Dessa forma, os valores de emissão de cada espécie individual foram utilizados baseados na (3.1).

$$\eta_c = 1 - \left(\frac{1}{\dot{m}_c LHV_c} \left(\dot{m}_{CO} LHV_{CO} + \dot{m}_{CH_4} LHV_{CH_4} + 2\dot{m}_{C_2H_2} LHV_{C_2H_2} \right. \right. \\ \left. \left. + 2\dot{m}_{C_2H_4} LHV_{C_2H_4} + 3\dot{m}_{C_3H_6} LHV_{C_3H_6} \right. \right. \\ \left. \left. + \dot{m}_{ETOH} LHV_{ETOH} \right) \right) \quad (3.3)$$

3.1.6 Instrumentação

O motor de testes foi instrumentado, como apresentado na Figura 3.6, de forma a possibilitar a análise de parâmetros em tempo real e, ainda, adquiri-los para posterior utilização como condições de contorno no *software* de simulação.

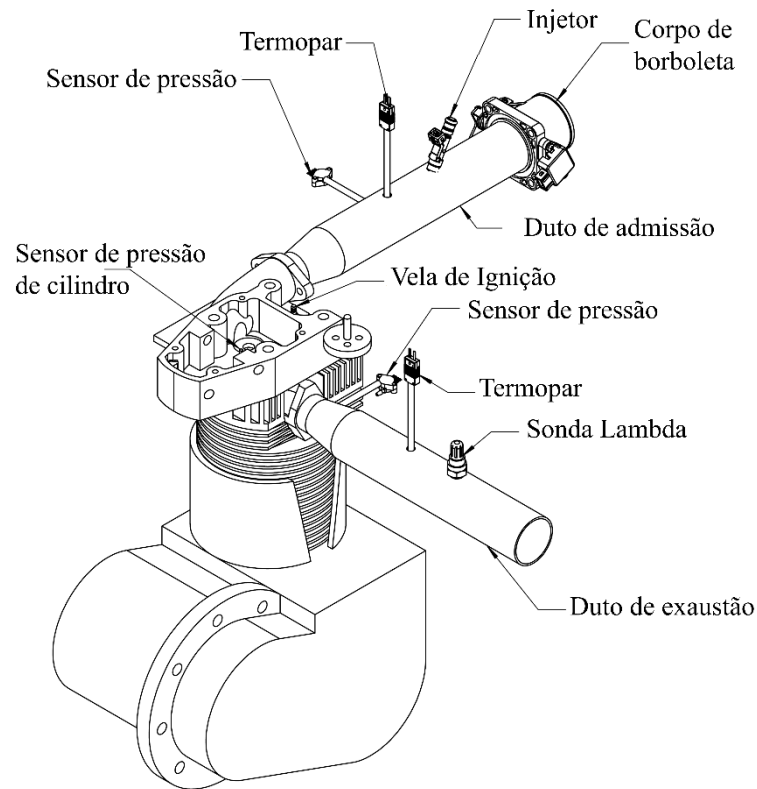


Figura 3.6 - Esquema da instrumentação do motor

Percorrendo o caminho do ar admitido, pode-se descrever a seguinte sequência de sensores: inicialmente, as condições de temperatura, pressão e umidade relativa são adquiridas. Após, o ar passa pelo corpo de borboleta e, em seguida, se mistura com o combustível injetado. Logo após, a temperatura e pressão médias dentro do coletor são mensuradas novamente através de um termopar tipo K e um sensor de pressão piezoresistivo MPX4250AP, respectivamente. Durante todo o ciclo, a pressão instantânea é adquirida através de um sistema de aquisição AVL Indicon que consta de um conjunto de sensor de pressão piezoelétrico de ortofosfato de gálio (AVL Gh14d) e um sistema de condicionamento de sinal AVL Indimicro. A temperatura e a pressão média são adquiridas novamente no duto de exaustão através do mesmo conjunto de sensores utilizados na admissão. Em seguida, tem-se o sensor de excesso de oxigênio (sonda lambda) Bosch LSU 4.2 e uma sonda para amostragem dos gases de exaustão para análise através do analisador de gases.

3.1.7 Misturas testadas

Para a avaliação do efeito do aumento da concentração de água, misturas padrão foram preparadas. Primeiramente, a concentração de etanol hidratado comercial era verificada com um alcoômetro. Este avalia o percentual volumétrico de etanol na mistura e requer que as medições sejam realizadas na temperatura de 20°C. Na ausência de sala climatizada, as misturas eram preparadas em horários do dia em que a temperatura se aproximasse de 20°C. Os objetivos de percentuais volumétricos de água, desconsiderando a mistura comercial, eram de 10, 20 e 30%. A identificação de cada mistura durante os testes e na apresentação dos resultados seguiu o padrão: EXXWYY; onde E refere-se ao etanol, XX ao percentual volumétrico deste, W, refere-se à água e YY ao percentual volumétrico desta. Assim, as misturas testadas foram E96W04, E90W10, E80W20, E70W30. Para verificação final das concentrações de água e etanol em cada mistura, uma amostra era retirada para cada fração volumétrica e analisada utilizando um densímetro Anton Paar 4500M. Suas características são apresentadas na Tabela 2.1 a seguir de acordo com as especificações do fabricante [Paar, 2012].

Tabela 3.2 - Características do densímetro Anton Paar 4500M

Faixa de medição	Densidade: 0 g/cm ³ a 3 g/cm ³
	Temperatura: 0°C a 100 °C (32°F a 212 °F)
	Pressão: 0 a 10 bar (0 a 145 psi)
Exatidão	Densidade: 0,0001 g/cm ³
	Temperatura: 0,05 °C/0,09 °F
Repetitividade	Densidade: 0,00005 g/cm ³
	Temperatura: 0,02 °C/0,04 °F

Assim, admitiram-se os valores de densidade e fração mássica obtidos no densímetro como referência para cálculos de consumo específico, eficiência, massa de água e massa de etanol em cada um dos pontos de operação testados.

3.1.8 Procedimento experimental

Em cada condição de teste se buscava o mínimo avanço de ignição para o máximo torque (MBT). Este, quando de acordo com a literatura, se dá experimentalmente quando os valores

lidos variam em 1% do máximo torque. . Por outro lado, verificaram-se grandes variações nas emissões de NOx com pequenas alterações do ponto de ignição. Assim, de forma a determinar a curva característica de máximo *brake* torque do motor de estudo, foram conduzidos testes experimentais, cruzando valores de ponto de ignição, torque e emissões de óxidos de nitrogênio. Isso resultou em um comportamento característico apresentado na Figura 3.7.

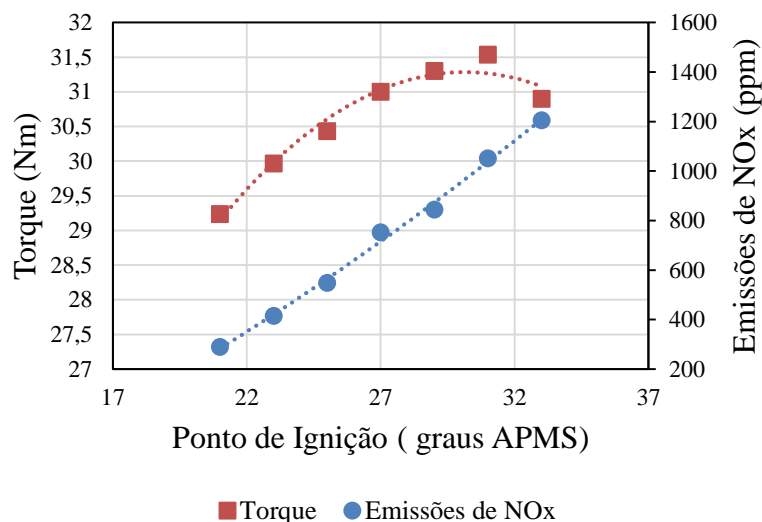


Figura 3.7 - Emissões de NOx e torque *versus* ponto de ignição

Pode-se perceber o significativo aumento nos níveis de emissões de NO_x quando alterado o ponto de ignição. Dessa forma, considerando os valores de rotação e razão de equivalência estabelecidos, a determinação da condição de operação se dava iniciando com um ponto de ignição bastante atrasado. Em seguida, adiantava-se o ponto de ignição até encontrar os maiores valores de torque. Feito isso, eram iniciadas as medidas de emissões e variava-se o ponto de ignição em dois graus para frente e para trás. O ponto que apresentasse o menor valor de NO_x era escolhido como ponto de torque máximo a ser adquirido.

Estando o motor em condição de MBT, era dado início ao processo de aquisição dos dados. Esses foram divididos em três tabelas de dados independentes, chamadas de DST (do inglês *Data Storage Tables*) de forma a organizar os pacotes gravados. A primeira DST apresentava os valores de pressões e temperatura ambiente, da admissão e da exaustão, bem como o torque, posição da borboleta e a rotação do motor. Na segunda, todos os valores provindos do FTIR eram gravados. A terceira e última adquiria os valores médios de 200 ciclos e outros valores estatísticos oriundos da pressão do cilindro. Medidas de consumo de combustível foram realizadas de forma manual pela utilização de uma bureta graduada. Os tempos dispendidos para consumo de 30 ml eram anotados. Devido à necessidade de aquisição

dos dados instantâneos de pressão do cilindro, um segundo computador foi utilizado, devido às diferentes taxas de aquisição. Todas as medidas, exceto consumo de combustível eram iniciadas através do sistema PUMA. Foram realizadas três medições para cada condição de operação de forma a possibilitar um tratamento estatístico para cada grandeza mensurada.

O roteiro de teste pode ser resumido nas seguintes fases:

1. Aquecimento do motor: operação do motor com carga parcial até atingir temperatura de óleo superior a 50°C
2. Definição da condição de operação: ajuste da rotação a ser testada e razão de equivalência.
3. Busca do ponto de MBT: ajuste do ponto de ignição e abertura de borboleta de forma a encontrar o ponto de máximo torque para cada condição de operação.
4. Aquisição de dados: medição e gravação dos parâmetros de avaliação bem como dados para pós processamento

Este procedimento de teste foi realizado para todas as cargas testadas e todas as misturas de etanol com água. Em cada troca de combustível, as linhas eram esvaziadas e preenchidas com o novo combustível para evitar contaminação.

A Figura 3.8 resume as condições de operação testadas experimentalmente. As quatro misturas foram testadas em três razões de compressão diferentes. Para cada uma destas, investigou-se o comportamento das misturas em duas condições de carga, tendo sido investigadas três rotações para cada uma delas. Assim, efeitos de carga parcial e plena puderam ser testados, bem como o efeito da rotação do motor.

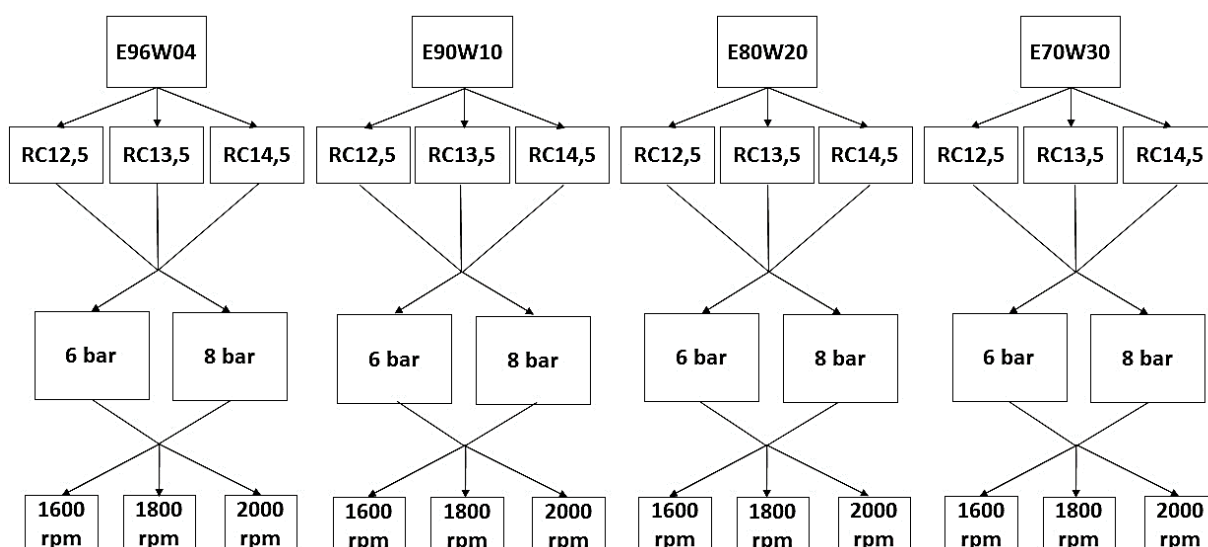


Figura 3.8 - Condições de operação testadas

3.1.9 Análise da incerteza de medição

O erro é, por natureza, intrínseco a um processo de medição de uma grandeza física, seja ele relacionado ao equipamento utilizado para medição ou do próprio operador [Taylor, 1997]. Desta forma, a maneira mais correta de se reportar o valor de uma grandeza medida é através de seu valor mais provável em conjunto com os limites referentes à incerteza da medição. A metodologia para determinação das incertezas de medições neste trabalho segue o procedimento apresentado na norma ISO [ISO/IEC, 2008] e tem como referências de suporte os trabalhos de Taylor, 1997, Garzón, 2012 e Nonaka, 2015 [Garzón, 2012; Nonaka, 2015; Taylor, 1997].

A incerteza de medição pode ser dividida em incertezas do tipo A e do tipo B. As primeiras podem ser obtidas a partir da análise de uma série de observações da grandeza medida. Já a segunda é obtida a partir de informações a respeito da grandeza medida (dados de calibração do equipamento, incertezas de medição do equipamento já reportadas) e é comumente relacionada com o equipamento de medição.

1. Incerteza do tipo A

Os valores de incerteza do tipo A foram obtidos a partir de no mínimo 3 observações experimentais. Desta forma, aplicou-se o seguinte equacionamento para obtenção dos valores:

$$s^2(\bar{x}) = \frac{1}{J(J-1)} \sum_{j=1}^J (\bar{x}_j - \bar{x})^2 \quad (3.4)$$

onde:

$s^2(\bar{x})$: variância da média global

J : número de observações da grandeza

\bar{x}_j : valores médios adquiridos para cada ponto

\bar{x} : média de todos os dados adquiridos

2. Incerteza do tipo B

A incerteza do tipo B, conforme afirmado anteriormente, é dependente da grandeza medida, sendo relacionada com medições prévias ou com dados de calibração do equipamento de medição. A fórmula geral para cálculo da incerteza do tipo B é:

$$U_B = \frac{B}{\sqrt{k}} \quad (3.5)$$

onde B é a variável relacionada ao instrumento (menor escala, valor disponibilizado pelo fabricante) e k é dependente do tipo de leitura realizado e forma de medição. Neste trabalho, o valor de k escolhido foi igual a 3. Este valor é indicado para casos em que o valor de k não é apresentado no certificado de calibração ou para instrumentos com indicadores digitais.

3. Incerteza combinada

A determinação dos valores de incerteza combinada, U_c , para grandezas medidas diretamente é dada por:

$$U_c^2 = U_A^2 + U_B^2 \quad (3.6)$$

Já para variáveis derivadas das grandezas diretas, resultantes de alguma operação matemática com as variáveis primárias, utilizou-se o método da derivada parcial para determinação da incerteza combinada descrito pela equação:

$$U_c^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 U_c^2(x_i) \quad (3.7)$$

onde:

f = variável função das variáveis medidas diretamente

$U_c(x_i)$ = incerteza combinada de cada uma das variáveis x_i

Para garantir um nível de confiabilidade da medição de 95%, os valores das incertezas combinadas foram multiplicados por um fator $k_p = 2$ que expande o nível de probabilidade dentro da distribuição *t-student*. Assim, os valores finais de incerteza combinada foram dados por:

$$U_{CE}(x) = U_C \cdot k_p \quad (3.8)$$

Com base nisso, as incertezas associadas a cada um dos sensores e instrumentos de medição foram calculadas, sendo apresentadas na Tabela 3.3. Esses valores foram utilizados para cálculo da incerteza propagada.

Tabela 3.3 - sensores utilizados e respectivas incertezas de medição

Dispositivo	Incerteza de medição associada
Transdutor de pressão do cilindro	0,3 % do fundo de escala
Transdutor de pressão da admissão	1,5% do fundo de escala
Transdutor de pressão da exaustão	1,5% do fundo de escala
Sensor de oxigênio	1,7% da medição
Consumo de combustível	1,8% da medição
Célula de carga	0,03 da tensão de saída
Termopares tipo K	0,75% da medição

3.2 Modelagem Numérica

3.2.1 Determinação da velocidade de queima laminar

Poucos estudos reportam valores de velocidade de queima laminar para misturas mais hidratadas. Visto que a montagem de um experimento para medição desta propriedade foge do escopo do trabalho, optou-se por determinar seus valores numericamente pelo uso do código de simulação unidimensional Chem-1D [Somers, 1994]. Este resolve, a partir das condições de contorno, determinados tipos de chama que estão programados tendo como valores de saída as taxas de queima, velocidades de queima laminar, temperaturas nas camadas de reação, etc. Possibilita a utilização de rotinas de refinamento adaptativo de malha, buscando uma malha refinada na região da chama. Assim, os gradientes das grandezas físicas em estudo podem ser bem capturados. Isso resulta em menor tempo computacional, uma vez que apenas a região da

chama é refinada e leva a resultados precisos. A opção de refinamento automático foi utilizada durante o trabalho.

Hermanns, 2007, descreve o problema de valor de contorno para solução de uma chama livre, adiabática, estacionária e unidimensional [Hermanns., 2007]. As principais equações resolvidas são apresentadas abaixo. A descrição completa das equações utilizadas é apresentada no trabalho de Hermanns, 2007. Assim, a equação da continuidade se torna:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0 \quad (3.9)$$

onde, ρ é a densidade da mistura e u é velocidade da mistura. A formulação da rotina para solução de chamas livres utiliza a simplificação para escoamentos reativos de baixo número de Mach. Assim, assume-se que a densidade é dependente apenas da temperatura:

$$\rho = \frac{p_0 \bar{M}}{RT} \quad (3.10)$$

na qual, p_0 é a pressão ambiente, R a constante universal dos gases, T a temperatura e \bar{M} a massa molar da mistura. A (3.11) representa a equação da energia simplificada para a solução da chama em estudo.

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u h) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda'}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \sum_{i=1}^{N_s} U_i Y_i h_i \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \sum_{i=1}^{N_s} D_i^T d_i \right) \quad (3.11)$$

onde,

h =entalpia específica da mistura

λ' = condutividade térmica

c_p = calor específico a pressão constante

U_i = velocidade de difusão das espécies

Y_i =fração mássica das espécies

N_s = número de espécies

D_i^T =coeficiente de difusão térmica da espécie i na mistura

d_i = termo que incorpora os efeitos de diversos gradientes e forças externas

h_i = entalpia específica da espécie i

Para o cálculo das velocidades de difusão foi adotado o modelo de Hirschfelder *et al*, 1954, com o coeficiente de difusão médio obtido por [Hirschfelder *et al*, 1954]:

$$D_{i,M} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^{N_s} \frac{X_j}{D_{i,j}}} \quad (3.12)$$

A equação da conservação das espécies, após as simplificações é apresentada na (3.13), onde ω_i é o termo fonte químico.

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho u Y_i) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho U_i Y_i) = \omega_i \quad (3.13)$$

A equação 3.14 foi utilizada para o fechamento do sistema de equações.

$$Y_{N_s} = 1 - \sum_{i=1}^{N_s-1} Y_i \quad (3.14)$$

Os efeitos de Dufour e Soret foram levados em conta na solução da chama. O efeito de Soret refere-se ao fenômeno pelo qual, devido ao gradiente de temperatura, espécies mais leves tendem a ir para zonas da chama com temperatura mais elevada. Enquanto isso, espécies mais pesadas tendem a migrar para zonas mais frias. Já o efeito de Dufour leva em conta a mudança na temperatura devido a um gradiente de espécies. Maiores informações a respeito das equações e da metodologia empregada para solução destas pode ser encontrada no trabalho de Hermanns, 2007.

Foi escolhido o mecanismo de SanDiego para os cálculos das reações do etanol, fato justificado pela região de temperatura e pressão que este foi ajustado e, principalmente, pelos dados existentes de literatura para comparação. Para verificação dos valores obtidos, simularam-se condições idênticas ao trabalho de Haas e Hermanns, 2015. Neste, foram calculadas e medidas velocidades de queima para misturas com percentuais de 10 e 20% v/v de água em etanol em diferentes condições de temperaturas. De forma a verificar os resultados obtidos, realizou-se uma comparação para alguns pontos de operação. Após isso, determinaram-se os valores de velocidade de queima para misturas com 6%, 10%, 20% e 30% de água em etanol em conteúdo volumétrico para a temperatura de 300K e pressão de 1bar, condição essa ainda não reportada na literatura. A Tabela 3.4 apresenta um resumo dos parâmetros utilizados para solução das equações e as respectivas condições de contorno baseados no trabalho de Nonaka, 2015 [Nonaka, 2015].

Tabela 3.4 - Parâmetros utilizados na simulação

Parâmetro	Valor
Solver	
Critério de convergência	1.0 e-10
Número máximo de iterações	100000
Modelos	
Esquema de diferenciação	Exponencial
Tipo de chama	Livre
Tipo de simulação	Estacionária
Modelo de transporte	<i>Mixture averaged</i>
Difusão térmica	Ativa
Química	Detalhada
Condições de contorno	
Temperatura na entrada	300 K
Pressão na entrada	1 bar
Mecanismo	San Diego
Malha	
Número de pontos	200
Limite direito	2 cm
Limite esquerdo	-0,5 cm
Esquema de interpolação	Linear

3.2.2 Determinação do tempo de indução

Durante a operação de um motor de combustão interna, diversos fenômenos agem simultaneamente. Dessa forma, é difícil atribuir uma causa específica para determinado comportamento verificado. A combustão, por exemplo, é função de diversos fenômenos, podendo-se citar efeitos cinéticos, termodinâmicos e fluidodinâmicos. A cinética química foi desacoplada dos demais efeitos através do estudo numérico da combustão em um reator perfeitamente misturado. Nesse tipo de reator, considera-se um dispositivo sem entrada e saída de massa, com um campo de velocidades nulo. Assim, os efeitos fluidodinâmicos podem ser desprezados. Além disso, é possível controlar as condições iniciais, garantindo essas para as

diferentes misturas estudadas, desacoplando, assim, os efeitos termodinâmicos. Para esta análise, optou-se pelo *software* aberto CANTERA que possibilita a solução de diversos tipos de reatores e chamadas. Além disso, utiliza métodos de solução otimizados com algoritmos de integração adaptativos, diminuindo, assim, o tempo dispendido durante a simulação. O *software* ainda possibilita a compilação em diversas linguagens de programação como FORTRAN, Python e MatLab.

Fez-se uso de um reator de massa fixa e pressão constante para realização do estudo. A condição de pressão constante em conjunto com a temperatura inicial permitiu a representação de condições pontuais encontradas no motor de combustão interna.

Aplicando a conservação de energia ao volume fechado da Figura 2.10 representado pela linha tracejada e realizando as substituições adequadas, obtém-se o seguinte conjunto de equações diferenciais com as respectivas condições iniciais apresentadas:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_i(\bar{h}_i \dot{\omega}_i)}{\sum_i([X_i] \bar{c}_{p,i})} \quad (3.15)$$

onde,

T =temperatura

t =tempo

\dot{Q} = taxa de transferência de calor

V =volume do reator

\bar{h}_i =entalpia molar da espécie química

$\dot{\omega}_i$ =taxa de produção líquida de cada espécie

$[X_i]$ = concentração molar da espécie química

$\bar{c}_{p,i}$ =calor específico molar à pressão constante da espécie química

A (3.16) descreve a variação da concentração molar de cada espécie química.

$$\frac{d[X]_i}{dt} = \dot{\omega}_i - [X_i] \left[\frac{\sum \dot{\omega}_i}{\sum_j [X_j]} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right] \quad (3.16)$$

Sendo as condições iniciais:

$$T(t = 0) = T_0$$

$$[X_i](t = 0) = [X_i]_0$$

A solução das equações resulta na variação temporal das concentrações das espécies e dos perfis de temperatura dentro do cilindro.

Foi realizado um estudo de independência de passo de tempo de integração com o intuito de minimizar sua influência na solução. A Tabela 3.5 apresenta os valores de tempo de indução obtidos para diferentes passos de tempo. Esses foram calculado pelo tempo dispendido para que fosse verificado um pico de concentração do radical OH. O tempo computacional aproximado para simular um caso de uma condição de operação é apresentado em conjunto na tabela.

Tabela 3.5 - Independência de passo de tempo

Passo de tempo (s)	Tempo de indução (10^{-4}) (s)	Tempo computacional médio(s)
10^{-6}	1.67786	19
10^{-7}	1.67791	32
10^{-8}	1.67790	370
10^{-9}	1.67785	10598

Apesar de não ser verificado mudanças sensíveis nos valores de tempo de indução, escolheu-se um passo de tempo de 10^{-8} , pois, condições de temperatura e pressões elevadas apresentam tempos de indução na ordem de 10^{-6} . As faixas de pressão e temperatura foram escolhidas de acordo com as observações experimentais. Para tal escolha, alguns pontos foram analisados no *software* GT-Power visando à obtenção dos valores de temperatura e pressão empregando sua rotina de análise de pressões.

Os diversos mecanismos de reação apresentados na revisão bibliográfica foram utilizados neste trabalho. De forma a possibilitar a análise da influência do aumento da concentração de água no tempo de indução, verificou-se cada mecanismo para garantir que as reações de iniciação que levam em conta a água estavam presentes. De todos os mecanismos utilizados, apenas o mecanismo de Galway apresentou a reação de decomposição de H_2O_2 pela água. Marinov não apresenta a dissociação de H_2O_2 por nenhum mecanismo de terceiro corpo e os demais apresentam apenas a dissociação de H_2O_2 por terceiro corpo. Dessa forma, o mecanismo de Galway foi utilizado para cálculo do tempo de indução das misturas, sendo suas reações de iniciação principais apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 3.6 - Principais reações de formação de radicais do mecanismo de Galway

Posição no mecanismo	Reação
1	$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$
30	$H_2O_2(+H_2O) \rightleftharpoons OH+OH(+H_2O)$
33	$H_2O_2(+M) \rightleftharpoons OH+OH(+M)$

A metodologia empregada para obtenção dos valores de tempo de indução pode ser resumida através da imagem da Figura 3.9. Inicialmente, eram adquiridos os valores de pressão instantânea do cilindro. Após isso, estes eram inseridos como parâmetros de entrada no *software* GT-Power para obtenção dos valores de temperatura e pressão a serem analisados, com base no perfil de liberação de calor. Os valores de pressão e temperatura eram utilizados como condições iniciais para análise na rotina CANTERA a qual resultava nos valores de evolução temporal da espécie OH. Era então determinado o tempo de indução com base no ponto onde se encontrava o aumento do radical OH.

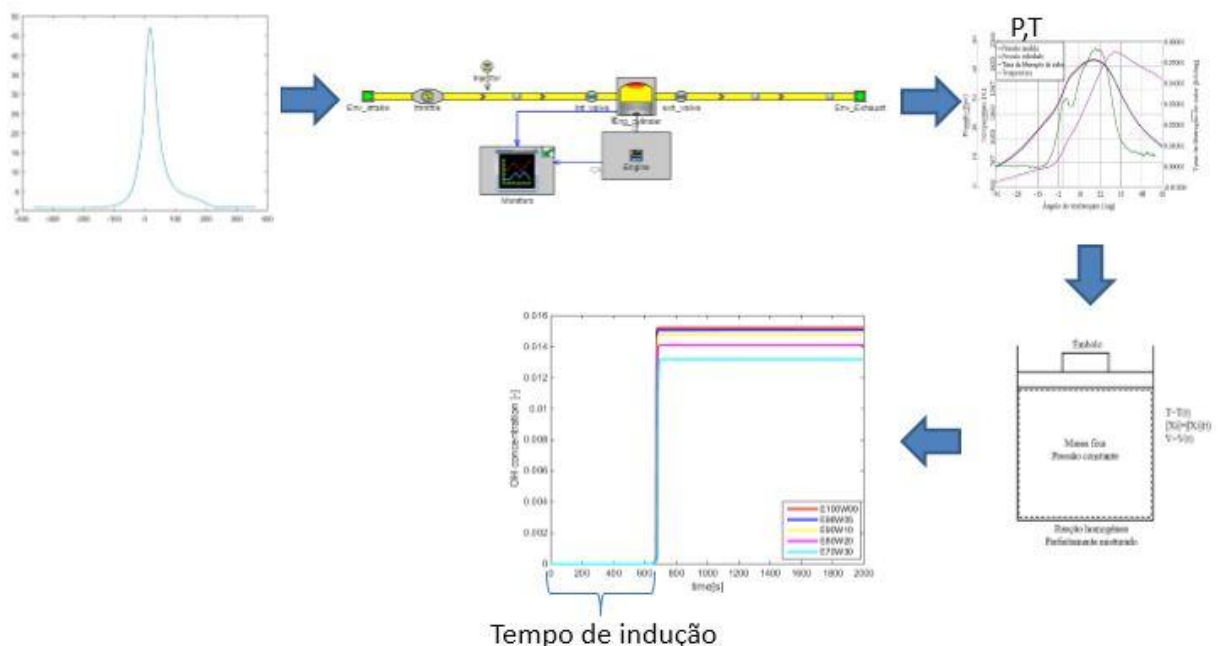


Figura 3.9 - Metodologia para determinação do tempo de indução

3.2.3 Análise com o pacote GT-Power

O pacote de simulação unidimensional em volumes finitos, GT-Power, foi utilizado como ferramenta de auxílio ao presente trabalho. Esse pacote tem sua estrutura orientada ao objeto, na qual, além da solução das equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento, diferentes tipos de modelos fenomenológicos podem ser escolhidos para simular condições de operação e/ou analisar dados obtidos experimentalmente [Bos, 2007; Gamma, 2016a]. Neste caso, o modelo é capaz de, através de condições de contorno como pressão, massa e temperatura e outros parâmetros geométricos, realizar um balanço térmico durante todo o ciclo do motor. Entre as rotinas disponíveis no software, a rotina numérica TPA (do inglês *Three Pressures Analysis*) é a que possibilita a análise completa do sistema térmico e da combustão. Esta rotina faz uso das três pressões (admissão, exaustão e de dentro do cilindro) para os cálculos de propriedades de estado e combustão e foi aplicada para a análise dos dados adquiridos no presente trabalho. Em cada ciclo, propriedades como fração de gás residual, temperatura da mistura admitida, entre outras são calculadas. Além disso, durante a combustão existe uma divisão da câmara de combustão em duas zonas distintas, uma onde a mistura já foi queimada e a outra onde ainda existe mistura fresca a ser queimada. Assim, é possível obter valores de temperatura para cada zona e valores de fluxo de calor da mistura para a parede.

