

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

EDUARDO SALA POLATI

**ESTUDO DA POTÊNCIA GERADA EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA
PELO USO DE COMPOSTOS OXIGENADOS EM MISTURA CONTENDO
GASOLINA**

São Bernardo do Campo – SP - Brasil

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

EDUARDO SALA POLATI

**ESTUDO DA POTÊNCIA GERADA EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA
PELO USO DE COMPOSTOS OXIGENADOS EM MISTURA CONTENDO
GASOLINA**

Dissertação de Mestrado apresentada no Centro Universitário da FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de concentração Sistemas da Mobilidade, orientada pelo Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres.

São Bernardo do Campo

2010



Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGE- 10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: **Eduardo Sala Polati**

Matrícula: **207123-1**

Título do Trabalho: **Estudo da potência gerada em motores de combustão interna pelo uso de compostos oxigenados em mistura contendo gasolina.**

Área de Concentração: Sistemas da Mobilidade

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres

Data da realização da prova: 25 / fevereiro / 2010

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

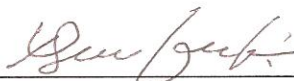
APROVADO

REPROVADO


São Bernardo do Campo, 25 / 02 / 10 .

MEMBROS DA BANCA JULGADORA


Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres

Ass.: 

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Ass.: 

Prof. Dr. Francisco Emilio Baccaro Nigro

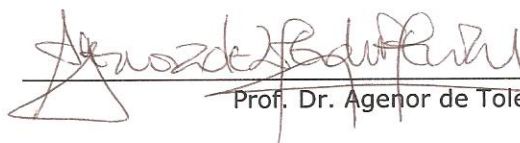
Ass.: 

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**



Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação


Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Polati, Eduardo Sala

Estudo de potência gerada em motores de combustão interna pelo uso de compostos oxigenados em mistura contendo gasolina / Eduardo Sala Polati. São Bernardo do Campo, 2009.

90 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

1. Oxigenados. 2. Etanol. 3. Gasolina. 4. Combustível. 5. Motores de Competição. I. Torres, Ricardo Belchior, orient. II. Título.

CDU 621.43

Em memória de meus pais e irmã queridos,
sempre tão presentes em meus pensamentos.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e colegas acadêmicos que com coragem e espírito empreendedor tornaram o ideal de alguns e o desejo de muitos em realidade. Meu profundo respeito e admiração, modelos de conduta e sabedoria. Uma menção especial ao Professor Sergio Lopes dos Santos que nesta etapa de nossa convivência acadêmica desempenhou os dois papéis simultaneamente, de professor e de colega, homem de caráter ímpar e de bondade divina, estará eternamente em minhas lembranças.

Aos amigos e colegas do Centro Universitário da FEI que compreendem a importância de uma palavra solidária em momentos de aflição, de um ombro em momentos de pesar e de uma solução num momento de incerteza. Aos sempre amigos do coração presentes.

Ao professor Ricardo Belchior Tôrres, humilde pessoa de tamanha sabedoria, muita honra me concede como aluno e orientado.

Ao professor Agenor de Toledo Fleury, seguir seu exemplo me torna uma melhor pessoa, me eleva o espírito e me faz acreditar novamente no curso da humanidade.

Ao professor Ricardo de Andrade Bock, o irmão de escolha, que me empurra ladeira abaixo em meu carrinho de rolimã e me faz realizar os sonhos de infância, faz eternizar minha vida.

À minha esposa Lolo, que torna os momentos difíceis em respostas, que me faz esquecer as tristezas num instante e encher minha vida de beleza e alegria, que me transforma etereamente, motivo da minha revolução humana.

Aos meus filhos Mateus, Mariah e João Paulo, meus heróis, que me fazem compreender o sentido do verdadeiro amor e a necessidade de crescer sempre.

Ao eterno Ayrton Senna da Silva, maestro de todas as sinfonias, mestre de todos os sentidos, divino na sua arte, mas o mais humano de todos, obstinado, incansável buscador da perfeição, exemplo de força e caráter, o maior dos professores para os discípulos atentos. Um privilégio tê-lo conhecido, uma honra tê-lo servido, eterno em minha memória.

Não basta dar os passos que nos devem levar um dia ao objetivo, cada passo deve ser ele próprio um objetivo em si mesmo, ao mesmo tempo em que nos leva para diante.

Johann Wolfgang Von Goethe

RESUMO

Desde o início das competições motorizadas a busca por um diferencial competitivo sempre esteve associado às soluções criativas em todas as áreas da engenharia aplicada, com o objetivo de desenvolver novas tecnologias, particularmente nos sistemas de propulsão e energia. Nos últimos trinta anos tem-se observado que recursos têm sido investidos em pesquisa com o objetivo de desenvolver combustíveis mais apropriados para as contínuas evoluções dos motores de alto desempenho.

O uso de compostos oxigenados como combustíveis de competição datam da década de 30 e suas propriedades de resistência a detonação os tornavam a melhor opção disponível naquela época. Atualmente o uso de misturas E85 (85% etanol em mistura gasolina) tem sido difundido nos mercados de competição Americano e Europeu em categorias como rali e monopostos, GT, citando ganhos de desempenho se comparado a gasolinas tradicionais, com forte apelo ambiental.

O fato de maior impacto relacionado ao uso de compostos oxigenados advém de mudanças no regulamento técnico da Formula 1 para o combustível a partir de 2008. O limite permitido em 2007 de 2,7% em peso de oxigênio no combustível aumentou para 3,7% em 2008 obrigando que um mínimo teor seja derivado de fontes biológicas (FIA, 2008). Neste caso, entende-se etanol como o mais importante candidato quando comparado a outros compostos oxigenados como metanol ou MTBE. O Conselho Mundial da FIA já discute através das suas Comissões específicas, “Environmental Sustainable Motor Sport Commission” e “Alternative Energies Commission”, o livre uso de biocombustíveis derivados de fontes renováveis para o regulamento técnico de 2012.

O objetivo deste trabalho é estabelecer um critério preditivo indicativo de desempenho de potência em motores de combustão interna a partir de propriedades termodinâmicas de combustão e das misturas combustíveis. Este critério deverá considerar os impactos da presença de compostos oxigenados em mistura contendo gasolina no desempenho volumétrico do motor a partir de parâmetros da composição molecular do combustível e da sua entalpia de vaporização. Além disso, serão considerados fatores fundamentais de combustão como dissociação, entalpia, entropia de formação de reagentes, produtos de combustão e estequiometria.

Palavras-chave: gasolina, motores de competição, combustíveis oxigenados, Fórmula 1.

ABSTRACT

Since the early days of motorsport the search for a competitive differential has always been associated with creative solutions in all applicable engineering segments, many based on new technologies particularly related with energy and propulsion systems. During the last thirty years we have been noticed a full portion of knowledge and resources development to fuel research, better designed to continuous evolution of high performance engines.

The use of oxygenate compounds go back to the thirties when knock resistance properties led them to the best available option in that time. Nowadays the use of E85 blend (85% ethanol in gasoline) has being spread out in the motorsport regulations mostly in United States and Europe within categories like rally, single seaters, GT, Nascar, divulging performance improvement compared with gasoline, with strong environment appeal.

The most important fact relies on changes in Formula 1 fuel technical regulations since 2008 in order to stimulate the use of biofuels. The 2008 regulation allowed increasing maximum oxygen content from 2.7% to 3.7% by weight, obliging a minimum specified content from biological sources (FIA, 2008) and then assuming ethanol to be the strongest candidate upon others. The FIA World Council through its commissions, “Environmental Sustainable Motor Sport Commission” and “Alternative Energies Commission”, has already started discussing for the 2012 technical regulations the free use of biofuels derived from renewable resources.

The main objective of this work is to establish performance evaluation criteria of internal combustion engine power prediction due to thermodynamic properties of fuel mixtures and combustion. This criteria considers the impact of oxygenate content in gasoline mixture on engine volumetric efficiency due to its molecular composition as well as vaporization enthalpy. Moreover it considers fundamental characteristics of combustion as dissociation, formation enthalpy of reactants and products of combustion as well as stoichiometry.

Key words: gasoline, racing engines, oxygenate fuels, Formula 1

SUMÁRIO

GLOSSÁRIO DE TERMOS, SUBSCRITOS E SIGLAS	12
RELAÇÃO DE FIGURAS E TABELAS	15
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Dos aspectos relevantes para o desenvolvimento de motores de Formula 1	23
3.2. Das propriedades de volatilidade do combustível	27
3.3. Das propriedades termodinâmicas do combustível e combustão	30
4. METODOLOGIA APLICADA	46
4.1. Condições de contorno	47
4.2. Matriz de combustíveis para estudo	48
5. DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA ESTUDO DE PROCESSO DE COMBUSTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS COMPARATIVOS	51
5.1. Determinação dos balanços estequiométricos de combustão para a matriz de estudo	52
5.2. Determinação do equilíbrio químico e constante química para reações de combustão	55
5.3. Determinação do balanço molar para produtos de combustão com dissociação	59
5.4. Determinação da temperatura de equilíbrio de chama	68
5.5. Determinação da entalpia e entropia de formação de produtos de combustão	71
5.5.1. Entalpia de formação	71
5.5.2. Entropia de formação	74
5.6. Determinação do balanço de energia de combustão	77

6.	DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA ESTUDO DE PROCESSO DE FORMAÇÃO DE MISTURA EM SISTEMA DE ADMISSÃO DO MOTOR	80
6.1.	Determinação da entalpia de vaporização	80
6.2.	Análise de impacto sobre eficiência volumétrica pelo processo de formação de mistura e transporte de massa	81
7.	ESTUDO DOS EFEITOS DAS PROPRIEDADES DOS COMBUSTÍVEIS NA FORMAÇÃO DE MISTURA E TERMODINÂMICA DE ADMISSÃO	84
8.	ESTUDO DOS EFEITOS DAS PROPRIEDADES DOS COMBUSTÍVEIS NO PROCESSO DE COMBUSTÃO E GERAÇÃO DE POTENCIA	85
9.	IDENTIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES CRÍTICAS DA MATRIZ DE COMBUSTÍVEIS E PROPOSTA PARA DEFINIÇÃO DE FATOR DE POTÊNCIA INTRÍNSECO	88
10.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	93
11.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
12.	ANEXO 1	101
13.	ANEXO 2	102

GLOSSÁRIO DE TERMOS, SUBSCRITOS E ABREVIACÕES

TERMOS

B	Diâmetro do pistão (Bore)
C_a	Velocidade axial do fluxo de ar de admissão
c_p	Calor específico à pressão constante
C_t	Velocidade tangencial do fluxo de ar de admissão
c_v	Calor específico a volume constante
g	Energia livre de Gibbs específica
G	Energia livre de Gibbs
h	Entalpia específica; Relação de massa de vapor de água para ar seco no ciclo de admissão
$h_{f,LV}$	Entalpia de vaporização do combustível
H	Entalpia
K	Constante de equilíbrio
m	Massa
M	Massa molar
\dot{m}_a	Massa de ar por ciclo de admissão
$M_{a,i}$	Massa molar do ar de admissão
\dot{m}_f	Massa de combustível injetado por ciclo de admissão
$M_{f,i}$	Massa molar de combustível injetado por ciclo de admissão
\dot{m}_w	Massa de vapor de água por ciclo de admissão
N^*	Rotação do eixo virabrequim
N	Número de moles
n	Número de espécies da mistura
P	Pressão na câmara de combustão
p_a	Pressão do ar de admissão
$p_{a,0}$	Pressão do ar nas condições atmosféricas
p_e	Pressão de escape
P_E	Potência de saída
p_f	Pressão de combustível evaporado
p_i	Pressão da mistura no ciclo de admissão
p_w	Pressão de vapor de água

Q	Calor
\dot{Q}	Razão de transferência de calor
R	Constante dos gases
r_c	Relação de compressão
S	Curso do pistão (Stroke) Entropia
s	Entropia específica
T	Temperatura
$T_{a,i}$	Temperatura do ar no ciclo de admissão
$T_{a,0}$	Temperatura do ar nas condições atmosféricas
T_i	Temperatura da mistura no ciclo de admissão
U	Energia interna
W	Trabalho
V	Volume do cilindro
\dot{V}_a	Vazão volumétrica de ar aspirada por ciclo de admissão por cilindro
V_d	Volume de deslocamento total do motor
V_s	Volume de deslocamento por cilindro
x_b	Fração em massa de combustível queimado
x_e	Fração em massa de combustível evaporado
x_r	Fração em massa de mistura residual
y_i	Fração molar das espécies i
γ	Relação de calor específico c_p/c_v
θ	Ângulo de posicionamento do virabrequim
θ_0	Ângulo de avanço inicial de ignição
η_f	Eficiência de combustão
η_t	Eficiência térmica
η_v	Eficiência volumétrica
μ	Potencial químico
ν_i	Coefficientes estequiométricos das espécies i
ξ	Coefficiente de proporcionalidade
$\rho_{a,i}$	Densidade do ar no ciclo de admissão
$\rho_{a,0}$	Densidade do ar nas condições atmosféricas
ρ_f	Densidade do combustível

SUBSCRITOS

<i>a</i>	Ar
<i>A</i>	antes da vaporização
<i>B</i>	após vaporização
<i>f</i>	Combustível
<i>i</i>	Admissão
<i>L</i>	Fase líquida
<i>P</i>	Produtos
<i>R</i>	Reagentes
<i>ST</i>	Estequiométrico
<i>v</i>	Fase vapor
<i>o</i>	Condições de referência

ABREVIACÕES

<i>AFR</i>	Relação de mistura ar-combustível (Air Fuel Ratio)
<i>ASTM</i>	American Society of Testing and Materials
<i>bmp</i>	Pressão Média Efetiva de Frenagem (Brake Mean Effective Pressure)
<i>CFR</i>	Co-operative Fuel Research
<i>ETBE</i>	Etil Tec Butil Éter
<i>F/A</i>	Relação de mistura combustível-ar (Fuel Air Ratio)
<i>fmep</i>	Pressão Média Efetiva de Atrito (Friction Mean Effective Pressure)
<i>GLP</i>	Gás Liquefeito de Petróleo
<i>GDI</i>	Motores de Injeção Direta de Gasolina (Gasoline Direct Injection)
<i>imep</i>	Pressão Média Efetiva Indicada (Indicated Mean Effective Pressure)
<i>MMT</i>	Metilciclopentadienil Manganês Tricarbonil (Manganese Methylciclopentadienyl Tricarbonyl)
<i>MON</i>	Numero de Octano Motor (Motor Octane Number)
<i>MTBE</i>	Metil Terc Butil Éter
<i>PCI</i>	Poder Calorífico Inferior
<i>RON</i>	Número de Octano Pesquisa (Research Octane Number)
<i>RVP</i>	Pressão de Vapor Reid (Reid Vapour Pressure)
<i>TEL</i>	Chumbo Tetra Etil (Tetra Ethyl Lead)

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1	Diagrama p - V - Fonte: Autor “adaptado de” Heywood, 1988	22
Figura 2	Diagrama de razão de queima em função do ângulo do virabrequim - Fonte: Autor “adaptado de” Glover et al, 1993	23
Figura 3	Diagrama de Razão de Queima em função da AFR (relação ar/combustível – Fonte: Autor “adaptado de” Bryce et al, 1994	28
Figura 4	Balanco de energia em motores de Ciclo Otto - Fonte imagem: Autor “adaptado de” Ford Werke-AG (2000) Cologne – Germany – Motor Duratec HE 4C	41
Figura 5	Ciclo de combustão em motor Ciclo Otto - Fonte imagem: Autor “adaptado de” Ford Werke-AG (2000) Cologne – Germany – Motor Duratec HE 4C	51
Figura 6	Ciclo de admissão em motor Ciclo Otto - Fonte imagem: Autor “adaptado de” Ford Werke-AG (2000) Cologne – Germany – Motor Duratec HE 4C	80
Figura 7	Diagrama de causa e efeito na formação de mistura – Fonte: Autor, Glover et al, 1993.	84
Figura 8	Diagrama de causa e efeito em processo de combustão – Fonte: Autor, Glover et al, 1993.	85
Figura 9	Simulação de índice de potência - IR_f^* - Fonte: Autor	92
Figura 10	Curvas de Potencia e Torque Motor V8 Stock Car Brasil - Fonte: Autor	92
Tabela 1	Matriz de combustível para estudo com percentuais de mistura de componentes em volume – Fonte: Autor	50
Tabela 1A	Matriz de combustível para estudo com percentuais de mistura de componentes em massa – Fonte: Autor	50
Tabela 2	Razão ar/combustível (AFR) para matriz de estudo de caso – Fonte: Autor	55
Tabela 3	Balanco molar para 1 kmol de combustível – Fonte: Autor	66
Tabela 4	Balanco molar para 1 kmol de ar de admissão – Fonte: Autor	68
Tabela 5	Propriedades termodinâmicas dos combustíveis da matriz de estudo	70

- Fonte: Taylor (1985), Heywood (1988), Law (2006), Platt (1999), Design Institute for Physical Property Data - American Institute of Chemical Engineers (1984), Lange's Handbook of Chemistry (1992), CRC Handbook of Chemistry and Physics – 87th edition (2006)

Tabela 6	Temperatura de equilíbrio de chama dos elementos da matriz de estudo – Fonte: Autor	71
Tabela 7 a 13	Entalpia de formação de produtos de combustão para iso-octano, tolueno, metanol, etanol, MTBE, mistura 1 e mistura 2 – Fonte: Autor	72,73, 74
Tabela 14 a 20	Entropia de formação de produtos de combustão para iso-octano, tolueno, metanol, etanol, MTBE, mistura 1 e mistura 2 – Fonte: Autor	75,76, 77
Tabela 21	Determinação da entalpia e energia interna dos combustíveis da matriz de estudo - Fonte: Autor, Taylor (1966), Heywood (1988), Law (2006), Platt (1999).	79
Tabela 22	Propriedades dos componentes da matriz de estudo - Fonte: Autor, Taylor (1985), Heywood (1988), Law (2006), CRC Handbook of Chemistry and Physics – 87 th edition (2006)	81
Tabela 23	Temperatura de mistura em ciclo de admissão do motor e coeficiente de correção de eficiência volumétrica - Fonte: Autor, Taylor (1966), Heywood (1988)	83
Tabela 24	Simulação de Fator de Resposta - IR_f^* - Autor, Heywood (1988)	90
Tabela 25	Tabela de classificação por simulação – Fonte: Autor	94

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de combustíveis especiais para competição tem sido um dos principais focos de investimentos da indústria do petróleo nos últimos trinta anos, principalmente nas categorias de elite como Fórmula 1, Rally, Touring Car e Endurance. Inúmeros avanços e vasto conhecimento foram adquiridos ao longo destes anos na otimização energética, visando ganhos significativos de desempenho, eficiência, consumo e aspectos de proteção ao meio ambiente. Isto tem representado uma enorme vantagem competitiva tanto para equipes de competição quanto para os fabricantes de combustíveis, que nos centésimos de segundos ganhos encontram um vasto conhecimento a ser explorado.

Tratando-se particularmente da tecnologia desenvolvida e envolvida nos motores de Formula 1 nos seus mais de cinquenta anos de existência, a elevada geração de potência destes motores tradicionalmente baseia-se na sua relação com rotação. Conceitualmente quanto mais alta a rotação alcançada pelo motor, maior potência de saída poderia ser obtida em função do que isto representa em ganhos de vazão em massa de ar.

Por outro lado, alguns desafios precisavam ser vencidos pelos especialistas. Elevadas rotações significavam maior atrito e, conseqüentemente, desgaste mais severo e perda substancial de vida útil do motor. Nos últimos 15 anos de desenvolvimento tecnológico o aumento da rotação de potência máxima destes motores foi possível basicamente em função de dois fatores fundamentais: primeiro pelo desenvolvimento de materiais, ligas metálicas, processos de fundição, conformação, usinagem e tratamento superficial, melhorando propriedades termomecânicas e reduzindo riscos de fadiga e desgaste; e segundo pela aplicação de maior relação geométrica entre diâmetro e curso do pistão, valores de relação B/S de aproximadamente 2,5 que proporciona velocidade média de pistão inferior a 25 m/s, conseqüentemente menor desgaste e atrito, mesmo em detrimento ao desempenho de combustão (BORETTI, 2002).

A evolução dos combustíveis neste período tem ocorrido principalmente em função da identificação de compostos chamados de “Fast Burn Components” buscando corrigir as deficiências causadas por estas mudanças de geometria de câmara e melhorando a eficiência de combustão, mesmo sob estas condições adversas. Os compostos oxigenados, em particular os alcoóis e éteres, são componentes que apresentam propriedades que proporcionam uma combustão rápida e mais apropriadas a estas geometrias de câmara de combustão larga.

Para o meio ambiente o maior exemplo de evolução foi o “phase out” do aditivo anti-detonante chumbo tetraetílico (TEL) no ano de 1992, exigindo a introdução pela Federação Internacional de Automobilismo (FIA) de uma especificação definitiva de combustível na Formula 1. Esta especificação tem sido modificada ao longo dos anos, sempre baseada nas especificações de gasolina (DIRECTIVE 1998/70/EC, DIRECTIVE 2003/17/EC) para o mercado comum europeu, apontando o norte para o meio científico no desenvolvimento de novas tecnologias de combustíveis.

O uso de compostos oxigenados como componentes de combustível e até como único componente remete aos primórdios da era moderna da Formula 1 (pós Segunda Guerra Mundial). A mais peculiar e interessante aplicação ocorreu em 1953 quando a British Racing Motors (BRM) construiu um motor com arquitetura em V de 135° e 16 cilindros, super comprimido, carburado baseado na tecnologia dos motores Merlin usados nos caças Spitfire da Segunda Grande Guerra (LUDVIGSEN, 2007).

Sua geometria visava obter uma elevada eficiência termodinâmica pela utilização de uma alta taxa de compressão. Para compensar sua pequena cilindrada de apenas 1,5 litro, utilizou-se de um sistema de sobre alimentação por compressor de lóbulos tipo “Roots”. Conseqüentemente, esta arquitetura exigia do combustível uma elevada resistência à detonação, não disponível em gasolinas da época.

Desta forma, este motor foi inicialmente concebido para utilizar metanol como combustível por seu elevado número de octano. A BRM prostrou-se no insucesso e o projeto foi abandonado no final da temporada de 1955, pelos crônicos problemas de dirigibilidade que o motor apresentava com este combustível. Quando o motor era submetido a condições de aceleração com movimentos rápidos do pedal do acelerador, ele simplesmente apagava, como se tivesse sido desligado. Chegou-se a conclusão que algo congelava no sistema de admissão (MANSON e HALES, 2001). O fenômeno era notório ao ouvido de quem estava de fora admirando a passagem do bólido. Associa-se este fato às peculiares propriedades termodinâmicas do metanol, em especial à sua elevada entalpia de vaporização.

A opção pelo uso do etanol em substituição a qualquer outro composto oxigenado em misturas de gasolina ocorre muito em função de suas propriedades intrínsecas, ou seja, baixa toxicidade, características termodinâmicas de mistura e combustão. Além disso, como fonte de energia renovável está muito além das fronteiras do Brasil.

O etanol será num futuro breve o combustível utilizado nas grandes categorias do esporte motorizado e particularmente na Formula 1. A partir da temporada de 2008, o teor de oxigênio na composição do combustível permitido pelo regulamento aumentou de 2,7% para 3,7% em peso o que significa uma elevação no teor máximo permitido de compostos oxigenados. Além disso, o novo regulamento define que parte do oxigênio presente nesta mistura deverá ser proveniente de fonte vegetal. Neste caso, o composto mais indicado tem sido o bioetanol obtido a partir de processo de fermentação de biomassa de cana de açúcar.

O próximo passo nas mudanças de regulamento para a Fórmula 1 que está sendo considerado pela Comissão Técnica e pela Comissão de Energias Alternativas da Federação Internacional de Automobilismo - FIA baseia-se na introdução de livre utilização de biocombustíveis para a temporada de 2012. De novo está à frente mais uma grande oportunidade de abertura completa para utilização de misturas como a E85 ou até E100 como é o caso do etanol hidratado usado no Brasil, culminando com propulsão híbrida para 2012. Em paralelo a estas iniciativas, outro forte elemento associado ao uso de combustíveis alternativos que estará sendo introduzido no regulamento da categoria para os próximos anos está relacionado com controle e limites para emissões de escape e controle de emissão sonora.

2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo estabelecer as relações entre propriedades termodinâmicas, comportamento termodinâmico de misturas combustíveis contendo compostos oxigenados e a geração de potência do motor, com a finalidade de se estabelecer critérios de avaliação preditiva de desempenho de combustíveis em função de arquitetura dos motores, auxiliando os especialistas em produtos a desenvolver novas tecnologias mais eficientes.

Serão estudados também efeitos termodinâmicos e de transferência de calor no processo de combustão que possam influenciar nas propriedades de mistura ar/combustível, na eficiência volumétrica do motor e outros rendimentos críticos que também influenciam nas propriedades de potência geradas.

Ainda como parte deste estudo será estabelecida uma proposta de determinação de um fator adimensional a partir de parâmetros, equações matemáticas, estrutura e propriedades químicas de diversos combustíveis estudados neste trabalho e definidas como relevantes nos seus respectivos níveis de contribuição na geração de potência em um motor de geometria padrão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O motor de combustão interna é um equipamento que produz trabalho em um sistema não cíclico de circuito aberto, quasi fluxo constante e é conveniente compará-lo a ciclos padrão e ar ideais como cita Stone (1992). A primeira lei da termodinâmica relaciona a variação de energia interna com calor e trabalho. Em um sistema onde a estrutura molecular é continuamente alterada em função das reações e transformações químicas de combustão, a aplicação da primeira lei da termodinâmica segundo Heywood (1988) deve ser cuidadosa e o estado de referência zero para entalpia de cada uma das espécies químicas formadas deve ser determinado.

Considerando um sistema de massa m que modifica sua composição molecular de reagentes para produtos por reações químicas de oxidação, aplicando a primeira lei da termodinâmica o balanço de energia torna-se:

$$Q_{R-P} - W_{R-P} = U_P - U_R, \quad (1)$$

onde, U , Q e W representam, respectivamente, energia interna, calor e trabalho.

Considerando o diagrama p - V da figura 1 adaptado de Heywood (1988) o trabalho indicado por ciclo W_{R-P} por cilindro, realizado durante o processo de transformação de reagentes, R , em produtos, P , de combustão pode ser determinado pela integral da pressão p em função da variação de volume dV da câmara de combustão conforme a seguinte equação:

$$W_{R-P} = \int_R^P p \cdot dV,$$

Integrando a equação obtém-se para um processo à pressão constante:

$$W_{R-P} = p(V_P - V_R) \quad (2)$$

Substituindo (2) em (1), é possível escrever:

$$\begin{aligned} Q_{R-P} - p(V_P - V_R) &= U_P - U_R \\ Q_{R-P} &= (U_P + pV_P) - (U_R + pV_R) \\ Q_{R-P} &= H_P - H_R = (\Delta H)_{p,T} \end{aligned} \quad (3)$$

A entalpia do sistema varia em $(\Delta H)_{p,T}$ e para reações de combustão este valor é por convenção negativo pelo fato da reação de combustão ser uma reação exotérmica.

Para Neo e Collings (1997) o perfil do calor liberado por massa de combustível queimado deve ser determinado a partir de dados precisos obtidos em testes práticos de

pressão de cilindro no ciclo de combustão e assim gerar curvas características de razão de queima. A função de Wiebe é usada para representar a fração de massa de combustível queimado (x_b) em função do ângulo de posição do virabrequim (θ), e é dado pela expressão:

$$x_b = 1 - \exp \left[-p \left(\frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta} \right)^{q+1} \right], \quad (4)$$

onde θ_0 é o ponto de início da combustão, $\Delta\theta$ é seu tempo de duração e p e q são constantes que dependem do perfil da curva de queima do combustível.

