

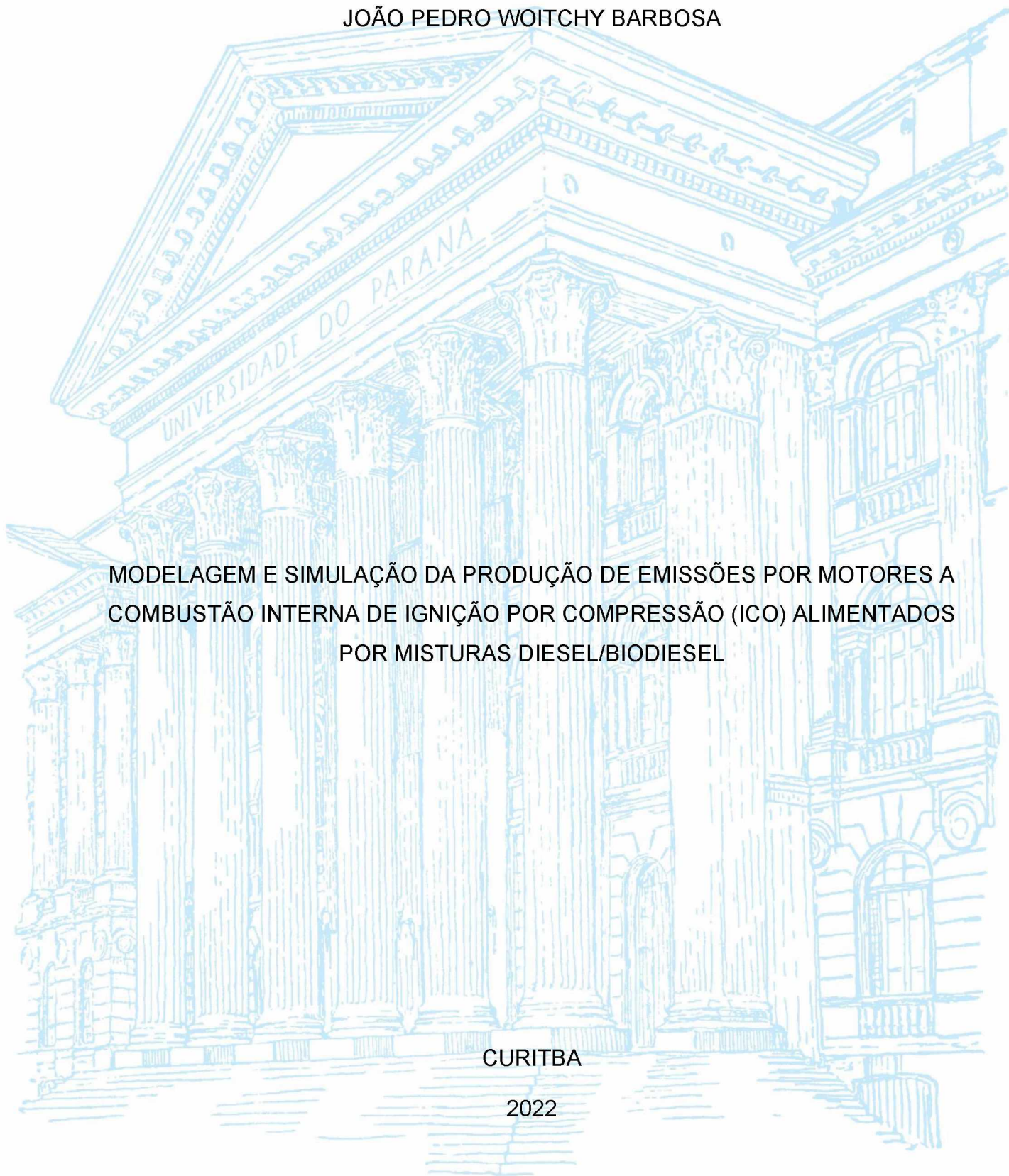
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO PEDRO WOITCHY BARBOSA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE EMISSÕES POR MOTORES A
COMBUSTÃO INTERNA DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO (ICO) ALIMENTADOS
POR MISTURAS DIESEL/BIODIESEL

CURITIBA

2022



JOÃO PEDRO WOITCHY BARBOSA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE EMISSÕES POR MOTORES A
COMBUSTÃO INTERNA DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO (ICO) ALIMENTADOS
POR MISTURAS DIESEL/BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof PhD. José Viriato Coelho Vargas

Coorientador: Dr. Wellington Balmant

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Barbosa, João Pedro Woitchy

Modelagem e simulação da produção de emissões por motores a combustão interna de ignição por compressão (ICO) alimentados por misturas diesel/biodiesel / João Pedro Woitchy Barbosa. – Curitiba, 2022.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: José Viriato Coelho Vargas

Coorientador: Wellington Balmant

1. Combustíveis fósseis. 2. Biocombustíveis. 3. Biodiesel. 4. Motores de Combustão interna. 5. Dióxido de carbono. 6. Óxidos de nitrogênio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Vargas, José Viriato Coelho. IV. Balmant, Wellington. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JOÃO PEDRO WOITCHY BARBOSA** Intitulada: **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE EMISSÕES POR MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO (ICO) ALIMENTADOS POR MISTURAS DIESEL/BIODIESEL**, que após terem lido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 22 de Março de 2022.

Assinatura Eletrônica

29/04/2022 13:42:06.0

WELLINGTON BALMANT

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

10/05/2022 16:29:30.0

LUIZ ALBERTO DE OLIVEIRA ROCHA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS)

Assinatura Eletrônica

28/04/2022 11:22:06.0

LUCIANO KIYOSHI ARAKI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que estiveram do meu lado durante essa jornada desafiadora, surpreendente e ao mesmo tempo incrível.

Mãe, seu apoio é, e sempre será um pilar em qualquer projeto que eu for realizar na vida. Obrigado por sempre ser muito mais do que eu podia desejar.

Pai, esse foi o último projeto que você me ajudou a começar. Sempre me incentivou a trilhar essa estrada e aqui está mais um pedaço dela concluído. Espero que esteja orgulhoso, onde quer seja sua estrela

Polaca, obrigado por estar sempre do meu lado, me ajudando e apoiando sempre, mesmo quando não sabemos exatamente o que precisamos. Seu ombro ao meu lado sempre me faz mais forte.

Ana, esse trabalho não estaria aqui se não fosse a sua força me mantendo em pé nas vezes que achei que iria ruir. Sem você, eu não teria pelo que estar agradecendo.

Emis, seu apoio e luz transformaram esse caminho em uma trilha muito mais tranquila do que poderia ter sido. Sem você, eu provavelmente teria me perdido no meio do trajeto.

A todos que de alguma forma se importaram e deram um pouco do seu amor para mim enquanto tudo isso era construído. Nada disso teria sido possível sem vocês junto de mim. É para vocês que digo, com muito orgulho por saber que os tenho na vida, com tudo o que tenho no coração, muitíssimo obrigado!

RESUMO

Nos últimos anos, os biocombustíveis têm sido apontados como alternativas e possíveis soluções aos problemas causados pela utilização de combustíveis fósseis na produção de energia. Óleos provenientes de diversas fontes (combustíveis fósseis, biodiesel de fontes vegetais e diesel de microalgas i.e.) vêm sendo objeto de estudo da comunidade científica. Entretanto, apesar de, em geral produzirem menos emissões, existem indícios que motores alimentados com misturas de biodiesel emitem poluentes como os óxidos de nitrogênio em maior quantidade do que quando alimentados por diesel fóssil. Com o intuito de entender melhor as relações entre o combustível utilizado na alimentação de um motor a combustão interna acionado por compressão e as emissões produzidas pelo processo termodinâmico, este trabalho almeja o desenvolvimento de um modelo matemático da produção de emissões em motores a combustão interna acionados por compressão em função da mistura de combustível utilizada. As emissões estudadas são os óxidos de nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono. O modelo compreende misturas de combustível desde o 11% até 100% de biodiesel. O modelo é feito baseado em equações de produção e consumo dos compostos avaliados. Ajustes e validação experimental são utilizados para adequar o modelo à realidade das emissões. Para ajuste do modelo, utiliza-se o método de minimização de erros de Nelder-Mead. A validação é realizada através da estimativa de constantes cinéticas pela equação de Arrhenius e comparação dos resultados obtidos com dados experimentais.

Palavras-chave: Emissões; Modelo Matemático; Biodiesel; Motor a Combustão Interna; Rendimento; NO_x ; CO_2 ; CO .

ABSTRACT

In the past few years, biofuels have been identified as possible solutions to the problems caused by the use of fossil fuels in energy production. A collection of oils from different sources (vegetable biodiesel and *microalgae* diesel i.e.) are being studied by the scientific community. However, although they generally produce fewer emissions, there are indications that engines powered with biodiesel mixtures emit pollutants such as nitrogen oxides in greater quantities than when powered by fossil diesel. In order to better understand the relationships between the fuel used to power a compression-ignition internal combustion engine and the emissions produced by the thermodynamic process, this paper aims at the development of a mathematical model of the production of emissions according to the fuel blend. The emissions studied are nitrogen oxides, monoxide, and carbon dioxide. The model comprises fuel blends from 11% to 100% biodiesel. The model is based on production and consumption equations of the evaluated compounds. Adjustments and experimental validation are used to adapt the model to the reality of emissions. In the process of adjustment of the model, the Nelder-Mead error minimization method is used. Validation is performed by estimating kinetic constants by the Arrhenius equation and comparing the results obtained with experimental data.

Keywords: Emissions; Mathematical Model; Biodiesel; Compression Ignition - Internal combustion engine; Efficiency; NO_x ; CO_2 ; CO .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo Global de Energia Primária. Fonte: Ritchie; Roser (2014). Gráfico atualizado em 2022	17
Figura 2: Consumo de Energia vs. PIB per capita em 2015. Fonte: Ritchie; Roser (2014).....	18
Figura 3: a) Evolução da anomalia média na temperatura global desde 1850 & b) Concentração de CO_2 atmosférico global. Fonte: Ritchie; Roser (2017). Gráfico atualizado em 2022.	19
Figura 4: Emissão de gases do efeito estufa por setor no mundo. Fonte Ritchie; Roser (2017).....	20
Figura 5: Consumo de energia primária por fonte de energia. Fonte: Ritchie; Roser (2014). Gráfico atualizado em 2022.	21
Figura 6: Oferta Interna de Energia no Brasil e Mundo (% e tep). Fonte: (Ministério de Minas e Energia 2019)	21
Figura 7: Consumo de energia primário por fonte no Brasil. Fonte: Ritchie; Roser (2014). Gráfico atualizado em 2022.	22
Figura 8: Esquemas de funcionamento de a) Locomotiva a vapor e b) Motor a Diesel	25
Figura 9: Ciclo de um motor 4 tempos acionado por centelha - Ciclo Otto. Fonte: Ferguson; Kirkpatrick (2016).	26
Figura 10: Diagramas P-V (a) e T-s (b) de um Ciclo Otto. Ciclo o que opera com adição de calor a Volume Constante. Fonte: Ganesan (2012)	27
Figura 11: Diagramas P-V (a) e T-s (b) de um Ciclo Diesel. Ciclo o que opera com adição de calor a Pressão Constante. Fonte: Ganesan (2012).....	27
Figura 12: Previsões de consumo de Óleo em GJ de 2007 a 2035. (Atabani et al. (2012)).....	29
Figura 13: Composição detalhada do Diesel comercial. Fonte: Turns (2012)	30
Figura 14: Reação esquemática da transesterificação. Fonte: Turns (2012)	31

Figura 15: Impacto médio do biodiesel nas emissões de motores a diesel. Fonte: U.S. Environmental Protection Agency (2002)	32
Figura 16: Efeitos do NO ₂ na saúde humana a curto e longo prazo. Fonte: US Environmental Protection Agency (2016) (Tradução livre)	34
Figura 17: Mecanismo de Oxidação do HCN presente no mecanismo de Fenimore. Fonte: Turns (2012).....	36
Figura 18: Cinco possibilidade de transformação do simplex. O triângulo liso representando o simplex atual. O triângulo hachurado, o simplex refletido. O triângulo cinza é o adotado na conclusão das respectivas transformações. “w” representa o pior ponto; “r”, o ponto de reflexão; “c” o centroide da melhor face e; “b” o melhor vértice (Adaptado de Givens; Hoeting (2013). Tradução livre)	39
Figura 19: Frações de cada mecanismo de formação de NO durante a combustão de gás natural, obtido com o esquema simplificado de Löffler et al. Concentração de entrada 4 vol% CH_4 , 10 vol% O_2 , restante N_2 . Fonte: Löffler et al. (2006)	43
Figura 20: Definição do ângulo de cone de spray. Yuan et al. (2007).....	44
Figura 21: Crescimento das publicações a respeito dos tópicos “Internal Combustion Engines” e “Modeling” de 1995 a 2020. Fonte: Web of Science	48
Figura 22: Diagrama esquemático de um motor ICO. Fonte: Adaptado de Graciano et al. (2016).	53
Figura 23: Motogerador presente no NPDEAS. Fonte: Mاتيolo (2020)	66
Figura 24: Analisador de gases TESTO 350	67
Figura 25: Fluxograma do processo de ajuste das 15 constantes cinéticas K_i para uma carga	73
Figura 26: Curvas de tendência dos dados analisados na carga 1 em função da mistura combustível em questão. a) Produção de CO; b) Produção de CO ₂ ; c) Produção de NO _x ; d) Conservação de massa relativa do sistema.	76
Figura 27: Curvas de tendência dos dados analisados na carga 3 em função da mistura combustível em questão. a) Produção de CO; b) Produção de CO ₂ ; c) Produção de NO _x ; d) Conservação de massa relativa do sistema.	77

Figura 28: Curvas de tendência dos dados analisados na carga 2 em função da mistura combustível em questão. a) Produção de CO; b) Produção de CO₂; c) Produção de NO_x; d) Conservação de massa relativa do sistema. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo características de motores a combustão interna. Fonte: Ganesan (2012).....	25
Tabela 2: Comparação entre motores operando em Ciclo Otto e Diesel. Fonte: Adaptada de Ganesan 2012, pelo autor.....	28
Tabela 3: Resumo do estado da arte dos modelos matemáticos de produção de emissões por motores movidos por misturas de diesel e biodiesel.....	49
Tabela 4: Parâmetros geométricos do motor abordados no modelo.....	53
Tabela 5: Condições iniciais pré-definidas para execução da simulação.....	63
Tabela 6: Dados do motor diesel utilizado no grupo motogerador presente no NPDEAS. Fonte: Adaptado de Matiolo (2020)	67
Tabela 7: Condições Iniciais por mistura de combustível nas três cargas analisadas.	68
Tabela 8 (continuação): Condições Iniciais por mistura de combustível nas três cargas analisadas.	69
Tabela 9: Fração molar de biodiesel correspondente a cada mistura utilizada	70
Tabela 10: Vetor peso que foi utilizado para direcionar os resultados. No vetor, os erros atrelados à função $j = 1$ e $j = 3$ teriam maior influência, seguidos pelo erro de $j = 2$ e $j = 4$	72
Tabela 11: Resumo dos dados coletados nos experimentos realizados no NPDEAS	74
Tabela 12: Conjunto de constantes calculadas para o modelo correspondentes às cargas 1 e 3.....	75
Tabela 13: Conjunto de constantes calculadas para o modelo correspondentes à carga 2	78
Tabela 14: Resultados obtidos pelo ajuste e validação das constantes cinéticas que compõem o modelo cinético proposto pelas equações 4.39 a 4.45	80

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante de frequência de colisões na equação de Arrhenius	$[s^{-1}]$
A_{cil}	Área de transferência de calor no interior da câmara de combustão	$[m^2]$
AFR	Razão ar-combustível	
A_{val}	Área de abertuda da válvula	$[m^2]$
C_d	Coeficiente de descarga da válvula do motor	
C_{exp}	Resultados experimentais	
C_{teo}	Resultados obtidos pelo modelo teórico	
C_{il}	Volume útil da câmara de combustão do ICO	$[m^3]$
$C_{j,mg}$	Calor específico a $j = p$ - pressão constante ou $j = v$ - volume constante da mistura gasosa	$[J/KgK]$
C_p	Calor específico a pressão constante	$[J/KgK]$
CS	Diâmetro do virabrequim	$[m]$
C_v	Calor específico a volume constante	$[J/KgK]$
D_{pist}	Diâmetro do pistão do motor a combustão interna	$[m]$
E_a	Energia de ativação	$[J/mol]$
FC	Consumo de combustível	$[g/s]$
H_{cil}	Altura do cilindro do motor a combustão interna	$[m]$
h_{conv}	Coeficiente de transferência de calor por convecção	$[W/m^2K]$
h_i	Entalpias das substâncias i	$[J/mol]$
k	Constante cinética da reação	$[s^{-1}]$
K_i	Constante cinética "i" do modelo	$[s^{-1}]$
m_f	Massa do combustível	$[g]$
M_f	<i>Massa molar do combustível f</i>	$[g]$
m_i	Massa de ar na admissão	$[g]$
m_j	Massa de ar na exaustão	$[g]$
m_{mg}	Massa da mistura gasosa	$[g]$
N_{cil}	Número de cilindros	
P	Pressão	$[Pa]$
P_0	Pressão atmosférica	$[Pa]$
P_{cil}	Pressão do cilindro	$[Pa]$
PMI	Ponto morto inferior do motor a combustão interna	$[m]$

PMS	Ponto morto superior do motor a combustão interna	[m]
Pr	Número de Prandtl	
R	Constante dos gases	[J/mol.K]
R _{mg}	Constante da mistura dos gases	[J/mol.K]
R'	Radical de hidrocarboneto associado ao álcool na reação (Turns (2012))	
R ₁	Radical de hidrocarboneto de cadeia longa 1	
R ₂	Radical de hidrocarboneto de cadeia longa 2	
R ₃	Radical de hidrocarboneto de cadeia longa 3	
Re	Número de Reynolds	
ROD	Comprimento da biela	[m]
Rot	Rotações do motor	[rad/s]
s	Entropia	[J/K]
T	Temperatura	[K]
T	Temperatura da reação	[K]
T ₀	Temperatura atmosférica	[K]
T _{cil}	Temperatura no cilindro	[K]
T _w	Temperatura nas paredes da câmara de combustão	[K]
U _{mg}	Energia interna da mistura combustível	[J]
V	Volume	[m ³]
V _{cil}	Volume do cilindro do motor a combustão interna	[m ³]
V _m	Volume morto da câmara de combustão do ICO	[m ³]
We _j	Vetor peso utilizado para balancear o algoritmo de Nelder-Mead	
W _{pist}	Trabalho realizado pelo pistão	[J]
x _i	Fração do componente i	
$\dot{Q}$	Calor trocado por unidade de tempo	[J/s]
$\bar{s}_{pist}$	Velocidade média do pistão	[m/s]
Δt	Tempo de duração	[s]

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

θ	Ângulo de giro/posição do virabrequim	[rad]
ρ	massa específica	[g/cm ³]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	[W/m ² K ⁴]
ν_{gas}	Viscosidade cinemática da mistura gasosa	[m ² /s]
$\Delta\psi$	posição angular de combustão	[rad]
τ	Torque	[Nm]
λ	Taxa de excesso de ar	
ε	Emissividade	
α	Número de átomos de carbono na molécula de diesel	
β	Número de átomos de hidrogênio na molécula de diesel	
δ	Número de átomos de carbono na molécula de biodiesel	
ζ	Número de átomos de hidrogênio na molécula de biodiesel	
ξ	Número de átomos de oxigênio na molécula de biodiesel	
η	Eficiência	

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ANP RANP	Resolução da ANP
AVL <i>Fire</i>	Software de modelagem CFD
B100	100% de Biodiesel
B11	Diesel com 11% de Biodiesel
B15	Diesel com 15% de Biodiesel
B20	Diesel com 20% de Biodiesel
B25	Diesel com 25% de Biodiesel
B40	Diesel com 40% de Biodiesel
B50	Diesel com 50% de Biodiesel
B75	Diesel com 75% de Biodiesel
D2	Especificação de diesel com hidrocarbonetos de 8 a 16 carbonos
Diesel RK	Software de simulação de combustíveis
EDO	Equações diferenciais ordinárias
EIA	Administração de Informações sobre Energia dos Estados Unidos
ICO	Motores a ignição por compressão
KIVA	Software de modelagem CFD
n/a	Não aplicável
NPDEAS	Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável da Universidade Federal do Paraná
NREL	Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos Estados Unidos
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento
PRF	<i>Primary Reference Fuel</i>
RSM	Metodologia da Superfície de Resposta (<i>Response Surface Methodology</i>)
S10	Diesel rodoviário com 10ppm de enxofre
S1800	Diesel marítimo com 1800ppm de enxofre
S500	Diesel rodoviário com 500ppm de enxofre
UFPR	Universidade Federal do Paraná
VA	Válvula de Admissão
VE	Válvula de Escape

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SÍMBOLOS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS.....	14
LISTA DE ABREVIATURAS.....	15
SUMÁRIO.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO.....	17
1.2 ORGANIZAÇÃO Da DISSERTAÇÃO.....	23
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1. MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA.....	24
2.2. COMBUSTÍVEIS.....	28
2.2.1. Diesel.....	29
2.2.2. Biodiesel.....	30
2.3. EMISSÕES.....	33
2.3.1. Óxidos de Carbono.....	33
2.3.2. Óxidos de Nitrogênio.....	34
2.5. MODELOS MATEMÁTICOS.....	37
2.6. MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO E MINIMIZAÇÃO DE ERROS.....	38
2.7. ESTADO DA ARTE.....	39
3. OBJETIVOS.....	51
3.1. DESAFIOS.....	51

3.2.	OBJETIVO GERAL	51
3.3.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	51
4.	METODOLOGIA	52
4.1.	MODELAGEM DO MOTOR A COMBUSTÃO INTERNA ACIONADO POR COMPRESSÃO.....	52
4.1.1.	Introdução do modelo termodinâmico do motor ICO	53
4.1.2.	Tempos de Admissão e Exaustão	54
4.1.3.	Compressão e Expansão.....	58
4.1.4.	Combustão	58
4.1.5.	Pós-processamento e variáveis de saída do modelo	60
4.1.6.	Método Numérico do Modelo do Motor.....	62
4.2.	OBJETIVO ESPECÍFICO I	63
4.3.	COLETA DE DADOS EXPERIMENTAIS.....	66
4.4.	CONDIÇÕES INICIAIS	67
4.5.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS II E III: AJUSTE E VALIDAÇÃO	70
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5.1.	ANÁLISE DE EMISSÕES, AJUSTE E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL	74
5.1.1.	Resultados Cargas 1 & 3	75
5.1.2.	Carga 2	78
5.1.3.	Resultados globais	80
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	82
6.1.	CONCLUSÃO	82
6.2.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO

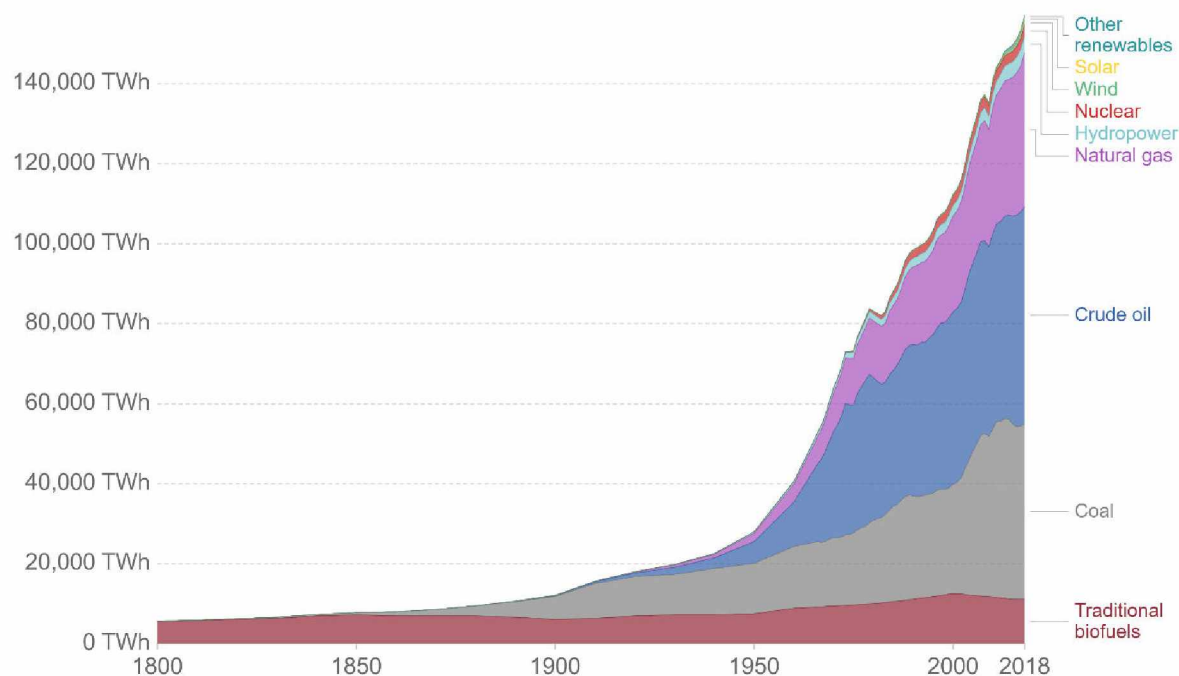
O desenvolvimento da humanidade ao longo dos anos trouxe consigo um crescimento do consumo da energia disponível no planeta. Podemos observar, na Figura 1, um crescimento exponencial na demanda de energia mundial ano a ano se olharmos um recorte do início da revolução industrial até os dias de hoje, crescendo de menos de 10.000 TWh/ano para mais de 140.000 TWh/ano. (Ritchie; Roser (2014))

É possível afirmar que o bem-estar humano está diretamente ligado à disponibilidade energética e a capacidade de acesso das sociedades a essa energia. Países com menos acesso à energia ou menores consumos de energia per capita, tendem a ter índices de desenvolvimento e PIB per capita menores que aqueles que possuem alto consumo (Figura 2). (Ritchie; Roser (2014))

Global primary energy consumption

Global primary energy consumption, measured in terawatt-hours (TWh) per year. Here 'other renewables' are renewable technologies not including solar, wind, hydropower and traditional biofuels.