Durante os testes, pela não disponibilidade de maior número de sensores de pressão absoluta instantânea, não foi possível realizar a aquisição dos dados instantâneos da pressão de admissão e da exaustão, de forma a se obter vetores pressão vs. grau de giro do virabrequim. Este problema foi contornado modelando-se todo o sistema de admissão e exaustão e gerando tais valores via o *software* de simulação. Além disso, adquiriram-se os valores de pressão média nos coletores para comparação com os valores obtidos durante o cálculo do *software*. Para isto, foi necessária a medição dos coeficientes de descarga tanto do cabeçote quanto do corpo de borboleta bem como as dimensões dos coletores de admissão e exaustão de forma a representar efeitos de sobreposição de ondas de pressão como *ram effect*, importantes para que se possa corretamente estudar a combustão no cilindro. A metodologia utilizada para medição dos parâmetros citados acima é baseada no trabalho de Lanzaova, 2013.

Em cada duto reto do modelo, a equação da conservação da quantidade de movimento descrita na (3.17) era resolvida explicitamente. Enquanto que nas conexões (válvulas, corpo de borboleta e estrangulamentos), a modelagem foi realizada através de orifícios que possuem coeficientes de descarga e dimensões características, possibilitando o cálculo da vazão mássica

real. A descrição das condições de contorno e equações auxiliares pode ser encontrada no trabalho de Bos, 2007 [Bos, 2007]

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + C_f \frac{\rho u^2}{2} \pi D = 0 \quad (3.17)$$

O processo de validação do modelo utilizado contendo estudos de independência de malha é apresentado no trabalho de LanzaNova [LanzaNova, 2013], sendo neste trabalho inserido apenas as características citadas anteriormente. A Figura 3.10 ilustra o modelo utilizado.

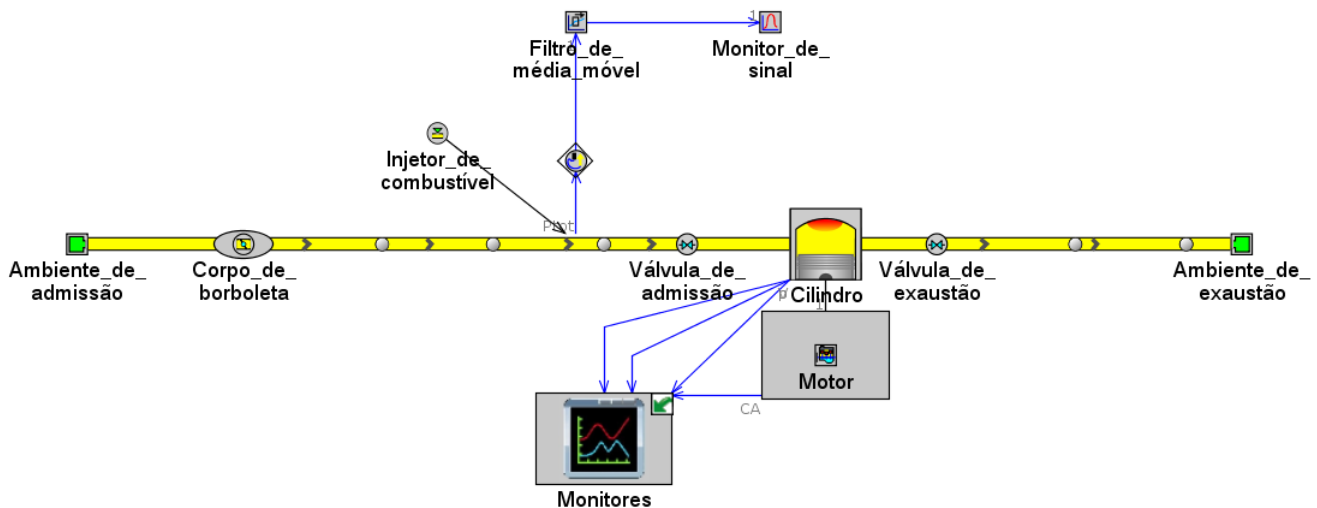


Figura 3.10 - Modelo representando o motor no *software* GT-Power

A rotina de análise das três pressões pode ser resumida nos seguintes passos (GAMMA, 2016b):

- 1) Para o primeiro ciclo uma taxa de queima qualquer é utilizada e nenhuma análise de pressão é realizada;
- 2) Para o segundo ciclo e os seguintes, a simulação que segue será pausada no começo de cada ciclo e será calculada a taxa de queima aparente usando as condições armazenadas no cilindro (tipicamente no fechamento das válvulas de admissão) juntamente com a medida do perfil de pressão. O perfil de

injeção (se houver um injetor presente) e a taxa de transferência de calor são dadas a partir dos resultados do ciclo anterior;

- 3) A simulação seguinte continua e a taxa de queima aparente calculada no passo anterior é imposta durante o ciclo;
- 4) Os ciclos são repetidos até que a convergência seja alcançada.

A análise no software foi realizada para cargas de 6 bar e rotações de 1800 rpm, para todas as concentrações de água testadas. Resultados experimentais como pressão do cilindro, temperatura de admissão e exaustão, massa de ar e combustível, entre outros, foram utilizados como dados de entrada no modelo.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais são apresentados em duas diferentes seções. A primeira ilustra o efeito do aumento da concentração da água sobre parâmetros de desempenho e emissões do motor e abre espaço a elaboração de hipóteses a serem testadas. Estas são testadas e apresentadas na segunda seção, visando a uma utilização mais eficiente das misturas hidratadas, buscando maiores eficiências de conversão.

4.1 Efeito do aumento da concentração de água

Esta seção apresenta os resultados obtidos para o motor em sua razão de compressão original. Desta forma, é possível avaliar os efeitos da substituição direta do etanol combustível por misturas com maiores concentrações de água. Esta avaliação abrange parâmetros de desempenho e emissões e são assim apresentados abaixo.

4.1.1 Dados de desempenho

Iniciando a análise pela eficiência indicada do motor, pode-se, imediatamente, perceber o efeito negativo causado pelo aumento da concentração de água. A Figura 4.1 apresenta um decaimento abrupto no valor da eficiência com o aumento da concentração de água, chegando a um decréscimo de 17 % para a mistura com 30%v/v de água. Todas as misturas possibilitaram a operação em MBT sem ocorrência de detonação. Este parâmetro foi monitorado através da utilização do valor de máxima taxa de aumento de pressão em 2,5 bar/grau de virabrequim. Além disso, o perfil de pressão do cilindro era acompanhado. Caso esse apresentasse ruídos no sinal, o ponto de ignição era atrasado. Esse decaimento nos valores de eficiência indicada pode ser atribuído a diversos fatores. Inicialmente, espera-se que as maiores concentrações de água diminuam a temperatura da carga e ainda atuem como substância de diluição. Assim, o processo de combustão pode vir a ser deteriorado, acarretando menores eficiências de combustão. Além disso, a redução da temperatura, menor serão os valores de velocidade de propagação de chama[Said, 2012]. Desta forma, o tempo dispendido durante o processo de combustão será maior, possibilitando uma maior perda por transferência de calor para as paredes. Por fim, o aumento da concentração de água no combustível faz com que uma maior parte do calor liberado seja utilizado como calor sensível pela mistura.

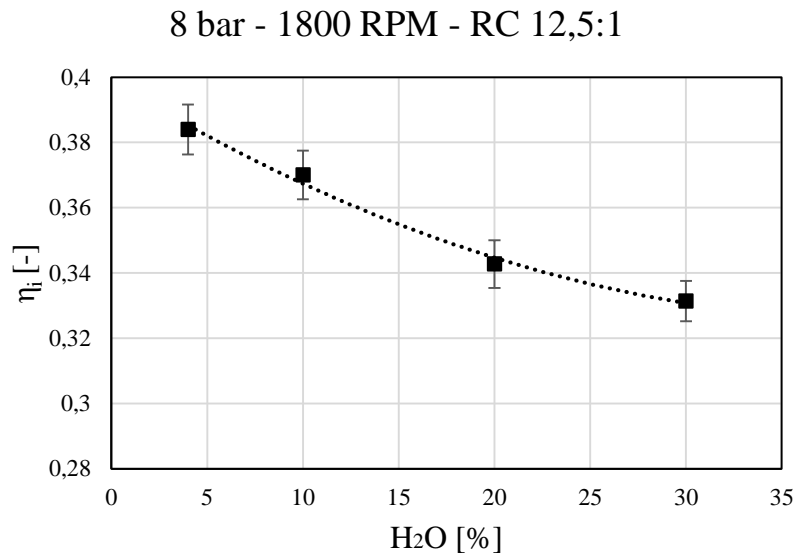


Figura 4.1 - Variação da eficiência indicada para diferentes concentrações de água em etanol

Dessa forma, esses fatores foram analisados de forma a encontrar o efeito que possui maior influência nos valores de eficiência indicada. A diminuição da temperatura adiabática de chama com o acréscimo da concentração de água é reportada por Breaux, 2012. Em consonância, Lanzasova, 2013, reportou uma diminuição das temperaturas das zonas queimadas e não queimadas para maiores concentrações de água. Logo, os valores de velocidade de chama laminar são reduzidos com o acréscimo de água dada a relação da velocidade de propagação de chama com a temperatura. Isto deve ter impacto direto na eficiência e duração da combustão. Dessa forma, através das emissões medidas das emissões determinou-se os valores de eficiência de combustão. Esses são apresentados na Figura 4.2. As concentrações iniciais de água de 6 e 10% pouco influenciaram a eficiência de combustão. Entretanto, maiores percentuais de água acarretaram uma sensível diminuição dessa propriedade. Assim, é possível atribuir a diminuição da eficiência indicada para as misturas contendo 20 e 30% de água em etanol aos menores valores de eficiência de combustão.

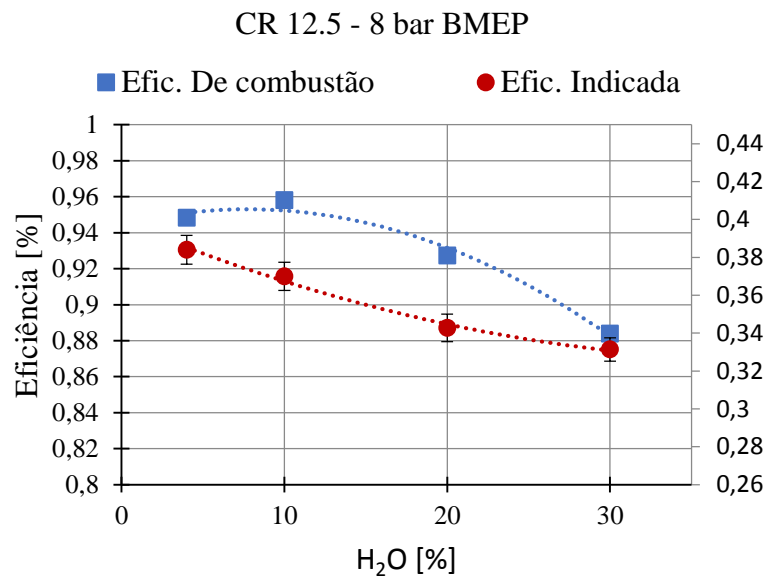


Figura 4.2 - Valores de eficiência indicada e eficiência de combustão em função da concentração de água para 1800rpm e 8 bar de BMEP.

A diferença dos valores de eficiência indicada para as misturas E96W04 e E90W10 fica dentro da incerteza de medição do experimento. Portanto, não se pode afirmar que tenha ocorrido um decréscimo nos valores desse parâmetro de um combustível para o outro. Pode-se, entretanto, supor que caso essa diminuição exista, não seja resultado dos valores de eficiência de combustão e sim da utilização da energia como calor sensível no aquecimento da mistura. Os valores de eficiência volumétrica para os diferentes percentuais de água em 1800 rpm são apresentados na Figura 4.3.

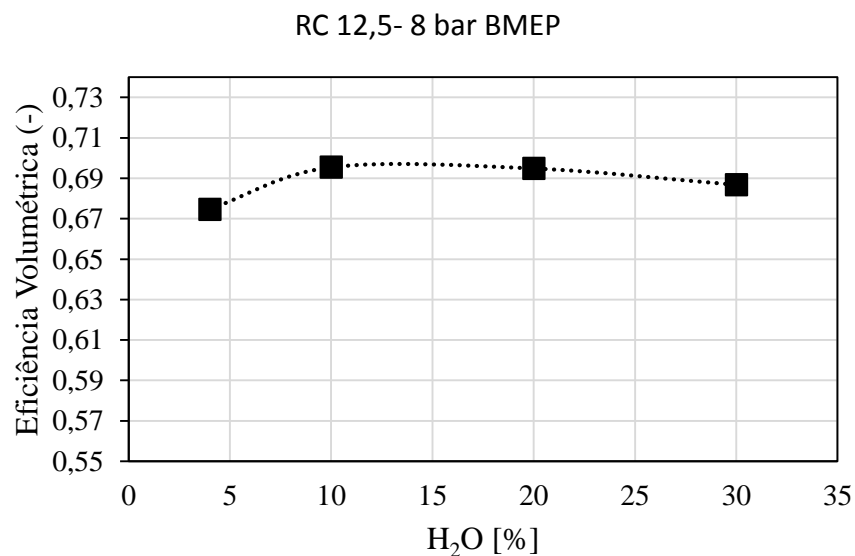


Figura 4.3 - Eficiência volumétrica para diferentes percentuais de água.

Estes apresentam baixa influência em relação ao acréscimo de percentual de água. O resfriamento da carga para todas as condições é aproximadamente constante, uma vez que a quantidade de etanol injetada possui pequena variação.

Os valores de duração de combustão apontam para uma baixa sensibilidade em relação ao percentual de água. Esses são apresentados na Figura 4.4. Percebe-se que a maior diferença percentual entre os valores obtidos foi de aproximadamente 10 %. Esse fato pode ser atribuído às menores velocidades de propagação de chama. Autores como Brewster,2007, e Lanzanova,2013, apontam para um sensível acréscimo nos valores de duração da combustão com o aumento da concentração de água. Este parâmetro possui relação direta com a geometria do motor. A variação encontrada aponta para uma baixa dependência em relação à água. O aumento na concentração de água é compensado ao se utilizar pontos de ignição mais adiantados. Assim, a combustão ocorre cada vez mais próxima do ponto morto superior, ou seja, em volumes cada vez menores, acelerando assim o processo de queima. A análise detalhada dos traços de pressão apresentada na seção 5.2 possibilita o acompanhamento do processo de liberação de energia dando base para explicações relacionadas a esse comportamento da duração de combustão.

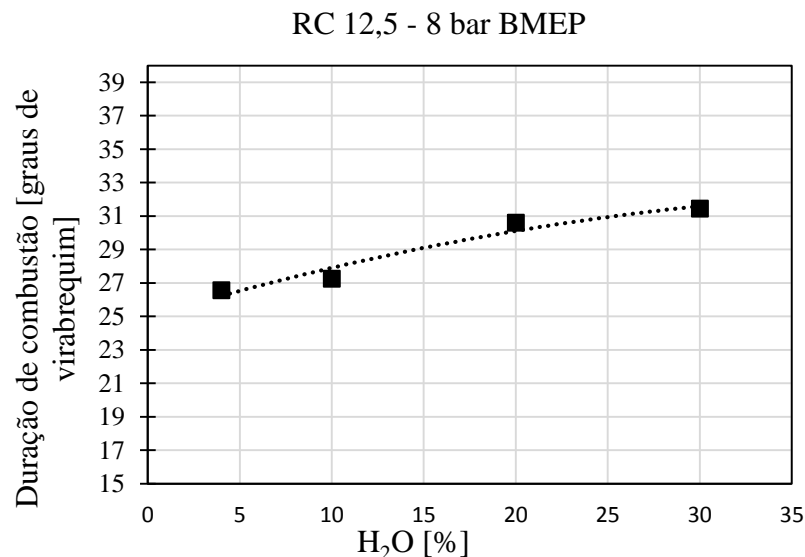


Figura 4.4 - Valores de duração de combustão em função da concentração volumétrica de água para 1800 rpm e 8 bar de BMEP.

Valores de duração de combustão para outras condições de operação podem ser encontrados na Figura 4.5. Além desses, outros dados de desempenho, obtidos através da análise dos traços de pressão do cilindro são apresentados. A duração da combustão (10% a 90% da MFB), apresentou pequenas variações nos valores obtidos para a carga apresentada de

8bar de BMEP. O aumento da rotação do motor diminuiu a dispersão dos valores de duração de combustão, sendo que para 2000 rpm a maior variação é menor que 5%. Uma das justificativas pode ser a maior intensidade de turbulência dentro do cilindro. Esta é diretamente proporcional à rotação do motor [Han *et al.*, 1995]. Escoamentos com maior energia cinética apresentam menor sensibilidade a características do combustível, uma vez que essa melhora o processo de mistura e acelera a taxa de queima[Baumgarten, 2013; Lenz, 1992]. Ainda, o aumento da rotação resulta em menores perdas por transferência de calor em cada ciclo [Heywood, 1988] e, conseqüentemente, em maiores temperaturas da zona não queimada, favorecendo o processo de combustão.

Os valores do ângulo de 50% de fração de massa queimada e de máxima pressão seguem tendências semelhantes. O fato mencionado de se utilizar pontos de ignição mais adiantados é perceptível nessa figura. Ambos apresentam um comportamento decrescente com o aumento do percentual de água. Isto é atribuído, principalmente, aos avanços de ignição cada vez mais adiantados para as misturas mais hidratadas, de forma a superar as velocidades de queima laminar inferiores para estes combustíveis. Assim, ainda que a propagação de chama seja mais lenta, o avanço da ignição faz com que a combustão aconteça mais próxima ao ponto morto superior, em valores de pressão absoluta superiores aos do etanol hidratado. Esta pressão absoluta aumenta a densidade dos gases não queimados, influenciando a duração de combustão final. Entretanto, os pontos de ignição mais adiantados têm um efeito negativo que é o aumento do trabalho de compressão, diminuindo assim o trabalho útil final e os valores de eficiência indicada, como mostrado na Figura 4.1. Caso não fosse compensado o avanço de ignição, os valores de duração de combustão aumentariam sensivelmente [Lanzanova, 2013].

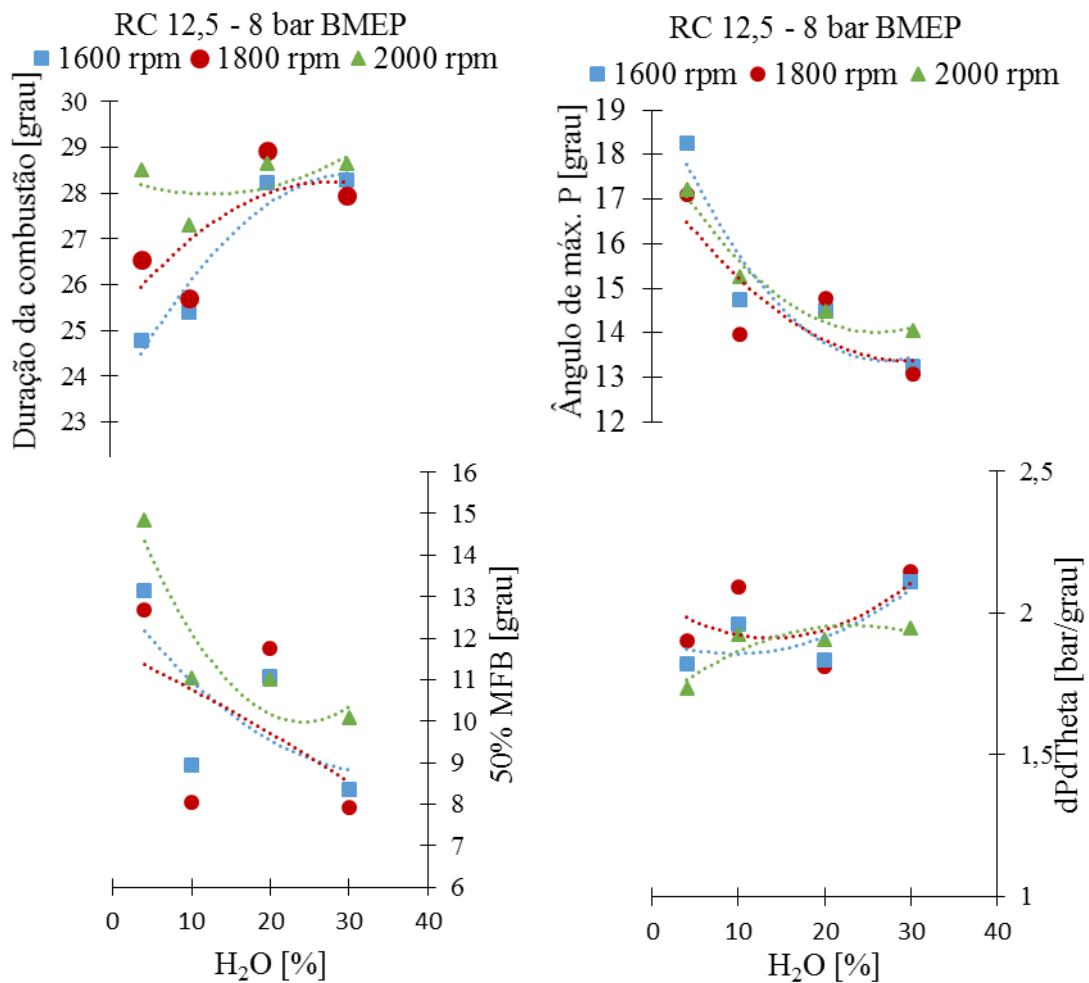


Figura 4.5 - Comparação de parâmetros de desempenho para razão de compressão de 12,5:1 a 8 bar de BMEP e 1800 rpm: a esquerda- duração de combustão (10% a 90 % de MFB) e posição dos 50% de MFB; a direita- posição angular do valor de máxima pressão do ciclo e taxa de aumento de pressão.

Ainda, na Figura 4.5 é possível observar os valores da máxima taxa de aumento de pressão ($dP_d\theta$). Inicialmente, em uma condição de detonação, determinou-se o valor limite da taxa de aumento de pressão para operação segura do motor, sendo este de aproximadamente 2,5 bar/grau. Desta forma, em todas as condições de operação estes valores foram mantidos abaixo do valor limite. Não existe uma tendência clara da variação deste parâmetro com o aumento do percentual de água, uma vez que este é um efeito combinado do ponto de ignição, percentual de água e propriedades do escoamento e mistura.

Por fim, avaliou-se a estabilidade de operação do motor para as diversas misturas de etanol e água. A bibliografia existente indica que para garantir a dirigibilidade de veículos, os

valores de covariância da pressão média efetiva indicada devem permanecer abaixo de 10% em todas as condições de operação. Já para o tratamento de emissões, é necessário que estes valores não ultrapassem 3%. A obtenção de valores abaixo deste patamar durante os testes experimentais demonstra a estabilidade de operação do motor. Como este parâmetro é derivado da pressão média efetiva indicada que provém do traço de pressão, é possível afirmar que não existem grandes variações ciclo a ciclo.

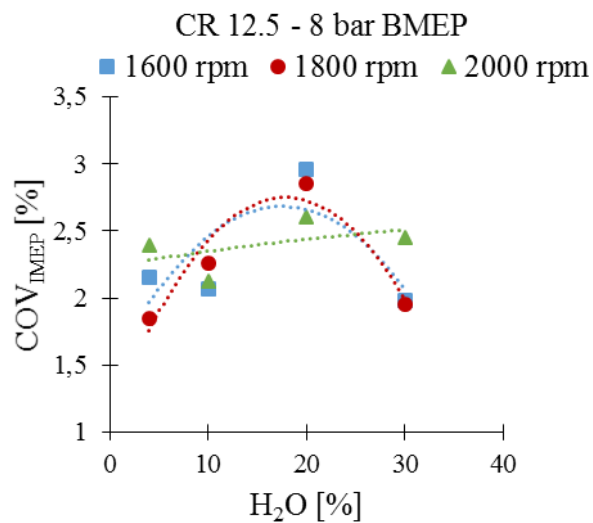


Figura 4.6 - Covariância da pressão média efetiva indicada para razão de compressão de 12,5:1, rotações de 1600 rpm, 1800 rpm e 2000 rpm e diferentes percentuais de água.

4.1.2 Emissões

Os valores de concentração das espécies químicas regulamentadas na exaustão do motor são apresentados na Figura 4.7. A partir da análise destes é possível determinar o efeito do aumento da concentração de água na combustão. Existe um aumento considerável nas emissões de hidrocarbonetos não queimados, conforme aumenta a concentração de água. Este resultado corrobora os resultados da eficiência de combustão apresentados na Figura 4.2. Tendência semelhante foi encontrada por Munsin, 2014, sendo esta atribuída a queima incompleta do combustível. Ou seja, quanto maior a concentração de água, maior a quantidade de combustível não queimado. Os mecanismos que são relacionados com a emissão de hidrocarbonetos não queimados são principalmente depósito de combustível nos espaços dos componentes e extinção de chama. Esta última pode ocorrer pela mistura se encontrar além dos limites de

flamabilidade e pela passagem da chama em espaços pequenos onde a razão entre a área de troca de calor e a área da chama seja grande ou em contato com superfícies frias. Caso exista um núcleo de mistura frio, pode provocar a extinção da chama ao entrar em contato com ela, gerando uma combustão incompleta [Heywood, 1988]. Uma vez que a geometria do motor manteve-se a mesma durante todos os testes, supõe-se que o fenômeno de extinção de chama possa ser dominante. O efeito de depósito de combustível entre as ranhuras pode ser favorecido com o acréscimo de pressão. Entretanto, isto não ocorreu durante os testes, como será ilustrado no final do capítulo. Nesse, as maiores pressões dentro da câmara levaram a uma diminuição das emissões deste poluente.

Se por um lado as temperaturas mais baixas levam a um aumento da concentração de hidrocarbonetos não queimados, pelo outro, levam à diminuição das emissões de NO_x. Sendo o mecanismo térmico ou de Zeldovich, o principal mecanismo de formação de óxidos de nitrogênio neste tipo de motor, fica evidente que menores temperaturas acarretam em uma direta diminuição de emissões destes poluentes. As emissões de CO₂, por sua vez, são relacionadas à combustão completa do combustível. Assim, o aumento das emissões de HC é acompanhado de redução nas emissões de CO₂ uma vez que parte do carbono proveniente do combustível permanece na forma de compostos intermediários como C₂H₂ e C₂H₄ entre outros.

Por fim, ainda verifica-se uma diminuição nos valores de emissão de monóxido de carbono. A possível justificativa para esta emissão é o acréscimo das emissões de HC. Isto resulta em uma diminuição na disponibilidade de carbono para gerar a oxidação parcial. Entretanto, um estudo mais aprofundado verificando-se as rotas de formação desse composto, deve ser realizado para confirmação desta hipótese.

