

Modelo cinético para estimativa de poluentes do ar em motores de combustão interna**Kinetic model for estimating air pollutants in internal combustion engines**

DOI:10.34117/bjdv6n5-300

Recebimento dos originais: 25/04/2020

Aceitação para publicação: 14/05/2020

Rodrigo Antonio Pinto de Melo

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Mestre em Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos (UFPE).

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Departamento de Engenharia Química (DEQ).

Endereço: Rua Artur de Sá, S/N – Cidade Universitária - Recife - Pernambuco - CEP: 50.740-521 - Brasil - Tel: +55 (81) 2126-8238

E-mail:rodrigo.pmelo@ufpe.br

Fábio Santana Magnani

Engenheiro Mecânico pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Doutor em Engenharia Mecânica, Engenharia e Ciências Térmicas (UFSC).

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Professor de Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Endereço: Av. da Arquitetura, S/N – Várzea - Recife - Pernambuco - CEP: 50740-550 - Brasil - Tel: +55 (81) 2126-8232

E-mail: magnani@ufpe.br

RESUMO

Poluentes atmosféricos são responsáveis por muitos males a saúde humana e ao meio ambiente. Investir e desenvolver tecnologias que possam diminuir suas emissões é de grande importância para o futuro do planeta. Motores de combustão interna são uma das maiores fontes de poluentes da atmosfera e possuem elevada aplicabilidade na frota automobilística mundial. Neste trabalho foi desenvolvido um modelo cinético da combustão para vários tipos de combustíveis usados em motores de combustão interna, com intuito de estimar a produção de poluentes por este tipo de motor. Este modelo foi baseado em uma reação principal para a combustão associada as equações de equilíbrio químico das reações de dissociação de produtos da combustão. O grau de dissociação é adicionado a estequiometria da reação principal e sua determinação é realizada através de equações obtidas do cálculo das constantes de equilíbrio químico das reações de dissociação. As equações constituem um sistema não-linear, as quais foram implementadas no Matlab[®], e a sua solução foi obtida através da função *fsolve* intrínseca no próprio Matlab[®]. Os resultados do modelo da combustão foram mostrados através de dois estudos de casos referentes a combustão do GNV e mistura de etanol/gasolina em motores de combustão interna. Foi possível acompanhar a fração molar de poluentes tais como CO e NO_x e a variação desta com a razão Combustível/Ar. A contribuição da dissociação do CO₂ na formação do monóxido de carbono e os parâmetros responsáveis pela produção de

NO_x foram estudados. Verificou-se o efeito da adição de álcool à gasolina na diminuição da produção de alguns poluentes atmosféricos.

Palavras-chave: Combustão. Motores. Poluentes. Meio ambiente. Saúde humana.

ABSTRACT

Air pollutants are responsible for many ills to human health and the environment. Investing and developing technologies that can reduce its emissions is of great importance for the future of the planet. Internal combustion engines are one of the biggest sources of pollutants in the atmosphere and have high applicability in the global automobile fleet. In this work, a kinetic combustion model was developed for various types of fuels used in internal combustion engines, in order to estimate the production of pollutants by this type of engine. This model was based on a main reaction for combustion associated with chemical equilibrium equations for the dissociation reactions of combustion products. The degree of dissociation is added to the stoichiometry of the main reaction and its determination is carried out through equations obtained from the calculation of the chemical equilibrium constants of the dissociation reactions. The equations constitute a non-linear system, which were implemented in Matlab®, and their solution was obtained through the fsolve function intrinsic in Matlab® itself. The results of the combustion model were shown through two case studies referring to the combustion of CNG and ethanol / gasoline mixture in internal combustion engines. It was possible to monitor the molar fraction of pollutants such as CO and NO_x and its variation with the Fuel / Air ratio. The contribution of CO₂ dissociation to the formation of carbon monoxide and the parameters responsible for NO_x production were studied. The effect of adding alcohol to gasoline was found to decrease the production of some air pollutants.

Keywords: Combustion. Engines. Pollutants. Environment. Human health.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
y_i	Fração molar	[adimensional]
n_i	Número de mols do componente i	[mol]
n_p	Número de mols total nos produtos	[mol]
n_r	Número de mols total nos reagentes	[mol]
ΔC_p^o	Variação da capacidade calorífica a pressão constante da reação	[J/mol.K]
ΔG_o^o	Variação da energia livre de Gibbs da reação na temperatura de referência	[J/mol]
ΔH_o^o	Variação da entalpia da reação na temperatura de referência	[J/mol]
C_{comb}	Concentração do combustível	[mol/m ³]

C_p^o	Capacidade calorífica	[J/mol.K]
F_{km}	Quantidade de componente produzido na combustão por quilometragem	[g/km]
K	Constante de equilíbrio químico	[adimensional]
K_o	Constante de equilíbrio químico na temperatura de referência	[adimensional]
K_1	Fator que introduz principal efeito da temperatura na constante de equilíbrio químico	[adimensional]
K_2	Fator que introduz efeitos menores da temperatura na constante de equilíbrio químico	[adimensional]
M_{comb}	Massa molecular do combustível	[g/mol]
M_i	Massa molecular componente i	[g/mol]
P	Pressão	[Pa]
P_i	Pressão parcial do componente i	[Pa]
P_{r_i}	Pressão parcial normalizada do componente i	[Pa]
P_o	Pressão de referência	[Pa]
P_p	Pressão total nos produtos	[Pa]
Q_{ar}	Vazão de ar	[m ³ /s]
Q_c	Vazão de combustível	[m ³ /s]
R	Constante universal dos gases ideais	[J/mol.K]
T	Temperatura	[K]
T_r	Temperatura dos reagentes	[K]
T_o	Temperatura de referência	[K]
V	Volume	[m ³]
V_r	Volume total dos reagentes	[m ³]
V_p	Volume total dos produtos	[m ³]
V_{km}	Quilometragem por consumo de combustível	[km/L]

1 INTRODUÇÃO

No presente século, o homem está se tornando cada vez mais consciente no que se refere a sua responsabilidade de não denegrir o meio ambiente em que vive. Ele vem buscando a melhora dos seus processos através de novas tecnologias com o objetivo de promover o desenvolvimento sustentável no mundo. Neste contexto, um tema preocupante é a poluição

atmosférica e seu efeito nocivo em relação ao planeta. Segundo Vieira (2009), a poluição da atmosfera devido a substâncias produzidas por fenômenos naturais ou geradas pelas atividades do homem, em determinadas quantidades, podem ser prejudiciais para a vida humana, vegetal ou animal. Além disso, pode afetar estruturas e materiais produzidos, e ocasionar alterações nas condições climáticas ou meteorológicas, que impedem o desfrutar plenamente da vida e das suas propriedades. As principais fontes antropogênicas de poluentes do ar são as atividades industriais e o transporte. As fontes industriais foram obrigadas a cumprir exigências legais de controle da poluição e a diminuir suas emissões. No entanto, a poluição do ar nas cidades continuou sendo um problema quando foi identificado que o transporte, fonte significativa de emissão de poluentes do ar, não tinha nenhum tipo de controle sobre as emissões dos veículos.