Our World
in Data



Source: Vaclav Smil (2017) and BP Statistical Review of World Energy

CC BY

Figura 1: Consumo Global de Energia Primária. Fonte: Ritchie; Roser (2014). Gráfico atualizado em 2022

Energy use vs. GDP per capita, 2015

Annual energy use per capita, measured in kilowatt-hours per person vs. gross domestic product (GDP) per capita, measured as 2011 international-\$.
 Our World in Data

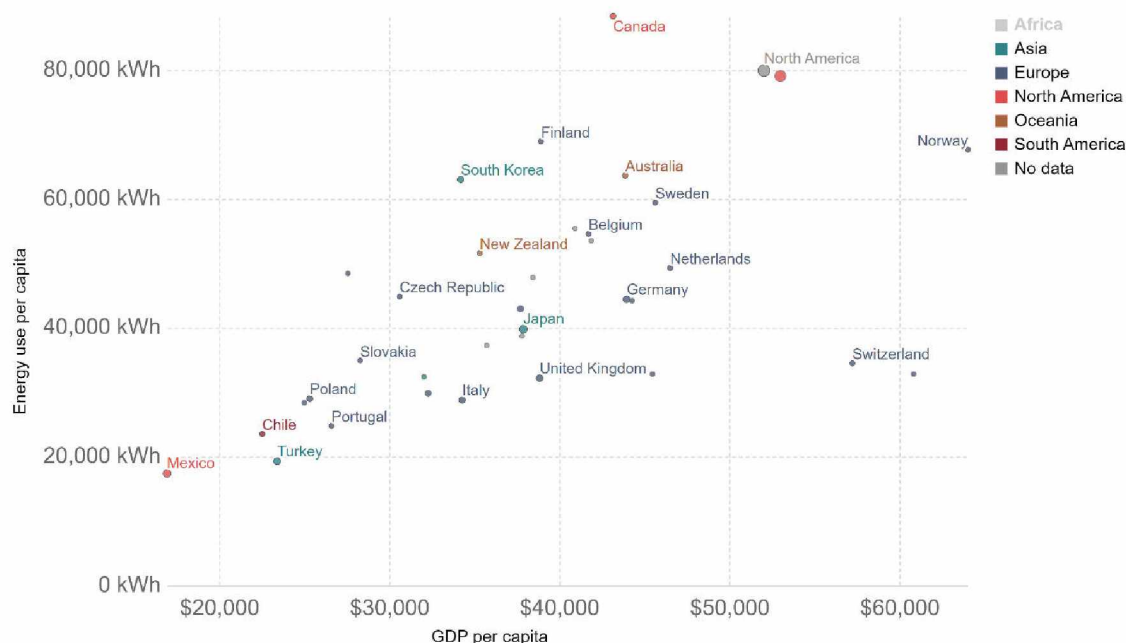


Figura 2: Consumo de Energia vs. PIB per capita em 2015. Fonte: Ritchie; Roser (2014)

Observa-se uma tendência de crescimento do PIB per capita em correspondência ao aumento no consumo anual de energia, apesar de possuírem pontos fora da tendência como a Suíça, que possui um PIB elevado mesmo com pouco consumo relativo aos países com o PIB semelhante (Noruega e Estados Unidos) (Chontanawat et al. (2008)).

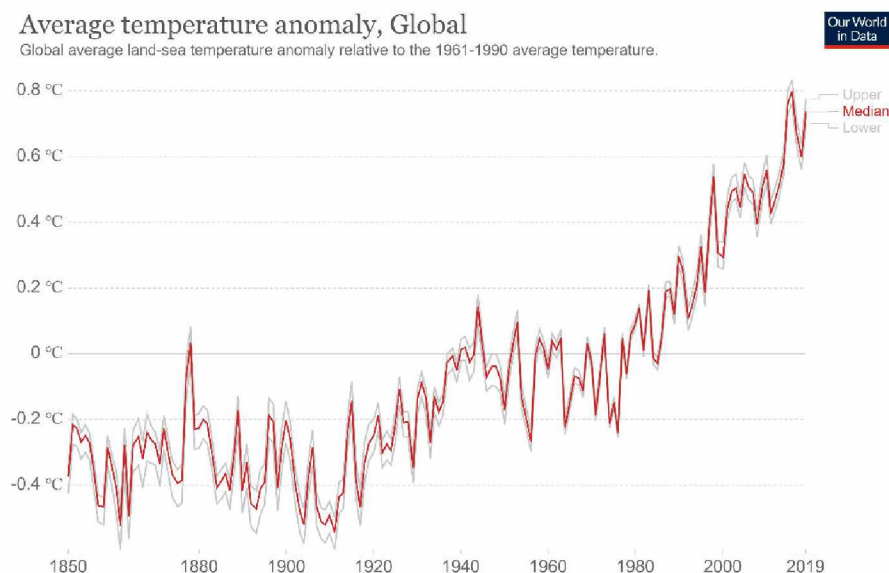
Entretanto, o simples aumento no consumo e produção de energia não traz apenas benefícios. Boa parte dos meios de produção de energia tem como efeito colateral algum tipo de impacto ambiental. Desde os meios mais tradicionais como a queima de combustíveis, que tem a produção de gases poluentes, até a inundação causada por barragens de hidroelétricas podem ser apontados como impactos diretos da necessidade de produção de energia.

A queima de combustíveis pode representar por si só, uma ameaça ao meio ambiente como conhecemos hoje. Tendências de aumento da temperatura aliadas ao crescimento das emissões de CO_2 vem sendo reportadas. Se observarmos as Figura 3 (a) e (b), podemos perceber que existe a possibilidade de o aumento da concentração

a)

Average temperature anomaly, Global

Global average land-sea temperature anomaly relative to the 1961-1990 average temperature.



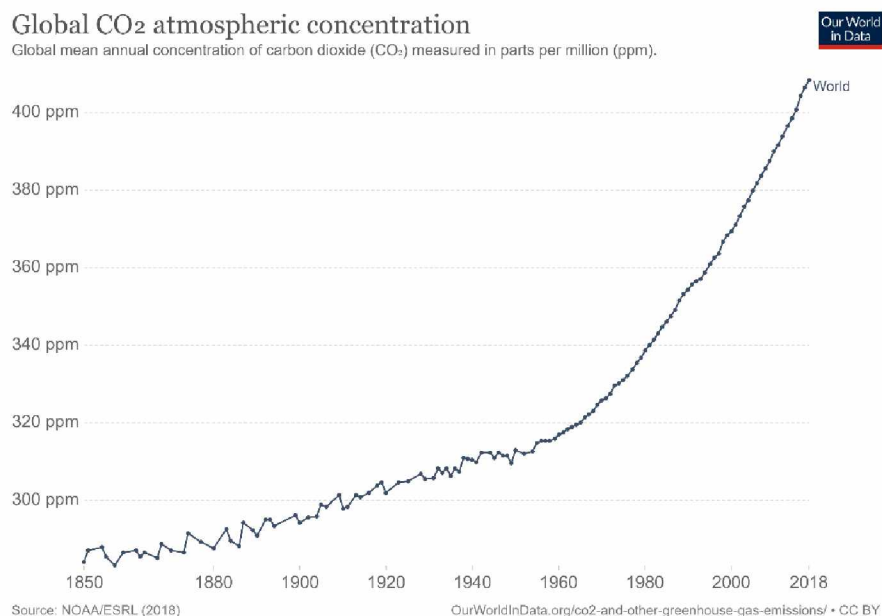
Source: Hadley Centre (HadCRUT4)

OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions • CC BY
Note: The red line represents the median average temperature change, and grey lines represent the upper and lower 95% confidence intervals.

b)

Global CO₂ atmospheric concentration

Global mean annual concentration of carbon dioxide (CO₂) measured in parts per million (ppm).



Source: NOAA/ESRL (2018)

OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions/ • CC BY

Figura 3: a) Evolução da anomalia média na temperatura global desde 1850 & b) Concentração de CO₂ atmosférico global. Fonte: Ritchie; Roser (2017). Gráfico atualizado em 2022.

de CO₂ atmosférico estar relacionado ao aumento da temperatura média do planeta que vem sendo observado e registrado. Os gráficos mostram que a concentração de CO₂ desde 1850 vem crescendo num ritmo cada vez maior e a anomalia na temperatura do planeta parece ter um comportamento similar.

Além do CO_2 , outros gases gerados pela atividade humana têm impacto ambiental relevante, como o metano (CH_4) e os óxidos de nitrogênio (N_2O). Como podemos ver na Figura 4, a geração de energia e os transportes são os maiores produtores desse tipo de emissões.

Greenhouse gas emissions by sector, World

Greenhouse gas emissions are measured in tonnes of carbon dioxide-equivalents (CO_2e).

Our World
in Data

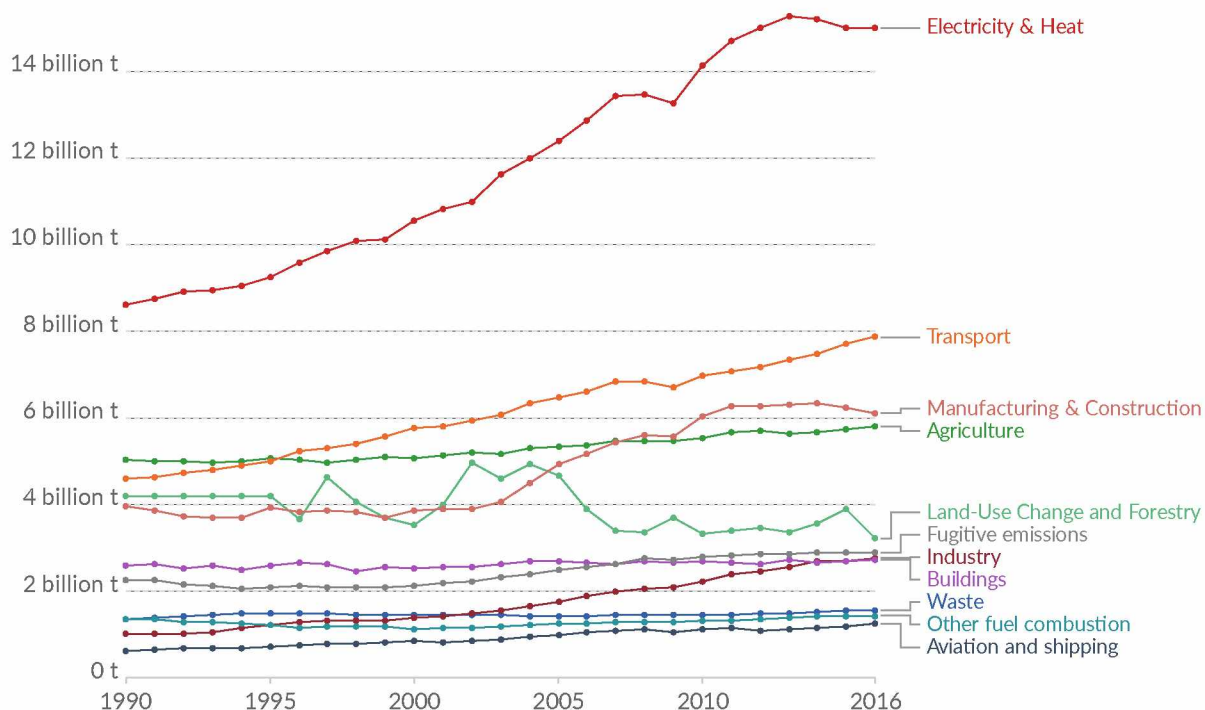


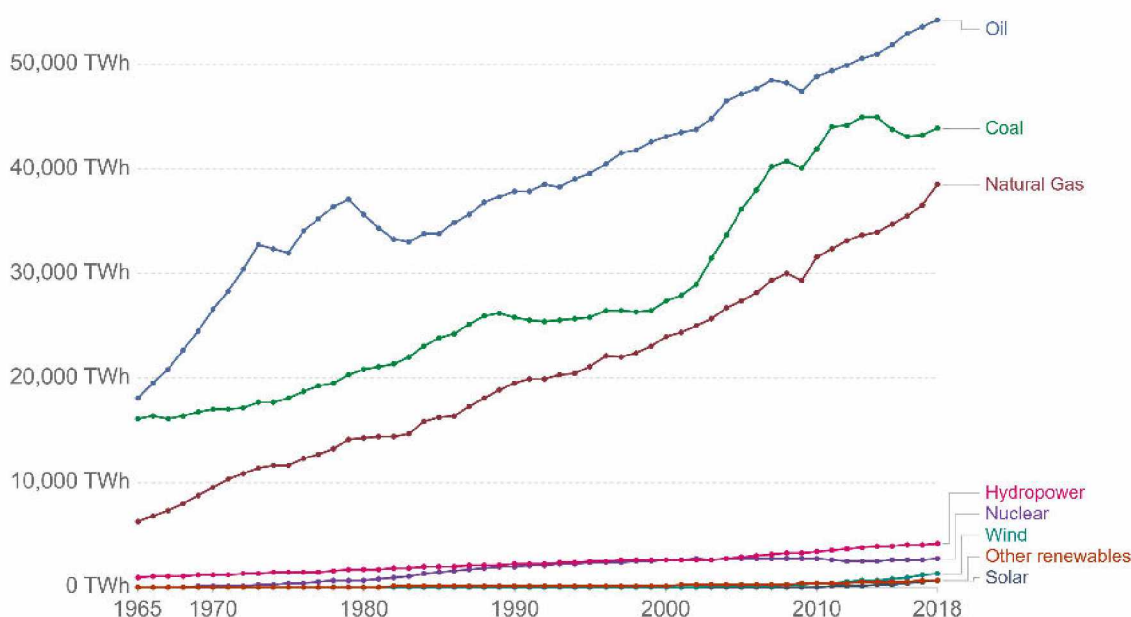
Figura 4: Emissão de gases do efeito estufa por setor no mundo. Fonte Ritchie; Roser (2017)

Considerando-se agora as fontes de energia disponíveis no planeta, a humanidade tem uma de clara preferência: os materiais combustíveis como óleo, carvão e gás natural, que são fontes de energia que produzem esse tipo de emissão. Da Figura 5 é observada essa preferência, e ainda evidencia que, mesmo com os incentivos à produção de energias renováveis, as fontes tradicionais de energia têm tido um crescimento maior do que as chamadas fontes limpas de energia.

Primary direct energy consumption by source, World

Energy consumption is shown as direct primary energy. This means this does not correct for fossil fuel inefficiencies in conversion to useful energy estimates.

Our World
in Data



Source: BP Statistical Review of Global Energy

OurWorldInData.org/energy • CC BY

Note: Includes only commercially-traded fuels (coal, oil, gas), nuclear and modern renewables. As such, it does not include traditional biomass sources.

Figura 5: Consumo de energia primária por fonte de energia. Fonte: Ritchie; Roser (2014). Gráfico atualizado em 2022.

No Brasil, o cenário mostra algumas pequenas alterações na maneira como se apresenta, mas não foge à regra. Apesar de termos uma taxa de utilização de energia hidroelétrica muito superior à média dos países membros da OCDE com 12,6% de sua energia sendo produzida em hidroelétricas frente a 2,1% que é o índice dos países do grupo Ministério de Minas e Energia (2019), ainda temos como fonte primária, os derivados do petróleo.

Fonte	Brasil		OCDE		Outros		Mundo	
	1973	2018	1973	2018	1973	2018	1973	2018
Derivados de Petróleo	45,6	34,4	52,6	35,4	29,9	25,8	46,1	31,7
Gás Natural	0,4	12,5	18,9	27,6	12,9	20,9	16,0	22,7
Carvão Mineral	3,2	5,8	22,6	16,6	31,1	34,4	24,6	26,1
Urânio	0	1,4	1,3	9,3	0,2	2,4	0,9	4,9
Hidro	6,1	12,6	2,1	2,2	1,2	2,6	1,8	2,6
Outras não Renováveis	0	0,6	0	0,4	0	0,1	0	0,3
Outras Renováveis	44,8	32,6	2,5	8,4	24,7	13,7	10,6	11,7
Bioenergia Sólida	44,3	23,6	2,4	4,6	24,7	11,8	10,5	8,9
Bioenergia Líquida	0,5	7,5	0	1,02	0	0,17	0	0,64
Eólica	0	1,45	0	1,40	0	0,61	0	0,91
Solar	0	0,103	0	0,77	0	0,59	0	0,63
Geotérmica	0	0	0,16	0,64	0	0,53	0,1	0,54
Total (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
dos quais renováveis	50,8	45,3	4,6	10,6	26,0	16,3	12,5	14,3
Total - Mtep	82,2	288,4	3.741	5.385	2.105	8.109	6.109	14.175
% do mundo	1,3	2,0	61,2	38,0	34,5	57,2		

Notas: a) para 2018, a exceção do Brasil, estimativas DIE/MME com base em indicadores da Agência Internacional de Energia; b) somente o Mundo inclui bunker: 2,8% da OIE em 2018; c) carvão inclui gases da indústria siderúrgica; d) "outros" exclui OCDE e Brasil

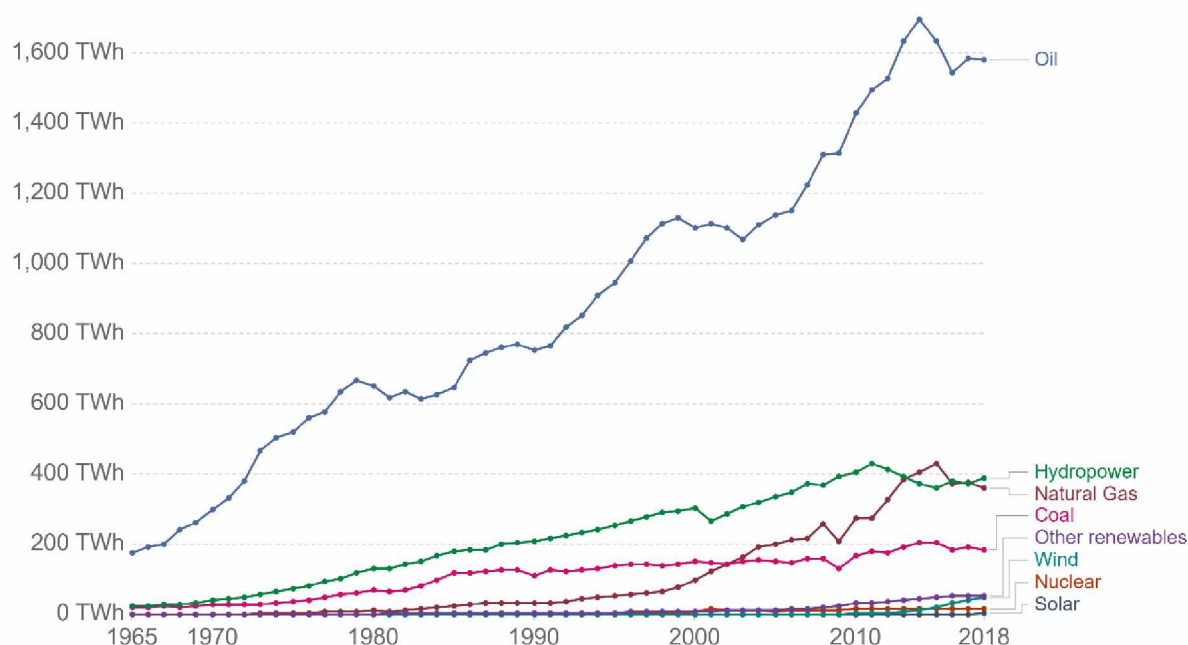
Figura 6: Oferta Interna de Energia no Brasil e Mundo (% e tep). Fonte: (Ministério de Minas e Energia 2019)

Com essas informações em mãos, pode-se afirmar que há uma necessidade no estudo de maneiras de se continuar aumentando a produção de energia, sempre aliada ao estudo das emissões e do impacto ambiental que pode estar sendo causado com esse aumento na produção.

Primary direct energy consumption by source, Brazil

Energy consumption is shown as direct primary energy. This means this does not correct for fossil fuel inefficiencies in conversion to useful energy estimates.

Our World
in Data



Source: BP Statistical Review of Global Energy

Note: Includes only commercially-traded fuels (coal, oil, gas), nuclear and modern renewables. As such, it does not include traditional biomass sources.

OurWorldInData.org/energy • CC BY

Figura 7: Consumo de energia primário por fonte no Brasil. Fonte: Ritchie; Roser (2014). Gráfico atualizado em 2022.

Uma das possíveis soluções para que se continue aumentando a produção de energia através do uso de combustíveis seria aumentar, substituir os combustíveis de origem fóssil por biocombustíveis como o biodiesel. Entretanto, a simples substituição sem aprofundamento nos possíveis impactos não é o caminho. Existem indícios que combustíveis com maior teor de biodiesel em suas misturas podem trazer consigo, o aumento na produção de óxidos de nitrogênio (NO_x), gás com alto potencial de impacto na potencialização do efeito estufa e possíveis impactos ambientais causados na produção energética (Hoekman; Robbins (2012), Palash et al. (2013), Eckerle et al. (2009))

Os combustíveis são transformados em energia através de motores de combustão. Assim pensando, com o intuito de criar maneiras de se estudar a produção

de energia mais utilizada no mundo de maneira mais adequada, neste trabalho será desenvolvida uma ferramenta computacional/modelo matemático que avalia a quantidade de emissões produzidas durante o processo de transformação de energia de um motor a combustão interna, movido a diesel, biodiesel e misturas entre eles.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

No primeiro Capítulo 1 foi apresentada a motivação para realização deste trabalho, além da organização e estruturação do mesmo. No Capítulo 2 será feita uma fundamentação teórica dos conceitos abordados e utilizados durante o desenvolvimento do trabalho, seguida de uma revisão bibliográfica para que se determine o estado da arte deste campo de estudo. No Capítulo 3, baseados no que foi mapeado anteriormente, estão descritos o objetivo geral deste projeto, estratificado em objetivos específicos. No Capítulo 4 são descritos os métodos utilizados para que estes objetivos sejam devidamente atingidos. Na sequência, o Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos através do método descrito e discussão a seu respeito; e por fim, no Capítulo 6, as conclusões alcançadas pelas análises dos resultados referentes a cada um dos objetivos propostos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, será feita uma breve revisão sobre os conceitos abordados e utilizados neste trabalho, com o intuito de esclarecê-los ao leitor e tornar evidente a abordagem e nomenclaturas utilizadas ao longo do desenvolvimento desta pesquisa. Dentre os temas abordados estão: o funcionamento de motores a combustão interna acionados por compressão movidos a diesel; conceitos ao redor de diesel, e biodiesel e; a produção de emissões durante os processos de combustão desses combustíveis.

Por fim, é feita uma revisão de trabalhos recentes a respeito da modelagem matemática de motores a combustão e da produção de emissões, com o intuito de identificar pontos de atuação para esta pesquisa e mapear a melhor abordagem para solução da proposta deste trabalho.