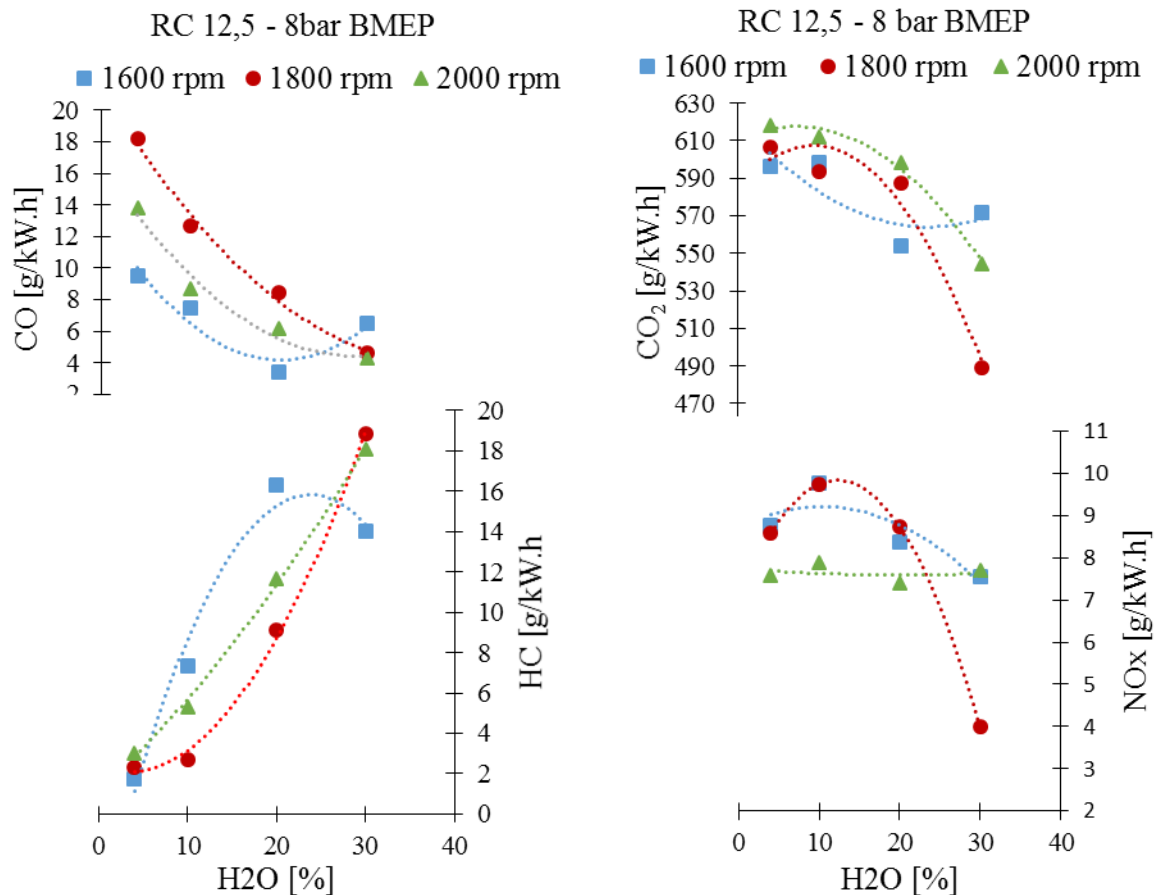


Figura 4.7 - Comparação dos valores de emissões para razão de compressão de 12,5:1 a 8 bar de BMEP e 1800 rpm: a esquerda- emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados; a direita-emissões de dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio.

4.2 Variação da razão de compressão e ponto de ignição

4.2.1 Influência do ponto de ignição

Nesta seção a hipótese elaborada de que maiores percentuais de água podem permitir a operação com maiores razões de compressão é testada e seus resultados são apresentados. Para essa verificação, verificou-se os valores de eficiência indicada para diferentes pontos de ignição. O objetivo foi avaliar a viabilidade de se operar em condições de máximo torque para cada condição de operação e ainda fazer uso de ponto de ignição adiantados sem a ocorrência de detonação. As condições de operação testadas foram definidas por três razões de compressão (12,5-13,5-14,5), duas cargas (6 e 8 bar) e duas rotações (1800 rpm e 2000 rpm). Cada mistura foi testada inicialmente na mesma condição de operação do teste em MBT inicial. Após a aquisição dos dados para este ponto, variou-se o ponto de ignição 6 graus para frente e 6 graus

para trás do ponto de ignição inicial, adquirindo-se os valores de consumo de combustível e traços de pressão para cada um destes. Para condições limitadas por detonação, os testes foram realizados mais próximos do MBT quanto possível.

4.2.1.1 RC 12,5

Os resultados de eficiência indicada para a razão de compressão de 12,5:1 são apresentados nas Figura 4.8 e Figura 4.9. A primeira apresenta os resultados para a carga de 6 bar de BMEP. Nesta condição, verifica-se uma inversão dos valores de eficiência indicada das duas misturas mais hidratadas. A mistura E70W30 resulta em valores de eficiência indicada superiores aos da mistura E80W20. Para cargas intermediárias, o efeito de transferência de calor passa a ser mais aparente. Como o motor de estudo é arrefecido a ar, a temperatura de parede pode variar de acordo com o combustível utilizado, com o tempo de funcionamento e temperatura do ambiente da célula de teste. Dessa forma, uma hipótese é que na condição de teste realizada, a temperatura de parede do cilindro era superior para a mistura mais hidratada. Isso levou a uma menor perda por transferência de calor e, conseqüentemente, maior eficiência. Entretanto, esta hipótese carece de validação experimental. Ainda, a variação está dentro da incerteza experimental. Sendo assim, esse fenômeno ainda está sob investigação.

Apesar deste fenômeno, o comportamento principal pôde ser capturado. A possibilidade de avanço do ponto de ignição é diretamente ligada à concentração de água. Para a mistura E96W04, pode-se somente utilizar pontos de ignição iguais ou mais atrasados que os encontrados durante os testes de MBT. Ao avançar o ponto de ignição, iniciava a ocorrência de detonação constatada a partir dos valores de taxa de aumento de pressão e também visualmente, pelo traço de pressão ruidoso, típico do fenômeno. Ao se aumentar o percentual volumétrico de água no etanol, a ocorrência de detonação foi gradativamente suprimida. Nota-se que rotações mais elevadas favoreceram a ocorrência de detonação. Isto vai contra os resultados da literatura. Normalmente, maiores rotações levam a maiores intensidades de turbulência e, conseqüentemente, a maiores velocidades de propagação de chama. Assim, o tempo para que a mistura atinja a temperatura de autoignição é menor. Entretanto, cabe aqui novamente citar que devido ao arrefecimento a ar do motor, diversos parâmetros influenciam a temperatura das paredes. Em conjunto, a menor transferência de calor por ciclo para rotações mais elevadas podem resultar em temperaturas da carga mais elevadas, favorecendo o processo de detonação.

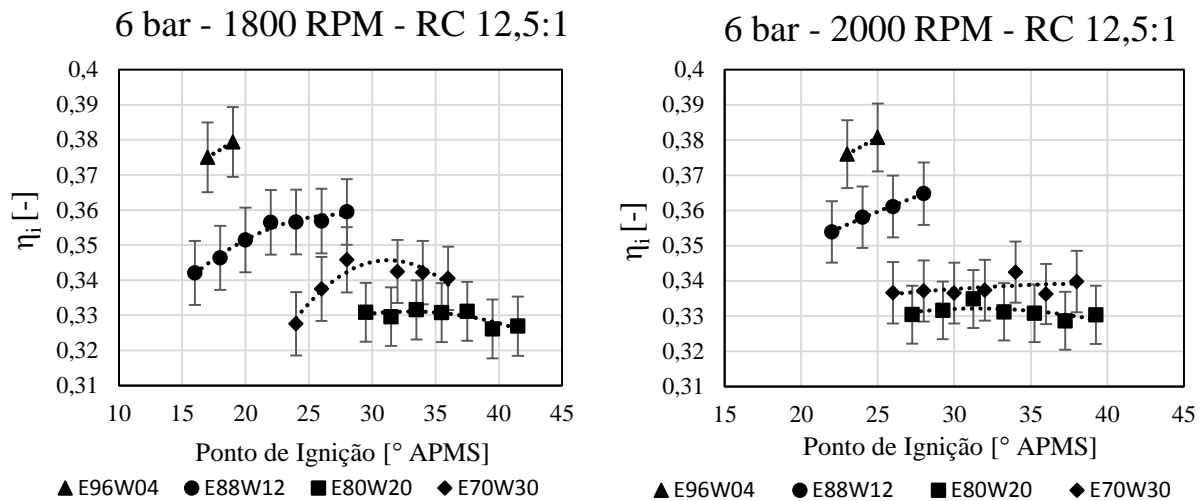


Figura 4.8 - Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 6 bar de BMEP, 1800 rpm e 2000 rpm e razão de compressão de 13,5:1.

A operação em condições próximas à de máxima carga do motor possibilita uma comparação mais direta dos valores de eficiência, uma vez que as perdas por bombeamento são reduzidas pela borboleta aberta. Nessas condições, verifica-se uma tendência decrescente nos resultados de eficiência indicada quando aumentado o percentual de água, sendo justificadas pelas mesmas razões citadas na Figura 4.1

A maior quantidade de ar e combustível para atingir a carga resulta em uma maior pressão no final do ciclo de compressão. Ainda, durante a combustão, a maior quantidade de energia liberada difunde entre a zona de reação, aquecendo a mistura não queimada. Essa já se encontra em elevadas pressões devido à fase de compressão e à expansão dos gases queimados. Assim, as temperaturas de autoignição são atingidas com maior facilidade. Novamente verificou-se um efeito contrário do aumento da rotação do motor sobre a ocorrência de detonação. Para a rotação de 2000 rpm, somente a mistura E70W30 não apresentou ocorrência de detonação para nenhum ponto de ignição. Durante a aquisição de dados para a mistura E96W04 para essa rotação, uma falha mecânica impossibilitou a aquisição.

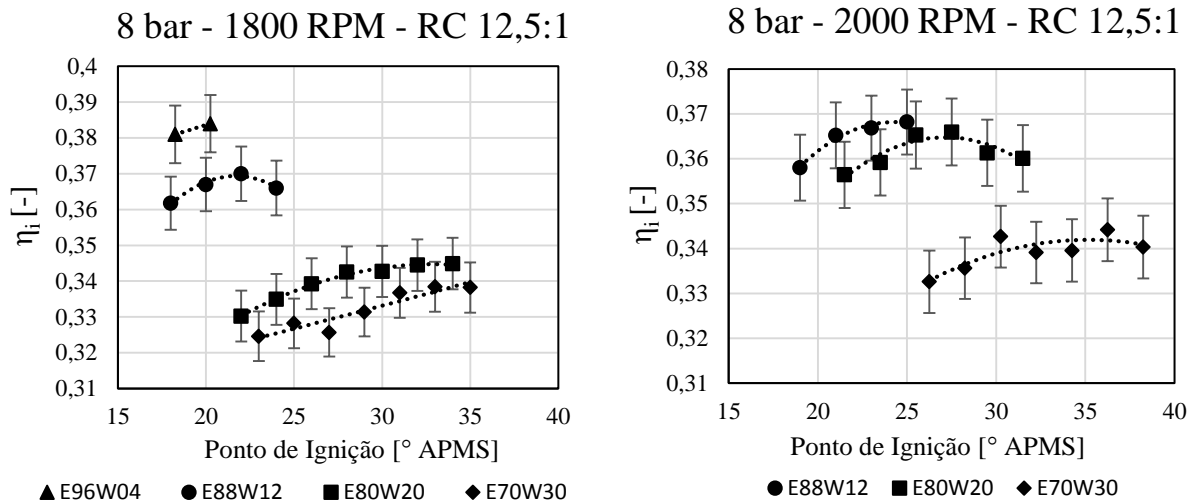


Figura 4.9 - Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 8 bar de BMEP, 1800 rpm e 2000 rpm e razão de compressão de 12,5:1

4.2.1.2 RC13,5

Através da análise realizada na seção anterior, notou-se com clareza que a água tem efeito antidetonante, uma vez que misturas contendo 20%v/v e 30%v/v de água não apresentaram ocorrência de detonação durante os testes. Desta forma, decidiu-se explorar o aumento da razão de compressão de forma a buscar a utilização mais eficiente de misturas com elevado grau de hidratação. Os resultados apresentados na Figura 4.10 apontam primeiramente para um aumento geral da eficiência indicada para as misturas mais hidratadas. No entanto, os combustíveis com menor concentração de água (6%v/v e 10%v/v) foram limitados por detonação mesmo em uma carga intermediária como é o caso de 6 bar de BMEP. Assim, utilizaram-se pontos de ignição atrasados de forma a diminuir o pico de pressão máximo e inibir a ocorrência de detonação. Como resultado, o trabalho útil final foi menor, resultando em menores valores de eficiência indicada para estas misturas.

A análise da figura ainda permite a verificação dos valores de ponto de ignição cada vez mais avançados para balancear os efeitos de degradação da combustão causados pelo aumento da concentração de água no combustível. Nota-se ainda valores máximos de eficiência indicada para a mistura E80W20. Isso se repete em todas as condições de operação testadas para essa razão de compressão.

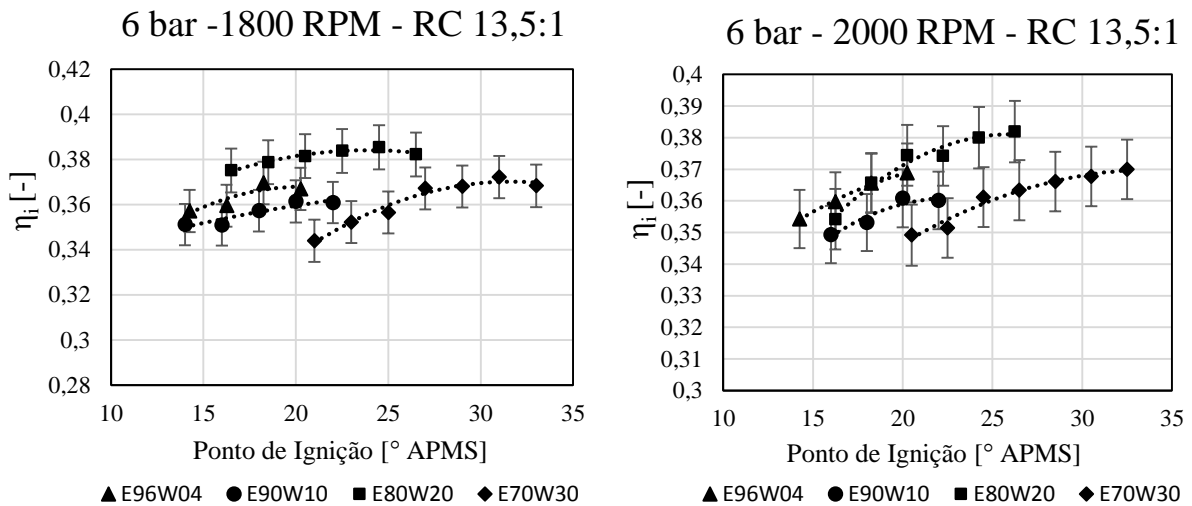


Figura 4.10 - Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 6 bar de BMEP, 1800rpm e 2000rpm e razão de compressão de 13,5:1

A operação do motor perto de sua carga máxima, por sua vez, dificultou ainda mais a operação com misturas menos hidratadas. A combinação deste fator com a elevada razão de compressão e elevadas cargas do motor resultou em detonação da mistura para a dois dos combustíveis testados (E96W04 e E90W10). Mesmo o etanol contendo 20% v/v de água apresentou limitações no avanço de ignição. Percebe-se, entretanto, que os valores de eficiência indicada das misturas hidratadas são comparáveis ao etanol E96 quando operando em MBT.

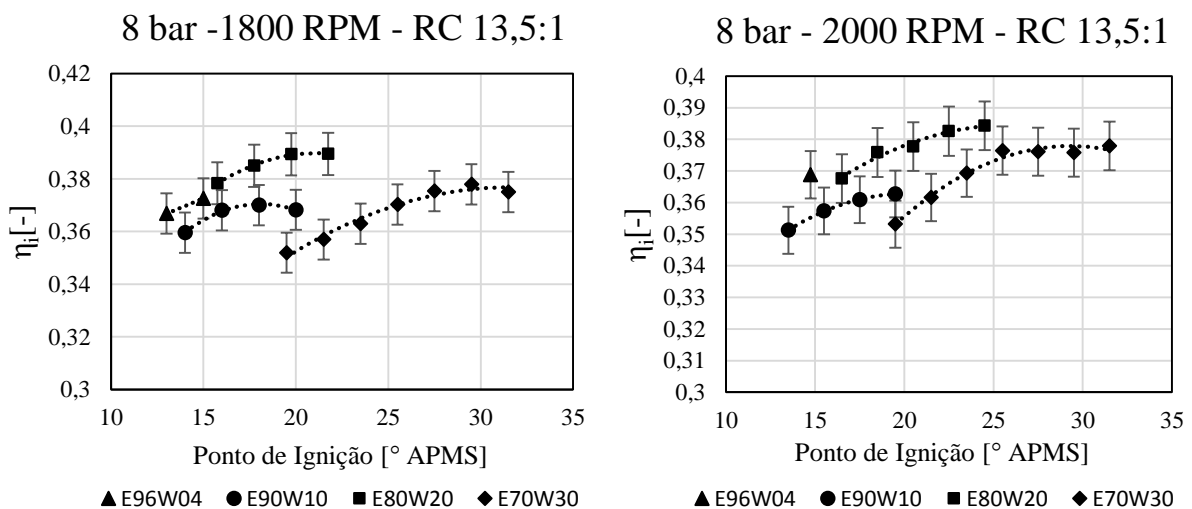


Figura 4.11 - Eficiência indicada em função do ponto de ignição para 8 bar de BMEP, 1800rpm e 2000rpm e razão de compressão de 13,5:1

4.2.1.3 RC14,5

Apesar da limitação encontrada para a mistura E80W20 na razão de compressão de 13,5:1, esta ainda atingiu a condição de MBT. Assim, buscou-se, através de mais um incremento na razão de compressão, atingir uma condição limitada por detonação para todas as misturas (fora de MBT). A Figura 4.12 apresenta os resultados obtidos experimentalmente. Nota-se, através da tendência crescente nos valores de eficiência versus ponto de ignição para misturas com até 20% v/v de água, que estas foram limitadas por detonação. Assim, não foi possível atingir a condição de MBT para elas. A mistura E70W40, entretanto, apresentou um perfil parabólico bem definido quando variado o ponto de ignição, sem que fosse verificado qualquer ruído característico de detonação nos traços de pressão. Assim, fica ainda em aberto a possibilidade de exploração de maiores razões de compressão para esta mistura, visto que seu elevado conteúdo de água inibe o processo de autoignição. Entretanto, o acréscimo da razão de compressão de 13,5:1 para 14,5:1 não apresentou aumento significativo nos valores deste parâmetro.

Verificando-se os valores de eficiência indicada para a mistura E80W20, é possível notar que estes são superiores aos valores de eficiência máximos encontrados para mistura E96W04 (etanol combustível). Obteve-se um aumento de aproximadamente 7% nos valores máximos de eficiência indicada. Isto confirma a viabilidade de utilização das misturas hidratadas e desloca o balanço em favor dessas. Assim, tem-se um combustível com um menor custo de produção que, devido à sua elevada concentração de água, permite a operação com razões de compressão elevadas obtendo, conseqüentemente, valores de eficiência indicada superiores ao do etanol comercial.

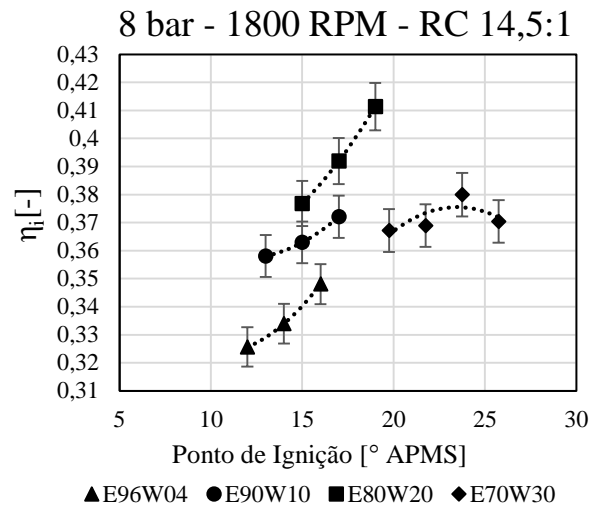


Figura 4.12 - Eficiência indicadora em função do ponto de ignição para 8 bar de BMEP, 1800rpm e razão de compressão de 14,5:1

No entanto, o impacto do aumento da razão de compressão pode ser desfavorável quando se trata de valores de emissão de alguns poluentes, como é o caso do NO_x . O aumento da razão de compressão aumenta significativamente a temperatura do cilindro, favorecendo a formação deste poluente através do mecanismo térmico. Assim, um estudo detalhado buscando comparar o efeito do aumento da razão de compressão sobre os valores das principais espécies regulamentadas foi realizado. Esse é apresentado na seção que segue, em conjunto com valores de performance da combustão e eficiência indicadora.

4.2.2 Comparação entre as razões de compressão

Esta seção tem como objetivo apresentar os resultados das comparações entre as diferentes razões de compressão. A análise é subdividida em dados de desempenho e dados de emissões. Os testes tiveram como objetivo a obtenção da condição de máximo torque. Caso não tenha sido possível alcançar essa condição, os valores foram adquiridos para o ponto de ignição mais perto dessa. A comparação com a razão de compressão de 14, 5:1 foi realizada somente para 8 bar de BMEP e 1800 rpm.

4.2.2.1 Dados de desempenho

Inicialmente, verificou-se a influência do aumento da razão de compressão nos parâmetros de desempenho e combustão do motor. A comparação das diferentes razões de

compressão em condição de máxima carga e em 1800 rpm é apresentada na Figura 4.13. Os resultados da duração de combustão (10% a 90% de MFB) apresentam pequena dispersão em seus valores, com pouca sensibilidade em relação ao aumento da concentração de água e da razão de compressão. Essa primeira é um resultado interessante, visto que a literatura reporta um decréscimo na velocidade de propagação de chama para percentuais de água mais elevados. Assim, mesmo que exista um atraso de ignição maior, como reportado em outros trabalhos (Lanzanova et al. , 2013; Martins, *et al.*, 2015), o tempo para queimar a maior parte da mistura apresenta pouca variação. A justificativa para essa invariância pode ser descrita a partir da análise dos dados da posição angular do ponto onde 50% da massa de mistura foi queimada. Este parâmetro, ao contrário da duração de combustão, apresenta uma tendência decrescente conforme é aumentado o percentual de água. Isso pode ser atribuído aos pontos de ignição cada vez mais avançados para balancear o maior atraso de ignição das misturas mais hidratadas. Assim, a mistura tem sua combustão mais próxima do ponto morto superior. Por este menor volume, têm-se uma maior densidade dos gases não queimados, acelerando assim a queima. Desta forma, existe um balanço entre os efeitos cinéticos causados pelo aumento da concentração da água e os efeitos termodinâmicos, causados pelo avanço de ignição. O ângulo de ocorrência da máxima pressão, segue, em consonância à Figura 4.5, um comportamento decrescente em função do aumento de concentração de água. Esse último parâmetro é ilustrado no lado direito superior da Figura 4.13. A diminuição no valor do ângulo onde se encontra a pressão máxima do cilindro indica que a combustão ocorre mais perto do ponto morto superior. Isto pode resultar em uma menor transferência de calor para as paredes devido à menor superfície para troca de calor durante a combustão. Por último, os valores da taxa de aumento de pressão apresentaram pouca variação, visto que com o aumento da razão de compressão, o ponto de ignição foi atrasado para evitar a ocorrência de detonação. Consequentemente, os valores de RPR (taxa de aumento de pressão, do inglês, *Rate of Pressure Rise*) reduziram. Todos eles se encontram abaixo do valor limite estipulado de 2,5 bar/grau.

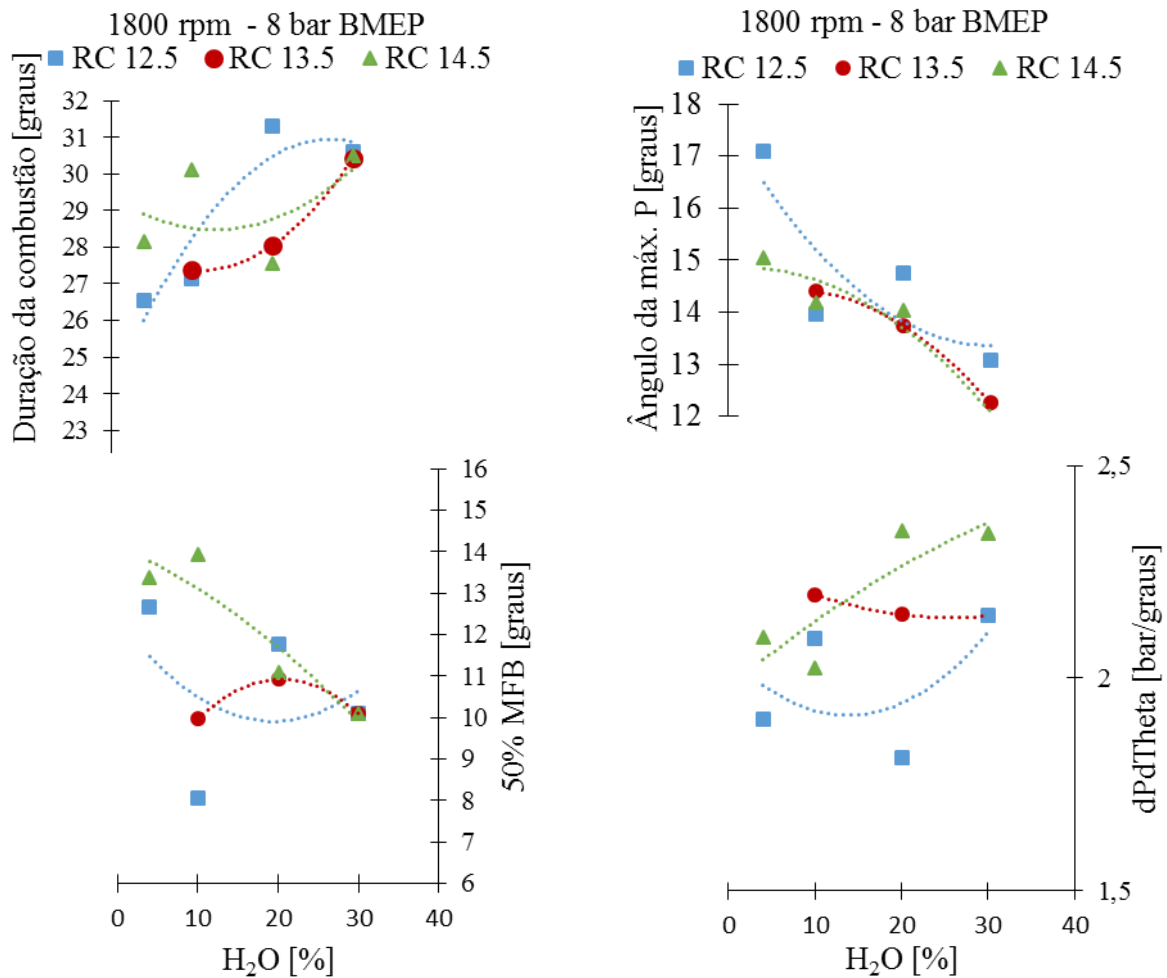


Figura 4.13 - Comparação de parâmetros de performance para diferentes razões de compressão a 8 bar de BMEP e 1800 rpm: a esquerda- duração de combustão (10% a 90 % de MFB) e posição dos 50% de MFB; a direita- posição angular do valor de máxima pressão do ciclo e taxa de aumento de pressão.

A comparação dos valores de eficiência indicada para as condições de operação é apresentada nas Figura 4.13 e na Figura 4.14. Para as condições de carga de 6 bar de BMEP e 1800 rpm nota-se que, ao aumentar a razão de compressão de 12,5:1 para 13,5:1, ocorre uma sensível diminuição no valor dessa para a mistura E96W04. Já a mistura E80W20 apresenta um aumento de mesma ordem. Visto que os valores de duração de combustão mantêm-se praticamente constantes e podem ser feitas apenas hipóteses sobre a transferência de calor, as variações nos valores de eficiência indicada podem ser atribuídas principalmente à possibilidade de se operar ou não em MBT. Conforme apresentado nas Figura 4.8 e Figura 4.9, o combustível E96W04 passou a ser limitado por detonação quando aumentada a razão de compressão. Desta forma, o pico de pressão acaba por ocorrer longe do ponto morto superior,

diminuindo o torque gerado. Enquanto isso, a mistura E80W20 sofreu o efeito positivo desta mudança, aumentando seu trabalho útil e, conseqüentemente, os valores de eficiência.

