

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA COMBUSTÃO DE
ETANOL E BUTANOL E IMPLICAÇÕES EM QUÍMICA
ATMOSFÉRICA

Gladson de Souza Machado

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA COMBUSTÃO
DE ETANOL E BUTANOL E IMPLICAÇÕES EM QUÍMICA
ATMOSFÉRICA**

GLADSON DE SOUZA MACHADO

Sob a orientação do Professor
Glauco Favilla Bauerfeldt

e Co-orientação do Professor
Eduardo Monteiro Martins

Dissertação submetida como
requisito parcial para obtenção do
grau de **Mestre em Ciências**, no
Programa de Pós-Graduação em
Química, Área de Concentração
em Físico-Química

Seropédica, RJ

Julho de 2015

541.361

M149a

T

Machado, Gladson de Souza, 1990-
Avaliação de modelos cinéticos para
combustão de etanol e butanol e implicações
em química atmosférica / Gladson de Souza
Machado. - 2015.
150 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Química, 2015.
Bibliografia: f. 97-103.

1. Álcool - Combustão - Teses. 2.
Álcool como combustível - Teses. 3.
Combustão - Modelos matemáticos - Teses.
4. Química atmosférica - Teses. I.
Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974- II.
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em
Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA**

GLADSON DE SOUZA MACHADO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 31/07/2015.

Glauco Favilla Bauerfeldt, Dr., DEQUIM, ICE, UFRRJ
(Orientador e presidente da banca)

Eduardo Monteiro Martins, Dr., FEN, UERJ
(Co-orientador)

Leonardo Baptista, Dr., FAT, UERJ

Sérgio Machado Corrêa, Dr., FAT, UERJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe Ecleonir, minha avó Eclair, meu tio Júlio e ao meu irmão Lorrان que sempre me incentivaram a estudar e me apoiaram incondicionalmente. Todas as conquistas que tive na vida só foram possíveis devido a esta forte estrutura familiar.

Agradeço ao meu orientador, Glauco Favilla Bauerfeldt, pela sua atenção, dedicação e empenho. Seus ensinamentos e apoio foram fundamentais para que eu conseguisse realizar este trabalho.

Agradeço também a todos meus amigos que compartilharam bons momentos comigo e fizeram esta jornada do mestrado ser mais divertida.

RESUMO

MACHADO, Gladson de Souza. **Avaliação de Modelos Cinéticos para Combustão de Etanol e Butanol e Implicações em Química Atmosférica.** 2015. 150p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

Apesar da vantagem econômica relacionada à produção de etanol no Brasil, este biocombustível apresenta algumas desvantagens como higroscopicidade, baixo ponto de fulgor, alta pressão de vapor e corrosividade. Por isso, sua substituição pelo n-butanol se encontra em discussão. Em contrapartida, uma análise comparativa dos perfis de combustão de etanol e butanol ainda não foi relatada na literatura. Neste trabalho foi realizada a análise do mecanismo de combustão do n-butanol através da análise das velocidades das reações e análise de sensibilidade. Foram também avaliados os tempos de ignição e emissão de poluentes (aldeídos, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e NO_x) na simulação de motores no ciclo Otto para a combustão do butanol e do etanol iniciada por centelha. O programa kintecus[®] foi utilizado para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias provenientes do modelo cinético. A revalidação do modelo cinético foi realizada, através da comparação do tempo de ignição calculado com dados experimentais, sendo obtido excelente acordo. A análise de velocidades das reações do mecanismo e a análise de sensibilidade foram realizadas com uma mistura de n-butanol e oxigênio em proporção estequiométrica diluída em nitrogênio, com temperatura e pressão inicial de 1199K e 3,18 atm. Os resultados destas análises indicam que o mecanismo é iniciado pelas reações de dissociação das ligações CC. Na fase da propagação, os átomos de hidrogênio e radicais hidroxil desempenham um papel fundamental em reações de abstração de hidrogênio. Por fim, na fase da terminação, as reações de formação de espécies estáveis (H₂, H₂O e CO₂) se mostraram dominantes. Além disso, a reação $H + O_2 \rightarrow OH + O$ se mostrou de alta relevância para o tempo de ignição. As simulações da combustão de n-butanol e etanol em um ciclo Otto ideal foram realizadas para seis taxas de compressão, variando de 7:1 para 12:1. Foram obtidos tempos de ignição entre $3,14 \times 10^{-5}$ e $7,04 \times 10^{-5}$ segundo para o n-butanol e variou entre $5,59 \times 10^{-2}$ e $8,59 \times 10^{-5}$ segundo para o etanol. Em relação à emissão de poluentes atmosféricos, o percentual de monóxido de carbono nos gases de combustão do n-butanol variou entre 4,21% e 7,16%, entanto para o etanol a variação foi de 0,69% a 2,73%. A emissão de aldeídos na combustão do butanol variou entre $1,55 \times 10^4$ e $4,84 \times 10^4$ ppbv, enquanto no etanol variou entre $3,44 \times 10^2$ e $8,00 \times 10^3$ ppbv. Para a emissão de NO_x, o butanol apresentou valores entre $3,46 \times 10^3$ e $5,25 \times 10^3$ ppm, para o etanol variou entre $2,25 \times 10^3$ e $9,01 \times 10^3$ ppm. Os menores valores obtidos para emissão de poluentes da combustão do etanol ocorreram na taxa de compressão onde o aumento inicial da temperatura não ocorreu de forma tão acentuada. Dessa forma, conclui-se que ambos os combustíveis possuem perfis de combustão semelhantes e, de acordo com esse mecanismo e com o modelo proposto para centelha, a queima do butanol emite menos NO_x, enquanto que a queima do etanol emite menos aldeídos e monóxido de carbono.

Palavras chave: Simulação Numérica, Combustão, Butanol

ABSTRACT

MACHADO, Gladson de Souza. **Assessment of Kinetic Models for Combustion of Ethanol and Butanol and Applications to Atmospheric Chemistry**. 2015. 150p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

Despite the economic advantages related to the production of ethanol in Brazil, this biofuel shows some disadvantages as hygroscopicity, low flash point, high vapor pressure and corrosivity. Its substitution by n-butanol is, therefore, under discussion. In contrast, a comparative analysis of the combustion profiles of ethanol and butanol has not been reported in the literature yet. In this work, an analysis of the chemical mechanism for the butanol combustion is performed through rate analysis and sensitivity analysis. Ignition delay times have been evaluated, as well as the emission some pollutants (aldehydes, carbon monoxide, hydrocarbons and NO_x), in simulations of both ethanol and butanol combustion in Otto cycle spark-ignition engines. The software kintecus[®] has been used to solve the set of differential equations related to the kinetic model. The kinetic model has been revalidated, through comparison between simulated and experimental ignition time values, being found a good agreement. Rate and sensitivity analysis have been performed for the combustion of a mixture butanol and oxygen, in stoichiometric relation, diluted in nitrogen and initial temperature and pressure values of 1199 K and 3.18 atm. Results of these analysis indicate that the mechanism is initiated by CC dissociation reactions. During the propagation, hydrogen atoms and hydroxyl radicals play fundamental role in hydrogen abstraction reactions. The termination is governed by stable specie formation reactions (H₂, H₂O and CO₂). Moreover, the $H + O_2 \rightarrow OH + O$ reaction is shown to be of great importance for the ignition. Simulations for butanol and ethanol combustion in ideal Otto cycle engines were performed for six compression rates, varying from 7:1 to 12:1. Ignition time values between 3.14×10^{-5} and 7.04×10^{-5} second were observed for butanol, whereas for ethanol, ignition delay times varying from 5.59×10^{-2} to 8.59×10^{-5} second were obtained. In respect to atmospheric pollutants emissions, the carbon monoxide percentage in the final butanol combustion gas mixture varied from 4.21% to 7.16%, whereas for ethanol combustion, values between 0.69% and 2.73% were observed. Aldehydes emissions within butanol combustion gases varied between 1.55×10^4 and 4.84×10^4 ppbv, whereas from 3.44×10^2 to 8.00×10^3 ppbv in ethanol. NO_x concentrations were found in the range from 3.46×10^3 to 5.25×10^3 ppm in butanol combustion final gas mixture and from 2.25×10^3 to 9.01×10^3 ppm in ethanol combustion final gas mixture. The smallest values obtained for the pollutant emissions from ethanol combustion are related to the compression rate in which the initial temperature does not rise abruptly. In conclusion, both fuels show similar combustion profiles and, according to the chemical mechanism and the spark-ignition model, the ignition of butanol yields NO_x in smaller concentration, whereas the ignition of ethanol yields less aldehydes and carbon monoxide.

KeyWords: Numerical Simulation, Combustion, Butanol

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas da gasolina, etanol e butanol. Adaptado de Michael, Steffi e Peter (2011).....	5
Tabela 2: Coeficientes de velocidade da reação $C_4H_9OH + OH \rightarrow$ Produtos. Adaptado de Vasu <i>et al.</i> (2010).	14
Tabela 3: Experimentos de oxidação do butanol em tubos de choque.....	17
Tabela 4: Reações de N_2 e NO_x e seus parâmetros de Arrhenius, onde $k=A \times T^b \times \exp(-E_a/RT)$	34
Tabela 5: Condições iniciais para validação do mecanismo cinético de combustão do butanol. Sendo mol/cm^3 a unidade adotada para a concentração.	35
Tabela 6 Condições iniciais para a análise de velocidades. Concentrações dadas em mol/cm^3	42
Tabela 7: Condições de temperatura e pressão ao final do processo de compressão adiabática, sendo o início da compressão a 289K e 1 atm	47
Tabela 8: Sinal do NSC para as reações $H + O_2 \rightarrow OH + O$, $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$ e $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_4 + O_2$ em relação a temperatura e as espécies O_2 , OH , H , H_2 e H_2O	80
Tabela 9: Tempo de ignição em segundos para o butanol e etanol utilizando a taxa de compressão de 7:1 através de três modelos de ignição	88
Tabela 10: Calores específicos molares, condições iniciais e finais do processo de expansão adiabática nas combustões do butanol.....	93
Tabela 11: Calores específicos molares, condições iniciais e finais do processo de expansão adiabática nas combustões do etanol	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de um tubo de choque. Adaptado de BLST (2015).	10
Figura 2: Coeficiente de velocidade da reação $C_4H_9OH + OH \rightarrow$ Produtos avaliado em 1165 K, 2,08 atm, 147 ppm de butanol, 10,7 ppm TBHP, utilizando argônio como inerte. Adaptado de Vasu <i>et al.</i> (2010).	14
Figura 3: Determinação do tempo de ignição através da emissão de CH^* e da pressão do sistema. Condições: 0,5% butanol/3,0% O_2 /96,5% Ar, $P=9,53$ atm e $T=1289$ K. Adaptado de Zhang <i>et al.</i> (2012).	16
Figura 4: Exemplificação das reações de ignição, iniciação propagação e terminação em um mecanismo simplificado de combustão do hidrogênio.	19
Figura 5: Evolução temporal da quantidade de espécies e reações presentes em um mecanismo de combustão. Adaptado de Law & Lu (2009).	20
Figura 6: Tempo de ignição para uma mistura de 0,6% de butanol em argônio a 8 atm, sendo: ● 1,8% O_2 e $\phi=2$; ○ 3,6% O_2 e $\phi=1$; △ 7,5% O_2 e $\phi=0,5$, -- simulação do modelo. Adaptado de Simmie <i>et al.</i> (2010).	22
Figura 7: Reações unimoleculares do butanol na fase de iniciação do mecanismo de combustão.	23
Figura 8: Perfis temporais de concentração obtidos na pirólise em tubo de choque de 0,7% de <i>terc</i> -butanol diluído em argônio em pressões entre 0,7-1,0 atm. Adaptado de Renzi <i>et al.</i> (2010).	24
Figura 9: Perfis temporais de concentração para a oxidação de 1000 ppm de <i>n</i> -butanol em um <i>jet stirred reactor</i> a 1 atm, $\phi = 1$ e tempo de residência de 0,07 s. Adaptado de Renzi <i>et al.</i> (2010).	25
Figura 10: Comparação do tempo de ignição experimental com modelos teóricos obtidos a uma pressão de 80 bar. Adaptado de Vranckx <i>et al.</i> (2011).	26
Figura 11: Esquema geral para as espécies de maior relevância para a autoignição em função da condição de pressão e temperatura. Adaptado de Vranckx <i>et al.</i> (2011).	27
Figura 12: Análise de sensibilidade para o tempo de ignição do butanol a 20 bar, em proporção estequiométrica ($\phi = 1$), utilizando o mecanismo proposto por Black <i>et al.</i> (2010). Adaptado de Vranckx <i>et al.</i> (2011).	28