A seguir iniciamos a revisão pelo tema de motores a combustão interna seguidos das suas fontes de energia e emissões, que são o enfoque deste trabalho.

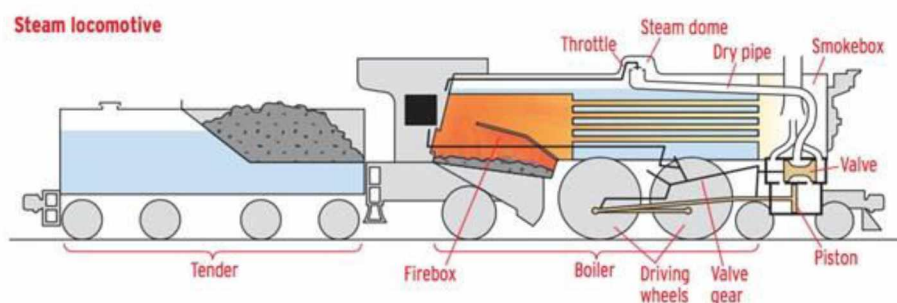
2.1. MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA

Motores a combustão são, em fundamento, máquinas de transformação de energia (definição primária de motores), em especial, energia química em energia cinética, ou energia mecânica. A primeira oriunda dos combustíveis inseridos no ciclo de trabalho, e a segunda sendo produzida no eixo de potência do equipamento. Essa transformação é dada através de uma reação de combustão, que dá nome à classe de motores.

Os motores a combustão podem ser construídos de maneira que a energia do combustível seja extraída de duas maneiras diferentes, gerando assim as duas categorias de motores a combustão. Aqueles onde a reação ocorre em uma câmara ou combustor separado do motor são motores a combustão externa. Já os que possuem um local preparado para que a reação de combustão ocorra internamente, são os chamados motores a combustão interna. (Ferguson; Kirkpatrick (2016), Ganesan (2012))

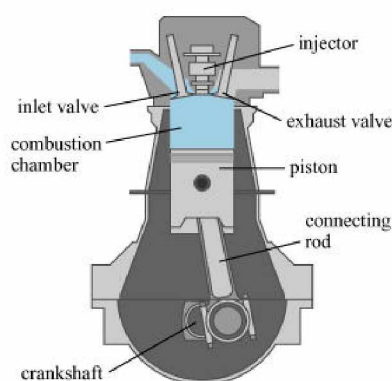
Como forma de ilustrar melhor, as Figura 8 (a) e (b) mostram uma locomotiva a vapor e um motor a diesel, como exemplos de motores a combustão externa e interna, respectivamente.

a)



Fonte: How a steam locomotive works | Trains Magazine n.d. (Disponível em: <https://trn.trains.com/railroads/abcs-of-railroading/2006/05/how-a-steam-locomotive-works>)

b)



Fonte: Energy efficiency of vehicles n.d. (Disponível em: http://www.hk-phy.org/energy/transport/print/vehicle_phy_print_e.html)

Figura 8: Esquemas de funcionamento de a) Locomotiva a vapor e b) Motor a Diesel

O nosso caso de estudo trata das emissões de motores a combustão interna, portanto é neles que focaremos os próximos parágrafos.

Ganesan (2012) classificou os motores a combustão interna em função de características funcionais e de operação. Ele separa os motores conforme características de operação, sendo elas:

Tabela 1: Resumo características de motores a combustão interna. Fonte: Ganesan (2012)

Quantidade de tempos dentro de um ciclo do motor:	Modelo de câmara de combustão	Tipo de ignição:	Tipo de Resfriamento:
2 tempos; ou 4 tempos.	- Motores Rotativos (Motor de Wankel); ou - Motores Alternativos (Motores Cilindro/Pistão).	- Ignição por centelha; ou - Ignição por compressão	- Resfriamento a ar; ou - Resfriamento a água.

Como exposto, motores podem operar em dois tipos de ciclos quando olhamos para os tempos ou etapas do ciclo termodinâmico. Existem motores com ciclos de dois tempos e motores com ciclos de quatro tempos.

Os motores de quatro tempos são assim chamados pois seu funcionamento pode ser descrito em quatro etapas bem definidas. Estas etapas são:

- Admissão;
- Compressão/Ignição;
- Expansão; e
- Exaustão.

Na Figura 9, temos exposto um ciclo completo separado em seus quatro tempos. Este ciclo é referente a um motor acionado por centelha (*SI engine*), que possui algumas diferenças frente ao motor acionado por compressão. Estas diferenças se dão por conta dos dois ciclos termodinâmicos nos quais podem trabalhar os motores quatro tempos: os ciclos Otto e Diesel.

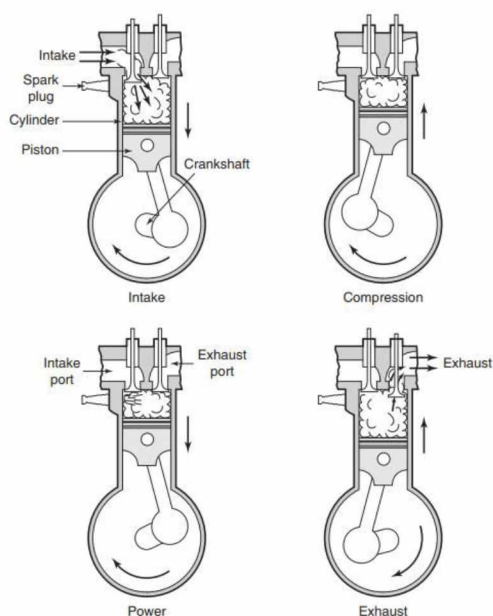


Figura 9: Ciclo de um motor 4 tempos acionado por centelha - Ciclo Otto. Fonte: Ferguson; Kirkpatrick (2016).

Estes dois ciclos se diferem basicamente na maneira em que acontece a adição de calor. No ciclo Otto, temos adição de calor a *Volume Constante* enquanto no ciclo Diesel, essa etapa do processo ocorre a *Pressão constante*. A seguir, seguem diagramas nas Figura 10 e Figura 11 dos ciclos termodinâmicos exemplo desses ciclos.

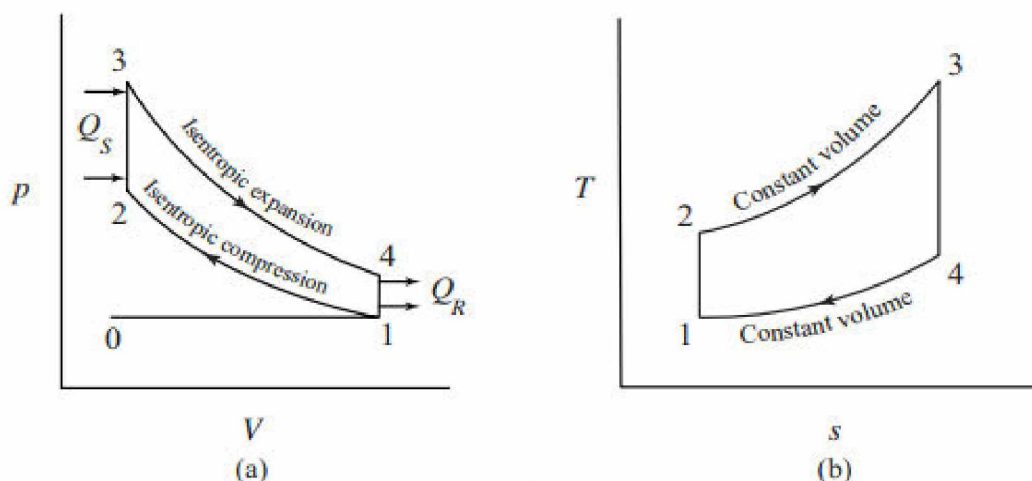


Figura 10: Diagramas P-V (a) e T-s (b) de um Ciclo Otto. Ciclo o que opera com adição de calor a Volume Constante. Fonte: Ganesan (2012)

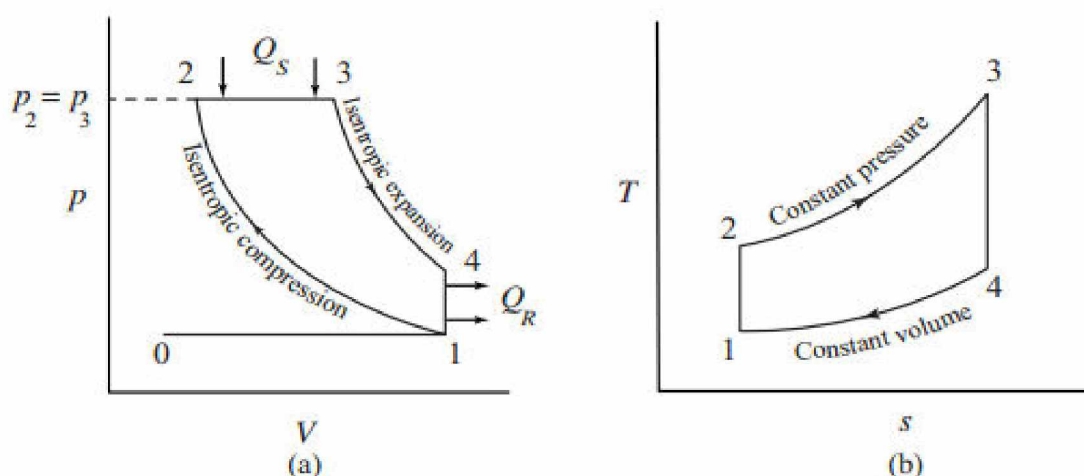


Figura 11: Diagramas P-V (a) e T-s (b) de um Ciclo Diesel. Ciclo o que opera com adição de calor a Pressão Constante. Fonte: Ganesan (2012)

Por conta dessa diferença conceitual, algumas diferenças construtivas e de operação podem ser observadas. Como por exemplo, o motor que opera em ciclo Otto em seu tempo de admissão adiciona a mistura pronta de ar/combustível à sua câmara de combustão, enquanto no motor Diesel, apenas ar é admitido, e só ao final da compressão é que o combustível é injetado diretamente na câmara de combustão. Os motores Diesel não necessitam de centelha para que se inicie a ignição, diferentemente dos motores de ciclo Otto.

Podemos observar melhor as diferenças entre eles em uma tabela comparativa, adaptada de Ganesan (2012), abaixo:

Tabela 2: Comparação entre motores operando em Ciclo Otto e Diesel. Fonte: Adaptada de Ganesan 2012, pelo autor.

	<i>Motores operando a Ciclo Otto</i>	<i>Motores operando a Ciclo Diesel</i>
<i>Combustível</i>	Gasolina ou outro combustível altamente volátil com alta temperatura de auto ignição	Óleo Diesel. Temperatura de auto ignição baixa
<i>Injeção de Combustível</i>	Mistura ar/combustível injetada durante a admissão	Combustível adicionado somente após a compressão do ar.
<i>Controle de Carga</i>	Controla-se a carga do motor através da quantidade de ar admitida	Controla-se a carga através da quantidade de combustível injetada
<i>Ignição</i>	Ignição por centelha	Auto ignição ocorre por conta da alta temperatura do ar, devida a alta compressão deste
<i>Taxa de Compressão</i>	Varia de 6 a 10. Limite superior definido pela qualidade do combustível	Varia de 16 a 20. Limite superior dado pelo aumento do peso do motor
<i>Velocidade</i>	Opera a altas velocidades devido a leveza do motor e a homogeneidade da combustão	Devido ao alto peso e a combustão heterogênea, operam a baixas velocidades
<i>Eficiência térmica</i>	Baixas em comparação aos motores Diesel, por conta da baixa Taxa de Compressão	Elevadas em comparação ao Ciclo Otto, devido às altas Taxas de Compressão
<i>Peso</i>	Mais leves devido aos picos de pressão menos rigorosos	Pesados devido aos altos picos de pressão sofridos

2.2. COMBUSTÍVEIS

Combustíveis são os compostos químicos utilizados para reagir juntamente com o oxigênio em uma reação de combustão. Como discutido no capítulo 1, a maior fonte de energia ainda utilizada pelo homem são os combustíveis. Com o surgimento das anomalias climáticas e a constante comparação e tentativa de relacioná-las à utilização de combustíveis devido à produção de CO_2 na reação de combustão, os combustíveis vem sendo objeto de um grande enfoque de estudo e discussão, na

tentativa de substituição destes por outras fontes de energia ou por combustíveis menos danosos, ou na criação de novas formas, mais ambientalmente sustentáveis, de produzi-los.

Apesar das tentativas de redução na utilização dos combustíveis, previsões como as de Atabani et al. (2012) ainda mostram um crescimento na utilização de óleos como fonte de energia nas próximas décadas.

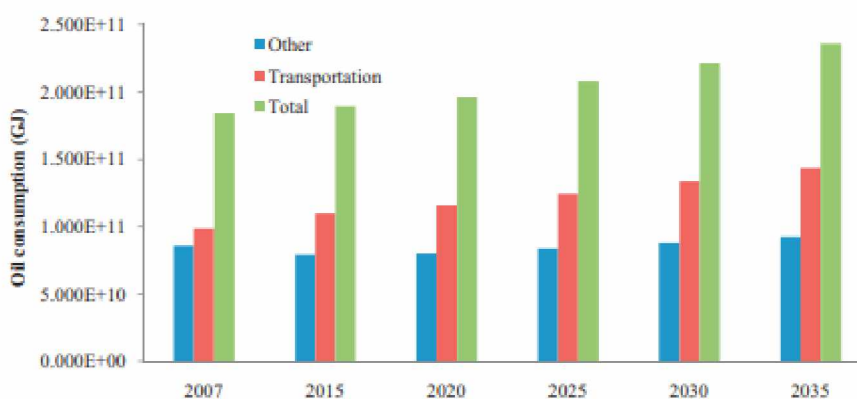


Figura 12: Previsões de consumo de Óleo em GJ de 2007 a 2035. (Atabani et al. (2012))

Dentre os combustíveis mais utilizados, está o óleo diesel. De acordo com a Administração de Informação sobre Energia dos Estados Unidos (EIA), o óleo diesel foi responsável por 23% de toda a energia utilizada no setor de transportes (EIA (2020)), o que mostra a relevância desse tipo de fonte de energia na sociedade.

2.2.1. Diesel

O óleo Diesel, ou somente Diesel, segundo Turns (2012), é uma mistura de hidrocarbonetos formulada especificamente para uso em motores a ignição por compressão (i.e motores diesel). Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o Diesel é um derivado do petróleo composto principalmente por hidrocarbonetos de 8 a 16 carbonos junto a compostos em menor quantidade como nitrogênio, enxofre e oxigênio. Em território nacional, encontra-se dois tipos de óleo diesel rodoviário, o S10 e S500, e um não rodoviário, o S1800, além do óleo diesel marítimo. (“Óleo Diesel” (2016))

Os óleos rodoviários são diferenciados pelo seu baixo teor de enxofre, sendo o do S10, 10ppm e o do S500, 500ppm. O óleo não rodoviário apresenta um teor mais elevado de enxofre e não recebe aditivos. É utilizado principalmente para geração de energia e transporte ferroviário. O óleo marítimo por sua vez, tem como principal característica, um ponto de fulgor mais elevado que os outros, sendo este de 60°C, frente a 38°C dos outros tipos de diesel. Estas informações estão presentes nas regulamentações da ANP RANP 50/2013 para Diesel Rodoviário, RANP 45/2012 para não rodoviário, e RANP 52/2010 para diesel marítimo. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2010, 2012, 2013)

Turns, 2012 fornece um gráfico que mostra a composição do diesel comercial em função dos diferentes compostos de carbono presentes na composição do combustível. No gráfico aqui exposto na Figura 13 pode-se visualizar as quantidades dos compostos pelo número de carbonos e pelos tipos de ligação presentes nas moléculas, desde alcanos, ciclanos, isoalcanos, até compostos mono e diaromáticos.

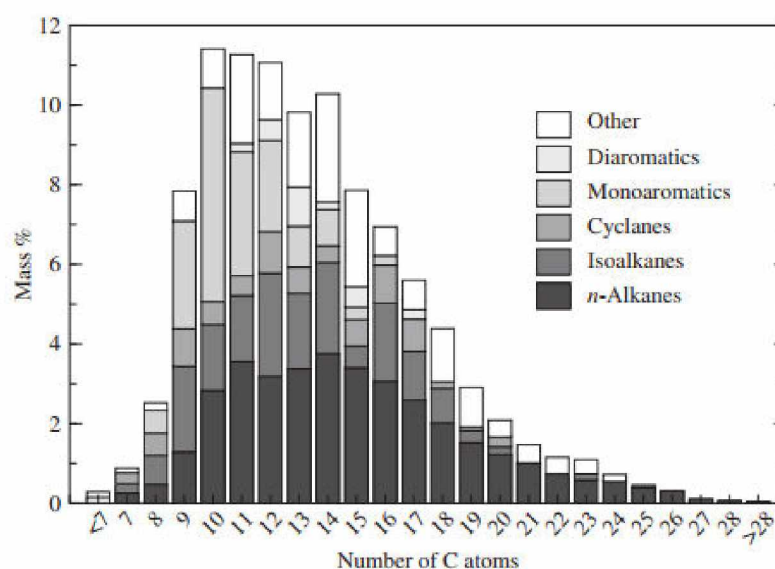


Figura 13: Composição detalhada do Diesel comercial. Fonte: Turns (2012)

2.2.2. Biodiesel

De acordo com o Laboratório Nacional de Energias Renováveis dos Estados Unidos (NREL), o biodiesel é um combustível feito a partir de óleos vegetais como soja, algodão e canola, óleos de cozinha reciclados, ou gorduras animais. Como podemos observar, todas essas fontes podem ser consideradas renováveis, uma vez que são fontes oriundas da agricultura ou reciclagem. (Shaine Tyson (2001))

Óleos vegetais vem sendo citados como possíveis combustíveis na literatura desde meados de 1940. Em 1938, entretanto, já havia uma proposição apontando para o que hoje chamamos de Biodiesel. (Knothe (2010))

O Biodiesel é definido quimicamente como um éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa ou também podem ser chamados de metil ésteres de ácidos graxos. A partir dos óleos, o processo pelo qual estes são submetidos para a produção do biodiesel é chamado de Transesterificação. (Shaine Tyson (2001))

Transesterificação é um termo geral para uma classe reações orgânicas onde um éster em presença de um álcool, é transformado em um outro éster e um outro álcool. No caso do biodiesel, a transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool em presença de um catalisador, no caso, um ácido ou base forte produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Schuchardt et al. (1998). Ainda é necessário um refino para separação apenas do éster.

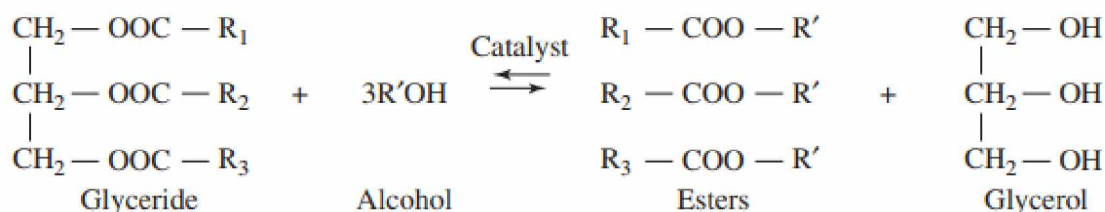


Figura 14: Reação esquemática da transesterificação. Fonte: Turns (2012)

A Figura 14 mostra uma reação esquemática da reação de transesterificação, onde R1, R2 e R3 são radicais de hidrocarbonetos de cadeia longa e o R' é o hidrocarboneto radical associado ao álcool utilizado na reação. Tipicamente, para produção de biodiesel, metanol e etanol são utilizados. (Turns (2012)).

No Brasil, o biodiesel vem sendo utilizado principalmente como mistura ao diesel fóssil. Segundo a ANP, a mistura começou a ser feita de maneira experimental em 2004. Entre 2005 e 2007, 2% de biodiesel poderia ser adicionado voluntariamente ao diesel comercial. A partir de 2008, a mistura de biodiesel passou a ser obrigatória no óleo diesel comercializado no Brasil, no teor de 2%. Desde então, vem-se aumentando gradativamente o teor da mistura, chegando até o patamar atual de uma mistura de 12% de biodiesel no diesel comercializado. As misturas de biodiesel são indicadas pela letra B seguida do teor da mistura. Por exemplo, a mistura de 2% é

chamada de B2 e a da 12%, B12. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2016a); AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2016b))

Como o biodiesel é obtido a partir, principalmente, de óleos vegetais, uma das vantagens de sua utilização frente ao diesel e outros combustíveis fósseis, está na redução da do acréscimo de CO_2 líquido na atmosfera. Como os vegetais necessitam da absorção de CO_2 durante o seu crescimento e cultivo, eles acabam por remover parte do CO_2 emitido pela queima do biodiesel, reduzindo assim, a produção líquida de CO_2 pela atividade humana.

Entretanto, não somente o CO_2 deve ser considerado para a avaliação do efeito de um combustível no ambiente. Um gráfico apresentado em um relatório da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos de 2002, mostra a variação das quantidades de gases do efeito estufa em função da concentração de biodiesel da mistura.

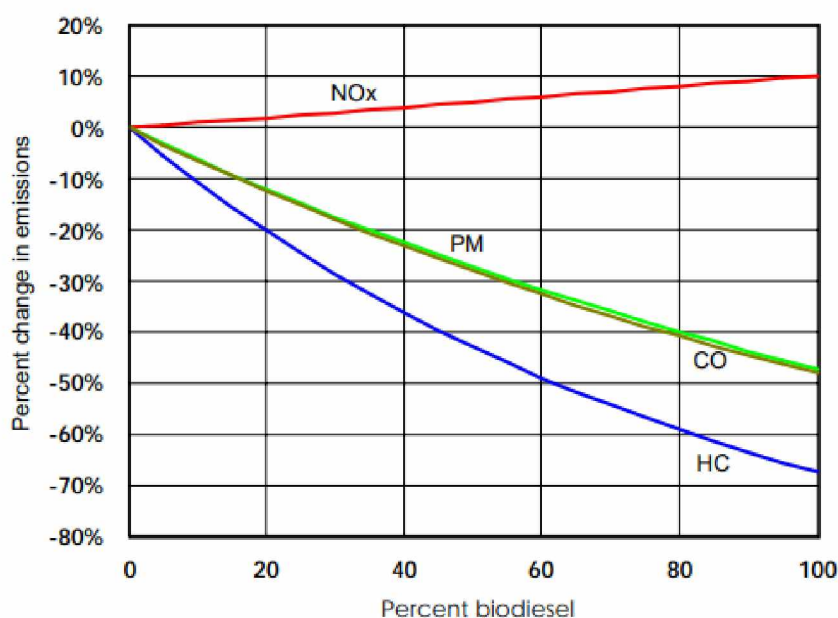


Figura 15: Impacto médio do biodiesel nas emissões de motores a diesel. Fonte: U.S. Environmental Protection Agency (2002)

Como podemos observar, apesar da queda no monóxido de carbono, há um acréscimo na emissão de óxidos de nitrogênio associada a concentração de biodiesel na mistura com o diesel.

2.3. EMISSÕES

Por definição, toda reação de combustão leva à produção de energia, liberada pela reação, água e dióxido de carbono, por definição. Entretanto, além do CO_2 , que por si só já é um problema ambiental, como exposto no capítulo 1, outros subprodutos podem ser emitidos por uma reação dessa natureza. Tratamos por emissão, tudo aquilo que é produzido e causa algum tipo de dano, seja à saúde humana ou ao meio ambiente.

As principais emissões além do CO_2 , produzidas em reações de combustão são os óxidos de nitrogênio e enxofre, monóxido de carbono, hidrocarbonetos residuais, não queimados ou parcialmente queimados e fuligem. (Turns (2012)).

2.3.1. Óxidos de Carbono

O CO_2 , é um composto presente na natureza, já que é produto de ciclos naturais de produção de energia e emitido pela respiração animal e vegetal. Entretanto, o acréscimo na sua concentração na atmosfera parece estar causando alterações no meio ambiente como as variações de temperatura anteriormente expostas.