A comparação das três razões de compressão para 8bar de BMEP em 1800 rpm ilustra ainda melhor as limitações e melhoras causadas pelo acréscimo da razão de compressão. Ao analisar os valores da razão de compressão de 12,5, nota-se que existe uma tendência decrescente nos valores de eficiência, uma vez que nenhuma destas misturas é limitada por detonação. Assim, o efeito final do aumento da concentração de água no combustível é prejudicial à máquina térmica. Quando aumentada a razão de compressão para 13,5:1, existe já a limitação por detonação para as misturas menos hidratadas. Assim, os valores máximos de eficiência para a mistura E96W04 são semelhantes aos da mistura E80W20. A máxima razão de compressão, por sua vez, leva a um sensível decréscimo nos valores de eficiência das misturas menos hidratadas. Entretanto, para a mistura E80W20, verifica-se o maior valor de eficiência indicada encontrado. Os estudos realizados por Fagundez, 2016, e Lanzanova, 2016, apresentam uma condição de operação ótima entre energia gasta e energia produzida para misturas variando seus percentuais de água de 10 a 20% em conteúdo volumétrico sem levar em conta os gastos relacionados à logística. Entretanto, nesses estudos, os valores de eficiência indicada para as misturas contendo essas concentrações de água são iguais ou menores aos da mistura E96EW04. Os resultados mostram, que ao aumentar a razão de compressão, é possível obter valores superiores de eficiência indicada para misturas mais hidratadas. À vista disso é possível afirmar que esse fato resultará em uma sensível melhora no balanço energético do ciclo de vida do etanol hidratado.

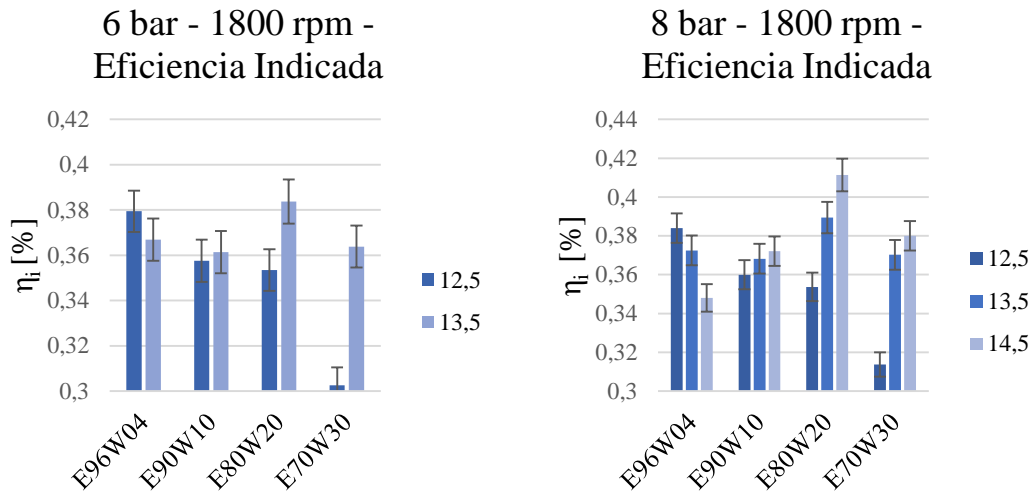


Figura 4.14 - Comparação dos valores de eficiência indicada em diferentes razões de compressão para 6 bar e 8 bar de BMEP a 1800 rpm.

O aumento da rotação do motor aumenta, de forma geral, as discrepâncias entre os valores de eficiência indicada com o aumento da razão de compressão como apresentado na Figura 4.15. Ainda assim, nota-se um favorecimento das misturas mais hidratadas com este aumento da mesma forma que foi verificado na Figura 4.14. A maior rotação do motor acarreta em maiores valores de eficiência indicada. Isto se deve ao fato de que nesta condição o tempo disponível para perda de energia através de troca de calor com as paredes é menor.

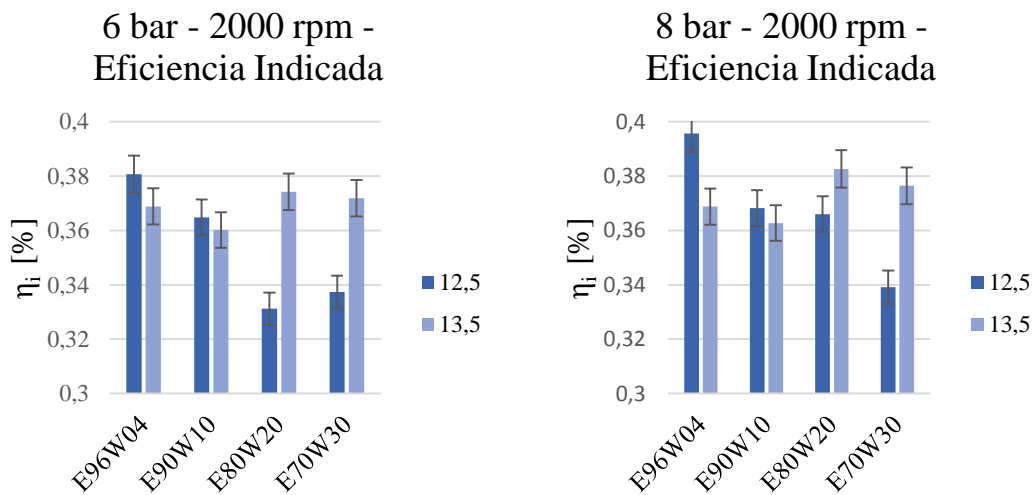


Figura 4.15 - Comparação dos valores de eficiência indicada em diferentes razões de compressão para 6bar e 8 bar de BMEP a 2000 rpm.

A comparação dos valores de eficiência de combustão com a eficiência indicada é uma forma de analisar as fontes de ineficiência do ciclo. Anteriormente, na Figura 4.2 foi apresentado os valores de eficiência de combustão para a razão de compressão de 12,5:1. Nela, verificou-se o decréscimo desse parâmetro ao aumentar a concentração de água. Valores de até 88% de eficiência de combustão foram obtidos para a mistura mais hidratada. No entanto, ao se aumentar a razão de compressão, a influência da concentração de água nesse parâmetro passa a diminuir. As maiores temperaturas e pressões dentro do cilindro favorecem a queima completa do combustível aumentando os valores desse parâmetro.

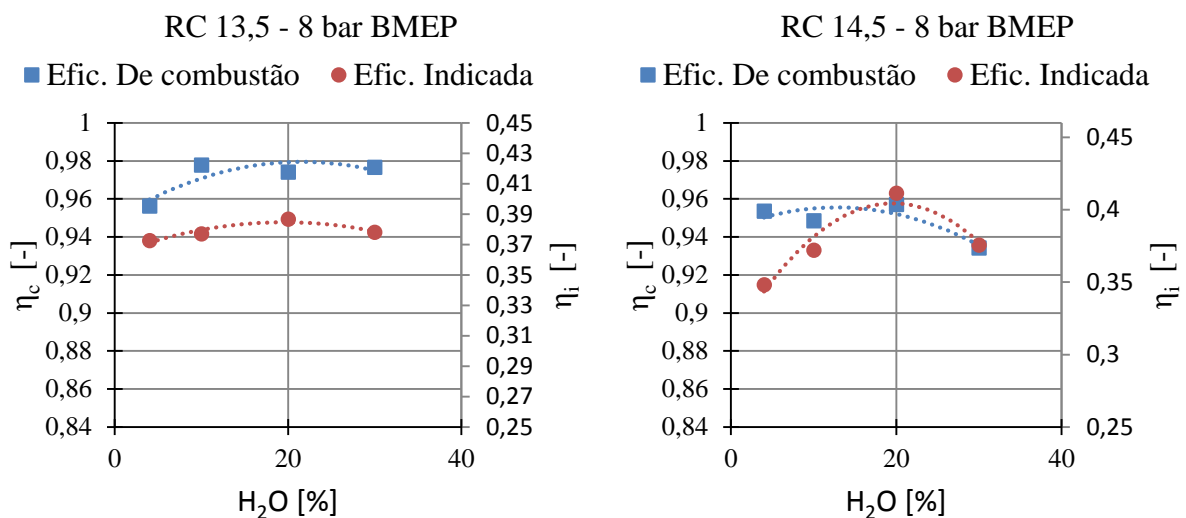


Figura 4.16 - comparação dos valores de eficiência de combustão e eficiência indicada para as razões de compressão de 13,5:1 e 14,5:1.

4.2.2.2 Emissões

A sensível melhora em relação à eficiência indicada com o aumento da razão de compressão foi verificada na seção anterior. Entretanto, maiores pressões e temperaturas levam a um aumento de determinadas emissões. Dessa forma, a melhora anterior pode vir ao custo de um efeito negativo sobre os poluentes emitidos. Foi então realizado um estudo de forma a avaliar a influência do aumento da razão de compressão sobre as emissões. O motor foi testado em duas cargas distintas, 6 e 8 bar e 1800 rpm para as diferentes razões de compressão. Novamente, a comparação com a razão de compressão de 14,5:1 foi realizada somente para 1800 rpm e 8 bar.

A Figura 4.17 apresenta os resultados obtidos para as emissões de NO_x. Dois pontos são verificados:

- O aumento da concentração da água no combustível não diminui, necessariamente, as emissões de NO_x.
- Existe um efeito combinado do ponto de ignição utilizado com a razão de compressão

O aumento da razão de compressão gera maiores valores de pressão e, se mantidas as mesmas quantidades de resíduo dentro do cilindro, maiores temperaturas. Assim, é reportado na literatura que o aumento direto da razão de compressão para condições semelhantes leva a um aumento nas emissões de monóxido de carbono devido a rota de formação térmica [El-Kassaby *et al*, 2013]. Entretanto, em casos onde ocorra limitação de avanço de ignição, têm-se condições de menores pressões, onde a formação de NO_x diminui. A análise da Figura 4.17 permite verificar, no caso do gráfico a esquerda, um aumento das emissões desse poluente conforme aumentada a razão e compressão. Nessa condição de operação não ocorreu limitação por detonação para nenhuma mistura. Além disso, o acréscimo do percentual volumétrico gerou uma diminuição das emissões de NO_x pela menor temperatura alcançada durante a combustão. Este resultado é consonante aos trabalhos de Lawankar *et al.*, 2012 e Prajapati *et al.*, 2014 [Prajapati *et al*; 2014; Lawankar *et al.*, 2012]. O aumento de eficiência é reportado na Figura 4.14 para a misturas E80W20. Cruzando-se os dados de eficiência indicada com os dados de emissões, percebe-se que é possível obter maiores valores de eficiência sem que haja aumentos consideráveis de emissão desse poluente.

Em condições de carga máxima, não é verificado esse mesmo comportamento. As emissões de NO_x tendem a crescer consideravelmente para as condições em MBT. Para as outras, existe um balanço entre o ponto de ignição utilizado e as emissões. O aumento de eficiência para a mistura E80W20 leva a um direto aumento nos níveis de NO_x. Mesmo assim, esses valores são semelhantes aos da mistura E96W04. Assim, a utilização de misturas hidratadas possibilitou a operação em MBT para razões de compressão de até 14,5:1, levando a valores de NO_x máximos semelhantes ao etanol de posto operando em MBT.

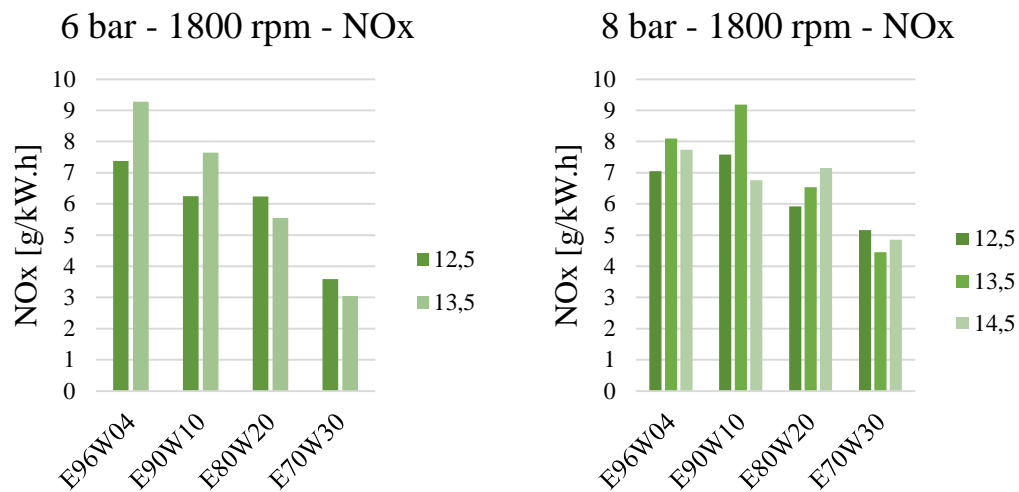


Figura 4.17 - Comparação das emissões de óxidos de nitrogênio em diferentes razões de compressão para 6bar e 8 bar de BMEP a 1800 rpm.

O aumento da concentração inicial de água no combustível apresentou um efeito negativo sobre as emissões de hidrocarbonetos. Nota-se em ambos os gráficos da Figura 4.18 que os valores deste poluente praticamente dobram ao comparar as misturas E80W20 e E70W30 no gráfico a esquerda da figura. As causas desse aumento foram reportadas na seção 4.1.2. Contudo, o aumento da razão de compressão leva a uma de redução de mais de 50% das emissões de hidrocarbonetos para a mistura mais hidratada. Essa melhora é da mesma ordem de grandeza para a mistura E80W20. Esses valores são diretamente ligados à maior eficiência de combustão nessa razão de compressão conforme apresentado na Figura 4.16.

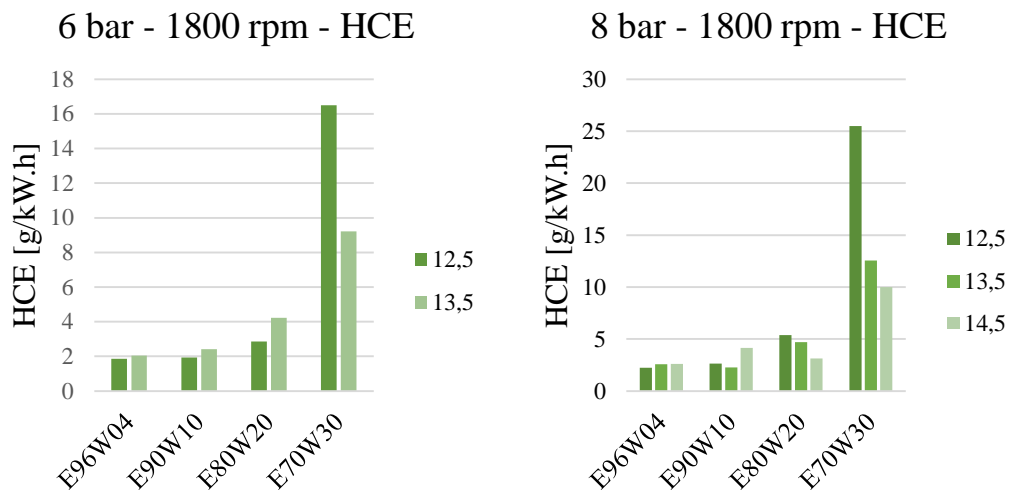


Figura 4.18 - Comparação das emissões de hidrocarbonetos não queimados em diferentes razões de compressão para 6 bar e 8 bar de BMEP a 1800 rpm.

Nas condições de operação em que se tem limitação por detonação, o ponto de ignição mais atrasado leva a um aumento das emissões desse poluente. Entretanto, pequenas variações que não seguem esta tendência podem ocorrer. Efeitos de heterogeneidade local e variações na razão de equivalência próxima a estequiométrica possuem efeitos exponenciais na formação desse poluente. Assim, de forma geral, as emissões de HC apresentaram uma sensível redução com o acréscimo da razão de compressão para as misturas mais hidratadas.

As emissões de monóxido de carbono, por sua vez, não apresentaram uma tendência clara com a variação da razão de compressão. Na razão de compressão de 12,5:1, existe um claro decréscimo das emissões de CO com o acréscimo de água. A hipótese mais provável é que o aumento das emissões de hidrocarbonetos não queimados diminua a disponibilidade de carbono para oxidação parcial. Entretanto, esse fenômeno ainda carece de avaliação experimental. Em razões de compressão mais elevadas o comportamento não é tão claro. Em condições próximas a razões de equivalência estequiométricas, como no caso deste estudo, existe uma variação exponencial nos valores de emissões de CO. Assim, possíveis mudanças no valor de lambda podem ter causado a mudança de comportamento dessas emissões. Além disso, existe o efeito combinado do ponto de ignição sobre a combustão que pode vir a alterar os valores de CO.

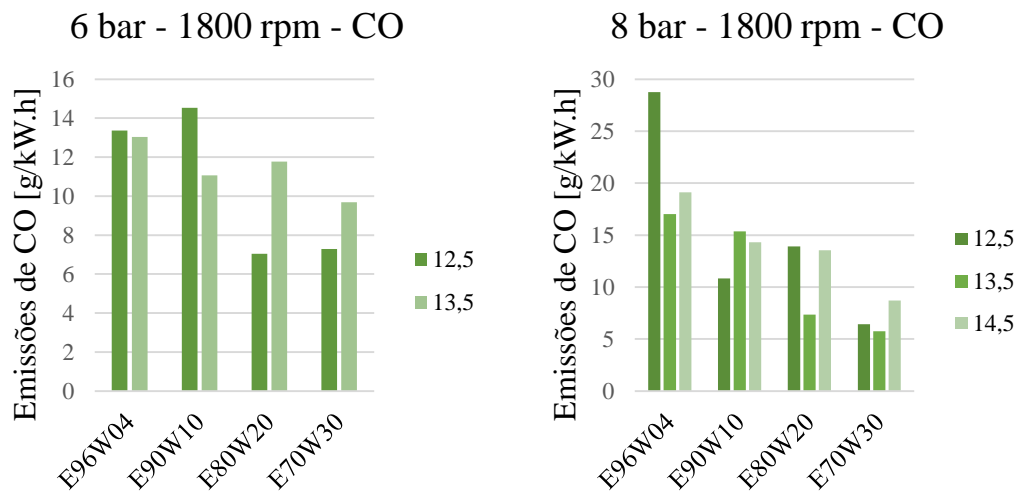


Figura 4.19 - Comparação das emissões de monóxido de carbono em diferentes razões de compressão para 6 bar e 8 bar de BMEP a 1800 rpm.

5 RESULTADOS NUMÉRICOS

Esta seção tem como objetivo apresentar os resultados obtidos nas simulações computacionais realizadas nas rotinas numéricas Chem1D e CANTERA. Na primeira realizou-se o estudo da influência do aumento da concentração de água na velocidade de chama e temperatura máxima de uma chama pré-misturada. Enquanto que na segunda, investigou-se o efeito desse aumento no tempo de indução da mistura em um reator perfeitamente misturado, a pressão constante em diferentes condições de temperatura e pressão.

5.1 Temperatura e velocidade de chama em uma chama livre pré-misturada (Chem1D)

A velocidade de chama é um dos principais parâmetros utilizados para caracterizar um determinado combustível. Apenas um trabalho encontrado na literatura apresentou valores para misturas de etanol hidratado. Entretanto, apenas misturas com até 80% de etanol em água foram estudadas. Desta forma, buscou-se determinar faixas de operação que englobassem todas as misturas utilizadas nos testes experimentais. Além disso, foram simuladas condições de temperatura e pressão que possibilitam seu emprego em modelos preditivos do *software* GT-Power. Os resultados foram comparados para algumas condições de operação, tendo como base o trabalho realizado por Hass e Hermanns, 2015, [Haas e Hermanns, 2015]. A Tabela 5.1 apresenta os valores obtidos e a respectiva comparação com os resultados de referência.

Tabela 5.1 - comparação dos valores obtidos no trabalho de Haas e Hermanns , 2015, tanto simulado como medidos pelo método do fluxo de calor(em itálico) com os obtidos através de simulação no código CHEM1D (em negrito)

Combustível	Phi [-]	Chem1D [cm/s]	<i>Medido [cm/s]</i>	<i>Simulado [cm/s]</i>	Diferença[%]
E100	1	46,82	<i>47,11</i>	<i>46,24</i>	1,25
E100	1.1	48,35	<i>48,97</i>	<i>48,09</i>	0,54
E90	1	43,12	<i>42,38</i>	<i>43,13</i>	0,02
E90	1.1	44,39	<i>44,64</i>	<i>44,43</i>	0,09
E80	1	39,66	<i>34,21</i>	<i>39,04</i>	1,58
E80	1.1	40,74	<i>37,63</i>	<i>39,94</i>	2,00

Pode-se perceber que existe uma boa concordância entre os resultados obtidos na simulação com os encontrados na literatura. É verificada a diminuição na velocidade de chama laminar quando aumentada a concentração de água. A diferença máxima entre os valores obtidos foi de 2%.

Com base nisso, as demais condições de operação foram simuladas. As condições de operação foram definidas por razões de equivalência que variam de 0,7 a 1,5, temperaturas de 300K e pressões de 1atm. Essas condições foram avaliadas para misturas de etanol com 0, 10, 20 e 30 % v/v de água. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.1. O aumento da concentração de água não apresentou efeitos positivos sobre a velocidade de queima laminar. Isso se deve à maior capacidade calorífica da mistura que possui efeito predominante sobre o resultado. Logo, a quantidade de calor sensível necessária para aumentar a temperatura da mistura se torna maior. Assim, a dependência direta da taxa de reação com a temperatura resulta em menores valores de velocidade de queima laminar para as misturas mais hidratadas. Esse fenômeno pode ser visualizado na Figura 5.2. Para a mesma razão de equivalência, existe um decréscimo na temperatura de até 240K, no caso de $\Phi=1,3$.

Os resultados obtidos a partir da simulação podem ser utilizados posteriormente como parâmetros de entrada no *software* GT-Power, uma vez que as condições de temperatura e pressão são as condições de referência do *software*. Com base nisso, pode-se ajustar modelos fenomenológicos dentro de faixas de operação para avaliar de forma preditiva os efeitos das variações de parâmetros sobre a combustão de misturas de etanol e água. Entretanto, vale ressaltar que existe uma dependência dos coeficientes de pressão e temperatura das correlações para velocidade de queima com o tipo de combustível. Assim, ainda é necessária a avaliação da dependência desses parâmetros com o aumento de hidratação do combustível.

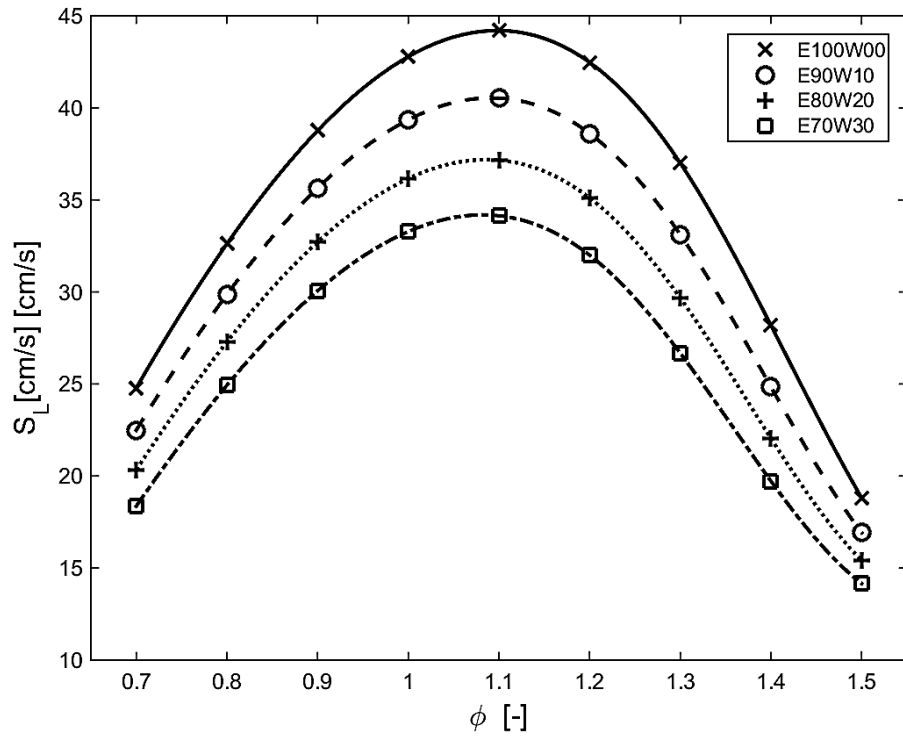


Figura 5.1 - Velocidade de chama laminar em função da razão de equivalência para diferentes percentuais de água em conteúdo volumétrico.

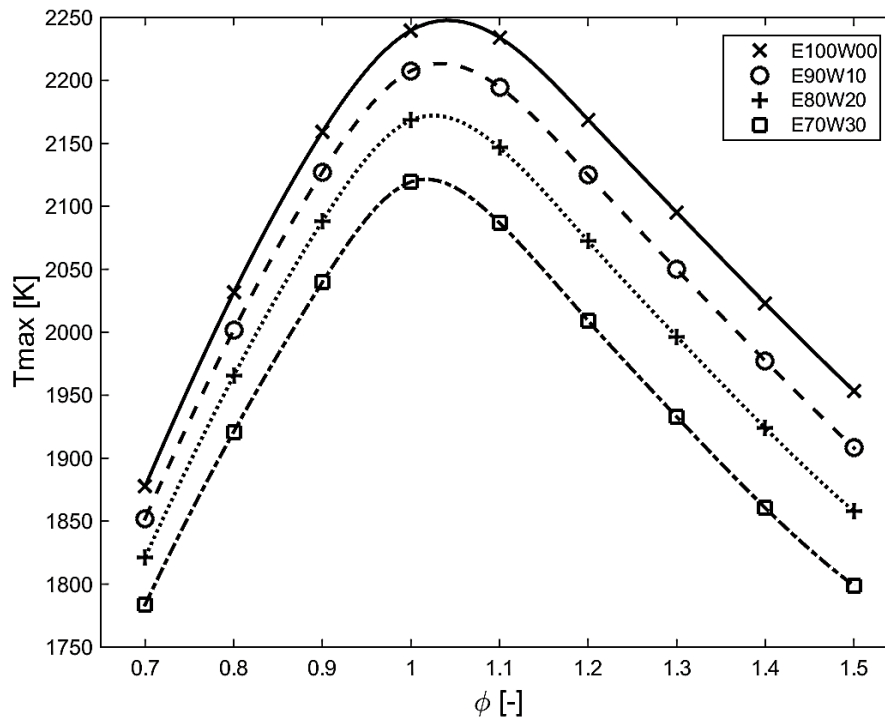


Figura 5.2 - Temperatura máxima para diferentes percentuais de água em conteúdo volumétrico e razões de equivalência

5.2 Estudo em reator perfeitamente misturado à pressão constante (Cantera)

Poucos são os resultados de estudos de cinética química no que diz respeito a misturas de etanol com diferentes concentrações de água. Rahman et al. , 2016, encontraram efeitos positivos do aumento do percentual de água para percentuais de até 20% v/v de água em etanol. Esse fator levou a maiores taxas de queima e aumento nos valores de quimiluminescência do radical OH. Entretanto, esse resultado é destoante aos demais trabalhos e ao identificado na seção anterior, onde menores valores de velocidade de queima foram encontrados ao aumentar o conteúdo de água [Rahman et al. , 2016]. Outros trabalhos abordaram a influência da concentração de água no tempo de indução para a queima de hidrogênio e *syngas* em máquinas de compressão rápidas. Sung e Das, 2011, e Das *et al.*, 2012 avaliaram o efeito da mudança de composição e aumento da concentração de água, no tempo de indução [Das et al. , 2012; Das e Sung, C., 2011]. Foi verificado que para baixas temperaturas a água aumenta o tempo de indução pela sua natureza de diluição. Entretanto, em elevadas temperaturas, passa a ocorrer uma diminuição no tempo de indução devido à elevada eficiência de terceiro corpo da água.

A análise dos diagramas experimentais de pressão do cilindro no *software* GT-Power apresentou um perfil de liberação atípico para motores de ignição por centelha. Pode-se perceber na Figura 5.3 que, próximo ao ponto morto superior, existe uma mudança na inclinação no perfil de liberação de calor. Essa indica uma aceleração no processo de queima do combustível podendo ser causada por diversos fenômenos como detonação e ignição de superfície. Entretanto, devido à queima extremamente rápida, o pico de pressão e, conseqüentemente, o pico de liberação de calor para esses casos seria muito superior ao verificado experimentalmente. Assim, uma hipótese é que exista propagação de uma chama causada pela ignição proveniente da centelha e um subsequente processo de autoignição da mistura ar combustível não queimada quando esta alcança certo nível de temperatura e pressão. Com o decorrer da combustão a difusão do calor da zona queimada para a não queimada em conjunto com a compressão dos gases desta zona acabam por elevar a temperatura e a pressão de forma a atingir condições de autoignição da mistura. Desse modo, tem-se um segundo pico na liberação de calor, onde a maior parte da energia é liberada. Nota-se que este fenômeno é observado para todas as concentrações de água testadas, tendo início próximo ao ponto morto superior.