Figura 13: Comparação entre tempos de ignição obtidos experimentalmente a 80 bar em tubo de choque com resultados obtidos por mecanismos. Adaptado de Vranckx <i>et al.</i> (2011)	29
Figura 14: Comparação entre tempos de ignição do n-butanol obtidos em tubo de choque (marcadores) e valores obtidos através do modelo proposto (linhas). Adaptado de Sarathy <i>et al.</i> (2012).....	32
Figura 15: Aba <i>model</i> do arquivo kintecus_workbook.xls.....	38
Figura 16: Aba <i>species</i> do arquivo kintecus_workbook.xls	38
Figura 17: Aba <i>parm</i> do arquivo kintecus_workbook.xls	39
Figura 18: Aba <i>control</i> responsável pela execução do kintecus.....	40
Figura 19: Perfis temporais de concentração e temperatura obtidos pela simulação da combustão do butanol utilizando o kintecus®.	50
Figura 20: Determinação do tempo de ignição do butanol. P=3,15 atm, T=1199K, 4% O ₂ , $\phi=1$	52
Figura 21: Validação do mecanismo de combustão do butanol em relação ao tempo de ignição.	52
Figura 22: Velocidade das reações do mecanismo de combustão completo e das reações de consumo ou produção de algumas espécies relevantes	54
Figura 23: Contribuição das velocidades associadas a uma espécie para o somatório de todas as velocidades das reações presentes no mecanismo	55
Figura 24: Velocidade de formação e consumo de butanol em função do tempo.....	56
Figura 25: Perfil temporal de concentração de butanol.....	57
Figura 26: Contribuição percentual de algumas reações para o consumo de butanol....	58
Figura 27: Velocidade de formação e consumo de O ₂ em função do tempo.....	59
Figura 28: Reações mais relevantes para o consumo de O ₂ na combustão de butanol. .	60
Figura 29: Reações mais relevantes para a produção de O ₂ na combustão de butanol. .	61
Figura 30: Perfil temporal de concentração do átomo de hidrogênio.....	62
Figura 31: Velocidade de formação e consumo de átomos de hidrogênio em função do tempo	62
Figura 32: Reações mais relevantes para a produção de H na combustão de butanol. ..	63
Figura 33: Reações mais relevantes para o consumo de H na combustão de butanol....	64
Figura 34: Perfil temporal de concentração de H ₂	65
Figura 35: Velocidade de formação e consumo de H ₂ em função do tempo.....	65
Figura 36: Reações mais relevantes para a produção de H ₂ na combustão de butanol. .	66

Figura 37: Perfil temporal de concentração de radicais OH.....	67
Figura 38: Velocidade de formação e consumo de radicais OH em função do tempo...	68
Figura 39: Reações mais relevantes para a produção de OH na combustão de butanol.	69
Figura 40: Reações mais relevantes para o consumo de OH na combustão de butanol.	70
Figura 41: Perfil temporal da concentração de água na combustão do butanol.	71
Figura 42: Velocidade de formação e consumo de água em função do tempo	71
Figura 43: Reações mais relevantes para a produção de água na combustão de butanol.	72
Figura 44: Perfil temporal de concentração de monóxido e dióxido de carbono.	73
Figura 45: Velocidade de formação e consumo de monóxido e dióxido de carbono em função do tempo	74
Figura 46: Reações mais relevantes para a produção de monóxido de carbono na combustão de butanol.	75
Figura 47: Reações mais relevantes para a produção de dióxido de carbono na combustão de butanol.	76
Figura 48: Perfil temporal dos valores de coeficiente de sensibilidade normalizados (NSC) em módulo para o butanol na combustão do mesmo	78
Figura 49: Análises de sensibilidade para o oxigênio, radical hidroxil e temperatura no tempo de $1,5 \times 10^{-3}$ s.	79
Figura 50: Análise de sensibilidade para o oxigênio nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s	82
Figura 51: Análise de sensibilidade para radical hidroxil nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s	83
Figura 52: Análise de sensibilidade para átomo de hidrogênio nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s	84
Figura 53: Análise de sensibilidade para o hidrogênio nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s.....	85
Figura 54: Análise de sensibilidade para a água nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s	86
Figura 55: Análise de sensibilidade para a temperatura nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s.....	87
Figura 56: Perfis temporais de concentração e temperatura para a combustão de etanol a taxa de compressão de 7:1 utilizando o modelo de ignição 3	89

Figura 57: Tempo de ignição para a combustão de butanol e etanol em função da taxa de compressão.	90
Figura 58: Condições finais de temperatura e poluentes emitidos nas combustões isocóricas de butanol e etanol em função da taxa de compressão.	92

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Introdução Geral – Biocombustíveis	1
1.2	Etanol e Butanol como Combustíveis.....	5
1.3	Objetivos	6
2	Revisão Bibliográfica.....	7
2.1	Cinética de Combustões.....	7
2.2	Tubos de Choque	9
2.2.1	Determinação do coeficiente de velocidade da reação butanol + OH.....	13
2.2.2	Determinação do tempo de ignição do butanol	15
2.3	Mecanismos de Combustão	18
2.3.1	Mecanismos de Combustão do Butanol	20
3	Materiais e Métodos	33
3.1	Proposta de Mecanismo de Combustão do Butanol	33
3.2	Integração do Mecanismo e Análise de Velocidades	36
3.3	Análise de Velocidades.....	41
3.4	Análise de Sensibilidade	42
3.5	Simulação da Combustão em Condições de Motor de Ignição por Centelha..	46
4	Resultados	48
4.1	Integração do mecanismo de combustão do butanol	48
4.2	Validação do Mecanismo de Combustão do Butanol.....	50
4.3	Análise de Velocidades das Reações do Mecanismo de Combustão do Butanol..	53
4.4	Análise de Sensibilidade do Mecanismo de combustão do Butanol	76
4.5	Simulação da Combustão de Butanol e Etanol em Condições de Motor de Ignição por Centelha.....	88
5	Conclusão	95
6	Referências Bibliográficas	97
7	Anexo	104

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL – BIOCOMBUSTÍVEIS

Combustíveis fósseis são atualmente responsáveis por 80% do fornecimento global de energia (NOGUEIRA; CAPAZ, 2013). Como consequência direta deste perfil de aproveitamento energético, a maior parte da frota de veículos automotivos mundial é movida por combustíveis também de origem fóssil. Esta dependência majoritária dos combustíveis fósseis deve ser considerada um fator negativo para a sustentabilidade econômica de um país, devido ao número finito de reservas de petróleo e o possível esgotamento da matriz fóssil em comparação ao crescimento do consumo de combustível e da demanda energética em geral. A partir desta relação insustentável, há o risco de uma nova crise do petróleo, que abalaria o setor o setor de transporte de forma global (DEMIRBAS, 2009; CHARLES et al., 2007).

Uma alternativa para este cenário de insustentabilidade seria distribuir, de forma mais uniforme, as fontes energéticas empregadas no setor de transporte. No ano de 2013, o consumo de energia no setor de transportes rodoviários no Brasil foi distribuído na proporção de 79,9% para combustíveis fósseis (óleo diesel e gasolina automotiva), 2,1% para o gás natural e 17,9% para os biocombustíveis (biodiesel, álcool etílico anidro e hidratado), ficando evidente que para se alcançar um cenário de maior estabilidade energética, ainda é necessário o aumento no percentual de consumo de biocombustíveis, visto que o gás natural provém de fontes não renováveis (EPE, 2014).

Com o investimento em biocombustíveis, atrelado à diminuição da dependência de combustíveis fósseis, há maior garantia do fornecimento de energia, devido à diminuição das chances de uma nova crise do petróleo. Outro aspecto favorável ao biocombustível é o fato de sua produção ser de origem vegetal, o que além de eliminar o transtorno da provável escassez de petróleo a longo prazo, traz também a melhoria de aspectos socioeconômicos no setor rural. Além destes fatores econômicos, pode-se destacar também a vantagem em relação aos impactos ambientais, visto que biocombustíveis mitigam a emissão de alguns poluentes, como o monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, material particulado, dentre outros. Segundo Najafi et al. (2009)

apud Demibras (2009), a adição de etanol à gasolina reduz a emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados. Em relação às misturas de biodiesel com diesel, Rokopoulos et al (2008) apud Demibras (2009) afirmaram que além de haver a diminuição da emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, há também a diminuição de sulfatos, hidrocarbonetos poliaromáticos, hidrocarbonetos poliaromáticos nitrados e material particulado, porém há um aumento na emissão de NO_x.

Devido a essas vantagens diversos países têm incentivado a produção de biocombustíveis, dentre eles destacam-se os Estados Unidos da América, Brasil, países membros da União Europeia, dentre outros. Os biocombustíveis mais produzidos, em escala global, são o biodiesel e o etanol.

No Brasil, desde 1º de novembro de 2014, o biodiesel vem sendo obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel na proporção de 7% em volume para ser comercializado com o consumidor final, sendo esta mistura resultante caracterizada como óleo B7 (ANP, 2014). Esta obrigatoriedade foi definida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), através da Lei Nº 13.033, de 24 de setembro de 2014 (BRASIL, 2014), como consequência do Programa Nacional de Produção e uso do biodiesel, cujas diretrizes são a implantação de um programa sustentável, promovendo a inclusão social, a garantia de preços competitivos, qualidade e suprimento, e, por fim, a produção de biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas em diversas regiões (MME, 2015). Nessa atual conjuntura, o óleo diesel comercializado no Brasil possui proporção muito semelhante à proporção adotada nos países da União Europeia e dos Estados Unidos da América, que varia entre 5 e 10% (EBB, 2015; NBB, 2015). Vale ainda ressaltar que para essas proporções não é necessária nenhuma modificação dos motores a diesel para operar com a mistura de biodiesel, sendo apenas necessários ajustes quando o biodiesel é usado de forma pura. Porém, sua utilização na forma pura ainda é um desafio devido ao elevado custo de produção, quando comparado ao óleo diesel.

Por outro lado, o etanol é o biocombustível mais produzido no mundo, uma vez que pode substituir e ser adicionado à gasolina, sendo utilizado, no primeiro caso, o etanol hidratado e no segundo o álcool anidro. Outro fator positivo à implementação do

etanol combustível está no valor competitivo de produção (DEMIRBAS, 2009; CHARLES et al., 2007). No Brasil, sua inserção no mercado ocorreu em 1975, através do Programa Nacional do Alcool, Pró-Alcool, que foi um programa financiado pelo governo Brasileiro com o objetivo de substituir o consumo da gasolina pelo álcool devido à crise do petróleo que ocorreu em 1973. O consumo do etanol continuou em expansão e no ano de 2003 além dos motores essencialmente a álcool, passaram a ser produzidos veículos com tecnologia flexfuel, ou seja, que utilizam álcool ou gasolina como combustível. Vale ressaltar que, atualmente, o etanol anidro é obrigatoriamente misturado à gasolina na proporção de 27,5% (BRASIL, 2014).

Embora o etanol seja o biocombustível mais abundante no Brasil e no mundo, este possui uma série de desvantagens, pois este combustível é higroscópico, corrosivo, possui alta pressão de vapor, há motores que não podem operar nem mesmo com 10% de etanol, dentre outros fatores. Uma possível alternativa ao etanol é a utilização do butanol¹ como combustível, visto que este apresenta as propriedades citadas superiores às do etanol (MICHAEL; STEFFI; PETER, 2011).

Até o presente momento, o butanol vem sendo utilizado, majoritariamente, nas indústrias de solventes, tintas plastificantes, sendo produzido de forma sintética pelo processo conhecido como hidroformilação, que consiste em reagir propileno com monóxido de carbono e hidrogênio para formação de isobutiraldeído e n-butiraldeído, que em seguida são reduzidos à isobutanol e n-butanol. Embora esse método de produção seja o mais viável economicamente, a substituição de um biocombustível, o etanol, por um combustível de origem fóssil vai de contra ao apelo sustentável. Por isso, a utilização do butanol como combustível passa a ser justificável caso o mesmo seja produzido de forma fermentativa, através do processo ABE (acetona – butanol – etanol), que pode utilizar diversas fontes de carbono, como glicose, xilose, milho, melão, dentre outros (FREITAS, 2012; NATALENSE, 2013; SUKUMARAN et al., 2011).