Além disso, estudos como o de Solomon et al. (2009) mostram que algumas das alterações climáticas podem demorar até 1000 anos para serem revertidas após a interrupção das emissões de CO_2 causadas pela atividade humana. São apontados como exemplos desses impactos, a quantidade de chuvas em diversas regiões e o aumento do nível dos mares. (Solomon et al. (2009))

O CO , ou monóxido de carbono, é produto da combustão incompleta de compostos de carbono, que ocorre sempre paralela à combustão completa. A maior parte da sua concentração no ar é oriunda da queima de combustíveis em motores a combustão interna. O monóxido de carbono é extremamente tóxico ao ser humano, atacando o sistema respiratório, reduzindo a capacidade das hemoglobinas de carregar oxigênio. Pode causar danos na capacidade visual. Em exposições maiores que 12 horas, pode prejudicar em testes psicomotores. Em longas exposições, perto de 6 semanas, pode causar até danos estruturais no cérebro de animais. (Peirce et al. (1998))

2.3.2. Óxidos de Nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio que apresentam potenciais danos e são considerados emissões são: monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2) e óxido nitroso (N_2O). O dióxido e o monóxido são muitas vezes tratados como um grupo só, e chamados por NO_x .

A Agência de Proteção Ambiental americana (U.S. EPA) montou um relatório a respeito dos efeitos dos óxidos de nitrogênio sobre a saúde humana. Ele avalia multidisciplinarmente vários aspectos a respeito das emissões de NO_x , todos eles voltados a desvendar a possível correlação entre as concentrações de NO_x na atmosfera e danos à saúde humana, através da vasta revisão de artigos tratando desde os modos de emissões de óxidos de nitrogênio, até as doenças causadas em curto e longo prazo.

Em curto prazo, fica evidente no estudo a causa do agravamento de quadros respiratórios como asma e o surgimento de problemas cardiovasculares. Já em um olhar a longo prazo pode se observar efeitos em diversas partes do corpo humano e até o desenvolvimento de asma em pessoas que não relatavam este quadro. O mecanismo de efeito é resumido, tanto para curto quanto para longo prazo em um diagrama aqui exposto na Figura 16. (US Environmental Protection Agency (2016))

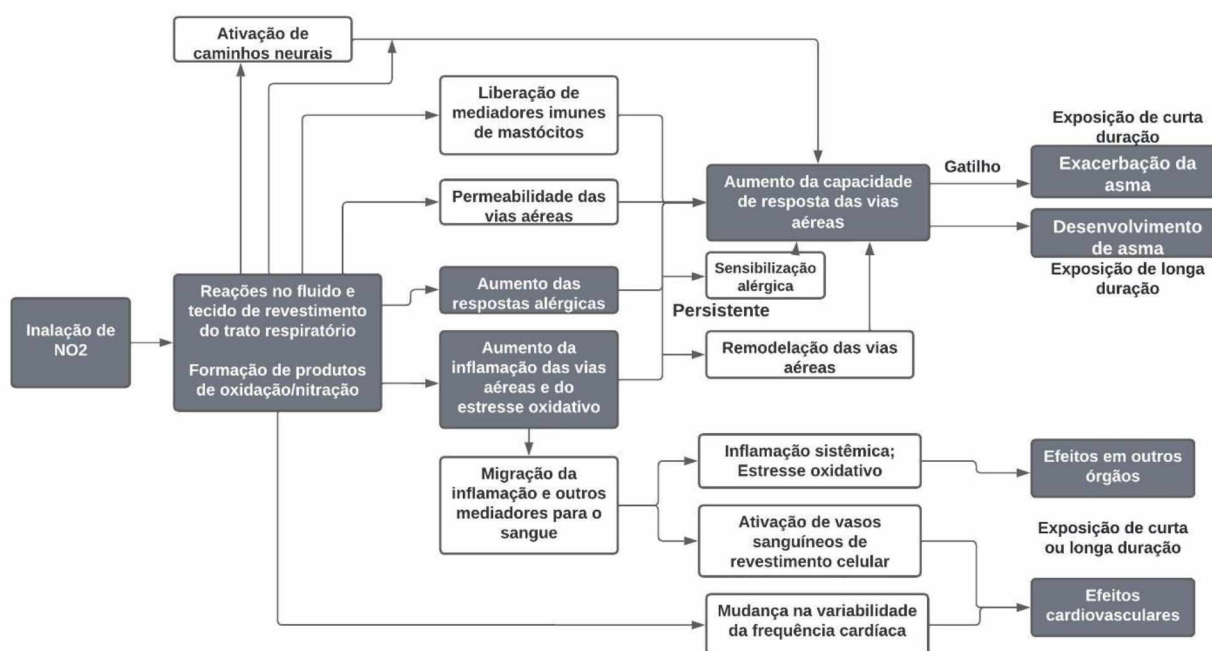


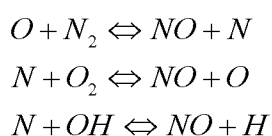
Figura 16: Efeitos do NO_2 na saúde humana a curto e longo prazo. Fonte: US Environmental Protection Agency (2016) (Tradução livre)

O N_2O por sua vez, tem seu maior malefício associado aos seus possíveis efeitos ambientais, sendo relacionado como um dos chamados gases do efeito estufa. (Atabani et al. (2012) e Kharecha; Hansen (2013) e Ritchie; Roser (2017))

A formação dos compostos NO_x formados em reações de combustão, segundo Turns (2012), pode ser descrito através de 4 mecanismos:

- NO térmico ou de mecanismo de Zeldovich;
- NO imediato ou mecanismo de Fenimore;
- Mecanismo N_2O intermediário; e
- Mecanismo NNH.

Hill; Smoot (2000) e outros autores mencionam ainda o NO do combustível ou mecanismo de Peshing e Wendt, para combustíveis que apresentam nitrogênio em sua composição. As características dos mecanismos serão melhor abordadas junto à abordagem do modelo matemático de formação do NO . Inicialmente, o mecanismo térmico ou de Zeldovich é aquele no qual a formação dos óxidos se dá devido às altas temperaturas atingidas na câmara de combustão do motor, que tornam possível a oxidação do nitrogênio presente na atmosfera.



Reação 1: Mecanismo de Zeldovich de formação do NO .

Já o mecanismo de Fenimore acontece devido a reação do nitrogênio com os hidrocarbonetos presentes no combustível, gerando principalmente ácido cianídrico (HCN) que depois oxida para a formação do NO . O mecanismo de NO imediato pode envolver uma vasta gama de reações ocorrendo na região de chama, como foi explicitado no diagrama criado pelo Instituto de Combustão de Pittsburgh na Pensilvânia e exposto por Turns (2012).

2.4. EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

A equação de Arrhenius é uma correlação desenvolvida empiricamente por Svante Arrhenius em 1889, homenageado com o nome da correlação. Através de suas observações, pode-se relacionar vários conceitos da cinética química para estimar a velocidade das reações. Sabe-se, portanto que a velocidade das reações depende da frequência com que as colisões entre as moléculas ocorrem (A), da energia necessária para que a reação ocorra (E_a), e da temperatura em que as moléculas se encontram (T). (Jensen (1985))

A equação 2.1 é a representação mais conhecida da equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

A constante " A ", relacionada à frequência das colisões também é conhecida como constante pré-exponencial. Além das constantes apresentadas, a constante dos gases " R " também faz parte do equacionamento.

Outra forma muito conhecida e utilizada da equação, é a sua forma apresentada na equação 2.2. Com ela é possível linearizar as constantes $\frac{E_a}{R}$ e A , através da formulação logarítmica da equação, tornando fácil estimar qualquer k que se encontre entre outros dois com temperaturas conhecidas. (Laidler (1984), Peleg et al. (2012))

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.2)$$

A principal virtude da equação para o presente trabalho é possibilidade de relacionar as reações químicas com as temperaturas às quais estão submetidas pelos seus meios. Aqui serão avaliados três cenários em que a diferença básica entre eles se dá pela temperatura, e assim, utilizaremos da correlação descrita pela equação (2.2) para estimar os valores de um dos cenários baseados nos resultados dos outros dois.

2.5. MODELOS MATEMÁTICOS

Este trabalho se propõe a resolver um problema através da criação e solução de um modelo matemático. Um modelo em seu sentido mais geral é algo que tenta

simular algo, cria uma versão que possa representar esse algo em uma particularidade ou ótica específica. Dessa maneira, em sua definição, sabemos que modelos não são a cópia ou a representação/reprodução completa de algo, mas sim uma versão simplificada que atenda às demandas a que for proposta. Ainda seguindo essa lógica um modelo matemático seria o que busca representar algum fenômeno, situação, acontecimento através de princípios traduzidos em linguagem matemática. (Sergeant; Bender (1979))

Modelos vem se tornando mais evidentes cientificamente e sua importância vem crescendo junto com o aumento da capacidade de processamento dos computadores, já que com a melhora das máquinas, problemas cada vez mais complexos podem ser solucionados através desse tipo de método. Através deles análises podem ser feitas a respeito de algum assunto, com alguma precisão, sem que se necessite de altos investimentos além do tempo computacional dispendido. (Ghershenfeld (1998), e Kirby; Dangelmayr (2003))

2.6. MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO E MINIMIZAÇÃO DE ERROS

Um dos caminhos escolhidos neste trabalho, para a determinação das constantes cinéticas que trataremos, é um método de minimização de funções conhecido por método de Nelder-Mead. Estabelecido em 1965 em um artigo publicado pelos autores que dão nome ao método (Nelder; Mead (1965)), este é um método de busca direta, pois depende apenas de um conjunto de pontos da função para encontrar um ponto máximo ou de mínimo e sem precisar de informações derivativas. (Givens; Hoeting (2013))

O método funciona da seguinte maneira: com uma coleção de pontos representando possíveis soluções, tem-se a definição de uma vizinhança, de um simplex, o qual será o alvo do esforço da busca pelo máximo ou mínimo. O algoritmo então partirá pela remodelação dessa vizinhança tentando substituir o pior ponto entre os atuais. (Wang; Shoup (2011))

Para a determinação do ponto que substituirá o pior, e remodelação da vizinhança, algumas possibilidades existem. Todos eles iniciam pela reflexão do simplex para o lado oposto ao pior vértice. Depois, uma série de mudanças são testadas para tentar avaliar a qualidade do ponto de reflexão e, conseqüentemente, do novo simplex, frente ao que se tinha anteriormente. (Gao; Han (2012))

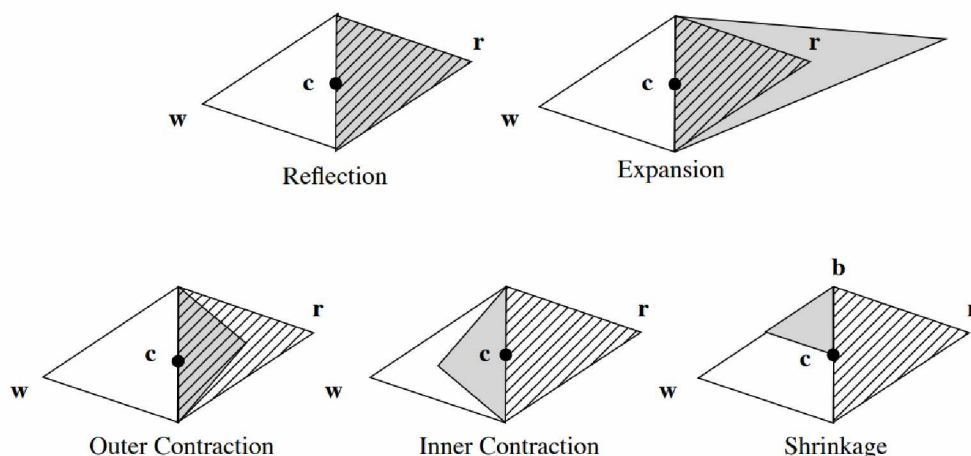


Figura 18: Cinco possibilidades de transformação do simplex. O triângulo liso representando o simplex atual. O triângulo hachurado, o simplex refletido. O triângulo cinza é o adotado na conclusão das respectivas transformações. “w” representa o pior ponto; “r”, o ponto de reflexão; “c” o centroide da melhor face e; “b” o melhor vértice (Adaptado de Givens; Hoeting (2013). Tradução livre)

Na Figura 18, estão representadas as cinco possíveis transformações do simplex, em um caso de análise bidimensional. Esses mesmos conceitos também se aplicam a análises tridimensionais, sendo o simplex tridimensional, um tetraedro.

Para que se determine a convergência através desse método, dois critérios são necessários: a) uma medida da mudança relativa dos vértices do simplex, ou uma mudança de sua área ou volume, no caso bi ou tridimensional; e b) uma avaliação a respeito dos valores da função objetivo, se aparentam ou não ter convergido. Apenas com a combinação dessas duas avaliações é que se pode determinar a convergência ou não do algoritmo como um todo. Galántai (2021)

O método se mostra muito interessante, sendo capaz de performar em condições adversas como funções descontínuas ou até mesmo com a presença de ruído experimental entre os dados. (Dennis; Woods (1987), Barton; Ivey (1996))

2.7. ESTADO DA ARTE

Nesta seção serão revisados artigos recentes que tratam de modelos matemáticos que almejam resolver problemas similares, de maneira a mapear o campo de estudo e identificar um nicho de atuação e enfoque para este trabalho. Inicialmente trataremos de modelos matemáticos sobre motores a combustão interna como um todo e depois mais especificamente modelagens de emissões produzidas por esse tipo de motor.

2.7.1. Modelos de Motores a Combustão Interna

Observando o universo mais recente de pesquisas no que diz respeito a modelos de motores a combustão interna, iniciamos a revisão de trabalhos por um modelo analítico proposto por Kazmi (2007). O modelo trata de um motor que opera em ciclo Otto. O modelo separa-se em submodelos: modelo de corpo de borboleta, modelo das dinâmicas de ar e do combustível, e geração de torque, e estima as suas saídas com base nas pressões obtidas na câmara de combustão e a variação do volume dada pelo movimento do pistão. Seu modelo, é simples e baseado em conceitos fundamentais, mas não apresenta muitos resultados quanto à potência e consumo, além de não possuir boa descrição do método de validação. (Kazmi I. H. et al. (2007))

Kuleshov e Mahkamov (2008) refinaram um modelo de combustão multizona que funcionava para 100% diesel para que ele funcionasse com diferentes misturas de biodiesel de soja, colza e gordura animal. A validação foi feita com base em comparação de resultados com dados da literatura e os resultados foram satisfatórios para quantidade de calor liberada, produção de NO_x e material particulado. O método de cálculo das emissões, entretanto, não é explícito pelos autores. (Kuleshov; Mahkamov (2008))

Ra e Reitz (2008) fazem um modelo baseado em cinética química para combustão do n-heptano e do iso-octano. Combinando os mecanismos de combustão, chegaram a um mecanismo de reação reduzido para combustíveis primários (PRF). Utilizaram do código KIVA para comparar com seus resultados e assim fazer a validação através da comparação dos atrasos de ignição dos modelos. (Ra; Reitz (2008))

Patil (2013) desenvolve um aplicativo computacional para prever a performance de um motor alimentado com misturas de diesel e biodiesel. É feito um modelo analítico capaz de estimar a transferência de calor para fora do motor, as pressões internas, a temperatura dos gases de exaustão e as emissões de NO_x e fuligem. São utilizadas várias misturas de biodiesel para simulação e validação. Aqui não é abordado o consumo de combustível, nem as produções de outras emissões relacionadas às queimas de diesel e biodiesel. (Patil (2013))

Harch et al. (2014) desenvolveram um modelo para prever a performance de motores alimentados com biodiesel de semente de *Beauty Leaf* Australiana,

considerado um biodiesel de segunda geração. O modelo foi desenvolvido utilizando o software *AVL Fire* de modelagem em CFD. O modelo leva em conta a composição do combustível, velocidade de queima, tempo de combustão e o desenvolvimento da temperatura e pressão dentro da câmara de combustão. Comparam-se misturas B10, B5 e diesel puro. Não são feitos experimentos para ajuste e validação do modelo. Os resultados das simulações indicam a alimentação com B10 como sendo a melhor em relação à alta em performance e à redução em emissões. O modelo não apresenta boa exposição da sua parametrização tornando difícil a sua melhoria e desenvolvimento futuro, além de não validar os resultados experimentalmente. Ele faz uma análise quanto a emissões de NO_x , mas se restringe a essa categoria de emissões. (Harch et al. (2014))

Graciano et al. (2016) faz um modelo matemático de motores ICO, alimentados com misturas de diesel, biodiesel e biogás, baseado em parâmetros geométricos básicos do motor e em princípios de conservação de massa e energia. Ele desenvolve um modelo físico e matematicamente simples dividido nos tempos de funcionamento do motor. Além dos tempos, a combustão é tratada à parte, e é através da reação química de combustão que é calculado o valor do calor gerado no interior do motor. Métodos para considerar as perdas por radiação e atrito são utilizados para transferir o calor de combustão para a potência líquida produzida. O consumo de combustível também é estimado através da reação de combustão. Além disso, uma análise paramétrica é feita após os ajustes e validação experimental. O modelo apresentado é bem claro e simples; os métodos de validação e ajuste são bem descritos; o modelo leva em conta a reação de combustão e estima o consumo do motor, diferente dos outros. Ainda, porém, não faz a estimativa da produção das emissões principais atreladas à combustão. (Graciano et al. (2016))

Por fim, o trabalho recente feito por Salam et al. (2020) no qual revisa os avanços recentes em estudos empíricos e computacionais em motores a combustão interna acionados por compressão. Revisita modelos separando-os por tipos de modelos, sendo os modelos de previsão em: analíticos, de regressão, redes neurais; e os modelos de otimização em: método de superfície de resposta (RSM), método de Taguchi, e algoritmos genéticos. Ele enfatiza que apesar dos esforços e das diversas metodologias adotadas, ainda não fomos capazes de descrever completamente o modelo de maneira a termos uma otimização global. (Salam et al. (2020))

2.7.2. Modelos Matemáticos de Emissões de Motores a Combustão Interna

Agora buscou-se identificar melhor os modelos voltados à produzir/fornecer as estimativas de produção das emissões, que não aparentam ter sido o foco dos artigos anteriores apesar de terem sido abordadas em alguns deles. Dessa vez buscou-se por modelagens e simulações das emissões geradas nos processos de combustão em motores acionados por compressão.

No ano de 2000, Lapuerta et al. desenvolveram um modelo complexo para estimar as produções de emissões em motores a diesel. Foram consideradas 63 reações de formação e destruição de componentes para 8 grupos de reações, sendo eles: Dissociação e recombinação de radicais $H/O/OH$ (10 reações); Formação/Destruição de CO (4 reações); Formação/Destruição de NO térmico (3 reações); Formação/Destruição de N_2O (4 reações); Formação/Destruição de NO_2 (3 reações); Reações de compostos de Ciano HCN (10 reações); Reações de NH_i (12 reações) e; Reações de Enxofre (17 reações). O modelo utiliza pressões coletadas experimentalmente de um motor monocilindro 0.6L. As pressões coletadas são os principais *inputs* do modelo. O modelo obteve seus melhores resultados para misturas ar/combustível levemente ricas ($\lambda = 1,06$). O modelo conseguiu prever as emissões de NO e CO bem, mesmo após alterações de parâmetros de operação do motor, apesar das diferenças no monóxido de carbono previsto contra o medido não serem desprezíveis. O modelo apresenta uma modelagem química dos gases muito completa, mas parece pecar na modelagem da decomposição do combustível e não indica maneiras de se aplicar o modelo a outros motores que não a medição das pressões na câmara de combustão. (Lapuerta et al. (2000))

Löffler et al. (2006) propõem um modelo simplificado para as formações de NO_x na combustão de gás natural. Conseguem, através de um conjunto de 21 reações, baseadas nos mecanismos térmico e NNH , um modelo satisfatório e com uma abordagem simplificada, desconsiderando o mecanismo de NO_x imediato. Mostram através de seus resultados, que, para esse combustível, o mecanismo térmico começa a apresentar notoriedade a temperaturas acima de 1300 graus Celsius e antes disso, as formações são dominadas pelos mecanismos NNH e o N_2O/NO (Figura 19) (Löffler et al. (2006))

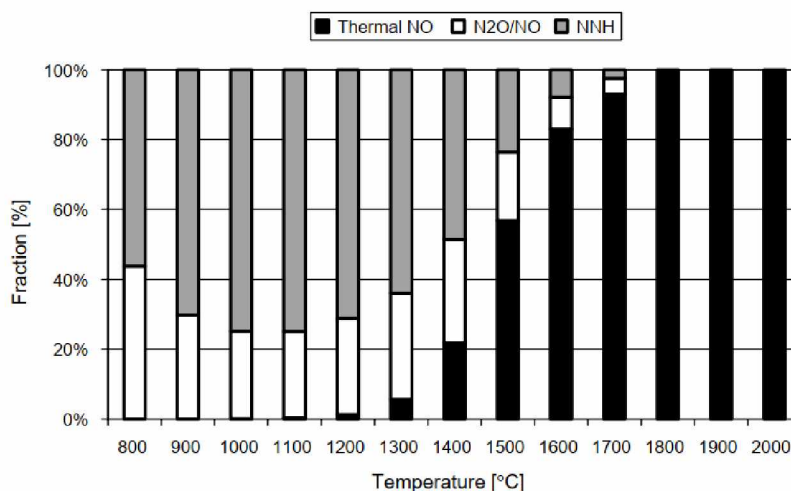


Figura 19: Frações de cada mecanismo de formação de NO durante a combustão de gás natural, obtido com o esquema simplificado de Löffler et al. Concentração de entrada 4 vol% CH_4 , 10 vol% O_2 , restante N_2 . Fonte: Löffler et al. (2006)

Yuan et al. (2007) utilizam-se do software KIVA – 3V para embasar uma modelagem da produção de emissões de NO_x utilizando biodiesel como combustível com o intuito de comparar esse tipo de emissões com as produzidas pelo diesel. O software foi modificado para poder incluir combustíveis não baseados em petróleo como o biodiesel. Foram comparados quatro combustíveis: Diesel D2, e os biodieseis de óleo de soja, de óleo residual reciclado e óleo de soja geneticamente modificada. As emissões de NO são modeladas baseadas no mecanismo de Zeldovich, com as constantes cinéticas calculadas com base no banco de dados do KIVA – 3V. Para as emissões de NO_x , utilizou-se um fator multiplicador β para extrapolar as emissões de NO para NO_x . Por fim conclui-se que ou o mecanismo de Zeldovich superestimou as produções de NO_x do biodiesel ou o fator β deve ser reduzido quando comparado com o β utilizado para o diesel, ou ambos. Modelos para avaliar estratégias de redução das emissões foram testados e indicaram que o aumento do ângulo do cone de spray de combustível pode reduzir significativamente a produção de NO_x do biodiesel de óleo de soja. O modelo apresenta bons resultados após a variação do coeficiente β . A limitação fica por conta da utilização de um modelo não público, e a falta das previsões de outras emissões como CO , CO_2 e SO_2 . (Yuan et al. (2007))

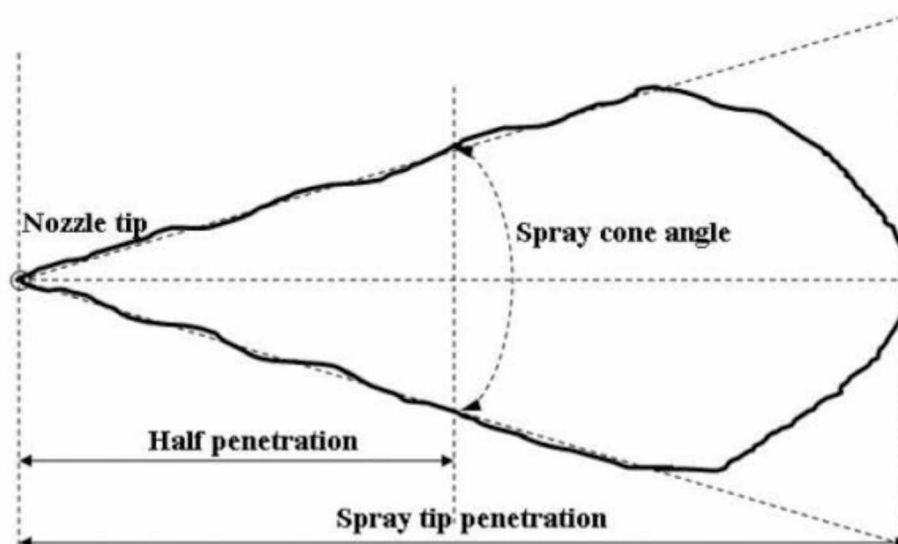


Figura 20: Definição do ângulo de cone de spray. Yuan et al. (2007)