De acordo com MMA & MEC (2005), os meios de transportes são de fundamental importância na sociedade, direta ou indiretamente depende-se deles em várias atividades do cotidiano. A maioria dos transportes que utilizamos retiram sua força motora por meio de motores de combustão interna, onde se processa a queima de combustíveis fósseis, como a gasolina e o óleo diesel, lançando grandes quantidades de gases tóxicos na atmosfera. A combustão nestes motores produzem dióxido sulfúrico, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos voláteis, que se misturam nas nuvens e reagem com água e a luz solar para formar os ácidos sulfúrico e nítrico, sais de amônia e outros compostos, que caem sobre a terra em forma de partículas secas ou como chuva, neblina ou neve ácidas, ocasionando uma diminuição no ritmo de crescimento da vegetação, além de, afetar a saúde das pessoas, corroer as construções e monumentos públicos, prejudicar os rendimentos na agricultura, e alguns estão diretamente ligados ao efeito estufa e destruição da camada de ozônio. Além dos danos ambientais globais, diariamente muitas pessoas em todo o planeta estão adoecendo e até morrendo por causa da poluição do ar. O problema da poluição do ar tem reflexos diretos sobre a saúde da população. Os principais efeitos à saúde humana são: alergias, irritações nos olhos, coceira na garganta, tosse, além de problemas mais graves, como doenças respiratórias e até cardiovasculares.

A combustão é um processo de oxidação que libera a energia contida nos combustíveis como energia térmica. Na engenharia os tipos de combustão mais comuns são aqueles que convertem um combustível (hidrocarboneto, hidrogênio puro, carvão, etc.) em dióxido de carbono e água. Geralmente, realiza-se a combustão utilizando como comburente o ar, pois está disponível livremente na natureza, entretanto, dependendo do sistema, outros oxidantes podem ser usados no lugar do ar. Para se descrever a combustão de maneira simples,

pode-se considerar uma única reação de oxidação onde os reagentes disponíveis no início da combustão (Combustível + Comburente) sejam convertidos em produtos no final do processo, e que a reação ocorra em apenas uma única direção, ignorando a natureza estatística de mudança química. Em toda combustão é necessário considerar que os compostos (produtos) formados podem desagregar-se para formar novos reagentes e produtos. A este efeito de desagregação molecular dos produtos dá-se o nome de dissociação e é controlado pela temperatura da combustão. Na realidade, o regime de queima dos combustíveis é bastante complexo. A taxa da reação é a causa básica da produção de alguns poluentes produzidos por motores, particularmente o NO_x . Outro fator importante que deve ser levado em conta, comum na maioria dos sistemas de queima, é a velocidade com que o combustível e o ar se misturam. A combustão de maneira completa é dependente da termodinâmica e mecânica dos fluidos, então, para uma análise completa do processo é necessário levar em consideração esses dois campos da física (Winterbone & Desmond, 1997).

Portanto, o estudo da formação de poluentes, em motores de combustão interna, torna-se importante para o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam seu enquadramento nas normas da legislação de meio ambiente e saúde humana. Este trabalho tem como finalidade desenvolver um modelo cinético para a queima de combustível em motores de combustão interna com o objetivo de se estimar a quantidade de gases poluentes produzidos no sistema. Para representar o processo de combustão foi escolhida uma cinética composta por uma única reação principal que será associada com algumas reações de dissociação dos produtos formados. O modelo cinético foi elaborado para vários combustíveis usados em motores de combustão interna e, através dele, será possível comparar a emissão de poluentes como NO_x , SO_2 , CO e CO_2 de acordo com o tipo de combustível utilizado na queima. Sua implementação foi realizada em linguagem de *script* do Matlab[®] e resulta em um sistemas de equações não lineares, no qual, foi solucionado pela função *fsolve* intrínseca no próprio Matlab[®].

1.1 OBJETIVOS

- Definir um modelo cinético para a queima de combustíveis em motores de combustão interna.
- Simular o modelo e estimar a quantidade de poluentes formados de acordo com o combustível e o tipo de mistura (rica ou pobre) utilizados.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Na sequência segue as definições das equações e conceitos empregados, metodologias utilizadas e o desenvolvimento do modelo cinético.

2.1 MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

De acordo com Ferguson & Kirkpatrick (2001), motores de combustão interna é definido como um motor em que a energia química do combustível é liberada dentro do motor, ao contrário de um motor de combustão externa, no qual um processo de queima externa é usada para aquecer o fluido de trabalho. Motores de combustão interna podem oferecer potência numa faixa de 0,01 kW a 20×10^3 kW. Eles competem no mercado com motores elétricos, turbinas a gás e máquinas a vapor. Suas principais aplicações são em veículos (automóveis e caminhões), veículos ferroviários, veículos marinhos, aeronaves e uso em casas residenciais. A maior produção de motores de combustão interna é para frota veicular (automóveis e caminhões), na qual devem fornecer uma potência em torno de 10^2 kW. Este tipo de motor tornou-se a tecnologia dominante em várias áreas devido ao seu relativo baixo custo, potência favorável em relação ao peso, alta eficiência e características de operação relativamente simples. Os dois principais ciclos de potência usados em motores de combustão interna são: Otto e Diesel. Os motores de ciclo Otto são também chamados de motores de ignição por centelha (IC) pois uma centelha é necessária para inflamar a mistura ar/combustível. Motores de ciclo Diesel são também chamados de motores de ignição por compressão porque o combustível se auto inflama ao ser injetado na câmara de combustão a uma determina pressão.

2.2 RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA (COMBUSTÍVEL/AR)

Expressa a relação da quantidade de combustível pela quantidade de ar que são usados na reação de combustão. Segundo Winterbone & Desmond (1997), em se tratando de motor de combustão, geralmente utiliza-se um índice (ϕ) que expressa a razão de equivalência normalizada, ou seja, a relação combustível/ar real dividida pela relação combustível/ar estequiométrica, de acordo com a Equação (1).

$$\varphi = \frac{(Q_c/Q_{ar})_{real}}{(Q_c/Q_{ar})_{esteq}} \quad (1)$$

2.3 MISTURA POBRE E RICA

Segundo Winterbone & Desmond (1997), a mistura pobre ocorre quando a quantidade de ar disponível é maior que a quantidade de ar estequiométrico necessário para a combustão completa do combustível. Se forem negligenciadas as taxas de reações e a dissociação, pode-se considerar que o excesso de ar passa através do processo sem tomar parte dele, entretanto, mesmo que não reaja quimicamente, atuará no processo de combustão absorvendo energia devido a sua capacidade calorífica elevada, por conseguinte, diminuirá a temperatura final do processo. Para uma mistura pobre o índice (φ) é menor que 1. Uma mistura rica ocorre quando a quantidade de ar disponível é menor que a quantidade de ar estequiométrico necessário para a combustão completa do combustível. Uma simplificação para a cinética da queima incompleta do combustível é considerar que o hidrogênio se combina preferencialmente com o oxigênio. Pelo fato de não existir oxigênio suficiente para se combinar completamente com o carbono dos combustíveis, a oxidação completa do carbono ao dióxido de carbono fica prejudicada e tem-se formação de monóxido de carbono. Esta preferência do hidrogênio de se combinar primeiro com o oxigênio do que com o carbono é explicada pelas equações de equilíbrio químico das reações de oxidação dos hidrocarbonetos com o oxigênio, pois são elas que regulam a proporção de oxigênio tomado pelo carbono e hidrogênio, ou seja, a maneira como os hidrocarbonetos se oxidam. Para uma mistura rica o índice (φ) é maior que 1.