Este processo consiste na fermentação de um substrato por algumas espécies de bactérias do gênero *Clostridium*. Além desse gênero, apenas *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum*, *Butyribacterium methylotrophicum* e archeon *Hyperthermus*

¹ Neste trabalho, o termo butanol será adotado especificamente para o isômero 1-butanol.

butylicus são capazes de produzir butanol de forma fermentativa. A fermentação gera os produtos na proporção de 3:6:1 para a acetona, butanol e etanol, respectivamente. Porém, a conversão do substrato em produtos não é alta, devido à toxicidade do butanol, sendo essas as desvantagens do processo, aliada ao alto custo de recuperação do produto. Com o objetivo de aumentar a viabilidade deste processo, vêm sendo realizadas pesquisas na área de melhoramento genético para aumentar a resistência da bactéria em relação à toxicidade do butanol, aumentando então a conversão em produtos (SUKUMARAN et al., 2011). Como o melaço pode ser utilizado como substrato, e o Brasil é um grande produtor de cana de açúcar, há um grande potencial para produção nacional de butanol através do processo ABE.

Diante deste cenário, encontra-se em discussão a possibilidade de incluir o butanol na matriz energética de combustíveis, podendo ser utilizado de forma pura, substituindo a gasolina ou o etanol, ou ser um aditivo a esses combustíveis já consolidados no mercado.

A implantação de um novo combustível na matriz energética brasileira passou por situações iniciais adversas duas vezes, sendo o caso do etanol e, recentemente, do gás natural veicular (GNV). No primeiro caso a ignição dos veículos era dificultada em dias frios, devido ao alto calor de vaporização do etanol, e a implementação do GNV causou um aumento na razão entre formaldeído e acetaldeído na troposfera do Rio de Janeiro, sendo esta razão diminuída posteriormente devido a melhorias na tecnologia de instalação dos kits de GNV (CORRÊA et al., 2010).

Assim, a necessidade da realização de um estudo sistemático com o objetivo de comparar os perfis e eficiência de combustão de butanol e etanol em um motor de ciclo Otto mostra-se evidente, visto que é necessário avaliar possíveis adaptações no motor para melhor combustão. Além da avaliação de necessidades de adaptações é ainda necessário prever os principais impactos ambientais decorrentes de emissões fugitivas, evaporativas e de descarga. Portanto, este trabalho visa contribuir para a avaliação da substituição de etanol por butanol, através da comparação teórica da cinética de combustão destes biocombustíveis e análise da formação de alguns poluentes atmosféricos, antes de empregar o último como combustível veicular.

1.2 ETANOL E BUTANOL COMO COMBUSTÍVEIS

Como mencionado, o etanol é o biocombustível mais utilizado no Brasil como aditivo e como forma alternativa à gasolina, porém, há estudos onde são discutidos a utilização de um novo biocombustível, o butanol, como aditivo ou, até mesmo, de forma a substituir o etanol (XUE et al., 2013, JIN et al., 2011, DONG et al., 2011). Esta indicação é baseada na comparação das propriedades físicas e químicas dos três combustíveis citados, conforme pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas da gasolina, etanol e butanol. Adaptado de Michael, Steffi e Peter (2011).

Combustível	Gasolina	Etanol	Butanol
Densidade energética (MJ/L)	32-35	21,2	29,2
Razão Ar/Combustível	14,6	9,0	11,2
Pressão de vapor a 20 ⁰ C (hPa)	35-90	58	6,7
Entalpia de vaporização (MJ/kg)	0,36	0,92	0,43
Viscosidade cinemática a 20 ⁰ C (mm ² /s)	0,4-0,8	1,5	3,6
Ponto de fulgor (°C)	<20	12	35-37
Octanagem (RON)	91-99	129	96
Octanagem (MOM)	81-89	102	78

Através da análise da Tabela 1, fica evidente que o butanol possui a maior parte das propriedades com qualidades superiores ao etanol. Vale ressaltar algumas de suas propriedades mais relevantes, tais como o conteúdo energético que é significativamente maior que o do etanol, sendo muito próximo ao valor da gasolina, sendo 29,2 MJ/L para o butanol contra 21,2 MJ/L para o etanol e 32-35 MJ/L para a gasolina. O fato de o butanol possuir uma cadeia carbônica maior que o etanol faz com que este combustível requeira mais oxigênio para sua combustão, tendo como consequência direta o aumento no valor da razão ar/combustível, que é a razão mássica entre ar e combustível injetados para combustão, e a mitigação da diferença para o valor da gasolina.

Outra característica notória é a pressão de vapor do butanol, consideravelmente menor até mesmo que a da gasolina, o que confere mais segurança operacional a este combustível, visto que sua taxa de evaporação é menor comparada com os outros. A questão da segurança também deve ser notada a partir do valor do seu ponto de fulgor.

O valor da entalpia de vaporização do butanol é aproximadamente igual ao valor da gasolina e muito menor que o do etanol o que faz com que a ignição de veículos se torne muito mais rápida e eficiente, mesmo em dias frios. Embora os índices de octanagem do butanol sejam menores que o do etanol, seus valores não diferem muito dos valores apresentados pela gasolina, portanto, sua diferença em termos práticos não se apresenta muito efetiva. Além dessas características, Köpke & Dürre (2011) afirmam que o butanol é menos corrosivo e higroscópico que o etanol, isso torna viável o transporte deste combustível por tubulações, em contraste com o etanol que necessita ser transportado por tanques e veículos especiais. Devido às vantagens, o processo de combustão do butanol e a possibilidade de substituir o etanol vêm sendo alvo de estudos (ZHANG et al., 2013; ZHANG et al., 2012, ZHANG; KLIPPENSTEIN; LAW, 2013).

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo avaliar um modelo completo de combustão que permita averiguar, antes da implantação do novo combustível, a eficiência do butanol como combustível e o impacto ambiental gerado na ocasião da sua utilização. Para atingir este objetivo geral, o trabalho foi dividido em etapas com as seguintes metas:

- Avaliar a cinética de combustão em regime de alta temperatura para o mecanismo de combustão proposto para o butanol, que contemple o mecanismo de combustão do etanol, simulando condições de tubos de choque, através de análise de sensibilidade e análise das velocidades das reações;
- Modificar o mecanismo proposto para o butanol, através da inclusão de reações dos NOx;
- Estudar este mecanismo de combustão modificado em regime de baixa temperatura nas condições de um motor veicular, considerando que este segue o comportamento descrito pelo ciclo Otto ideal;
- Comparar os resultados obtidos para o etanol e butanol;
- Avaliar o impacto ambiental proveniente da combustão do butanol através da análise das concentrações das espécies poluentes formadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

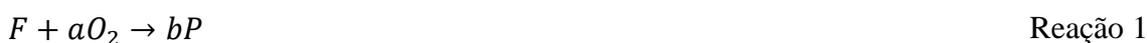
Este capítulo tem como objetivo exibir resultados experimentais para a oxidação do butanol em altas temperaturas, obtidos em tubos de choque e abordar os mecanismos cinéticos de combustão propostos para o butanol. Para isso, primeiramente, na seção 2.1 são expostos conceitos fundamentais sobre cinética de combustão, onde são definidos alguns parâmetros, tais como tempo de ignição e razão de equivalência, que servirão como base para este capítulo. Em seguida, na seção 2.2 são exibidos os conceitos e a justificativa de se realizar experimentos tubos de choque e também são comentados alguns resultados obtidos para a combustão do butanol. Por fim, na seção 2.3 são abordados os conceitos sobre os mecanismos cinéticos de combustão e são abordados alguns mecanismos propostos para a combustão do butanol.

2.1 CINÉTICA DE COMBUSTÕES

Para o entendimento do processo de combustão é fundamental ter o conhecimento das taxas das reações envolvidas, visto que estas determinam a formação e o desaparecimento de produtos, subprodutos e poluentes. Além disso, através das taxas de reações é possível ainda obter informações sobre a ignição e extinção da chama (TURNS, 2000).

A cinética química é a subárea da físico-química responsável pela análise quantitativa das taxas de reação, através da avaliação da velocidade de consumo dos reagentes e de formação dos produtos. Em termos de unidade, a taxa de uma reação química é expressa por unidade de concentração dividida por unidade de tempo, por exemplo, $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ (DATE, 2011).

Uma reação global de combustão pode ser representada pela seguinte reação química (TURNS, 2000):



Onde “F” representa o combustível, “O₂” é o comburente e “P” o produto, sendo “a” e “b” os coeficientes estequiométricas. Geralmente a composição da mistura a ser

queimada é expressa pela razão de equivalência (ϕ), que é a razão entre a concentração de combustível pelo comburente, ou seja, uma razão de equivalência menor que um significa excesso de oxigênio, igual a um a mistura se encontra em proporção estequiométrica e maior que um há excesso de combustível. A Equação 1 exibe a fórmula para o cálculo da razão de equivalência.

$$\phi = \frac{a[F]}{[O_2]} \quad \text{Equação 1}$$

Para a Reação 1 é possível propor a seguinte lei de velocidade (TURNS, 2000):

$$\frac{d[F]}{dt} = -k(T)[F]^x[O_2]^y \quad \text{Equação 2}$$

Eventualmente, inclui-se a concentração do gás banho, $[M]^z$, na expressão acima. Sendo “x” e “y” as ordens de reação em relação a cada reagente, “z” a ordem de reação em relação ao gás banho e “k(T)” o coeficiente de velocidade. Para uma pequena variação de temperatura, este coeficiente de velocidade pode ser expresso pela equação de Arrhenius, exibida na Equação 3 (TURNS, 2000):

$$k(T) = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde “A” representa o fator pré-exponencial, “E” a energia de ativação do sistema e “R” a constante real dos gases. Porém, para reações com uma grande variação de temperatura, que é o caso das reações de combustão, é comum utilizar uma equação de três parâmetros, onde a equação de Arrhenius é multiplicada pela temperatura elevada a uma constante “b”. A equação de Arrhenius modificada é apresentada a seguir (TURNS, 2000).

$$k(T) = AT^b e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{Equação 4}$$

Porém, apenas esta reação global não é suficiente para fornecer informações detalhadas sobre o processo de combustão. Isto ocorre porque o processo de combustão

é composto por diversas reações intermediárias, conseqüentemente, com vários compostos intermediários que podem ser estáveis ou instáveis. O estudo de todas as reações intermediárias de forma acopladas para representação da reação global define o mecanismo de reação (DATE, 2011).

Um fator de avaliação da combustão é o tempo de ignição (τ), que segundo Dunphy, Patterson e Simmie (1991), é o tempo compreendido entre o início das primeiras reações de combustão e o instante da explosão. Sua medida não é bem definida na literatura e nota-se diferentes critérios para marcar esse tempo, podendo ser avaliado o aumento da pressão do sistema ou a emissão de ondas eletromagnéticas provenientes de transições eletrônicas de espécies excitadas. Finalmente, o tempo de ignição é geralmente expresso como uma função das concentrações dos reagentes, gás banho e da temperatura, com a seguinte forma:

$$\tau = A' e^{\frac{E}{RT}} [F]^{x'} [O_2]^{y'} [M]^{z'} \quad \text{Equação 5}$$

2.2 TUBOS DE CHOQUE

Experimentos em tubos de choque são de grande interesse para a área de química de combustões por suas possíveis aplicações, sendo as principais: medição do tempo de ignição, avaliação temporal de espécies relevantes para a combustão e determinação do coeficiente de velocidade de reações elementares (DAVIDSON; HANSON, 2014). As três aplicações representam contribuições importantes para o estudo da cinética de combustões e, por isso, este equipamento vem sendo amplamente utilizado para o melhor entendimento e descrição do processo de oxidação dos combustíveis.

A configuração padrão de um tubo de choque consiste em uma tubulação cilíndrica fechada nas duas extremidades, com duas seções em seu interior, uma de alta pressão e outra de baixa pressão, sendo estas seções separadas por um diafragma, ou por uma válvula de abertura rápida. Na seção de alta pressão e temperatura encontra-se o gás indutor, que deve ser um gás inerte à combustão, sendo geralmente utilizado hélio. Na seção de baixa pressão, encontra-se o gás induzido que é uma mistura de

combustível e comburente diluída em um gás inerte, na maior parte dos experimentos, argônio, e em alguns casos o nitrogênio (DAVIDSON; HANSON, 2004). A utilização deste último gás simula de forma mais fidedigna a aplicação prática de um processo de combustão, no qual é utilizado ar atmosférico para o fornecimento de oxigênio.