Canacki et al. (2009) abordam o problema das emissões e performance de um motor alimentado com biodiesel de óleo de Dendê reutilizado. São utilizadas misturas diversas do óleo (B100, B50, B20 e B5) para medições de emissões e performance para diferentes velocidades de rotação à carga máxima. As predições, neste estudo, são realizadas por uma rede neural definida para mapear como as entradas de dados afetam as saídas. As entradas da rede neural são: poder calorífico inferior, densidade, viscosidade cinemática, número de cetanos, velocidade do motor, temperatura, umidade relativa e pressão. Para entender como as entradas influenciam as saídas, cinco redes neurais diferentes foram estudadas. As redes utilizam um conjunto de dados para treinamento e outro para validação. Os resultados de performance são torque (Nm), eficiência térmica (%) e consumo específico de combustível (g/kWh). Os resultados de emissões são CO (%), CO_2 (%), hidrocarbonetos não queimados, fumos (%) e NO_x (ppm). Por fim, as redes mostram um conjunto de respostas que descreve bem os resultados experimentais, mesmo que estes apresentem grande variação em suas medidas, devido à alta complexidade dos processos de formação. As previsões, parecem ser muito próximas à realidade e podem ser adaptadas a diversos combustíveis. Não é fácil de adaptar as previsões para outros motores, que não similares ao utilizado no estudo. O estudo não faz previsões de emissões relacionadas ao enxofre. (Canacki et al. (2009))

Outro estudo baseado em redes neurais foi feito por Li et al. (2010). O estudo foca em motores alimentados com biodiesel. Os dados de entrada, dessa vez são:

velocidade (rpm), torque (Nm) e consumo específico do motor (g/kWh), e admissão de ar (kg/h). As saídas escolhidas, por sua vez, foram: fumos emitidos (m^{-1}) e NO_x por produção de energia (g/kWh). Os erros relativos /entre os dados previstos pela rede e os dados experimentais foram de menos de 4% indicando uma boa correlação desenvolvida. O estudo obtém bons resultados de previsões de emissões, mas baseados em parâmetros de operação do motor, que podem facilmente apresentar erros se houver a tentativa de utilização desse modelo para outros modelos. Os resultados se limitam a emissões de NO_x e fumos. (Li et al. (2010))

Rao & Honnery (2013) fizeram um estudo comparativo de dois métodos de estimativas para as produções de NO_x . Foram analisados os mecanismos de Zeldovich e o método de Mellor. O método de Mellor leva em conta as reações de formação e destruição de N_2O para a produção de NO_x . Os resultados de pressão e liberação de calor foram muito próximos dos dados experimentais. As análises mostraram que o método de Mellor produziu resultados mais confiáveis e próximos da realidade que o mecanismo de Zeldovich. O artigo compara de maneira interessante dois métodos para previsões de NO_x e traz ainda uma análise afirmando que o método de Zeldovich pode trazer melhores resultados que os obtidos pelo estudo em questão, se for calibrado de uma maneira mais eficaz. (Rao; Honnery (2013))

Outro modelo utilizando o software KIVA é utilizado em um estudo conduzido por Li et al. (2013). Neste caso, o objeto de estudo são motores de carga leve que são estudados, juntamente com misturas de biodiesel B50, B20 e diesel puro. Os resultados mostram uma tendência no aumento da produção de NO_x com o aumento do teor de biodiesel da mistura. O modelo, entretanto, se limita a prever emissões de NO_x novamente, e não apresenta análises a respeito de parâmetros de performance como consumo de combustível e eficiência. (Li et al. (2013))

Em 2017, mais um modelo utilizando softwares foi desenvolvido. Para este trabalho, a aplicação AVL Boost foi a escolhida. As propriedades do diesel foram utilizadas da biblioteca do software enquanto as do biodiesel foram acrescentadas. A mistura estudada em comparação com o diesel é a B20. Os resultados comparam o consumo específico, produção de NO_x e CO , temperatura do cilindro e taxa de transferência de calor. As comparações indicam que os níveis de CO foram reduzidos para o biodiesel, provavelmente pela liberação do oxigênio do combustível,

aumentando a combustão completa no interior do cilindro. A maior densidade e menor poder calorífico do biodiesel, por sua vez, contribuíram para o maior consumo deste para mesma quantidade de potência produzida. Quanto ao NO_x , em geral, o biodiesel produziu maiores quantidades que o diesel. O modelo apresenta resultados em ótima concordância com os dados experimentais e as previsões muito bem explicadas pelo autor. Faltam previsões a respeito de outras possíveis emissões e facilidade quanto a modificações entre um modelo de motor e outro. (ALDHAIHAWI et al. (2017))

Petranović et al. (2017) estudaram a influência de biocombustíveis na formação de poluentes. O modelo foi feito utilizando software próprio, denominado *FIRE*. Os resultados das simulações com diesel foram utilizados para validação experimental, e posteriormente os resultados com biodiesel foram utilizados para análise e comparação. O modelo é baseado em submodelos de spray, para o combustível e modelos de formação do NO_x (térmico, imediato e do combustível). Os resultados deste modelo indicaram redução do NO_x quando biodiesel é utilizado como combustível, divergindo dos resultados de modelos citados aqui anteriormente. O autor comenta que os experimentos mostraram um aumento do NO_x para o biodiesel e indica que pode ser devido a parâmetros operacionais do motor. (Petranović et al. (2017))

Aldhaidhawi (2019) também utilizando o AVL Boost, estudam performance e produção de emissões quando temos variação do tempo de injeção de combustível no motor. O combustível avaliado no estudo é a mistura B15. O estudo indica queda de potência e torque do motor quando o B15 é utilizado para todos os tempos de injeção avaliados. O consumo de combustível do motor foi maior para o B15 em todos os tempos de injeção. Já para a eficiência térmica, o B15 apresentou valores maiores para quase todos os tempos de injeção. Quanto ao poluente NO_x , o biodiesel produziu maiores valores em todos os cenários. (Aldhaidhawi et al. (2019))

Rajak et al. (2019) estudam também, performance e emissões de motores acionados por compressão, porém alimentados com biodiesel de *Aegle*. Misturas B20, B40 e B100 são analisadas. Para análise foi utilizado o software Diesel – RK. Os resultados mostram aumento das emissões de CO_2 , NO_x e do consumo de combustível quando comparado com diesel (B0). Entretanto, reduções no material particulado, fuligem e fumos foram identificados em grandes quantidades (21,4%,

24,41% e 20,83% respectivamente). O modelo faz uma análise interessante das emissões com várias misturas de biodiesel, mas ainda não analisa as emissões de enxofre. (Rajak et al. (2019))

Com a preocupação ao redor das emissões do NO_x na utilização do biodiesel frente ao diesel, Rajkumar & Thangaraja (2019) fazem uma análise com misturas binárias de biodiesel de óleo de coco e óleo de semente de pongâmia (árvore nativa do subcontinente indiano e cresce em terras marginais sem competição direta com culturas alimentares (Singh et al. (2021))). Quatro misturas desses biodieseis foram analisadas. O estudo também busca avaliar a hidrogenação do biodiesel para reduzir a produção de NO_x . Os resultados demonstram que o processo de hidrogenação do combustível causa reduções significativas nas emissões de NO_x , podendo chegar a 18%. A adição de biodiesel de óleo de coco ao óleo de semente de pongâmia atrasa o início da ignição, o que indica redução na produção de NO . (Rajkumar; Thangaraja (2019))

Mais recentemente, Anwar et al. (2020) comparam quatro fontes de biodiesel diferentes (*beauty leaf*, semente de mamão, caroços de fruta e sementes de tomate), na proporção de mistura B20. As emissões analisadas foram: NO_x , CO_2 , CO , HC , material particulado, além da temperatura das emissões. O estudo utiliza de um modelo estatístico e análises de variância para realizar a otimização paramétrica. Os resultados indicaram que os parâmetros que mais afetaram as emissões foram a carga aplicada no motor e a velocidade de rotação. Ainda, as análises mostram resultados concordantes com os dados experimentais. O modelo cria equações de superfície com base em dados experimentais para fazer suas previsões. As superfícies são funções da mistura de biodiesel, carga aplicada e velocidade do motor. O modelo analisa uma variedade de emissões maior que a maioria dos estudos, porém não aborda as emissões de enxofre que ainda podem estar presentes pela quantidade de diesel fóssil presente na mistura B20. As superfícies são ajustadas a uma série de dados e podem estar limitadas a funcionar para casos semelhantes. (Anwar et al. (2020))

Por fim, dois artigos utilizam-se também de um método de superfícies, o método RSM (*Responde surface methodology*), para modelar motores a diesel. Simsek (2020) busca determinar os parâmetros de operação para motores a diesel alimentados com biodiesel de açafrão, canola, e óleo vegetal reutilizado. Faz também

análises quanto a emissões, embora não seja o enfoque do estudo. Mejia (2020) por sua vez, utiliza-se do método RSM para estudar os efeitos da pressão de injeção do combustível, tempo de início da ignição, e dos intervalos de injeção nas emissões e performance do motor. (Simsek; Uslu (2020); Mejiá et al. (2020))

2.7.3. Resumo do estado da arte

Na Tabela 3, encontra-se de forma mais clara, um resumo do estado da arte que foi estudado na seção anterior. Através desta análise, podemos perceber uma lacuna na literatura quando se trata de um modelo simples, com poucas variáveis de entrada que abranja uma grande variedade de misturas combustíveis, que tenha um embasamento físico-químico não puramente empírico e que analise tanto os óxidos de nitrogênio, como dióxido e monóxido de carbono ao mesmo tempo contando com validação experimental para a gama de misturas combustíveis abordada.

2.7.4. Desenvolvimento do Campo de Estudo

Para determinação do desenvolvimento do campo estudado, recorreu-se à plataforma *Web of Science* e seus relatórios de busca. Utilizando como tópicos simultâneos “*Internal Combustion Engines*” e “*Modeling*” foram encontrados 5203 artigos científicos. Destes, 4002 artigos foram publicados de 2010 até 2020. Isso representa 77% de todas as publicações que tratam desses tópicos, indicando a relevância e atualidade do assunto tratado. Na Figura 21, fica evidente o crescimento dessas publicações ao longo da última década.

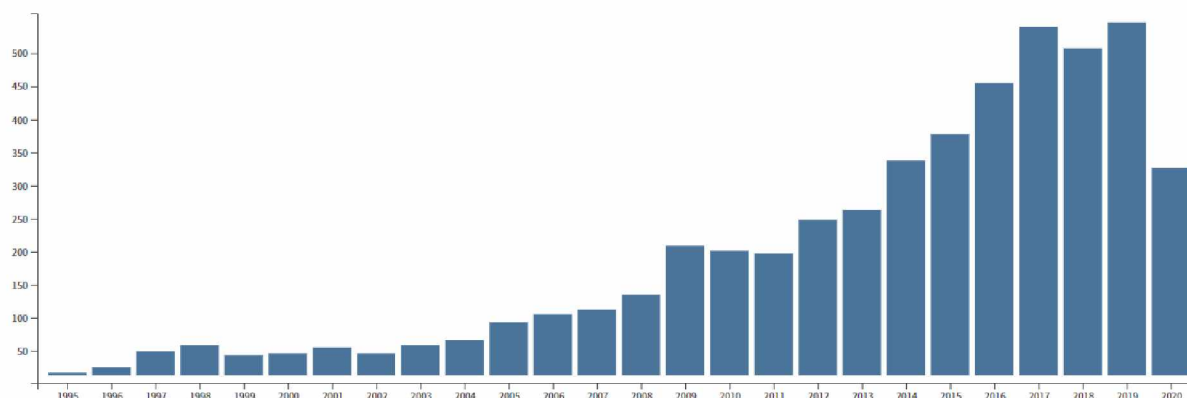


Figura 21: Crescimento das publicações a respeito dos tópicos “*Internal Combustion Engines*” e “*Modeling*” de 1995 a 2020. Fonte: Web of Science

Esse aumento significativo, pode servir como ilustração à relevância que a comunidade científica vem dando a esse tipo de estudo com o passar dos anos recentes.

Tabela 3: Resumo do estado da arte dos modelos matemáticos de produção de emissões por motores movidos por misturas de diesel e biodiesel

Autores (Ano)	Objetivo do modelo	Grupo completo das emissões?	Fácil ajuste para vários motores?	Potência através da reação de combustão?	Misturas de combustíveis?
Lapuerta et al. (2000)	Modelo químico das produções de emissões em motores a diesel	Sim	Não	Não	Não
Löffler et al. (2006)	Modelo dos mecanismos de NOx no gás natural	Não	Não	Não	Não
Yuan et al. (2007)	Produção de NOx em motores a diesel e biodiesel	Não	Sim	Não	Sim
Canakci et al. (2009)	Rede neural para produção de emissões em motores a biodiesel de óleo de dendê e misturas	Não	Não	Sim	Sim
Li et al. (2010)	Rede neural para produção de emissões em motores a biodiesel	Não	Não	Não	Sim
Rao; Honnery (2013)	Comparar dois modelos de produção de NOx	Não	n/a	n/a	n/a
Li et al. (2013)	Produção de NOx em motores a biodiesel de baixa carga	Não	Não	Não	Sim
Aldhaidhawi et al. (2017)	Comparação emissões entre diesel e biodiesel B20	Não	Não	Não	Não
Petranović et al (2017)	Modelos de spray de combustível para prever emissões de NOx comparativo entre diesel e biodiesel	Não	n/a	n/a	Não

Tabela 3 (continuação): Resumo do estado da arte dos modelos matemáticos de produção de emissões por motores movidos por misturas de diesel e biodiesel

Autores (Ano)	Objetivo do modelo	Grupo completo das emissões?	Fácil ajuste para vários motores?	Potência através da reação de combustão?	Misturas de combustíveis?
Aldhaidhawi et al. (2019)	Avaliação a variação do tempo de injeção na produção de emissões	Não	n/a	n/a	Não
Rajak et al. (2019)	Modelo para avaliar performance e produção de emissões com misturas de biodiesel	Não	Não	Não	Sim
Rajkumar; Thangaraja (2019)	Comparar misturas de biodiesel de diferentes fontes e suas emissões	Não	n/a	n/a	Sim
Anwar et al. (2020)	Modelo RSM para emissões de diferentes tipos de biodiesel	Não	Não	Não	Sim
Simsek; Uslu (2020); Mejía et al. (2020)	Modelo RSM com parâmetros operacionais como entrada de dados	Não	Sim	Não	Sim

3. OBJETIVOS

3.1. DESAFIOS

Como pode-se observar após uma análise dos estudos recentes sobre o assunto, ainda se fazem necessários modelos onde:

- A implementação de diversos modelos de motores ICO seja de simples formulação e implementação, apresentando resultados satisfatórios;
- A produção de emissões tenha ligação com a reação de combustão no modelo;
- O modelo abranja uma grande variedade de misturas de combustível entre diesel e biodiesel;
- A solução geral do sistema seja rápida do ponto de vista computacional;
- Modelos teóricos validados experimentalmente que cubram tanto os óxidos de nitrogênio, bem como dióxido e monóxido de carbono

Com base nestes desafios traçamos os objetivos do presente trabalho, expostos na sequência.

3.2. OBJETIVO GERAL

Modelar e simular a produção de emissões de motores a combustão interna de ignição por compressão (ICO) alimentados por misturas diesel/biodiesel.

3.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que seja possível alcançar o objetivo geral descrito acima, definem-se os seguintes objetivos específicos:

- i. Acrescentar ao modelo matemático desenvolvido anteriormente por Graciano et al. (2016) a modelagem da produção de emissões do motor ICO;
- ii. Ajustar o modelo matemático para dois conjuntos de dados experimentais coletados por Mاتيolo et al. (2020);
- iii. Validar experimentalmente o modelo matemático com novo conjunto de dados intermediário entre os dois usados no ajuste, também coletado por Mاتيolo et al. (2020).

4. METODOLOGIA

O presente capítulo busca apresentar detalhes sobre o método de investigação e modelagem que será utilizado para alcançar os objetivos do trabalho. Desde o modelo matemático termodinâmico base de um motor a combustão interna acionado por compressão que será utilizado, as reações químicas nas quais as produções de emissões serão baseadas, e o método numérico utilizado para solucionar o modelo do motor. Ao final, é apresentado também a metodologia aplicada na obtenção dos dados experimentais para validação do modelo da produção de emissões.

4.1. MODELAGEM DO MOTOR A COMBUSTÃO INTERNA ACIONADO POR COMPRESSÃO

Antes de pensarmos em prever as emissões de um motor a combustão interna acionado por compressão, devemos ter uma maneira de prever o comportamento do motor no que diz respeito ao seu ciclo de funcionamento. Devemos conseguir entender como as variáveis atreladas à operação do motor variam ao longo do seu ciclo termodinâmico.

Saber o quanto valem as variáveis de operação do motor (Pressão e Temperatura) nos intervalos de tempo ao longo do ciclo termodinâmico do mesmo é o primeiro passo na estimativa da produção de emissões, já que essas duas medidas são diretamente relacionadas às taxas de produção das principais emissões de um motor desse tipo. Por exemplo, o NO_x , como foi discutido anteriormente, tem sua produção principal na faixa de elevadas temperaturas onde o mecanismo de Zeldovich acontece.

Para solução dessa etapa, propõe-se utilizar o modelo matemático descrito por Graciano et al. (2016) que apresenta um modelo termodinâmico simples, baseado na geometria do motor e na composição do combustível e consegue resultados muito satisfatórios para as estimativas de Torque, Potência, eficiência, e consumo de combustível através das medidas de pressões e temperaturas ao longo do ciclo termodinâmico do motor.

Este trabalho tem como objetivo dar continuidade ao trabalho de Graciano et al. (2016)., juntamente com outros projetos também desenvolvidos no NPDEAS na UFPR. Paralelamente, há trabalhos buscando a modelagem de segunda lei para este

modelo, e, também a coleta de dados experimentais para validação experimental dos resultados destes dois trabalhos (segunda lei e emissões).

Deste ponto em diante dividiremos a exposição do modelo em subcapítulos para facilitar a sua compreensão. Primeiramente uma breve introdução juntamente das hipóteses simplificadoras adotadas; depois um detalhamento maior de cada um dos tempos de operação do motor; e por fim uma exposição das variáveis de saída.

4.1.1. Introdução do modelo termodinâmico do motor ICO

Como dito, o modelo baseia-se em parâmetros geométricos do motor. Esses parâmetros são:

Tabela 4: Parâmetros geométricos do motor abordados no modelo

Parâmetros Geométricos do Motor			
H_{cil}	- Altura do cilindro [m]	V_m	- Volume morto da câmara de combustão [m^3]
V_{cil}	- Volume do cilindro [m^3]	Cil	- Volume útil da câmara de combustão [m^3]
D_{pist}	- Diâmetro do pistão [m]	CS	- Diâmetro do virabrequim [m]
PMS	- Ponto morto superior	ROD	- Comprimento da biela [m]
PMI	- Ponto morto Inferior	θ	- ângulo de giro do virabrequim [rad]

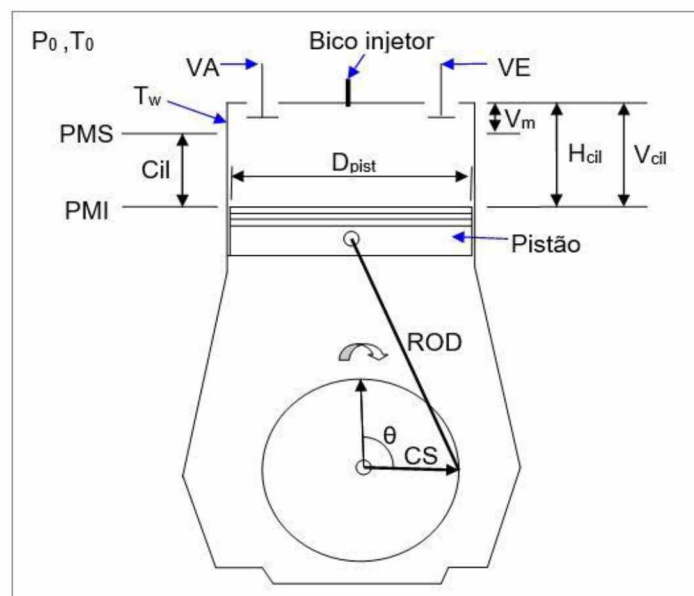


Figura 22: Diagrama esquemático de um motor ICO. Fonte: Adaptado de Graciano et al. (2016).

Além dos parâmetros, o diagrama da Figura 22 indica a pressão e temperatura atmosférica (P_0, T_0 respectivamente); a temperatura na parede da câmara de combustão T_w ; e as válvulas, de admissão e escape VA e VE .

As hipóteses adotadas para fins de tornar o modelo mais simples foram:

- Comportamento de gás ideal para a mistura fluida de trabalho em todos os tempos, sejam reagentes, sejam produtos;
- A pressão e a temperatura dentro do espaço de trabalho são uniformes; e
- As variações de energia potencial e cinética do fluido de trabalho são desprezadas frente a variação da energia interna.

Antes de passarmos aos tempos do motor, definimos o volume instantâneo de trabalho do pistão como:

$$V_{cil} = H_{cil} \left(\frac{\pi D_{pist}^2}{4} \right) \quad (4.1)$$

Onde H_{cil} é definido por:

$$H_{cil} = ROD + CS(1 - \cos(\theta)) - \sqrt{(ROD)^2 - (CS)^2 \sin^2(\theta)} \quad (4.2)$$

Sendo θ , função da posição angular do motor em rad.

Com isso em mãos, parte-se para as etapas do ciclo termodinâmico do motor. Para cada um dos quatro tempos, duas Equações Diferenciais Ordinárias serão geradas, sendo uma referente ao balanço de massa e a outra ao balanço de energia.

4.1.2. Tempos de Admissão e Exaustão

O balanço de massa e energia dos tempos de admissão e exaustão são descritos matematicamente de maneira muito similar, por isso serão abordados nessa subseção.

A vazão mássica $\frac{dm}{dt}$, é obtida através da equação de Bernoulli, considerando

um escoamento uniforme, inviscido, com as densidades dos gases constantes.

Também se considera que não há variação de energia potencial ($Z_0=Z_{cil}$), que a velocidade da mistura é nula no exterior do motor, e a pressão exterior é a atmosférica p_o , e a pressão do cilindro é p_{cil} . A área de abertura da válvula é A_{val} e adiciona-se um coeficiente de descarga da válvula C_d , considerando uma perda de vazão por conta da interferência desta no escoamento. Segue abaixo o equacionamento da vazão mássica do modelo:

$$\frac{dm_i}{dt} = \dot{m}_i = (-1)^j A_{val} C_d \sqrt{2\rho(p_o - p_{cil})} \quad (4.3)$$

Onde i = ar para admissão e produtos para exaustão, $j = 1$ para exaustão e 2 para admissão. A vazão mássica de combustível $\dot{m}_f$, por sua vez, é obtida através da relação ar/combustível (AFR):

$$\dot{m}_f = \frac{\dot{m}_{ar}}{AFR} \quad (4.4)$$

E a vazão mássica da mistura gasosa $\dot{m}_{mg}$, é a soma das vazões de ar e combustível. A pressão instantânea do cilindro é obtida através da equação dos gases ideais:

$$p_{cil} = \frac{m_{mg} R_{mg} T_{cil}}{V_{cil}} \quad (4.5)$$

com a constante da mistura dos gases $R_{mg} [J.kg^{-1}K^{-1}]$ sendo a diferença entre os calores específico a pressão e volume constante da mistura gasosa. Para avaliação dos calores específicos das misturas, utiliza-se uma média ponderada entre os calores específicos das substâncias e suas massas:

$$c_{j,mg}(T) = \frac{\sum_i x_i mol_i c_{p_i}(T_{cil})}{\sum_i x_i mol_i} \quad (4.6)$$

onde j = pressão ou volume constante da substância i .