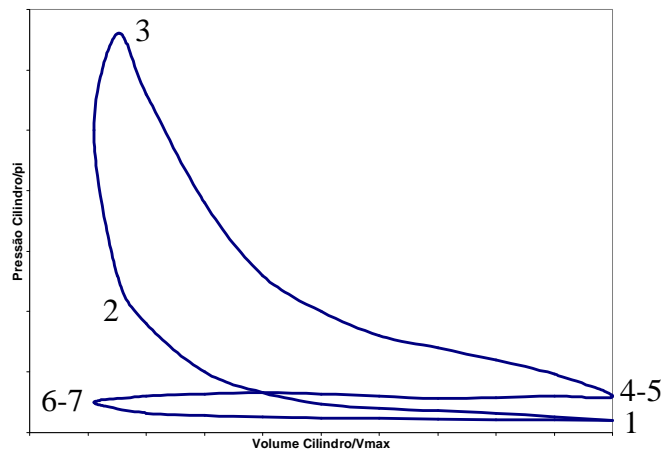


Figura 1 – diagrama p - V

Fonte: autor “adaptado de” Heywood, 1988

Segundo Glover et al (1993) a razão de queima a partir da quantidade de calor liberado no processo é fortemente afetada pela estrutura molecular do combustível como demonstrado na figura 2. Os dados de razão de queima foram calculados a partir da medição da pressão de combustão obtidas em motor de Pesquisa monocilíndrico Ricardo Thyfon Hydra rodando à 1500 rev/min constantes operando com combustível comercial de referência e comparado a um combustível de Formula 1 de queima rápida com composição molecular diferente do primeiro:

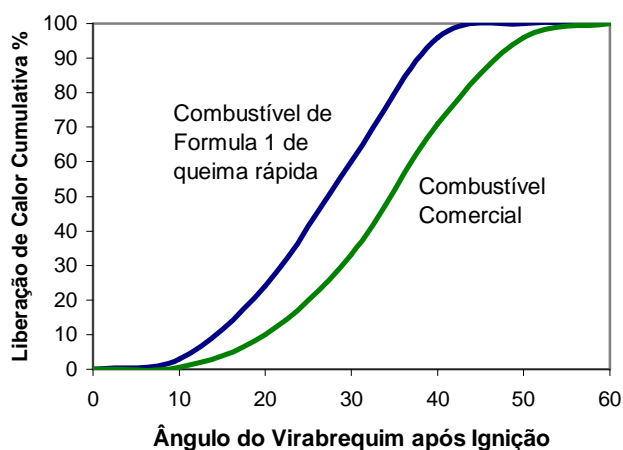


Figura 2 – Diagrama de Razão de Queima x Ângulo do Virabrequim
 Autor “adaptado de” Glover et al, 1993

3.1. Dos aspectos relevantes para o desenvolvimento de potencia em motores de Formula 1:

A utilização de compostos oxigenados como componentes de combustível de competição é mundialmente difundido e suas propriedades de ganho de desempenho e eficiência bastante discutidos no meio científico. Apesar dos inúmeros estudos de risco de contaminação de lençóis freáticos e, portanto ser alvo de controvérsia, a utilização de éteres como o metil-t-butil éter (MTBE) em formulações de gasolinas especiais é ainda hoje muito comum, principalmente em aplicações no esporte a motor.

O uso de compostos como nitrometano (CH_3NO_2) e metanol (CH_3OH) dão origem a inúmeras discussões relacionadas ao desenvolvimento tecnológico dos motores e a geração de potência associada a suas propriedades termodinâmicas bastante particulares. Propriedades específicas dos compostos como entalpia de vaporização, poder calorífico e relações de mistura ar combustíveis até o limite absoluto de flamabilidade são avaliadas por alguns autores (GERMANE, 1985). Estas propriedades são fundamentais em qualquer abordagem de desenvolvimento nesta área. Seguindo ainda a mesma linha de aproximação mais tradicional, considera-se crítica a eficiência termodinâmica como elemento de geração de potência ao aproveitamento pelo motor das propriedades termoquímicas do combustível. Estabelece-se, neste caso particular como um exemplo típico, a relação entre o poder antidetonante do combustível e a máxima relação de compressão conseguida a partir desta propriedade como fatores preponderantes do combustível e da arquitetura do motor.

Germane (1985) considera que o desempenho de um combustível está mais intimamente relacionado à sua capacidade de liberar energia no processo de combustão, que é primariamente afetada pela dissociação de produtos e pela transferência de calor na câmara de combustão. Mais apropriadamente considera a relação ar/combustível fator fundamental na quantidade de energia liberada pelo combustível assim como seu poder calorífico. A relação entre o Poder Calorífico Inferior (PCI) e a relação de mistura ar/combustível estequiométrica (AFR_{STQ}) definem a energia específica de um dado combustível. Estas relações não são lineares e podem ser afetadas pelo limite característico de flamabilidade do combustível ou componente em estudo, além dos efeitos da dissociação no processo de combustão e na entalpia de combustão. Além disso, outras propriedades são por ele consideradas fundamentais para determinar a capacidade do combustível em gerar potência: relação de moles de produtos e reagentes, calor de vaporização e velocidade de chama.

O maior avanço obtido no desenvolvimento de motores de Formula 1 a partir da década de 90 está associado ao aumento da relação de diâmetro sobre curso do pistão para permitir o aumento no regime de rotação máxima e, conseqüentemente, geração de maior potência específica (potência por unidade de volume de deslocamento). Este fato é demonstrado por Boretti (2002) a partir de dados obtidos experimentalmente em bancada dinamométrica. Segundo Glover et al. (1993) esta arquitetura compromete a qualidade da combustão em função de aumentar em extensão a onda de chama e diminuir a altura da câmara. A manutenção da qualidade de combustão fica então estritamente dependente de combustíveis com característica de alta velocidade de chama. Com a restrição pelo regulamento no teor máximo de oxigênio presente no combustível e, portanto, no uso de compostos oxigenados a solução consiste em utilizar componentes de gasolina de maior velocidade de chama que apresentem menor índice de octano. Isto restringe o uso de elevadas taxas de compressão no motor e a sua curva de ignição segue limitações por detonação. Ao mesmo tempo, componentes de gasolina de menor índice de octano e alta velocidade de chama apresentam também elevada energia intrínseca, menor relação estequiométrica de mistura ar/combustível e maior densidade, o que acaba por apresentar compensações favoráveis neste balanço de fatores e arquitetura do motor.

A questão fundamental apresentada pelo estudo de Glover et al. (1993) está na modelagem do desempenho de combustível, ferramenta esta que permite uma previsão mais exata das propriedades físicas e termoquímicas de misturas em desenvolvimento. Neste caso,

sugere um fator de potência como elemento para prever a capacidade da mistura sugerida em produzir potência no motor.

Os autores consideraram para esta abordagem que a eficiência volumétrica do motor não é afetada pelas propriedades do combustível e que a combustão ocorre por unidade de massa de ar admitida. Esta consideração está provavelmente associada à própria limitação do regulamento na época com relação a presença de compostos oxigenados, o uso do mesmo componente em mesma proporção relativa nas diversas misturas em estudo e a proibição ao uso de etanol como composto. Desta forma, as variações de entalpia de vaporização entre as diversas soluções não são significativas a ponto de alterar a eficiência volumétrica do motor. Glover et al (1993) também assumem que, sob condições de mistura estequiométrica ar/combustível, a combustão é completa formando CO_2 e H_2O , não considerando qualquer reação de dissociação durante o processo de combustão. Assim, o índice de potência sugerido é obtido a partir da seguinte equação:

$$PI_{Glover} = \left(\frac{PCI}{AFR_{STO}} \right) \cdot \left(\frac{N_P}{N_R} \right), \quad (5)$$

onde:

PI – Índice de Potência (Power Index);

PCI – Poder Calorífico Inferior (Low Calorific Value);

AFR_{STO} – Relação Estequiométrica Ar/Combustível (Stoichiometric Air Fuel Ratio);

N_P – Número de moles de produtos de combustão;

N_R – Número de moles de reagentes.

Em modelos mais exatos de predição de potência consideram o processo de combustão em maior detalhe levando em conta fatores de dissociação no processo e conseqüente impacto na geração de energia.

Nos últimos 20 anos observa-se um aumento substancial de potência nos motores de Formula 1 pelo impacto da elevação da rotação na geração de potência máxima associada, particularmente, ao aumento de eficiência volumétrica do motor que esta arquitetura propicia. Isto só tem sido possível pelo uso de componentes de gasolina com propriedades particulares de propagação de chama. Em 1988 os motores de Formula 1 atingiam potência máxima a 13.500 rev/min. Nesta rotação, o tempo disponível para a combustão dentro da câmara no

ciclo de trabalho representava aproximadamente 2,2 milissegundos. Nos motores atuais este tempo limita-se a 1,5 milissegundos, pois o regime de potência máxima acontece a uma rotação de 19.700 rev/min.

Sob este aspecto, Maynes et al. (2002) consideram que o uso de ferramentas de simulação computacional para prever o comportamento termodinâmico e de energia em fluxos de mistura é crítica para o rápido desenvolvimento dos motores que a Formula 1 moderna demanda. O estudo e compreensão dos efeitos de diferentes regimes de fluxo são fundamentais para o dimensionamento geométrico do sistema de admissão e descarga combinados, onde os combustíveis podem representar uma grande parcela de contribuição.

A busca por componentes de combustível com rápida propagação de chama passou a ser fundamental enquanto o aumento do diâmetro do cilindro de um motor de competição representou um ganho substancial de potência de saída pelo aumento de sua rotação de potência máxima. Desta forma, a única maneira de influenciar a potência de saída é através da mudança da relação de diâmetro e curso do pistão - B/S. Boretti (2002) considera fundamental a parcela de contribuição em ganho de potência e torque representado pela qualidade da combustão e eficiência do combustível. O aumento do diâmetro do pistão compromete a qualidade de combustão e a sua propagação de forma eficiente. Este aumento representa também uma perda de taxa de compressão em função das limitações geométricas da câmara de combustão assim como compromete o desenho desta.

Um dos aspectos fundamentais tratado por Boretti (2002) e relevante para este trabalho está no fato do percurso da chama, desde a centelha da vela até a cabeça do pistão e parede do cilindro ser um processo largamente influenciado pelo seu regime de propagação, tornando-se mais crítico quanto maior o diâmetro do pistão e menor seu curso. Boretti considera que o retardo físico-químico de combustão é um processo controlado cineticamente, limitado pelas reações químicas produzidas e o processo dependente de pressão e temperatura inicial e estes parâmetros diretamente influenciados pela relação de compressão do motor. Portanto, se a relação de compressão for reduzida, o retardo físico-químico da combustão aumenta. Para condições fixas de contorno, como pressão e temperatura iniciais e relação diâmetro/curso do pistão, pode-se assumir que este processo controlado cineticamente é constante e não depende da rotação do motor.

Em realidade, como a eficiência volumétrica é função inversa da rotação do motor (STONE, 1992) como apresentado pela equação (6), deve-se levar em consideração, em regimes transientes, as variações de pressão e temperatura pelo efeito dinâmico causado pela

mistura admitida com o aumento da rotação do motor. Conforme observado por Boretti (2002), deve-se definir claramente a influência na eficiência volumétrica do motor, a partir das características específicas do combustível ou de seus componentes, sejam em mistura ou em componentes puros, além dos aspectos geométricos relevantes do motor. Os parâmetros fundamentais por ele considerados estão relacionados às características geométricas e funcionais do motor como: velocidade média do pistão; eficiência volumétrica como parâmetro geométrico; relação de compressão; pressão e temperatura inicial de processo de admissão. Mas particularmente cita como propriedade fundamental do combustível, a velocidade de propagação de chama.

Alten e Illien (2002) consideram que a evolução da potência nos motores de combustão interna, a qual é de fundamental importância nos desenvolvimentos dos motores de Formula 1, são determinadas pela eficiência volumétrica, pelo processo de combustão e pela redução de perdas por atrito. Neste caso, pode-se considerar que estes três fatores estão intrinsecamente relacionados com propriedades do combustível, sendo o último o de maior evolução nos últimos anos em função do desenvolvimento de tecnologias de aditivos que incorporam aos combustíveis, maior poder de lubrificação. A análise do processo de combustão está particularmente associada em avaliar sua capacidade de liberar energia. Esta propriedade está relacionada termodinamicamente com o aumento da pressão na câmara durante o processo de combustão e pode ser determinada experimentalmente. Portanto, pode-se considerar a velocidade com que este processo se propaga dentro da câmara de combustão como um fator importante.

3.2. Das propriedades de volatilidade do combustível

Bryce et al. (1994) relacionam a propriedade de volatilidade do combustível ao potencial de vaporização e mistura ao ar de admissão e, conseqüentemente, uma rápida resposta a abertura da borboleta do acelerador. Compostos olefínicos caracterizam-se por apresentar um elevado número de octano pelo método Pesquisa (RON - Research Octane Number) e elevada energia por unidade de mistura estequiométrica em função de suas duplas ligações. Apresenta também uma velocidade de chama maior que isoparafinas, apesar de seu menor número de octano pelo método Motor (MON - Motor Octane Number). Estas características particulares de número de octano e volatilidade de componentes olefínicos têm demonstrado estar também relacionados com maior velocidade de propagação de chama que outros componentes de gasolina de cadeia linear. O diagrama da figura 3 adaptado de Bryce et

al apresenta as relações comparativas para velocidade média de propagação de chama em função da rotação do motor e a relação de mistura ar/combustível (AFR – Air Fuel Ratio) entre uma olefina e isoparafina medida em motor de Pesquisa monocilíndrico Ricardo Thyfon Hydra:

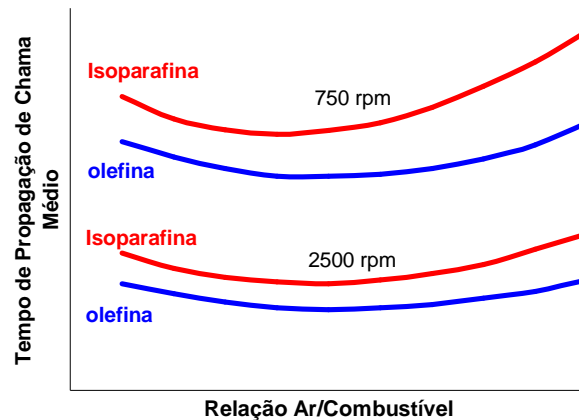


Figura 3 – Diagrama de Razão de Queima x AFR (relação ar/combustível

Autor “adaptado de” Bryce et al, 1994

Baladin et al. (2007) apresentam uma discussão a respeito da entalpia molar de vaporização descrevendo mais conceitualmente a importância da propriedade de vaporização do combustível nas diversas emissões relacionadas, seus mecanismos e o impacto da presença do etanol na mistura sobre esta propriedade. Os resultados apresentados identificam um perfil de aumento na pressão de vapor até uma determinada concentração de etanol para a mesma temperatura, tendendo a diminuir com o aumento do seu teor, o que confirma inúmeros estudos apresentados no passado sobre esse comportamento. As misturas de alcoóis, como metanol e etanol, com hidrocarbonetos de gasolina apresentam um comportamento não linear e azeotrópico, dependente do teor de água presente e da temperatura. O fato de não se comportar como mistura ideal impossibilita o uso da lei de Raoult. Esta peculiaridade da mistura está associada à característica polar e apolar desses componentes e pode ser explicada pelas propriedades termodinâmicas excesso.

Seja A uma propriedade extensiva (V , U , H , S , G , etc.), define-se uma propriedade qualquer excesso (A^E) como a diferença entre o valor real da propriedade em uma solução e o valor que ela teria em uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e

composição (PRAUSNITZ et al. – 2008). Para uma solução ideal todas as suas propriedades excesso serão iguais a zero. Assim pode-se escrever:

$$A^E = A - A^{ideal}$$

Baladin et al. (2006) consideram que a entalpia de vaporização $h_{f,LV}$ pode ser assumida como não dependente da temperatura e linearmente dependente da concentração de etanol na mistura. A entalpia de vaporização apresenta uma função totalmente linear com a quantidade molar dos componentes da mistura, etanol ou gasolina, possibilitando uma abordagem de cálculo teórica.

Éteres apresentam um comportamento diferente de pressão de vapor se comparado aos alcoóis quando misturados à gasolina em diferentes concentrações. O etil-t-butil éter (ETBE) assim como o metil-t-butil éter (MTBE) apresentam um comportamento linear (SILVA et al., 2005) de aumento de pressão de vapor Reid (RVP - MINIVAP RPS – Grabner Instruments GmbH) pelo método ASTM D5191 (1996). Estes compostos, devido a sua elevada propriedade antidetonante, são comumente caracterizados como aditivos que proporcionam um aumento no número de octano da mistura. Entretanto, atualmente essa aplicação pode ser considerada uma abordagem inadequada frente as elevadas concentrações em mistura e a sua maior utilização como componente específico de combustível e não apenas como um aditivo.

A adição de componentes oxigenados em mistura contendo gasolina afeta substancialmente as propriedades de volatilidade desta mistura. Delgado et al. (2007) apresentam os efeitos em diversas propriedades de misturas de etanol anidro em gasolina. Em particular, observa-se o aumento de temperatura do ponto inicial de destilação, 10% e 20% destilados e diminuição nos pontos 90% e ponto final de destilação quando o teor de etanol nesta mistura aumenta. Isto tem impacto significativo no desempenho do motor, partida a frio, rendimento em regime de cruzeiro, consumo de combustível e geração de depósitos e resíduos na câmara de combustão e, principalmente, na sua entalpia de vaporização e propriedades de formação da mistura.

Por outro lado, deve-se avaliar o comportamento comparativo entre o impacto no perfil de destilação do etanol em mistura de gasolina nas suas diversas proporções e as respectivas pressões de vapor. Apesar de notadamente o perfil de destilação apresentar um aumento de temperatura nas faixas iniciais, a pressão de vapor aumenta proporcionalmente ao maior teor de etanol presente na mistura. Isto tem relação e impacto direto nas emissões evaporativas da mistura quando em aplicação veicular e encontra-se bem estudada na

literatura. Esta afirmação é também corroborada por Tanaka et al.(2006). Além disso, considera-se que o aumento de pressão de vapor em misturas de etanol em gasolina está relacionado ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio nas cadeias carbônicas e pelos efeitos de mistura azeotrópica entre estes dois componentes.

Numa primeira aproximação Tanaka et al. (2006) identificaram que a mistura de etanol em gasolina base apresenta um aumento não linear de pressão de vapor. Já mistura de ETBE em gasolina aparentemente não altera a propriedade original de pressão de vapor da gasolina base a qual é misturada. Entretanto, neste caso foi avaliada apenas uma única concentração deste componente na mistura o que não permite qualquer conclusão sobre esse sistema. Durante o regime de operação de um veículo a temperatura do combustível no sistema de alimentação aumenta em função da pressão aplicada no sistema, da ordem de 3 a 4 bar para sistemas de injeção de veículos comerciais e 7 a 9 psi para sistemas de injeção de motores de Formula 1, e este fator altera a característica de pressão de vapor do combustível. A conclusão apresentada em função das medições realizadas em teste em câmara de condicionamento é que a mistura etanol em gasolina base apresenta maior aumento de pressão de vapor em função de aumento de temperatura do que a gasolina base. Quando se utiliza o ETBE em substituição ao álcool nenhuma diferença significativa é identificada. A questão sugerida das alterações em RVP causadas pela mistura azeotrópica não está evidente neste trabalho e precisa de estudos complementares.

3.3. Das propriedades termodinâmicas do combustível e combustão

Nakata et al. (2006), da Toyota Motor Corporation, avaliaram o comportamento de torque, eficiência volumétrica e eficiência térmica em diversas misturas contendo etanol e gasolina e compararam os resultados com uma gasolina de referência aqui nomeada de gasolina base. Os autores utilizaram um motor Toyota serie FE para o levantamento de dados comparativos que é tradicionalmente usado em alguns ensaios de bancada para avaliação de combustíveis cujos procedimentos são padrões da indústria européia e japonesa. É possível observar um comportamento evidente e característico de torque medido para os diversos combustíveis testados, em particular um aumento progressivo não linear de torque para proporções crescentes de mistura etanol e gasolina base. Sendo o sistema de ignição controlado em função de detonação no motor e a taxa de compressão adotada nos ensaios de 13:1, bastante elevada se comparada a aquela utilizada em veículos comerciais, as diferenças de torque medido estão diretamente associadas ao ganho progressivo de resistência à

detonação pela adição de componente de mais alto índice de octano, no caso o etanol. Esta afirmação está substantiada pelo aumento também não linear do avanço do ponto de ignição e proporcionalmente comparável ao aumento de torque medido. Desta forma os ganhos apresentados pelas misturas de etanol e gasolina comparativamente à gasolina base estão associados particularmente a nova geometria de câmara de combustão (taxa de compressão) e, conseqüentemente, aos prejuízos que ela provoca no ponto de ignição para evitar a detonação usando gasolina base.

Outro ponto levantado por Nakata et al. (2006) é que o máximo avanço de ignição obtido para a configuração de câmara de combustão usada, ocorre em misturas E50 (50% etanol em gasolina base). Os autores sugerem que este fenômeno esteja associado a configuração da câmara de combustão e que a mistura E100 possa suportar uma taxa de compressão maior. Nenhuma citação é feita a respeito da variação de Sensitividade ¹ (TAYLOR – 1985) das diversas misturas etanol e gasolina base em relação a este fenômeno, e avaliação dentro deste conceito deve ser futuramente discutida.

É notada uma redução de eficiência volumétrica do motor com o aumento do teor de etanol nas misturas, fenômeno que foi explicado baseado nas variações de relações ar/combustível em função das características moleculares e estequiométricas dos componentes. Se considerar que as condições de contorno dos ensaios foram constantes para todos os combustíveis testados, que a geometria de fluxo do motor (coluna de admissão, válvulas, câmara de combustão e coluna de escape) não sofreu alterações e que o ar comporta-se como gás ideal, a eficiência volumétrica do motor pode ser expressa, segundo Stone (1992), pela seguinte equação:

$$\eta_v = \frac{\dot{V}_a}{V_s \cdot N^*}, \quad (6)$$

onde para um motor quatro tempos:

\dot{V}_a - Vazão volumétrica de ar ambiente aspirada por cilindro por ciclo;

V_s - Volume de deslocamento por cilindro;

$$N^* = \frac{rev/seg}{2} \text{ . (para motores quatro tempos)}$$

¹ Termo adotado pelo autor como mais apropriado ao significado, a partir do original em inglês “Sensitivity” que se refere a diferença numérica entre o número de Octano método Pesquisa (RON) e o número de Octano método Motor (MON) de um combustível ou componente de combustível.

Considerando a vazão volumétrica de ar, por ciclo, tem-se:

$$\dot{V}_a = \frac{\dot{m}_a}{\rho_{a,i}} \cdot N^* , \text{ onde } \dot{m}_a = \dot{m}_f \cdot AFR$$

$$\therefore \dot{V}_a = \frac{\dot{m}_f \cdot AFR}{\rho_{a,i}} \cdot N^* , \quad (7)$$

onde:

\dot{m}_a - massa de ar admitida por ciclo;

\dot{m}_f - massa de combustível queimada por ciclo;

AFR - Relação Gravimétrica de Ar/Combustível;

$\rho_{a,i}$ - densidade do ar ambiente no ciclo de admissão.

A densidade do ar admitida no motor varia fundamentalmente com a variação de temperatura da mistura. Portanto, ela depende dos efeitos do calor latente de vaporização do combustível quando este muda de fase na coluna de admissão do motor durante o processo de indução na câmara de combustão. Esta abordagem é relevante a este trabalho e será mais detalhadamente estudada.

A vazão volumétrica de ar ambiente aspirada pelo motor depende das condições de contorno, mas principalmente de variável rotação do motor como mostra a Equação (7).

Segundo Heywood (1988) a eficiência volumétrica de um motor ciclo Otto é dependente de três principais fatores: efeitos intrínsecos ao combustível, geometria do motor e variáveis de operação. Do primeiro considera que o tipo de combustível, sua relação combustível/ar de mistura, sua fração evaporada no sistema de admissão do motor e sua entalpia de vaporização são os fatores críticos que afetam a eficiência volumétrica do motor, assim como a temperatura da mistura que é influenciada pelo processo de transferência de calor do sistema. Características geométricas do motor como relação de compressão, geometria, tamanho, abertura e tempo de válvulas, assim como variáveis de operação como rotação e relação de pressões de admissão e escape, também influenciam a eficiência volumétrica do motor.

O diagrama p - V apresentado na figura 1 foi adaptado de Heywood (1988) e representa o comportamento típico de um modelo ideal de processo de um motor ciclo Otto de ignição por centelha, obtido em ensaio experimental com motor em rotação constante.

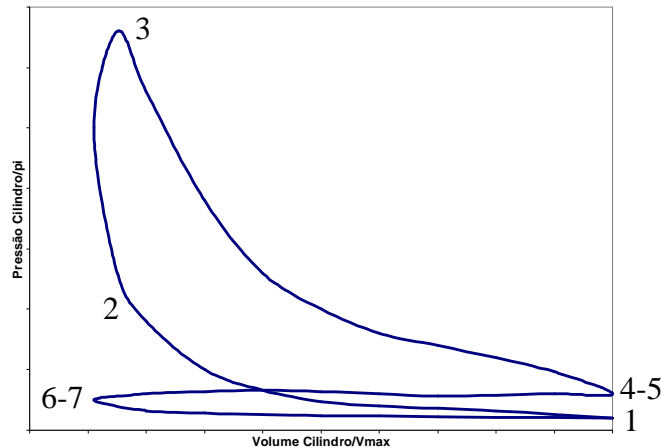


Figura 1 – diagrama p - V

Fonte: autor “adaptado de” Heywood, 1988

Os dados experimentais apresentam particular semelhança quando simplificado ao ciclo teórico ideal cuja combustão ocorre a volume constante. A etapa de compressão no processo 1-2 é adiabática e reversível, portanto isentrópico. A etapa de combustão no processo 2-3 é adiabática e ocorre em três diferentes condições: volume constante, pressão constante e a pressão limitada, ou seja, parte a volume constante e parte a pressão constante. A expansão dos gases de combustão 3-4 também é um processo adiabático e reversível, portanto isentrópico. A etapa de exaustão 4-5-6 é adiabática e a de admissão 6-7-1 ocorre sem mudança de volume específico e a diferença de pressões de admissão e escape cai a zero enquanto as válvulas estão simultaneamente abertas.

Desta forma, considerando um ciclo ideal quasi-estático a volume constante com admissão e descarga à pressão atmosférica, a expressão para eficiência volumétrica pode ser derivada da equação (6) sendo uma função da pressão de admissão p_i da mistura, da temperatura de admissão T_i da mistura, da relação combustível/ar (F/A), da relação de compressão r_c , da pressão de escape p_e , da massa molar M e γ (razão entre o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante, C_p/C_v). Assim a equação (6) pode ser expressa da seguinte forma:

$$\eta_v = \frac{m_a}{\rho_{a,0} \cdot V_S} = \frac{m \cdot (1 - x_r)}{\rho_{a,0} \cdot [1 + (F/A)]} \cdot \frac{r_c}{(r_c - 1) \cdot V_1}, \quad (8)$$

onde, a densidade do ar $\rho_{a,0}$ pode ser medida nas condições atmosféricas, m_a representa a massa de ar admitida no ciclo de admissão, x_r a fração de massa residual de mistura, e m a massa total de mistura admitida no cilindro no ponto 1 do ciclo. A massa de gás residual depende das condições de estado do gás em 5 (T_5, V_5) no final da etapa de exaustão, após a expansão isentrópica de p_4 para p_e e até a redução do volume do cilindro ao volume morto V_6 .

Considerando que a mistura se comporta como gás ideal no ponto 1 e aplicando a equação de Clapeyron, é possível escrever:

$$p_i \cdot V_1 = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T_1, \quad (9)$$

e

$$p_a = \rho_{a,0} \cdot \frac{R}{M_a} \cdot T_{a,0} \quad (10)$$

Relacionando T_1 para T_i no ponto 1 para uma análise de ciclo para um gás ideal onde o calor específico c_p e c_v são constantes em todas as etapas do ciclo de operação do motor, é possível escrever:

$$\frac{T_1}{T_i} = \frac{1 - x_r}{1 - \frac{1}{(\gamma \cdot r_c) \left[\frac{p_e}{p_i} + (\gamma - 1) \right]}}, \quad (11)$$

Substituindo as equações (9), (10) e (11) e simplificando a equação (8), o rendimento volumétrico η_v pode ser escrito como:

$$\eta_v = \left(\frac{M}{M_a} \right) \cdot \left(\frac{p_i}{p_{a,0}} \right) \cdot \left(\frac{T_{a,0}}{T_i} \right) \cdot \frac{1}{1 + (F/A)} \left\{ \frac{r_c}{r_c - 1} - \frac{1}{\gamma \cdot (r_c - 1)} \left[\left(\frac{p_e}{p_i} \right) + (\gamma - 1) \right] \right\}, \quad (12)$$

Duas considerações importantes de Heywood (1988) para a relação entre a pressão de indução p_i e a pressão de escape p_e :

1. Se as pressões forem iguais (p_e/p_i)= 1, portanto, o termo entre chaves será unitário.

2. Se a relação (p_e/p_i) aumentar e a relação de compressão, r_c , diminuir, a fração dos gases residuais de combustão, x_r , que permanecem no cilindro quando o pistão está no ponto morto superior (volume morto) aumenta.

Desta forma considerando a Equação (12), se este volume residual de gases na câmara de combustão aumenta, o rendimento volumétrico diminui.