No início do experimento cinético com um tubo de choque, o gás indutor e o gás induzido permanecem separados por um diafragma em compartimentos distintos. O diafragma é rompido (ou a válvula é rapidamente aberta) e então uma superfície de contato e uma onda incidente são propagadas no sentido de comprimir o gás induzido, aumentando a pressão e a temperatura do mesmo. Vale ressaltar que não há a mistura entre o gás indutor e o gás induzido devido a grande diferença de densidade e viscosidade entre eles, mantendo então a superfície de contato como uma fronteira móvel que separa as duas seções. Após a onda incidente atingir o final do tubo de choque, a mesma é refletida em direção à superfície de contato, aumentando ainda mais a pressão e a temperatura da região entre a onda refletida e o final do tubo. Esse instante no qual a onda é refletida é o início do período de interesse para o estudo da cinética de combustão, na região de maior temperatura e pressão. A Figura 1 exibe essas três situações descritas para o tubo de choque.

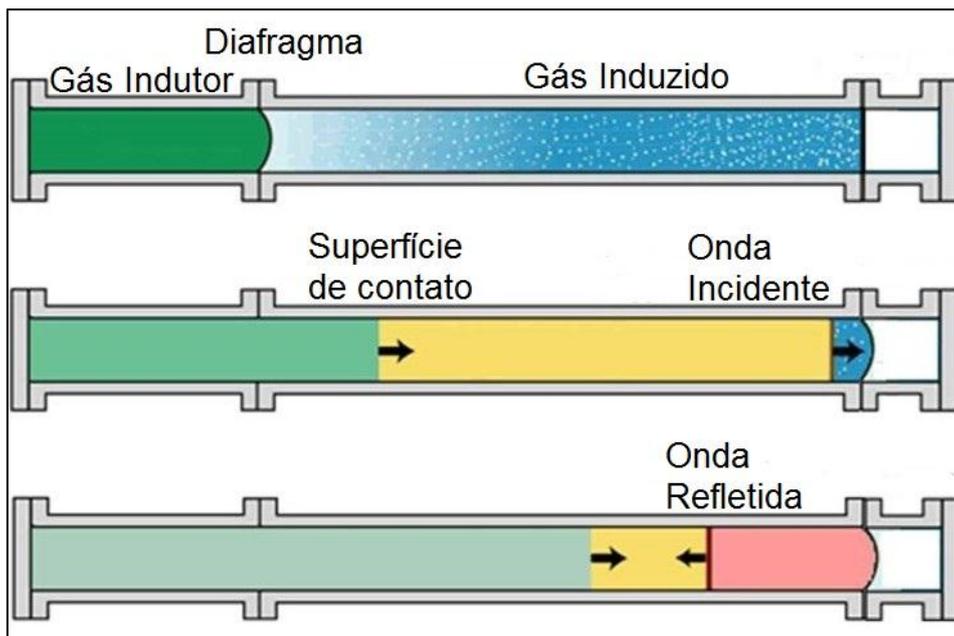


Figura 1: Representação de um tubo de choque. Adaptado de BLST (2015).

As dimensões padrão para um tubo de choque são: 15 cm de diâmetro, L/D variando entre 70-100 para a seção de gás induzido e variando entre 20-50 para a seção de gás indutor. Estas dimensões fornecem um tempo de teste no tubo de choque de 1 ms à 3 ms, quando é utilizado hélio ou nitrogênio como gás indutor, sendo este tempo limitado pelo desvio da idealidade que ocorre quando a onda refletida encontra a superfície de contato entre o gás induzido e o gás indutor, e então retorna em direção ao final do tubo de choque (DAVIDSON; HANSON, 2014).

Para tubos de choque com diâmetro maior que 10 cm, os efeitos de camada limite, provocados pela parede do tubo, podem ser considerados desprezíveis, portanto a onda refletida pode ser modelada como planar e unidimensional, com isso a região de teste pode ser tratada como um reator de mistura perfeita, ou seja, não há gradiente espacial das propriedades físicas e químicas do sistema dentro do reator. Enquanto que para tubos de choque com diâmetros menores, os efeitos de viscosidade na camada limite causam um aumento localizado na temperatura do gás induzido, e esta não uniformidade pode causar incertezas na determinação da condição de pressão e temperatura na região de interesse para combustão e, conseqüentemente, propagar esta incerteza para a determinação do tempo de ignição ou em medições da concentração de espécies (DAVIDSON; HANSON, 2014).

No início do período de teste de um experimento realizado em um tubo de choque padrão, antes de ocorrer a combustão, geralmente são alcançadas temperaturas iniciais entre 600 e 3000K, e valores de pressão que variam desde a escala subatmosférica até 1000 atm. Para estas condições experimentais, é possível medir valores para o tempo de ignição na ordem de grandeza entre 10^{-5} e 10^{-3} segundo. Valores maiores para o tempo de ignição, da ordem de 10^{-2} segundo, são determinados em experimentos realizados em máquinas de compressão rápida (*RCM*, do inglês *Rapid Compression Machine*). Este experimento, entretanto, deixa uma lacuna para tempos de ignição esperados entre 10^{-3} e 10^{-2} segundo, sendo esta faixa a que apresenta, geralmente, uma dependência negativa do tempo de ignição com a temperatura, ou seja, um pequeno intervalo no qual o tempo de ignição aumenta com o aumento da temperatura (DAVIDSON; HANSON, 2014).

Para viabilizar a determinação do tempo de ignição na região com uma dependência negativa com a temperatura, é necessário aumentar o tempo de teste dos tubos de choque. Esse aumento pode ser alcançado a partir de duas estratégias: aumento do comprimento da seção do gás indutor e a escolha perfeita para a composição do gás indutor,² para que minimize o desvio da idealidade na propagação das ondas de choque. Assim, tubos de choques otimizados já alcançaram valores para o tempo de ignição na ordem de grandeza de 10^{-1} segundo, ultrapassando a região esperada para a dependência negativa com a temperatura e causando até uma superposição na janela operacional dos experimentos realizados em tubos de choque e em máquinas de compressão rápida (DAVIDSON; HANSON, 2014).

Além dessas estratégias para aumentar o tempo de teste em tubos de choque, outras medidas vêm sendo adotadas para aumentar a acurácia na obtenção de dados experimentais e aumentar a confiabilidade na comparação com dados teóricos, dentre essas medidas destacam-se: a inserção de recheios na seção do gás induzido, e a utilização da estratégia de forçar a reação ocorrer a volume constante (*CRV*, do inglês *constrained-reaction-volume*) (DAVIDSON; HANSON, 2014).

O uso de recheios causa uma diminuição da área de seção transversal à propagação da onda de choque na seção do gás indutor, conseqüentemente, a passagem da onda por este recheio funciona como uma expansão para a onda à medida que esta se propaga em direção à seção do gás induzido, então essa expansão da onda propagada causa uma diminuição da pressão na onda refletida e uma melhor aproximação da condição de pressão constante no gás induzido. Já a utilização do *CRV* consiste em dividir a seção do gás induzido em duas partes, porém sem nenhuma membrana, onde na parte próxima ao final do tubo de choque fica o mistura que entrará em combustão após a passagem da onda refletida, e na parte próxima à membrana que separa o gás indutor do gás induzido fica um gás inerte à combustão. Isso causa uma redução do comprimento relevante para a combustão e faz com que a quantidade de energia liberada na combustão seja menor que a quantidade de energia liberada em um tubo de choque convencional. Nessa configuração, a condição de pressão constante é alcançada de forma mais fácil (DAVIDSON; HANSON, 2014).

² Esta técnica é definida na língua inglesa como *tailored driver gas mixture*

2.2.1 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO BUTANOL + OH

O radical hidroxil desempenha um papel fundamental como oxidante para a química de combustões, visto que este é gerado através da reação $H + O_2 \rightarrow OH + O$, que é uma das reações mais importantes durante a iniciação e propagação do mecanismo cinético de combustão (HONG et al., 2010). Portanto, é esperado que reações de abstração de hidrogênio do butanol pelo radical hidroxil sejam de grande relevância para a iniciação do mecanismo de combustão, sendo possíveis cinco reações de abstração, quatro referente aos hidrogênios ligados a cada carbono do butanol, gerando radicais nas posições α , β , γ , e δ , e uma abstração do hidrogênio da hidroxila do álcool.

O trabalho experimental realizado por Vasu et al. (2010) foi o primeiro a determinar o coeficiente de velocidade dessas reações de forma global $OH + C_4H_9OH \rightarrow H_2O + \text{produtos}$. Para isso foi utilizado um tubo de choque de aço inoxidável de 14,13 cm de diâmetro, o gás induzido foi preparado com argônio (99,999%, Praxair Inc.), butanol (>99,8%, Sigma-Aldrich) e solução 70% terc-butil hidroperóxido (TBHP) em água, sendo este composto o precursor do radical hidroxil. A análise de cromatografia gasosa da mistura de reagentes antes do experimento no tubo de choque revelou que menos de 0,3 ppm do TBHP no gás induzido se decompôs produzindo acetona. Simulações demonstraram que essa quantidade de acetona, bem como, uma pequena quantidade de vapor d'água no gás induzido, não afeta a cinética da reação de interesse. O radical hidroxil foi monitorado durante o experimento através da absorção referente à transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$ que ocorre em 306,7 nm.

Os experimentos de oxidação do butanol pelo radical hidroxil conduzidos no tubo de choque foram realizados a pressões em torno de 2,25 atm, concentração de butanol de 147 ppm, em uma faixa de temperaturas entre 1017-1269 K, visto que acima desta temperatura o butanol começa a se decompor. Como o experimento avaliou apenas a evolução temporal da concentração de radicais hidroxila, conforme mostrado na Figura 2, o coeficiente de velocidade obtido corresponde à soma de todas as cinco reações de abstração de hidrogênio possíveis, dessa forma o coeficiente de velocidade

da reação global calculado a partir do decaimento dos radicais OH para as condições expostas na Figura 2 foi $k_1 = 2,124 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

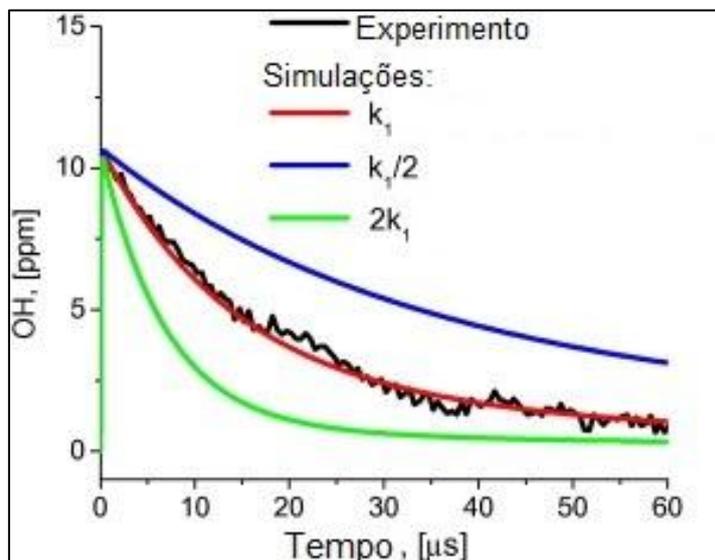


Figura 2: Coeficiente de velocidade da reação $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{Produtos}$ avaliado em 1165 K, 2,08 atm, 147 ppm de butanol, 10,7 ppm TBHP, utilizando argônio como inerte. Adaptado de Vasu *et al.* (2010).

A Tabela 2 exibe os coeficientes de velocidade calculados para cada experimento realizado no trabalho de Vasu *et al.* (2010).

Tabela 2: Coeficientes de velocidade da reação $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{Produtos}$. Adaptado de Vasu *et al.* (2010)³.

T(K)	P(atm)	k_1 ($10^{-13} \cdot \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
1017	2,35	1,81
1082	2,42	1,96
1114	2,39	2,05
1165	2,08	2,14
1176	2,30	2,17
1221	2,00	2,28
1246	2,17	2,36
1269	2,29	2,45

³ Condições: 147 ppm de butanol, 10,7 ppm de TBHP, utilizando argônio como inerte.

Para os dados da Tabela 2, é possível admitir que os coeficientes de velocidade foram determinados no limite de alta pressão. Além disso, nesta faixa de temperatura, o coeficiente de velocidade da reação global de abstração de hidrogênio do butanol segue um perfil Arrhenius que ajustando pode ser representado pela Equação 6.

$$k = 7,83 \times 10^{13} \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s} \right] e^{\left(\frac{-1497,5 [K]}{T} \right)} \quad \text{Equação 6}$$

2.2.2 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE IGNIÇÃO DO BUTANOL

Embora o possível interesse da utilização do butanol como combustível veicular seja recente, diversos grupos de pesquisa vêm conduzindo trabalhos experimentais para determinação do tempo de ignição do butanol em diversas condições. O tempo de ignição vem sendo avaliado como o tempo entre a reflexão da onda de choque no final do tubo e o instante no qual há um salto na emissão de ondas eletromagnéticas provenientes da transição eletrônica dos radicais OH ou CH, em comprimentos de onda de 306 nm e 431,5 nm respectivamente, sendo confirmadas pelo instante da elevação da pressão do sistema, conforme exibido na Figura 3.