2.4 DISSOCIAÇÃO

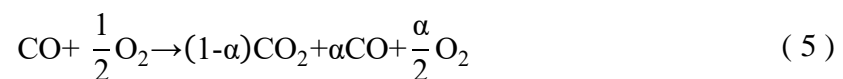
O fundamento da dissociação é o modelo atômico no qual todas as misturas de gases estão no estado de equilíbrio dinâmico, ou seja, as moléculas dos compostos são criadas na mesma velocidade em que se desfazem, formando moléculas mais simples ou elementos químicos. Esta transformação dos produtos de uma reação dá-se o nome de dissociação. A representação da dissociação de moléculas é feita através de uma reação química em equilíbrio dinâmico. A Equação (2) mostra a dissociação do dióxido de carbono em monóxido de carbono e oxigênio.



Como um exemplo de dissociação em um processo de combustão, pode-se citar a combustão do gás monóxido de carbono com o gás oxigênio, conforme pode ser visto através da Equação (3). O produto formado nessa combustão é o dióxido de carbono que pode sofrer dissociação em equilíbrio dinâmico com os reagentes, conforme pode ser visto na Equação (4)



O parâmetro estequiométrico α , presente na Equação (4), chama-se grau de dissociação. Uma equação geral em relação ao parâmetro estequiométrico “ α ” pode ser obtida somando-se as Equações (3) e (4), resultando na Equação (5).



A Equação (5) mostra o efeito do grau de dissociação do dióxido de carbono na estequiometria da reação de combustão do monóxido de carbono.

2.5 POLUENTES EM MOTOTRES DE COMBUSTÃO INTERNA

Segundo Heywood (2000), motores de combustão interna são umas das maiores fontes de poluição urbana do ar. Os motores de ignição a centelha (ciclo Otto) exaurem gases contendo pequenas quantidades de NO_x , CO e compostos orgânicos (HC) que são derivados da queima incompleta dos hidrocarbonetos. A quantidade relativa destes poluentes depende

do projeto do motor e das suas condições de operação. Nos motores a diesel (ignição por compressão) a concentração de NO_x nos gases de exaustão são comparadas a dos motores de ciclo Otto, entretanto, as emissões de hidrocarbonetos são significativas, embora a concentração nos gases de exaustão seja menor por um fator de 5 quando comparados aos níveis dos motores de ignição a centelha. Motores a diesel são fontes de emissão de pequenas partículas com diâmetro em torno de $0,1 \mu\text{m}$ e são equivalentes numa faixa de 0,2 a 0,5 por cento da massa do combustível. Essas partículas consistem de fuligem com alguns hidrocarbonetos adsorvidos. O uso de álcoois como combustíveis aumentam significativamente as emissões de aldeídos, e combustíveis que contém enxofre leva a formação de SO_2 devido à oxidação do enxofre, e posteriormente, a formação do SO_3 pela oxidação do SO_2 . O SO_3 ao se combinar com a água forma um aerossol de ácido sulfúrico, sendo um dos compostos responsáveis pela chuva ácida. Para alguns poluentes, como monóxido de carbono, compostos orgânicos e partículas finas, a formação está intimamente ligada ao processo de combustão do combustível. Assim, uma análise e compreensão da formação desses poluentes requerem conhecimento da química da combustão. Para poluentes como óxidos de nitrogênio e enxofre, a formação de poluentes não faz parte do processo de combustão do combustível, entretanto, as reações que produzem esses componentes acontecem em um ambiente criado pelas reações de combustão.

De acordo com Ferguson & Kirkpatrick (2001), óxidos de nitrogênio são formados ao longo da câmara de combustão durante o processo de combustão devido à reação química do átomo de oxigênio com o de nitrogênio. As reações que formam o NO_x são muito dependentes da temperatura. Portanto, a emissão de NO_x de um motor é proporcional à carga do motor. As emissões de NO_x são relativamente baixas durante o início e aquecimento do motor. O monóxido de carbono aparece na exaustão dos motores desde que a quantidade de oxigênio seja insuficiente para converter todo o carbono do combustível para dióxido de carbono. O parâmetro mais importante que influencia a emissão de monóxido de carbono é a razão de equivalência ar/combustível, todas as outras variáveis ocasionam efeitos secundários.

Ferguson & Kirkpatrick (2001) explica que as emissões de hidrocarbonetos são resultados da queima incompleta do combustível. Combustíveis a base de hidrocarbonetos são formados de 10 a 20 compostos principais e de 100 a 200 compostos secundários. A maioria desses compostos são encontrados na exaustão. No entanto, alguns dos hidrocarbonetos exauridos não são encontrados no combustível, sendo derivados de reações químicas incompletas dos HC presentes no combustível em contato com o cilindro, tendo portanto suas

estruturas alteradas. Cerca de 50 % dos hidrocarbonetos emitidos são formados por estas reações. Este tipo de reação parcial produz acetaldeído, formaldeído, 1,3 butadieno e benzeno, que são compostos tóxicos. A alta concentração de partículas nos gases de exaustão é manifestada como fumaça visível ou fuligem. Essas partículas coletadas podem ser classificadas em dois componentes: um deles é o carbono sólido ou fuligem, e o outro é uma fração de compostos orgânicos consistindo de hidrocarbonetos e produtos derivados de uma reação de oxidação parcial, que são condensados sobre o filtro ou são adsorvidos na fuligem. A emissão de particulados é regulamentada porque a inalação de pequenas partículas podem causar problemas de saúde. Em se tratando de motores de combustão interna a maior emissão de partículas ocorrem em motores diesel devido a sua combustão ser heterogênea. Com o uso da gasolina sem chumbo, partículas não constituem um problema sério para motores de ignição a centelha.