Outro aspecto importante considerado por Heywood (1988) está relacionado com os efeitos no sistema de admissão do motor pela composição do combustível, com a presença de vapor de combustível, assim como a presença de vapor de água. Estes elementos reduzem a pressão parcial do ar de admissão que ficará abaixo da pressão da mistura. A pressão da mistura no sistema de indução p_i é a soma das pressões parciais de ar de admissão $p_{a,i}$, da pressão do combustível evaporado $p_{f,i}$ na admissão, e da pressão de vapor de água $p_{w,i}$ na admissão. O efeito da pressão parcial de vapor de água é pequeno e sua correção pode eventualmente ser desprezada.

$$p_i = p_{a,i} + p_{f,i} + p_{w,i}, \quad (13)$$

e, portanto:

$$\therefore \frac{p_{a,i}}{p_i} = \frac{p_{a,i}}{p_{a,i} + p_{f,i} + p_{w,i}} = \frac{\frac{M_{a,i}}{29}}{\frac{M_{a,i}}{29} + \frac{M_{f,i}}{\dot{m}_{f,i}} + \frac{M_{w,i}}{18}} = \frac{1}{\left(1 + F_i \cdot \frac{29}{\dot{m}_{f,i}} + 1,6 \cdot h\right)}. \quad (14)$$

Se m indica a massa e M indica a massa molar da fração correspondente, F_i a relação de massa de vapor de combustível para ar seco e h a relação de massa de vapor de água para ar seco no ciclo de indução para os parâmetros p_i e T_i , a densidade do ar pode então ser determinada aplicando a lei dos gases perfeitos:

$$\rho_{a,i} = \frac{29 p_i}{\tilde{R} \cdot T_i} \left(\frac{1}{1 + F_i \cdot \left(\frac{29}{\dot{m}_f}\right) + 1,6 \cdot h} \right). \quad (15)$$

A equação mostra que a densidade do ar é uma relação da pressão e temperatura de indução p_i e T_i , respectivamente, e da multiplicação de um fator de correção que aparece entre parêntese que depende da relação de vapor de combustível para ar seco (F_i), suas características moleculares (m_f) e da relação de vapor de água para ar seco na mistura (h).

Para combustíveis oxigenados que contenham água, como é o caso particular de etanol hidratado carburante (AEHC) esta parcela h não deve ser desprezada.

Para Heywood (1988) a mesma relação entre a pressão do ar no ciclo de indução e a pressão de admissão da mistura pode ser também escrita da seguinte forma:

$$\frac{p_{a,i}}{p_i} = \left[1 + \left(\frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{a,i}} \right) \cdot \left(\frac{M_{a,i}}{M_f} \right) + \left(\frac{\dot{m}_w}{\dot{m}_{a,i}} \right) \cdot \left(\frac{M_{a,i}}{M_w} \right) \right]^{-1} \quad (16)$$

Se a fração do combustível estiver totalmente vaporizada a relação das pressões $p_{a,i}/p_i$ para diversos combustíveis conhecidos segue a função de \dot{m}_f/\dot{m}_a , ou seja, a relação de mistura combustível/ar.

Esta condição deve ser avaliada com cuidado, pois o sistema moderno de injeção injeta combustível na coluna de admissão entre os pontos 7 e 1 do diagrama da figura 1, não totalmente sincronizado ao ciclo de admissão de mistura. Isto ocorre em função do tempo disponível para o volume necessário de combustível injetado para a condição de regime não ser suficiente. A vaporização da fase líquida de combustível remanescente na mistura ocorrerá dentro da câmara de combustão, preferencialmente em regime turbulento.

Segundo Heywood (1988), o efeito causado pelo calor latente de vaporização da fração de combustível vaporizada no sistema de admissão no ciclo de admissão pode ser representado pela seguinte equação de energia à pressão constante, para um fluxo de vaporização de combustível líquido:

$$\left[\dot{m}_a \cdot h_a + (1 - x_e) \cdot \dot{m}_f \cdot h_{f,L} + x_e \cdot \dot{m}_f \cdot h_{f,V} \right]_A = \dot{Q} + \left(\dot{m}_a \cdot h_a + \dot{m}_f \cdot h_{f,L} \right)_B, \quad (17)$$

onde x_e representa a fração em massa de combustível vaporizada e os sub-índices a, f, L, V, A e B representam, respectivamente: propriedades do ar de admissão; propriedades do combustível; fase líquida; fase vapor; A , após vaporização; B , antes da vaporização.

Fazendo uma aproximação de variação da entalpia por unidade de massa de cada componente da mistura por $C_p \Delta T$ e com a entalpia de vaporização sendo $h_{f,V} - h_{f,L} = h_{f,LV}$, obtém-se da equação (17):

$$T_A - T_B = \frac{\left(\frac{\dot{Q}}{\dot{m}_a} \right) - x_e \cdot (F/A) \cdot h_{f,LV}}{c_{p,a} + (F/A) \cdot c_{p,f,L}}, \quad (18)$$

Se nenhum efeito de transferência de calor for considerado quando a mistura é formada na coluna de admissão, a temperatura da mistura cairá proporcionalmente à massa vaporizada do combustível e a sua propriedade de entalpia de vaporização. Esta variação de temperatura é, portanto, dependente da quantidade de calor trocado no sistema em condições reais de operação. Heywood (1988) comenta que ensaios experimentais comprovam que a diminuição da temperatura do ar de admissão e seu conseqüente aumento de densidade que acompanha o processo de vaporização do combustível líquido é suficientemente significativa para provocar um ganho de eficiência volumétrica mesmo ocorrendo uma redução na pressão parcial do ar como visto anteriormente. A equação (12) mostra que a eficiência volumétrica η_V depende dos efeitos de variação da temperatura dos gases medido na entrada do cilindro e é dado pelo fator $(T_{a,\theta}/T_i)$.

A injeção de combustível em fase líquida no sistema de admissão durante o processo de indução no motor aumenta a eficiência volumétrica e reduz a temperatura do ar de admissão em função de mudança de fase do combustível na formação de mistura combustível/ar. Yeom et al. (2006) atestam esta afirmação realizando ensaios em motor de bancada com sistema de injeção de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) em fase líquida e gasolina, comparativamente. Observam-se efeitos de eficiência volumétrica através de medições do fluxo de ar de admissão, pressão de câmara de combustão e pressões de admissão e escape, assim como temperaturas de admissão e descarga. A relação mistura ar/combustível é variada e seus efeitos registrados através dos sensores e sistema de aquisição de dados. A razão de calor liberado no processo de combustão é calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{\gamma}{\gamma-1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{\gamma-1} V \frac{dP}{d\theta} + \Delta Q_{transf.calor} , \quad (19)$$

onde:

θ - Ângulo do virabrequim

γ - razão entre os calores específicos à pressão e volume constantes

P - Pressão da câmara de combustão

Q - Calor liberado

V - Volume do cilindro

A eficiência de combustão pode ser calculada integrando a razão de calor aparente liberado e o poder calorífico inferior de massa de combustível injetado, e representada pela seguinte equação:

$$\eta_t = \frac{Q}{PCI \cdot \dot{m}_f} , \quad (20)$$

Yeom et al. (2006) consideram que quanto menor a fração relativa entre mistura combustível/ar (F/A) maior será a pressão de combustão. Consideram também esta relação função das diferenças de propriedades de número de octano e calor latente de vaporização do GLP. As pressões de câmara de combustão observadas no experimento apresentaram valores da ordem de 70 bar ou 7000 kPa. Além disso, observou-se que a temperatura da mistura GLP/ar antes do início da combustão foi 2,04 K menor que aquela medida para a mistura gasolina/ar em função de seu maior calor latente de vaporização. Yeom et al. concluíram que o aumento da temperatura de mistura combustível/ar foi inversamente proporcional a quantidade de GLP injetado.

As características de formação de mistura combustível/ar para gasolina pura, etanol puro e composições de diversas concentrações em mistura de gasolina e etanol (E25, E50, E75) são apresentadas por Gao et al. (2006). As características avaliadas envolvem propriedades de estrutura, penetração e ângulo do spray obtido a partir de experimentos de laboratório realizados numa câmara de volume constante em atmosfera inerte (nitrogênio) sob baixa e elevada pressão. O spray de combustível injetado sob a mesma pressão de injeção (5 MPa) para toda a matriz estudada à baixa pressão interna de câmara (0,1 MPa), apresentou para misturas de etanol em gasolina menor penetração e maior ângulo de spray o que sugere melhor processo de vaporização do combustível durante a injeção. Estes parâmetros de ensaio, segundo Gao et al. representam o início da injeção de combustível para motores GDI (Injeção Direta). Quanto maior a concentração de etanol na mistura gasolina, mais evidente é este fenômeno. Isto significa que quanto maior o teor de gasolina na mistura maior é a fase líquida observada no “spray”.

Por outro lado deve-se considerar que uma maior fração de fase vapor na formação do spray evidenciada pelo etanol provoca maiores variações de temperatura na formação da mistura no sistema de admissão do motor, fato este também acentuado pela sua maior entalpia de vaporização.

Entalpia de vaporização ou calor latente de vaporização é a propriedade fundamental para determinação da variação da temperatura ambiente quando uma massa conhecida de combustível muda de fase em um processo de mistura carburante. Won et al. (2006) discutem a importância de uso de métodos rigorosos para determinação de propriedades de calor latente de vaporização de fluídos em função de diferenças significativas apresentadas entre os métodos. A proposta baseia num ciclo termodinâmico composto por uma fase de:

1. Compressão isotérmica do fluido de P_1 para $P_1 + dP$, T_1 ;
2. Aquecimento isobárico do fluido comprimido $P_1 + dP$, T_1 para T_2 ;
3. Posterior vaporização isotérmica parcial do fluido até o equilíbrio em P_1 , T_2 .

O calor latente de vaporização é então determinado pela soma do calor das fases 1 e 3, desprezando a fase 2 por ser calor sensível fornecido ao sistema para aumento da temperatura T_1 para temperatura T_2 . Desta forma, obtêm-se:

$$h_{f,LV} = \frac{Q_1 + Q_3}{m_{f,V}}, \quad (21)$$

Assumindo que todo o fluido mudou de fase líquida para vapor durante o processo de mistura, a partir do calor latente de vaporização pode-se determinar a variação de temperatura da seguinte equação onde a energia total fornecida:

$$h_{f,LV} = \frac{1}{m_{f,V}} \left[Q - m_{f,L} \Delta T \frac{c_{p,F} + c_{p,L}}{2} - m_{f,V} \Delta T \frac{c_{p,F} + c_{p,V}}{2} \right], \quad (22)$$

e, portanto:

$$\Delta T = \left[\frac{Q}{m_{f,V}} - h_{f,LV} \right] \cdot \left[\frac{2}{c_{p,F} + c_{p,V}} \right]$$

Uma análise mais complexa das propriedades termodinâmicas associadas à formação e vaporização de gotas de n-heptano é conduzida por Zhang (2003) através de propriedades calculadas a partir de modelos matemáticos de funções de temperatura, pressão e composição molecular. De uma forma mais específica, os efeitos de gás real são modelados a partir da equação de estado de Peng-Robinson com interação apropriada de parâmetros binários e regras de mistura. Deve-se relacionar algumas considerações importantes de Zhang (2003): A) A constante de vaporização da gota é uma função da temperatura ambiente para diferentes pressões ambientes e é a relação entre variação de diâmetro inicial e final da gota e sua

temperatura inicial e final. Quanto maior a pressão do ambiente exercida sobre a gota menor é o efeito da temperatura e mais linear é seu comportamento de variação. B) A penetração da gota é também função inversa da temperatura ambiente e da pressão, ou seja, maior será a penetração da gota quanto menor for a temperatura e pressão do ambiente.

Inúmeros estudos na área de termodinâmica e de transferência de massa na vaporização de gotas em misturas carburantes de combustíveis em fluxo turbulento têm sido realizados. Birouk e Gökalp (2006) relacionam três tipos de correlações empíricas para determinação de vaporização de gotas líquidas em regime de fluxo laminar ou turbulento. O primeiro refere-se à correlação de Frössling que relaciona fatores de vaporização em fluxos convectivos forçados laminares a partir de um coeficiente de Frössling, números de Reynolds e Schmidt. O segundo para zonas de turbulência fraca a moderada utilizando o número de vaporização Damköhler e a terceira correlação também baseada em números de Reynolds e Schmidt para regime de fluxo onde a gota está sujeita apenas à turbulência. Estas equações são fundamentais para avaliação do comportamento de razão de vaporização das gotas em função do tipo de regime de fluxo aplicado.

Para Alten e Illien (2002) a determinação de potência de saída dos motores é por definição a relação entre a pressão média efetiva no ciclo de combustão ($b MEP$), o volume total deslocado (V_d) e a rotação do motor (N^*) e dada pela equação para motores 4 tempos:

$$P_E (kW) = \frac{b MEP (kPa) \cdot V_d (dm^3) \cdot N^* (rev/s)}{2 \times 10^3} , \quad (23)$$

sendo

$$b MEP = imep - fmep , \quad (24)$$

onde $imep$ é a pressão média efetiva indicada e $fmep$ é a pressão média efetiva de atrito.

A pressão média efetiva indicada ($imep$) é definida como dependente da variação de volume da câmara segundo a equação:

$$imep = \frac{1}{V_d} \int p \cdot dV . \quad (25)$$

Segundo Boretti e Cantore (1998) as perdas por atrito aumentam proporcionalmente com o quadrado da velocidade média do pistão e esta é função direta do produto entre rotação e curso. Por se tratar de um aspecto dependente apenas da geometria do motor e de ser um

termo comum em processo de avaliação comparativa entre combustíveis, poderá ser desprezado para os objetivos deste trabalho.

A equação (23) e a definição de bmep também foram consideradas por Pfeffer et al. (2002) e por Boretti e Cantore (1998). Estes últimos introduziram na equação de eficiência volumétrica (η_v) a partir da equação (8) a massa de combustível m_f consumida no ciclo sem considerar a fração não evaporada do combustível ou a relação combustível/ar (F/A) aumentando assim o valor do numerador e, conseqüentemente, o resultado da eficiência volumétrica. Assim a equação de eficiência térmica a partir da equação (20) e da eficiência volumétrica a partir de (8), tornam-se, respectivamente:

$$\eta_t = \frac{\int p \cdot dV}{\dot{m}_f \cdot PCI}, \quad (26)$$

e

$$\eta_v = \frac{m_f + m_a}{\rho_{a,i} \cdot V_s}, \quad (27)$$

Desta forma, substituindo as eficiências em (26) e simplificando a equação, têm-se:

$$imep = \eta_t \cdot \eta_v \cdot \frac{\rho \cdot PCI}{1 + AFR}, \quad (28)$$

Com o objetivo de adequar as equações fundamentais da 1ª e 2ª leis da Termodinâmica para o ciclo do motor a partir dos valores de pressão interna de combustão observada em testes práticos e encontrar os valores de fluxo de calor, o seguinte balanço é sugerido para o diagrama da figura 4:

$$\delta Q_c = \delta W + \delta Q_w + \Delta U, \quad (29)$$

onde a energia interna do combustível, U , o trabalho médio do pistão, W , e o calor transferido, Q , são dados pelas seguintes equações, respectivamente:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1), \quad (30)$$

$$\delta W = 0,5 \cdot (P_1 + P_2) \cdot (V_2 - V_1), \quad (31)$$

$$\delta Q_w = \sum_i (\dot{\alpha} \cdot A_i \cdot \Delta T_i) \cdot \Delta t. \quad (32)$$

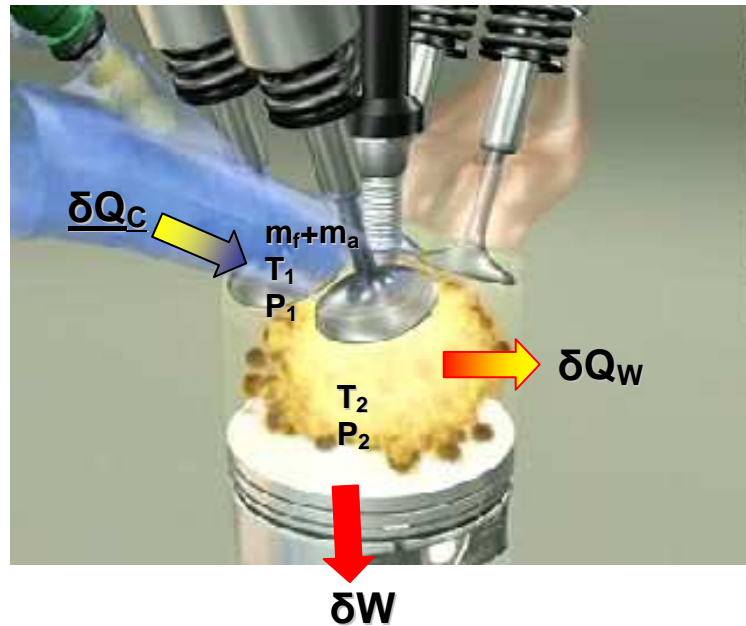


Figura 4 – Balanço de energia em motores de Ciclo Otto

Fonte imagem: Autor “adaptado de” Ford Werke-AG (2000) Cologne – Germany – Motor Duratec HE 4C

Considerando que a relação PV^k para um processo reversível e adiabático de um gás perfeito é constante, é possível, segundo TAYLOR (1966), considerar a eficiência térmica do ciclo uma função da relação de compressão do motor e, portanto, dependente de propriedade específica relacionada do combustível. Desta forma, a equação (20) também pode ser representada como:

$$\eta_t = 1 - \left(\frac{1}{r_c} \right)^{k-1} . \quad (33)$$

Como já abordado anteriormente Pfeffer et al. (2002) também consideram que a pressão média efetiva indicada (*imep*) apresenta variações cíclicas durante a operação do motor causadas pelas maiores relações entre diâmetro e curso do pistão e maiores relações de áreas de válvulas por unidade de volume de deslocamento para ganho em eficiência volumétrica. Estes parâmetros geométricos diminuem o tempo disponível para a combustão comprometendo sua eficiência. Estes fatores então devem ser balanceados para obtenção de máxima potência efetiva.

Ponti (2002) também considera que a potência gerada em motores de competição está intrinsecamente relacionada à sua rotação e, conseqüentemente, a pressão média efetiva é diretamente afetada pelas perdas provocadas pelo aumento de atrito em função do aumento da

rotação. Por outro lado, para motores distintos que apresentam mesma pressão média efetiva, a relação entre potência de saída e rotação é linear e este é um fator importante a considerar quando do desenvolvimento de componentes de combustível que produzem efeitos positivos no ganho de potência associado à elevação de rotação.

Inicialmente, o uso de compostos oxigenados em mistura contendo gasolina foi aplicado com objetivo principal de aumentar o índice de octano da gasolina base em substituição aos aditivos metálicos comumente usados pela indústria de petróleo e para adequação em produção de especificação de gasolinas, como o caso do chumbo tetraetílico (TEL). Este composto foi durante a década de 90 eliminado de sistemas produtivos de gasolina pelos problemas associados de toxicidade, sendo substituído pelo metilciclopentadienil manganês tricarbonil (MMT) conforme Roos et al. (2007). Os compostos oxigenados passaram a ser então fortes candidatos a substitutos destes aditivos metálicos pelo fato de apresentarem elevada resistência a detonação. Inúmeros estudos foram então dirigidos para avaliar as emissões poluentes de CO, NO_x e HC associadas ao uso destes compostos, assim como para os fatores de dirigibilidade relacionados aos perfis de destilação e pressão de vapor do combustível sugeridos por Barker et al. (1988). Este modelo até hoje apresenta correlação satisfatória entre o perfil de volatilidade do combustível e seu desempenho de dirigibilidade no veículo.

Silva et al. (2005) avaliam os impactos em propriedades de gasolinas de referência pela adição de compostos oxigenados, em particular seus efeitos sobre pressão de vapor e número de octano, método pesquisa (RON) e Motor (MON). Estes dois parâmetros estão diretamente relacionados ao comportamento de dirigibilidade do motor (resposta ao pedal da borboleta) e eficiência térmica, respectivamente. Foi observado por esses autores, que o etanol apresenta aumento não linear de pressão de vapor da gasolina base atingindo maiores valores entre 5 e 10% de concentração em volume na mistura e diminuindo com concentrações até 25% em volume, mas nunca abaixo do valor original de RVP da gasolina base. Da mesma forma é observado um aumento de pressão de vapor da gasolina base pela adição de MTBE e esta em particular com um comportamento linearmente proporcional ao teor adicionado. Como já comentado anteriormente, esses autores também observaram que o ETBE não altera significativamente a pressão de vapor da gasolina base em qualquer das proporções adicionadas. Já hidrocarbonetos como isoctano e tolueno reduzem a pressão de vapor linearmente conforme sua concentração aumenta na mistura. Isto se deve em parte pelo perfil

de destilação destes componentes assim como pelas suas características de solubilidade em gasolina base.

Esta mesma abordagem é apresentada por French e Malone (2005) particularmente para misturas de etanol em gasolina, abordando a preocupação das emissões evaporativas relativas destas combinações, em especial no mercado americano. A adição de etanol em gasolina afeta significativamente as propriedades de volatilidade e particularmente apresentam um desvio das misturas ideais definidas pela lei de Raoult. Esta evidência é mais claramente identificada quando se analisa misturas binárias azeotrópicas de etanol e hidrocarboneto puro.

Ensaio de pressão de vapor Reid (RVP) pelos métodos ASTM D323 e D5191 foram realizados em gasolina de referência com diversas concentrações de etanol em mistura e importante observação pôde ser feita. A presença de etanol em mistura contendo gasolina aumenta a pressão de vapor medida nas condições de ensaio, atingindo maiores valores em concentrações entre 5 e 10% tendendo a diminuição dos valores em concentrações maiores.

Considerando que a Lei de Henry define que a solubilidade de um gás em líquido é diretamente proporcional à pressão exercida sobre ele, e que a constante de Henry (K) é a relação entre esta pressão e sua fração molar, os resultados apresentados por Silva et al. (2005) identificaram uma maior tendência de perda por vaporização para as misturas de etanol e MTBE em gasolina base em comparação aos outros componentes testados (ETBE, iso-octano, tolueno). Esse comportamento deve-se ao fato da constante de Henry (K) calculada para estas misturas apresentarem valores superiores a sua pressão de vapor medida. Esta propriedade tem influência direta nos efeitos e desempenho de emissões evaporativas, assim como deve ser considerada quanto aos efeitos termoquímicos de mistura no sistema de admissão.

Os resultados das medições de índice de octano, MON e RON, realizados em Motor CFR (Co-operative Fuel Research) por Silva et al. (2005), demonstram que compostos oxigenados como o Etanol, MTBE e ETBE apresentam maior influência no aumento de número de octano que hidrocarbonetos como o iso-octano e o tolueno, sendo que no método Motor - MON (ensaio mais severos), os incrementos podem ser considerados semelhantes em magnitude para os oxigenados, sejam alcoóis ou éteres. Particularmente, para o etanol utilizando o método RON, este incremento é destacadamente superior a todos os outros compostos avaliados incluindo éteres. Nota-se que o etanol introduz nas misturas em gasolina base um incremento na Sensitividade do combustível, ou seja, aumenta a diferença entre

número de octano RON e MON. A adição de compostos oxigenados em gasolina afeta consideravelmente o processo químico inicial de combustão exigindo um maior avanço no ponto inicial de ignição. Este fato pode estar associado a maior dificuldade em quebrar as ligações entre hidrogênio e carbono.

Um dos aspectos mais importantes a considerar em um sistema de geração de potência através de misturas carburantes é sua liberação de calor e efeitos na temperatura e pressão dos gases dentro da câmara de combustão. A temperatura e pressão atingidas neste processo são suficientemente elevadas para provocar dissociação dos produtos de combustão e, em consequência disto, variações do que seria o máximo resultado idealmente atingível. Em um processo de combustão pleno considera-se a formação de dióxido de carbono e água como produtos de combustão. Sendo a gasolina uma mistura de hidrocarbonetos que em sua estrutura ainda contém compostos como enxofre, com dissociação durante o processo de combustão, os produtos de combustão tem uma estrutura tão complexa quanto os reagentes.

Brettschneider (1997) apresenta estudo da relação equivalente de ar-combustível, considerando a formação de produtos de combustão por dissociação, a partir de presença de enxofre, vapor de água dissolvida no combustível e vapor de água no ar. Alguns compostos provenientes de componentes do combustível são obtidos nos gases de escape como é o caso de SO_2 e em misturas com excesso de ar e alta temperatura formam ainda SO_3 . Para combustíveis cuja composição contenha etanol pode-se encontrar nas espécies de escape metano, metanol, aldeídos, em especial acetaldeídos e formaldeídos. Estes compostos não serão considerados neste estudo quando as equações de balanço de combustão forem determinadas para os combustíveis avaliados em função de seus teores serem pequenos quando comparados aos demais compostos formados.

4. METODOLOGIA APLICADA

O desenvolvimento do presente estudo será dividido em três principais etapas como segue:

1. Identificar e estabelecer uma matriz de combustíveis e ou misturas particulares para estudo e determinação de parâmetros comparativos. Amostras de componentes deverão ser adquiridas e misturas preparadas de acordo com perfil estabelecido de matriz para condução de ensaios de laboratório para determinação de propriedades específicas relevantes para este trabalho;

Levantamento de dados experimentais a partir da matriz de estudo de combustíveis utilizando-se de ensaios de laboratório. Determinação de Pressão de Vapor pelo método ASTM D 5191 MINI REID VAPOUR PRESSURE. Determinar e estabelecer propriedades de entalpia de vaporização para cada componente da matriz a partir dos dados de pressão de vapor determinados.

2. Analisar preliminarmente fatores que influenciam o comportamento de combustão, fluxo e eficiência volumétrica do motor a partir de equações teóricas encontradas na literatura. Estes fatores devem estar direta ou indiretamente relacionados com características e propriedades dos combustíveis assim como características e propriedades de misturas ar/combustível. Modelos matemáticos para cálculo serão estudados em áreas distintas e críticas para resultados, considerando individualmente o sistema de admissão, sistema de combustão e suas relações com eficiência volumétrica do motor. Estudo de relações entre estas áreas distintas será realizado antes do início da terceira etapa. Estes estudos envolvem; termodinâmica de soluções, análise exérgica e molar de reações químicas de combustão, análise estequiométrica de combustão, entalpia e entropia de formação de produtos de combustão e entalpias de vaporização em mudanças de fase em processos de mistura, e determinação de eficiências em cada etapa de processo. Não serão considerados neste trabalho estudos de transferência de calor e camada limite em fluxo de misturas, pois será considerada para a matriz de combustíveis a mesma geometria de coluna de admissão, câmara de combustão e sistema de exaustão, portanto, sistema de fluxo com geometria constante.

Desta forma as áreas de estudo serão:

- a. Combustão; aplicação de conceitos de termodinâmica de combustão, reações de combustão, estequiometria, entalpia e entropia de formação de produtos de combustão, definição de modelo matemático e cálculos teóricos;
 - b. Relações de Eficiências Volumétricas a partir de parâmetros termodinâmicos de processos de mistura; determinação de variações de eficiências teóricas;
3. Estudo das relações entre Sistema de Admissão, Combustão e Eficiências; estudo e desenvolvimento de cálculo global para definição de fator de potência intrínseca.

4.1. Condições de contorno

Para efeito de simplificação de sistema de análise e estudo as seguintes condições de contorno serão adotadas:

1. A mistura de gases comporta-se como um gás ideal;
2. O ciclo opera em regime permanente e câmara de combustão adiabática;
3. As seguintes condições de operação ficam estabelecidas:
 - a. Motor operando em regime de rotação constante;
 - b. A massa de ar admitida no motor constante em regime permanente
 - c. Combustão em regime de dissociação;
 - d. Pressão máxima de Combustão: $P = P_{MaxComb} = 7000 \text{ kPa} \approx 70 \text{ atm}$ (pressão máxima adotada como condição de contorno baseado em parâmetros apresentados na literatura consultada e em função das limitações dimensionais do motor real Ford modelo Rocam 1.6 - 8V usado como referencia para cálculos);
 - e. Pressão Ambiente: $p_{amb} = p_{ref} = 100 \text{ kPa} \approx 1 \text{ atm}$
 - f. Temperatura Ambiente: $T_{amb} = T_{ref} = 298\text{K}$
4. A temperatura de chama é função de condições de pressão e temperatura inicial de combustão assim como da relação de mistura combustível/ar e liberação de

calor. A temperatura de equilíbrio de chama para cada reação de combustão com dissociação dos componentes da matriz de estudo será determinada e usada como parâmetro para cálculo de entalpias e entropias de formação.