A variação de temperatura dentro do cilindro $\frac{dT_{cil}}{dt}$, é obtida através de um balanço de energia simples realizado através da primeira lei da termodinâmica. O resultado do balanço parte de:

$$\frac{dU_{mg}}{dt} = \dot{Q}_{pist} - \frac{dW_{pist}}{dt} + \dot{m}_{ar} h_{ar} + \dot{m}_f h_f \quad (4.7)$$

e

$$\frac{dU_{mg}}{dt} = \frac{d\left\{\left(m_{ar} c_{v_{ar}} + m_f c_{v_f}\right) T_{cil}\right\}}{dt} \quad (4.8)$$

Onde os $h [J.kg^{-1}K^{-1}]$ são as entalpias das substâncias, $c_v [J.kg^{-1}K^{-1}]$ os calores específicos a volume constante, $W_{pist} [J]$ o trabalho, $\dot{Q} [W]$ o calor trocado por unidade de tempo e $U [J]$ a energia interna. Após algumas manipulações algébricas resulta em:

$$\frac{dT_{cil}}{dt} = \left(\frac{\dot{Q}_{pist} - p_{cil} \frac{dW_{pist}}{dt} + h_{ar} \dot{m}_{ar} + h_f \dot{m}_f - c_{v_{ar}} T_{cil} \frac{dm_{ar}}{dt} - c_{v_{fuel}} T_{cil} \frac{dm_f}{dt}}{c_{v_{ar}} m_{ar} + c_{v_f} m_f} \right) \quad (4.9)$$

e

$$\frac{dT_{cil}}{dt} = \left(\frac{\dot{Q}_{pist} - p_{cil} \frac{dW_{pist}}{dt} + c_{p_{mg}} m_{mg} T_{cil} - c_{v_{mg}} T_{cil} \frac{dm_{mg}}{dt}}{c_{v_{mg}} m_{mg}} \right) \quad (4.10)$$

sendo 4.9 a equação da temperatura de admissão e 4.10 a de exaustão. As entalpias específicas são obtidas pelo calor específico a pressão constante c_p na temperatura do estado em questão.

A transferência de calor que ocorre pela interação do fluido com as paredes do cilindro é resultado da soma entre a convecção e a radiação que acontecem dentro da câmara de combustão.

$$\dot{Q}_{pist} = -(\dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{rad}) \quad (4.11)$$

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon_w A_{cil} \sigma (T_{cil}^4 - T_w^4) \quad (4.12)$$

$$A_{cil} = H_{cil} \pi D_{pist} + \frac{\pi (D_{pist})^2}{4} \quad (4.13)$$

onde ε_w é a emissividade das paredes do cilindro, σ a constante de Stefan-Boltzmann e A_{cil} a área de transferência de calor no interior do cilindro.

Para avaliação da convecção utiliza-se a correlação de *Dittus e Boelter* para determinar o coeficiente $h_{conv} [kWm^{-2}K^{-1}]$:

$$\dot{Q}_{conv} = -h_{conv} A_{cil} (T_{cil} - T_w) \quad (4.14)$$

$$h_{conv} = 0,023(Re)_{D_{pist}}^{4/5} (Pr)^{1/3} \frac{k_{gas}}{D_{pist}} \quad (4.15)$$

$$(Re)_{D_{pist}} = \frac{\bar{S}_{pist} D_{pist}}{\nu_{gas}} \quad (4.16)$$

$$\bar{S}_{pist} = \frac{2(CS) \cdot Rot}{60} \quad (4.17)$$

onde T_w é a temperatura nas paredes do cilindro, Pr é o número de Prandtl associado à mistura gasosa, $(Re)_{D_{pist}}$ o número de Reynolds baseado no diâmetro do pistão, $\bar{S}_{pist}$ é a velocidade média do pistão, ν_{gas} a viscosidade cinemática da mistura gasosa, e Rot a velocidade angular em rad/s.

Dessa forma ficam definidos matematicamente os pontos de interesse dos tempos de admissão e exaustão. As EDOs que compõem o sistema referente a eles são, as duas vazões mássicas representadas pelas Eq. 4.3, Eq. 4.9 e 4.10.

4.1.3. Compressão e Expansão

Estes dois tempos, assim como a admissão e exaustão, têm comportamentos muito parecidos. A expansão ainda tem associada a si a combustão, mas esta será tratada separadamente.

Nestes dois tempos, a pressão segue sendo calculada pela lei dos gases ideais expressa na forma da Eq. 4.5, com o auxílio da Eq. 4.6. Outra hipótese particular desses dois tempos é que se trata de um sistema fechado, já que as válvulas de admissão e exaustão do motor permanecem fechadas. Assim podemos assumir que não há vazão mássica para dentro, nem para fora do sistema, solucionando assim, duas das nossas EDOs.

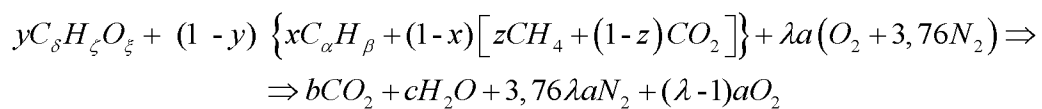
O balanço de energia, por sua vez, feito similarmente ao dos tempos de admissão e exaustão é expresso por:

$$\frac{dT_{cil}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{pist} - \frac{dW_{pist}}{dt}}{m_{adm} c_{v_{mg}}} \quad (4.18)$$

sendo que W_{pist} é o trabalho produzido na expansão ou consumido na compressão em kJ e m_{adm} é a massa total admitida (ar e combustível) ao final do tempo de admissão.

4.1.4. Combustão

O modelo de Graciano et al. (2016) aborda uma reação de combustão simplificada, de maneira onde apenas os combustíveis reagem com o ar de maneira completa gerando CO_2 , água e ar sendo o último uma mistura de Oxigênio (O_2) e Nitrogênio (N_2).



Reação 4: Reação de Combustão usada por Graciano et al Graciano et al. (2016)

Na Reação 4: Reação de Combustão usada por Graciano et al Graciano et al. (2016) no que diz respeito aos combustíveis x é a quantidade de diesel presente na mistura, y a quantidade de biodiesel e z a quantidade de metano. Em se tratando das composições destes, α e β representam a quantidade de carbono e hidrogênio presentes na molécula de diesel, respectivamente; δ , ζ e ξ as quantidades de carbono, hidrogênio e oxigênio na molécula de biodiesel, respectivamente. Em relação ao ar, a , b e c representam os coeficientes de balanceamento da reação de combustão, do oxigênio, do carbono e do hidrogênio respectivamente e podem ser expressos por:

$$b = \delta y + (1 - y)[\alpha x + 4(1 - x)] \quad (4.19)$$

$$c = \frac{\zeta}{2} y + (1 - y)\left[\frac{\beta}{2} x + 2(1 - x)\right] \quad (4.20)$$

$$a = b + \frac{c}{2} \quad (4.21)$$

Por fim λ representa a taxa de excesso de ar, ou seja, a razão entre a quantidade de ar real AFR_r e a quantidade real de estequiométrica AFR_{st} :

$$\lambda = \frac{AFR_r}{AFR_{st}} \quad (4.22)$$

Através do balanceamento da equação é que o modelo se torna capaz de prever o calor de combustão produzido dentro do motor. Isso é feito através da diferença entre as entalpias de formação dos produtos da reação e dos reagentes.

$$\bar{Q}_{comb} = \bar{h}_{prod} - \bar{h}_{reag} \quad (4.23)$$

$$Q_{comb} = \frac{\bar{Q}_{comb}}{M_f} \quad (4.24)$$

sendo $\bar{Q}_{comb}$ o calor de combustão em base molar e Q_{comb} o calor de combustão na base mássica. M_f por sua vez sendo a massa molar do combustível.

$$M_{mg} = yM_{BD} + (1-y) \left[\left(xM_D + (1-x) \left(zM_{Bg} + (1-z)M_{co_2} \right) \right) \right] \quad (4.25)$$

Por fim, durante a combustão, o balanço de energia e equação dos gases nos dão que a pressão instantânea dentro do cilindro é:

$$\frac{dp_{cil}}{dt} = \frac{R_{mg} (\dot{Q}_{comb} + \dot{Q}_w - p_{cil} \frac{dV_{cil}}{dt} - \frac{p_{cil} \cdot C_{v,mg}}{R_{mg}} \frac{dV_{cil}}{dt})}{V_{cil} \cdot C_{v,mg}} \quad (4.26)$$

Com $\dot{Q}_{comb}$ sendo o calor de combustão indicado por unidade de tempo, que pode ser calculado pela razão do calor de combustão pelo tempo de combustão Δt_{comb} :

$$\dot{Q}_{comb} = m_{f,adm} \frac{Q_{comb}}{\Delta t_{comb}} \quad (4.27)$$

$$\Delta t_{comb} = \frac{60 \Delta \psi}{2\pi \cdot Rot} \quad (4.28)$$

onde o $\Delta \psi$ representa a posição angular de giro na qual a combustão acontece. Nessa etapa do processo, a temperatura do fluido T_{cil} é calculada através das relações de gases ideais expressas nas Eq. 4.5 e 4.6.

4.1.5. Pós-processamento e variáveis de saída do modelo

As primeiras variáveis de saída são as pressões do processo. A pressão média efetiva do cilindro $p_{m,ef}$ [Nm⁻²] é calculada através da diferença entre a pressão indicada na câmara de combustão $p_{m,i}$ [Nm⁻²] e as pressões de atritos $p_{m,fat}$ [Nm⁻²] provenientes da movimentação das partes mecânicas do motor.

$$p_{m,ef} = p_{m,i} - p_{m,fat} \quad (4.29)$$

A pressão média indicada $p_{m,i}$ [Nm^{-2}], por sua vez é a razão entre o trabalho W_i [kJ] na câmara de combustão e o volume deslocado V_d [m]:

$$p_{m,i} = \frac{W_i}{V_d} \quad (4.30)$$

Para determinação das pressões de atrito, uma relação empírica descrita por Heywood (1988) é utilizada no modelo. Essa relação expressa as perdas tanto de atrito quanto bombeamento. A relação utiliza de uma constante $C_1 = 75000 \text{ Nm}^{-2}$, além da velocidade média do pistão $\bar{S}_{pist}$ [ms^{-1}] (Graciano et al. (2016)):

$$p_{m,fat} = C_1 + \frac{48 \cdot Rot}{1000} + 0.4 \bar{S}_{pist}^2 \quad (4.31)$$

Com a pressão média efetiva em mãos, podemos agora obter o valor da potência efetiva líquida produzida em cada pistão $\dot{W}_{ef,p}$ [kW] e produzida pelo motor $\dot{W}_{ef}$ [kW], o torque efetivo τ_{ef} [kNm] e a eficiência η_{ef}

$$\dot{W}_{ef,p} = \frac{p_{m,ef} V_d}{\Delta t_{ciclo}} \quad (4.32)$$

$$\dot{W}_{ef} = \dot{W}_{ef,p} N_{cil} \quad (4.33)$$

$$\tau_{ef} = \frac{60 \dot{W}_{ef}}{2\pi \cdot Rot} \quad (4.34)$$

$$\eta_{ef} = \frac{\dot{W}_{ef}}{\dot{Q}_{comb}} \quad (4.35)$$

sendo N_{cil} o número de cilindros, e Δt_{ciclo} o tempo de duração total de um ciclo do motor que pode ser obtido através da velocidade angular Rot , através da relação:

$$\Delta t_{ciclo} = 2 \times 60 / RPM \quad (4.36)$$

Por fim, o consumo horário de combustível do motor é obtido através da relação

$$FC = \frac{m_{f,adm}}{\Delta t_{ciclo}} \times 3600 \times N_{cil} \quad (4.37)$$

4.1.6. Método Numérico do Modelo do Motor

O modelo de Graciano et al. (2016), o qual servirá de base para o desenvolvimento desse trabalho, foi implementado em Fortran. Para solucionar o sistema de equações formado pelas Eq. 4.3, 4.4, 4.9, 4.10, 4.18 e 4.26, integrou-se o sistema no tempo, para um dado grupo de condições iniciais utilizando-se de um método Runge-Kutta-Fehlberg de passo temporal adaptativo de 4ª/5ª ordem.

O conjunto de condições iniciais e constantes utilizado por Graciano et al. (2016) adaptado ao motor descrito na seção 4.3 está exposto na Tabela 5. Ele é composto por características do ambiente em que o motor está inserido, características físicas do motor como o tamanho da biela e o ângulo de combustão $\Delta\psi$ e razão ar/combustível; e características físico-químicas dos combustíveis como calores específicos e composição química da molécula.

A modelagem gera um Problema de Valor de Contorno, portanto, para que seja realizada a sua solução, devemos estimar um estado inicial para que a solução seja possível. Como tratamos de um problema cíclico, o estado final deve ser o mesmo que o estado inicial.

Com essa característica cíclica em mente é que traçamos o ponto de convergência da solução. A convergência ocorre quando verificamos que as propriedades identificadas no estado final e inicial do ciclo estão dentro da tolerância pré-determinada. Nesse ciclo, o estado inicial foi definido como o início do tempo de admissão, com o pistão posicionado no PMS. Um ciclo completo, de quatro tempos, ocorre ao completarmos duas voltas do virabrequim ($\theta = 720^\circ$).

Tabela 5: Condições iniciais pré-definidas para execução da simulação

Condições Iniciais Pré-definidas para Execução da Simulação			
$p_o = 101300 Nm^{-2}$	$V_c = 6,128 \times 10^{-5} m$	$c_{v,ar} = 0,7 kJ kg^{-1} K^{-1}$	$\rho_{ar} = 1,125 kg m^{-3}$
$T_o = 299,30 K$	$P_d = 0,102 m$	$\bar{c}_{p,f,diesel} = 293,494 kJ kmol^{-1} K^{-1}$	$T_w = 373,15 K$
$C_d = 0,9$	$CS = 0,06 m$	$\bar{c}_{p,f,biodiesel} = 455,18 kJ kmol^{-1} K^{-1}$	$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$
$d_{adm} = 0,012 m$	$ROD = 0,207 m$	$k_{gás} = 0,026 W m^{-1} K^{-1}$	$\Delta\psi = 50^\circ$
$R = 287 J kg^{-1}$	$c_{p,ar} = 1 kJ kg^{-1} K^{-1}$	$v_{gás} = 1,5 \times 10^{-5} m^2 s^{-1}$	$\lambda = \text{varia com a carga}$
$C_{12}H_{23} \rightarrow \text{Molécula do Diesel}$		$C_{20}H_{36}O_2 \rightarrow \text{Molécula do Biodiesel}$	

A convergência então é checada através da relação:

$$\varepsilon_{ciclo} = \frac{|u_{j+1} - u_j|}{u_j} \leq tol \quad (4.38)$$

onde a tolerância foi definida como sendo 0,01 ou 1%, j é o contador das iterações e u_j são as propriedades comparadas, m_f , m_{prod} , T_{cil} ou p_{cil} . Todas as cinco precisam ser testadas para que a convergência seja atingida. O ponto inicial do modelo foi definido como apresenta a Tabela 5.

4.2. OBJETIVO ESPECÍFICO I

Com o intuito de calcular as emissões produzidas pelo motor modelado pelo método descrito por Graciano et al. (2016) e enunciado nas subseções acima, uma abordagem simples do ponto de vista cinético foi escolhida. Encarou-se o problema

como uma situação de consumo e produção, e para descrever o cenário analisado, 7 reações de conservação de espécies são aqui propostas pelo presente trabalho:

1. Uma equação para o consumo do diesel “D” ($C_{12}H_{23}$);
2. Uma equação para o consumo do biodiesel “BD” ($C_{20}H_{36}O_2$);
3. Uma equação para o consumo do oxigênio O_2 ;
4. Uma equação para o consumo do nitrogênio N_2 ;
5. Uma equação para a produção/consumo de CO ;
6. Uma equação para a produção de CO_2 ; e
7. Uma equação para a produção de NO_x .

Estas 7 equações são escritas da seguinte maneira:

$$\frac{d[D]}{dt} = -k_1[D][O_2] \quad (4.39)$$

$$\frac{d[BD]}{dt} = -k_2[BD][O_2] \quad (4.40)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_3[D][O_2] - k_4[BD][O_2] - k_5[CO][O_2] - k_6[N_2][O_2] \quad (4.41)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -k_7[N_2][O_2] \quad (4.42)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_8[D][O_2] + k_9[BD][O_2] - k_{10}[CO][O_2] \quad (4.43)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_{11}[D][O_2] + k_{12}[BD][O_2] + k_{13}[CO][O_2] \quad (4.44)$$

$$\frac{d[NO_x]}{dt} = k_{14}[N_2][O_2] + k_{15}[BD][O_2] \quad (4.45)$$

onde $[D]$ é a concentração de diesel no sistema, $[BD]$ a concentração de biodiesel, $\{E\}$ é o conjunto dos elementos $E = \{O_2, CO, CO_2, N_2, NO_x\}$ e k_i , com $i = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15\}$ são as constantes cinéticas referentes à interação do par de elementos apresentados no seu termo da equação. Por exemplo, na equação 4.42, k_7 é a constante relacionada à interação entre N_2 e o O_2 no consumo de N_2 dentro do modelo.

As equações 4.39 até 4.45 somam-se ao modelo proposto por Graciano et al. (2016). Com o modelo já era possível determinar as razões estequiométricas da reação de combustão exposta na Reação 4, somente com a composição química das moléculas dos combustíveis utilizado nas misturas; a composição mássica da mistura utilizada; e com a medida do excesso de ar admitido pelo motor no cenário em questão; além das características geométricas e de operação do motor.

Sabendo a rotação de operação do motor que se queira analisar, e que duas rotações representam um ciclo termodinâmico completo, o consumo de combustível obtido pelo modelo de Graciano pode ser passado de kg/h para gramas/ciclo. Com o consumo cíclico de combustível, consegue-se achar um fator para normalizar as quantidades estequiométricas dos reagentes da combustão (nitrogênio, oxigênio e o próprio combustível), para as quantidades em gramas de cada componente para um ciclo termodinâmico.

Com as quantidades iniciais, dadas pela reação de combustão, dos componentes da mistura combustível; dos gases integrantes da reação (nitrogênio e oxigênio); considerando as quantidades de CO , CO_2 e NO_x como zero inicialmente; e com as 15 constantes cinéticas conhecidas, consegue-se operacionalizar o modelo, para que este nos retorne as quantidades finais das três emissões alvo, ao fim de um ciclo termodinâmico.

Em outras palavras, propõe-se, este, como um modelo que, através da reação de combustão apresentada (Reação 4), das características geométricas e de operação de um motor a combustão interna acionado por compressão, conseguiria estimar as quantidades de emissões produzidas após um ciclo termodinâmico completo.

Resta-nos conseguir estimar as 15 constantes e validar os resultados obtidos por elas comparando com a realidade das emissões produzidas em um motor a combustão real. Para isso, utilizaremos de 3 conjuntos de dados experimentais, 2 para ajuste e um para validação.

4.3. COLETA DE DADOS EXPERIMENTAIS

Em uma pesquisa paralela a esta, Carlos Mاتيolo, egresso do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, realizou a coleta dos dados experimentais que foram utilizados para a validação deste trabalho.



Figura 23: Motogerador presente no NPDEAS. Fonte: Mاتيolo (2020)

Através da utilização de um analisador de gases, foram coletados dados reais a respeito das emissões de O_2 , CO , CO_2 , NO , NO_2 e NO_x . As emissões foram coletadas variando-se, separadamente, a mistura de combustível e a carga ao qual o motor é submetido.

Foram realizadas coletas de dados utilizando-se como combustível as misturas B11, B25, B50, B75 e B100. As cargas estimadas são de 0 kW, 17 kW e 26kW, e vamos tratá-las por carga 1, 2 e 3 respectivamente, sendo a carga 3, 55% da capacidade máxima do motor. Todos os dados foram coletados em triplicata.

O motor analisado é um motor pertencente a um grupo motogerador fabricado pela MAQUIGERAL, quatro cilindros em linha e aspiração natural. O modelo do motor é MWM / D229 – 4 e opera com rotação de 1800 rpm.

Tabela 6: Dados do motor diesel utilizado no grupo motogerador presente no NPDEAS. Fonte: Adaptado de Mاتيolo (2020)

Motor diesel	MWM / D229-4
Ciclo	4 tempos
Aspiração	Natural
Nº de cilindros	4 em linha
Partida elétrica	Motor de arranque
Governador	Woodward Model 500
Alternador de carga bateria	12 Vcc
Arrefecimentos	Radiador com ventilador no eixo
Combustível	Óleo Diesel
Rotação (rpm)	1800
Consumo de óleo diesel	11,9 (densidade do óleo 840g/cm ³)
Nível de ruído	105 dB(A) a 1m

O analisador de gases utilizado é fabricante TESTO, modelo 350, apresentado na Figura 24, de propriedade do NPDEAS, e é adequado para a medição de gases de combustão, CO do ambiente, pressão de tiro da chaminé e pressão diferencial da chaminé. Além das emissões, o analisador será utilizado para informar a taxa de excesso de ar λ , o qual é capaz de estimar.

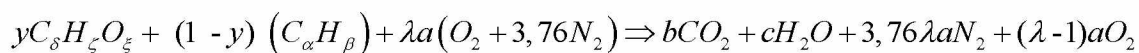


Figura 24: Analisador de gases TESTO 350

4.4. CONDIÇÕES INICIAIS

Como dito, as condições iniciais para todas os 15 cenários são extraídas através da Reação 4 (proporções estequiométricas), e das medições experimentais de consumo de combustível do motor analisado por Mاتيolo. A reação 4, na verdade,

é aplicada em uma versão simplificada, já que não se utilizou gás natural como ela prevê. A simplificação é apresentada pela Reação 5.



Reação 5: Reação de Combustão usada por Graciano et al. (2016) simplificada para nenhuma parcela de gás natural utilizada na mistura combustível

As condições iniciais das cargas 1, 2 e 3 estão expostas na Tabela 7 respectivamente, apresentadas a seguir. Nas tabelas, tanto as proporções estequiométricas das reações de cada um dos casos estão expostas, quanto as massas utilizadas de cada componente em cada caso na duração de um ciclo termodinâmico. Os valores referentes às massas utilizadas em apenas um ciclo é que foram as bases de cálculo no algoritmo para determinação das constantes e (ajuste por Nelder-Mead), posteriormente, na simulação através do modelo para obtenção dos resultados teóricos das produções de emissões.

Tabela 7: Condições Iniciais por mistura de combustível nas três cargas analisadas.

CARGA 1										
B11		B25		B50		B75		B100		
	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)
Cons. Combustível	176.18	5.43E-02	188.93	4.94E-02	216.96	5.19E-02	254.76	5.68E-02	308.50	5.93E-02
O2	3228.09	9.95E-01	3230.13	8.44E-01	3679.47	8.79E-01	4276.63	9.53E-01	5004.83	9.61E-01
N2	10625.89	3.28E+00	10632.60	2.78E+00	12111.71	2.89E+00	14077.38	3.14E+00	16474.37	3.16E+00
	Massa inicial	4.33	Massa inicial	3.67	Massa inicial	3.83	Massa inicial	4.15	Massa inicial	4.19

CARGA 2										
B11		B25		B50		B75		B100		
	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)
Cons. Combustível	176.18	7.25E-02	188.93	8.64E-02	216.96	8.40E-02	254.76	8.77E-02	308.50	7.90E-02
O2	2016.88	8.30E-01	2199.94	1.01E+00	2440.83	9.44E-01	2674.44	9.20E-01	3233.96	8.28E-01
N2	6638.95	2.73E+00	7241.54	3.31E+00	8034.46	3.11E+00	8803.46	3.03E+00	10645.21	2.73E+00
	Massa inicial	3.75	Massa inicial	4.34	Massa inicial	4.06	Massa inicial	3.99	Massa inicial	3.64

Tabela 8 (continuação): Condições Iniciais por mistura de combustível nas três cargas analisadas.

CARGA 3										
B11		B25		B50		B75		B100		
	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)	Esteq.	Ciclo (g/ciclo)
Cons. Combustível	176.18	1.15E-01	188.93	1.14E-01	216.96	1.25E-01	254.76	1.23E-01	308.50	1.27E-01
O2	1270.76	8.28E-01	1361.46	8.18E-01	1737.00	9.98E-01	1761.96	8.54E-01	2210.88	9.11E-01
N2	4182.96	2.73E+00	4481.53	2.69E+00	5717.67	3.29E+00	5799.84	2.81E+00	7277.54	3.00E+00
	Massa inicial	3.67	Massa inicial	3.63	Massa inicial	4.41	Massa inicial	3.79	Massa inicial	4.03

Essas tabelas apenas foram obtidas através do balanceamento das constantes estequiométricas da Reação 5. Sabe-se a composição da mistura de biodiesel, o que nos fornece o valor de y ; as moléculas de biodiesel e diesel misturadas são conhecidas, fornecendo os valores de δ , ζ e ξ , (do biodiesel) e α e β (do diesel); o valor de λ é referente à carga que está sendo analisada e seus valores vêm das medições experimentais de Mاتيolo et al. (2020) expostos na Tabela 11.

Com esses dados, consegue-se calcular os valores de a , b e c da Reação 5 e assim saber as proporções estequiométricas da reação. Sabendo a quantidade de combustível que é consumida para o motor em questão completar um ciclo termodinâmico, e as massas moleculares dos reagentes, consegue-se então as quantidades mássicas iniciais em gramas de nitrogênio e oxigênio necessárias para realizar esse ciclo.