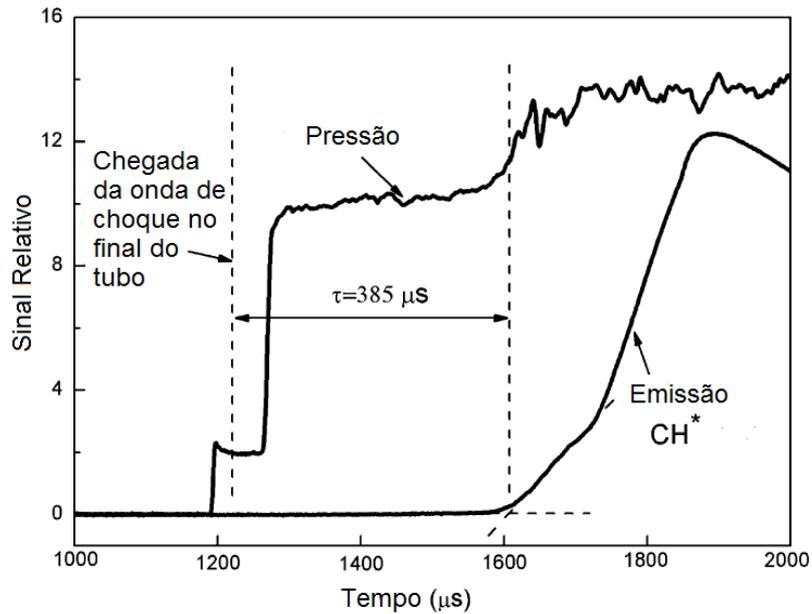


Figura 3: Determinação do tempo de ignição através da emissão de CH* e da pressão do sistema. Condições: 0,5% butanol/3,0% O₂/96,5% Ar, P=9,53 atm e T=1289 K. Adaptado de Zhang *et al.* (2012).

Diversos experimentos foram realizados, cobrindo em uma grande faixa de valores de pressão e temperatura, desde a região de baixa temperatura, 700 K, até altas temperaturas, 1700 K, passando pela região entre 900-1000 K onde há uma dependência negativa da temperatura com o tempo de ignição (*NTC*, do inglês *negative temperature coefficient*). A Tabela 3 exibe alguns trabalhos experimentais para a combustão do butanol em diversas condições de pressão, temperatura, concentração de butanol ou oxigênio, razão de equivalência (ϕ), gás inerte utilizado para diluir o sistema, se o sistema passa pela região de *NTC*, como o tempo de ignição foi aferido (emissão de OH ou CH) e o intervalo de valores obtidos para o tempo de ignição em cada experimento.

Tabela 3: Experimentos de oxidação do butanol em tubos de choque.

Temperatura (K)	Pressão (atm)	% de butanol	ϕ	Gás Inerte	NTC	Avaliação do τ (a)	τ (ms)	Referência
795-1200	60,2-90,8	3,3	1	N ₂	Sim	CH	0,043 - 2,909	Vranckx <i>et al.</i> (2011)
1050-1600	0,91-46	0,13 – 0,67	0,2 - 1	Ar	Não	OH	0,073 – 1,75	Stranic <i>et al.</i> (2012)
716-1121	15-45	1,72-6,54	0,5-2,0	N ₂	Sim	OH	0,14 – 12	Zhu <i>et al.</i> (2014)
770-1250	9,9-41,5	Indisponível	1	N ₂	Sim	CH	0,03 – 100	Heufer <i>et al.</i> (2011)
1200-1650	2 e 10	0,5 – 1,0	1,0-10,0	He	Não	CH	0,034 – 1,12	Zhang <i>et al.</i> (2012)
1196-1711	0,99-3,95	0,25–1,0	0,25-1,0	Ar	Não	OH	0,051 – 1,76	Moss <i>et al.</i> (2008)

(a) A avaliação do τ é feita a partir do monitoramento da linha de emissão em 306 nm ou 431,5 nm para o OH e CH, respectivamente.

2.3 MECANISMOS DE COMBUSTÃO

Um mecanismo cinético de combustão é composto por diversas reações elementares que ocorrem em cadeia e levam desde a quebra do combustível e do comburente até a formação de produtos estáveis passando por um processo radicalar. As reações contidas em um mecanismo de combustão são comumente separadas em três subgrupos: iniciação, propagação e terminação (WILLIAMS, 1985; TURNS, 2000). Williams (1985) define as reações de iniciação como aquelas que ocorrem para gerar os primeiros radicais instáveis que darão início ao processo de combustão por serem altamente reativos. Estas reações são, geralmente, do tipo unimolecular, caracterizadas pela quebra de uma ligação do combustível e/ou do comburente para gerar os radicais. Como reações de quebra de molécula são endotérmicas, as mesmas apenas serão espontâneas em condições de alta temperatura, caso contrário, é necessário um estímulo externo como uma centelha ou uma descarga elétrica (STEINFELD, FRANCISCO & HASE, 1998).

Uma vez que os primeiros radicais foram gerados, estes passam a reagir com o combustível e o comburente, gerando outros radicais que darão continuidade ao processo de combustão, sendo essas reações classificadas como reações de propagação, sendo importante ressaltar a importância dos átomos de hidrogênio e oxigênio, bem como os radicais hidroxil, metil, hidroperoxil, dentre outros para o início do processo de combustão. Por fim, as reações de terminação foram definidas sendo aquelas em que há a formação apenas de espécies estáveis. Esses três subgrupos de reações são exibidos na Figura 4, para um modelo extremamente simplificado de combustão do hidrogênio, vale ressaltar que a última reação pode ser considerada como de terminação porque o radical hidroperoxil não apresenta uma alta reatividade nem com o hidrogênio nem com o oxigênio em altas temperaturas, se comportando então como um composto estável.

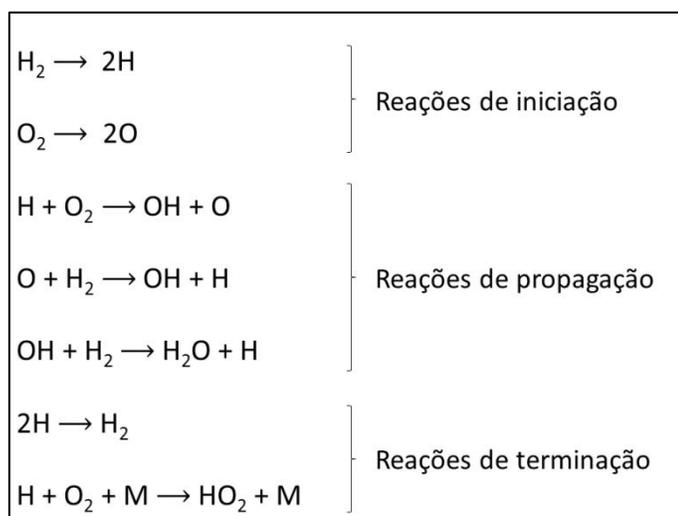


Figura 4: Exemplificação das reações de ignição, iniciação propagação e terminação em um mecanismo simplificado de combustão do hidrogênio.

O mecanismo de combustão exibido na Figura 4 tem um caráter apenas qualitativo, visto que para um mecanismo apresentar bons acordos com resultados experimentais, o mesmo deve ser mais detalhado, podendo ser citado o mecanismo proposto por Burke et al. (2012) que possui 19 reações elementares para combustão do hidrogênio, incluindo reações do peróxido de hidrogênio. Em geral, quanto mais detalhado for o modelo proposto para a combustão de um combustível, maior será o número de espécies e reações presentes, além disso, quanto maior e mais complexa for a molécula do combustível, maior será o modelo também, e conseqüentemente a simulação numérica de modelos mais robustos exige um maior custo computacional. Porém, com o rápido desenvolvimento computacional, está sendo possível trabalhar com modelos mais complexos.

Conforme exibido na Figura 5, é notório o aumento do número de espécies e reações presentes em um mecanismo cinético ao longo do tempo, com isso está sendo possível propor modelos para moléculas maiores, evoluindo do modelo proposto para o metano antes do ano 2000 para moléculas com mais de dez carbonos depois do ano de 2005.

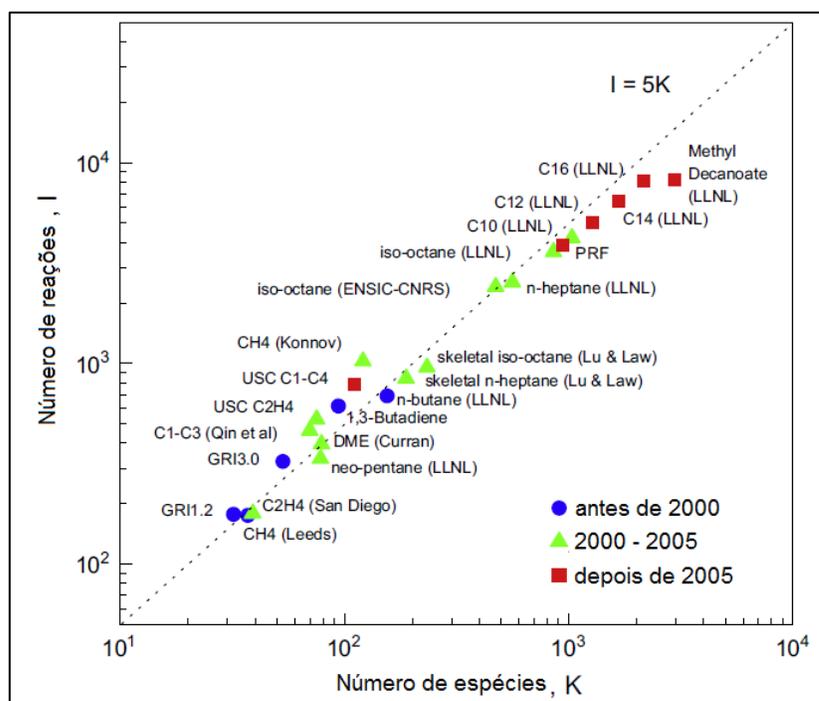
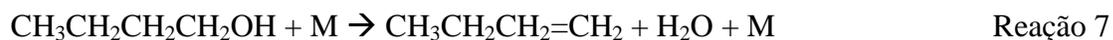
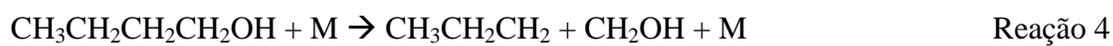


Figura 5: Evolução temporal da quantidade de espécies e reações presentes em um mecanismo de combustão. Adaptado de Law & Lu (2009).

2.3.1 MECANISMOS DE COMBUSTÃO DO BUTANOL

O mecanismo para a combustão do butanol proposto por Black et al. (2010) contém 1399 reações e 234 espécies e foi desenvolvido com base no mecanismo de combustão de hidrocarbonetos C₄, proposto pelo mesmo grupo de pesquisa, e no submecanismo de combustão do butanol gerado pelo programa EXGAS (BATTIN-LECLERC et al., 2000). O mecanismo proposto é iniciado por reações unimoleculares do butanol através de quebras de ligações simples, da Reação 2 à Reação 6, ou por uma quebra complexa para formação de 1-butenos e água, conforme exibido na Reação 7:





Para as reações de abstração de hidrogênio das posições γ e δ foram utilizadas os mesmo coeficientes de velocidade do butano, proposto em no trabalho de Orme, Curran e Simmie (2006), e para o hidrogênio β foi utilizada a média entre os hidrogênios γ e δ . Para as reações do hidrogênio ligado a posição α e o da hidroxila, foram usados valores do etanol, porém como o hidrogênio ligado à hidroxila possui a maior energia de ligação, sua abstração não se apresenta como uma via importante.

Estes primeiros radicais formados pelas decomposições unimoleculares ou reações de abstração de hidrogênio passam então por uma série de reações de isomerização, deslocando a posição do radical, e posteriormente esses radicais sofrem diversas cisões- β gerando álcoois insaturados. Dentre estes álcoois insaturados, os enóis, etenol e 1-butenol, podem sofrer a reação de tautomerização, formando os respectivos aldeídos, portanto a química destes compostos carbonilados foi devidamente incluída no modelo.