5. Será adotado para efeito de determinação de parâmetros de cálculo para este trabalho um motor real preparado para competição marca Ford modelo Zetec-Rocam 8 válvulas 4 tempos com as seguintes características:

- $B = 82,1 \text{ mm}$
- $S = 75,5 \text{ mm}$
- $V_d = 1,599 \text{ dm}^3$
- $r_c = 12,5:1$
- $P_{bmax} = 102,9 \text{ kW @ } 6.500 \text{ rpm (108,3 rev/s)}$
- $T_{max} = 176,5 \text{ N.m @ } 4.500 \text{ rpm (75 rev/s)}$

4.2. Matriz de combustíveis para estudo

A matriz de combustíveis apresentada na tabela 1 foi definida para os estudos deste trabalho baseada nas seguintes hipóteses:

- a. Todas as amostras de componentes utilizadas neste trabalho são de grau de pureza P.A. (99%) com o objetivo de reduzir efeitos de composição não padronizada nos resultados de ensaios de laboratório frente aos estudos teóricos e modelagens matemáticas adotadas;
- b. Isooctano é um composto isoparafínico (cadeia carbônica linear ramificada) com propriedades especiais, usado como padrão 100 para ensaios de determinação de número de Octano em motor CFR (Co-Operative Fuel Research). O uso deste componente é obrigatório em formulações de gasolinas que atendem especificações de alto número de octano em particular por elevar MON.
- c. Tolueno é um hidrocarboneto de cadeia aromática presente em qualquer formulação de gasolina apesar de suas restrições relacionadas com emissões atmosféricas poluentes. É um composto com propriedades de combustão conhecidas e particularmente proporciona ganhos em aceleração

no motor. Suas propriedades e características de desempenho são particulares e em formulações de gasolinas é considerado como componente complementar à base.

- d. Metanol é um composto oxigenado que pode ser obtido a partir de processamento de petróleo ou madeira. Dentre outros álcoois como etanol, isopropanol, isobutanol é o composto de maior importância na densidade de mistura combustível/ar formada no processo de admissão do motor por sua característica de volatilidade e entalpia de vaporização. Sua escolha está baseada no fato de seus efeitos serem mais substancialmente percebidos no desempenho do motor que outros compostos oxigenados;
- e. Etanol é um combustível que pode ser obtido a partir de fonte biológica e renovável. É um composto usado mundialmente para substituir chumbo tetraetilíco (TEL) como aditivo para aumentar o número de octano e pode ser usado também como mistura E100 em motores do ciclo Otto como demonstra a experiência Brasileira. Atualmente está sob intensa atenção do meio científico em função do potencial em ser produzido a partir da fermentação de resíduos gerados na indústria de processamento de vegetais;
- f. MTBE (metil terc butil éter) é um éter derivado de petróleo que foi largamente utilizado em mistura de gasolina reformulada nos Estados Unidos e Europa, e particularmente vem sendo o componente oxigenado mais utilizado em formulações de combustíveis sem chumbo, especiais para competição desde o início da década de 90. É o componente que vai ser gradativamente substituído pelo etanol nestas aplicações;
- g. A mistura 20% em volume de Bioetanol em componentes de gasolina base (Isooctano + Tolueno) refere-se ao perfil médio de mistura sugerida nos diversos países que adotam este tipo de combustível como redutor de emissões de CO₂, em particular o Brasil;
- h. A mistura 85% em volume de Bioetanol em componentes de gasolina base (Isooctano + Tolueno) refere-se ao combustível E85 atualmente aprovado pela Comunidade Européia e Estado Unidos como padrão para combustível

de fonte renovável alternativo aos combustíveis de origem fóssil nos motores de Ciclo Otto;

Tabela 1: Matriz de combustível para estudo com percentuais de mistura de componentes em volume.

	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE
Estrutura molecular	C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$
Iso-Octano	100 % v/v				
Tolueno		100 % v/v			
Metanol			100 % v/v		
Etanol				100 % v/v	
MTBE					100 % v/v
Mistura 1	50 % v/v	30 % v/v		20 % v/v	
Mistura 2	10 % v/v	5 % v/v		85 % v/v	

Fonte: Autor

Tabela 1A: Matriz de combustível para estudo com percentuais de mistura de componentes em massa.

	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE
Estrutura molecular	C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$
Iso-Octano	100,0 % m/m				
Tolueno		100,0 % m/m			
Metanol			100,0 % m/m		
Etanol				100,0 % m/m	
MTBE					100,0 % m/m
Mistura 1	45,3 % m/m	34,0 % m/m		20,7 % m/m	
Mistura 2	8,8 % m/m	5,5 % m/m		85,7 % m/m	

Fonte: Autor

5. DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA ESTUDO DE PROCESSO DE COMBUSTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS COMPARATIVOS

Uma vez estabelecida a matriz de combustíveis, foi proposto um desenvolvimento de um modelo de processo de combustão como padrão para a definição de modelo de cálculo para determinação das frações molares de produtos de combustão, entalpias e entropias de formação a partir das relações estequiométricas de combustão. Estes cálculos foram realizados utilizando o software EES (Engineering Equation Solver – F-Chart Software – McGraw Hill), versão demonstração para a determinação dos mesmos parâmetros para os outros componentes da matriz de combustíveis e assim desenvolver os estudos comparativos necessários.

A figura 5 apresenta uma ilustração do sistema de combustão de um motor de Ciclo Otto e do perfil teórico-experimental que será tratado neste estudo. Desta forma estudou-se o impacto causado nas propriedades de combustão a partir das características de equilíbrio de mistura e formação de produtos por dissociação.

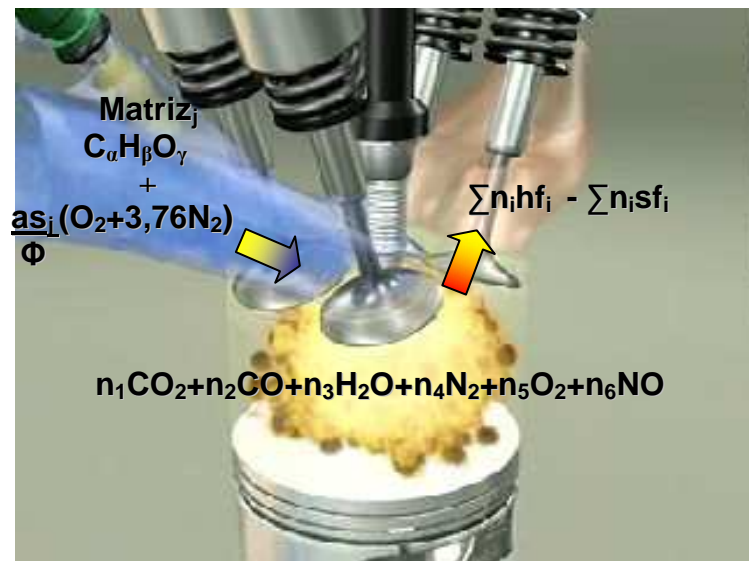


Figura 5 – Ciclo de Combustão em Motor Ciclo Otto

Fonte imagem: Autor “adaptado de” Ford Werke-AG (2000) Cologne – Germany – Motor Duratec HE 4C

Para efeito deste estudo, alguns parâmetros serão adotados de sistemas conhecidos e padronizados para toda a matriz, tomando como referência um motor ciclo Otto como padrão geométrico adotado. Mantendo-se estes parâmetros para qualquer componente da matriz de estudo, as variáveis relativas foram apenas as propriedades desejadas do combustível.

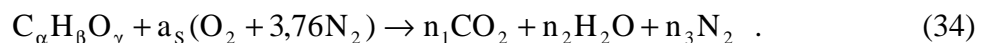
Dentro da abordagem específica deste estudo as características geométricas do motor e as propriedades termoquímicas do combustível estão relacionadas e não foram tratadas isoladamente. Pelo aspecto mecânico, deve-se considerar que parâmetros de desenho no motor como colunas de admissão e descarga, sistema de injeção de combustível, câmara de combustão e condições operacionais como rotação e aceleração são parâmetros que influenciam o desempenho da combustão. Pelo aspecto termoquímico, esta qualidade de combustão é influenciada pelas características e propriedades do combustível e a definição dos parâmetros de desenho do motor é então dependente destas propriedades. Desta forma, pode-se compreender o ciclo de inter-relações entre combustível, combustão e geometria do motor.

5.1. Determinação de balanços estequiométricos de combustão para a matriz de estudo

Numa reação química as ligações entre os compostos e moléculas reagentes são quebradas e se rearranjam formando os produtos desta reação. Se for considerada uma reação fortemente oxidante como a que ocorre num processo de combustão de um combustível, o resultado é a liberação de energia à medida que os produtos desta combustão são formados. Os combustíveis referentes a este estudo foram em sua totalidade compostos orgânicos constituídos de carbono, hidrogênio e oxigênio e podem ser representados de uma forma genérica como $C_{\alpha}H_{\beta}O_{\gamma}$.

A composição do ar seco utilizado neste estudo será constituída por 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio sendo que cada mol de oxigênio introduzido na câmara de combustão foi acompanhado por 3,76 moles de nitrogênio.

Considerando a reação de combustão completa do combustível, isto é, todo o carbono presente é oxidado em dióxido de carbono e todo o hidrogênio é oxidado e convertido em H_2O , pode-se então escrever a reação de combustão de forma geral como sendo:



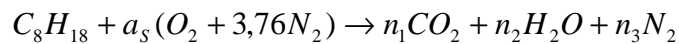
Considerando as massas molares dos componentes como sendo: C = 12; H = 1; O = 16; N = 14, foi possível determinar a Razão Ar-Combustível (*AFR*) dada pela razão entre a quantidade de ar necessária para a reação completa de combustão e uma determinada quantidade de combustível a partir da equação (34) de balanço químico para a reação. Para a

quantidade exata destes reagentes na combustão completa, a relação AFR é chamada estequiométrica (s). Desta forma, têm-se:

$$AFR_s = \frac{a_s \cdot N_{O_2} + a_s \cdot 3,76 \cdot N_{N_2}}{n_1 \cdot N_C + n_2 \cdot N_{H_2}} \quad (35)$$

Então para a combustão completa, tem-se a relação ar-combustível estequiométrica (AFR_s) para:

ISO-OCTANO;



Onde:

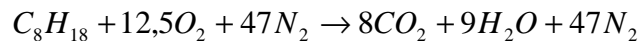
$$C \rightarrow n_1 = 8$$

$$H \rightarrow n_2 = 18/2 = 9$$

$$O \rightarrow 2n_1 + n_2 = 2 a_s \rightarrow a_s = 12,5$$

$$N \rightarrow 2n_3 = 2 \times 3,76 \times a_s \rightarrow n_3 = 47$$

Portanto, o balanceamento da equação de combustão completa para o iso-octano torna-se:

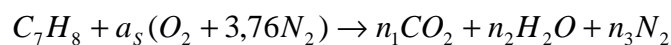


Da equação (35), obtêm-se:

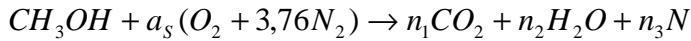
$$AFR_{SC_8H_{18}} = \frac{12,5 \cdot 32 + 12,5 \cdot 3,76 \cdot 28}{8 \cdot 12 + 9 \cdot 2} = \frac{1716}{114} = 15,05$$

As reações de combustão completas fundamentais para os outros componentes da matriz de estudo tornam-se:

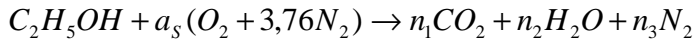
TOLUENO:



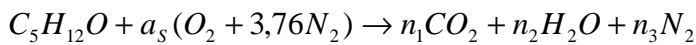
METANOL:



ETANOL:

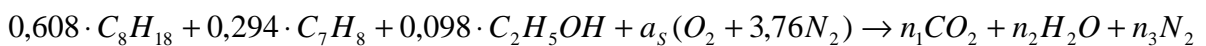
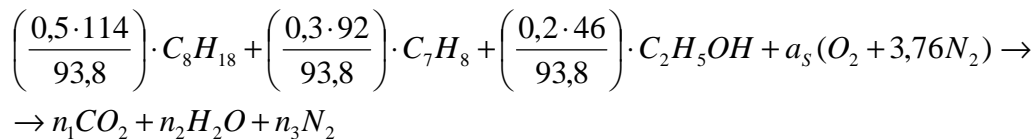
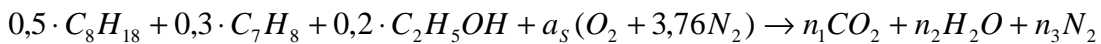


MTBE:

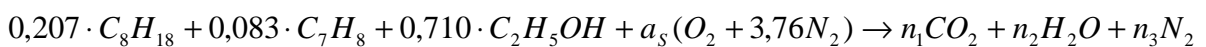
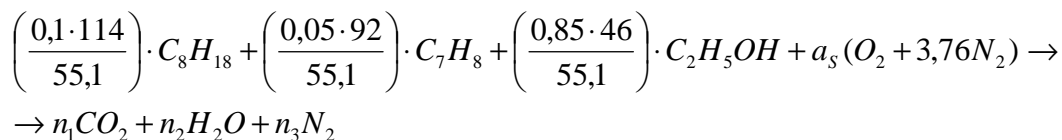
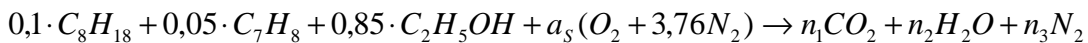


Considerando que os componentes das misturas 1 e 2 representam composições molares, suas respectivas composições em massa seriam:

M1:



M2:



Considerando que daqui em diante esta é a composição molar, a tabela 2 apresenta os resultados para cada componente da matriz de estudo e suas respectivas relações estequiométricas de mistura ar-combustível:

Tabela 2. Razão Ar/Combustível (AFR) para matriz de estudo de caso.

	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE	Mistura 1	Mistura 2
	C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$		
$C \rightarrow n_1$	8,000	7,000	1,000	2,000	5,000	7,118	3,657
$H \rightarrow n_2$	9,000	4,000	2,000	3,000	6,000	6,942	4,325
$N \rightarrow n_3$	47,000	33,840	5,640	11,280	28,200	39,630	20,547
$O \rightarrow a_s$	12,500	9,000	1,500	3,000	7,500	10,540	5,465
AFRs	15,05	13,43	6,44	8,95	11,70	14,34	11,74

Fonte: Autor

5.2. Determinação do equilíbrio químico e constante química para reações de combustão

Considerando um sistema isolado onde não existem variações significativas em suas propriedades macroscópicas e que, portanto a pressão (P) e a temperatura (T) são constantes, pode-se afirmar que o sistema está em equilíbrio térmico e mecânico. Desta forma, pode-se obter um critério de equilíbrio para um sistema de fase única e multicomponente com composição fixa (número de moles de componentes constante) considerando a função de Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^n N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j}, \quad (36)$$

onde $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_j}$ representa o potencial químico.

Sendo n o número de componentes da mistura, o critério de equilíbrio pode ser reescrito como:

$$\partial G|_{T,P} = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = 0. \quad (37)$$

Estando a mistura em uma única fase:

$$G = N \cdot \mu \Rightarrow \mu = \frac{G}{N} = \bar{g}$$

Considerando a energia livre de Gibbs e um sistema de gases ideais, tem-se:

$$G = H + TS \quad , \quad (38)$$

onde:

$$H = \sum_{i=1}^n N_i \bar{h}_i(T) \quad (39)$$

e

$$S = \sum_{i=1}^n N_i \bar{s}_i(T, P) \quad (40)$$

Logo:

$$G = \sum N_i (\bar{h}_i - T \cdot \bar{s}_i) = \sum_{i=1}^n N_i \bar{g}_i(T, P_i) \quad (41)$$

O potencial químico, μ_i , pode ser mais convenientemente escrito:

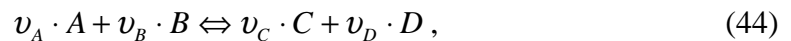
$$\mu_i = \bar{h}_i(T) - T \left[\bar{s}_i^o(T) - R \ln \frac{y_i \cdot P}{P_{ref}} \right] \quad (42)$$

onde $y_i = \frac{N_i}{N}$

Assim:

$$\mu_i = \bar{g}_i^o(T, P_{ref}) + R \cdot T \cdot \ln \frac{y_i \cdot P}{P_{ref}} \quad (43)$$

A equação de equilíbrio químico de uma reação química qualquer pode ser expressa como:



onde (ν) são coeficientes estequiométricos, A e B reagentes, C e D produtos de reação química. Admitindo-se que esta reação ocorra em um sistema fechado, pode-se correlacionar suas variações determinando pelo grau de reação ou pelo coeficiente de proporcionalidade (ξ), como mostrado a seguir:

$$-\frac{dN_A}{\nu_A} = -\frac{dN_B}{\nu_B} = \frac{dN_C}{\nu_C} = \frac{dN_D}{\nu_D} = d\xi \quad (45)$$

Da equação (36), tem-se:

$$dG|_{T,P} = \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i = \mu_A \cdot dN_A + \mu_B \cdot dN_B + \mu_C \cdot dN_C + \mu_D \cdot dN_D. \quad (46)$$

Pelo critério de equilíbrio, $dG|_{T,P} = 0$ e, portanto, combinando as equações (45) e (46) obtêm-se:

$$(-\nu_A \cdot \mu_A - \nu_B \cdot \mu_B + \nu_C \cdot \mu_C + \nu_D \cdot \mu_D) d\xi = 0 \quad (47)$$

Logo a equação de equilíbrio químico pode ser expressa como:

$$\nu_A \cdot \mu_A + \nu_B \cdot \mu_B = \nu_C \cdot \mu_C + \nu_D \cdot \mu_D \quad (48)$$

Considerando que a solução desta equação fornece a composição de equilíbrio e fazendo uso da equação (37), pode-se deduzir que a variação da função de Gibbs para a reação é:

$$-\frac{\Delta G^o}{R \cdot T} = \ln K(T), \quad (49)$$

onde:

$$\Delta G^o = \nu_C \bar{g}_C^o + \nu_D \bar{g}_D^o - \nu_A \bar{g}_A^o - \nu_B \bar{g}_B^o, \quad (50)$$

Portanto, a constante de equilíbrio (K) pode ser expressa como:

$$K = \frac{y_C^{\nu_C}}{y_A^{\nu_A}} \cdot \frac{y_D^{\nu_D}}{y_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \quad (51)$$

ou

$$K = \frac{N_C^{\nu_C}}{N_A^{\nu_A}} \cdot \frac{N_D^{\nu_D}}{N_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \quad (52)$$

As reações de dissociação para o oxigênio, água, dióxido de carbono e as reações de equilíbrio para OH e NO adotadas foram:





Para a determinação das frações molares e as propriedades de entalpia e entropia de formação da mistura resultante da combustão, define-se:

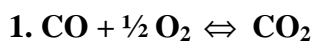
- A temperatura de equilíbrio de chama como parâmetro padrão;
- A temperatura e pressão de referência como sendo 298 K (25 °C) e 1 atm, respectivamente;
- A fração relativa combustível/ar igual a 1,0 para condição ideal de mistura;
- Para efeito de simplificação de modelo adotar-se-á a pressão média efetiva *b MEP* no ciclo de combustão para um motor 4 tempos, calculada a partir da equação (23) e das condições de contorno do item 4.1 subitem 5 para Potencia máxima conforme abaixo:

$$P_E (\text{kW}) = \frac{bMEP (\text{kPa}) \cdot V_d (\text{dm}^3) \cdot N (\text{rev} / \text{s})}{2 \times 10^3}$$

$$bMEP = \frac{P_E \cdot 2 \times 10^3}{V_d \cdot N} = \frac{102,9 \times 2 \times 10^3}{1,599 \times 108,3}$$

$$bMEP = 1188,4 \text{ kPa} \quad (11,9 \text{ bar})$$

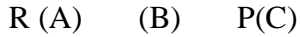
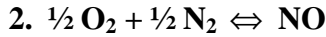
Considerando as equações de equilíbrio para as reações de dissociação e fazendo uso da tabela A-1 no Anexo I de Ferguson e Kirkpatrick (2001), a aplicação da equação (52) leva ao cálculo das constantes de equilíbrio (*K*) através das equações abaixo:



R (A) (B) P(C)

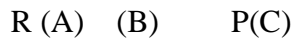
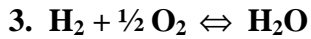
$$V_A = 1 ; V_B = 1/2 ; V_C = 1$$

$$K_{CO} = \frac{y_{CO}}{y_{CO_2}} \sqrt{y_{O_2} \cdot \frac{P}{P_{ref}}} \quad (58)$$



$$V_A = 1/2 ; V_B = 1/2 ; V_C = 1$$

$$K_{NO} = \frac{y_{NO}}{\sqrt{y_{O_2} \cdot y_{N_2}}} \quad (59)$$



$$V_A = 1 ; V_B = 1/2 ; V_C = 1$$

$$K_{H_2O} = \frac{y_{H_2O}}{y_{H_2} \cdot \sqrt{y_{O_2}}} \quad (60)$$

5.3. Determinação do balanço molar para produtos de combustão com dissociação

Neste estudo não foi considerada a geração e formação de subprodutos de combustível de cadeia carbônica curta ou parcialmente oxidados nas reações de combustão, como é o caso especial de formaldeído (CH_2O).

A reação de combustão com dissociação segue o seguinte balanço:



Considerando as seguintes equações de equilíbrio:

$$\text{Carbono: } \alpha = n_{CO_2} + n_{CO}$$

$$\text{Hidrogênio: } \beta = 2 \cdot n_{H_2O}$$

$$\text{Oxigênio: } \gamma + 2 \cdot a_{SC_\alpha H_\beta O_\gamma} = 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{O_2} + n_{NO}$$

$$\text{Nitrogênio: } 2 \cdot 3,76 = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO}$$

O número total de moles (n) dos produtos formados na combustão a partir da equação de equilíbrio acima é:

$$n = \sum n_i = n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + n_{N_2} + n_{O_2} + n_{NO}$$

As frações molares dos produtos de combustão são:

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n} \quad (62)$$

$$y_{CO} = \frac{n_{CO}}{n} \quad (63)$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n} \quad (64)$$

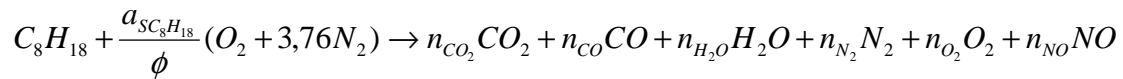
$$y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} \quad (65)$$

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n} \quad (66)$$

$$y_{NO} = \frac{n_{NO}}{n} \quad (67)$$

A partir da Equação (61) têm-se, para os componentes da matriz de estudo, as seguintes reações de combustão com efeitos de dissociação no processo de combustão:

ISOOCTANO:



Considerando a reação completa para o isooctano onde:

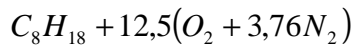
$$a_s = \alpha + \frac{\beta}{4} \quad \text{Por definição para relação estequiométrica}$$

$$\alpha = 8, \quad \beta = 18 \text{ e } \phi = 1,0$$

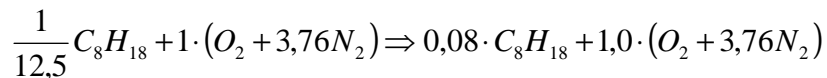
$$a_{SC_8H_{18}} = 8 + \frac{18}{4} = 12,5$$

$$\text{Então: } \frac{a_{SC_8H_{18}}}{\phi} = \frac{12,5}{1,0} = 12,5$$

Portanto, para os reagentes tem-se:



Considerando o item 6 das condições de contorno estabelecidas inicialmente, o balanço dos reagentes para 1 kmol de ar admitido no motor torna-se:



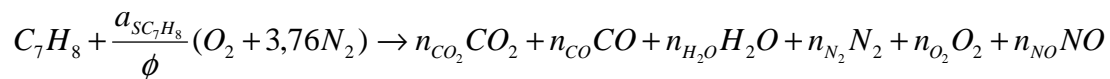
$$C : 0,64 = n_{CO_2} + n_{CO}$$

$$H : 1,44 = 2 \cdot n_{H_2O}$$

$$O : 2 = 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{O_2} + n_{NO}$$

$$N : 7,52 = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO}$$

TOLUENO:



Considerando a reação completa para o tolueno onde:

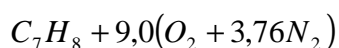
$$a_s = \alpha + \frac{\beta}{4} \text{ para relação estequiométrica}$$

$$\alpha = 7; \beta = 8; \phi = 1,0$$

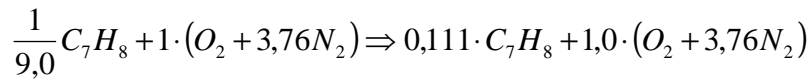
$$a_{SC_7H_8} = 7 + \frac{8}{4} = 9,0$$

$$\text{Então: } \frac{a_{SC_7H_8}}{\phi} = \frac{9,0}{1,0} = 9,0$$

Portanto, para os reagentes tem-se:



Para 1 kmol de ar admitido no motor, o balanço da reação torna-se:



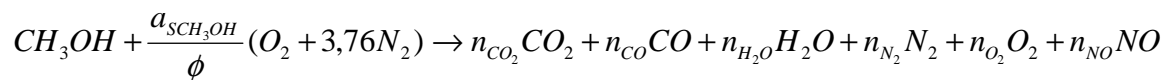
$$C: 0,778 = n_{CO_2} + n_{CO}$$

$$H: 0,889 = 2 \cdot n_{H_2O}$$

$$O: 2 = 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{O_2} + n_{NO}$$

$$N: 7,52 = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO}$$

METANOL



Considerando a reação completa para o metanol onde:

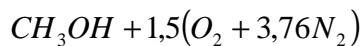
$$a_s = \alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} \text{ para relação estequiométrica}$$

$$\alpha = 1; \beta = 4; \gamma = 1 \quad \phi = 1,0$$

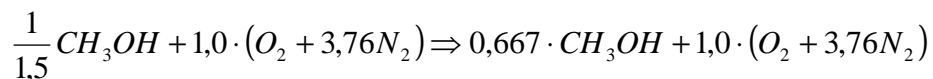
$$a_{SCH_3OH} = 1 + \frac{4}{4} - \frac{1}{2} = 1,5$$

$$\text{Então: } \frac{a_{SCH_3OH}}{\phi} = \frac{1,5}{1,0} = 1,5$$

Portanto, para os reagentes tem-se:



Para 1 kmol de ar admitido no motor, o balanço da reação torna-se:



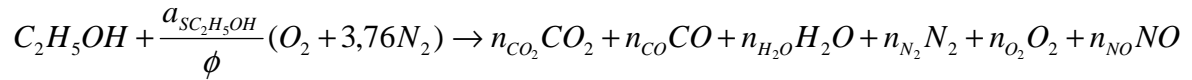
$$C: 0,667 = n_{CO_2} + n_{CO}$$

$$H: 2,667 = 2 \cdot n_{H_2O}$$

$$O: 2,667 = 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{O_2} + n_{NO}$$

$$N: 7,52 = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO}$$

ETANOL



Considerando a reação completa para o etanol onde:

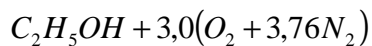
$$a_s = \alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} \text{ para relação estequiométrica}$$

$$\alpha = 2; \beta = 6; \gamma = 1 \quad \phi = 1,0$$

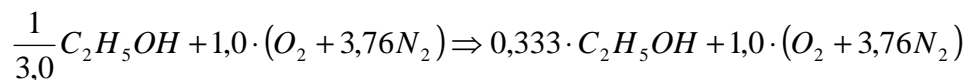
$$a_{SC_2H_5OH} = 2 + \frac{6}{4} - \frac{1}{2} = 3,0$$

$$\text{Então: } \frac{a_{SC_2H_5OH}}{\phi} = \frac{3,0}{1,0} = 3,0$$

Portanto, para os reagentes tem-se:



Para 1 kmol de ar admitido no motor, o balanço da reação torna-se:



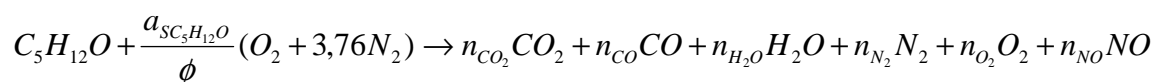
$$C: 0,667 = n_{CO_2} + n_{CO}$$

$$H: 2 = 2 \cdot n_{H_2O}$$

$$O: 2,33 = 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{O_2} + n_{NO}$$

$$N: 7,52 = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO}$$

MTBE



Considerando a reação completa para o MTBE onde:

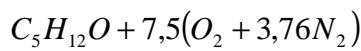
$$a_s = \alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} \text{ para relação estequiométrica}$$

$$\alpha = 5; \beta = 12; \gamma = 1 \quad \phi = 1,0$$

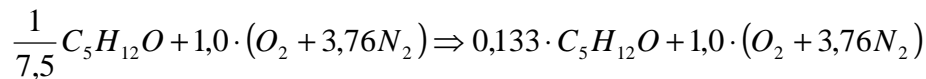
$$a_{SC_5H_{12}O} = 5 + \frac{12}{4} - \frac{1}{2} = 7,5$$

$$\text{Então: } \frac{a_{SC_5H_{12}O}}{\phi} = \frac{7,5}{1,0} = 7,5$$

Portanto, para os reagentes tem-se:



Para 1 kmol de ar admitido no motor, o balanço da reação torna-se:



$$C: 0,667 = n_{CO_2} + n_{CO}$$

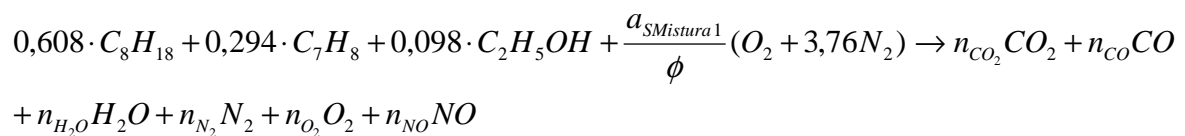
$$H: 1,6 = 2 \cdot n_{H_2O}$$

$$O: 2,133 = 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{O_2} + n_{NO}$$

$$N: 7,52 = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO}$$

MISTURA 1:

Composição = 50% v/v ISO-OCTANO + 30% v/v TOLUENO + 20% v/v ETANOL



Considerando a reação para a mistura 1 com:

$$a_s = \alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} \rightarrow \text{Para relação estequiométrica}$$

$$\alpha = 7,12; \beta = 13,9; \gamma = 0,098 \quad \phi = 1,0$$

$$a_{SM1} = 7,12 + \frac{13,9}{4} - \frac{0,098}{2} = 10,54$$

$$\text{Então: } \frac{a_{SM1}}{\phi} = \frac{10,55}{1,0} = 10,54$$

Portanto, para os reagentes tem-se:

$$0,608 \cdot C_8H_{18} + 0,294 \cdot C_7H_8 + 0,098 \cdot C_2H_5OH + 10,55(O_2 + 3,76N_2)$$

Para 1 kmol de ar admitido no motor, o balanço da reação torna-se:

$$0,608 \frac{1}{10,54} \cdot C_8H_{18} + 0,294 \frac{1}{10,54} \cdot C_7H_8 + 0,098 \frac{1}{10,54} \cdot C_2H_5OH + 1,0 \cdot (O_2 + 3,76N_2)$$

$$0,058 \cdot C_8H_{18} + 0,028 \cdot C_7H_8 + 0,009 \cdot C_2H_5OH + 1,0 \cdot (O_2 + 3,76N_2)$$

$$C: 0,68 = n_{CO_2} + n_{CO}$$

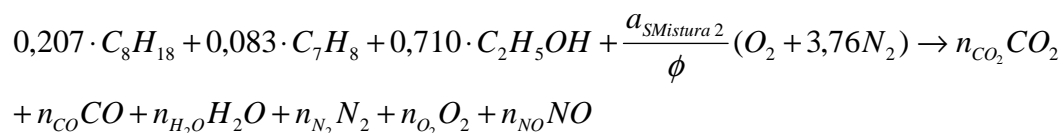
$$H: 1,32 = 2 \cdot n_{H_2O}$$

$$O: 2,01 = 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{O_2} + n_{NO}$$

$$N: 7,52 = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO}$$

MISTURA 2

Composição = 10% v/v ISO-OCTANO + 5% v/v TOLUENO + 85% v/v ETANOL



Considerando então a reação completa para a Mistura 2 onde:

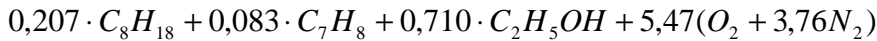
$$a_s = \alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} \rightarrow \text{Para relação estequiométrica}$$

$$\alpha = 3,66; \beta = 8,65; \gamma = 0,71 \quad \phi = 1,0$$

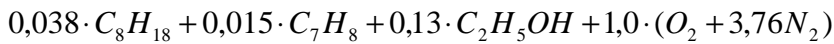
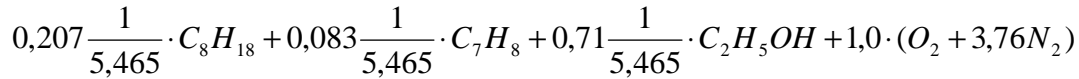
$$a_{SM2} = 3,66 + \frac{8,65}{4} - \frac{0,71}{2} = 5,47$$

$$\text{Então: } \frac{a_{SM2}}{\phi} = \frac{5,47}{1,0} = 5,465$$

Portanto, para os reagentes tem-se:



Para 1 kmol de ar admitido no motor o balanço da reação torna-se:



$$C: 0,67 = n_{CO_2} + n_{CO}$$

$$H: 1,58 = 2 \cdot n_{H_2O}$$

$$O: 2,13 = 2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2 \cdot n_{O_2} + n_{NO}$$

$$N: 7,52 = 2 \cdot n_{N_2} + n_{NO}$$

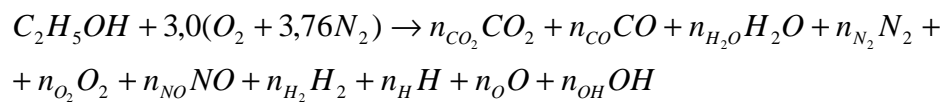
A tabela 3 apresenta os resultados parciais para adequação de equilíbrio dos produtos de combustão considerando balanço estequiométrico para reagentes e 1 kmol de combustível.

Tabela 3 – Balanço molar para 1 kmol de combustível.

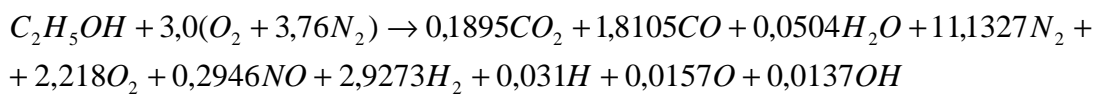
	moles de produtos	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE	Mistura 1	Mistura 2
		C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$		
Reagentes	a_s	12,50	9,00	1,50	3,00	7,50	10,54	5,465
	Φ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	a_{Sest}	12,50	9,00	1,50	3,00	7,50	10,54	5,465
	n_R	60,50	43,84	8,14	15,28	36,70	51,17	27,01
Prod. Comb. Completa	CO_2 n_{CO_2}	8,00	7,00	1,00	2,00	5,00	7,118	3,657
	H_2O n_{H_2O}	9,00	4,00	2,00	3,00	6,00	6,942	4,325
	N_2 n_{N_2}	47,00	33,84	5,64	11,28	28,20	39,630	20,548
	n_P	64,00	44,84	8,64	16,28	39,20	53,69	28,53
Produtos de Dissociação	CO_2 n_{CO_2}	7,46	6,44	0,96	1,90	4,15	6,61	3,43
	CO n_{CO}	0,54	0,56	0,04	0,10	0,85	0,51	0,22
	H_2O n_{H_2O}	9,00	4,00	2,00	3,00	6,00	6,94	4,33
	N_2 n_{N_2}	46,94	33,78	5,64	11,27	28,10	39,57	20,52
	O_2 n_{O_2}	0,20	0,22	0,02	0,04	0,32	0,19	0,09
	NO n_{NO}	0,13	0,13	0,01	0,02	0,20	0,12	0,05
	n_{Pdiss}	64,27	45,12	8,66	16,33	39,62	53,94	28,64
$(n_P/n_R) \cdot I$	5,79%	2,28%	6,14%	6,54%	6,81%	4,92%	5,61%	
$(n_{Pdiss}/n_R) \cdot I$	6,23%	2,92%	6,39%	6,87%	7,97%	5,42%	6,02%	
Variação %	0,45%	0,64%	0,25%	0,32%	1,15%	0,49%	0,41%	

Fonte: Autor

O balanço molar dos produtos de reação de combustão é função do número de espécies consideradas nas reações de dissociação e maior será o número de moles total de produtos por dissociação quanto maior o número de espécies obtidas por dissociação. Como exemplo ilustrativo, se considerarmos para o Etanol a seguinte reação de dissociação com mais quatro espécies obtidas na dissociação (H_2 , H , O e OH) além das que foram inicialmente consideradas tem-se:



O seu balanço molar será



onde:

$$N_{PdissC_2H_5OH} = 18,68$$

Considerando o número de Moles de Produtos para reação completa de combustão do Etanol (16,28), seis espécies por dissociação (16,33) e oito espécies por dissociação (18,68) as relações entre moles de produtos (n_P) por moles de reagentes (n_R - constante) variam de acordo com o número de espécies consideradas na reação de combustão. Pode-se observar na tabela 3 que para cada tipo de estrutura molecular de combustível esta relação é distinta e maior para os compostos oxigenados.

Na Tabela 3 a linha de variação % entre as relações de número de moles total de produtos de combustão completa e número de moles total de produtos por dissociação dividida pelo número total de moles de reagentes sugere um comportamento diferente entre os elementos da matriz de estudo nas quantidades formadas das espécies por dissociação. Este fato deve ser considerado em qualquer estudo de comportamento dos combustíveis quanto às emissões evaporativas.

A tabela 4 apresenta os resultados parciais dos produtos de combustão considerando balanço estequiométrico para reagentes e 1 kmol de ar admitido e o número total de moles das reações de equilíbrio de combustão para cada componente da matriz de estudo. As frações molares dos produtos de combustão (y) são as relações entre os números de moles das respectivas espécies e o número total de moles cujos valores também estão apresentados pela tabela 4. As frações molares determinarão as pressões parciais de cada espécie de produto de combustão usada para o cálculo das entropias de formações destes produtos.

Tabela 4 – Balanço molar para 1 kmol de ar de admissão.

moles de produtos	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE	Mistura 1	Mistura 2	
	C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$			
CO_2 n_{CO_2}	0,597	0,716	0,641	0,634	0,554	0,627	0,628	
CO n_{CO}	0,043	0,062	0,026	0,032	0,113	0,048	0,041	
H_2O n_{H_2O}	0,720	0,444	1,333	1,000	0,800	0,659	0,791	
N_2 n_{N_2}	3,755	3,753	3,757	3,757	3,747	3,753	3,755	
O_2 n_{O_2}	0,016	0,024	0,010	0,012	0,043	0,018	0,016	
NO n_{NO}	0,010	0,014	0,006	0,007	0,027	0,011	0,010	
n_{Pdiss}	5,142	5,013	5,773	5,443	5,283	5,116	5,241	
frações molares de produtos de combustão	y_{CO_2}	0,1161	0,1428	0,1110	0,1165	0,1048	0,1226	0,1199
	y_{CO}	0,0083	0,0123	0,0045	0,0059	0,0213	0,0094	0,0078
	y_{H_2O}	0,1400	0,0886	0,2309	0,1837	0,1514	0,1287	0,1510
	y_{N_2}	0,7303	0,7486	0,6508	0,6902	0,7092	0,7335	0,7165
	y_{O_2}	0,0032	0,0048	0,0017	0,0023	0,0081	0,0036	0,0030
	y_{NO}	0,0020	0,0028	0,0010	0,0014	0,0051	0,0022	0,0018
C	0,640	0,778	0,667	0,667	0,667	0,675	0,669	
H	1,440	0,889	2,667	2,000	1,600	1,317	1,583	
O	2,000	2,000	2,667	2,333	2,133	2,009	2,130	
N	7,521	7,521	7,521	7,521	7,520	7,517	7,519	

Fonte: Autor

5.4. Determinação da temperatura de equilíbrio de chama

Considerando que a câmara de combustão é adiabática, que não há realização de trabalho, que o ciclo ocorre em regime permanente, o sistema é aberto e aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica, o balanço de energia na câmara de combustão pode ser expresso como segue:

$$\dot{Q}_\sigma - \dot{W}_\sigma = \sum \dot{n}_P (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_P - \sum \dot{n}_R (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_R, \quad (68)$$

onde Q_σ e W_σ são iguais a zero nas condições de contorno sugeridas. Com isso, a equação torna-se:

$$\sum \dot{n}_P (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_P = \sum \dot{n}_R (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_R , \quad (69)$$

onde P representa produtos, R os reagentes, \bar{h}_f^o é a entalpia de referência nas condições de temperatura ambiente e $\Delta\bar{h} = (\bar{h} - \bar{h}^o)$ é uma função da temperatura de chama (T).

A temperatura de equilíbrio de chama é a máxima temperatura atingida dentro da câmara de combustão quando ocorre dissociação dos produtos de combustão. A sua determinação é complexa e necessita de cálculos iterativos. Como a determinação de $\Delta\bar{h}$ depende da temperatura de equilíbrio de chama e esta não é conhecida, fez-se uso do software EES (Engineering Equation Solver) para resolver a equação.

Considerando as equações de equilíbrio de combustão para a matriz de estudo e como referência de estrutura a equação de balanço de energia para um combustível genérico $C_\alpha H_\beta O_\gamma$, é possível escrever a equação (69) para a entalpia total de formação (H_P e H_R) como:

Produtos:

$$H_P = n_{CO_2} (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{CO_2} + n_{CO} (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{CO} + n_{H_2O} (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{H_2O} + n_{N_2} (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{N_2} + n_{O_2} (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{O_2} \\ + n_{NO} (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{NO} + n_O (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_O + n_{OH} (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{OH} \quad (70)$$

Para os produtos de combustão nas condições de referência, $P_{ref} = 1$ atm e $T_{ref} = 298,15$ K, \bar{h}_f^o é igual a zero e a equação pode ser simplificada para:

$$H_P = n_{CO_2} (\Delta\bar{h})_{CO_2} + n_{CO} (\Delta\bar{h})_{CO} + n_{H_2O} (\Delta\bar{h})_{H_2O} + n_{N_2} (\Delta\bar{h})_{N_2} + n_{O_2} (\Delta\bar{h})_{O_2} \\ + n_{NO} (\Delta\bar{h})_{NO} + n_O (\Delta\bar{h})_O + n_{OH} (\Delta\bar{h})_{OH} \quad (71)$$

Reagentes:

$$H_R = (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{C_\alpha H_\beta O_\gamma} + a_S \cdot (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{O_2} + a_S \cdot 3,76 \cdot (\bar{h}_f^o + \Delta\bar{h})_{N_2}, \quad (72)$$

onde $\Delta\bar{h}$ é igual a zero, considerando que o combustível está no estado líquido nas condições de referência. Portanto, a expressão pode ser simplificada para:

$$H_R = (\bar{h}_f^o)_{C_\alpha H_\beta O_\gamma} + a_S \cdot (\bar{h}_f^o)_{O_2} + a_S \cdot 3,76 \cdot (\bar{h}_f^o)_{N_2}. \quad (73)$$

Para o balanço de energia, define-se $H_R = H_P$ e, portanto, igualando as expressões (71) e (73) obtém-se:

$$\begin{aligned} (\bar{h}_f^o)_{C_\alpha H_\beta O_\gamma} + a_S \cdot (\bar{h}_f^o)_{O_2} + a_S \cdot 3,76 \cdot (\bar{h}_f^o)_{N_2} = n_{CO_2} (\Delta \bar{h})_{CO_2} + n_{CO} (\Delta \bar{h})_{CO} + n_{H_2O} (\Delta \bar{h})_{H_2O} \\ + n_{N_2} (\Delta \bar{h})_{N_2} + n_{O_2} (\Delta \bar{h})_{O_2} + n_{NO} (\Delta \bar{h})_{NO} + n_O (\Delta \bar{h})_O + n_{OH} (\Delta \bar{h})_{OH} \end{aligned} \quad (74)$$

A tabela 5 apresenta algumas propriedades termodinâmicas dos combustíveis que compõem a matriz de estudo, que foram extraídas de Taylor (1985), Heywood (1988), Law (2006), Platt (1999), Design Institute for Physical Property Data - American Institute of Chemical Engineers (1984), Lange's Handbook of Chemistry (1992), CRC Handbook of Chemistry and Physics – 87th edition (2006).

Tabela 5 – Propriedades termodinâmicas dos combustíveis da matriz de estudo.

P_{ref} (atm)	1,0	Unidade	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE	Mistura 1	Mistura 2	
T_{ref} (K)	298,15		C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$			
Entalpia de formação	\bar{h}_f^o	liq	-259.200	12.400	-239.200	-277.600	-313.600	-181.153	-249.721	
		gas	-224.000	50.500	-201.000	-234.800	-283.700	-144.355	-208.885	
Entropia de Formação	\bar{S}_f^{-0}	liq	328,0	221,0	126,8	160,7	265,3	280,1	200,3	
		gas		320,7	239,9	281,6				
Entalpia de Vaporização	$h_{f,LV}$	kJ/kmol	35.140	38.010	33.470	42.320	29.820	36.687	40.476	
		kJ/Kg	308	413	1.045	919	338	390	733	
Poder Calorífico Inferior	PCI	kJ/kmol	5.069.537	3.910.300	726.100	1.366.800	3.102.880	4.365.853	2.344.377	
		kJ/Kg	44.380	42.439	22.662	29.668	35.200	42.368	33.773	
Calor Específico	C_p	liq	kJ/kmol K	239,1	157,3	81,1	112,3	187,5	202,6	142,3
		gas		191,3	103,7	44,1	65,6		153,2	94,8
		liq	kJ/Kg K	2,09	1,71	2,53	2,44	2,13	2,01	2,31
		gas		1,67	1,13	1,38	1,42		1,49	1,45
Índice de Octano	RON		100	120	106	107	110	107	107	
		MON	100	109	92	89	101	102	93	
Sensitividade	RON-MON		0	11	14	18	9	5	14	

Fonte: Taylor (1985), Heywood (1988), Law (2006), Platt (1999), Design Institute for Physical Property Data - American Institute of Chemical Engineers (1984), Lange's Handbook of Chemistry (1992), CRC Handbook of Chemistry and Physics – 87th edition (2006), JANAF Thermochemical Tables 2nd edition – NSRDS-NBS 37

A partir das reações de equilíbrio de combustão, balanço de energia, balanço estequiométrico, frações molares, funções de Gibbs, e para as condições de contorno estabelecidas inicialmente, desenvolveu-se um programa no software EES cujas soluções estão apresentadas nas tabelas 6 a 13.

A tabela 6 apresenta os resultados de Temperatura de Equilíbrio de Chama T_{EC} para os componentes da matriz de estudo calculados a partir do programa desenvolvido no solver do

software EES (resultados apresentados no Anexo II). Estas temperaturas são determinantes para se extrair os valores das constantes de equilíbrio K por espécie a partir das tabelas constantes na NSRDS-NBS 37 e para o cálculo das respectivas entalpias e entropias de formação dos produtos de combustão:

Tabela 6 – Temperatura de equilíbrio de chama dos elementos da matriz de estudo.

	Unidade	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE	Mistura 1	Mistura 2
		C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$		
T_{EC}	K	2330	2395	2196	2249	2607	2350	2310

Fonte: autor

5.5. Determinação da entalpia e entropia de formação de produtos de combustão

Para as condições de contorno estabelecidas neste estudo, determinaram-se as propriedades da mistura e a entalpia e entropia de formação dos componentes resultantes desta combustão. Sabe-se que para os produtos de combustão:

$$H_p = \sum n_i \bar{h}_i \quad (75)$$

e

$$S_p = \sum n_i \bar{s}_i \quad (76)$$

5.5.1. Entalpia de formação

Para compostos conhecidos, a energia interna ou entalpia dos reagentes e dos produtos de combustão pode ser relacionada com as respectivas entalpias de formação. A entalpia de formação de um composto químico ($\Delta \tilde{h}_f^0$) é o aumento da entalpia associada à reação de formação de 1 mol de um dado composto derivado de seus elementos fundamentais a partir das condições de pressão e temperaturas de referência.

As tabelas 7 a 13 apresentam os resultados das reações de equilíbrio de combustão obtidos considerando mesma quantidade molar (1 kmol) de combustível e constante para cada componente da matriz de estudo, seus balanços molares e os valores de entalpia ($\bar{h} - \bar{h}_{298}^o$). As entalpias de formação são obtidas a partir das respectivas temperaturas de equilíbrio de chama determinadas e apresentadas na tabela 6 e a temperatura de referência $T_{ref} = 298$ K extraídas das tabelas por espécie constantes na NSRDS-NBS 37. Estes dados resumidos podem também

ser obtidos em Heywood (1988), Ferguson e Kirkpatrick (2001) e Law (2006). Os resultados apresentados foram obtidos a partir de programação desenvolvida em software EES.

A Entalpia de formação (\bar{h}_p) de produtos de reação de equilíbrio de combustão é obtida pela razão entre a soma das entalpias parciais ponderadas pelo número de moles das espécies (H_p) e o número de moles total (N) dos produtos desta reação.

Tabela 7 – Entalpia de formação de produtos de combustão de isoocatano.

C_8H_{18}	$a = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$b = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$\bar{h}_i = (a + b)$	n_i	$n_i \bar{h}_i$
Produto	2330 K	298 K	kJ/kmol	kmol	kJ
CO2	111.586	0	111.586	7,4640	832.878
H2O	89.952	0	89.952	9,0000	809.570
N2	68.149	0	68.149	46,9400	3.198.908
O2	71.843	0	71.843	0,2044	14.685
CO	68.826	0	68.826	0,5358	36.877
NO	70.067	0	70.067	0,1270	8.899
				n_{tot}	64,2712
				$H_p = \sum n_i \bar{h}_i$	4.901.817 kJ
				$\bar{h}_p = H_p / n$	76.268 kJ/kmol

Tabela 8 – Entalpia de formação de produtos de combustão de tolueno.

C_7H_8	$a = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$b = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$\bar{h}_i = (a + b)$	n_i	$n_i \bar{h}_i$
Produto	2395 K	298 K	kJ/kmol	kmol	kJ
CO2	115.565	0	115.565	6,4430	744.585
H2O	93.406	0	93.406	4,0000	373.624
N2	70.519	0	70.519	33,7800	2.382.143
O2	74.352	0	74.352	0,2156	16.030
CO	71.213	0	71.213	0,5570	39.666
NO	72.476	0	72.476	0,1259	9.125
				n_{tot}	45,1215
				$H_p = \sum n_i \bar{h}_i$	3.565.173 kJ
				$\bar{h}_p = H_p / n$	79.013 kJ/kmol

Tabela 9 – Entalpia de formação de produtos de combustão de metanol.

CH₃OH	$a = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$b = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$\bar{h}_i = (a + b)$	n_i	$n_i \bar{h}_i$
Produto	2196 K	298 K	kJ/kmol	kmol	kJ
CO ₂	103.406	0	103.406	0,9610	99.373
H ₂ O	82.887	0	82.887	2,0000	165.774
N ₂	63.271	0	63.271	5,6360	356.597
O ₂	66.697	0	66.697	0,0150	1.002
CO	63.903	0	63.903	0,0390	2.492
NO	65.115	0	65.115	0,0089	582
				n_{tot}	
				8,6600	
				$H_p = \sum n_i \bar{h}_i$	625.821 kJ
				$\bar{h}_p = H_p/n$	72266 kJ/kmol

Tabela 10 – Entalpia de formação de produtos de combustão de etanol.

C₂H₅OH	$a = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$b = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$\bar{h}_i = (a + b)$	n_i	$n_i \bar{h}_i$
Produto	2249 K	298 K	kJ/kmol	kmol	kJ
CO ₂	106.638	0	106.638	1,90	202.933
H ₂ O	85.674	0	85.674	3,00	257.022
N ₂	65.199	0	65.199	11,27	734.795
O ₂	68.729	0	68.729	0,04	2.551
CO	65.858	0	65.858	0,10	6.363
NO	67.072	0	67.072	0,02	1.501
				n_{tot}	
				16,33	
				$H_p = \sum n_i \bar{h}_i$	1.205.165 kJ
				$\bar{h}_p = H_p/n$	73.805 kJ/kmol

Tabela 11 – Entalpia de formação de produtos de combustão de MTBE.

C₅H₁₂O	$a = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$b = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$\bar{h}_i = (a + b)$	n_i	$n_i \bar{h}_i$
Produto	2607 K	298 K	kJ/kmol	kmol	kJ
CO ₂	128.609	0	128.609	4,15	534.242
H ₂ O	104.826	0	104.826	6,00	628.956
N ₂	78.295	0	78.295	28,10	2.200.088
O ₂	82.608	0	82.608	0,32	26.525
CO	79.029	0	79.029	0,85	66.819
NO	80.354	0	80.354	0,20	16.328
				n_{tot}	
				39,62	
				$H_p = \sum n_i \bar{h}_i$	3.472.958 kJ
				$\bar{h}_p = H_p/n$	87.648 kJ/kmol

Tabela 12 – Entalpia de formação de produtos de combustão de mistura 1.

M1	$a = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$b = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$\bar{h}_i = (a + b)$	n_i	$n_i \bar{h}_i$
Produto	2350 K	298 K	kJ/kmol	kmol	kJ
CO2	112.810	0	112.810	6,61	746.015
H2O	91.015	0	91.015	6,94	631.826
N2	68.878	0	68.878	39,57	2.725.512
O2	72.615	0	72.615	0,19	14.051
CO	69.561	0	69.561	0,51	35.135
NO	70.808	0	70.808	0,12	8.370
				n_{tot}	53,94
				$H_p = \sum n_i \times \bar{h}_i$	4.160.908 kJ
				$\bar{h}_p = H_p / n$	77.137 kJ/kmol

Tabela 13 – Entalpia de formação de produtos de combustão de mistura 2.

M2	$a = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$b = \bar{h} - \bar{h}_{298}^o$	$\bar{h}_i = (a + b)$	n_i	$n_i \bar{h}_i$
Produto	2310 K	298 K	kJ/kmol	kmol	kJ
CO2	110.362	0	110.362	3,43	378.872
H2O	88.890	0	88.890	4,33	384.447
N2	67.419	0	67.419	20,52	1.383.448
O2	71.071	0	71.071	0,09	6.124
CO	68.092	0	68.092	0,22	15.232
NO	69.326	0	69.326	0,05	3.629
				n_{tot}	28,64
				$H_p = \sum n_i \times \bar{h}_i$	2.171.752 kJ
				$\bar{h}_p = H_p / n$	75.829 kJ/kmol

5.5.2. Entropia de Formação

Considerando os produtos de combustão como gases ideais, a temperatura e pressão de referência como sendo ambientes e valores definidos pelas condições de contorno deste estudo, reações de dissociação e respectivas frações molares das espécies o balanço de entropia pode ser expresso como segue:

$$S_p = \sum n_i \bar{s}_i, \quad (77)$$

onde:

$$\bar{s}_i(T, P) = \bar{s}_i^o(T) - R \cdot \ln \frac{P_i}{P_{ref}} \quad (78)$$

As tabelas 14 a 20 apresentam os resultados das reações de equilíbrio de combustão obtidos para cada componente da matriz de estudo, seus balanços molares e os valores de entropia (\bar{s}^o), considerando respectivas temperaturas de equilíbrio de chama determinadas anteriormente para cada componente da matriz de estudo e a temperatura de referência $T_{ref} = 298$ K extraídos das tabelas por espécie constantes na NSRDS-NBS 37. Estes dados resumidos podem também ser obtidos em Heywood (1988), Ferguson e Kirkpatrick (2001).

A entropia de formação (\bar{s}_p) de produtos de reação de equilíbrio de combustão é obtida pela razão entre a soma das entropias parciais das espécies (\bar{s}^o) e pressões parciais das espécies e o número de moles total (n) dos produtos desta reação.

Tabela 14 – Entropia de formação de produtos de combustão de Isooctano.

C_8H_{18}	\bar{s}^o	n_i	$y_i = n_i/n$	$\bar{s}_i = \bar{s}^o - R \ln \frac{P_i}{P_{ref}}$	$n_i \cdot \bar{s}_i$
Produto	kJ/kmol.K	kmol		kJ/kmol K	kJ/K
CO ₂	319	7,46	0,1161	316	2.359
CO	264	0,54	0,0083	284	152
H ₂ O	273	9,00	0,1400	268	2.416
N ₂	258	46,94	0,7303	240	11.252
O ₂	275	0,20	0,0032	302	62
NO	279	0,13	0,0020	310	39
n		64,27			
T_{EC}		2.330 K		$S_p = \sum n_i \times s_i$	16.279 kJ/K
				$\bar{s}_p = S_p/n$	253,3 kJ/kmol.K

Tabela 15 – Entropia de formação de produtos de combustão de tolueno.