Hsieh et al. (2002) estudou experimentalmente a emissão de poluentes em motores de combustão interna comerciais usando misturas de etanol/gasolina como combustível. O etanol contém oxigênio atômico na sua forma básica e, portanto, pode ser tratado como um hidrocarboneto oxidado parcialmente. A adição de etanol à gasolina providencia mais oxigênio para o processo de combustão e conduz ao chamado efeito de empobrecimento da mistura ar/combustível. Devido a este efeito, a emissão de CO diminui bastante, e as emissões de HC e NO_x também decrescem sob determinadas condições de operação. Broustail *et al.* (2012) fazem uma comparação entre as emissões de poluentes regulares (CO, CO₂, NO_x) e não regulares (metano, acetileno, etileno, benzeno, acetaldeído e formaldeído) para misturas de combustíveis de iso-octano/butanol e iso-octano/etanol em motores de ignição a centelha. Foi verificado que a adição de álcool resulta em um aumento do consumo de combustível de cerca de 30% com butanol e 60% com etanol, mas apenas um leve aumento nas emissões de CO₂ (cerca de 2%). Uma forte queda nas emissões de HC e NO_x foi obtida para ambos os álcoois. A adição de etanol induz uma redução de 100% das emissões de etileno, enquanto que com butanol, um forte aumento foi observado. A adição de butanol induz maior diminuição em emissões de metano do que o etanol. Para as emissões de benzeno, uma grande redução foi observada para os dois álcoois.

2.6 EFEITOS DE POLUENTES DO AR ATMOSFÉRICO A SAÚDE HUMANA

A poluição do ar é um dos maiores riscos ambientais à saúde. Reduzindo esta poluição, pode-se ajudar cidades na diminuição da carga global de doenças por infecções respiratórias, problemas cardíacos e câncer de pulmão. Estima-se que a poluição do ar interior (referente ao interior de casas, prédios e estruturas) causa cerca de 2 milhões de mortes prematuras na maioria dos países em desenvolvimento, e a poluição urbana do ar exterior (ao ar livre) causa 1,3 milhões de mortes no mundo por ano. A exposição de poluentes no ar está além do controle das pessoas, e exige a ação das autoridades públicas a nível regional, nacional e até mesmo internacional. Os padrões de qualidade do ar (PQAr) da Organização Mundial de Saúde (OMS) representam a avaliação mais amplamente aceita e atualizada dos efeitos na saúde da poluição do ar, recomendando metas para a qualidade do ar em que os riscos à saúde são significativamente reduzidos. A poluição do ar interior ou exterior é um grande problema ambiental e afeta todos os países desenvolvidos e em desenvolvimento (WHO, 2011).

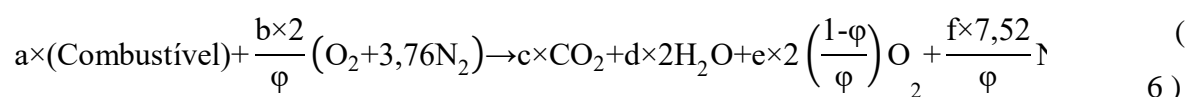
As principais fontes de poluentes do ar interior (PAI) em todo o mundo incluem: combustão de combustíveis sólidos, tabagismo, poluentes do ar exterior (PAE), as emissões de materiais de construção e mobiliário, e manutenção inadequada dos sistemas de ventilação e ar condicionado. Alguns PAI, como a fumaça do tabaco, é motivo de preocupação a nível mundial. As concentrações dos PAI e os risco resultantes para a saúde são geralmente muitos diferentes nos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Nos países em desenvolvimento a questão mais importante para a qualidade do ar interior (QAI) são poluentes liberados durante a queima de combustíveis sólidos, incluindo a biomassa (madeira, esterco, e resíduos de culturas) e carvão (principalmente na China), que são usados para cozinhar e aquecer. Famílias que queimam esses combustíveis estão geralmente localizadas em comunidades rurais pobres e usam poços abertos ou de barro com mau funcionamento, ou fogões de metais na cozinha sem serem bem ventilados. Embora as relativas fontes limpas de energia doméstica que predominam nos países desenvolvidos, melhorias na eficiência energética levaram a construção de casas relativamente fechadas, reduzindo as taxas de ventilação e aumentando os níveis de poluentes no ar interior. Em tais circunstâncias, mesmo as pequenas fontes de poluição do ar, tais como fogões a gás, móveis novos, condições úmidas, produtos domésticos ou ocorrência natural de gás radônio, podem levar a exposição significativa e a conhecidos efeitos maléficos na saúde. Fontes exteriores de poluentes atmosféricos incluem: Veículos, queima de combustíveis fósseis em fonte estacionária, como estações de geração de energia, e uma variedade de indústrias. Incêndios florestais e queima deliberada da biomassa, embora

fontes intermitentes de poluição do ar, representam as principais fontes de poluição da combustão global. Fontes naturais, como compostos orgânicos voláteis liberados das árvores, solo levado pelo vento, tempestades de areia, pulverização do mar, pode também ser uma fonte importante de muitos gases e partículas na atmosfera (WHO, 2010).

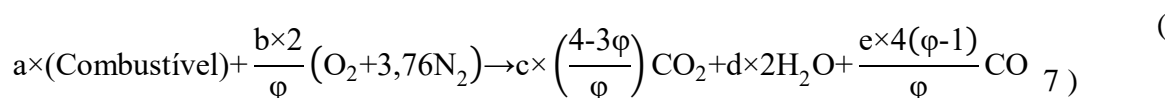
2.7 MODELO CINÉTICO PARA MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

No modelo cinético proposto neste trabalho faz-se uso de apenas uma única reação principal efetuada em uma única etapa, Equações (6) e (7), para descrever quimicamente o fenômeno da combustão, a reação é balanceada estequiometricamente para absorver a razão de equivalência Combustível/Ar (ϕ). A equação segue o modelo proposto por Winterbone & Desmond (1997), e possuem um balanceamento diferente de acordo com a mistura (Combustível+Comburente) seja pobre ou rica, conforme razões explicitadas no item (2.3).

Equação Cinética para Mistura Pobre



Equação Cinética para Mistura Rica



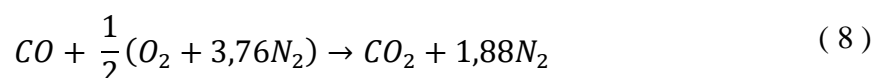
Os parâmetro de entrada no simulador são: o número de mols totais do combustível “a”, o tipo de combustível (alcanos, acetilenos, Álcoois, Gasolina, Diesel leve, Diesel Pesado e Gás Natural), o número de mols “m” do Carbono (C) contido no tipo de combustível e o percentual dos compostos que compõe o combustível. De posse dos dados de entrada é possível calcular os coeficientes (b, c, d, e, f) nas Equações 6 e 7 por simples balanço estequiométrico.

Do ponto de vista estequiométrico, as Equações 6 e 7 estão bem resolvidas, sabendo os parâmetros de entrada citado acima, é possível saber o quantitativo de produtos formados na combustão. O problema se torna mais complexo quando consideramos as reações de

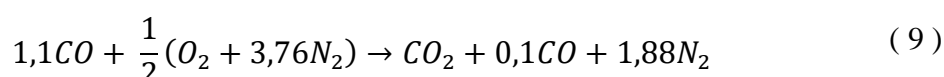
dissociação dos produtos no estado de equilíbrio dinâmico, pois não se tem como saber o grau de dissociação através dos dados de entrada do combustível, e como foi visto no item (2.4), a estequiometria da reação principal fica dependente do grau de dissociação e se torna impossível estimar o quantitativo de produtos sem antes estimar o grau de dissociação (α).