O mecanismo proposto foi então validado contra dados experimentais obtidos em tubos de choque para razões de equivalência de 0,5, 1,0 e 2,0, pressões de 1,0, 2,6 e 8,0 atm, e temperaturas entre 1100 e 1800 K, sendo obtido um acordo razoável com os dados experimentais para o tempo de ignição, conforme exibido na Figura 6.

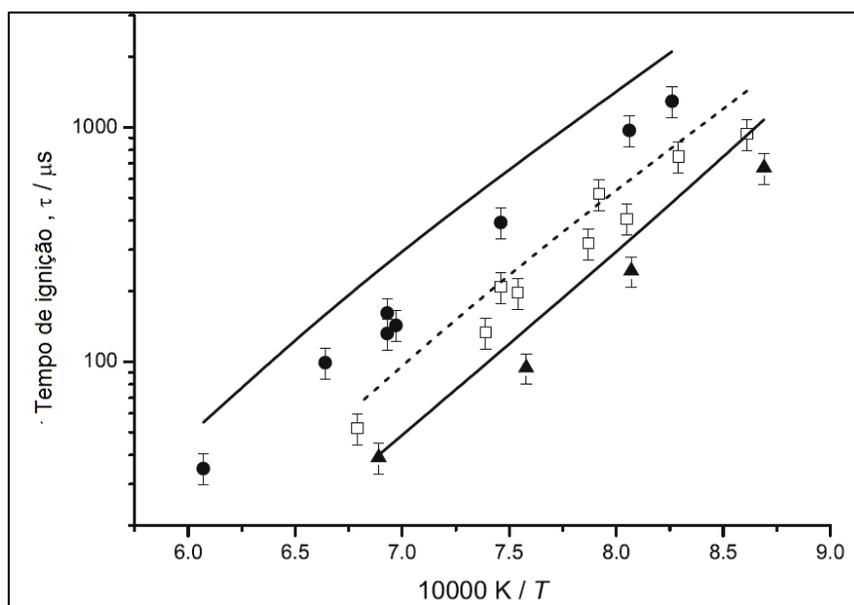


Figura 6: Tempo de ignição para uma mistura de 0,6% de butanol em argônio a 8 atm, sendo: ● 1,8% O₂ e $\phi=2$; ○ 3,6% O₂ e $\phi=1$; Δ 7,5% O₂ e $\phi=0,5$, -- simulação do modelo. Adaptado de Simmie *et al.* (2010)

Renzi *et al.* (2010) propuseram um modelo para a pirólise e oxidação dos quatro isômeros do butanol (*n*, *sec*, *iso* e *terc*), contendo mais de 7000 reações e 300 espécies. Este mecanismo foi construído com base em uma metodologia hierárquica, que consiste em começar o modelo com as reações de compostos de uma mesma família de espécies de menor massa molecular e ir sistematicamente incluindo as reações de compostos de maior massa molecular. Dessa forma, o mecanismo proposto para a combustão dos isômeros do butanol foi desenvolvido com base em mecanismos já desenvolvidos para a combustão de hidrocarbonetos, etanol, *n*-propanol e *iso*-propanol. Em geral, este mecanismo é iniciado de forma similar ao anterior, através de reações de decomposição unimoleculares, conforme exibido na Figura 7, reações de abstração de hidrogênio, sendo propagado por reações de isomerização e cisões beta. Porém, neste mecanismo foi dada uma ênfase nas reações de decomposição dos radicais alcoxi, que no caso do radical proveniente do *n*-butanol a decomposição pode gerar formaldeído e radical propil ou butiraldeído e átomo de hidrogênio, conforme exibido na Reação 8 e na Reação 9, sendo a Reação 8 a mais favorável a ocorrer visto que a ligação C-C é menos estável que a ligação C-H, apresentando

utilização do modelo proposto, porém este não contempla reações em baixas temperaturas, sendo esta região definida para valores de temperatura menores que 1000 K.

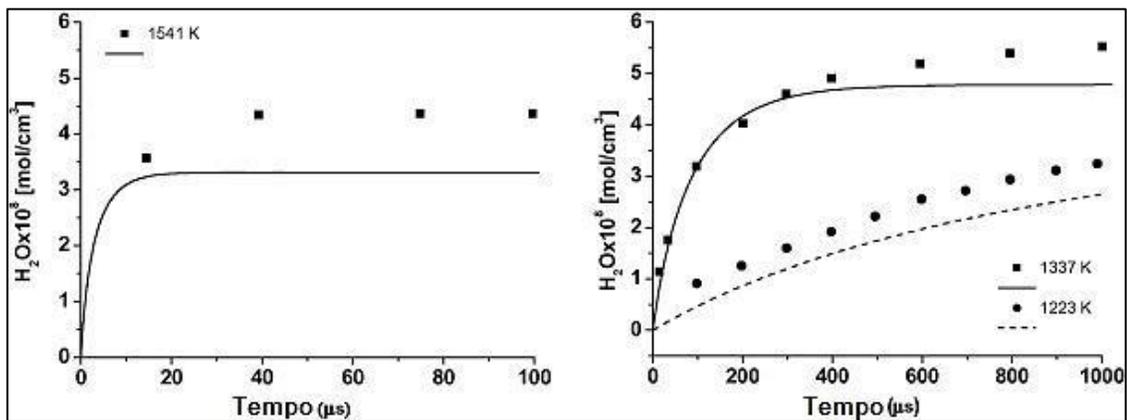


Figura 8: Perfis temporais de concentração obtidos na pirólise em tubo de choque de 0,7% de *tert*-butanol diluído em argônio em pressões entre 0,7-1,0 atm. Adaptado de Renzi *et al.* (2010).

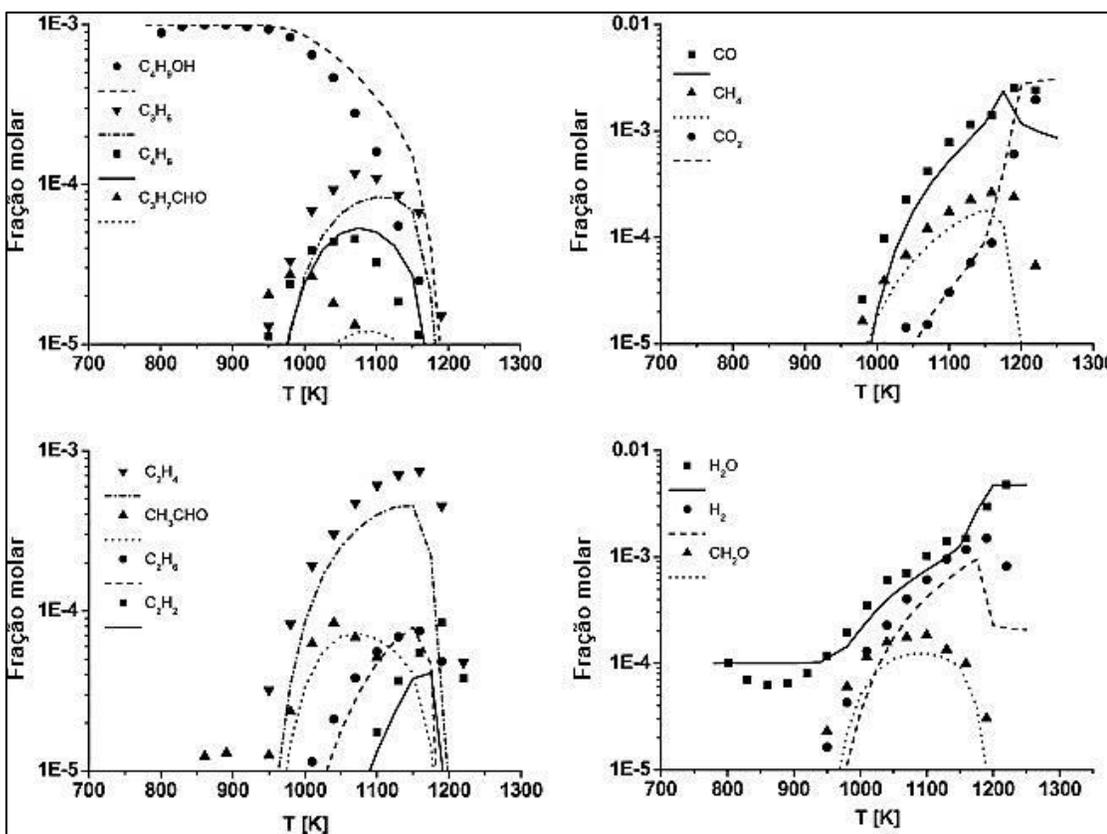


Figura 9: Perfis temporais de concentração para a oxidação de 1000 ppm de *n*-butanol em um *jet stirred reactor* a 1 atm, $\phi = 1$ e tempo de residência de 0,07 s. Adaptado de Renzi *et al.* (2010).

O trabalho teórico-experimental realizado por Vranckx *et al.* (2011) foi o primeiro a avaliar a combustão do butanol numa região de alta pressão e desde baixas temperaturas até altas temperaturas. Para isso, foram realizados experimentos em tubos de choque com pressões entre 62 e 92 bar, e temperaturas entre 795 e 1200 K. Os resultados obtidos para o tempo de ignição foram então comparados com resultados teóricos obtidos através de mecanismos cinéticos já existentes. Através da análise desta comparação exibida na Figura 10, nota-se que os modelos até então publicados levam a erros grosseiros na região de menor temperatura.

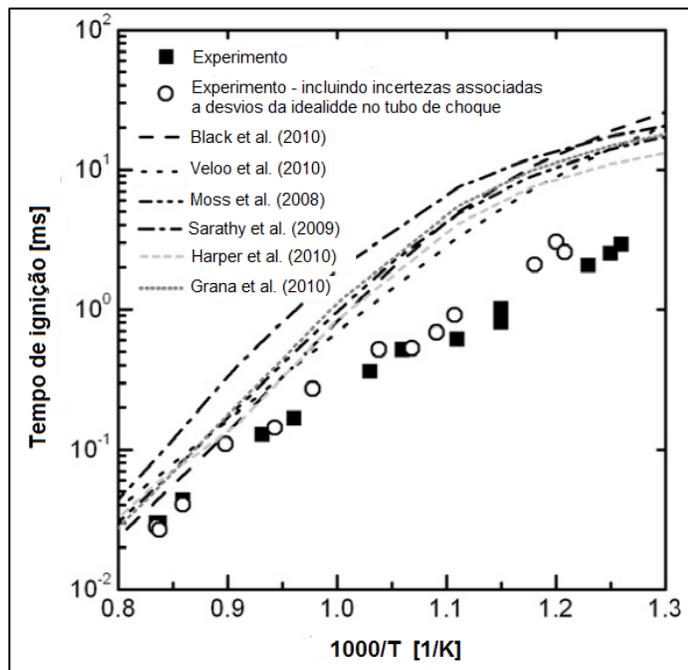


Figura 10: Comparação do tempo de ignição experimental com modelos teóricos obtidos a uma pressão de 80 bar. Adaptado de Vranckx *et al.* (2011).

Vranckx *et al.* (2011) reportaram que a origem deste erro não foi completamente caracterizada, porém, este erro está baseado na descrição cinética das reações presentes em cada modelo, visto que dependendo das condições de pressão e temperatura diferentes grupos de reações podem ser mais importantes para a combustão, conforme exhibe o esquema qualitativo da Figura 11.

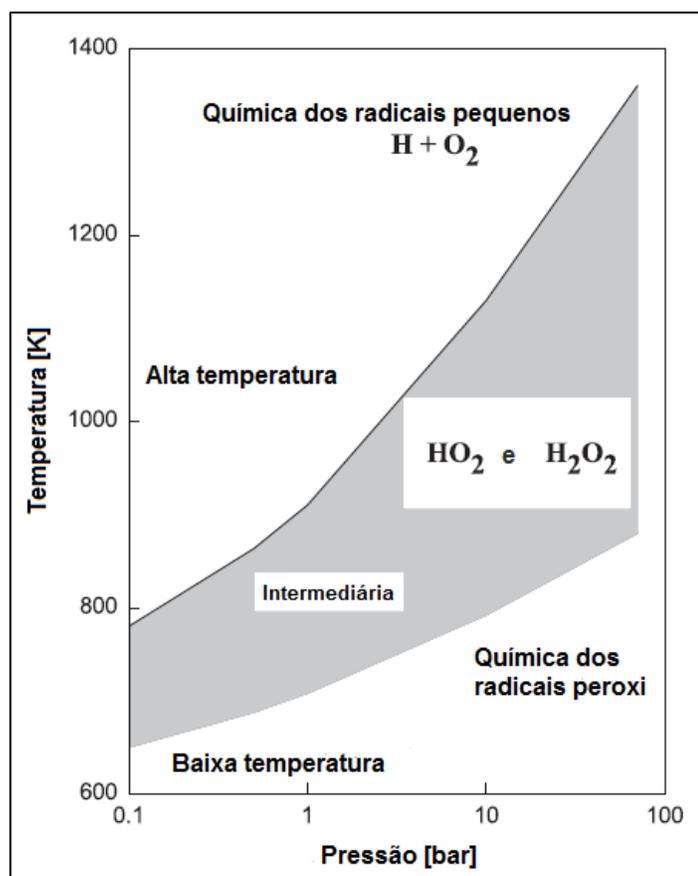


Figura 11: Esquema geral para as espécies de maior relevância para a autoignição em função da condição de pressão e temperatura. Adaptado de Vranckx *et al.* (2011).