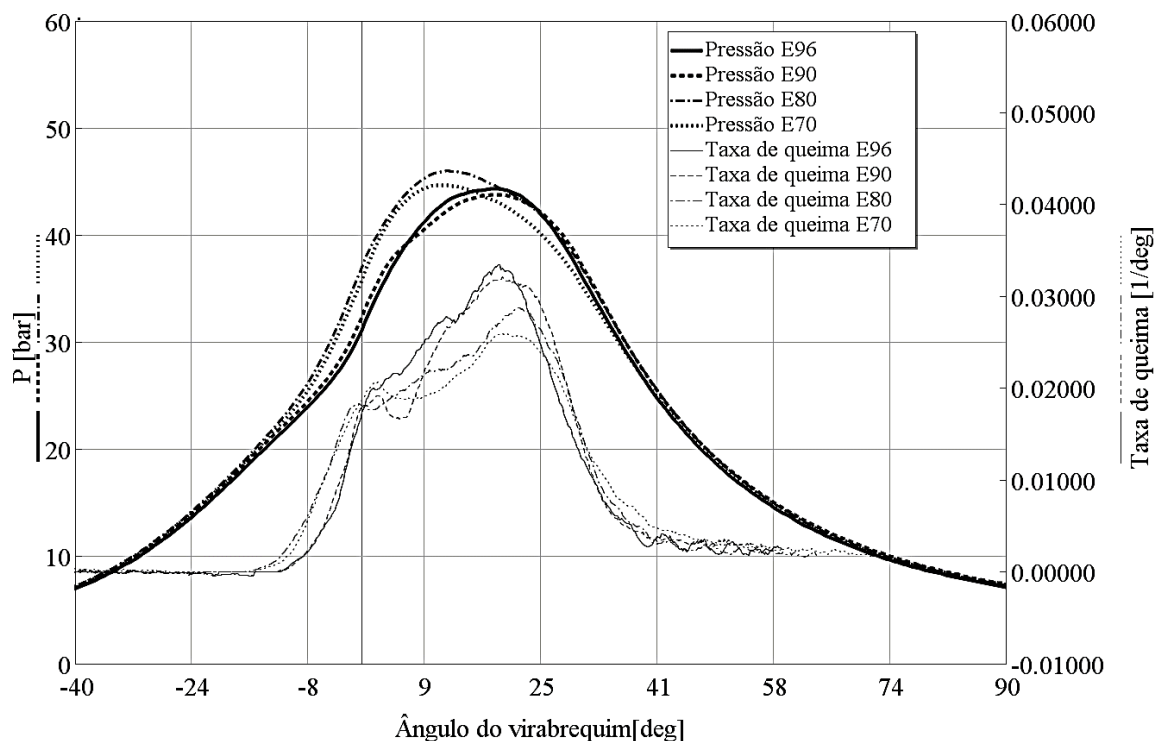


Figura 5.3 - Traços de pressão de cilindro e taxa de queima para diferentes percentuais de água, RC de 13, 5:1, 1800 rpm e 6 bar de BMEP

A existência desse fenômeno e as melhoras encontradas nos trabalhos citados anteriormente levam a crer que possa existir um balanço entre o efeito cinético e térmico do aumento da concentração de água. Desta forma, foi conduzido um estudo com o objetivo de avaliar o efeito cinético do aumento de concentração de água para as faixas de temperatura e pressão dentro do cilindro. A verificação das condições a serem estudadas foi realizada no *software* GT-power utilizando a rotina de análise de três pressões descrita na seção 3.2.3. Essas foram utilizadas como condições iniciais a serem empregadas na modelagem com o CANTERA. Nesse segundo, utilizou-se um reator pré-misturado de pressão constante de forma a possibilitar a investigação do efeito do aumento de concentração de água sobre o tempo de indução. Uma vez que a pressão e a temperatura eram impostas, as diferenças no tempo de indução podem ser atribuídas somente aos possíveis efeitos do aumento da concentração de água na mistura.

A Figura 5.4 ilustra os resultados obtidos a partir da análise de liberação de calor do traço de pressão da mistura E96W04. É possível identificar a concordância entre os valores experimentais de pressão com os calculados pelo *software* após aplicação dos modelos de transferência de calor, atrito entre outros. Com base nos resultados, verificou-se que a pressão onde o fenômeno ocorre e a temperatura são aproximadamente 1200K e 35 bar.

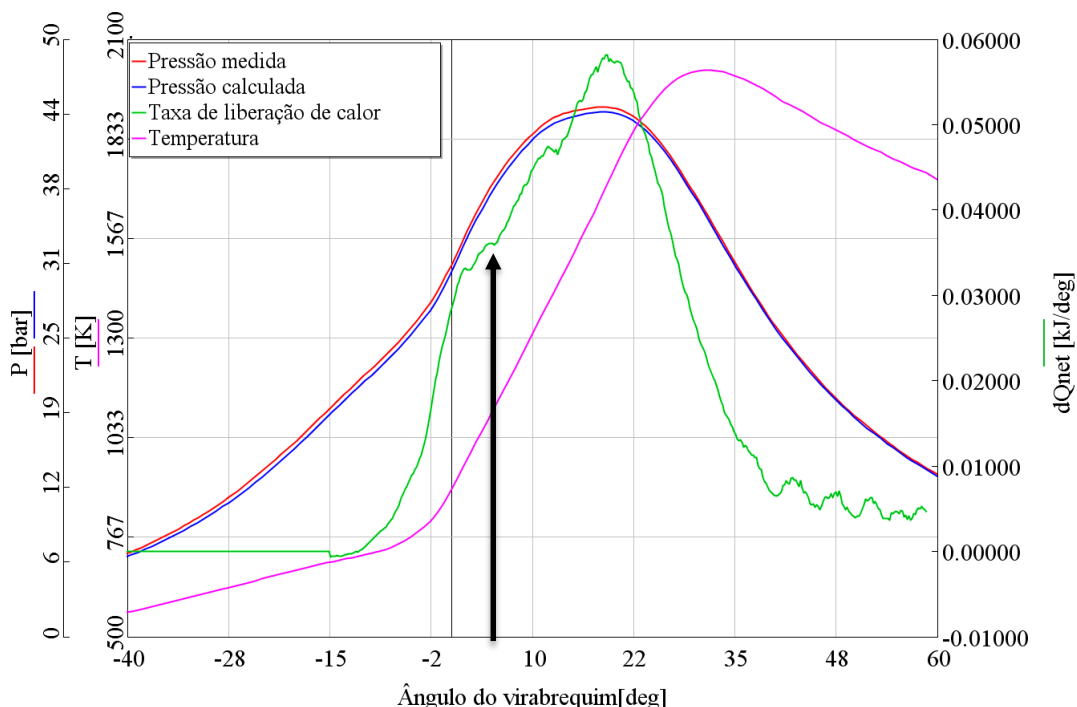


Figura 5.4 - Traços de pressão (medido e calculado), temperatura e taxa de liberação de calor normalizado pela energia total do combustível para a mistura com 96% de etanol em conteúdo volumétrico

O mesmo procedimento foi realizado para a mistura contendo 10% de água em etanol em conteúdo volumétrico (Fig. 5.5). Para esta condição, os valores de temperatura e pressão obtidos foram de aproximadamente 1100K e 38 bar.

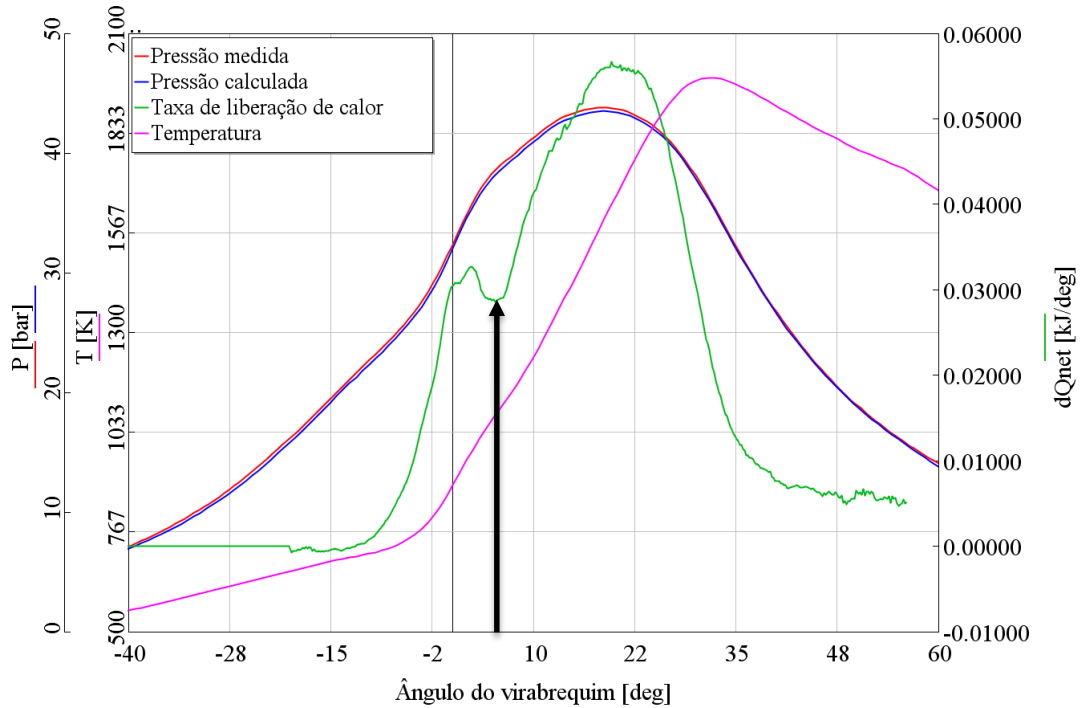


Figura 5.5 - Traços de pressão (medido e calculado), temperatura e taxa de liberação de calor normalizado pela energia total do combustível para a mistura com 90% de etanol em conteúdo volumétrico

No caso da mistura contendo 20% de água em fração volumétrica (Figura 5.6) os valores obtidos foram de 1033K e 35 bar. Por fim, para a mistura E70W30 (Figura 5.7), encontraram-se valores de 1010K e aproximadamente 37 bar.

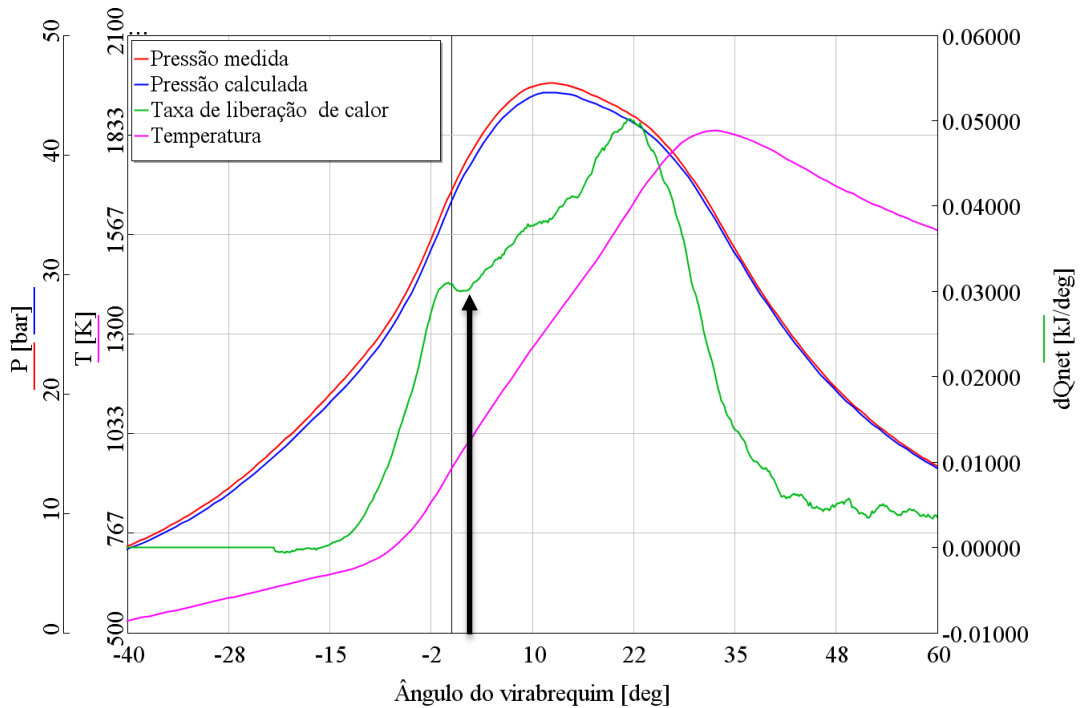


Figura 5.6 - Traços de pressão (medido e calculado), temperatura e taxa de liberação de calor normalizado pela energia total do combustível para a mistura com 80% de etanol em conteúdo volumétrico.

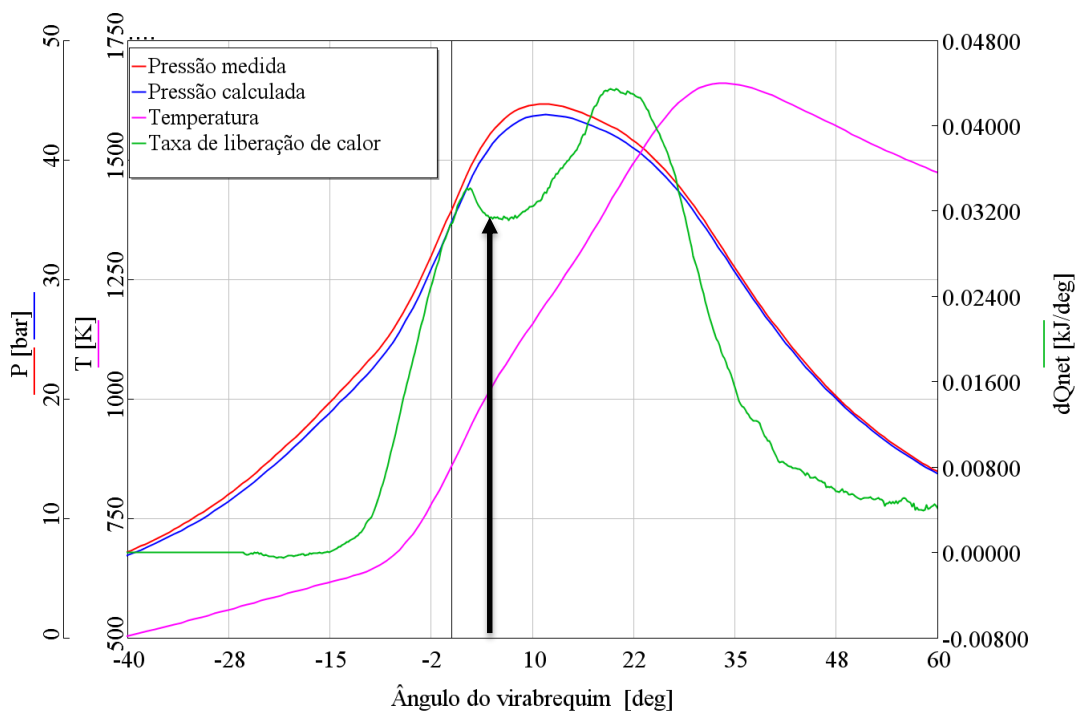


Figura 5.7 - Traços de pressão (medido e calculado), temperatura e taxa de liberação de calor normalizado pela energia total do combustível para a mistura com 70% v/v de etanol.

A comparação das figuras para as condições de operação estudadas apresentadas acima permite verificar o significativo decréscimo na temperatura instantânea dentro do cilindro com o aumento da concentração de água. Esse efeito é justificado pela maior capacidade calorífica das misturas hidratadas.

Existem diversos mecanismo cinéticos para combustão de etanol conforme apresentado na seção 2.5.3. Entretanto, a comparação dos valores preditos de tempo de indução para uma determinada condição de operação (30bar e 1200K) apresenta elevada dispersão. Esses valores são apresentados na Figura 5.8. Para os mecanismos de Marinov, Milano e San Diego o efeito do acréscimo de água foi de um aumento no tempo de indução. Já para os mecanismos Skeleton (Sk4) e Galway, o efeito resultou na redução do tempo de indução com o aumento de água até 20% para o Skeleton(Sk4) e em toda a faixa estudada para o Galway.

O mecanismo de Marinov, de 1998 é o que leva aos maiores valores de tempo de indução. Esse é o mais antigo de todos os mecanismos utilizados. Apresenta deficiências na predição de formação da água, bem como valores de taxa de reação subestimados [Li, J.; Kazakov; Dryer, 2004]. Já os mecanismos de San Diego e Skeleton apresentam valores de tempo de indução intermediários, mais próximos aos preditos pelos mecanismos de Milano e Galway, esses últimos mais completos. O mecanismo de Milano apresenta 7645 reações enquanto que o mecanismo de Galway apresenta 1130. Pelo elevado custo computacional, optou-se por utilizar o mecanismo de Galway, uma vez que este é o segundo mais completo, é ajustado para as faixas de temperatura e pressão utilizadas no estudo, é o mais recente dos mecanismos encontrados e ainda apresenta reações envolvendo dissociação pela reação com água.

Um estudo de sensibilidade foi realizado de forma a identificar a influência da variação da pressão nos valores de tempo de indução para diferentes percentuais de água em uma temperatura fixa. Percebe-se na Figura 5.9 que o aumento de pressão de 28 para 32 bar causa uma diminuição de 11% nos valores de tempo de indução. Enquanto isso, o aumento do conteúdo de água causou uma variação máxima de aproximadamente 3% nesse parâmetro. Dessa forma, é possível afirmar que para essa condição de operação, o aumento da concentração de água no combustível possui menor efeito sobre o tempo de indução quando comparado à pressão.

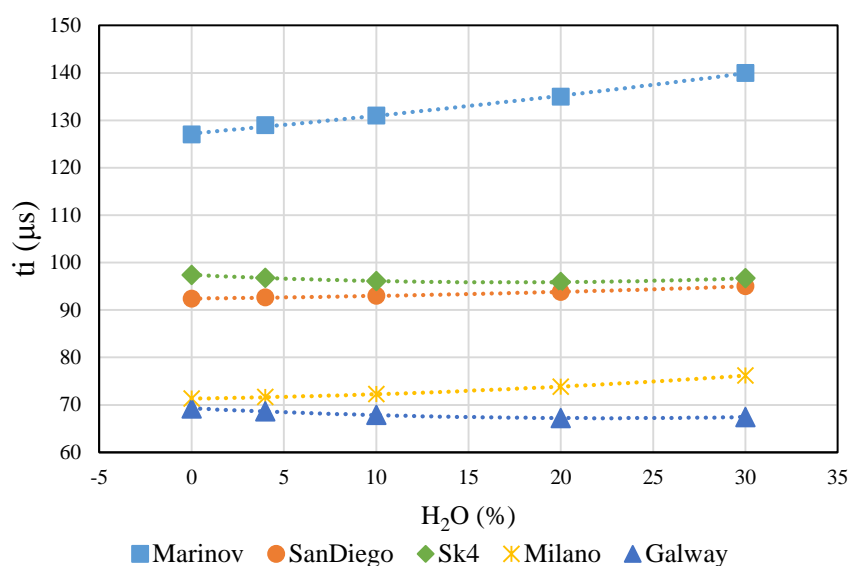


Figura 5.8 - Comparação dos valores de tempo de indução em função da concentração de água para diversos mecanismos de cinética química de etanol para 1200K e 30 bar.

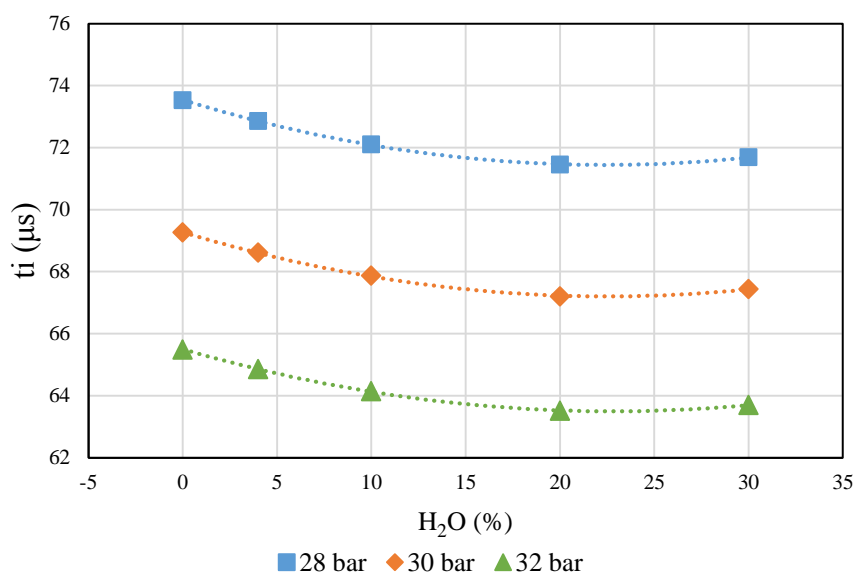


Figura 5.9 - Efeito da variação da pressão inicial dos reagentes nos valores de tempo de indução com temperatura de 1200 K utilizando o mecanismo de Galway.

Ao se avaliar a sensibilidade do tempo de indução à temperatura, a influência do aumento de concentração de água sobre esse parâmetro torna-se menor. Os resultados são apresentados na Figura 5.10. Um aumento de 50K na temperatura causa uma redução no tempo de indução de aproximadamente 75%. Enquanto isso, a máxima redução obtida pelo acréscimo

de água foi de 1.5%. Em tal situação, a variação do tempo de indução com o acréscimo do percentual de água não possui efeito dominante.

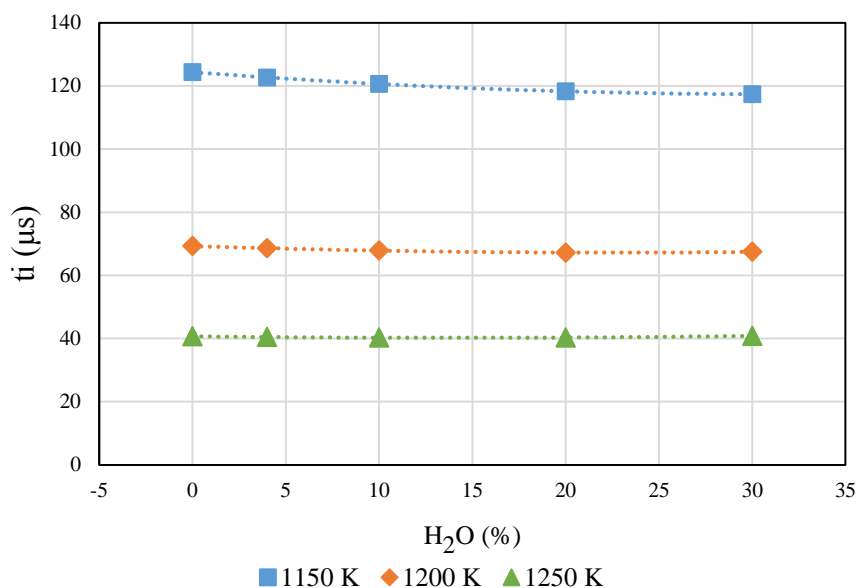


Figura 5.10 - Efeito da variação da temperatura inicial dos reagentes sobre os valores de tempo de indução com pressão de 30 bar utilizando o mecanismo de Galway.

Apesar de pequenas as influências da temperatura e pressão citadas acima, essas são válidas apenas para a condição simulada. Assim, realizou-se a avaliação dos comportamentos do tempo de indução para diversas condições iniciais. Para garantir que todas as condições de temperatura e pressão ao redor do fenômeno estudado fossem abordadas, optou-se por utilizar uma a faixa de análise para valores de temperatura entre 1000 e 1350K e pressões de 28 a 40 bar. Os resultados dessas simulações são apresentados da Figura 5.11 a Figura 5.18.

A análise da Figura 5.11 permite identificar uma redução considerável do tempo de indução com o acréscimo de água, sendo essa superior a 10 % em alguns casos. Embora exista um aumento da capacidade calorífica da mistura, as reações afetadas pelo aumento da concentração de água favorece a ocorrência da autoignição. Esse fenômeno é diretamente ligado à reação de ramificação dominante. Westbrook, 2000, reporta que existem dois caminhos principais para formação de radicais na oxidação de hidrocarbonetos, sendo esses dependentes da temperatura [Westbrook, 2000]:



O caminho 1 é dominante em temperaturas acima de 1200K. Nessas condições ocorre a decomposição térmica de radicais como etil, vinil, formil, etc., gerando átomos de hidrogênio. Esses reagem com o oxigênio disponível formando oxigênio molecular e um radical hidroxila. Tanto as reações de decomposição quanto a reação de ramificação possuem altas energias de ativação. Assim, esse mecanismo só possui taxas de formação de radicais consideráveis em temperaturas elevadas [Ranzi et al. , 1994]. Por outro lado, o segundo caminho se torna significativo em temperaturas inferiores à 1200K, quando a formação e consumo de H_2O_2 aumenta [Dagaut et al. , 1995]. A decomposição desta espécie é dada através de uma reação com um terceiro corpo. Esse terceiro corpo é uma molécula inerte, geralmente N_2 ou O_2 , que adiciona ou remove energia das espécies reagentes. Cada molécula inerte possui uma eficiência que é relacionada com a capacidade de transportar a energia liberada em forma de energia cinética. Além das espécies citadas acima, existem outras que podem ter o papel de terceiro corpo. Entre estas pode ser citada a água que possui uma eficiência de terceiro corpo de aproximadamente 15 vezes a do nitrogênio [Sabia et al. , 2015].

Assim, pode-se afirmar que o aumento da concentração de água na mistura aumenta a taxa de reação em condições onde a principal rota de formação de radicais seja a decomposição de H_2O_2 . Tal comportamento é reportado no trabalho de Das e Sung, 2011 em que a substituição de argônio por água como diluente na combustão de hidrogênio resultou em um aumento da reatividade da mistura [Das e Sung, 2011]. Entretanto, Wang, 2002, reporta um aumento no tempo de indução para maiores conteúdos de vapor de água na combustão para temperaturas entre 900 e 1350K e pressões entre 0,3 e 1,7 Mpa [Wang et al. , 2003]. Tendências semelhantes foram reportadas por Das *et al.*, 2012 para pressões iguais a 10 bar e temperaturas semelhantes ao trabalho de Wang, 2002 [Das et al. , 2012]. O estudo de sensibilidade realizado por Das *et al.*, 2012, mostra que existe uma mudança nas rotas principais de formação e consumo de espécies importantes para o fenômeno de ignição. Assim, definem-se dois efeitos opostos de acordo com as condições de pressão existentes: aumento do tempo de ignição para baixas pressões e diminuição desse para pressões elevadas com o acréscimo da concentração de água. Em altas pressões, o consumo de H_2O_2 mostrou-se altamente sensível com o aumento de água, sendo que a maior eficiência de terceiro corpo dessa aumenta a reatividade da mistura, levando a uma ignição mais rápida. Já em baixas pressões, rotas como $H + O_2 \rightarrow O + OH$ e $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ tornam-se importantes. Para essas reações, existe uma diminuição de aproximadamente a metade na sensibilidade quando aumentada a concentração de água de 0 para 10%. Além disso, existe um aumento no consumo de Hidrogênio pela reação

$H + O_2(+H_2O) \rightarrow HO_2(+H_2O)$. Dessa forma, as taxas de reação mais lentas em conjunto com a menor disponibilidade de Hidrogênio resultam em um maior atraso de ignição.

Dadas as condições de temperatura e pressão simuladas é então possível atribuir o decréscimo do tempo de indução encontrados nas Figura 5.11 a Figura 5.15 à maior reatividade da mistura em função da maior eficiência de terceiro corpo da água.

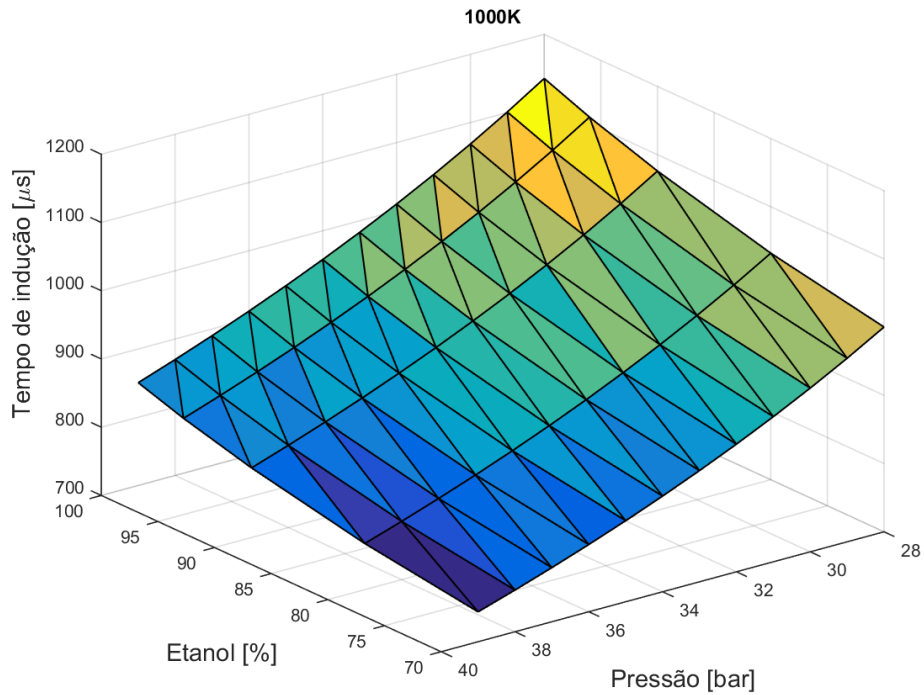


Figura 5.11 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1000K.