Agora tem-se as quantidades iniciais de todas as 7 equações (4.39 – 4.45), sendo:

- 4.39 – A massa inicial de diesel presente para um ciclo termodinâmico;
- 4.40 – A massa inicial de biodiesel presente para um ciclo;
- 4.41 – A massa inicial de oxigênio presente, necessária para um ciclo;
- 4.42 – A massa inicial de nitrogênio presente, necessária para um ciclo;
- 4.43, 4.44 e 4.45 – A condição inicial é zero, para calcularmos as produções desses componentes.

Através desses dados iniciais, e com as supostas constantes cinéticas, temos solução do modelo trazendo os resultados de consumo das frações de combustível,

do oxigênio e nitrogênio disponível e das produções de NO_x , CO e CO_2 . O método de obtenção das constantes será descrito na seção seguinte.

4.5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS II E III: AJUSTE E VALIDAÇÃO

Para que possamos ter um modelo funcional, precisamos obter as 15 constantes cinéticas que compõe o modelo proposto. Em busca da obtenção destas, o seguinte método descrito foi utilizado.

Os cenários de carga 1, 2 e 3 são diferenciados pela carga aplicada sobre o motor. Em outras palavras, a diferença essencial entre eles é a temperatura de operação do motor. Com isso em mente, optou-se pelo seguinte caminho: utilizar dos dados coletados para as cargas 1 e 3 para determinação e ajuste computacional das 15 constantes emergentes do modelo; e, através da equação de Arrhenius, estimar os valores das constantes analiticamente na temperatura da carga 2, colocar o modelo em funcionamento com os valores analíticos das constantes e comparar os resultados das produções de emissões com os valores medidos pelos experimentos na carga 2, pondo-se à prova qualidade dos resultados encontrados para todos os cenários. Se os resultados da carga 1 ou da carga 3 forem falhos, seremos incapazes de encontrar, analiticamente pelo método de Arrhenius, valores coerentes, muito menos correspondentes, para a carga 2.

No modelo inicial, a reação de combustão leva em conta a fração molar y . Nos experimentos de Mاتيolo (2020), temos as misturas feitas baseadas na massa dos componentes. Como as moléculas de diesel e biodiesel tem massas molares diferentes, foi feita uma relação entre a mistura de combustível e a fração molar a ser utilizada durante a execução do modelo.

Tabela 9: Fração molar de biodiesel correspondente a cada mistura utilizada

Mistura de combustível (%)	Fração molar do Biodiesel (y)
B11	0,062821931
B25	0,153107465
B50	0,351648541
B75	0,619369708
B100	1,000000000

Os dados experimentais foram utilizados da seguinte maneira: os dados das 5 misturas combustíveis (B11, B25, B50, B75, B100), coletados durante o funcionamento do motor sob a carga 1 e carga 3, foram processados por um algoritmo de minimização funções utilizando do método de Nelder-Mead (Nelder & Mead (1965); Luersen & Le Riche (2004); e Wright (2012)) ou método simplex. A ideia da utilização deste é: estimar o conjunto de valores das constantes, testar o resultado delas ao aplicadas no modelo proposto pelas equações 4.39 até 4.45, comparar os valores encontrados para produção de NO_x, CO₂ e CO além da conservação de massa do sistema. Essa comparação é feita através de uma função erro definida por:

$$\sum_{j=1}^6 W_j (c_{\text{exp},j} - c_{t,j})^2 \quad (4.46)$$

onde C_t são os dados obtidos através das estimativas do modelo; C_{exp} são os dados retirados das medições experimentais referentes ao parâmetro j :

- 1 para a produção de CO;
- 2 para a produção de CO₂;
- 3 para a produção de NO_x;
- 4 para o consumo de diesel;
- 5 para o consumo de biodiesel; e
- 6 para a conservação de massa do sistema.

Com isso, a função a ser minimizada pelo algoritmo de Nelder-Mead é a equação de erro quadrático 4.46. Através dessa temos como resultados esperados: Quantidades de emissões produzidas muito próximas às medidas por Mاتيolo nos experimentos com carga 1 e 3; que o diesel e o biodiesel sejam completamente consumidos e que a soma das massas no início do ciclo (mistura de combustível, oxigênio e nitrogênio disponível), permaneça igual à soma das massas no final do experimento (emissões produzidas, oxigênio e nitrogênio remanescentes e combustível residual). A comparação será feita e exposta no capítulo 5, sendo demonstrada através de gráficos

O vetor W_j é um vetor de peso para que possamos controlar o impacto de cada um dos 6 erros analisados pela função de erro quadrático 4.35. Esse vetor nos fornece uma ferramenta para que possamos guiar os resultados da função erro para direções mais coerentes do ponto de vista físico. Se quisermos que os erros na conservação

de massa sejam mais influentes, basta aumentar o W_6 , por exemplo. Dessa maneira, temos uma ferramenta simples para ajudar a direcionar o algoritmo em direção a uma solução coerente.

Tabela 10: Vetor peso que foi utilizado para direcionar os resultados. No vetor, os erros atrelados à função $j = 1$ e $j = 3$ teriam maior influência, seguidos pelo erro de $j = 2$ e $j = 4$

j	W_i
1	1×10^9
2	1×10^4
3	1×10^9
4	1×10^2
5	1×10^2
6	1×10^4

Depois de ajustadas as constantes para os cenários de carga 1 e 3, o rumo é fazer a validação destes através da equação de Arrhenius. A equação relaciona constantes cinéticas com a temperatura em que as reações estão ocorrendo, podendo assim, nos dar uma boa aproximação analítica das constantes na carga 2, que possui uma temperatura média de reação intermediária entre as cargas 1 e 3, já que representa uma potência intermediária de operação do motor em questão.

Através do modelo original de Graciano já é possível extrair a temperatura de operação do motor. Assim, podemos extrair as temperaturas nos 15 cenários, e tirar uma temperatura característica de operação em cada uma das cargas. Reorganizando a equação de Arrhenius temos ela na forma apresentada na equação 2.2, aqui reapresentada

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.2)$$

Dessa forma podemos tratar a equação de Arrhenius como uma função afim, em que o $\ln k$ está em função linear do inverso da temperatura $1/T$, com $-E_a/R$ sendo o coeficiente angular e $\ln A$ sendo o coeficiente linear da função. Conhecendo as temperaturas em dois pontos (carga 1 e 3) e as respectivas constantes, podemos descobrir os coeficientes e traçar uma função para cada uma das 15 constantes cinéticas e, através da temperatura de operação da carga 2, calcular as respectivas constantes neste cenário. Os resultados das constantes calculadas pelo modelo das

7 equações (4.39 – 4.45) será exposto na seção 5.1.1 e as constantes calculadas através do ajuste de Arrhenius, na seção 5.1.2.

Em resumo: usando o modelo de Graciano descobre-se o balanço estequiométrico das reações de combustão para os cenários escolhidos, os quais tiveram experimentos realizados. Com os dados experimentais das emissões produzidas, e as condições iniciais (quantidades de combustível, oxigênio e nitrogênio iniciais), o algoritmo de Nelder-Mead encontra os valores das quinze constantes para todas as misturas analisadas nas cargas 1 e 3. Através da equação de Arrhenius modificada, consegue os valores de $-E_a/R$ e $\ln A$ para cada uma das constantes em um ponto intermediário analítico para as cargas 1 e 3 em relação à temperatura média de operação medida experimentalmente. Este ponto é o ponto de carga 2. Com o resultado do ponto de carga 2, podemos avaliar a qualidade dos resultados das cargas 1 e 3.

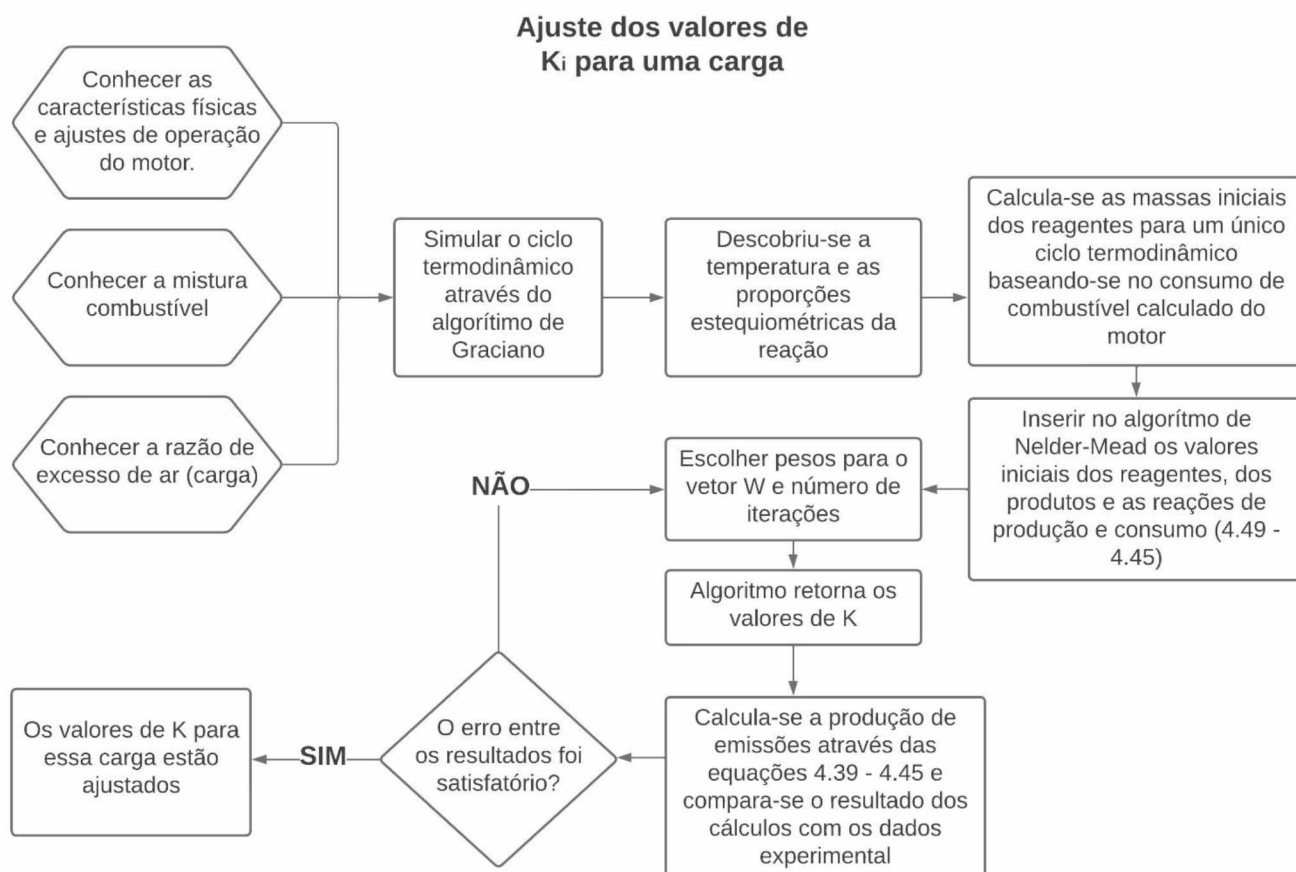


Figura 25: Fluxograma do processo de ajuste das 15 constantes cinéticas K_i para uma carga

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta secção vamos analisar os resultados obtidos após as três etapas propostas: Ajuste das constantes propostas na modelagem da produção das emissões através dos dados coletados para as cargas 1 e 3; e validação analítica através da estimativa das constantes para a carga intermediária 2 através do método de Arrhenius.

5.1. ANÁLISE DE EMISSÕES, AJUSTE E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Os experimentos realizados por Mاتيolo (2020) foram a base experimental para este trabalho. Os dados foram coletados através da forma descrita no capítulo anterior e os dados extraídos, úteis ao presente trabalho, podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11: Resumo dos dados coletados nos experimentos realizados no NPDEAS

Carga	Combustível	Vazão mássica (g/s)	% O ₂	λ	ppm CO	% CO ₂ IR	ppm NO _x
Carga 1	B11	0.81	17.40	5.47	662.83	2.49	361.73
	B25	0.74	17.18	5.18	423.53	2.67	360.59
	B50	0.78	17.27	5.30	525.50	2.66	375.71
	B75	0.85	17.34	5.41	470.77	2.59	348.13
	B100	0.89	17.34	5.39	547.00	2.65	392.33
Carga 2	B11	1.13	15.16	3.42	383.42	4.15	738.91
	B25	1.30	15.35	3.53	368.50	4.00	624.36
	B50	1.26	15.33	3.51	366.50	4.09	710.18
	B75	1.31	15.09	3.38	298.83	4.29	696.83
	B100	1.19	15.28	3.49	336.17	4.20	763.45
Carga 3	B11	1.72	11.56	2.15	234.08	6.74	1314.63
	B25	1.70	11.64	2.19	232.97	6.66	1124.69
	B50	1.87	12.95	2.50	217.25	5.83	1200.43
	B75	1.85	11.21	2.23	315.33	7.25	1223.52
	B100	1.91	12.53	2.38	249.08	6.43	1329.86

A vazão mássica foi medida em kg durante os 15 minutos de coleta de dados. Para a tabulação desses valores, os valores de vazão em g/s foram calculados.

5.1.1. Resultados Cargas 1 & 3

Como descrito no capítulo de metodologia, a carga aplicada foi um dos pontos de ajuste das quinze constantes cinéticas que foram apresentadas no modelo. Através do método simplex ou Nelder-Mead, conseguiu-se o ajuste das curvas de produção de CO , CO_2 , e NO_x com um erro médio satisfatório. Mais que isso, as curvas de tendência das produções em função da mistura de combustível, apresentam um comportamento interessante mesmo frente a complexidade do comportamento observado através da análise dos dados experimentais. O conjunto de constantes encontradas para os cenários das cargas 1 e 3 está exposto na Tabela 12

Nota-se que as constantes têm valores de ordens de grandeza próximos entre as cargas, não variando mais que uma ou duas ordens, exceto a constante 15 que apresenta valores de ordem 10^{-26} na carga 1 e 10^{-17} na carga 3. Isso parece mostrar que o algoritmo de ajuste caminha rumo a uma tendência física e não a aleatoriedades que convergem para os resultados.

Tabela 12: Conjunto de constantes calculadas para o modelo correspondentes às cargas 1 e 3.

i	k_i - Carga 1	k_i - Carga 3
k_1	$9,5593 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$8,2456 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_2	$1,1467 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$9,0802 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_3	$7,5653 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$1,0114 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_4	$7,6748 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$2,9428 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_5	$1,3933 \times 10^{-71} \text{ s}^{-1}$	$3,3731 \times 10^{-73} \text{ s}^{-1}$
k_6	$5,4105 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$5,8555 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_7	$2,4865 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$1,9214 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
k_8	$8,6396 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,0890 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_9	$8,7892 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,7356 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{10}	$9,4937 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,7806 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_{11}	$1,5229 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$1,8403 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$
k_{12}	$1,7213 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$1,9586 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$
k_{13}	$8,4391 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$3,8621 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{14}	$5,4382 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$2,0455 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
k_{15}	$1,0545 \times 10^{-26} \text{ s}^{-1}$	$1,917 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$

Na Figura 26 estão expostas as curvas de tendência geradas através do modelo com as constantes calculadas pelo método de Nelder-Mead. Nota-se aqui que o comportamento dos dados não tem uma tendência de comportamento óbvia frente à mistura combustível, além de possuir uma complexidade inerente ao modelo, já que as constantes interagem com as concentrações dos compostos, estas que muitas vezes aparecem em mais de uma das equações de produção/consumo do modelo.

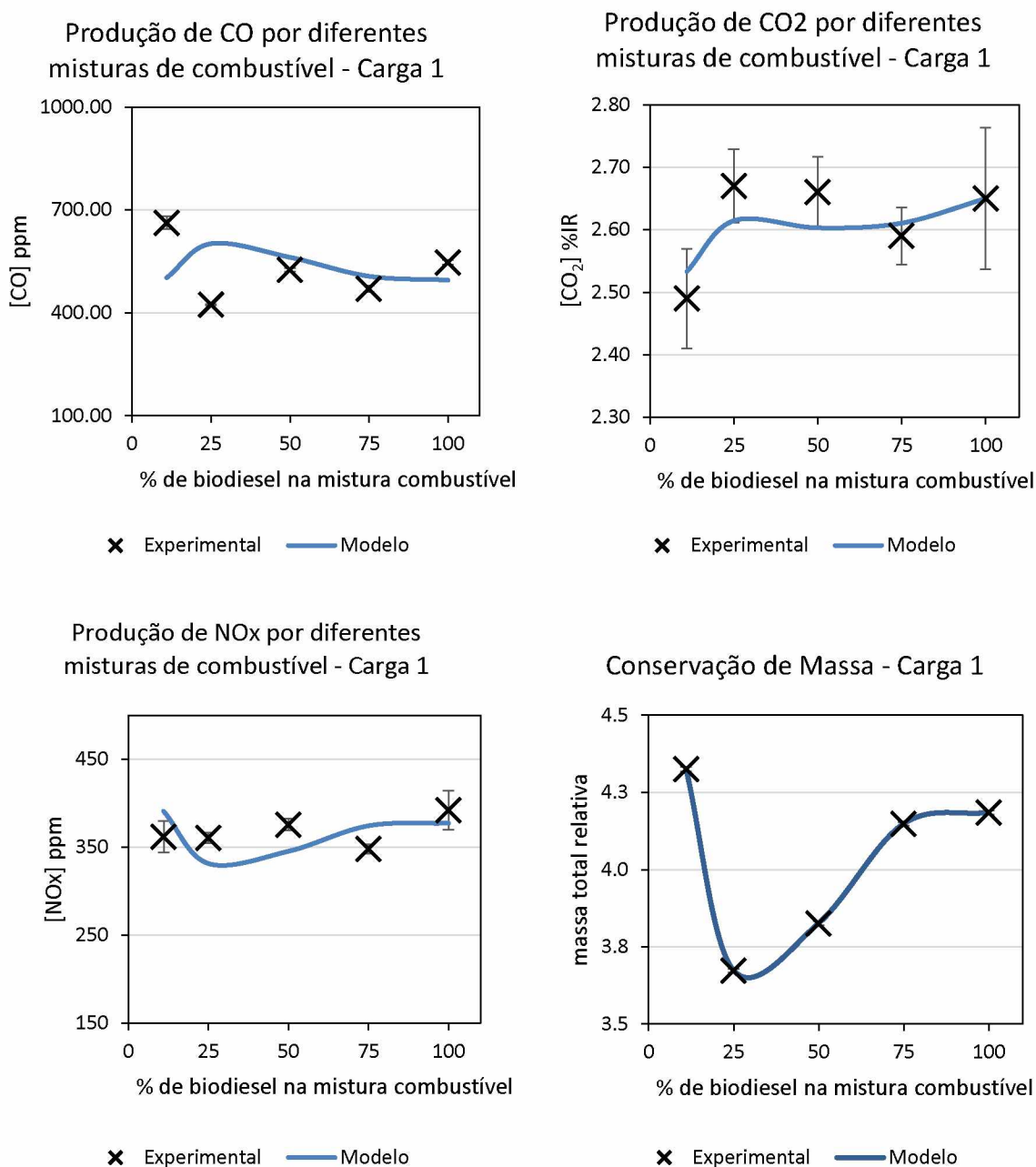


Figura 26: Curvas de tendência dos dados analisados na carga 1 em função da mistura combustível em questão. a) Produção de CO; b) Produção de CO₂; c) Produção de NO_x; d) Conservação de massa relativa do sistema.

Aqui, através da Figura 27, apresentam-se os resultados obtidos para a carga 3. Nessa carga, assim como na anterior, as tendências dos dados experimentais apresentam considerável complexidade. Apesar disso, os resultados, as curvas obtidas pelo método conseguem acompanhar de maneira satisfatória, o que parecem ser as tendências dos dados.

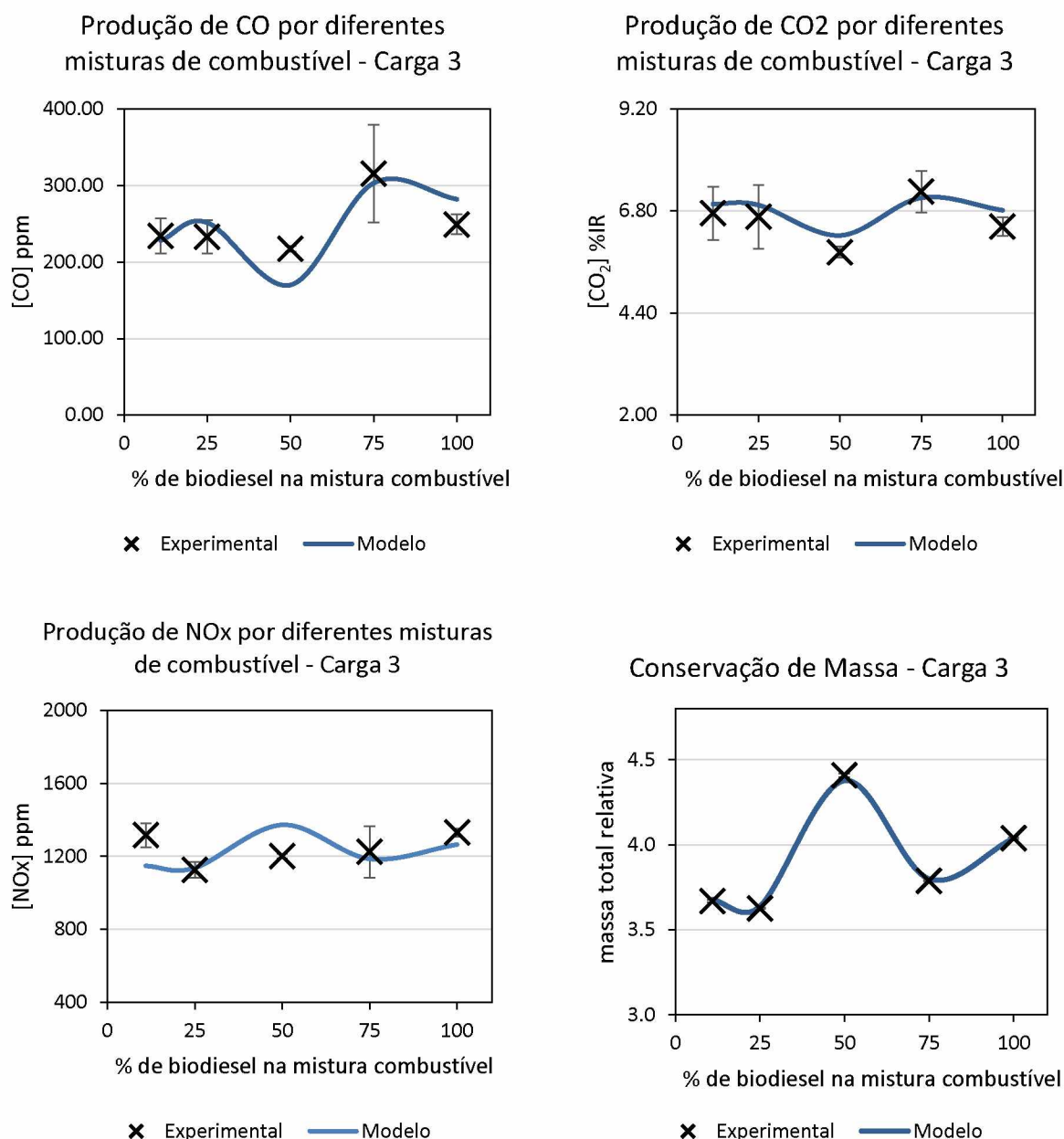


Figura 27: Curvas de tendência dos dados analisados na carga 3 em função da mistura combustível em questão. a) Produção de CO; b) Produção de CO₂; c) Produção de NOx; d) Conservação de massa relativa do sistema.