O modelo cinético, aqui proposto, considera o grau de dissociação dos produtos formados depois da liberação da energia de calor pela combustão. Neste tipo de abordagem, através das equações de equilíbrio químico das reações de dissociação, é obtido um sistema de equações não lineares em função do grau de dissociação de cada reação, no qual deve ser solucionado para obter-se o grau de dissociação das reações consideradas e estimarmos o quantitativo de poluentes formados. Para compreender melhor o procedimento descrito, será apresentado o Exemplo 1 como forma de aprendizado, uma abordagem mais detalhada pode ser vista em Winterbone & Desmond (1997).

Exemplo 1: Considere a combustão do dióxido de carbono com o ar de forma estequiométrica conforme a Equação (8).



Para uma mistura rica com 1,1 mols de CO, a combustão com oxigênio pode ser representada conforme a Equação (9).



Considerando a dissociação do dióxido de carbono formado, conforme mostra a Equação (10).



Somando-se a Equação (9) com a (10), obtemos a equação total da combustão considerando a dissociação do CO₂, de acordo com a Equação (11).

$$\begin{aligned}
 & 1,1CO + \frac{1}{2}(O_2 + 3,76N_2) & (\\
 & \rightarrow (1 - \alpha)CO_2 + (0,1 + \alpha)CO + \frac{\alpha}{2}O_2 + 1,88N_2 & 11)
 \end{aligned}$$

Observa-se que a estequiometria de alguns produtos da Equação (11) fica dependente do grau de dissociação, o que torna necessário à sua determinação para podermos encontrar o quantitativo real dos produtos devido ao efeito da dissociação.

A Equação de equilíbrio para a de dissociação do CO_2 , Equação (10), é a seguinte.

$$K = \frac{P_{rCO_2}}{P_{rCO}\sqrt{P_{rO_2}}} = \frac{(P_{CO_2}/P_o)}{(P_{CO}/P_o)\sqrt{(P_{O_2}/P_o)}} \quad (2)$$

Usa-se a Lei de Dalton, de acordo com a Equação (3), para expressar a pressão parcial em função das frações parciais e pressão total dos produtos da combustão.

$$P_i = y_i P_p \quad (3)$$

Expressando as pressões parciais da Equação (2) pela Lei de Dalton tem-se que.

$$\frac{P_{CO_2}}{P_o} = y_{CO_2} \frac{P_p}{P_o}; \quad \frac{P_{CO}}{P_o} = y_{CO} \frac{P_p}{P_o}; \quad \frac{P_{O_2}}{P_o} = y_{O_2} \frac{P_p}{P_o} \quad (4)$$

Substituindo a fração molar y_i pelo seu valor em termos de mols (n_i/n_p) e expressando n_i pelo seu valor molar referente a cada componente encontrado nos produtos da combustão conforme a Equação (11), obtém-se a expressão (5).

$$\frac{P_{CO_2}}{P_o} = \frac{(1 - \alpha) P_p}{n_p P_o}; \quad \frac{P_{CO}}{P_o} = \frac{(0,1 - \alpha) P_p}{n_p P_o}; \quad \frac{P_{O_2}}{P_o} = \frac{\alpha P_p}{2n_p P_o} \quad (5)$$

Usando $PV = nRT$ pode-se eliminar o número de mols dos produtos (n_p), conforme Equação (6).

$$\frac{P_r V_r}{P_p V_p} = \frac{n_r R T_r}{n_p R T_p} ; \quad V_r = V_p$$

$$\frac{n_p}{P_p} = \frac{n_r T_r}{P_r T_p} = b \quad (6)$$

Substituindo $\frac{n_p}{P_p}$ por b na Equação (5) chega-se as seguintes expressões.

$$\frac{P_{CO_2}}{P_o} = \frac{(1 - \alpha) 1}{b P_o} ; \quad \frac{P_{CO}}{P_o} = \frac{(0,1 - \alpha) 1}{b P_o} ; \quad \frac{P_{O_2}}{P_o} = \frac{\alpha 1}{2b P_o} \quad (7)$$

Substituindo os valores da expressão (7) na equação (2) da constante de equilíbrio de dissociação do CO_2 , chega-se a Equação (8).

$$K = \frac{\frac{(1-\alpha) 1}{b P_o}}{\frac{(0,1-\alpha) 1}{b P_o} \sqrt{\frac{\alpha 1}{2b P_o}}} = \frac{(1 - \alpha)}{(0,1 - \alpha)} \left(\frac{2b}{\alpha} P_o \right)^{1/2}$$

$$K^2 = \frac{(1 - \alpha)^2}{(0,1 - \alpha)^2} \left(\frac{2b}{\alpha} P_o \right)$$

$$\alpha(0,1 - \alpha)^2 K^2 - (1 - \alpha)^2 2b P_o = 0 \quad (8)$$

A constante de equilíbrio (K) é calculada através de funções termodinâmicas, e a constante b e P_o são dados de entrada (condições de estado dos reagentes e produtos da combustão) fornecidos ao modelo. Com isso a equação (8) se torna função apenas do grau de dissociação (α).

A seguir, as quatro equações cinéticas de dissociação dos produtos da combustão que o presente modelo pode considerar conforme as características do combustível utilizado.

Equações de dissociação incorporadas ao modelo cinético são as seguintes:



2.7.1 Cálculo da Constante de Equilíbrio

Para calcular a constante de equilíbrio nas reações de dissociação consideradas neste trabalho, faz-se uso de uma função termodinâmica para se estimar K . De acordo com Smith et al. (2007) uma função termodinâmica de cálculo da constante de equilíbrio químico pode ser descrita de forma que K seja obtido pela multiplicação de três termos, cada um relacionado com uma contribuição básica para seu valor, conforme a Equação (13)

$$K = K_o K_1 K_2 \quad (13)$$

A constante K_o relaciona a constante de equilíbrio na temperatura de referência T_o , de acordo com a seguinte equação.

$$K_o = \exp\left(\frac{-\Delta G_o^\circ}{RT_o}\right) \quad (14)$$

O termo K_1 , conforme a Equação (15), introduz o principal efeito da temperatura de forma que o produto $K_o K_1$ é a constante de equilíbrio na temperatura T , quando o calor da reação é independente da temperatura.

$$K_1 = \exp\left[\frac{\Delta H_o^\circ}{RT_o}\left(1 - \frac{T_o}{T}\right)\right] \quad (15)$$

O fator K_2 leva em conta os efeitos menores da influência da temperatura, resultando da variação de ΔH^o com a temperatura, conforme a Equação (16).

$$K_2 = \exp\left(-\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T}\right) \quad (16)$$

Para resolver a Equação (13), torna-se necessário saber a energia livre de Gibbs padrão da reação (ΔG^o), a entalpia padrão da reação (ΔH^o), e a variação da capacidade calorífica a pressão constante da reação (ΔC_p^o) para cada reação de dissociação considerada no modelo de combustão. Os valores de G^o e H^o para cada componente das reações de dissociação foram obtidos de Smith et al. (2007). O valor de C_p^o para cada componente foi obtido através de uma interpolação polinomial com os dados de C_p^o variando com a temperatura de 298 K a 6000 K, e foram retirados de JANAF Thermochemical Tables (2012). Os polinômios gerados são de ordem 7 para um melhor ajuste na faixa de temperatura considerada, e foram interpolados através da função *polyfit*, intrínseca no Matlab®.