Com base na Figura 11 espera-se que para as condições experimentais do trabalho de Vranckx et al. (2011), os radicais hidroperoxil, peroxi e peróxido de hidrogênio exerçam grande influência para a combustão, diferentemente das condições experimentais usadas para validar os modelos anteriores, onde foram usadas condições de baixa pressão e alta temperatura, onde a química dos radicais menores se mostra mais importante. Devido a isso, as reações de formação do radical peroxi a partir de radicais hidroxibutil, bem como as reações posteriores a esta, não foram devidamente contempladas nos modelos anteriores, sendo esta uma provável fonte de erro entre os tempos de ignição teóricos e experimentais.

Para confirmar essa hipótese, e não estudar todas as reações presentes em todos os mecanismos, Vranckx et al. (2011) realizaram análises de sensibilidade em três temperaturas

diferentes no modelo proposto por Black et al. (2010). Conforme exibido na Figura 12, de fato, para a menor temperatura avaliada na análise de sensibilidade, 1050 K, as reações envolvendo o radical hidroperoxil e o peróxido de hidrogênio se mostraram as mais relevantes, enquanto que para a condição de maior temperatura, 1450 K, a reação $H + O_2 \rightarrow O + OH$ se mostrou a mais relevante, conforme o comportamento esperado pela Figura 11.

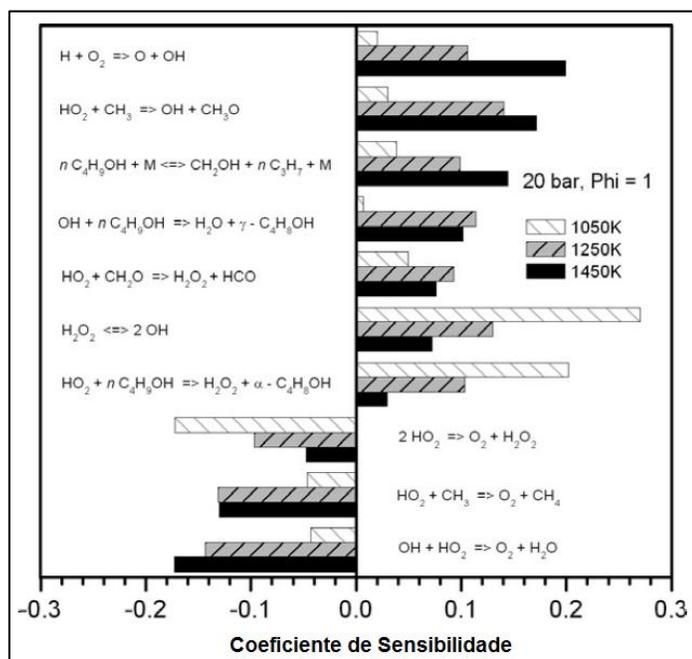


Figura 12: Análise de sensibilidade para o tempo de ignição do butanol a 20 bar, em proporção estequiométrica ($\phi = 1$), utilizando o mecanismo proposto por Black *et al.* (2010). Adaptado de Vranckx *et al.* (2011).

Com base nessas evidências, Vranckx et al. (2011) atualizaram o mecanismo proposto por Black et al. (2010) através da mudança dos parâmetros de Arrhenius da reação $H_2O_2 + M \rightleftharpoons 2 OH + M$ por valores mais precisos, tendo como consequência um aumento de 40 % na decomposição do peróxido de hidrogênio, e ainda propuseram um novo modelo com reações que contemplassem desde a região e baixa temperatura até a região de alta temperatura. Para isso, foram inclusas reações de abstração de hidrogênio do butanol por radicais hidroperoxil, que são de extrema relevância para a região de temperatura intermediária, entre 900 e 1400 K, visto que acima de 1400 K as reações de decomposição do butanol se mostram mais importantes, e a baixas

temperaturas essas reações não são favorecidas devido aos valores de energia de ativação. Para a região de baixa temperatura, as reações de formação e propagação de radicais peroxi, que são formados a partir das reações do oxigênio com radicais provenientes do butanol, foram detalhadas no mecanismo, visto que esta classe de reações desempenha um papel fundamental para esta região de temperatura. Através da análise da Figura 13 fica evidente que o novo mecanismo proposto consegue descrever, com um bom acordo quantitativo, os resultados obtidos para o tempo de ignição em condições de alta pressão e baixa temperatura.

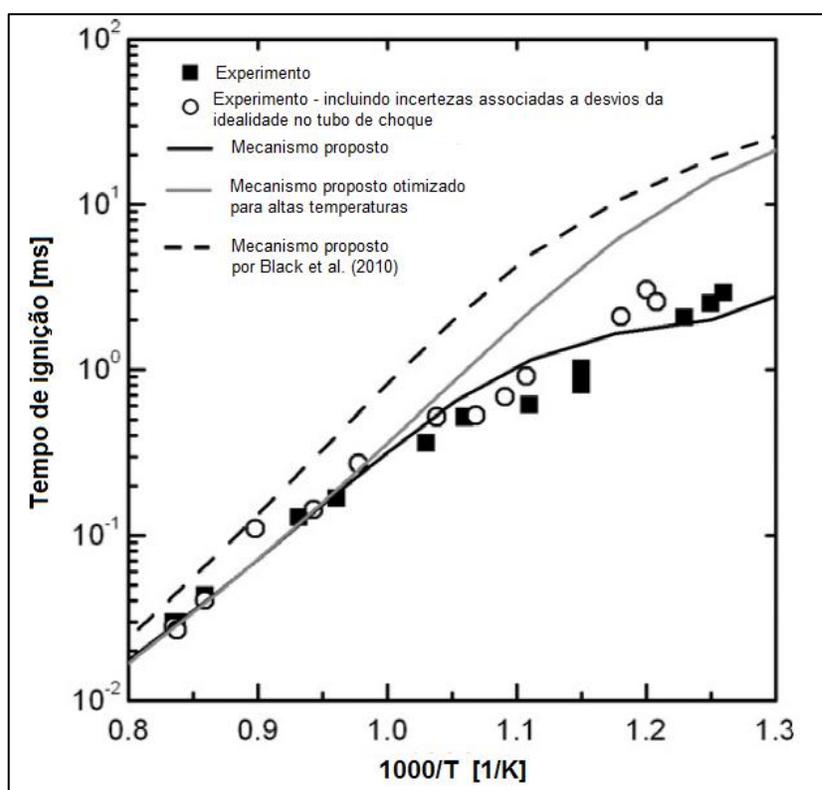


Figura 13: Comparação entre tempos de ignição obtidos experimentalmente a 80 bar em tubo de choque com resultados obtidos por mecanismos. Adaptado de Vranckx *et al.* (2011)

De forma ainda mais abrangente que este último mecanismo citado, Sarathy *et al.* (2012) propuseram um mecanismo cinético para combustão dos quatro isômeros do butanol (*n*-, *sec*-, *terc*- e *iso*-butanol) válido tanto para altas temperaturas quanto para baixas temperaturas. Para isso foram inclusas as seguintes classes de reações no mecanismo:

Reações relevantes em alta temperatura:

- 1) Decomposição unimolecular do combustível;
- 2) Abstração de hidrogênio do combustível;
- 3) Decomposição dos radicais provenientes do combustível;
- 4) Isomerização dos radicais provenientes do combustível;
- 5) Abstração de hidrogênio de enóis;
- 6) Tautomerização ceto-enólica e isomerizações catalisadas por H, HO₂ e ácido fórmico;
- 7) Adição de átomos de hidrogênio à enóis;
- 8) Decomposição de radicais enólicos;
- 9) Decomposição unimolecular de enóis
- 10) Reações de O₂ com radicais 1-hidroxibutil para formar aldeído/cetona + HO₂

Reações relevantes em baixa temperatura, onde R refere-se aos radicais hidroxibutil e QOOH refere-se aos radicais hidroxibutilperoxi:

- 11) Adição de O₂ aos radicais provenientes do combustível ($R + O_2 \rightleftharpoons ROO$);
- 12) $R + ROO \rightleftharpoons RO + RO$;
- 13) $R + HO_2 \rightleftharpoons RO + OH$;
- 14) $R + CH_3O_2 \rightleftharpoons RO + CH_3O$;
- 15) Isomerização de radicais ROO ($ROO \rightleftharpoons QOOH$), incluindo reações que seguem o mecanismo de Waddington;
- 16) Eliminações ($ROO \rightleftharpoons enol + HO_2$);
- 17) $ROO + HO_2 \rightleftharpoons ROOH + OH$;
- 18) $ROO + H_2O_2 \rightleftharpoons ROOH + HO_2$;
- 19) $ROO + CH_3O_2 \rightleftharpoons RO + CH_3O + O_2$;
- 20) $ROO + ROO \rightleftharpoons RO + RO + O_2$;
- 21) $ROOH \rightleftharpoons RO + OH$;
- 22) Decomposição de radicais RO;
- 23) Formação de epóxi álcoois via ciclização;

- 24) $\text{QOOH} \rightleftharpoons \text{enol} + \text{HO}_2$;
- 25) $\text{QOOH} \rightleftharpoons \text{alceno/enol} + \text{carbonila} + \text{OH}$;
- 26) $\text{QOOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OOQOOH}$;
- 27) Reações de O_2 com radicais 1-hidroxibutilhidroperoxi;
- 28) Isomerização de OOQOOH e formação de carbonil alquilhidroxi hidroperóxidos e OH incluindo reações que seguem o mecanismo de Waddington;
- 29) Decomposição de carbonil alquilhidroxi hidroperóxidos para formar radicais oxigenados e OH ;
- 30) Reações de epóxi álcoois com OH e HO_2 .

O mecanismo completo contém 426 espécies e 2335 reações e foi validado através dos seguintes tipos de experimento:

- 1) Velocidades de chama laminar pré misturada a pressão atmosférica, para todos os isômeros;
- 2) Perfis de concentração de espécies em chama laminar pré misturada em pressões abaixo da atmosférica, para todos os isômeros;
- 3) Tempos de ignição em temperaturas baixas e intermediárias, obtidos em máquinas de compressão rápida para todos os isômeros;
- 4) Tempos de ignição em temperaturas intermediárias e altas, obtidos em tubos de choque para todos os isômeros;
- 5) Perfis de concentração obtidos em reator contínuo do tipo *jet-stirred reactor* para os isômeros *n*-, *sec*- e *iso*-butanol.

Os dados experimentais usados para validação do mecanismo foram obtidos através de trabalhos publicados anteriormente, e o modelo proposto apresentou excelentes acordos com os dados disponíveis. Para exemplificar a acurácia do mecanismo, a Figura 14 expõe o bom acordo entre os dados experimentais de tempo de ignição do *n*-butanol obtidos em tubo de choque e os dados provenientes, que cobrem uma ampla faixa de pressão e temperatura.

Outros mecanismos foram propostos para a oxidação e pirólise dos isômeros do butanol, podendo citar os mecanismos propostos por Frassoldati et al. (2012), Yasunaga et al. (2012) e o de Sarathy et al. (2012), destacando-se o último por apresentar excelente acordo entre os dados cinéticos previstos e os resultados experimentais, em ampla faixa de temperatura e de pressão.