C_7H_8	\bar{s}^o	n_i	$y_i = n_i/n$	$\bar{s}_i = \bar{s}^o - R \ln \frac{P_i}{P_{ref}}$	$n_i \cdot \bar{s}_i$
Produto	kJ/kmol.K	kmol		kJ/kmol K	kJ/K
CO ₂	320	6,44	0,1428	316	2.036
CO	265	0,56	0,0123	281	157
H ₂ O	274	4,00	0,0886	274	1.095
N ₂	259	33,78	0,7486	241	8.124
O ₂	276	0,22	0,0048	300	65
NO	280	0,13	0,0028	308	39
n		45,12			
T_{EC}		2.395 K		$S_p = \sum n_i \times s_i$	11.515 kJ/K
				$\bar{s}_p = S_p/n$	255,2 kJ/kmol.K

Tabela 16 – Entropia de formação de produtos de combustão de metanol.

CH₃OH	\bar{s}^o	n_i	$y_i = n_i/n$	$\bar{s}_i = \bar{s}^o - R \ln \frac{P_i}{P_{ref}}$	$n_i \cdot \bar{s}_i$
Produto	kJ/kmol.K	kmol		kJ/kmol K	kJ/K
CO ₂	315	0,96	0,1110	313	301
CO	262	0,04	0,0045	287	11
H ₂ O	270	2,00	0,2309	261	522
N ₂	255	5,64	0,6508	238	1.342
O ₂	272	0,02	0,0017	304	5
NO	276	0,01	0,0010	313	3
n		8,66			
T_{EC}		2.198 K		$S_p = \sum n_i \times \bar{s}_i$	2.184 kJ/K
				$\bar{s}_p = S_p/n$	252,2 kJ/kmol.K

Tabela 17 – Entropia de formação de produtos de combustão de etanol.

C₂H₅OH	\bar{s}^o	n_i	$y_i = n_i/n$	$\bar{s}_i = \bar{s}^o - R \ln \frac{P_i}{P_{ref}}$	$n_i \cdot \bar{s}_i$
Produto	kJ/kmol.K	kmol		kJ/kmol K	kJ/K
CO ₂	317	1,90	0,1165	314	597
CO	263	0,10	0,0059	285	28
H ₂ O	271	3,00	0,1837	264	792
N ₂	256	11,27	0,6902	239	2.692
O ₂	273	0,04	0,0023	303	11
NO	278	0,02	0,0014	312	7
n		16,33			
T_{EC}		2.249 K		$S_p = \sum n_i \times \bar{s}_i$	4.128 kJ/K
				$\bar{s}_p = S_p/n$	252,8 kJ/kmol.K

Tabela 18 – Entropia de formação de produtos de combustão de MTBE.

C₅H₁₂O	\bar{s}^o	n_i	$y_i = n_i/n$	$\bar{s}_i = \bar{s}^o - R \ln \frac{P_i}{P_{ref}}$	$n_i \cdot \bar{s}_i$
Produto	kJ/kmol.K	kmol		kJ/kmol K	kJ/K
CO ₂	325	4,15	0,1048	324	1.344
CO	268	0,85	0,0213	280	237
H ₂ O	279	6,00	0,1514	274	1.642
N ₂	262	28,10	0,7092	244	6.856
O ₂	279	0,32	0,0081	298	96
NO	283	0,20	0,0051	306	62
n		39,62			
T_{EC}		2.607 K		$S_p = \sum n_i \times \bar{s}_i$	10.238 kJ/K
				$\bar{s}_p = S_p/n$	258,4 kJ/kmol.K

Tabela 19 – Entropia de formação de produtos de combustão de mistura 1.

M1	\bar{s}^o	n_i	$y_i = n_i/n$	$\bar{s}_i = \bar{s}^o - R \ln \frac{P_i}{P_{ref}}$	$n_i \cdot \bar{s}_i$
Produto	kJ/kmol.K	kmol		kJ/kmol K	kJ/K
CO ₂	322	6,61	0,1226	319	2.110
CO	266	0,51	0,0094	285	144
H ₂ O	276	6,94	0,1287	272	1.890
N ₂	260	39,57	0,7336	242	9.567
O ₂	277	0,19	0,0036	303	59
NO	281	0,12	0,0022	311	37
n		53,94			
T_{EC}		2.468 K		$S_p = \sum n_i \times \bar{s}_i$	13.806 kJ/K
				$\bar{s}_p = S_p/n$	255,9 kJ/kmol.K

Tabela 20 – Entropia de formação de produtos de combustão de mistura 2.

M2	\bar{s}^o	n_i	$y_i = n_i/n$	$\bar{s}_i = \bar{s}^o - R \ln \frac{P_i}{P_{ref}}$	$n_i \cdot \bar{s}_i$
Produto	kJ/kmol.K	kmol		kJ/kmol K	kJ/K
CO ₂	326	3,43	0,1199	323	1.109
CO	269	0,22	0,0078	288	65
H ₂ O	279	4,33	0,1510	274	1.186
N ₂	262	20,52	0,7165	244	5.010
O ₂	279	0,09	0,0030	307	26
NO	283	0,05	0,0018	315	16
n		28,64			
T_{EC}		2.618 K		$S_p = \sum n_i \times \bar{s}_i$	7.411 kJ/K
				$\bar{s}_p = S_p/n$	258,8 kJ/kmol.K

5.6. Determinação do balanço de energia de combustão

Para uma dada reação de combustão a variação de entalpia a pressão constante e temperatura T é obtida pela diferença entre a entalpia de formação dos produtos de combustão (H_p^0) e a entalpia dos reagentes (H_R^0), como a equação seguir:

$$\Delta H_{p,T_0} = H_p^0 - H_R^0. \quad (79)$$

Segundo Heywood (1988) para combustíveis cuja composição molecular seja conhecida o calor específico pode ser determinado a partir da variação de entalpia de formação das espécies reagentes e dos produtos de combustão, portanto $c_{v,f} = \Delta H_{p,T_0}$.

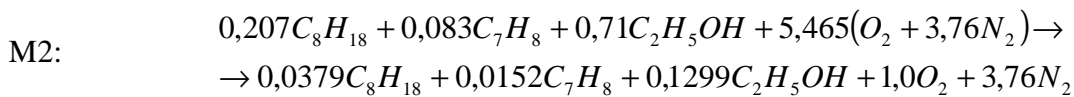
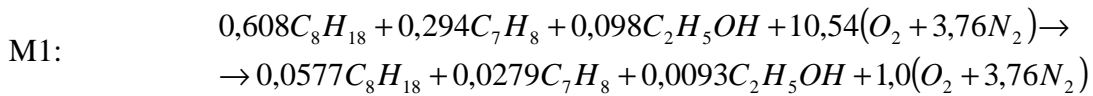
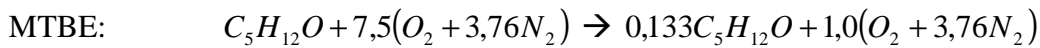
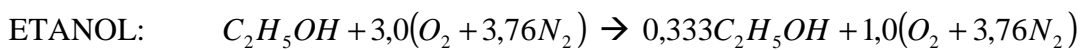
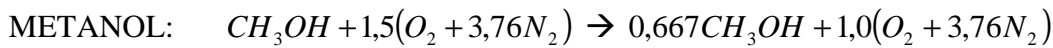
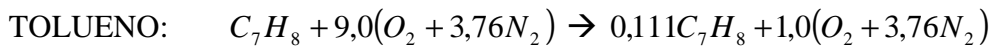
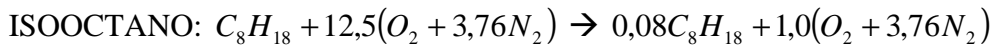
A energia interna de um dado combustível pode ser obtida a partir de seu calor específico a volume constante segundo a equação:

$$U = m_f \cdot c_{V,f} (T_{EC} - T_B) \quad (80)$$

ou:

$$U = m_f \cdot \Delta H_{p,T_0} \cdot (T_{EC} - T_B). \quad (81)$$

Para este estudo adotou-se uma condição ideal. Para isso foi considerada as relações de misturas de reagentes para a matriz de estudo a partir das reações de equilíbrio, padronizando-se a base por unidade de massa de ar no ciclo de admissão em função de geometria constante do motor para todos os componentes da matriz de estudo, as relações estequiométricas da tabela 2 e adotada a razão relativa de mistura estequiométrica $\phi = 1,0$, a partir das expressões de combustão completa como segue:



A tabela 21 apresenta um resumo das entalpias de reagentes e produtos, variação de entalpia e energia interna dos combustíveis envolvidos nos processos de combustão. Esta tabela permite interpretações comparativas de propriedades de energia, entalpias e entropias associadas às espécies químicas e misturas que compõem a matriz de estudo.

Tabela 21 – Determinação da entalpia e energia interna dos combustíveis da matriz de estudo.

	Unidade	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE	Mistura 1	Mistura 2
		C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$		
M_f	g/mol	114,23	92,14	32,04	46,07	88,15	93,97	55,19
\bar{h}_R^0	kJ/kmol	-259.000	12.400	-239.200	-277.600	-313.000	-181.031	-249.680
\bar{h}_p	kJ/kmol	76.268	79.013	72.266	73.805	87.648	77.137	75.829
\bar{s}_p	kJ/kmol.K	253,3	255,2	252,2	252,8	258,4	255,9	258,8
$c_{p,f}$	kJ/kg K	2,09	1,71	2,53	2,44	2,13	2,01	2,31
N_R	mol	60,50	43,84	8,14	15,28	36,7	51,17	27,01
N_P	mol	64,27	45,12	8,66	16,33	39,62	53,94	28,64
T_B	K	298						
T_{EC}	K	2.330	2.395	2.196	2.249	2.607	2.350	2.310
$\Delta H_{p,T_0}$	kJ/kmol	335.268	66.613	311.466	351.405	400.648	258.168	325.509
U	kJ	29.350	14.485	1.252	3.351	15.911	19.833	6.929
PCI	kJ/kg	44.380	42.439	22.662	29.668	35.200	43.198	36.587

Fonte: Autor, Taylor (1966), Heywood (1988), Law (2006), Platt (1999), Design Institute for Physical Property Data - American Institute of Chemical Engineers (1984), Lange's Handbook of Chemistry (1992), CRC Handbook of Chemistry and Physics – 87th edition (2006), JANAF Thermochemical Tables 2nd edition – NSRDS-NBS 37

6. DESENVOLVIMENTO DO MODELO PARA ESTUDO DE PROCESSO DE FORMAÇÃO DE MISTURA EM SISTEMA DE ADMISSÃO DO MOTOR

O diagrama da figura 6 apresenta uma ilustração do sistema de indução de um motor 4 tempos durante o ciclo de admissão e do perfil teórico-experimental que será tratado neste capítulo. Desta forma, estará sendo avaliado o impacto causado na eficiência volumétrica do sistema baseado na densidade de ar de admissão em função de variações de temperatura e pressão da mistura em processo de mudança de fase considerando propriedades intrínsecas individuais dos componentes da matriz de estudo. Estas influências já foram referenciadas por Heywood (1988) e aqui serão comparadas.



Figura 6 – Ciclo de Admissão em Motor Ciclo Otto

Fonte imagem: Autor “adaptado de” Ford Werke-AG (2000) Cologne – Germany – Motor Duratec HE 4C

6.1. Determinação da entalpia de vaporização

A entalpia de vaporização é a quantidade de energia necessária para que uma massa unitária do combustível que se encontra em equilíbrio mude totalmente de fase líquida para fase vapor à pressão de 1 atmosfera.

Para efeito de simplificação, neste estudo serão adotados alguns parâmetros tabelados dos componentes da matriz que podem ser encontrados em Heywood (1988). Estes dados foram obtidos experimentalmente com precisão e desta forma serão aqui usados. Um resumo dos dados para a matriz de estudo está apresentado na tabela 22. As entalpias de vaporização

para as misturas 1 e 2 foram estimadas por média ponderada a partir dos valores das entalpias dos componentes, respectivas massas molares e suas parcelas volumétricas na mistura:

Tabela 22 – Propriedades dos componentes da matriz de estudo. Misturas 1 e 2 com balanços em massa.

matriz	formula						massa molecular M	massa específica @ 278K	Entalpia de Vaporização $h_{f,LV}$	
								kg/m ³	kJ/kmol	kJ/kg
IsoOctano	C ₈ H ₁₈						114,23	0,6912	35140	308
Tolueno	C ₇ H ₈						92,14	0,8668	38010	413
Metanol	CH ₃ OH						32,04	0,7914	33470	1045
Etanol	C ₂ H ₅ OH						46,07	0,7893	42320	919
MTBE	C ₅ H ₁₂ O						88,15	0,7387	29820	338
Mistura 1	0,608	C ₈ H ₁₈	0,294	C ₇ H ₈	0,098	C ₂ H ₅ OH	93,97	0,7524	36687	390
Mistura 2	0,207	C ₈ H ₁₈	0,083	C ₇ H ₈	0,710	C ₂ H ₅ OH	55,19	0,7754	40476	733

Fonte: Autor, Taylor (1985), Heywood (1988), Law (2006), CRC Handbook of Chemistry and Physics – 87th edition (2006).

6.2. Análise de impacto sobre eficiência volumétrica pelo processo de formação de mistura e transporte de massa

Considerando que o ciclo de admissão de mistura carburante é um processo de escoamento em regime permanente, o combustível é misturado ao ar em fase líquida e é vaporizado durante o processo de indução na câmara de combustão. Em consequência disto, a variação de energia potencial pode ser desprezada perto do efeito provocado pela entalpia de vaporização da mistura. Apesar de um enorme efeito em eficiência volumétrica relativo à energia cinética observada em motores que operam em altíssima rotação, este efeito também será desprezado neste estudo, mas deverá ser avaliado futuramente quanto às diferenças observadas em densidade de mistura para os diferentes combustíveis.

Considera-se para a matriz de combustíveis deste estudo que a geometria do sistema de admissão e câmara de combustão é a mesma em todos os casos.

A partir da entalpia de vaporização ($h_{f,LV}$) ou também chamado calor latente de vaporização, pode-se determinar a temperatura final da mistura através da equação 19 considerando que todo o combustível líquido foi parcialmente vaporizado e que esta temperatura dependerá da quantidade de calor (q) disponível no sistema de contorno. Isto significa que esta temperatura é o máximo efeito de mudança de fase conseguido durante o

processo sendo que, em condição real, os valores encontrados são inferiores e dependentes da fração total vaporizada do combustível (x_e).

Considerando então a equação 19:

$$T_A - T_B = \frac{\left(\frac{\dot{Q}}{\dot{m}_a}\right) - x_e \cdot (F/A) \cdot h_{f,LV}}{c_{p,a} + (F/A) \cdot c_{f,L}},$$

onde:

$$\left[\frac{\dot{Q}}{\dot{m}_a}\right] = q = cte \text{ e } T_B = 298K \text{ (por definição das condições de contorno)}$$

sendo:

$$\Delta Q = m_a \cdot c_{p,a} \cdot \Delta T_a \quad \therefore q = c_{p,a} \cdot \Delta T_a$$

e considerando

$$T_q = \frac{q}{c_{p,a} + (F/A) \cdot c_{f,L}}, \quad (82)$$

como sendo a fração de temperatura dependente da quantidade de calor fornecida ao sistema com

$$T_{f,LV} = \frac{x_e \cdot (F/A) \cdot h_{f,LV}}{c_{p,a} + (F/A) \cdot c_{f,L}}, \quad (83)$$

sendo a fração de temperatura relativa ao impacto da propriedade de entalpia de vaporização de cada componente da matriz de estudo durante o processo de formação da mistura. Após rearranjo, obtém-se:

$$T_A = 298 + T_q - T_{f,LV} \quad (84)$$

A tabela 23 apresenta os resultados teóricos de impacto em temperatura de mistura de admissão em função das propriedades específicas de entalpia de vaporização para cada componente da matriz de estudo considerando as equações (82), (83) e (84) e admitindo-se uma variação de temperatura ΔT do ar de 20°C e 50% de fração x_e de combustível evaporado no ciclo de admissão. Um coeficiente C_F considera a raiz quadrada da razão das temperaturas $T_{a,0}$ (como $T_B + T_q$) e T_i (como T_A) como indicador de efeito da característica de entalpia de vaporização na eficiência volumétrica do motor.

Tabela 23 – Temperatura de mistura em ciclo de admissão do motor.

	Unidade	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE	Mistura 1	Mistura 2
		C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$		
$h_{f,LV}$	kJ/kg	308	413	1045	919	338	390	733
AFR_{STQ}		15,05	13,43	6,44	8,95	11,7	14,34	11,74
F/A_{STQ}		0,066	0,074	0,155	0,112	0,085	0,070	0,085
$c_{p,a}$	kJ/kg K	1,004						
$c_{f,L}$	kJ/kg K	2,09	1,71	2,53	2,44	2,13	2,00	2,22
q	KJ/Kg	20,08						
x_e		0,5						
ΔT_a	K	20						
T_B	K	298						
T_q	K	18	18	14	16	17	18	17
$T_{f,LV}$	K	9	14	58	40	12	12	26
T_A	K	307	302	254	274	303	304	289
	°C	33	29	-19	0	30	31	16
C_F		1,014	1,022	1,108	1,071	1,020	1,019	1,044

Fonte: Autor, Taylor (1966), Heywood (1988)

Os resultados teóricos sugerem um efeito de diferencial de ganho de eficiência volumétrica para os componentes de maior entalpia de vaporização, sensível também às propriedades de calor específico e relação combustível-ar (F/A). Essa vantagem é particularmente evidente quando os efeitos de mistura de mesmos componentes com diferentes proporções e propriedades como o caso de Mistura 1 e Mistura 2 é avaliado pelo método adotado.

Vale observar que o modelo apresentado é uma simplificação, uma vez que à medida que a temperatura da mistura cai, a pressão de vapor do combustível decresce, interrompendo o processo de vaporização. Assim para o caso do metanol, por exemplo, com a temperatura a 19°C negativos a relação de vapor e líquido de combustível x_e não atingiria 50%. Da mesma forma, considerando o etanol a 0°C, x_e seria menor que 50%.

7. ESTUDO DOS EFEITOS DAS PROPRIEDADES DOS COMBUSTÍVEIS NA FORMAÇÃO DE MISTURA E TERMODINÂMICA DE ADMISSÃO

Considerando algumas propriedades fundamentais dos combustíveis podemos relacionar seus efeitos em algumas também fundamentais propriedades de mistura e assim identificar sua influencia e impacto no desempenho do motor. Através de uma metodologia sistemática de análise de causa e efeito pode-se interpretar e compreender estas relações como ilustra o diagrama da figura 7 a seguir:

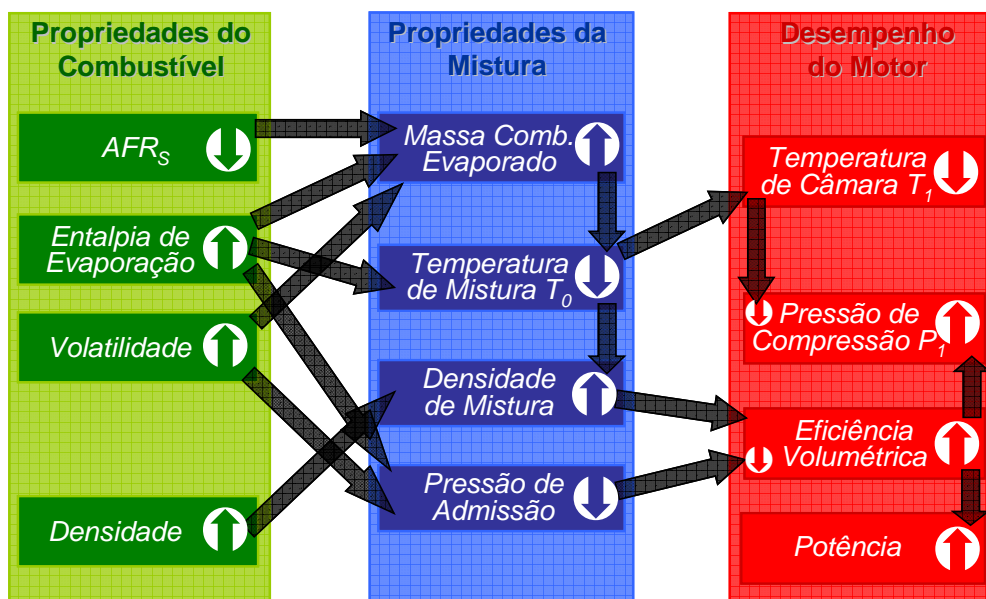


Figura 7 – Fonte: Autor, Glover et al (1993) - Diagrama de causa e efeito na formação de mistura.

Tomando um exemplo aplicado de análise de causa e efeito a partir do diagrama e das relações físicas e termodinâmicas entre as propriedades, considera-se que a relação ar/combustível (AFR) necessária para uma reação completa de combustão é uma característica particular do combustível e função de sua estrutura molecular. Portanto, definiu-se uma relação direta de massa de combustível admitida no motor por ciclo de indução para uma determinada massa de ar. Desta forma, quanto menor esta relação, maior a massa de combustível necessária para uma dada massa de ar e, portanto, maior a massa de combustível vaporizado dentro da câmara de combustão. A fração de massa de combustível líquido evaporado neste processo também é dependente da característica de volatilidade do combustível e da quantidade de calor “ q ” disponível no ambiente de contorno do sistema. Esta característica associada à propriedade de entalpia de vaporização particular do componente ou

da mistura combustível define sua temperatura final e, conseqüentemente, sua densidade antes do ciclo de combustão. Quanto maior a entalpia de vaporização e menor a relação ar-combustível, menor será a temperatura e maior a densidade da mistura. Apesar do impacto negativo na pressão de admissão em conseqüência do abaixamento da temperatura de mistura nos combustíveis de maior entalpia de vaporização, este efeito ainda é muito pequeno se comparado ao efeito do aumento da densidade levando a um ganho em eficiência volumétrica pelo fenômeno de vaporização do combustível e, conseqüentemente, na potência gerada no motor.

8. ESTUDO DOS EFEITOS DAS PROPRIEDADES DOS COMBUSTÍVEIS NO PROCESSO DE COMBUSTÃO E GERAÇÃO DE POTÊNCIA

Da mesma forma que na metodologia adotada no item 7, consideram-se outras propriedades relevantes e características fundamentais dos componentes e mistura combustível para relacioná-las aos seus efeitos no desempenho de combustão e conseqüentemente no desempenho do motor. O diagrama da figura 8 mostra a análise da causa efeito em um processo de combustão:

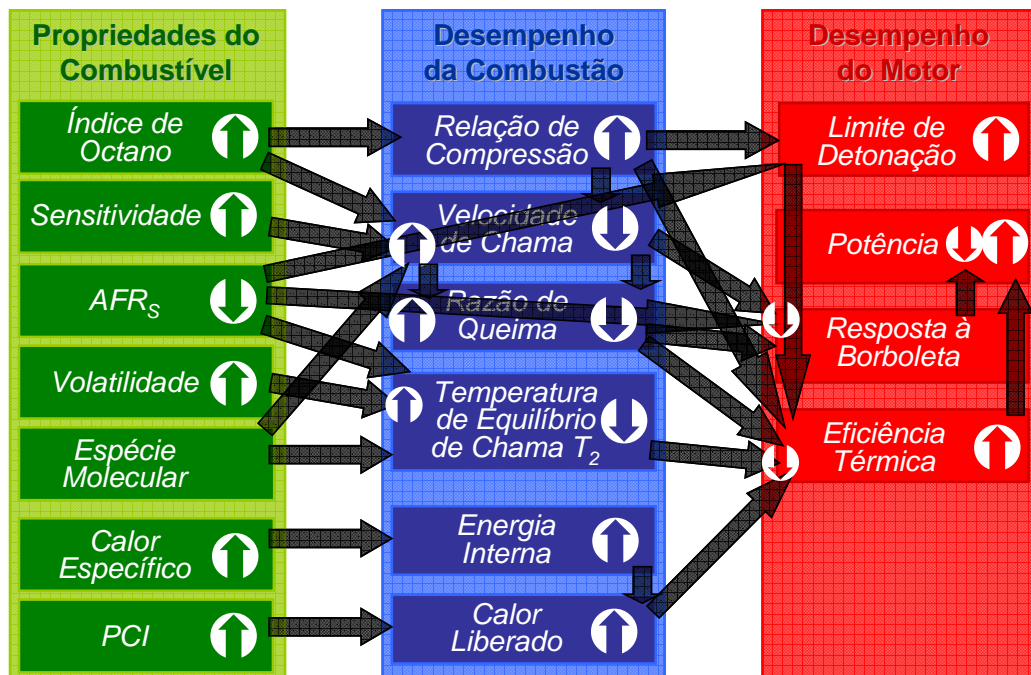


Figura 8 – Fonte: Autor, Glover et al (1993) - Diagrama de causa e efeito em processo de combustão

É de fundamental importância identificar e compreender os mecanismos associados aos regimes de operação dos motores para a obtenção da máxima potência de saída e se estão sendo avaliadas as influências das propriedades fundamentais dos combustíveis e seus componentes individuais no desempenho da combustão e potência gerada. Considerando o número de octano como exemplo, uma propriedade de resistência à detonação dos componentes do combustível, esta característica está associada a um comportamento particular de quebra das ligações iônicas entre Carbono e Hidrogênio sob condições de pressão e temperatura e, portanto, nas suas características de retardo físico-químico de combustão e velocidade de propagação de chama. Estas características devem então ser criteriosamente estudadas para que a escolha dos componentes de mistura produza o efeito de eficiência desejada. Por outro lado esta propriedade define o parâmetro de limite de detonação no motor e, conseqüentemente, a taxa de compressão ideal aplicável. Esta última segundo Taylor (1985), pode determinar a sua eficiência térmica conforme a equação 33.

Glover et al (1993) explicam que combustíveis de elevada energia tendem a apresentar número de octano menor, maior velocidade de propagação de chama, menor relação estequiométrica de ar/combustível (*AFR*) e maior densidade. Os combustíveis que apresentam maior velocidade de propagação de chama tendem a retardar o *MBT*², e a octanagem menor tende a reduzir *KLSA*³. A mudança em *KLSA* é normalmente a de maior impacto entre as duas e, conseqüentemente, exige uma redução na relação de compressão do motor para manter seu limite de detonação. A eficiência térmica é afetada de forma favorável pela maior velocidade de propagação de chama do combustível, mas desfavoravelmente pela redução da relação de compressão. O efeito obtido é uma pequena redução na eficiência térmica, mas um aumento na eficiência de combustão cujo balanço final produz um aumento na potência de saída gerada e resposta em aceleração do motor.

Considerando os levantamentos estatísticos de Alten e Illien (2002) numa média para todos os circuitos do campeonato, os motores de Formula 1 operam mais de 55% do tempo de volta em *WOT*⁴, o que concentra a maioria dos estudos para desenvolvimento dos combustíveis em resposta de potência para este regime de operação. Nos estudos conduzidos pelo Dr. Christopher M. Beck do Centro de Pesquisas da Shell no Reino Unido ele considera que os três mais importantes mecanismos em que a potência do motor pode ser alterada em

² *MBT* - Minimum (ignition) advanced for Best Torque (graus) – termo usado para definir o avanço de ignição otimizado para o combustível em função do seu limite de detonação para o máximo Torque.

³ *KLSA* - Knock Limited Spark Advance – termo usado para definir avanço inicial de ignição limitado por detonação no motor.

⁴ *WOT* – Wide Open Throttle – termo usado para definir posição totalmente aberta de borboleta do acelerador.

WOT e um número de maneiras na qual estes mecanismos podem ser realizados na prática são:

1. Aumentando a quantidade de energia liberada para um volume fixo de combustível injetado em função do sistema de gerenciamento da injeção abrir o injetor por um determinado tempo à *WOT*. Este efeito pode ser conseguido através de:
 - a. Uso de um combustível com maior energia liberada por unidade de volume;
 - b. Aumentando a razão de queima do combustível.
2. Aumentando a eficiência volumétrica do motor, através do aumento da razão de fluxo medido de ar de admissão, o que aumenta o tempo de abertura do injetor de combustível:
 - a. Aumentando a densidade do ar de admissão através dos efeitos evaporativos do combustível injetado.
3. Aumentando a densidade de oxigênio “líquido” admitido para queimar o combustível:
 - a. Injetando alta densidade de oxigênio “líquido” através do próprio combustível, ao invés da baixa densidade de oxigênio gasoso do ar.

Para algumas composições de combustíveis como aqueles em que são incluídos em sua formulação componentes oxigenados, os ganhos por um lado podem produzir grandes perdas em outros em função de suas propriedades particulares de liberação de energia por unidade de volume injetado. Estes efeitos devem ser criteriosamente estudados para a escolha dos melhores componentes e balanço na mistura.

A relação estequiométrica combustível/ar (F/A) representa também um fator crítico para a determinação das propriedades de mistura e particularmente as propriedades de combustão de um combustível, uma vez que define a relação de massa de combustível na mistura por massa de ar admitida no motor e, conseqüentemente, a energia liberada no processo. A propriedade de volatilidade do componente do combustível é menos relevante nesta análise pela sua menor influência nas propriedades de combustão, mas não menos importante.

9. IDENTIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES CRÍTICAS DA MATRIZ DE COMBUSTÍVEIS E PROPOSTA PARA DEFINIÇÃO DE UM FATOR DE RESPOSTA INTRÍNSECO

Como proposta fundamental deste estudo, a identificação de um Fator de Resposta ou Índice de Resposta – FR_f intrínseco ao combustível ou componente de combustível, deve traduzir a necessária sensibilidade para discriminar efeitos críticos de desempenho no motor a partir de propriedades termodinâmicas relevantes destes componentes, isoladamente ou em mistura, auxiliando o pesquisador, químico ou formulador de combustíveis de alto desempenho, a definir os melhores componentes ou balanços de mistura. Desta forma, pretende-se utilizar relações que maximizem as diferenças entre eles relacionando efeitos discriminantes e seu nível de impacto. As diferenças obtidas nos resultados em simulação com esta proposta de Fator de Resposta – FR_f devem permitir ao pesquisador interpretar relações e ainda melhor, identificar com pequenas alterações de balanço de componentes as necessárias evidências para distinções de desempenho auxiliando o processo de desenvolvimento.

Através dos ensaios teóricos conduzidos neste estudo, pôde-se identificar inicialmente a clara distinção de resultados associado às propriedades termodinâmicas dos componentes na formação de mistura combustível/ar em particular relacionado à propriedade de entalpia de vaporização. A aplicação do fator de correção para eficiência volumétrica sugerida por Heywood (1988) está relacionada diretamente com a temperatura final da mistura, cujo comportamento de alguns compostos produz significativos efeitos de ganho. Este efeito pode ser observado nos resultados dos ensaios teóricos apresentados na tabela 24.

Outro fator observado de significativo impacto está associado à relação estequiométrica de mistura ar-combustível (AFR_{STO}) e sua parcela de contribuição na energia disponível na combustão. Da mesma forma o Poder Calorífico Inferior (PCI) do combustível representa mais aproximadamente da perspectiva real o efeito termodinâmico da combustão.

Os resultados obtidos pela determinação das entalpias e entropias de formação de produtos de combustão sugerem menor impacto se comparadas às propriedades de PCI e calor específico (c_p), mas não de menor importância. Servem de certa forma para observar comportamentos particulares de compostos como o caso do tolueno, mas não necessariamente representam um elemento crítico nesta proposta, grande parte em função de sua complexidade para determinação.

Outro parâmetro que sugere um ganho de sensibilidade para o Fator de Resposta - FR_f é a relação entre o número de moles de produtos de dissociação e o número de moles de reagentes em lugar do uso do número de moles de produtos de combustão completa e número de moles de reagentes e pode também ser observado na tabela 24. Como já comentado anteriormente esta relação é mais adequada para ressaltar a característica particular da estrutura molecular do combustível ou componente de combustível.

Uma primeira abordagem deve ser conduzida a partir da proposta de Glover et al (1993) e que foi adotado como referência para avaliação comparativa:

$$PI_{Glover} = \left(\frac{PCI}{AFR_{STQ}} \right) \cdot \left(\frac{N_P}{N_R} \right) \quad (85)$$

A tabela 24 apresenta um banco de dados de parâmetros relativos às propriedades dos componentes da matriz de estudo para efeito de desenvolvimento de simulação dos modelos matemáticos para avaliação comparativa. Dentro de um critério de análise, foram determinados individualmente fatores da fórmula de GLOVER como $[PCI/AFR_{STQ}]$ e $[N_P/N_R]$. Da mesma forma, determinaram-se os fatores substitutos e complementares para a fórmula proposta neste trabalho para Fator de Resposta - FR_f . A introdução de um fator na fórmula de Glover, que considere os efeitos térmicos de formação de mistura ar-combustível e os efeitos térmicos de combustão e que tenham relação com eficiências volumétrica e térmica, respectivamente, se faz necessário. Considerando então entalpia de vaporização ($h_{f,LV}$), calor específico ($c_{P,f}$) e temperatura de equilíbrio de chama (T_{EC}), o seguinte índice é sugerido:

$$\rightarrow FR_f = \left(\frac{PCI}{AFR_{STQ}} \right) \cdot \left(\frac{N_{P_{diss}}}{N_R} \right) \cdot \left(\frac{h_{f,LV}}{c_{P,f} \cdot T_{EC}} \right) \quad (86)$$

A tabela 24 também apresenta os resultados de simulação de modelo matemático considerando ambas as expressões para efeito de desempenho comparativo. Nota-se que a introdução de um fator que considera reações de dissociação na combustão, além de fatores termodinâmicos de formação de mistura e combustão, modifica o perfil de resposta do fator

aumentando o módulo de discriminação de resultado além de modificar o perfil de resposta de alguns componentes da matriz.

Tabela 24 – Simulação de fator de resposta - FR_f

	Unidade	Iso-Octano	Tolueno	Metanol	Etanol	MTBE	Mistura 1	Mistura 2
		C_8H_{18}	C_7H_8	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{12}O$		
AFR_{STQ}		15,05	13,43	6,44	8,95	11,70	14,34	11,74
F/A_{STQ}		0,066	0,074	0,155	0,112	0,085	0,070	0,085
$\rho_f @ 20^\circ C$	Kg/L	0,6912	0,8668	0,7914	0,7893	0,7387	0,7524	0,7754
$h_{f,LV}$	kJ/kg	308	413	1045	919	338	390	733
PCI	kJ/kg	44.380	42.439	22.662	29.668	35.200	43.198	36.587
$c_{f,L}$	kJ/kg K	2,09	1,71	2,53	2,44	2,13	2,00	2,22
T_A	K	307	302	254	274	303	302	287
T_{EC}	K	2330	2395	2196	2249	2607	2350	2310
N_P	kmol	64,00	44,84	8,64	16,28	39,20	53,69	28,53
N_{Pdiss}	kmol	64,27	45,12	8,66	16,33	39,62	53,94	28,64
N_R	kmol	60,50	43,84	8,14	15,28	36,70	51,17	27,04
PCI/AFR		2948	3160	3522	3314	3009	3012	3116
N_P/N_R		1,058	1,023	1,061	1,065	1,068	1,049	1,055
N_{Pdiss}/N_R		1,062	1,029	1,064	1,069	1,080	1,054	1,059
$c_{f,L} \cdot T_{EC}$		4870	4095	5556	5488	5553	4709	5132
$h_{f,LV}/c_{f,L}$		147	241	413	376	159	195	330
$h_{f,LV}/(c_{f,L} \cdot T_{EC})$		0,063	0,101	0,188	0,167	0,061	0,083	0,143
$PI_{Glover et al}$		3119	3232	3738	3531	3213	3161	3288
FR_f		198	328	704	593	198	263	472

Fonte: Autor, Heywood (1988), Glover et al (1993), CRC Handbook of Chemistry and Physics – 87th edition (2006).

Se considerarmos os resultados comparativos de simulação obtidos pela fórmula de Glover et al (1988) a partir da equação (85), o Tolueno, MTBE e Iso-Octano, apresentam um comportamento de fator muito semelhante. Ensaios em bancada dinamométrica conduzidos no Centro de Pesquisas da Shell no Reino Unido pelo Dr. Christopher Beck em motor Ford Zetec 2.0 litros 16 válvulas, aplicados para a identificação de componentes de combustível para maximizar potência do motor em programa de desenvolvimento de combustíveis para a Formula 1, demonstraram resultados de torque máximo em função de razão mistura Ar/Combustível (AFR) e aceleração para estes três componentes em especial, com a seguinte ordem de melhor resposta: tolueno, iso-octano e MTBE. Este fato constatou a fragilidade do fator de potência PI sugerido por Glover et al e algumas sugestões de futuros estudos foram

então propostas, particularmente com relação às propriedades de volatilidade dos componentes e misturas estudadas.

O Fator de Resposta - FR_f^* proposto neste trabalho apresenta a coerência de resultados baseado nos resultados apresentados nos ensaios realizados no Centro de Pesquisas da Shell e módulos distintos para uma melhor discriminação entre os componentes e interpretação de relações de propriedades. Este efeito está na figura 9.

Considerando a interpretação baseada nas deduções teóricas apresentadas neste trabalho, o metanol apesar de apresentar comparativamente aos outros componentes da matriz de menor Poder Calorífico Inferior (*PCI*), a sua substancial contribuição na densidade de mistura admitida no motor promovida pela sua maior entalpia de evaporação e menor relação ar-combustível é notória e evidenciada pelo Fator de Resposta sugerido. A mesma consideração pode ser feita ao etanol, mas com menor efeito.

Para o Fator de Resposta - FR_f , a mistura 1 apresenta um comportamento um pouco inferior ao tolueno, assim como as diferenças apresentadas entre tolueno, iso-octano e MTBE e a semelhança de resultados dos dois últimos, que correspondem ao comportamento esperado de desempenho destes componentes em motor de bancada como comentado anteriormente.

Em função da formação de subprodutos de combustão e seu balanço molar apresentarem um comportamento particular para cada estrutura molecular do componente ou mistura combustível, o uso de relações entre o número de moles de produtos por dissociação e número de moles de reagentes pode ser mais rigorosamente definido quanto mais espécies por dissociação forem consideradas no processo de combustão. Esta análise mais complexa de subprodutos de combustão e suas relações nas emissões de escape devem ser mais criteriosamente avaliadas usando-se de recursos de programação e modelagem computacional.

Com a finalidade de avaliar a disposição do Fator de Resposta - FR_f para descrever o efeito de formulação específica, foi definido uma formulação base a partir da mistura 1 e adicionado a ela 5% em volume de metanol. O resultado na simulação apresentou um FR_f de 348 para a nova formulação contra 263 de sua base. Esta composição foi estudada pelo autor em seus desenvolvimentos de formulações de combustíveis especiais para a categoria Stock Car Brasileira em 2006 cujos resultados obtidos em ensaios de dinamômetro identificaram substancial aumento de torque e potência comparativamente ao “base line” para as mesmas

condições de contorno de ensaio confirmando a expectativa da simulação de Fator de Resposta - FR_f . Estes resultados estão apresentados na figura 10.

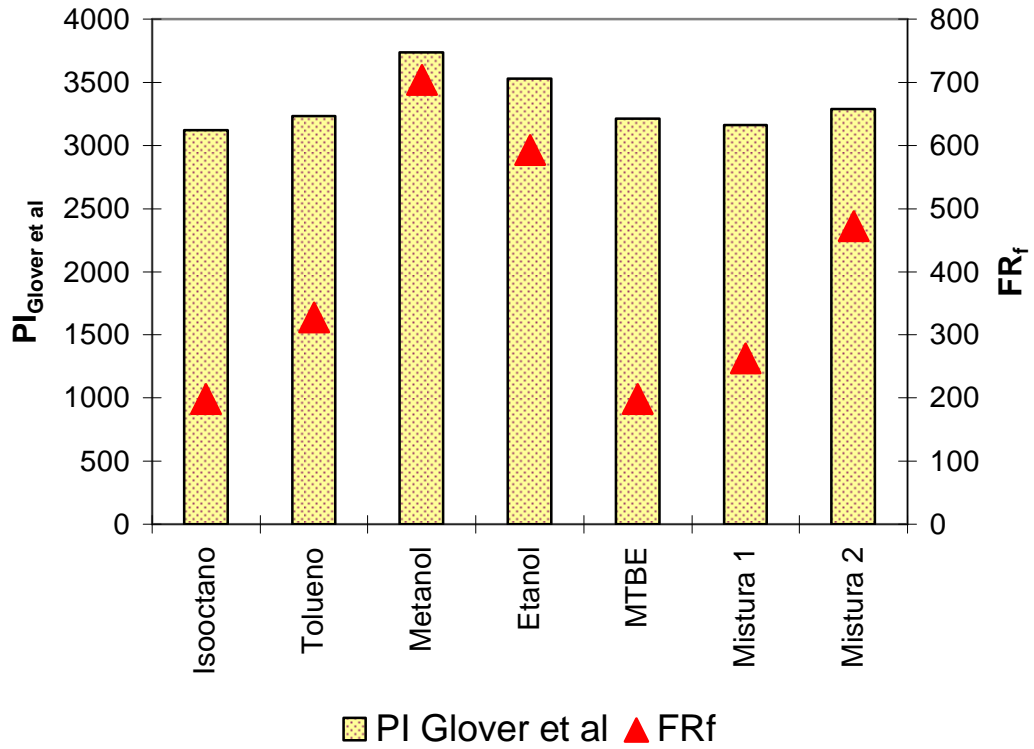


Figura 9 – Fonte: Autor - Simulação de Fator de Resposta - FR_f^*

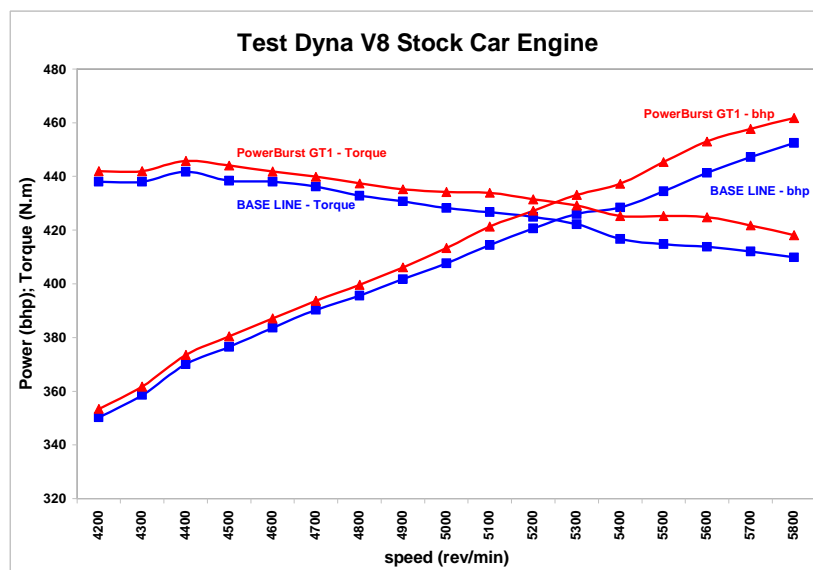


Figura 10 – Fonte: Autor – Curvas de Potencia e Torque Motor V8 Stock Car Brasil

10. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A determinação de entalpias e entropias de formação de reagentes e produtos de combustão para o contexto deste trabalho poderia ser desprezada, em função do conhecimento do calor específico das espécies que compõem a matriz de estudo. Entretanto, esta deverá ser mais bem compreendida em trabalhos onde envolvam validação experimental dos modelos matemáticos aqui desenvolvidos. Nas simulações onde a estrutura molecular do combustível é totalmente conhecida, o calor específico pode ser determinado através da variação da entalpia de formação dos produtos e reagentes e, desta forma, fazer parte do cálculo para cada espécie química avaliada.

O Fator de Resposta – FR_f sugerido apresenta um potencial discriminatório para a escolha de componentes e espécies para formulação de combustíveis a partir daqueles que apresentam melhor resposta em torque e, conseqüentemente, aceleração, devendo ainda ser aprimorada no que concerne a elementos interpretativos. Este aprimoramento pode ser obtido através da definição de sub-índices que consideram isoladamente os fatores associados à eficiência volumétrica, térmica e de combustão do combustível. Assim, poder-se-ia classificar as espécies individualmente por análises volumétricas e termodinâmicas e por associação destes fatores.

O Fator sugerido neste trabalho não representa uma coerência teórica nas relações entre as propriedades termodinâmicas e características usadas das espécies ou mistura, não tendo qualquer pretensão para tal. Sua finalidade fundamental baseia-se apenas na geração de um fator de ranqueamento das espécies indicativo para o formulador na escolha das espécies de componentes mais apropriadas aos objetivos da formulação, um indicador prévio de desempenho da formulação e que represente nos ensaios práticos a mesma ordem de ranqueamento. Este fato deve ser considerado para futuros trabalhos de desenvolvimento e validação.

A tabela 25 mostra a classificação final por expectativa de desempenho das espécies químicas e misturas que compõem a matriz de estudo, nas mesmas condições de contorno e motor padrão pelo modelo sugerido e compara com os resultados do modelo de Glover et al (1993). Os índices apresentados pelo modelo proposto e classificação final das espécies químicas e misturas demonstraram atender as expectativas dos resultados práticos obtidos em testes de bancada conduzidos no Centro de Pesquisas da Shell no Reino Unido e experiência aplicada do autor em contraprova aos resultados sugeridos pelo modelo de Glover et al (1993).

O modelo matemático sugerido utiliza parâmetros conhecidos de espécies químicas para composição de combustíveis e que podem ser obtidos tanto por deduções e modelos matemáticos teóricos quanto por procedimentos experimentais em laboratório. Logo o modelo torna-se uma ferramenta de uso relativamente simples para o pesquisador ou especialista em produto e que vai reduzir tempo e etapas para o desenvolvimento de novas tecnologias de combustíveis.

Tabela 25 – Tabela de classificação por simulação

		IR_f^*	rateamento	<i>PI Glover et al</i>	rateamento
1	Metanol	704	1°	3738	1°
2	Etanol	593	2°	3531	2°
3	Mistura 2	472	3°	3288	3°
4	Tolueno	328	4°	3232	4°
5	Mistura 1	263	5°	3161	6°
6	Iso-Octano	198	6°	3119	7°
7	MTBE	198	7°	3213	5°

O modelo matemático sugerido deverá ser validado através de ensaios de motor em bancada dinamométrica considerando aquisição de dados operacionais relativos aos parâmetros teóricos adotados neste trabalho para efeito de simulação. A potência e torque deverão ser medidas de acordo com procedimento padrão ABNT e corrigidas de acordo com normas SAE. As diferenças de potência observadas deverão ser comparadas através de perfil de discriminação identificado. Esta validação também deverá ser acompanhada por ensaios termodinâmicos das espécies que compõem a matriz de estudo e caracterização real de propriedades.

Um procedimento específico de desempenho em aceleração conduzido em motor de bancada dinamométrica poderá apresentar maior competência para mostrar as diferenças entre as espécies químicas e misturas da matriz de estudo. Tal procedimento poderá ser enunciado e também conduzido para validar modelo de Fator de Resposta - FR_f sugerido.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTEN, Hans; ILLIEN, Mario – **Demands on Formula One Engines and Subsequent Development Strategies** – SAE 2002-01-3359 – Motorsport Engineering Conference – Indianapolis-Indiana 2002 - ISSN 0148-7191

BALADIN, Roman M.; SYUNYAEV, Rustem Z.; KARPOV, Sergey A. – **Molar Enthalpy of Vaporization of Ethanol-Gasoline Mixtures and Their Colloid State** – Fuel 86 (2007) 323-327

BARKER, D.A.; GIBBS, L.M.; STEINKE, E.D. – **The Development and Proposed Implementation of the ASTM Driveability Index for Motor Gasoline** – SAE 881668 – 1988

BIROUK, Madjid; GÖKALP, Iskender – **Current Status of Droplet Evaporation in Turbulent Flows** - Progress in Energy and Combustion Science (2006) 408-423

BORETTI, Alberto A. – **Parametric Design of FIA F1 Engines** – SAE 2002-01-3315 – SAE Motorsport Engineering Conference and Exhibition – Indianapolis, Indiana, USA

BORETTI, Alberto A.; CANTORE, Giuseppe; **Comparison of V10 and V12 F1 Engines** – SAE 983035 – Motorsport Engineering and Conference Michigan 1998 – ISSN 0148-7191

BORETTI, Alberto A.; CANTORE, Giuseppe; **Similarity Rules and Parametric Design of Race Engines** – SAE 2000-01-0669 – SAE World Congress Detroit – Michigan 2000 – ISSN 0148-7191

BRETTSCHNEIDER, Johannes – **Extension of the Equation for Calculation of the Air-Fuel Equivalence Ratio** – SAE 972989 – International Fall Fuels & Lubricants Meeting – Tulsa-Oklahoma 1997 – ISSN 0148-7191

BRYCE, S.G.; LINDSAY, R.; GALLIARD, I.R.; GLOVER, A.R. – **Fuels Development for Formula 1** – SAE 942540

LIDE, David R. – Editor-in-chief – CRC Handbook of Chemistry and Physics – 87th Edition (2006-2007) – National Institute of Standards and Technology – Taylor and Francis Group

DEAN, John A. – **Lange's Handbook of Chemistry** – 14. ed. 1992 McGraw Hill Inc. – ISBN 0 -07-016194-1

DELGADO, R.C.O.B.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES JR., V.J. – **Properties of Brazilian Gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel Technology** – Fuel Processing Technology 88 (2007) 365-368

DIRECTIVE 98/70/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC

DIRECTIVE 2003/17/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 3 March 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels

FERGUSON, Colin R.; KIRKPATRICK, Allan T. – **Internal Combustion Engines: Applied Thermoscience** – 2nd Edition 2001 John Wiley & Son Publishers – ISBN 978-0-471-35617-2

FIA 2008 F1 TECHNICAL REGULATIONS – Artigo 19.3 e 19.4.5 – disponível em: < [http://www.fia.com/resources/documents/4042041_2008_F1_TECHNICAL REGULATIONS.pdf](http://www.fia.com/resources/documents/4042041_2008_F1_TECHNICAL_REGULATIONS.pdf) >

FRENCH, Raymond; MALONE, Patrick – **Phase Equilibria of Ethanol Fuel Blends** – Fluid Phase Equilibria 228-229 (2005) 27-40

GAO, Jian; JIANG, Deming; HUANG, Zuohua – **Spray Properties of Alternative Fuels: A Comparative Analysis of Ethanol-Gasoline Blends and Gasoline** – Fuel Processing Technology 86 (2007) 1645-1650

GERMANE, Geoff J. - **A Technical Review of Automotive Racing Fuels** - SAE 852129

GLOVER, A.R.; YASUOKA, A.; GALLIARD, I.R.; MATSUMOTO, Y. – **Optimizing F-1 Engine Performance through Fuel and Combustion System Development** – SAE 9302510

HAN, Sung Bin; CHUNG, Yon Jong; KWON, Young Jik; LEE, Songyol – **Empirical Formula for Instantaneous Heat Transfer Coefficient in Spark Ignition Engine** – SAE 972995 – ISSN 0148-7191

HEYWOOD, John B. - **Internal Combustion Engine Fundamentals** - 1988 McGraw Hill Inc., – ISBN 0-07-100499-8

LAW, Chung K. - **Combustion Physics** – Cambridge University Press, 2006 – ISBN-13: 978-0-521-87052-8 - < www.cambridge.org/9780521870528 >

LUDVIGSEN, Karl – BRM V16 – **How Britain's Auto Makers Built a Grand Prix Car to Beat the World** – 2007 Motorbooks International - ISBN-13: 9781845840372

MASON, Nick; HALES, Mark – **Into the Red** – Virgin Publishing Ltd 2001 – ISBN-1-8527-717-3

MAYNES, B.D.J.; KEE, R.J.; KENNY, R.G.; FLECK, R.; MACKEY, D.O.; FOLEY, L. – **Prediction of Formula 1 Engine and Airbox Performance using Coupled Virtual 4-Stroke and CFD Simulations** – SAE 2002-01-3318 – Motorsport Engineering Conference – Indianápolis – Indiana 2002 – ISSN 0148-7191

NAKATA, Koichi; UTSUMI, Shintaro; OTA, Atsuhara; KAWATAKE, Katsunori; KAWAI, Takashi; TSUNOOKA, Takashi – Toyota Motor Corporation – **The Effect of Ethanol Fuel on a Spark Ignition Engine** - SAE 2006-01-3380 – ISSN 0148-7191

NEO, G.H.; COLLINGS, N. – **Pressure Data Analysis of Formula One Racing Engines** – SAE 970061 – International Congress and Exposition – Detroit 1997 – ISSN 0148-7191

PFEFFER, T.; BÜHLER, P.; MEIER, D.E.; HAMDANI, Z. – **Influence of Intake Tumble Ratio on General Combustion Performance, Flame Speed and Propagation at the Formula One Type High-Speed Research Engine** – SAE 2002-01-0244 – SAE 2002 World Congress Detroit – Michigan – ISSN 0148-7191

PLATT, G.M.; MEDEIROS, J.L. de – **Phase Rule Calculation and the Thermodynamics of Reactive Systems under Chemical Equilibrium** – Brazilian Journal of Chemical Engineering – Vol 16, n° 3 – Sept. 1999 – ISSN 0104-6632

PONTI, Fabrizio – **Formula 1 Engine Evolution Analysis Using the Engine Acoustic Emission** – SAE 2002-01-3330 – Motorsport Engineering Conference Indianapolis 2002 – ISSN 0148-7191

PRAUSNITZ, John M.; LICHTENTHALER, Rudiger N.; AZEVEDO, Edmundo Gomes de - **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria** - 3rd Edition – Prentice Hall - ISBN 9780132441070

ROOS, Joseph W.; CUNNINGHAM, Lawrence; MEFFERT, Michael - **The Interaction of mmt® Combustion Products with the Exhaust Catalyst Face** - SAE 2007-01-1078

SAZHIN, S.S.; ABDELGHAFAR, W.A.; KRUTITSKII, P.A.; SAZHIMA, E.M. – **New Approaches to Numerical Modeling of Droplet Transient Heating and Evaporation** – International Journal of Heat and Mass Transfer 48 (2005) 4215-4228

SILVA, Rosangela da; CATALUÑA, Renato; MENEZES, Eliana Weber de; SAMIOS, Dimitrios; PIATNICKI, Clarisse M. Sartori - **Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline** – Elsevier Ltd 2005

STANDARD TEST METHOD FOR VAPOR PRESSURE OF PETROLEUM PRODUCTS - ASTM D5191 - 1996 American Society of Testing and Material – ASTM

STONE, Richard - **Introduction to Internal Combustion Engines** - 1992 The Macmillan Press Ltd – ISBN 0-333-55084-6

STULL, D.R.; PROPHET, H. – **JANAF Thermochemical Tables – 2nd Edition** – 1971 US Government Printing Office - NSRDS-NBS 37 – National Standard Reference Data System

TANAKA, Haruya; KANEKO, Takashi; MATSUMOTO, Takuro; KATO, TOMOHARU; TAKEDA, Hiroshi – **Effects of Ethanol and ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions** – SAE 2006-01-3382 – ISSN 0148-7191

TAYLOR, Charles Fayette - **The Internal-Combustion Engine in Theory and Practice** - Volume 1 – Second Edition – 1966 revised 1985 - Cambridge University – MIT – ISBN 0-262-70026-3

TAYLOR, Charles Fayette - **The Internal-Combustion Engine in Theory and Practice** - Volume 2 – Third Edition – 1968 revised 1985 - Cambridge University – MIT – ISBN 13 978-0-262-70027-6

WON, Kwang W.; SMITH, Arnie R.; ZEININGER, Gerald A.; **Thermodynamic Methods for Pressure Relief System Design Parameters** – Fluid Phase Equilibria 241 (2006) 41-50

YEOM, Kitae; JANG, JINYOUNG; Bae, Choongsik – **Homogeneous Charge Compression Ignition of LPG and Gasoline using Variable Valve Timing in an Engine** – Fuel Processing Technology 86 (2007) 494-503

ZHANG, Hongtao – **Numerical Research on a Vaporizing Fuel Droplet in a Forced Convective Environment** – International Journal of Multiphase Flow 30 (2004) 181-198

Bibliografia consultada

AGARWAL, Avinash Kumar – **Biofuels (alcohols and biodiesel) application as fuels for internal combustion engines** – Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 233-271

AMER, Amer A.; ZHONG, Lurun – **A Semi-Empirical Model for Fast Residual Gas Fraction Estimation in Gasoline Engines** – SAE 2006-01-3236 - Power-Train & Fluid Systems Conference and Exhibition – Toronto 2006

ANAND, G.; GOPINATH, S.; RAVI, M.R.; KAR, I.N.; SUBRAHMANYAM, J.P. – **Artificial Neural Networks for Prediction of Efficiency and NOx Emission of a Spark Ignition Engine** – SAE 2006-01-1113 – SAE World Congress - Detroit 2006

ARMAS, Octavio; RODRIGUEZ, José; PAYRI, Francisco; MARTIN, Jaime; AGUDELO, John R. – **Effect of the trapped mass and its composition on the heat transfer in the compression cycle of a reciprocating engine** – Applied Thermal Engineering 25 (2005) 2842-2853

BARATA, J. – **Modeling of biofuel droplets dispersion and evaporation** – Renewable Energy 33 (2008) 769-779

BAULCH, D.L., et al., **Kinetic Data for Combustion Modeling** - Journal of Physics and Chemical Reference Data 21, 411-734, 1992

BAUMGARTEN, Carsten - **Mixture Formation in Internal Combustion Engines** - Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006 - ISBN-13: 978-3-540