3 RESULTADOS/DISCUSSÃO

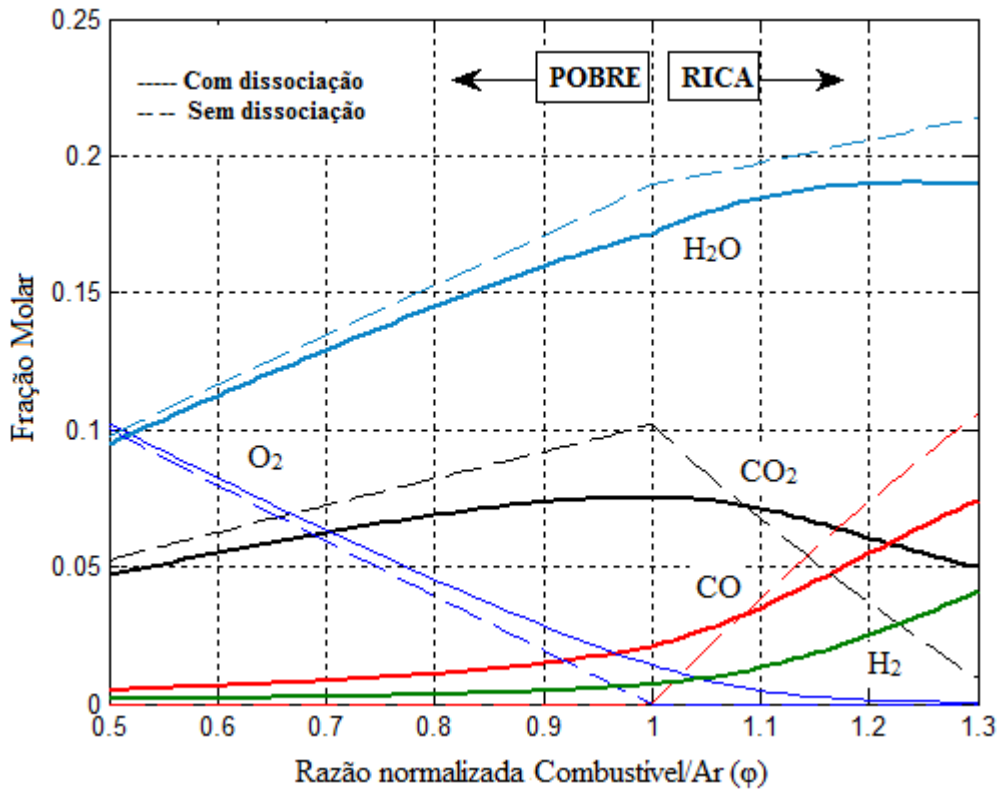
Como entrada no simulador da cinética de combustão, tem-se $n_{\text{comb}}, T_r, P_r, T_o, T_p$, o tipo de combustível (alcanos, acetilenos, aromáticos, álcoois e misturas), e a percentagem de alguns compostos químicos que acompanham o combustível, como por exemplo: CO, CO₂, N₂, H₂ e S. Através de um parâmetro de entrada é possível escolher o equilíbrio de dissociação a ser considerado no modelo de combustão: se apenas uma das equações de dissociação ou um conjunto delas. Para resolver a equação, ou sistema, não linear obtido usa-se uma função intrínseca do próprio Matlab® chamada *fsolve*. Dentro desta função deve-se selecionar o algoritmo de resolução de sistemas de equações não lineares. Optou-se pelo algoritmo de *'trust-region-dogleg'* porque o número de equações é igual ao número de incógnitas e, também, por ter mostrado uma boa convergência para os tipos de equações não lineares abordadas neste trabalho. Para exibir alguns resultados do simulador da cinética de combustão, iremos mostrar dois estudos de caso realizados.

3.1 ESTUDO DE CASO 1

Para o ESTUDO DE CASO 1, adaptado da Questão 16 do CAPÍTULO 12 de Winterbone & Desmond (1997), considera-se um motor de combustão interna operando a GNV com 90% de metano, 4% de CO₂ e 6% de inertes. O motor sofre ignição a 10 bar e 500 K e os produtos da combustão estão numa temperatura constante em torno de 2960 K. Despreza-se o pequeno efeito de diminuição da temperatura devido à dissociação.

A Figura 1 ilustra as frações molares dos produtos da combustão do GNV versus a razão de equivalência combustível/ar (φ), considerando o fenômeno da dissociação do CO₂ e H₂O conforme as Equações (19) e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Para uma mistura pobre, com o decréscimo de (φ) a fração molar de CO₂ diminui, enquanto a de O₂ aumenta, e o CO diminui, se aproximando de 0%. Para uma mistura rica, com o aumento de (φ) a fração molar do CO₂ diminui enquanto a de O₂ se aproxima de 0% e o CO aumenta significativamente.