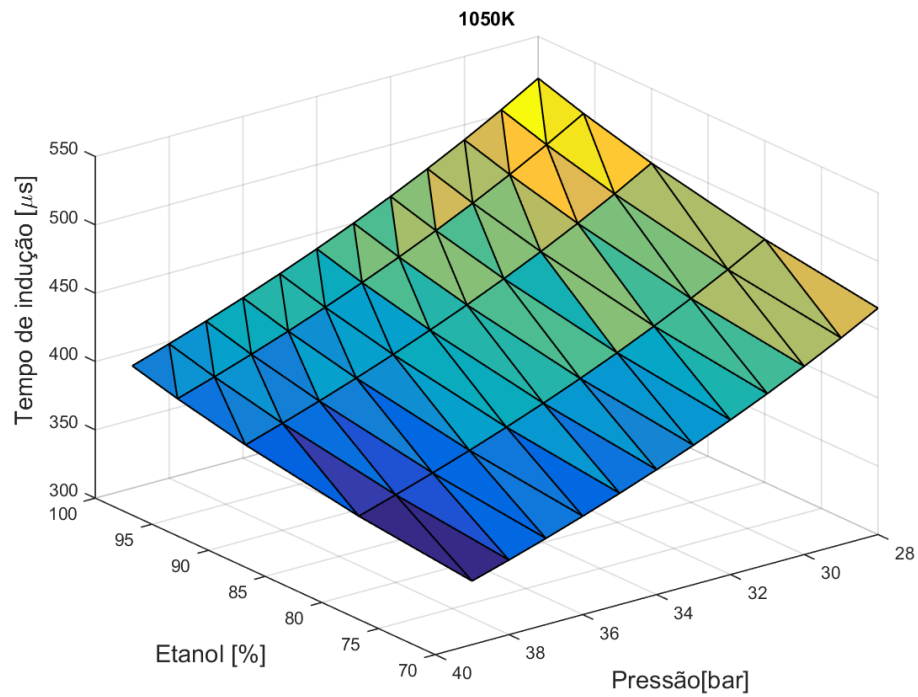


Figura 5.12 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1050K

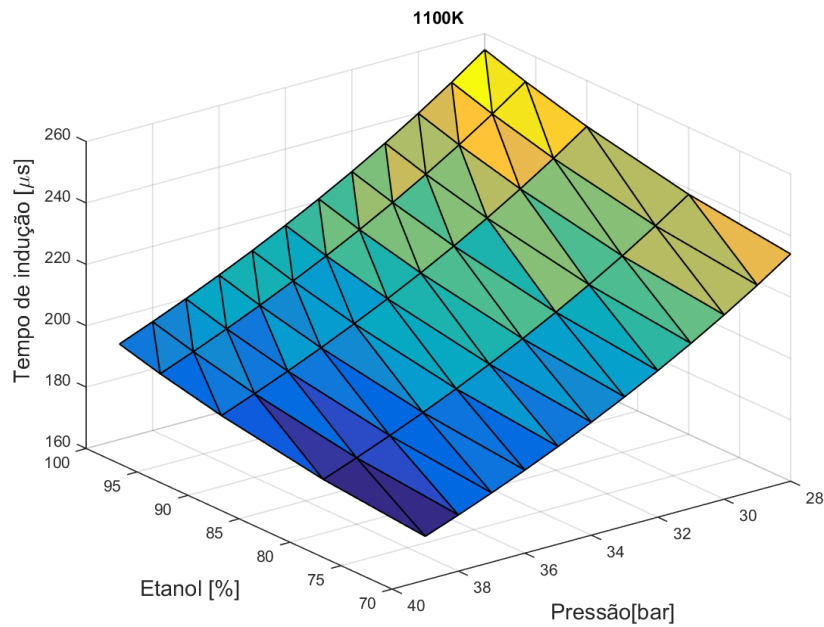


Figura 5.13 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1100K.

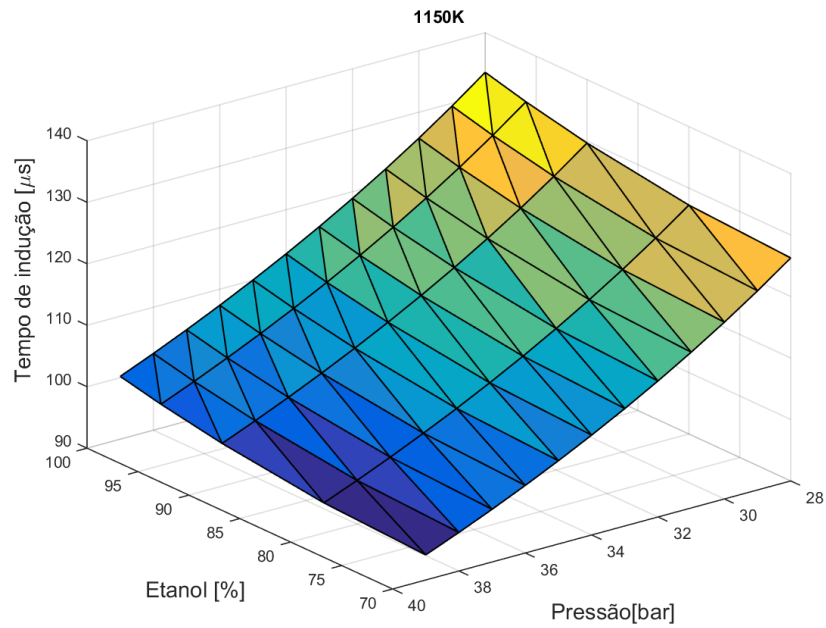


Figura 5.14 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1150K.

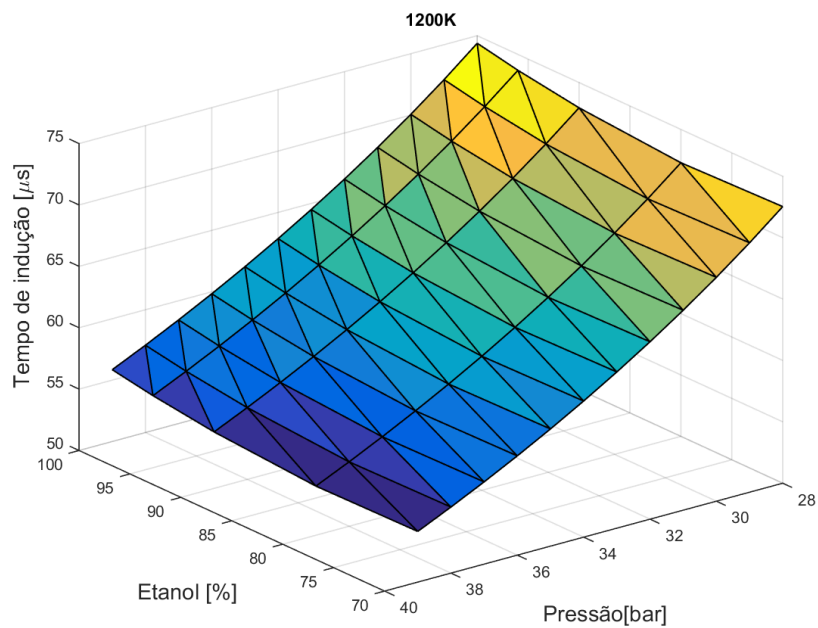


Figura 5.15 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1200K.

O aumento de temperatura favorece a dissociação térmica dos radicais etil, vinil, etc aumentando a disponibilidade de hidrogênio. Em temperaturas superiores a 1200K tem-se energia necessária para atingir a energia de ativação das reações de decomposição e

recombinação de hidrogênio. Assim, a reação envolvendo a espécie H_2O_2 deixa de ser dominante. Logo, o aumento da concentração de água acaba por gerar um aumento no tempo de indução, uma vez que hidrogênio é consumido na reação $H + O_2(+H_2O) \rightarrow HO_2(+H_2O)$. Nas Figura 5.16, Figura 5.17 e Figura 5.18 é possível notar esse aumento no tempo de indução da mistura devido o acréscimo do conteúdo de água.

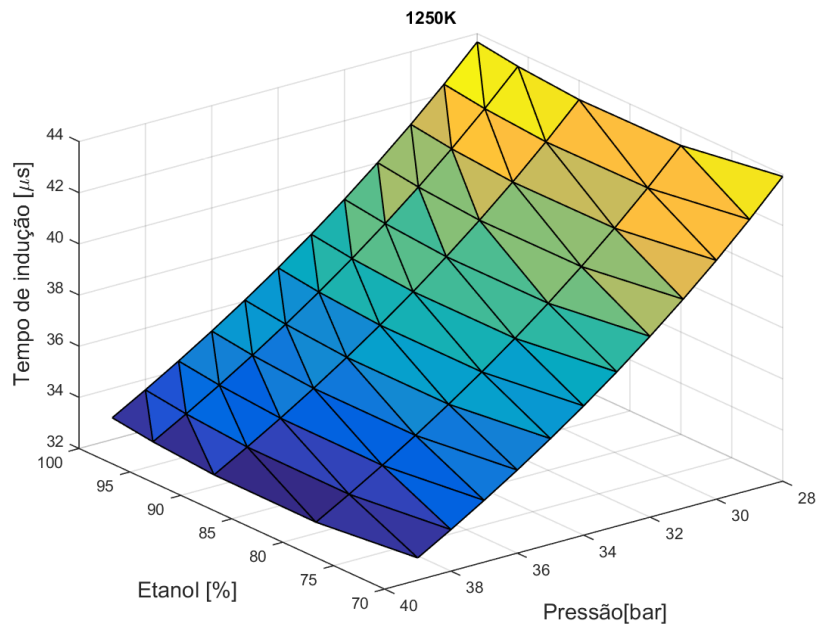


Figura 5.16 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1250K.

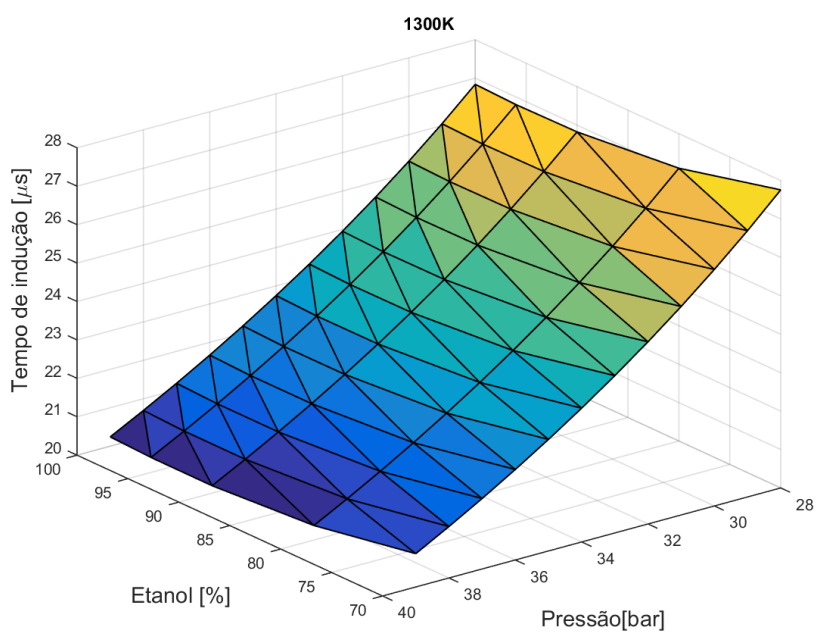


Figura 5.17 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1300K.

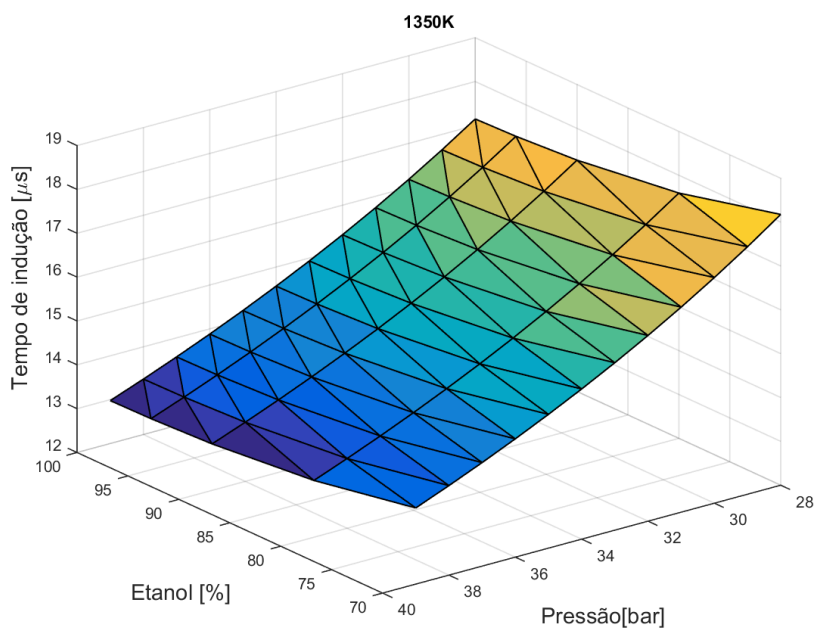


Figura 5.18 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1350K.

Dessa forma, é possível verificar que em determinadas condições de operação (baixas temperaturas e elevadas pressões) a água possui efeito favorável a autoignição da mistura. Esses resultados corroboram com estudos prévios que investigaram o aumento de concentração de água na combustão de *syngas* e hidrogênio. Esses efeitos acabam por diminuir o impacto negativo que o aumento da capacidade calorífica possam trazer à combustão. Ainda, pode-se afirmar que existe um balanço entre o efeito térmico e o efeito cinético do aumento da concentração da água no combustível.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

6.1 Conclusões

O presente trabalho avaliou de forma experimental e numérica o efeito do aumento da concentração de água no etanol em parâmetros de desempenho, emissões e combustão. Em um primeiro momento, a substituição direta do etanol combustível por misturas com teores de hidratação mais elevados no motor de testes sem modificações geométricas foi avaliada. Os parâmetros de desempenho apresentaram sensível deterioração com o aumento da concentração de água, sendo possível concluir que:

- Maiores durações de combustão foram obtidas bem como aparente diminuição nos valores de eficiência indicada.
- Os valores de eficiência de combustão obtidos enfatizam o efeito adverso da água no processo de combustão.
- Mesmo com a utilização de misturas contendo percentuais volumétricos de 30% de água, não foi verificado valores de COV_{IMEP} superiores a 3%.
- Em se tratando de emissões, obteve-se diminuição nos níveis de emissões de NO_x ao custo do aumento de emissões de hidrocarbonetos não queimados. As emissões de CO apresentaram um comportamento decrescente. A principal hipótese formulada é que o aumento de hidrocarbonetos não queimados diminui a disponibilidade de carbono para formação de CO. Essa hipótese carece de investigação futura.
- A possibilidade de operação em MBT para todas as misturas aliada à natureza anti-detonante da água permite a operação com razões de compressão mais elevadas ou sobre-alimentação.

A exploração da hipótese de variação da razão de compressão sugerida pelos primeiros resultados acarretou em resultados de fundamental importância, podendo destacar:

- O aumento da razão de compressão desloca os pontos de máxima eficiência em direção as misturas com maior percentual de hidratação.
- Mesmo com maiores percentuais de água, as emissões de NO_x tendem a aumentar com o aumento da razão de compressão. Por outro lado, existe um decréscimo considerável nas emissões de hidrocarbonetos não queimados.
- A redução de hidrocarbonetos não queimados em conjunto aos resultados de eficiência de combustão, sugerem que o acréscimo da razão de 12,5:1 para 13,5:1 suprime a

degradação da combustão e sua consequente ineficiência. As diminuições no valor dessa propriedade para a razão de compressão e 14,5:1 são consequência da utilização do ponto de ignição atrasado.

- O aumento da eficiência indicada obtido levou ao aumento das emissões de NO_x para patamares semelhantes aos do etanol comercial para a razão de compressão do motor sem modificações
- Os valores de eficiência possuem uma tendência definida de aumento com o aumento da razão de compressão e aumento do percentual de água, sendo o valor máximo obtido igual a 41% para 14,5:1 para a mistura E80W20.
- A mistura E70W30 permitiu a operação em condição de máximo torque na razão de 14,5:1. Isto mostra que é possível um aumento ainda maior na razão de compressão em busca de maiores valores de eficiência indicada.

O estudo numérico realizado mostrou que o aumento da concentração de água no combustível impacta diretamente no processo de combustão. A visualização direta dos perfis de temperatura dentro do cilindro permite verificar o decréscimo dessa propriedade com o aumento da concentração de água. Esse resultado corrobora com o decréscimo nas emissões de monóxido de carbono, uma vez que a principal rota de formação desse poluente é térmica.

Ainda, o estudo cinético possibilitou verificar que o acréscimo do conteúdo de água em uma chama livre causa uma redução nos valores de velocidade de queima laminar e temperatura adiabática de chama. Além disso, a aplicação de misturas com elevado grau de hidratação em um reator pré misturado à pressão constante apresentou comportamentos distintos em função das condições de temperatura estudadas:

- Em temperaturas inferiores à 1200K, a principal rota de formação de radicais importantes no processo de ignição se dá pela decomposição por terceiro corpo do H_2O_2 . Assim, a alta eficiência de terceiro corpo da água, faz com que o aumento de sua concentração gere uma diminuição do tempo de indução.
- Em temperaturas superiores à 1200K, a rota dominante passa a envolver a oxidação do hidrogênio molecular. Nessa condição, a água age principalmente como espécie de diluição no sistema, dificultando o processo de ignição. Esse efeito gera um aumento no tempo de indução.

- Apesar dos efeitos constatados, a principal conclusão do estudo cinético é que todas as misturas se encontram dentro do limite de ignição, uma vez que não apresentam tempo de indução infinito. Dessa forma, a utilização de misturas altamente

hidratadas pode ser uma solução viável para aplicação em motores de combustão interna. A possibilidade de utilizar elevadas razões de compressão com misturas hidratadas cria condições para operação com elevada eficiência de conversão.

6.2 Sugestões de continuidade

- Explorar condições de operação de baixa carga e rotações mais elevadas
- Repetição dos testes realizados utilizando um cabeçote com pré-câmara
- Realização de estudo de deterioração do óleo lubrificante e desgaste do motor
- Estudo de sensibilidade das reações que levam em conta a água nos reagentes ou produtos
- Determinação dos valores de alpha e beta para as correlações de velocidade de queima laminar

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arrhenius, S. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. **Philosophical magazine and journal of science**, 1896. v. 41, n. page 270, p. 237–276.

AVL. Avl sesam i60 user guide.

AVL. <https://www.avl.com/-/avl-dynoperform.> , 2017.

Barbouchi, Z.; Bessrou, J. Turbulence study in the internal combustion engine. 2009. **Journal of Engineering and Technology Research** ,Vol.1 v. 1, n. 9, p. 194–202.

Basso, L. C.; Basso, T. O.; Rocha, S. N. Ethanol production in brazil : the industrial process and its impact on yeast fermentation. **Biofuel production recent developments and prospects**, 2011. v. 1530, p. 85–100.

Baumgarten, C. Mixture formation in internal combustion engines. **Journal of chemical information and modeling**, 2013. p. 1–312.

Beyerlein, S.; McIlroy, D.; Blackketter, D.; Steciak, J.; Clarke, E.; Morton, A. Homogeneous charge combustion of aqueous ethanol, 2009.

Bhagatwala, A.; Chen, J. H.; Lu, T. Direct numerical simulations of hcci/saci with ethanol. **Combustion and flame**, 2014. v. 161, n. 7, p. 1826–1841. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.12.027>>.

Bos, M. **Validation gt-power model cyclops heavy duty diesel engine**. MSc. Thesis ,Eindhoven University, 2007.

Bowman, C. T. Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion. **Progress in energy and combustion science**, 1975. v. 1, n. 1, p. 33–45.

Breaux, B. **The effect of elevated water content on ethanol combustion**. MSc. Thesis, Louisiana State University, 2012.

Brewster, S.; Railton, D.; Maisey, M.; Frew, R. The effect of e100 water content on high load performance of a spray guide direct injection boosted engine. **Sae technical paper**, 2007. p. 4271.

Brighton. <https://www.brighton.ac.uk/advanced-engineering/research-areas/engine-combustion/index.aspx>, 2017.

Christensen, M.; Johansson, B. Homogeneous charge compression ignition with water injection. **Sae technical paper**, 1999. n. 724.

Cordon, D.; Beyerlein, S.; Cherry, M.; Steciak, J. Homogeneous charge catalytic ignition of ethanol-water/air mixtures in a reciprocating engine. **Imece**, 2008. p. 1–10.

Costa, R. C.; Sodre, J. R. Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: engine performance and emissions. **Fuel**, 2010. v. 89, n. 2, p. 287–293. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.017>>.

Dagaut, P.; Reuillon, M.; Cathonnet, M. Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressures up to 40 atm. **Combustion and flame**, 1995. v. 101, n. 1–2, p. 132–140.

Das, A. K.; Sung, C. Ignition delay study of moist syngas/oxidizer and hydrogen/oxidizer mixtures using a rapid compression machine. **49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition**, 2011. n. January, p. 1–9.

Das, A. K.; Sung, C. J.; Zhang, Y.; Mittal, G. Ignition delay study of moist hydrogen/oxidizer mixtures using a rapid compression machine. **International journal of hydrogen energy**, 2012. v. 37, n. 8, p. 6901–6911. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.111>>.

Digest, S. do R. O livro do automóvel; **Readers Digest** 1976.

Dombek, K. M.; Ingram, L. O. Ethanol production during batch fermentation with *saccharomyces cerevisiae*: changes in glycolytic enzymes and internal ph. **Applied and environmental microbiology**, 1987. v. 53, n. 6, p. 1286–1291.

El-Faroug, M.; Yan, F.; Luo, M.; Fiifi Turkson, R. Spark ignition engine combustion, performance and emission products from hydrous ethanol and its blends with gasoline. **Energies**, 2016. v. 9, n. 12, p. 984. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1073/9/12/984>>.

El-Kassaby, M.; Nemit-Allah, M. A. Studying the effect of compression ratio on an engine fueled with waste oil produced biodiesel/diesel fuel. **Alexandria engineering journal**, 2013. v. 52, n. 1, p. 1–11. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2012.11.007>>.

EPA. [https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions.](https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions), 2014.

Fagundez, J. L. S.; Sari, R. L.; Mayer, F. D.; Martins, M. E. S.; Salau, N. P. G. Determination of optimal wet ethanol composition as a fuel in spark ignition engine. **Applied thermal engineering**, 2016. v. 112, p. 317–325. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.099>>.

Fagundez, J. L. S.; Sari, R. L.; Mayer, F. D.; Martins, M. E. S.; Salau, N. P. G. Determination of optimal wet ethanol composition as a fuel in spark ignition engine. **Applied thermal engineering**, 2017. v. 112, p. 317–325.

Flowers, D. L.; Aceves, S. M.; Frias, J. M. Improving ethanol life cycle energy efficiency by direct utilization of wet ethanol in hcci engines. **SAE international**, 2007. p. 1070–1078.

Frassoldati, A.; Cuoci, A.; Faravelli, T.; Ranzi, E. Kinetic modeling of the oxidation of ethanol and gasoline surrogate mixtures. **Combustion science and technology**, 2010. v. 182, n. 4–6, p. 653–667. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00102200903466368>>.

Fru, G.; Thévenin, D.; Janiga, G. Impact of turbulence intensity and equivalence ratio on the burning rate of premixed methane-air flames. **Energies**, 2011. v. 4, n. 6, p. 878–893.

Gamma, T. Flow theory manual, 2015a, Gamma Technologies.

Gamma, T. Engine performance application manual, 2015b. Gamma Technologies.

Garzón, N. A. N. **Análise experimental e exergética da operação de um motor diesel com óleo vegetal**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

Haas, R.; Hermanns, E. Measurements of the laminar burning velocity of ethanol-water-air mixtures. **Owi oel-waerme-institut gmbh**. Herzogenrath:, 2015.

Han, S. Bin; Chung, Y. J.; Lee, S. Effect of engine variables on the turbulent flow of a spark ignition engine. **Ksme Journal**, 1995. v. 9, n. 4, p. 492–501.

Hermanns, R. T. E. **Laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures**. Technische Universiteit Eindhoven, DOI: 10.6100/IR630126, Tese de Doutorado, 2007.

Heywood, J. B. **Internal combustion engine fundamentals**. McGraw-Hill, 1988. V. 21.

Hires, S. D.; Tabaczynski, R. J.; Novak, J. M. The prediction of ignition delay and combustion intervals for a homogeneous charge, spark ignition engine. **Sae technical paper 780232**, 1979. p. 1053–1067.

Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. **The molecular theory of gases and liquids**. Wiley, 1954.

IBAMA.

http://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=720:programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve&catid=118&itemid=602. [S.l.], 2017.

ISO/IEC. Uncertainty of measurement - guide to the expression of uncertainty in measurement (gum:1995). **Iso/iec guide 98-3:2008**, 2008. v. 2008. Disponível em: <<http://www.bipm.org/fr/publications/guides/gum.html>>.

Jalpit B. Prajapati; Parth R. Panchal; Tushar M. Patel. Investigation on the effect of compression ratio for performance and emission characteristics of c.i. engine fuelled with diesel biodiesel blends. **Iosr journal of mechanical and civil engineering (iosr-jmce)**, 2014. v. 11, n. 3, p. 112–129. Disponível em: <<http://www.iosrjournals.org/iosr-jmce/papers/vol11-issue3/Version-2/Q01132122129.pdf>>.

Joelsson, T.; Yu, R.; Bai, X. S. Large eddy simulation of turbulent combustion in a spark assisted homogenous charge compression ignition engine. **MCS 7**, 11-15 2011.

Kamimura, A.; Sauer, I. L. The effect of flex fuel vehicles in the brazilian light road transportation. **Energy policy**, 2008. v. 36, n. 4, p. 1574–1576.

Khaliq, A.; Trivedi, S. K.; Dincer, I. Investigation of a wet ethanol operated hcci engine

based on first and second law analyses. **Applied thermal engineering**, jul. 2011. v. 31, n. 10, p. 1621–1629. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135943111100069X>>. Acesso em: 22 set. 2014.

Komninos, N. P.; Rakopoulos, C. D. Comparison of a detailed and a reduced ethanol oxidation mechanism in HCCI combustion using a multi-zone model. **The Open Renewable Energy Journal** 2011. p. 47–59.

Lanzanova, T. **Avaliação numérica e experimental do desempenho de um motor otto operando com etanol hidratado**. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

Lanzanova, T. D. M.; Vielmo, H. A.; Sari, R. L.; Dornelles, H. M.; Tatsch, G. A.; Martins, M. E. S.; Michels, L. Performance analysis of a spark ignited engine running on different water-in-ethanol mixtures. **Sae technical papers**, 2013. v. 13.

Lanzanova, T.; DallaNora, M.; Zhao, H. Performance and economic analysis of a direct injection spark ignition engine fueled with wet ethanol. **Applied energy**, 2016. v. 169, p. 230–239.

Lavoie, g. A.; Heywood, j. B.; Keck, J. C. Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines. **Combustion science and technology**, 1970. v. 1, n. 4, p. 313–326.

Law, C. K. **Combustion physics**. Cambridge University Press, 2006.

Lawankar, S. M.; Dhamande, L. P.; Khandare, S. S. Experimental study of effect of ignition timing and compression ratio on nox emission of lpg fuelled engine. **International journal of scientific & engineering research**, 2012. v. 3, n. 10, p. 10–13. Disponível em: <<http://www.ijser.org/.html>>.

Lee, K.; Bae, C.; Kang, K. The effects of tumble and swirl flows on flame propagation in a four-valve s.i. engine. **Applied thermal engineering**, 2007. v. 27, n. 11–12, p. 2122–2130.

Lejda, K.; Wos, P. Internal combustion engines. **Intech**, Doi 10.5772/2806 , 2012.

Lenz, H. P. Mixture formation in spark-ignition engines. ISBN 978-3-7091-7384-8, **Springer-Verlag/Wien** 1992.

Leplat, N.; Dagaut, P.; Togbé, C.; Vandooren, J. Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor. **Combustion and flame**, 2011. v. 158, n. 4, p. 705–725. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.008>>.

Li, G.; Zhang, Z.; You, F.; Pan, Z.; Zhang, X.; Dong, J.; Gao, X. A novel strategy for hydrous-ethanol utilization: demonstration of a spark-ignition engine fueled with hydrogen-rich fuel from an onboard ethanol/steam reformer. **International journal of hydrogen energy**, maio. 2013. v. 38, n. 14, p. 5936–5948. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031991300582X>>. Acesso em: 22 set. 2014.

Li, J.; Kazakov, A.; Dryer, F. L. Experimental and numerical studies of ethanol decomposition reactions. **Journal of physical chemistry a**, 2004. v. 108, n. 38, p. 7671–7680.