5.1.2. Carga 2

Como dito na metodologia, a carga 2 foi escolhida como conjunto de dados para avaliação da generalidade dos resultados obtidos nas cargas 1 e 3. A diferença entre as 3 cargas é refletida na temperatura de operação do motor. Então faz sentido comparar as reações de produção através da influência da temperatura entre elas. Assim, a equação de Arrhenius se faz útil. As constantes cinéticas encontradas para o cenário da carga 2, através da equação de Arrhenius na versão da equação 2.2 estão expostas na Tabela 13:

Tabela 13: Conjunto de constantes calculadas para o modelo correspondentes à carga 2

i	k_i - Carga 2
k_1	$8,8174 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_2	$1,0314 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$
k_3	$3,0353 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_4	$1,7473 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_5	$2,5745 \times 10^{-73} \text{ s}^{-1}$
k_6	$1,5949 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_7	$5,2253 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
k_8	$5,4169 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_9	$7,2412 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{10}	$1,5461 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_{11}	$1,6596 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$
k_{12}	$1,8252 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$
k_{13}	$2,0805 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_{14}	$9,9205 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
k_{15}	$1,6137 \times 10^{-22} \text{ s}^{-1}$

Os gráficos referentes às emissões encontradas pelo modelo utilizando as constantes demonstradas na Tabela 13, estão expostos na Figura 28. Aqui fica o ponto mais interessante do estudo. O modelo foi ajustado, através de suas constantes cinéticas, por um algoritmo de minimização de erros. Esse ajuste foi feito em duas partes, primeiramente um ajuste para a carga 1 e depois um ajuste para a carga 3. O algoritmo performou de maneira satisfatória e encontrou constantes para ambos os cenários, que nos trouxeram resultados bons para os dois cenários.

Na carga 2, essas constantes encontradas nas duas situações descritas, foram utilizadas como base para encontrarmos as constantes da carga intermediária, através apenas do método de Arrhenius, descrito no século XIX. Os resultados mostrados na Figura 28, são curvas geradas por essas constantes, sem nenhum outro tipo de tratamento.

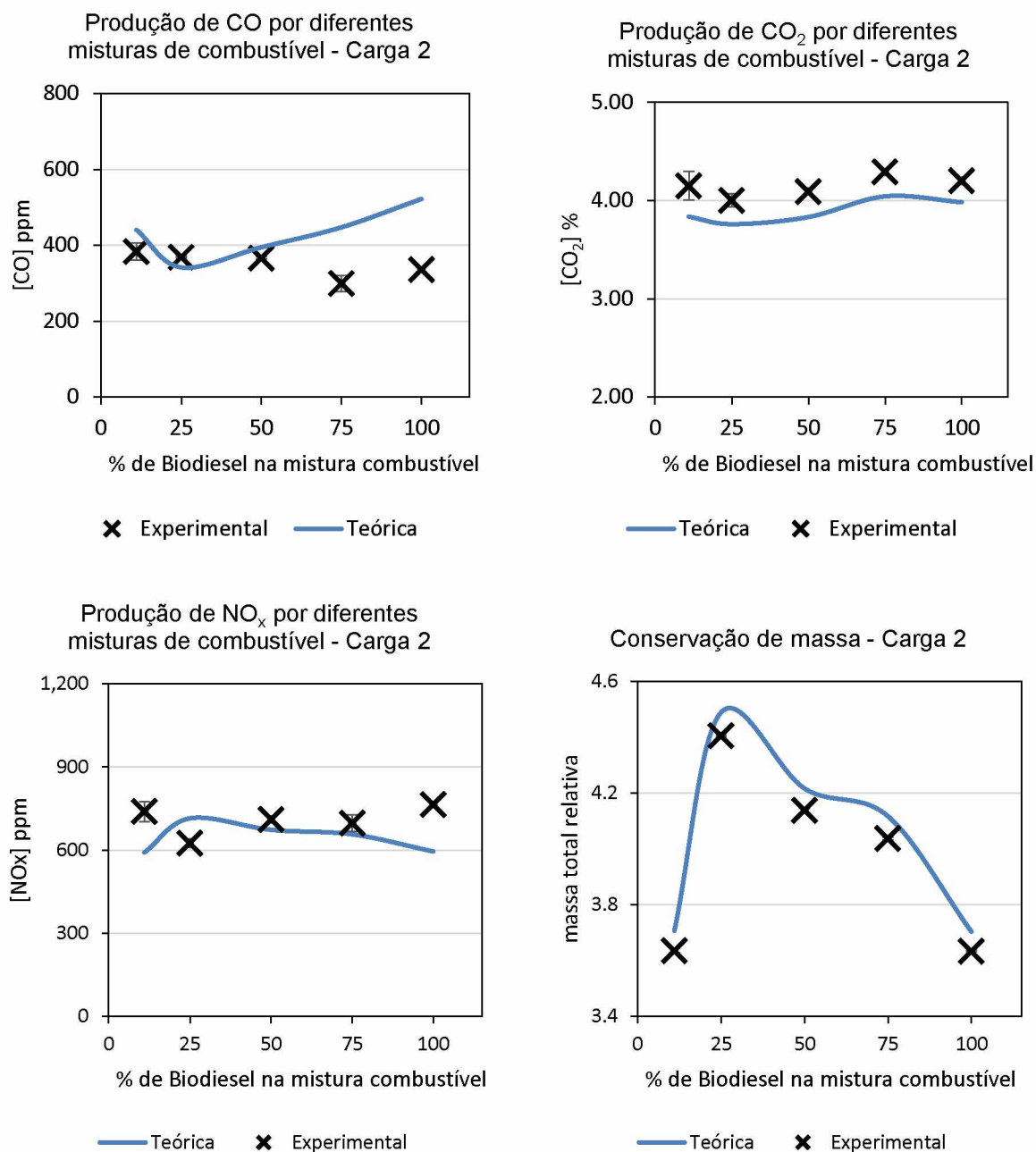


Figura 28: Curvas de tendência dos dados analisados na carga 2 em função da mistura combustível em questão. a) Produção de CO; b) Produção de CO₂; c) Produção de NO_x; d) Conservação de massa relativa do sistema.

5.1.3. Resultados globais

Para melhor compreensão, observação e análise do modelo e dos resultados obtidos, as constantes encontradas tanto pelo método de Nelder-Mead (Cargas 1 e 3) quando pela equação de Arrhenius estão expostas na Tabela 14. Como o esperado pelo método utilizado, as constantes da carga 2 se encontram em um valor intermediário entre as cargas 1 e 3 em todas as 15 ocorrências, sendo o conjunto crescente ou decrescente.

Tabela 14: Resultados obtidos pelo ajuste e validação das constantes cinéticas que compõem o modelo cinético proposto pelas equações 4.39 a 4.45

i	k_i - Carga 1	k_i - Carga 2	k_i - Carga 3
k_1	$9,5593 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$8,8174 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$8,2456 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_2	$1,1467 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$1,0314 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$9,0802 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_3	$7,5653 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$3,0353 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$1,0114 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_4	$7,6748 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$1,7473 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$2,9428 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_5	$1,3933 \times 10^{-71} \text{ s}^{-1}$	$2,5745 \times 10^{-73} \text{ s}^{-1}$	$3,3731 \times 10^{-73} \text{ s}^{-1}$
k_6	$5,4105 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1,5949 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$5,8555 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_7	$2,4865 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$5,2253 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$1,9214 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
k_8	$8,6396 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,4169 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,0890 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_9	$8,7892 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7,2412 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,7356 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{10}	$9,4937 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,5461 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$2,7806 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$
k_{11}	$1,5229 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$1,6596 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$1,8403 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$
k_{12}	$1,7213 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$1,8252 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$	$1,9586 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$
k_{13}	$8,4391 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$2,0805 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$	$3,8621 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{14}	$5,4382 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$9,9205 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$2,0455 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
k_{15}	$1,0545 \times 10^{-26} \text{ s}^{-1}$	$1,6137 \times 10^{-22} \text{ s}^{-1}$	$1,917 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$

Nota-se, pelos resultados obtidos algumas considerações interessantes. O método utilizado para determinação das constantes encontrou, para as três cargas, comportamentos bem similares para o consumo do diesel e do biodiesel durante o ciclo termodinâmico. Na carga 1, a constante 2, referente ao consumo do biodiesel é apenas 20% maior que a constante 1, referente ao consumo do diesel. Na carga 2 essa diferença é de 17% e na 3, 10%.

Quanto as constantes que tratam da produção do monóxido de carbono (8, 9 e 10), nota-se que o aumento da carga tem pouco impacto na influência dos combustíveis na quantidade de CO produzido. As constantes 8 e 9 têm um aumento pouco significativo com o aumento da carga. Já em relação a constante 10, que diz respeito ao consumo de CO reagindo com O_2 , nota-se que essa reação é favorecida pelo aumento da temperatura que ocorre em consequência do aumento da carga aplicada no sistema motogerador. Além disso, não temos uma diferença de influência clara entre os tipos de combustível envolvidos. Na equação de produção e consumo do CO_2 também é possível notar que não há uma diferença entre a influência do diesel ou biodiesel na produção (k_{11} e k_{12}).

Agora na produção do NO_x é curioso notar que a constante 15 tem ordens de grandeza muito pequenas. Isso parece nos dizer que a quantidade de biodiesel presente não influencia de maneira impactante, clara, a quantidade de óxidos de nitrogênio produzidas durante a reação de combustão, comportamento que também pode ser observado através dos dados experimentais coletados.

Por fim, os resultados obtidos pelo modelo e método utilizados evidenciados nas Figura 26 a Figura 28 forneceram curvas de como as produções de emissões se comportariam com a variação da mistura de combustível utilizada para alimentar o motor. Ao avaliarmos os resultados entre as cargas, temos um modelo capaz de mostrar como as produções de emissões são influenciadas pelo aumento da temperatura de operação do motor.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho foi feito para que possamos avançar o conhecimento e o entendimento de processos de produção de energia a ponto de podermos, cada vez mais avançar o desenvolvimento humano, causando cada vez menos impactos ao meio ambiente no qual estamos inseridos. Assim rumando cada vez mais para um desenvolvimento sustentável.

Propõe-se um modelo matemático baseado em equações de produção e consumo de espécies com sete equações (diesel, biodiesel, oxigênio e nitrogênio; monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio) e composto de quinze constantes, que se integra perfeitamente com o modelo termodinâmico de Graciano et al. (2016). Essa união nos permite avaliar diversos tipos de motores ICO, apenas por seus parâmetros geométricos e de operação, criando uma ferramenta rápida de vasta possibilidade de utilização na avaliação das produções de emissões de motores movidos a misturas de combustível de qualquer composição entre B11 e B100.

6.1. CONCLUSÃO

Os objetivos propostos no capítulo três foram desenvolvidos e concluídos através dos métodos descritos no trabalho, durante o capítulo 4 e com os resultados apresentados no capítulo 5.

- i. O modelo de Graciano et al. (2016) foi enriquecido com sete equações de produção e consumo de espécies para que possamos estimar as produções de emissões de motores ICO através de seus parâmetros físicos e de operação;
- ii. O modelo matemático foi ajustado para um conjunto de dados experimentais diverso, abrangendo quase todo o espectro possível de misturas entre diesel e biodiesel;
- iii. O modelo foi validado para um terceiro conjunto de dados experimentais obtendo resultados satisfatórios para o cenário avaliado.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Espera-se que a presente dissertação motive trabalhos e investigações futuras que almejem estudar as emissões produzidas por motores ICO e modelos matemáticos de processos de combustão, produção de emissões em prol do avanço do campo de estudo como um todo. A seguir algumas sugestões:

- i. Aplicar o modelo matemático proposto para mais cargas do mesmo modelo de motor analisado (MWM / D229 – 4);
- ii. Aplicar o modelo descrito para uma variedade maior de modelos de motores ICO;
- iii. Expandir o modelo para mais emissões produzidas pelos motores movidos a diesel e biodiesel, como os óxidos de enxofre;
- iv. Expandir o modelo para que o mesmo possa funcionar com misturas que, além de diesel e biodiesel, também levam gás natural;
- v. Aplicar e comparar outros métodos de ajuste das constantes, utilizando outros algoritmos de minimização de erros que não o Nelder-Mead;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. RANP 52 - 2010. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2010/dezembro&item=ranp-52-2010>>. Acesso em: 20/8/2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. RANP 45 - 2012. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2012/dezembro&item=ranp-45--2012>>. Acesso em: 20/8/2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. RANP 50 - 2013. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ranp-50--2013>>. Acesso em: 20/8/2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 21/8/2020a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. RANP 30 - 2016. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2016/junho&item=ranp-30-2016>>. Acesso em: 21/8/2020b.

ALDHAIDHAWI, M.; BĂDESCU, V.; CHIRIAC, R. MODEL FOR PREDICTING THE PERFORMANCE AND EXHAUST GAS EMISSIONS OF A DIESEL ENGINE FUELLED BY DIESEL AND BIODIESEL B20. SIMULATION AND VALIDATION. **RoJAE Romanian Journal of Automotive Engineering**, v. 23, n. 2, 2017. Disponível em: <www.siar.ro>. .

ALDHAIDHAWI, M.; NAJEE, M.; MAHBOBA, M. H. Engine performance and emission formation of a diesel engine fueled with biodiesel B15 at different injection timings. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 518, n. 3, 2019.

ANWAR, M.; RASUL, M. G.; ASHWATH, N. A pragmatic and critical analysis of engine emissions for biodiesel blended fuels. **Fuel**, v. 270, n. January, p. 117513, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117513>>. .

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ANJUM BADRUDDIN, I.; et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2070–2093, 2012.

BARTON, R. R.; IVEY, J. S. Nelder-Mead simplex modifications for simulation optimization. **Management Science**, v. 42, n. 7, p. 954–973, 1996. Disponível em: <<https://www.jstor.org/stable/2634361>>. Acesso em: 6/3/2022.

CANAKCI, M.; OZSEZEN, A. N.; ARCAKLIOGLU, E.; ERDIL, A. Prediction of performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with biodiesel produced from waste frying palm oil. **Expert Systems with Applications**, v. 36, n. 5, p. 9268–9280, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eswa.2008.12.005>>. .

CHONTANAWAT, J.; HUNT, L. C.; PIERSE, R. Does energy consumption cause economic growth?: Evidence from a systematic study of over 100 countries. **Journal of Policy Modeling**, v. 30, n. 2, p. 209–220, 2008. North-Holland.

DENNIS, J.; WOODS, D. Optimization on microcomputers: The Nelder-Mead simplex algorithm. **New computing environments: microcomputers in large-scale computing**, 1987. Disponível em: <<https://scholarship.rice.edu/handle/1911/101586>>. Acesso em: 6/3/2022.

ECKERLE, W. A.; LYFORD-PIKE, E. J.; STANTON, D. W.; et al. Effects of methyl ester biodiesel blends on NO_x emissions. **SAE International Journal of Fuels and Lubricants**, v. 1, n. 1, p. 102–118, 2009.

EIA. Use of diesel - U.S. Energy Information Administration (EIA). Disponível em: <<https://www.eia.gov/energyexplained/diesel-fuel/use-of-diesel.php>>. Acesso em: 20/8/2020.

Energy efficiency of vehicles. Disponível em: <http://www.hk-physics.org/energy/transport/print/vehicle_phy_print_e.html>. Acesso em: 20/8/2020.

FERGUSON, C. R.; KIRKPATRICK, A. T. **Internal Combustion Engines Applied Thermosciences**. 3rd ed. Colorado State University, USA, 2016.

GALÁNTAI, A. A convergence analysis of the nelder-mead simplex method. **Acta Polytechnica Hungarica**, v. 18, n. 5, p. 93–105, 2021. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/353011793>>. Acesso em: 7/3/2022.

GANESAN, V. **Internal Combustion Engines**. 4th ed. New Delhi: Tata McGraw Hill Education Private Limited, 2012.

GAO, F.; HAN, L. Implementing the Nelder-Mead simplex algorithm with

adaptive parameters. **Comput Optim Appl**, v. 51, p. 259–277, 2012.

GHERSHENFELD, N. **The Nature of Mathematical Modeling**. 1998. *The American Mathematical Monthly*, 107(8), 763. <https://doi.org/10.2307/2695494>

GIVENS, G. H.; HOETING, J. A. **Computational Statistics**. 2013.

GRACIANO, V.; VARGAS, J. V. C.; ORDONEZ, J. C. Modeling and simulation of diesel, biodiesel and biogas mixtures driven compression ignition internal combustion engines. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH**, p. 2, 2016.

HARCH, C. A.; RASUL, M. G.; HASSAN, N. M. S.; BHUIYA, M. M. K. Modelling of engine performance fuelled with second generation biodiesel. **Procedia Engineering**, v. 90, p. 459–465, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.757>>. .

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. McGraw-Hill, 1988.

HILL, S. C.; SMOOT, L. D. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, n. 4, p. 417–458, 2000.

HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237–249, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.036>>. .

How a steam locomotive works | Trains Magazine. Disponível em: <<https://trn.trains.com/railroads/abcs-of-railroading/2006/05/how-a-steam-locomotive-works>>. Acesso em: 20/8/2020.

JENSEN, F. Activation energies and the arrhenius equation. **Quality and Reliability Engineering International**, v. 1, n. 1, p. 13–17, 1985.

KAZMI I. H.; BUTT Q. R.; TIRMIZI S.I.A.; BHATTI A. I. Mathematical Modeling and Simulation of Automotive Internal Combustion Engine. **5th WSEAS Int. Conf. on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT**, p. 62–68, 2007. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/d929/dbd9d2cf93a2708015a971dcb53fc0a49e8f.pdf?_ga=2.36383716.592383602.1569164841-1764046843.1569164841>. .

KHARECHA, P. A.; HANSEN, J. E. Prevented mortality and greenhouse gas emissions from historical and projected nuclear power. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 4889–4895, 2013. Disponível em: <http://www.bp.com/AnnualReview2003/files/RP_ar2003_home.html>. Acesso em: 6/8/2020.

KIRBY, M.; DANGELMAYR, G. MATHEMATICAL MODELING A Comprehensive Introduction. , p. 1–12, 2003.

KNOTHE, G. **History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels**. Second Edition. AOCS Press, 2010.

KULESHOV, A.; MAHKAMOV, K. Multi-zone diesel fuel spray combustion model for the simulation of a diesel engine running on biofuel. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy**, v. 222, n. 3, p. 309–321, 2008.

LAIDLER, K. J. The development of the arrhenius equation. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 6, p. 494–498, 1984. UTC. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 6/3/2022.

LAPUERTA, M.; HERNÁNDEZ, J. J.; ARMAS, O. Kinetic modelling of gaseous emissions in a diesel engine. **SAE Technical Papers**, , n. 724, 2000.

LI, J.; HAN, Z.; SHEN, C.; LEE, C. F. Numerical study on the nitrogen oxide emissions of biodiesel-diesel blends in a light-duty diesel engine. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering**, v. 228, n. 7, p. 734–746, 2013.

LI, J.; HE, C.; JIA, D. Emission modeling of diesel engine fueled with biodiesel based on Back Propagation Neural Network. **Proceedings - 2010 3rd IEEE International Conference on Computer Science and Information Technology, ICCSIT 2010**, v. 4, n. 2, p. 76, 2010.

LÖFFLER, G.; SIEBER, R.; HARASEK, M.; et al. NO_x formation in natural gas combustion - A new simplified reaction scheme for CFD calculations. **Fuel**, v. 85, n. 4, p. 513–523, 2006.

LUERSEN, M. A.; LE RICHE, R. Globalized nelder-mead method for engineering optimization. *Computers and Structures*. **Anais...** . v. 82, p.2251–2260,

2004. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/compstruc>. Acesso em: 18/6/2021.

MATIOLO, C. H.; VARGAS, J. V. C.; MARIANO, A. B.; et al. Evaluation of Performance and Emissions of Genset With Diesel / Biodiesel. , 2020.

MEJIÁ, A.; LEIVA, M.; RINCÓN-MONTENEGRO, A.; GONZALEZ-QUIROGA, A.; DUARTE-FORERO, J. Experimental assessment of emissions maps of a single-cylinder compression ignition engine powered by diesel and palm oil biodiesel-diesel fuel blends. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 19, n. December 2019, p. 1–13, 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA Reive Barros dos Santos Azenaite Ruivo Advincola Roriz Fontes de Dados: Ministério de Minas e Energia**. 2019.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965. Oxford University Press (OUP).

Óleo Diesel. .Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 20/8/2020.

PALASH, S. M.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; et al. Impacts of biodiesel combustion on NO_x emissions and their reduction approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, n. x, p. 473–490, 2013.

PATIL, S. Thermodynamic Modelling for Performance Analysis of Compression Ignition Engine Fuelled With Biodiesel and its Blends With Diesel. , , n. 6, p. 134–138, 2013.

PEIRCE, J. J.; WEINER, R. F.; VESILIND, P. A.; EDWARD, K. Chapter 18 – Air Pollution. **Environmental Pollution and Control**. p.245–269, 1998. Butterworth-Heinemann.

PELEG, M.; NORMAND, M. D.; CORRADINI, M. G. The Arrhenius equation revisited. **Critical reviews in food science and nutrition**, 2012. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=bfsn20>>. .

PETRANOVIĆ, Z.; BEŠENIĆ, T.; VUJANOVIĆ, M.; DUIĆ, N. Modelling pollutant emissions in diesel engines, influence of biofuel on pollutant formation. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1038–1046, 2017.

RA, Y.; REITZ, R. D. A reduced chemical kinetic model for IC engine combustion simulations with primary reference fuels. **Combustion and Flame**, v. 155, n. 4, p. 713–738, 2008. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.05.002>>. .

RAJAK, U.; NASHINE, P.; VERMA, T. N. Performance analysis and exhaust emissions of aegle methyl ester operated compression ignition engine. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 12, n. April, p. 100354, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsep.2019.05.004>>. .

RAJKUMAR, S.; THANGARAJA, J. Effect of biodiesel, biodiesel binary blends, hydrogenated biodiesel and injection parameters on NO_x and soot emissions in a turbocharged diesel engine. **Fuel**, v. 240, n. November 2018, p. 101–118, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.141>>. .

RAO, V.; HONNERY, D. A comparison of two NO_x prediction schemes for use in diesel engine thermodynamic modelling. **Fuel**, v. 107, n. x, p. 662–670, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.071>>. .

RITCHIE, H.; ROSER, M. Energy - Our World in Data. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/energy#citation%0Ahttps://ourworldindata.org/energy>>. Acesso em: 6/8/2020.

RITCHIE, H.; ROSER, M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions - Our World in Data. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 6/8/2020.

SALAM, S.; CHOUDHARY, T.; PUGAZHENDHI, A.; VERMA, T. N.; SHARMA, A. A review on recent progress in computational and empirical studies of compression ignition internal combustion engine. **Fuel**, v. 279, 2020. Elsevier Ltd.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: A review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 1998. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50531998000300002&lng=en&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 21/8/2020.

SERGEANT, C. R.; BENDER, E. A. **An Introduction to Mathematical Modeling**. 1979.

SHAINE TYSON, K. Biodiesel Handling and Use Guide Fourth Edition. , , n. September, 2001. Disponível em: <http://www.angelfire.com/ks3/go_diesel/files042803/biodiesel_handling.pdf>0Ahttp://books.google.co.uk/books?id=ZQiaQAAACAAJ>. .

SIMSEK, S.; USLU, S. Determination of a diesel engine operating parameters powered with canola, safflower and waste vegetable oil based biodiesel combination using response surface methodology (RSM). **Fuel**, v. 270, n. January, p. 117496, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117496>>. .

SINGH, A.; BHATT, G.; GUJRE, N.; et al. Karanjin. **Phytochemistry**, v. 183, n. September 2020, 2021.

SOLOMON, S.; PLATTNER, G. K.; KNUTTI, R.; FRIEDLINGSTEIN, P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 6, p. 1704–1709, 2009. National Academy of Sciences. Disponível em: <www.pnas.org/cgi/content/full/>. Acesso em: 21/8/2020.

URNS, S. R. **An Introduction to Combustion - Concepts and Applications**. 3rd ed. 2012.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions Technical Report**. 2002.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Integrated science assessment for oxides of nitrogen (final report). **Washington D.C.: Contract No.: EPA/600/R-08/071**, , n. January, 2016. Disponível em: <http://ofmpub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p%7B_%7Ddownload%7B_%7Ddid=526855>. .

WANG, P. C.; SHOUP, T. E. Parameter sensitivity study of the Nelder-Mead Simplex Method. **Advances in Engineering Software**, v. 42, n. 7, p. 529–533, 2011. Elsevier Ltd.

WRIGHT, M. H. Nelder, Mead, and the Other Simplex Method. **Documenta Mathematica**, v. I, n. Extra Volume: Optimization Stories, p. 271–276, 2012. Disponível em: <http://math.uiuc.edu/documenta/vol-ismep/42_wright-margaret.pdf>. Acesso em: 18/6/2021.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Computational modelling of NO_x emissions from biodiesel combustion. **International Journal of Vehicle Design**, v. 45, n. 1–2, p. 12–32, 2007.