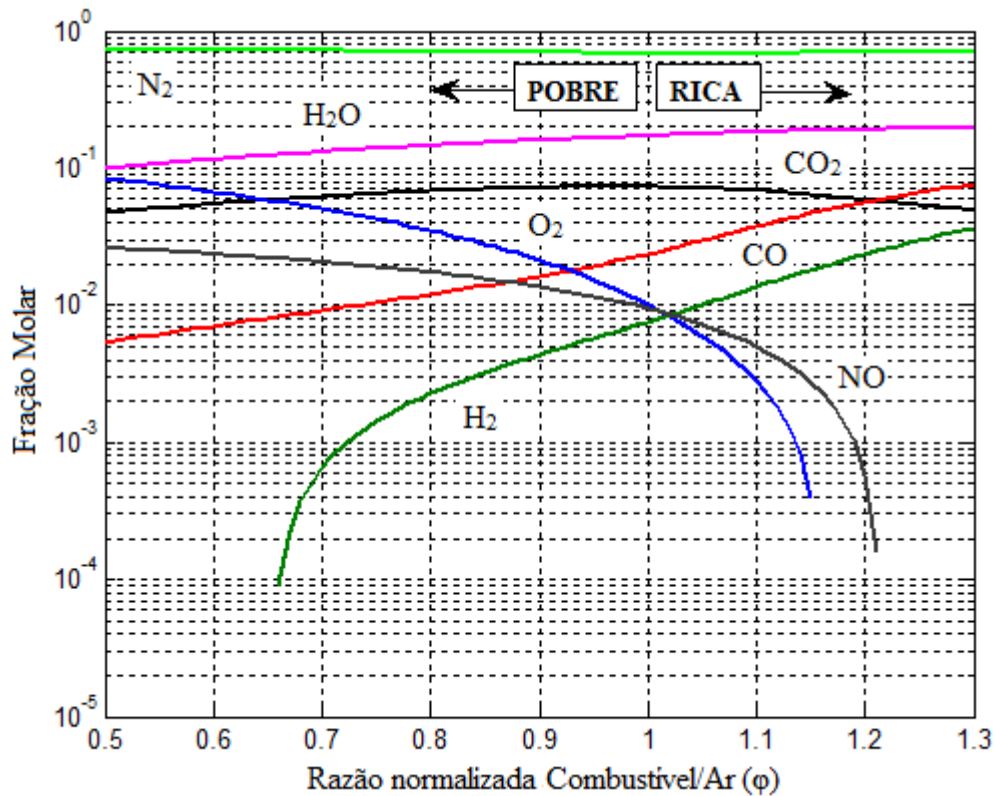
O decréscimo da fração molar do CO₂ para misturas pobres pode ser explicado simplesmente pelo aumento de O₂ e N₂ devido ao decréscimo de (φ), conforme pode ser visto na linha pontilhada preta da Figura 1, e também por causa da dissociação do CO₂, a qual diminui sua composição e, por conseguinte, sua fração molar. O efeito da dissociação na fração molar do CO₂ e CO pode ser verificado através das linhas contínuas preta e vermelha através da Figura 1. Pode ser visto que na faixa de operação de $\varphi = 0,5$ até $\varphi \approx 1,08$ a fração molar do CO₂ é menor ao se considerar o efeito da dissociação do que sem ele, enquanto que a fração molar do CO aumenta ao levar em conta a dissociação do CO₂. Quando $\varphi \approx 1,08$ é considerado o ponto de inversão do equilíbrio químico para a Equação (19). No ponto estequiométrico $\varphi = 1$ e nas suas proximidades, ocorre o pico de fração molar de CO₂ devido à combustão ser mais completa, e a quantidade molar de O₂ fica em torno 2,2% e do CO em torno 2,4%. Para uma mistura rica, verifica-se que ainda há oxigênio presente devido ao efeito da dissociação, e que em uma mistura pobre encontram-se presentes pequenas percentagens de CO por causa da dissociação do CO₂. A faixa de operação com φ de 0,9 a 1,1 torna-se interessante porque é possível obter um φ que propicie uma relação de produção de monóxido de carbono versus oxigênio no qual se tenha um bom rendimento da combustão e menor emissão de CO.

Figura 1 – Produtos da combustão considerando dissociação do CO_2 e H_2O 

A Figura 2 ilustra as frações molares dos produtos da combustão do GNV versus a razão de equivalência combustível/ar (ϕ) considerando o fenômeno da dissociação do CO_2 , H_2O e NO , conforme as Equações (19), (20) e (21). De acordo com a Figura 2, a formação de NO_x acompanhou a quantidade de O_2 presente nos produtos da combustão, mostrando ser diretamente proporcional a essa quantidade, conforme a constante de equilíbrio químico da equação (21). Analisando a Figura 2, não é possível observar nenhum pico de formação de NO_x , conforme características da curva apresentada na literatura. A não aparição do pico no perfil da fração molar de NO é explicado porque consideramos a temperatura e pressão constante ao se variar ϕ , entretanto, tanto a pressão quanto a temperatura variam com ϕ , neste caso o pico de pressão e temperatura encontrado no processo de combustão é dependente de ϕ . De acordo com Winterbone & Desmond (1997), o aumento da temperatura tende a aumentar os efeitos da dissociação em todos os casos, enquanto que, um aumento da pressão inclina-se a diminuir os efeitos da dissociação nos casos onde ela aumenta a quantidade total de compostos (Ex: dissociação do CO_2 formando CO). Portanto, o efeito do aumento da pressão e temperatura com ϕ , na dissociação, tende a ir um contra o outro, em certa proporção, apesar do aumento da temperatura dominar. Winterbone & Desmond (1997), verificou o pico da

fração molar do NO com um modelo de equilíbrio químico na faixa de φ entre 0,7 e 0,8. Este pico não ocorreu no valor de φ no qual a temperatura foi máxima. Este fato acontece porque a reação de produção de NO é dependente das quantidades O₂ e N₂ e não apenas da temperatura dos produtos da combustão.

Ainda segundo Winterbone & Desmond (1997), os níveis de NO nos gases de escape de um motor são significativamente menores que os calculados pelo modelo de equilíbrio químico. Tal realidade pode ser explicada por três principais fatos: 1) As reações nos processos de combustão não são instantâneas, e a reação de formação do NO é um pouco lenta em comparação com a reação de oxidação do combustível. Portanto, a formação de NO sofre limitação da taxa cinética, impedindo que a concentração de NO no equilíbrio químico seja atingida; 2) A dissociação diminui um pouco a temperatura dos produtos da combustão por serem reações endotérmicas, reduzindo assim o nível de pico de NO no equilíbrio; 3) O processo de combustão em motores não ocorre instantaneamente no ponto morto superior do cilindro, mas é distribuído ao longo de um período de ciclo, e as pressões e temperaturas são mais baixas do que aquelas alcançadas no ciclo de Otto. Os valores máximos de NO medido no sistema de exaustão ocorre em torno de $\varphi=0,9$, e não na faixa de φ entre 0,7 e 0,8. Esta diferença pode ser explicada devido ao efeito da taxa cinética. A velocidade da reação se combina com a força motriz (concentração de equilíbrio) para maximizar a produção de NO. Enquanto que, considerando o processo de combustão no estado de equilíbrio, desprezando a taxa cinética por considerá-la infinita, NO é máximo na faixa de φ entre 0,7 e 0,8 devido a dependência do equilíbrio com a temperatura e as concentrações de O₂ e N₂.

Figura 2 – Produtos da combustão considerando dissociação do CO_2 , H_2O e NO 

3.2 ESTUDO DE CASO 2

Para o ESTUDO DE CASO 2, adaptado do CAPÍTULO 12 de Winterbone & Desmond (1997), considera-se um motor de combustão interna operando com mistura de álcool e gasolina (peso molecular médio de 110 g/mol e densidade 0,750 Kg/L, representada pela fórmula molecular $\text{C}_{7,93}\text{H}_{14,8291}$). Variou-se a percentagem do álcool (etanol) em relação à gasolina em 10%, 30% e 50%. O motor sofre ignição a 6 bar e 500 K e os produtos formados logo após a combustão, atingem a temperatura de 2650 K.