BEJAN, Adrian - **Advanced Engineering Thermodynamics** - 1997 John Wiley New York – ISBN 0-47-1148806

EBRAHIMI, Reza; Maftouni, Negin; Hossein pour, Siamac – **The effect of Intake manifold Runners Length on the Volumetric Efficiency by 3-D CFD Model** – SAE 2006-32-0118 – Small Engine Technology Conference and Exhibition, Texas 2006 – ISSN 0148-7191

EL-MAHALLAWY, Fawzy; HABIK, Saad El-Din - **Fundamentals and Technology of Combustion** – 2002 Elsevier Science Ltd - ISBN: 0-08-044106-8

FANICK, E.R.; et al – **Comparison of Exhaust Emissions from a Vehicle Fueled with Methanol-Containing Additives for Flame Luminosity** – SAE 930220 – International Congress and Exposition – Detroit 1993

FLUMIGNAN, Danilo L.; TININIS, Aristeu G.; FERREIRA, Fabrício de O.; OLIVEIRA, José Eduardo de – **Screening Brazilian C gasoline quality: Application of the SIMCA chemometric method to gas chromatographic data** - Analytica Chimica Acta 595 (2007) 128-135

FUJIKAWA, T.; FUKUI, K.; HATTORI, Y.; AKIHAMA, K – **2-D Temperature Measurements of Unburned Gas Mixture in a Engine by Two-line Excitation LIF**

Technique – SAE 2006-01-3336 - Power-Train & Fluid Systems Conference and Exhibition – Toronto 2006

GALLO, Waldyr L.R.; MILANEZ, Luiz F. – **Exergetic Analysis of Ethanol and Gasoline Fueled Engines** – SAE 920809 – International Congress and Exposition – Detroit 1992 – ISSN 0148-7191

GOGOS, George; SOH, Siang; POPE, Daniel N. – **Effects of gravity and ambient pressure on liquid fuel droplet evaporation** - International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 283-296

HAN, Kyung-Man; VELJI, Amin; SPICHER, Ulrich – **A New Approach for Three-Dimensional High-Speed Combustion Diagnostics in Internal Combustion Engines** – SAE 2006-01-3315 – Power-Train & Fluid Systems Conference and Exhibition – Toronto 2006

HOHMANN, S.; RENZ, U. – **Numerical simulation of fuel sprays at high ambient pressure: the influence of real gas effects and gas solubility on droplet vaporization** - International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 3017-3028

KASPER, T.S.; OBWALD, P.; KAMPFUS, M.; KOHSE-HÖINHHAUS, K. – **Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry** – Combustion and Flame 150 (2007)

KOSEKI, Keiichi; et al – **Investigation of Compatibility of ETBE Gasoline with Current Gasoline Vehicles** – SAE 2006-01-3381 - Power-Train & Fluid Systems Conference and Exhibition – Toronto 2006

KREITH, Frank - **Princípios de Transferência de Calor** - 2003 Pioneira Thomson Learning – ISBN 8-522-10284-8

NGUYEN, Dung; HONNERY, Damon – **Combustion of bio-oil ethanol blends at elevated pressure** - 2007 Elsevier Science Ltd – Fuel

SAZHIN, Sergei S. – **Advanced models of fuel droplet heating and evaporation** - Progress in Energy and Combustion Science 32 (2006) 162-214

SIRIGNANO, William A. – **Liquid-fuel burning with nonunitary Lewis number** - Combustion and Flame 148 (2007) 177-186

WEEKS, Robert W.; MOSKWA, John J. – **Automotive Engine Modeling for Real-Time Control Using MATLAB/SIMULINK** – SAE 950417 – SAE International Congress and Exposition – Detroit 2005

ANEXO I

Tabela A-1. Logaritmos na base 10 da Constante de Equilíbrio K

Temp. K	log ₁₀ K								Temp. R
	H ₂ ↔2H	O ₂ ↔2O	N ₂ ↔2N	½O ₂ +½N ₂ ↔N O	H ₂ O↔ H ₂ +½O ₂	H ₂ O↔ OH+½H ₂	CO ₂ ↔ CO+½O ₂	CO ₂ +H ₂ ↔ CO+H ₂ O	
298	-71,224	-81,208	-159,600	-15,171	-40,048	-46,054	-45,066	-5,018	537
500	-40,316	-45,880	-92,672	-8,783	-22,886	-26,130	-25,025	-2,139	900
1000	-17,292	-19,614	-43,056	-4,062	-10,062	-11,280	-10,221	-0,159	1800
1200	-13,414	-15,208	-34,754	-3,275	-7,899	-8,811	-7,764	0,135	2160
1400	-10,630	-12,054	-28,812	-2,712	-6,347	-7,021	-6,014	0,333	2520
1600	-8,532	-9,684	-24,350	-2,290	-5,180	-5,677	-4,706	0,474	2880
1700	-7,666	-8,706	-22,512	-2,116	-4,699	-5,124	-4,169	0,530	3060
1800	-6,896	-7,836	-20,874	-1,962	-4,270	-4,613	-3,693	0,577	3240
1900	-6,204	-7,058	-19,410	-1,823	-3,886	-4,190	-3,267	0,619	3420
2000	-5,580	-6,356	-18,092	-1,699	-3,540	-3,776	-2,884	0,656	3600
2100	-5,016	-5,720	-16,898	-1,586	-3,227	-3,434	-2,539	0,688	3780
2200	-4,502	-5,142	-15,810	-1,484	-2,942	-3,091	-2,226	0,716	3960
2300	-4,032	-4,614	-14,818	-1,391	-2,682	-2,809	-1,940	0,742	4140
2400	-3,600	-4,130	-13,908	-1,305	-2,443	-2,520	-1,679	0,764	4320
2500	-3,202	-3,684	-13,070	-1,227	-2,224	-2,270	1,440	0,784	4500
2600	-2,836	-3,272	-12,298	-1,154	-2,021	-2,038	-1,219	0,802	4680
2700	-2,494	-2,892	-11,580	-1,087	-1,833	-1,823	-1,015	0,818	4860
2800	-2,178	-2,536	-10,914	-1,025	-1,658	-1,624	-0,825	0,833	5040
2900	-1,882	-2,206	-10,294	-0,967	-1,495	-1,438	-0,649	0,846	5220
3000	-1,606	-1,898	-9,716	-0,913	-1,343	-1,265	-0,485	0,858	5400
3100	-1,348	-1,610	-9,174	-0,863	-1,201	-1,103	-0,332	0,869	5580
3200	-1,106	-1,340	-8,664	-0,815	-1,067	-0,951	-0,189	0,878	5760
3300	-0,878	-1,086	-8,186	-0,771	-0,942	-0,809	-0,054	0,888	5940
3400	-0,664	-0,846	-7,736	-0,729	-0,824	-0,674	0,071	0,895	6120
3500	-0,462	-0,620	-7,312	-0,690	-0,712	-0,547	0,190	0,902	6300

Fonte: Ferguson e Kirkpatrick (2001) – baseado em dados de JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS-37 (1971)

ANEXO II

ISOCTANO – 1 kmol C₈H₁₈

EES Demonstration Version: C:\EES_DEMouser\LIB\EXAMPLES\JANAF.ees - [Solution]

File Edit Search Options Calculate Tables Plots Windows Help Examples

Unit Settings: [kJ][K][bar]/[kmol]/[degrees]

a = 12.5	a _{stoic} = 12.5	b = 7.464	c = 0.5358	d = 9
ΔG ₁ ⁰ = 82739 [kJ/kmol]	ΔG ₂ ⁰ = 123733 [kJ/kmol]	e = 46.94	f = 0.2044	g = 0.127
g _{CO} ⁰ = -657460 [kJ/kmol]	g _{CO₂} ⁰ = -1.024E+06 [kJ/kmol]	g _{H₂O} ⁰ = -787308 [kJ/kmol]	g _{N₂} ⁰ = -532058 [kJ/kmol]	g _{NO} ⁰ = -488134 [kJ/kmol]
g _{O₂} ⁰ = -567942 [kJ/kmol]	HP = -259000 [kJ/kmol]	HR = -259000 [kJ/kmol]	h _{CO} = -41770 [kJ/kmol]	h _{CO₂} = -282016 [kJ/kmol]
h _{f,C8H18} = -259000 [kJ/kmol]	h _{f,N₂} = 0.000006114 [kJ/kmol]	h _{f,O₂} = -0.00001281 [kJ/kmol]	h _{H₂O} = -151337 [kJ/kmol]	h _{N₂} = 68077 [kJ/kmol]
h _{NO} = 161298 [kJ/kmol]	h _{O₂} = 71787 [kJ/kmol]	K ₁ = 0.01396	K ₂ = 0.001682	h _{tot} = 64.27
P = 11.9 [bar]	P _{ref} = 1 [bar]	R = 8.314 [kJ/kmol-K]	T = 2330 [K]	y _{CO} = 0.008337
y _{CO₂} = 0.1161	y _{H₂O} = 0.14	y _{N₂} = 0.7303	y _{NO} = 0.001977	y _{O₂} = 0.00318

No unit problems were detected.

EES Demonstration Version: C:\EES_DEMouser\LIB\EXAMPLES\JANAF.ees - [Equations Window]

File Edit Search Options Calculate Tables Plots Windows Help Examples

*Liquid octane at 298 K is reacted with 100% theoretical air also at 298 K. The reaction can be written:

$$C_8H_{18} + a(O_2 + 3.76N_2) = bCO_2 + cCO + dH_2O + eN_2 + fO_2 + gNO$$

Determine the temperature and composition of the equilibrium products which are at 11.9 bar (bmeq). This problem illustrates the use of the external procedure NASA in a function and in a procedure.*

```

procedure h&g(S$:T:h:g)
"This procedure uses the NASA external procedure to return the enthalpy and Gibbs energy of species S$ at T."
call NASA(S$:T:cp:hs)
g=h-T*s
end h_g

Function hf(S$:T)
"This function uses the NASA external procedure to return the enthalpy of species S$ at T."
Call NASA(S$:T:cp:hf:s)
end hf

*Stoichiometry for a basis of 1 kgmole of octane*
8-b-c=0
18-2*d=0
2*a-2*b-c-d-2*f-g=0
a*3.76+2-2*f-e-g=0
a_stoic=8+4.5
a=a_stoic*1.0
P=11.9 [bar]
P_ref=1 [bar]
R=R

*Carbon balance*
*Hydrogen balance*
*Oxygen balance*
*Nitrogen balance*
*no excess oxygen and complete combustion*
*100% theoretical air*
*specified pressure of products*
*reference pressure for evaluation of standard state Gibbs energy*
*Universal gas constant*

*Total moles of gas and mole fractions.*
n_tot=(b+c+d+e+f+g)
y_CO2=b/n_tot
y_CO=c/n_tot
y_H2O=d/n_tot
y_N2=e/n_tot
y_O2=f/n_tot
y_NO=g/n_tot

*The following equations provide the enthalpy and the specific Gibbs Free Energy for each chemical species at T and the reference pressure of 101.3 kPa. The NASA external procedure is used in the Procedure
..h&g to calculate h and g at the equilibrium temperature, which is determined from an energy balance.*
call h&g("CO2":T:h_CO2: gjo_CO2)
call h&g("CO":T:h_CO: gjo_CO)
call h&g("N2":T:h_N2: gjo_N2)
call h&g("O2":T:h_O2: gjo_O2)
call h&g("NO":T:h_NO: gjo_NO)
call h&g("H2O":T:h_H2O: gjo_H2O)

*Standard-state Gibbs Free Energy change for CO-CO2 and for N2-O2 reactions.*
DELTA Gjo_1=0.5*gjo_O2+gjo_CO-gjo_CO2
DELTA Gjo_2=2*gjo_NO-gjo_O2-gjo_N2

*Law of Mass Action for reactions 1 and 2*
DELTA Gjo_1=-R*T*ln(K_1)
DELTA Gjo_2=-R*T*ln(K_2)

*Definition of equilibrium constant for reactions 1 and 2*
K_1=y_CO*y_CO2/(y_O2*(y_CO2/P_ref))
K_2=y_NO^2/(y_O2*y_N2)

*Find the enthalpy of the reactants- liquid octane is not in the EES or NASA data base.*
h_f_C8H18=-259000 [kJ/kmol]
h_f_O2=hf("O2":298.15 [K])
h_f_N2=hf("N2":298.15 [K])
h_f_H2O=hf("H2O":298.15 [K])

*enthalpy of formation of liquid octane at 298K.*
*enthalpy of O2 at 298 K*
*enthalpy of N2 at 298 K*

h_f_N2=hf("N2":298.15 [K])
HR=h_f_C8H18+a*h_f_O2+3.76*a*h_f_N2

*Find the enthalpy of products*
HP=b*h_f_CO2+c*h_f_CO+d*h_f_H2O+e*h_f_N2+f*h_f_O2+g*h_f_NO

*Apply an adiabatic energy balance to determine the product temperature*
HR=HP

$Tabstops 0.25 3 in
    
```

ISOCTANO - Micros... JANAF

PT 20:06

ISOCTANO - Micros... ISOCTANO1 kmol - Mi... JANAF

PT 19:45

TOLUENO – 1 kmol C7H8

EES Demonstration Version: C:\EES_DEMO\USERLIB\EXAMPLES\JANAF.ees - [Solution]

File Edit Search Options Calculate Tables Plots Windows Help Examples

Main hg hf

Unit Settings: [kJ][K][bar][kmol][degrees]

a = 9	$\Theta_{\text{stoic}} = 9$	b = 6.443	c = 0.557	d = 4
$\Delta G^{\circ} = 77308$ [kJ/kmol]	$\Delta G^{\circ} = 122075$ [kJ/kmol]	e = 33.78	f = 0.2156	g = 0.1259
$g_{\text{CO}}^{\circ} = -674800$ [kJ/kmol]	$g_{\text{CO}_2}^{\circ} = -1.045\text{E}+06$ [kJ/kmol]	$g_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -805233$ [kJ/kmol]	$g_{\text{N}_2}^{\circ} = -548960$ [kJ/kmol]	$g_{\text{NO}}^{\circ} = -506422$ [kJ/kmol]
$g_{\text{O}_2}^{\circ} = -585959$ [kJ/kmol]	HP = 12400 [kJ/kmol]	HR = 12400 [kJ/kmol]	$h_{\text{CO}} = -39367$ [kJ/kmol]	$h_{\text{CO}_2} = -278009$ [kJ/kmol]
$h_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 12400$ [kJ/kmol]	$h_{\text{N}_2} = 0.000006114$ [kJ/kmol]	$h_{\text{H}_2\text{O}} = -0.00001281$ [kJ/kmol]	$h_{\text{H}_2\text{O}} = -147797$ [kJ/kmol]	$h_{\text{N}_2} = 70465$ [kJ/kmol]
$h_{\text{NO}} = 163725$ [kJ/kgmol]	$h_{\text{O}_2} = 74317$ [kJ/kmol]	$K_1 = 0.02061$	$K_2 = 0.002177$	$n_{\text{tot}} = 45.12$
P = 11.9 [bar]	$P_{\text{ref}} = 1$ [bar]	R = 8.314 [kJ/kmol-K]	$T = 2395$ [K]	$y_{\text{CO}} = 0.01235$
$y_{\text{CO}_2} = 0.1428$	$y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.08866$	$y_{\text{N}_2} = 0.7486$	$y_{\text{NO}} = 0.002791$	$y_{\text{O}_2} = 0.004778$

No unit problems were detected.

Calculation time = 1.6 sec

METANOL – 1 kmol CH3OH

EES Demonstration Version: C:\EES_DEMO\USERLIB\EXAMPLES\JANAF.ees - [Solution]

File Edit Search Options Calculate Tables Plots Windows Help Examples

Main hg hf

Unit Settings: [kJ][K][bar][kmol][degrees]

a = 1.5	$\Theta_{\text{stoic}} = 1.5$	b = 0.961	c = 0.039	d = 2	$\Delta G^{\circ} = 93907$ [kJ/kmol]
$\Delta G^{\circ} = 127136$ [kJ/kmol]	e = 5.636	f = 0.01503	g = 0.008945	$g_{\text{CO}}^{\circ} = -622120$ [kJ/kmol]	$g_{\text{CO}_2}^{\circ} = -981638$ [kJ/kmol]
$g_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -750865$ [kJ/kmol]	$g_{\text{N}_2}^{\circ} = -497613$ [kJ/kmol]	$g_{\text{NO}}^{\circ} = -450850$ [kJ/kmol]	$g_{\text{O}_2}^{\circ} = -531224$ [kJ/kmol]	HP = -239200 [kJ/kmol]	HR = -239200 [kJ/kmol]
$h_{\text{CO}} = -46682$ [kJ/kmol]	$h_{\text{CO}_2} = -290205$ [kJ/kmol]	$h_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = -239200$ [kJ/kmol]	$h_{\text{N}_2} = 0.000006114$ [kJ/kmol]	$h_{\text{H}_2\text{O}} = -0.00001281$ [kJ/kmol]	$h_{\text{H}_2\text{O}} = -158519$ [kJ/kmol]
$h_{\text{N}_2} = 63196$ [kJ/kmol]	$h_{\text{NO}} = 156333$ [kJ/kgmol]	$h_{\text{O}_2} = 66632$ [kJ/kmol]	$K_1 = 0.005833$	$K_2 = 0.0009447$	$n_{\text{tot}} = 8.66$
P = 11.9 [bar]	$P_{\text{ref}} = 1$ [bar]	R = 8.314 [kJ/kmol-K]	$T = 2196$ [K]	$y_{\text{CO}} = 0.004504$	$y_{\text{CO}_2} = 0.111$
$y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.231$	$y_{\text{N}_2} = 0.6508$	$y_{\text{NO}} = 0.001033$	$y_{\text{O}_2} = 0.001736$		

No unit problems were detected.

Calculation time = 1.5 sec

ETANOL – 1 kmol C2H3OH

EES Demonstration Version: C:\EES_DEMO\USERLIB\EXAMPLES\JANAF.ees - [Solution]

File Edit Search Options Calculate Tables Plots Windows Help Examples

Main hg hf

Unit Settings: [kJ][K][bar][kmol][degrees]

a = 3	$\Theta_{\text{stoic}} = 3$	b = 1.903	c = 0.09661	d = 3	$\Delta G^{\circ} = 89478$ [kJ/kmol]
$\Delta G^{\circ} = 125787$ [kJ/kmol]	e = 11.27	f = 0.03712	g = 0.02238	$g_{\text{CO}}^{\circ} = -636083$ [kJ/kmol]	$g_{\text{CO}_2}^{\circ} = -998427$ [kJ/kmol]
$g_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -765249$ [kJ/kmol]	$g_{\text{N}_2}^{\circ} = -511222$ [kJ/kmol]	$g_{\text{NO}}^{\circ} = -465583$ [kJ/kmol]	$g_{\text{O}_2}^{\circ} = -545731$ [kJ/kmol]	HP = -277600 [kJ/kmol]	HR = -277600 [kJ/kmol]
$h_{\text{CO}} = -44739$ [kJ/kmol]	$h_{\text{CO}_2} = -286966$ [kJ/kmol]	$h_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = -277600$ [kJ/kmol]	$h_{\text{N}_2} = 0.000006114$ [kJ/kmol]	$h_{\text{H}_2\text{O}} = -0.00001281$ [kJ/kmol]	$h_{\text{H}_2\text{O}} = -155687$ [kJ/kmol]
$h_{\text{N}_2} = 65127$ [kJ/kmol]	$h_{\text{NO}} = 158298$ [kJ/kgmol]	$h_{\text{O}_2} = 68669$ [kJ/kmol]	$K_1 = 0.008348$	$K_2 = 0.001197$	$n_{\text{tot}} = 16.33$
P = 11.9 [bar]	$P_{\text{ref}} = 1$ [bar]	R = 8.314 [kJ/kmol-K]	$T = 2249$ [K]	$y_{\text{CO}} = 0.005917$	$y_{\text{CO}_2} = 0.1166$
$y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1837$	$y_{\text{N}_2} = 0.6901$	$y_{\text{NO}} = 0.00137$	$y_{\text{O}_2} = 0.002273$		

No unit problems were detected.

Calculation time = 2.1 sec

MTBE – 1kmol C5H12O

EES Demonstration Version: C:\EES_DEMO\USERLIB\EXAMPLES\JANAF.ees - [Solution]

File Edit Search Options Calculate Tables Plots Windows Help Examples

Main hg hf

Unit Settings: [kJ]/[K]/[bar]/[kmol]/[degrees]

a = 7,5	a _{stoic} = 7,5	b = 4,154	c = 0,8455	d = 6
$\Delta G_1^0 = 59845$ [kJ/kmol]	$\Delta G_2^0 = 116740$ [kJ/kmol]	e = 28,1	f = 0,3211	g = 0,2032
$g_{CO}^0 = -731187$ [kJ/kmol]	$g_{CO_2}^0 = -1,113E+06$ [kJ/kmol]	$g_{H_2O}^0 = -863722$ [kJ/kmol]	$g_{N_2}^0 = -603933$ [kJ/kmol]	$g_{NO}^0 = -565875$ [kJ/kmol]
$g_{O_2}^0 = -644556$ [kJ/kmol]	HP = 313600 [kJ/kmol]	HR = 313600 [kJ/kmol]	$h_{CO}^0 = -31586$ [kJ/kmol]	$h_{CO_2}^0 = -265027$ [kJ/kmol]
$h_{f,C_5H_{12}O} = 313600$ [kJ/kmol]	$h_{f,N_2} = 0,000006114$ [kJ/kmol]	$h_{f,O_2} = -0,00001281$ [kJ/kmol]	$h_{H_2O} = -136224$ [kJ/kmol]	$h_{N_2} = 78201$ [kJ/kmol]
$h_{NO} = 171583$ [kJ/kmol]	$h_{O_2} = 82543$ [kJ/kmol]	K ₁ = 0,06321	K ₂ = 0,004578	$n_{tot} = 39,62$
P = 11,9 [bar]	P _{ref} = 1 [bar]	R = 8,314 [kJ/kmol-K]	T = 2607 [K]	$Y_{CO} = 0,02134$
$Y_{CO_2} = 0,1049$	$Y_{H_2O} = 0,1514$	$Y_{N_2} = 0,7091$	$Y_{NO} = 0,005129$	$Y_{O_2} = 0,008105$

No unit problems were detected.

Calculation time = 1,6 sec.

MISTURA 1 – 1kmol (0,608 C8H18 + 0,294 C7H8 + 0,098 C2H5OH)

EES Demonstration Version: C:\Documents and Settings\Eduardo Polati\Meus documentos\FEI-IPEN\Mestrado\EES\W1_5.EES - [Solution]

File Edit Search Options Calculate Tables Plots Windows Help Examples

Main hg hf

Unit Settings: [kJ]/[K]/[bar]/[kmol]/[degrees]

a = 10,54	a _{stoic} = 10,54	b = 6,613	c = 0,5051	d = 6,942
$\Delta G_1^0 = 81,066$ [kJ/kmol]	$\Delta G_2^0 = 123,222$ [kJ/kmol]	$\Delta G_3^0 = -196,198$ [kJ/kmol]	$\Delta G_4^0 = 2,705$ [kJ/kmol]	$\Delta G_5^0 = -115,261$ [kJ/kmol]
e = 39,57	f = 0,1935	g = 0,1182	$g_{CO}^0 = -662,792$ [kJ/kmol]	$g_{CO_2}^0 = -1,030E+06$ [kJ/kmol]
$g_{H_2}^0 = -390,815$ [kJ/kmol]	$g_{H_2O}^0 = -792,817$ [kJ/kmol]	$g_{N_2}^0 = -537,255$ [kJ/kmol]	$g_{NO}^0 = -493,758$ [kJ/kmol]	$g_{O}^0 = -188,642$ [kJ/kmol]
$g_{O_2}^0 = -573,482$ [kJ/kmol]	$g_{OH}^0 = -479,444$ [kJ/kmol]	HP = -164,398 [kJ/kmol]	HR = -164,398 [kJ/kmol]	$h_{CO}^0 = -41,030$ [kJ/kmol]
$h_{CO_2}^0 = -280,783$ [kJ/kmol]	$h_{f,C_2H_5OH} = -277,690$ [kJ/kmol]	$h_{f,C_7H_8} = 50,208$ [kJ/kmol]	$h_{f,C_8H_{18}} = -249,910$ [kJ/kmol]	$h_{f,N_2} = 0,000006114$ [kJ/kmol]
$h_{f,O_2} = -0,00001281$ [kJ/kmol]	$h_{H_2} = 65,146$ [kJ/kmol]	$h_{H_2O} = -150,249$ [kJ/kmol]	$h_{N_2} = 68,811$ [kJ/kmol]	$h_{NO} = 162,045$ [kJ/kmol]
$h_O = 292,161$ [kJ/kmol]	$h_{O_2} = 72,565$ [kJ/kmol]	$h_{OH} = 103,404$ [kJ/kmol]	K ₁ = 0,01578	K ₂ = 0,001824
K ₃ = 22,960	K ₄ = 0,8707	K ₅ = 364,7	$n_{tot} = 53,94$	P = 11,9 [bar]
P _{ref} = 1 [bar]	R = 8,314 [kJ/kmol-K]	T = 2,350 [K]	$Y_{CO} = 0,009364$	$Y_{CO_2} = 0,1226$
$Y_{H_2} = 0,005892$	$Y_{H_2O} = 0,1287$	$Y_{N_2} = 0,7336$	$Y_{NO} = 0,002191$	$Y_{O} = 0,003587$
$Y_{OH} = 0,004003$				

No unit problems were detected.

Calculation time = 1,0 sec.

MISTURA 2 – 1kmol (0,207 C8H18 + 0,083 C7H8 + 0,710 C2H5OH)

EES Demonstration Version: C:\Documents and Settings\Eduardo Polati\Meus documentos\FEI-IPEN\Mestrado\EES\W1_5.EES - [Solution]

File Edit Search Options Calculate Tables Plots Windows Help Examples

Main hg hf

Unit Settings: [kJ]/[K]/[bar]/[kmol]/[degrees]

a = 5,465	a _{stoic} = 5,465	b = 3,433	c = 0,2237	d = 4,325
$\Delta G_1^0 = 84,417$ [kJ/kmol]	$\Delta G_2^0 = 124,244$ [kJ/kmol]	$\Delta G_3^0 = -201,617$ [kJ/kmol]	$\Delta G_4^0 = 3,252$ [kJ/kmol]	$\Delta G_5^0 = -117,604$ [kJ/kmol]
e = 20,52	f = 0,08617	g = 0,05234	$g_{CO}^0 = -652,125$ [kJ/kmol]	$g_{CO_2}^0 = -1,017E+06$ [kJ/kmol]
$g_{H_2}^0 = -382,995$ [kJ/kmol]	$g_{H_2O}^0 = -781,798$ [kJ/kmol]	$g_{N_2}^0 = -526,858$ [kJ/kmol]	$g_{NO}^0 = -482,506$ [kJ/kmol]	$g_{O}^0 = -180,391$ [kJ/kmol]
$g_{O_2}^0 = -562,399$ [kJ/kmol]	$g_{OH}^0 = -469,445$ [kJ/kmol]	HP = -244,724 [kJ/kmol]	HR = -244,724 [kJ/kmol]	$h_{CO}^0 = -42,510$ [kJ/kmol]
$h_{CO_2}^0 = -283,250$ [kJ/kmol]	$h_{f,C_2H_5OH} = -277,690$ [kJ/kmol]	$h_{f,C_7H_8} = 50,208$ [kJ/kmol]	$h_{f,C_8H_{18}} = -249,910$ [kJ/kmol]	$h_{f,N_2} = 0,000006114$ [kJ/kmol]
$h_{f,O_2} = -0,00001281$ [kJ/kmol]	$h_{H_2} = 63,719$ [kJ/kmol]	$h_{H_2O} = -152,424$ [kJ/kmol]	$h_{N_2} = 67,341$ [kJ/kmol]	$h_{NO} = 160,550$ [kJ/kmol]
$h_O = 291,320$ [kJ/kmol]	$h_{O_2} = 71,009$ [kJ/kmol]	$h_{OH} = 101,965$ [kJ/kmol]	K ₁ = 0,01233	K ₂ = 0,001549
K ₃ = 36,286	K ₄ = 0,8442	K ₅ = 456,8	$n_{tot} = 28,64$	P = 11,9 [bar]
P _{ref} = 1 [bar]	R = 8,314 [kJ/kmol-K]	T = 2,310 [K]	$Y_{CO} = 0,007809$	$Y_{CO_2} = 0,1199$
$Y_{H_2} = 0,006027$	$Y_{H_2O} = 0,151$	$Y_{N_2} = 0,7165$	$Y_{NO} = 0,001827$	$Y_{O} = 0,003008$
$Y_{OH} = 0,003595$				

No unit problems were detected.

Calculation time = 1,6 sec.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)