López-Plaza, E. L.; Hernández, S.; Barroso-Muñoz, F. O.; Segovia-Hernández, J. G.; Aceves, S. M.; Martínez-Frías, J.; Saxena, S.; Dibble, R. Experimental and theoretical study of the energy savings from wet ethanol production and utilization. **Energy technology**, 2014. v. 2, n. 5, p. 440–445.

M-Power. [Http://www.m-power.com/_open/s/varlink2.jsp?id=3301&lang=en](http://www.m-power.com/_open/s/varlink2.jsp?id=3301&lang=en). [S.l.], 2015.

Macedo, I. D. C.; Leal, M. R. L. V.; Da Silva, J. E. A. R. . Assessment of greenhouse gas emissions in the production and use of fuel ethanol in brazil. 2004. n. March, p. 37. Disponível em: <<http://www.wilsoncenter.org/sites/default/files/brazil.unicamp.macedo.greenhousegas.pdf>>.

Mack, J. H.; Aceves, S. M.; Dibble, R. W. Demonstrating direct use of wet ethanol in a homogeneous charge compression ignition (hcci) engine. **Energy**, jun. 2009. v. 34, n. 6, p. 782–787. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544209000504>>. Acesso em: 19 set. 2014.

Maclean, H. L.; Lave, L. B. Evaluating automobile fuel / propulsion system technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 29, p. 1–69, 2003.

Marinov, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, 1999.

Martins, M. Investigation of performance and characteristics of a multi-cylinder gasoline engine with controlled auto-ignition combustion in naturally aspirated and boosted operation. Ph.D Thesis, Brunel, 2007. n. August, p. 138.

Martins, M.; Lanzaova, T.; Sari, R. Low cost wet ethanol for spark-ignited engines: further investigations. **Sae international journal of fuels and lubricants**, 2015a. v. 8, n. 2, p. 2015-01–0954. Disponível em: <<http://papers.sae.org/2015-01-0954/>>.

Martins, M.; Lanzaova, T.; Sari, R. Low cost wet ethanol for spark-ignited engines : further investigations. **Sae technical paper**, 2015.

Mazas, A.; Lacoste, D.; Schuller, T. Experimental and numerical investigation on the laminar flame speed of ch₄/o₂ mixtures diluted with co₂ and h₂o. **Hal : combustion, fuels and emissions, parts a and b**, 2010. p. 411–421. Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1608133>>.

MCTI. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no brasil. **Ministério da ciência, tecnologia e inovação**, 2013. p. 168.

Mittal, G.; Burke, S. M.; Davies, V. A.; Parajuli, B.; Metcalfe, W. K.; Curran, H. J. Autoignition of ethanol in a rapid compression machine. **Combustion and flame**, 2014. v. 161,

n. 5, p. 1164–1171. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.11.005>>.

Monteiro, E.; Bellenoue, M.; Sottton, J.; Rouboa, A. Syngas application to spark ignition engine working simulations by use of rapid compression machine, **Intech**, <http://dx.doi.org/10.5772/48088>, 2012.

Monteiro Sales, L. C.; Sodré, J. R. Cold start characteristics of an ethanol-fuelled engine with heated intake air and fuel. **Applied thermal engineering**, 2012. v. 40, p. 198–201. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.01.057>>.

Munsin, R.; Laonual, Y.; Jugjai, S.; Imai, Y. An experimental study on performance and emissions of a small si engine generator set fuelled by hydrous ethanol with high water contents up to 40%. **Fuel**, abr. 2013. v. 106, p. 586–592. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112011039>>. Acesso em: 22 set. 2014.

Natarajan, J.; Lieuwen, T.; Seitzman, J. Laminar flame speeds of h₂/co mixtures: effect of co₂ dilution, preheat temperature, and pressure. **Combustion and flame**, 2007. v. 151, n. 1–2, p. 104–119.

Nations, U. Unece regulation 49, 2013.

Nonaka, H. O. B. **Medição da velocidade de queima laminar de biogás e gás de síntese através do método do fluxo de calor e comparação com mecanismos cinéticos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

Blizard, N. C. e Keck, J. C. Experimental and theoretical investigation of turbulent burning models for internal combustion engines. **Sae technical paper series**, 740191, 1974.

Nüesch, S.; Hellström, E.; Jiang, L.; Stefanopoulou, A. G. Mode switches among SI, SACI, and HCCI combustion and their influence on drive cycle fuel economy. **Proceedings of the american control conference**, 2014. p. 849–854.

Paar, A. Instruction manual dma 4100 m dma 4500 m dma 5000 m.

Persson, H.; Hultqvist, A.; Johansson, B.; Remón, A. Investigation of the early flame development in spark assisted hcci combustion using high speed chemiluminescence imaging. **Sae technical paper**, 2007. p. 4271.

Pinguelli, R. L.; Kahn, R. S. Avoiding emissions of carbon dioxide through the use of fuels derived from sugar cane. **Ambio**, 1998. v. 27, p. 465–470.

Poulos, S. G. The effect of combustion chamber geometry on si engine combustion rates - a modeling study, **MIT**, 1980.

Rahman, K. M.; Kawahara, N.; Tsuboi, K.; Tomita, E. Combustion characteristics of wet ethanol ignited using a focused q-switched nd:yag nanosecond laser. **Fuel**, 2016. v. 165, p. 331–340. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.067>>.

Rajan, S.; Saniee, F. Water+thanol-gasoline ignition engine fuels. 1983. **Fuel**, v. 62, p.

117–121.

Ranzi, E.; Sogaro, A.; Gaffuri, P.; Pennati, G.; Westbrook, C. K.; Pitz, W. J. A new comprehensive reaction mechanism for combustion of hydrocarbon fuels. **Combustion and flame**, 1994. v. 99, n. 2, p. 201–211.

Rhodes, D. B.; Keck, J. C. Laminar burning speed measurements of indolene-air-diluent mixtures at high pressures and temperatures. **Sae Technical Paper Series**, 850047, 1985.

Sabia, P.; Lubrano Lavadera, M.; Giudicianni, P.; Sorrentino, G.; Ragucci, R.; Joannon, M. De. Co₂ and h₂o effect on propane auto-ignition delay times under mild combustion operative conditions. **Combustion and flame**, 2015. v. 162, n. 3, p. 533–543. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.009>>.

Said, A. F. Effect of initial temperature on burning velocity of methanol and ethanol - air mixtures. **Arpn journal of engineering and applied sciences**, 2012. v. 7, n. 10, p. 1307–1313.

Salazar, F. **Internal combustion engines**. 1998. p. 87. Disponível em: <<http://www3.nd.edu/~msen/Teaching/DirStudies/Engines.pdf>>.

Salla, D. A.; Furlaneto, F. D. P. B.; Cabello, C.; Kanthack, R. A. D. Avaliação energética da produção de etanol utilizando como matéria-prima a cana-de-açúcar. **Ciência rural**, 2009. v. 39, p. 2516–2520.

Saxena, P. **Numerical and experimental studies of ethanol flames and autoignition theory for higher alkanes**. Ph.D dissertation, University of California, 2007.

Saxena, S.; Schneider, S.; Aceves, S.; Dibble, R. Wet ethanol in hcci engines with exhaust heat recovery to improve the energy balance of ethanol fuels. **Applied energy**, out. 2012. v. 98, p. 448–457. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261912002930>>. Acesso em: 22 set. 2014.

Saxena, S.; Vuilleumier, D.; Kozarac, D.; Kriek, M.; Dibble, R.; Aceves, S. Optimal operating conditions for wet ethanol in a hcci engine using exhaust gas heat recovery. **Applied energy**, mar. 2014. v. 116, p. 269–277. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261913009276>>.

Sellnau, M.; Moore, W.; Sinnamon, J.; Hoyer, K.; Foster, M.; Husted, H. Gdci multi-cylinder engine for high fuel efficiency and low emissions. **Sae international journal of engines**, 2015. v. 8, n. 2, p. 775–790. Disponível em: <<http://papers.sae.org/2015-01-0834/>>.

Skorpik, J. Transformacni technologie., 2016.

Soccol, C. R.; Vandenberghe, L. P. S.; Costa, B.; Woiciechowski, A. L.; Carvalho, J. C. De; Medeiros, A. B. P.; Francisco, A. M.; Bonomi, L. J. Brazilian biofuel program: an overview. **Journal of scientific and industrial research**, 2005. v. 64, n. 11, p. 897–904.

Somers, L. M. . **The simulation of flat flames with detailed and reduced chemical models**. Ph.D Thesis, Eindhoven, 1994.

Song, Y. S.; Hong, J. W.; Lee, J. T. The turbulence measurement during the intake and compression process for high-turbulence generation around spark timing. **Proceedings of the institution of mechanical engineers, part d: journal of automobile engineering**, 2005. v. 215, n. 4, p. 493–501.

Stone, R. **Introduction to internal combustion engines**. Macmillan press ltd., 1992

Tabaczynski, R. J.; Ferguson, C. R.; Radhakrishnan, K. A turbulent entrainment model for spark-ignition engine combustion. **Sae technical paper series**, 1977. n. 770647, p. 2414–2433.

Taylor, J. R. **An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements**. University Science Books, 1997.

The New York Times. Ford predicts fuel from vegetation. **New york times**, [S.l.], 1925. p. 24. Disponível em: <<http://myaccess.library.utoronto.ca/login?url=http://search.proquest.com/docview/103494919?accountid=14771>>.

Turns, S. R. **An introduction to combustion: concepts and applications**. second edition, McGraw-Hill Series., 2000

Da Vitória, E. L.; Rodrigues, J. P. Emergy efficiency analysis of sugarcane as a raw material for ethanol production. **Revista ciencia agronomica**, 2016. v. 47, n. 4, p. 616–623.

Wang, B. L.; Olivier, H.; Grönig, H. Ignition of shock-heated h₂-air-steam mixtures. **Combustion and flame**, 2003. v. 133, n. 1–2, p. 93–106.

Westbrook, C. K. Chemical kinetics of hydrocarbon ignition in practical combustion systems. **Proceedings of the combustion institute**. v. 28, n. 2, p. 1563–1577, 2000.

Woschni, G. A universally applicable equation for the instantaneous heat transfer coefficient in the internal combustion engine. **Sae technical paper**, 1967. p. 670931.

Yi, F. **Oxy-combustion of high water content fuels**. Ph.D Dissertation, Whashington University, 2013.

Zhao, F. **Homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines – key research and development issues**. SAE International, ISBN of 978-0-7680-1123-4, England, 2003.

Zhao, H. **HCCI and CAI engines for the automotive industry**, Woodhead Publishing, ISBN: 978-1-84569-128-8, 2007.

APÊNDICE A – Resultados complementares

A.1 Resultados experimentais

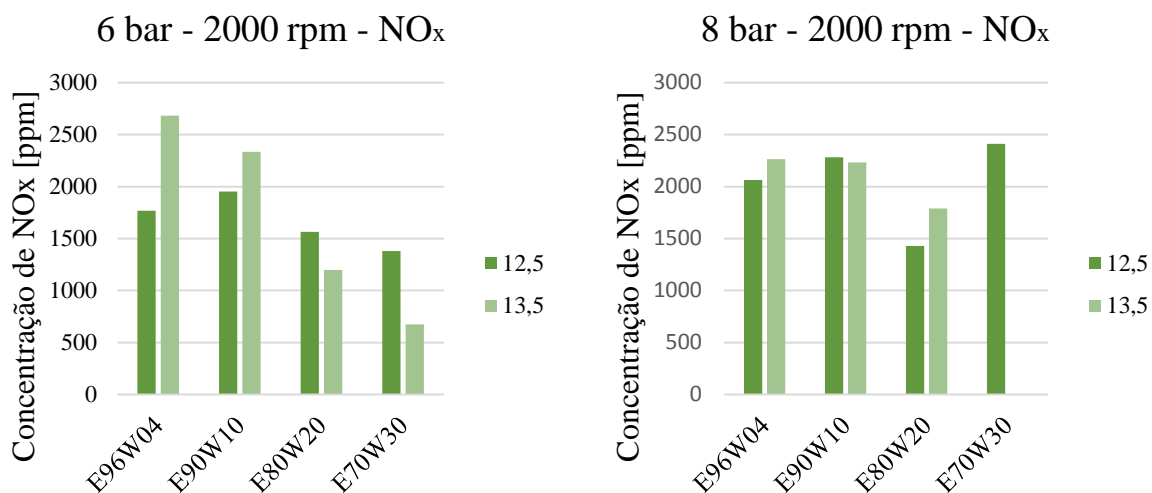


Figura A.1 - Emissões de NO_x para 2000rpm e 6 bar de BMEP em diferentes razões de compressão

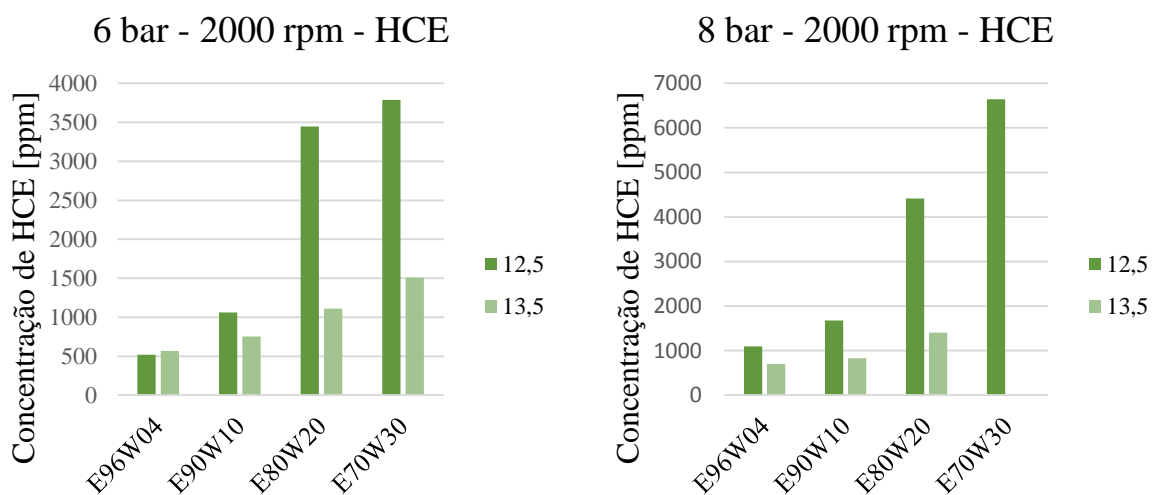


Figura A.2 - Emissões de HCE para 2000rpm e 6 bar de BMEP em diferentes razões de compressão

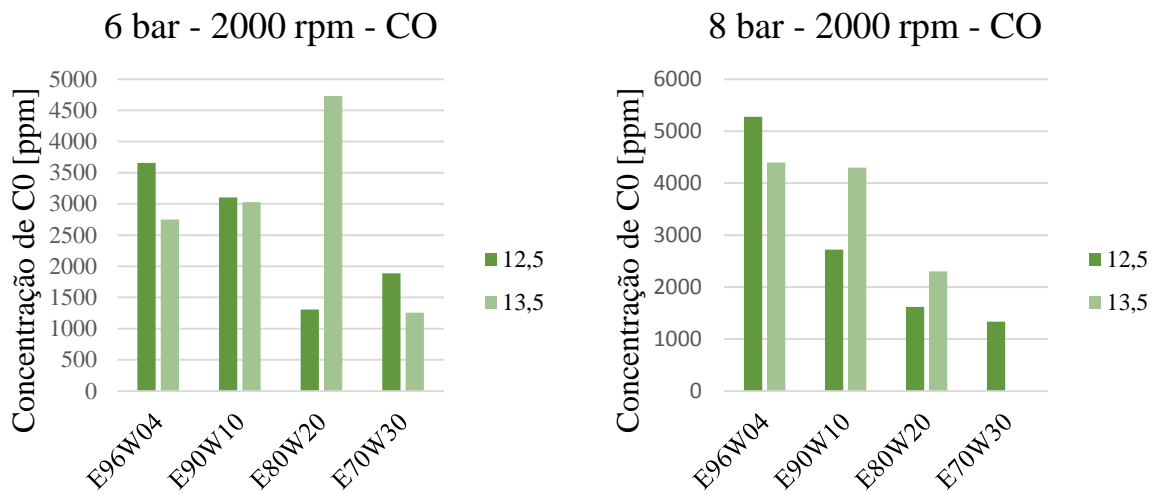


Figura A.3 - Emissões de CO para 2000rpm e 6 bar de BMEP em diferentes razões de compressão

A.2 Resultados numéricos

1 Milano

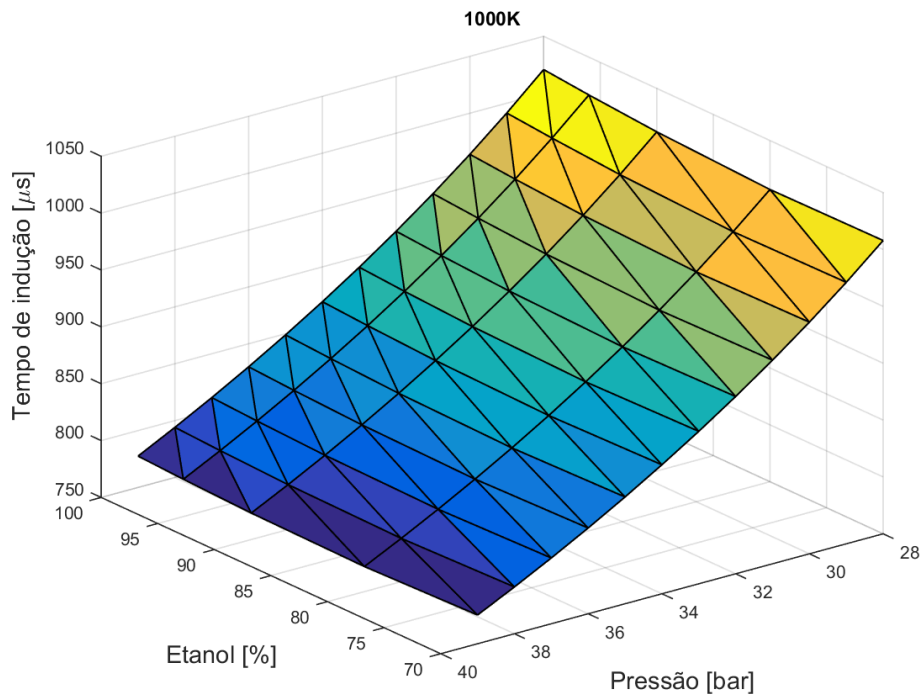


Figura A.4 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1000K.

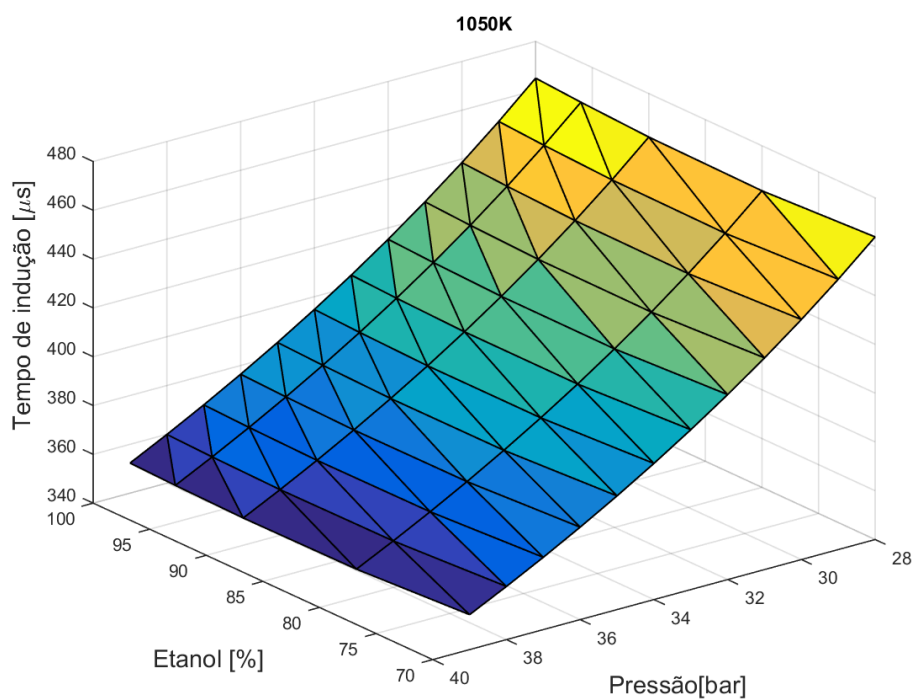


Figura A.5 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1050K.

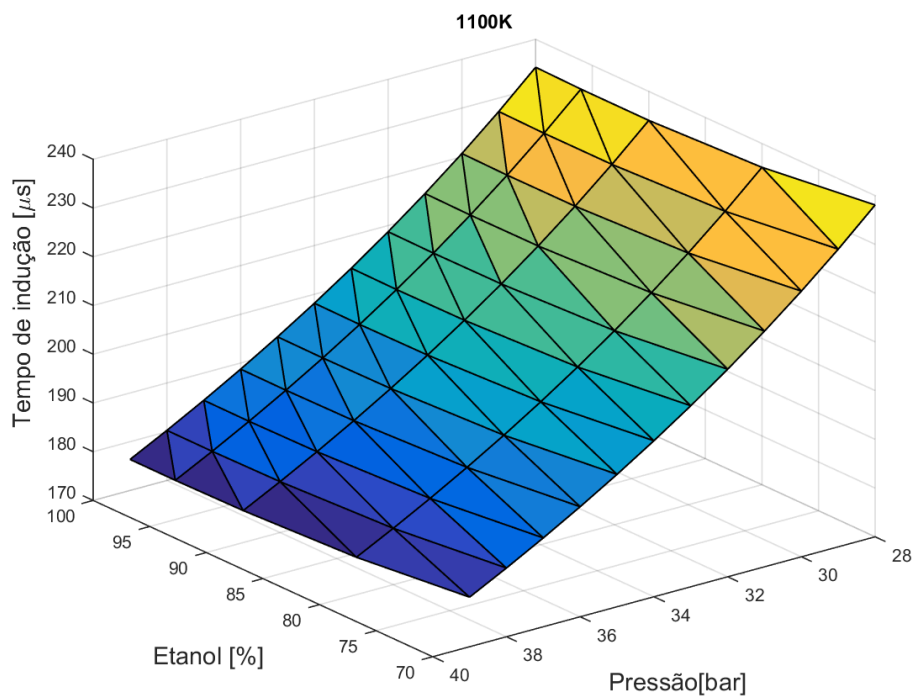


Figura A.6 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1100K.

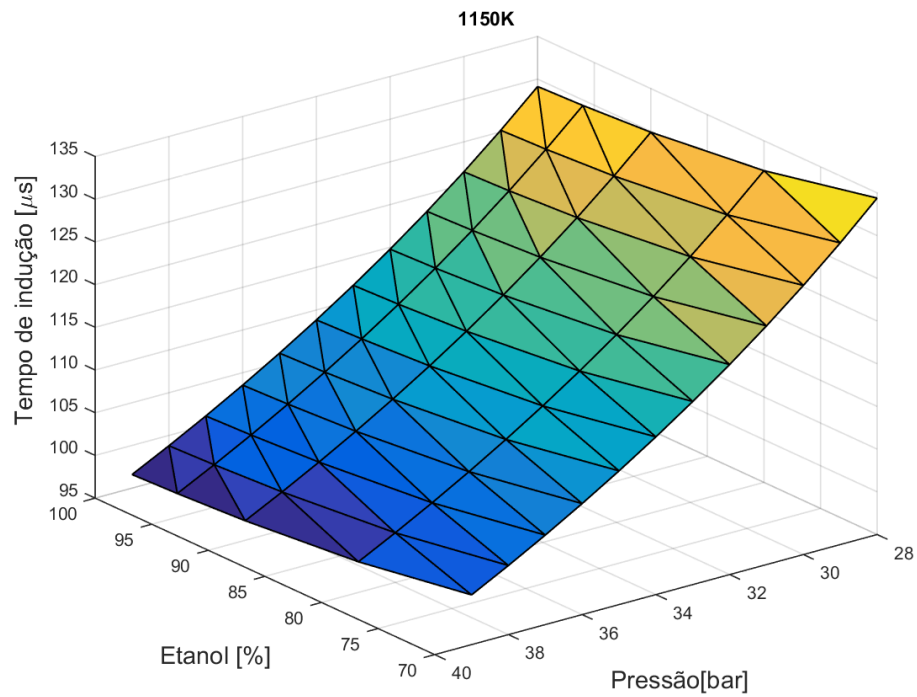


Figura A.7 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1150K.

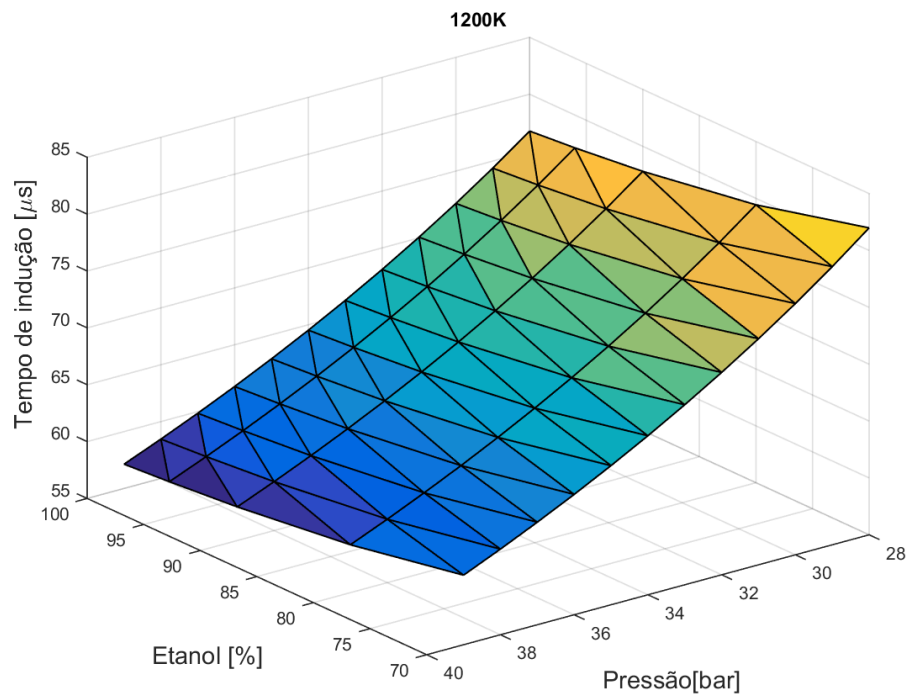


Figura A.8 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1200K.

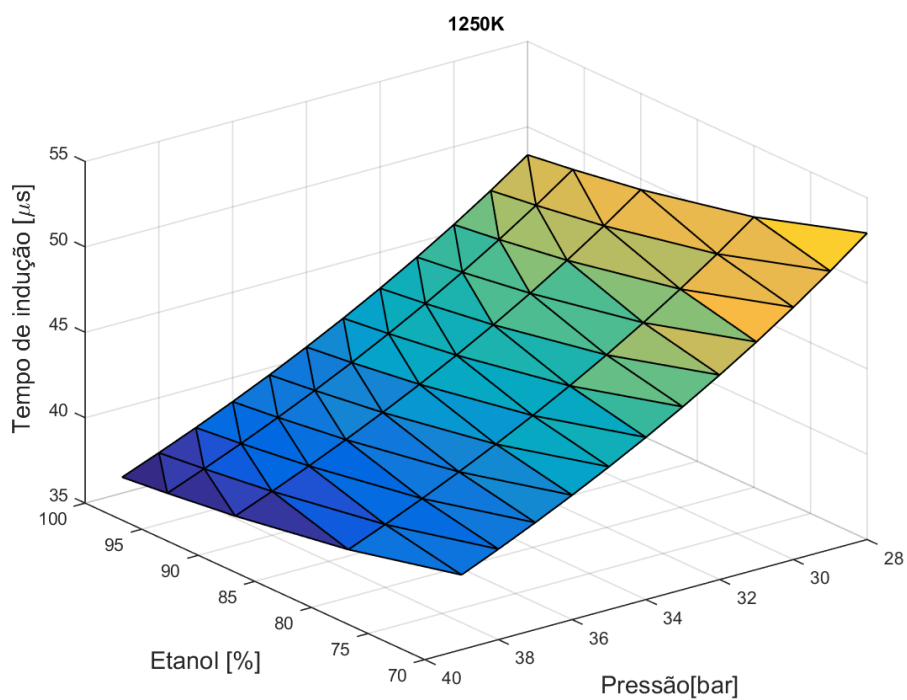


Figura A.9 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1250K.