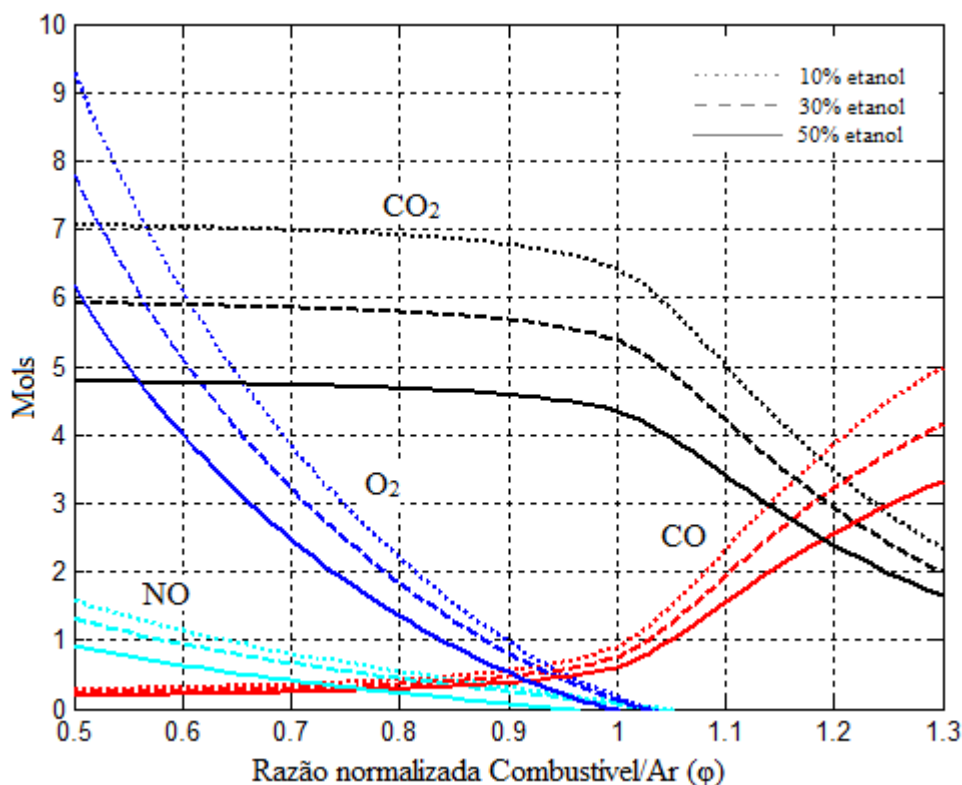
A simulação feita para o ESTUDO DE CASO 2 tem o objetivo de verificar o comportamento da produção de poluentes no processo de combustão em motores, usando como combustível uma mistura de álcool e gasolina. Foram feitas três simulações para as seguintes percentagens de etanol misturado à gasolina: 10, 30 e 50 %. O resultado da simulação encontra-se na Figura 3.

A adição de álcool à gasolina diminui a quantidade de oxigênio necessário na alimentação do processo para obter determinada razão de combustível/ar. Este fato pode ser visto através da curva para o oxigênio na Figura 3, onde a quantidade de oxigênio decresce à medida que se aumenta o teor de álcool. Se fixarmos a quantidade de oxigênio em 3 mols, por

exemplo, verifica-se que o aumento da quantidade de etanol provoca um adiantamento da razão de equivalência combustível/ar (ϕ), ou seja, para o combustível com 10% etanol, 3 mols de oxigênio é atingido acerca de $\phi \approx 0.76$, com 30% de etanol, 3 mols de oxigênio é alcançado em aproximadamente $\phi \approx 0.715$, enquanto que, para 50 %, 3 mols de O_2 é obtido em torno de $\phi \approx 0.665$.

Em relação aos poluentes, CO, NO e CO_2 , a adição de etanol à gasolina contribui para diminuição destes, conforme pode ser visto na Figura 3. Primeiramente, etanol tem bem menos carbono do que a gasolina e, portanto, menos CO_2 e CO serão formados. Segundamente, se fixarmos um ϕ qualquer, a quantidade de oxigênio presente diminui à medida que se aumenta a percentagem de etanol na mistura, conforme a Figura 3, isto ocasionará uma diminuição nestes poluentes devido ao deslocamento do equilíbrio químico.

Figura 3 – Efeito da adição de álcool nos produtos da combustão



4 CONCLUSÃO

O modelo de combustão com uso do equilíbrio químico para reações de dissociação de produtos da combustão é importante para estimar a produção de poluentes e a influência de variáveis operacionais que afetam a produção destes. Ao considerarmos a temperatura e pressão constante ao se variar ϕ , foi possível verificar a influência da razão de equivalência

combustível/ar de maneira independente, e a sua atuação no deslocamento do equilíbrio químico das reações de dissociação. Foi verificada a grande dependência do CO com ϕ , e a influência da dissociação do CO₂ na produção do monóxido de carbono, na qual, é responsável pela produção da quantidade de CO numa mistura pobre. O estudo da formação de NO_x foi realizado, e verificou-se sua dependência com a concentração de oxigênio presente no motor. Foi constatado que a formação de NO_x é bastante dependente da temperatura e da taxa cinética, e que, ao considerar a não variação da temperatura com ϕ , não foi possível obter o pico na fração molar do NO_x, que é característico da influência da temperatura e da taxa cinética no processo de combustão. O efeito da adição de etanol à gasolina em termos de produção de poluentes foi averiguado, e a consequência disto pode ser a obtenção de um o combustível mais limpo em relação a determinados poluentes, reduzindo em maior proporção a produção de CO₂, e em menores proporções NO_x e CO.

REFERÊNCIAS

BROUSTAIL, G.; HALTER, F.; SEERS, P.; MORÉAC, G.; MOUNAIM-ROUSSELLE, C. (2012). Comparison of regulated and non-regulated pollutants with iso-octane/butanol and iso-octane/ethanol blends in a port-fuel injection Spark-Ignition engine. *Fuel*.

FERGUSON, C. R.; KIRKPATRICK, A. T. (2001). Internal combustion engines applied thermosciences (2^a ed.).

HEYWOOD, J. B. (2000). Internal combustion engine fundamentals. McGraw-Hill.

HSIEH, W. D.; CHEN, R. H.; WU, T. L.; LIN, T. H. (2002). Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol–gasoline blended fuels. *Atmospheric Environment*.

JANAF. Thermochemical tables (2012). Acesso em 15 de Julho de 2019, disponível em <http://kinetics.nist.gov/janaf/>

MMA; MEC. (2005). Consumo sustentável: manual de educação. Brasília.

Brazilian Journal of Development

SMITH, J. M.; NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. (2007). Introdução à termodinâmica da engenharia química. Rio de Janeiro: LTC.

VIEIRA, N. R. (2009). Poluição do ar. Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais.

WHO. (2011). Air quality and health. Acesso em 05 de novembro de 2019, disponível em <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/index.html>.

WHO. (2010). Exposure to air pollution: a major public health concern. Acesso em 04 de novembro de 2019, disponível em http://www.who.int/ipcs/features/air_pollution.pdf.

WINTERBONE, D. E.; DESMOND. (1997). Advanced thermodynamics for engineers. Arnold.