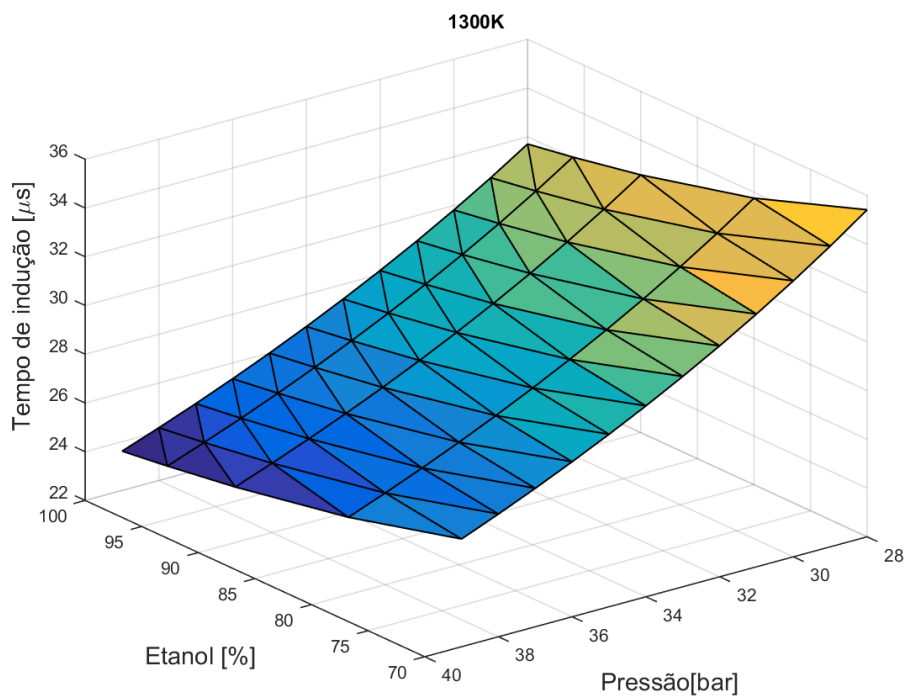


Figura A.10 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1300K.

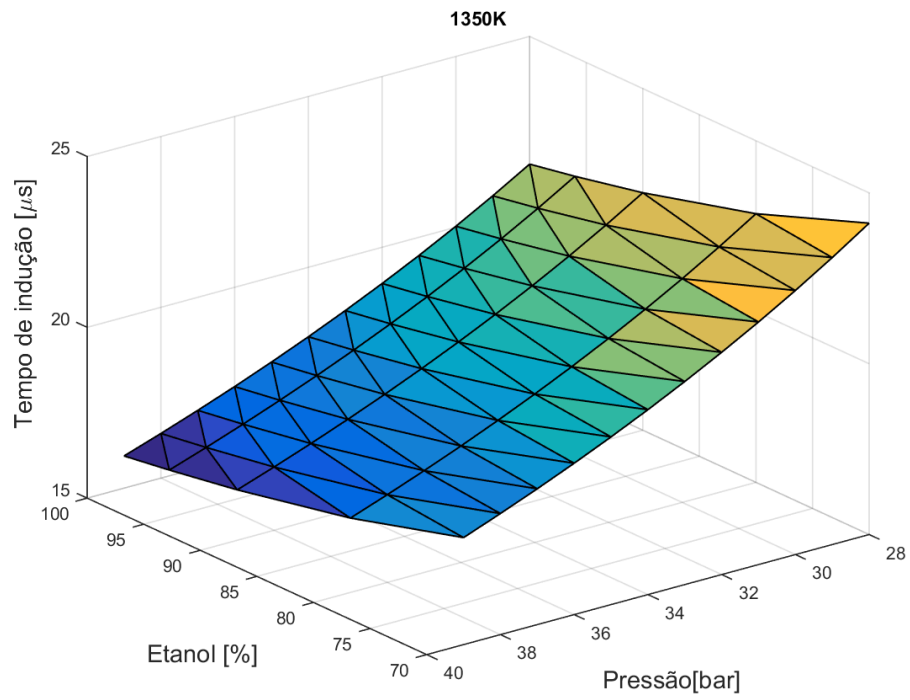


Figura A.11 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1350K.

2. San Diego

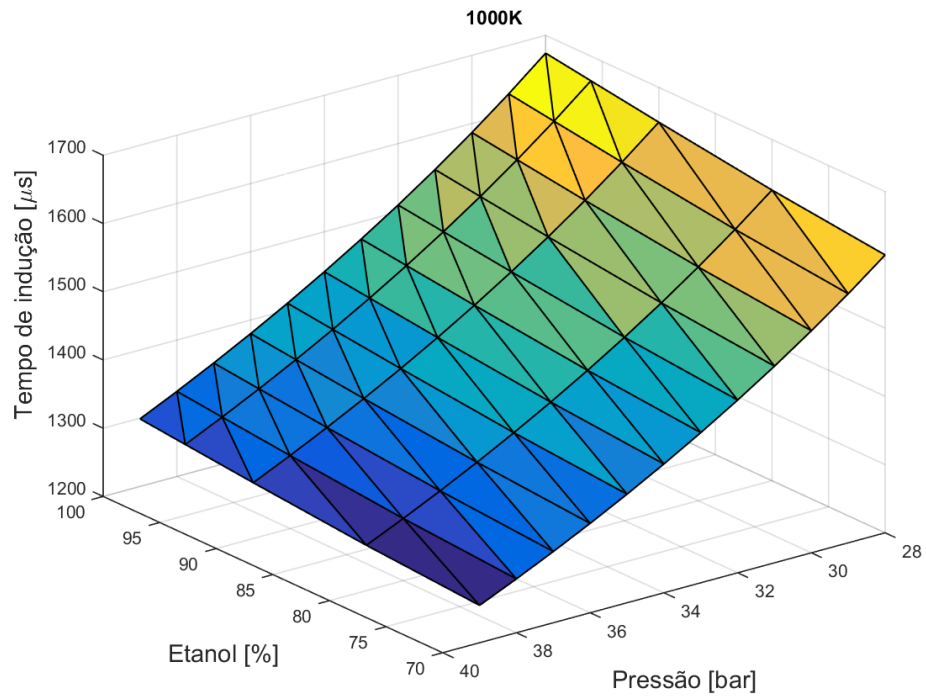


Figura A.12 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1000K.

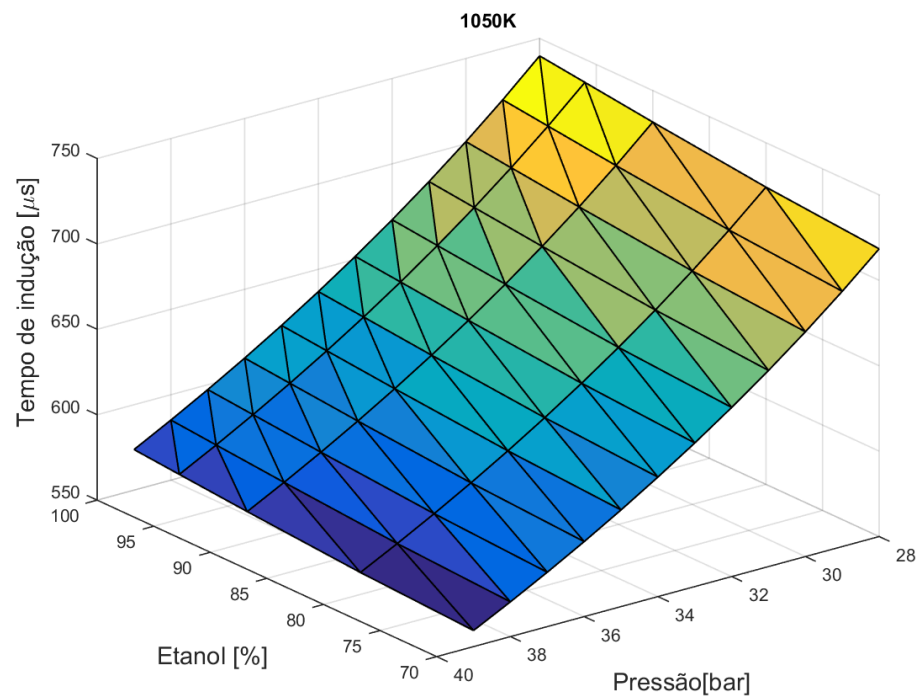


Figura A.13 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1050K.

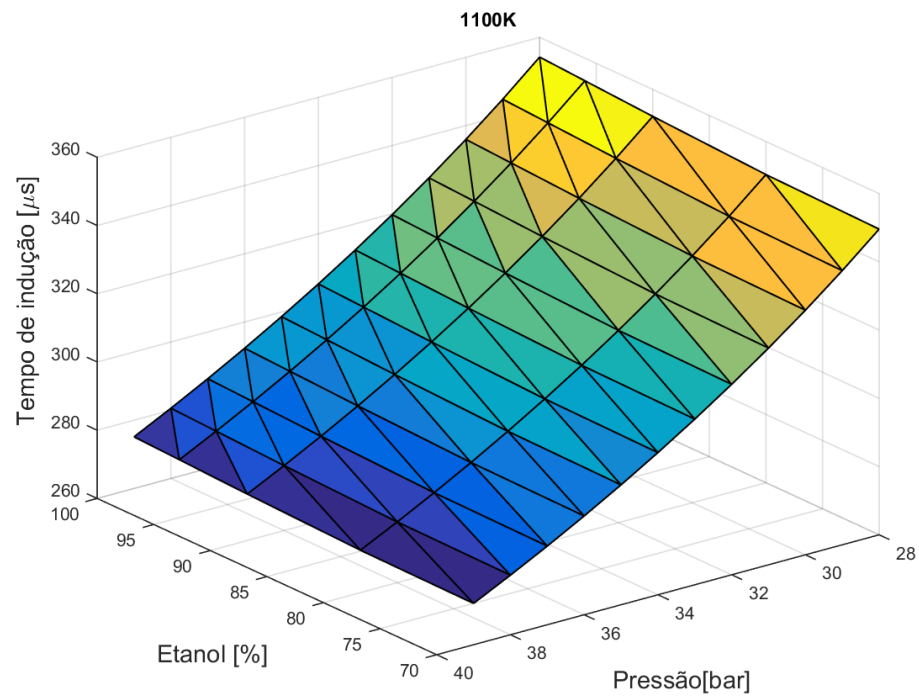


Figura A.14 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1100K.

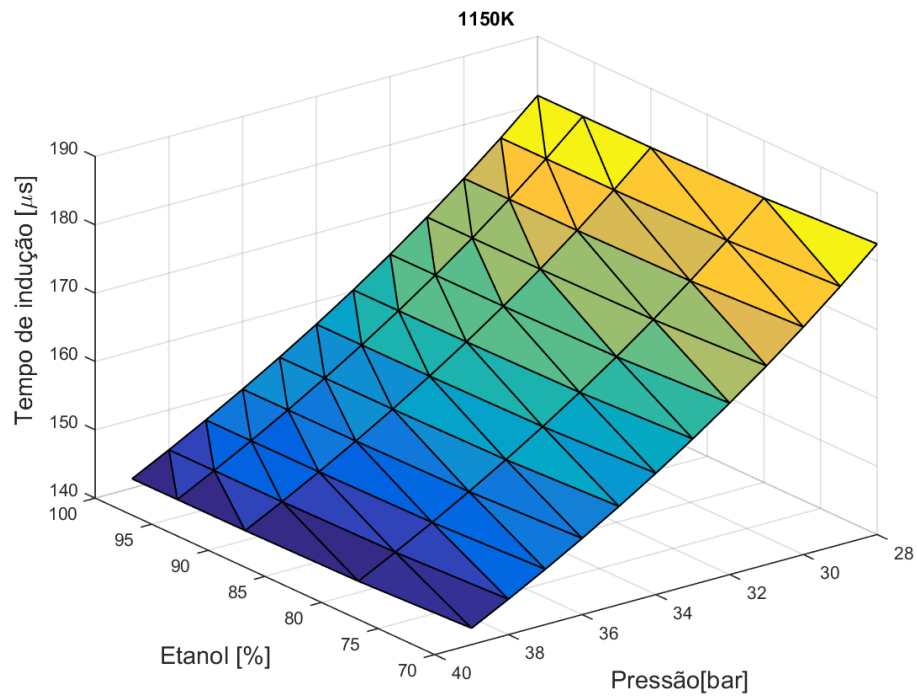


Figura A.15 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1150K.

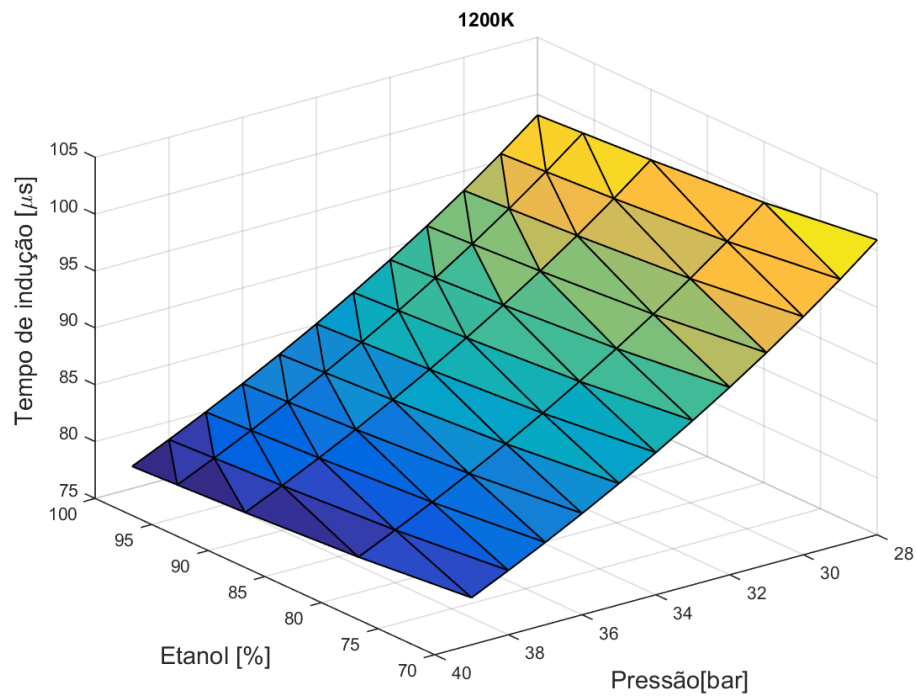


Figura A.16 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1200K.

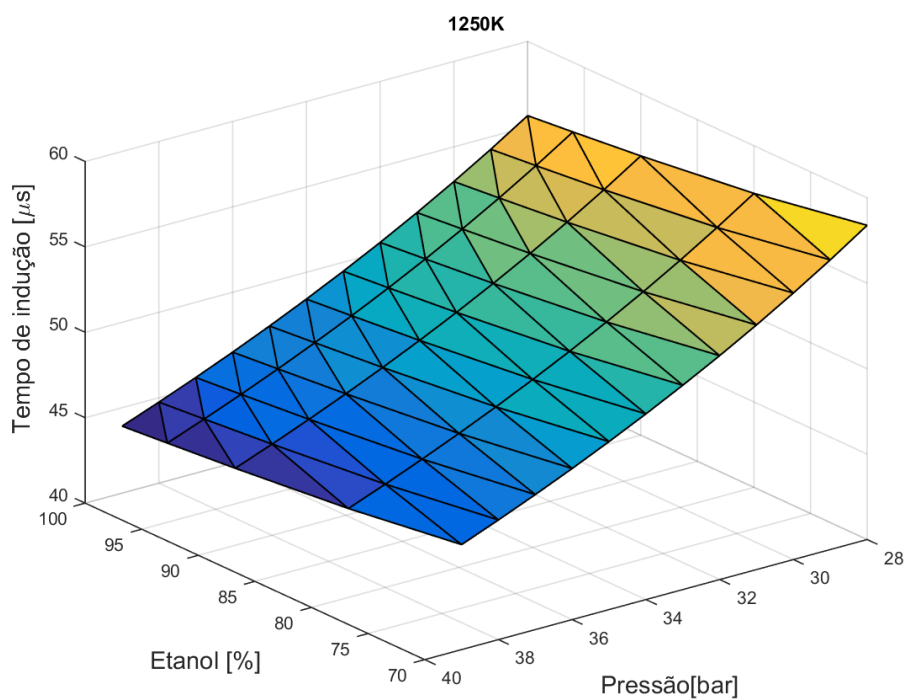


Figura A.17 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1250K.

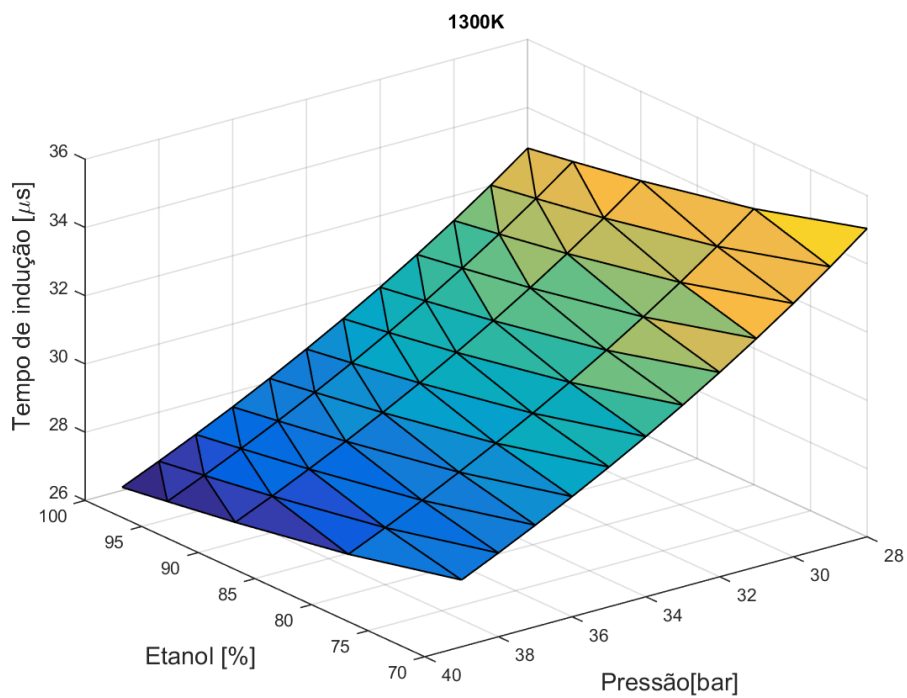


Figura A.18 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1300K.

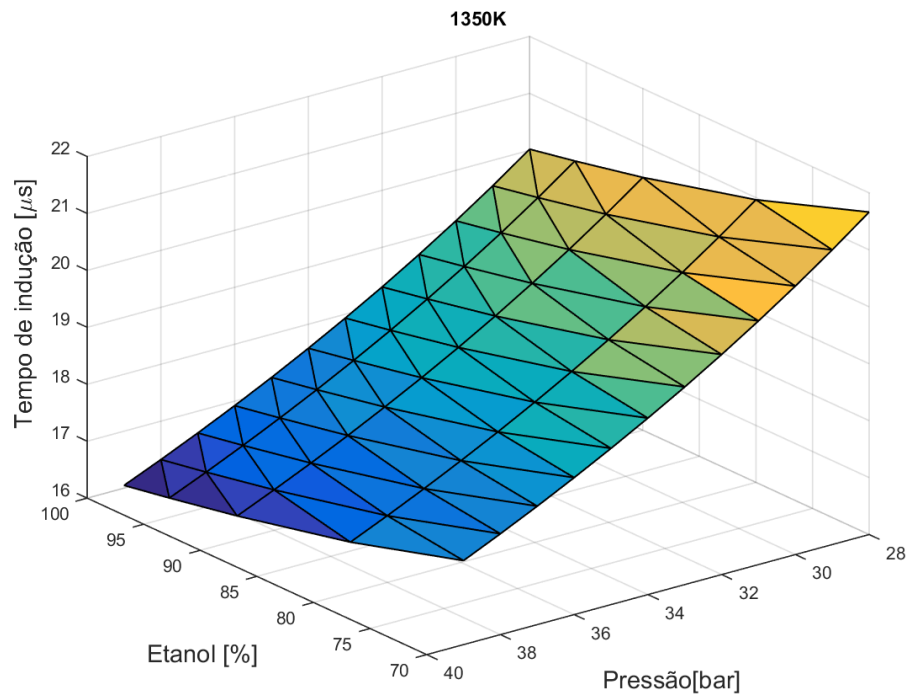


Figura A.19 - Valores de tempo de indução para pressões entre 28 bar e 40 bar e temperatura igual a 1350K.

APÊNDICE B – Medição de espécies por espectrometria infravermelha por transformada de Fourier

Uma maior atenção foi dada a revisão do princípio de operação do sistema de análise de emissões de forma a possibilitar a compreensão dos resultados obtidos no trabalho. A medição da concentração dos gases de exaustão foi realizada através da utilização de um analisador de gases AVL Sesam FTIR i60. Seu princípio de medição é baseado na espectroscopia de infravermelho. Uma fonte de luz infravermelha emite infravermelho intermediário com números de onda entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Em seguida, esse feixe de luz passa por um colimador com o intuito de tornar todos os feixes paralelos. Ao sair do colimador, o feixe de luz entra no interferômetro. Esta é a parte central do analisador sendo constituído por um divisor de feixe, um espelho fixo, um espelho móvel, um alojamento para a amostra e um sensor infravermelho. A Figura B.1 abaixo ilustra os componentes do interferômetro.

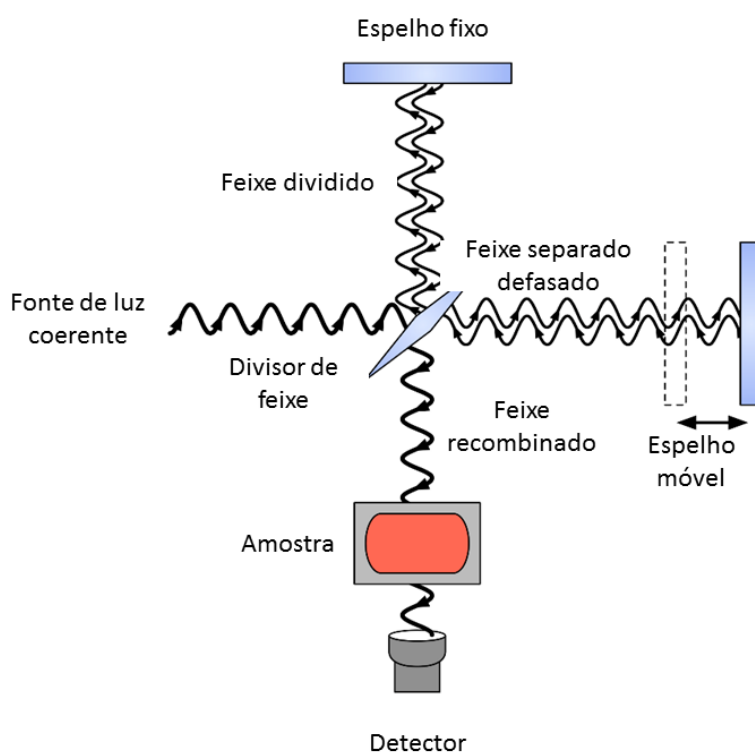


Figura B.1 - Esquema de funcionamento do método de medição por transformada de Fourier infravermelho

Considerando um caso ideal onde não haja perdas, a luz passa pelo divisor de feixe e é separada em duas partes; uma segue seu caminho em direção ao espelho móvel e a segunda reflete e se direciona para o espelho móvel. Ao chegar nos espelhos, o feixe é refletido novamente, voltando a formar um só após o divisor de feixes. Caso as distâncias entre o espelho fixo e o divisor de feixes e o espelho móvel e o divisor de feixe sejam iguais, ocorrerá uma interferência construtiva e a amplitude do sinal será máxima. Entretanto, caso as distâncias sejam diferentes poderá se ter interferência construtiva ou destrutiva. Diz-se que para qualquer distância múltipla de λ ocorrerá interferência construtiva. Caso a distância seja $\lambda/2$ a interferência será totalmente destrutiva e distâncias intermediárias a estas resultarão em interferências parcialmente destrutivas.

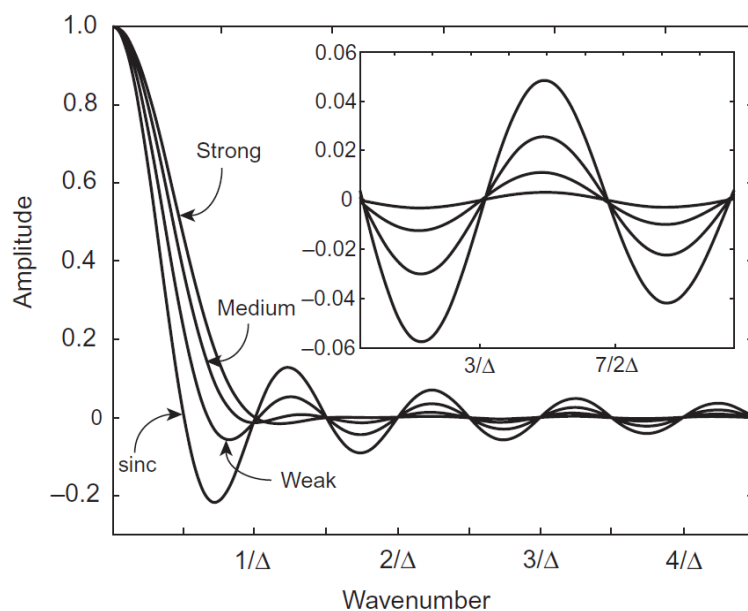


Figura B.2 Interferência de sinal devido à movimentação de espelhos

No caso da luz infravermelha intermediária, como mencionado, existe uma ampla gama de números de onda. Desta forma, quando esta passa pelo interferômetro cria um espectro semelhante ao ilustrado na Figura B.3.

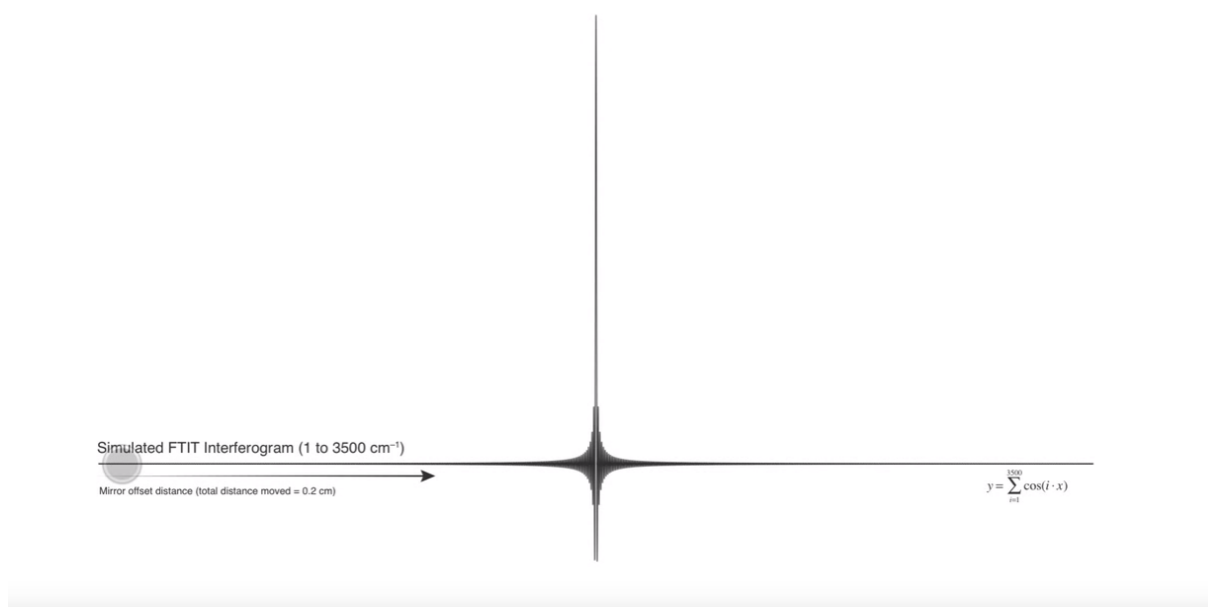


Figura B.3 Interferograma ideal resultante

É de conhecimento comum que cada substância possui um comprimento de onda característico função de seus tipos de ligações e massa dos elementos que a constituem. Assim, ao ser excitada por determinado comprimento de onda, a energia deste é absorvida fazendo com que a molécula suba de seu estado padrão de energia. Esta absorção de energia é detectada no sensor infravermelho como sendo a falta do comprimento de onda absorvido. Quanto maior a concentração da substância, maior será o pico da energia absorvida, podendo-se assim relacionar a energia absorvida do comprimento de onda com a concentração da espécie química.

A riqueza de informações que a espectroscopia por infravermelho fornece disseminou esta análise entre laboratórios de química. Entretanto, a adaptação deste equipamento para utilização em indústrias vem se mostrando uma forma eficaz de medição de diversas espécies, uma vez que o método é praticamente universal podendo medir tantas espécies químicas quanto possível dentro do espectro de infravermelho. Moléculas monoatômicas, diatômico homonucleares não podem ser medidas devido, no caso da primeira, não haver vibração e, no caso da segunda, ter vibração simétrica. Ainda, moléculas de tamanho considerável como a água e o gás carbônico devem ser evitadas por absorver uma largura considerável de número de ondas, impossibilitando a medição de espécies com número de ondas próximos.