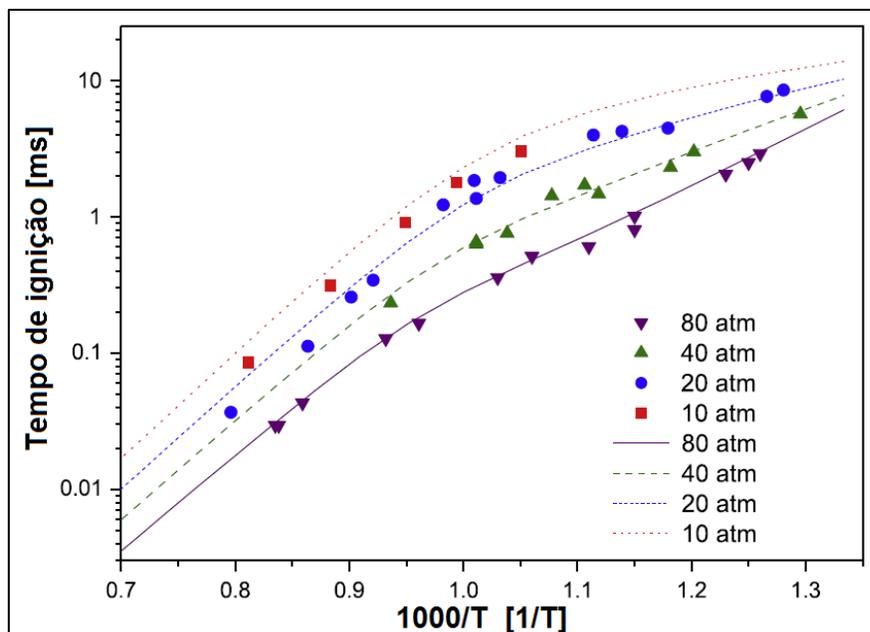


Figura 14: Comparação entre tempos de ignição do n-butanol obtidos em tubo de choque (marcadores) e valores obtidos através do modelo proposto (linhas). Adaptado de Sarathy et al. (2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. Para melhor compreensão, este capítulo é dividido em quatro seções. A primeira trata da escolha do mecanismo de combustão do butanol e as modificações realizadas sobre o modelo original, que geram a proposta de mecanismo usada para a avaliação da combustão de butanol. Nas seções seguintes, são apresentados o programa e os métodos numéricos adotados para a integração do mecanismo e para o desenvolvimento da análise de velocidades das etapas individuais e da cinética do processo químico e da análise de sensibilidade. Por fim, são apresentadas as metodologias para a simulação de um ciclo Otto ideal.

3.1 PROPOSTA DE MECANISMO DE COMBUSTÃO DO BUTANOL

Como mencionado no capítulo anterior, diversas propostas de mecanismos podem ser encontradas na literatura. Optou-se por adotar neste trabalho, o mecanismo proposto por Sarathy et al. (2012) em função do excelente acordo obtido entre os resultados da simulação e os dados experimentais. Este mecanismo, todavia, não traz a química de N_2 e seus óxidos (NO_x) e contempla diversas etapas cujas constantes de velocidade com dependência de pressão em uma forma não suportada pelo programa disponível em nosso laboratório, através do comando PLOG que não é disponível no programa adotado neste trabalho, o Kinetcus®. Este comando está disponível no programa CHEMKIN®. Neste, para uma mesma reação são definidos diferentes parâmetros de Arrhenius, em diferentes valores de pressões, sendo o coeficiente de velocidade em uma dada pressão intermediária calculado, através do PLOG, pela interpolação linear das duas pressões mais próximas. Assim, foram feitas algumas modificações no modelo original:

- a) As constantes de velocidade com dependência com a pressão expressas no formato PLOG foram trocadas por constantes de velocidade independentes da pressão, na pressão de 10 atm, que na maior parte das reações assumia o valor do limite de alta pressão.
- b) O submecanismo para o N_2 e NO_x extraído de Goswami et al. (2008) foi incluído no modelo. As etapas neste submecanismo são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Reações de N₂ e NO_x e seus parâmetros de Arrhenius, onde $k=A \times T^b \times \exp(-E_a/RT)$.

Reação	A ^a	b	E _a (cal/mol)
N ₂ +M[N ₂ (2.96);O ₂ (2.96);N(6.6);O(6.6)]=N+N+M	1,00×10 ²⁸	-3,33	225000
N ₂ +O=NO+N	1,80×10 ¹⁴	0	76300
N+O ₂ =NO+O	5,85×10 ⁹	1,01	6200
NO+M[NO(3);N ₂ (1.5)]=N+O	7,71×10 ¹⁹	-1,31	150000
NO+NO=N ₂ +O ₂	3,00×10 ¹¹	0	65000
N ₂ O+O=N ₂ +O ₂	3,69×10 ¹²	0	15940
N ₂ O+O=NO+NO	9,15×10 ¹³	0	27680
N ₂ O+N=N ₂ +NO	2,50×10 ¹²	0	20000
N ₂ O+NO=N ₂ +NO ₂	2,75×10 ¹⁴	0	50000
NO ₂ +O=NO+O ₂	3,30×10 ¹²	0	-374
NO ₂ +N=NO+NO	8,00×10 ¹¹	0	-437
NO ₂ +N=N ₂ O+O	1,00×10 ¹²	0	-437
NO ₂ +NO=N ₂ O+O ₂	1,00×10 ¹²	0	60000
NO ₂ +NO ₂ =NO+NO+O ₂	3,95×10 ¹²	0	27590
NO ₂ +NO ₂ =NO ₃ +NO	1,13×10 ⁴	2,58	22720
NO ₃ =NO+O ₂	2,50×10 ⁶	0	12120
NO ₃ +O=NO ₂ +O ₂	1,00×10 ¹³	0	0
NO ₃ +NO ₂ =NO+NO ₂ +O ₂	1,51×10 ¹⁰	0	2440
NO ₃ +NO ₃ =NO ₂ +NO ₂ +O ₂	5,10×10 ¹¹	0	4870
N ₂ O ₃ +O=NO ₂ +NO ₂	2,71×10 ¹¹	0	0
NO ₂ +N=N ₂ +O ₂	2,40×10 ¹¹	0	-437
N+OH=NO+H	2,80×10 ¹³	0	0
N ₂ O+OH=N ₂ +HO ₂	1,00×10 ¹⁴	0	30000
NO ₂ +OH=HO ₂ +NO	1,81×10 ¹³	0	6676
NO ₃ +OH=NO ₂ +HO ₂	1,21×10 ¹³	0	0
NO ₃ +HO ₂ =NO ₂ +OH+O ₂	1,51×10 ¹²	0	0

a: A unidade do fator pré-exponencial depende da ordem da reação, sendo a unidade de tempo adotada em segundos e a unidade de concentração em mol/cm³.

O modelo final usado como base para as simulações realizadas neste trabalho é apresentado no **Anexo 1**.

Para a validação do modelo final foram feitas simulações assumindo argônio como gás banho. Da mesma forma que foi feito nos experimentos realizados por Stranic et al. (2012), sendo as concentrações de N₂ e demais espécies nitrogenadas mantidas nulas. O volume e energia interna foram considerados constantes com o objetivo de comparar os tempos de ignição obtidos

experimentalmente e os calculados através do modelo. As condições iniciais usadas nas simulações de combustão com fins de validação do modelo são expostas na Tabela 5:

Tabela 5: Condições iniciais para validação do mecanismo cinético de combustão do butanol. Sendo mol/cm³ a unidade adotada para a concentração.

#	T(K)	[O ₂]	[ButOH]	[Ar]	#	T(K)	[O ₂]	[ButOH]	[Ar]
1	1274	5,78×10 ⁻⁷	9,63×10 ⁻⁸	1,38×10 ⁻⁵	23	1425	9,85×10 ⁻⁷	1,64×10 ⁻⁷	2,35×10 ⁻⁵
2	1420	4,74×10 ⁻⁷	7,90×10 ⁻⁸	1,13×10 ⁻⁵	24	1301	2,84×10 ⁻⁷	4,73×10 ⁻⁸	9,13×10 ⁻⁶
3	1275	5,28×10 ⁻⁷	8,79×10 ⁻⁸	1,26×10 ⁻⁵	25	1418	2,5×10 ⁻⁷	4,17×10 ⁻⁸	8,04×10 ⁻⁶
4	1344	5,15×10 ⁻⁷	8,58×10 ⁻⁸	1,23×10 ⁻⁵	26	1355	2,67×10 ⁻⁷	4,45×10 ⁻⁸	8,59×10 ⁻⁶
5	1450	4,57×10 ⁻⁷	7,62×10 ⁻⁸	1,09×10 ⁻⁵	27	1505	2,26×10 ⁻⁷	3,77×10 ⁻⁸	7,27×10 ⁻⁶
6	1320	5,43×10 ⁻⁷	9,05×10 ⁻⁸	1,29×10 ⁻⁵	28	1381	3,10×10 ⁻⁷	5,16×10 ⁻⁸	9,96×10 ⁻⁶
7	1432	5,00×10 ⁻⁷	8,34×10 ⁻⁸	1,19×10 ⁻⁵	29	1495	2,84×10 ⁻⁷	4,73×10 ⁻⁸	9,12×10 ⁻⁶
8	1380	5,33×10 ⁻⁷	8,89×10 ⁻⁸	1,27×10 ⁻⁵	30	1230	4,24×10 ⁻⁷	7,06×10 ⁻⁸	8,92×10 ⁻⁶
9	1458	4,48×10 ⁻⁷	7,47×10 ⁻⁸	1,07×10 ⁻⁵	31	1388	3,67×10 ⁻⁷	6,12×10 ⁻⁸	7,74×10 ⁻⁶
10	1332	6,33×10 ⁻⁷	1,06×10 ⁻⁷	1,51×10 ⁻⁵	32	1312	4,01×10 ⁻⁷	6,69×10 ⁻⁸	8,45×10 ⁻⁶
11	1384	6,02×10 ⁻⁷	1,00×10 ⁻⁷	1,44×10 ⁻⁵	33	1534	3,25×10 ⁻⁷	5,42×10 ⁻⁸	6,85×10 ⁻⁶
12	1405	5,83×10 ⁻⁷	4,86×10 ⁻⁸	1,39×10 ⁻⁵	34	1317	6,64×10 ⁻⁶	1,11×10 ⁻⁶	1,58×10 ⁻⁴
13	1339	6,41×10 ⁻⁷	5,34×10 ⁻⁸	1,53×10 ⁻⁵	35	1245	6,94×10 ⁻⁶	1,16×10 ⁻⁶	1,65×10 ⁻⁴
14	1289	6,73×10 ⁻⁷	5,61×10 ⁻⁸	1,61×10 ⁻⁵	36	1224	7,37×10 ⁻⁶	1,23×10 ⁻⁶	1,76×10 ⁻⁴
15	1245	7,28×10 ⁻⁷	6,07×10 ⁻⁸	1,74×10 ⁻⁵	37	1263	7,22×10 ⁻⁶	1,20×10 ⁻⁶	1,72×10 ⁻⁴
16	1413	6,04×10 ⁻⁷	5,03×10 ⁻⁸	1,44×10 ⁻⁵	38	1183	7,73×10 ⁻⁶	1,29×10 ⁻⁶	1,84×10 ⁻⁴
17	1336	1,01×10 ⁻⁶	1,69×10 ⁻⁷	2,42×10 ⁻⁵	39	1316	6,87×10 ⁻⁶	1,15×10 ⁻⁶	1,64×10 ⁻⁴
18	1374	1,05×10 ⁻⁶	1,76×10 ⁻⁷	2,51×10 ⁻⁵	40	1220	7,56×10 ⁻⁶	1,26×10 ⁻⁶	1,80×10 ⁻⁴
19	1291	1,15×10 ⁻⁶	1,92×10 ⁻⁷	2,74×10 ⁻⁵	41	1268	1,58×10 ⁻⁵	2,63×10 ⁻⁶	3,77×10 ⁻⁴
20	1247	1,25×10 ⁻⁶	2,08×10 ⁻⁷	2,97×10 ⁻⁵	42	1211	1,81×10 ⁻⁵	3,02×10 ⁻⁶	4,31×10 ⁻⁴
21	1217	1,26×10 ⁻⁶	2,10×10 ⁻⁷	3,01×10 ⁻⁵	43	1169	1,88×10 ⁻⁵	3,14×10 ⁻⁶	4,48×10 ⁻⁴
22	1199	1,29×10 ⁻⁶	2,15×10 ⁻⁷	3,08×10 ⁻⁵					

Uma vez validado o mecanismo, foi realizada uma nova simulação trocando o gás banho argônio pelo nitrogênio e ativando o submecanismo do NOx. As condições iniciais usadas nas simulações de combustão com fins de avaliação da troca do gás banho foram as mesmas da simulação de número 22, porém trocando a concentração de argônio por nitrogênio. Em todas as simulações, o tempo de ignição foi calculado a partir da análise da derivada primeira da temperatura.

No modelo do butanol são ainda incluídas as reações de etanol (dissociações, decomposições, e abstrações de hidrogênio por O₂, H, OH, CH₃ e outros radicais) e as reações dos radicais decorrentes das dissociações unimoleculares e abstrações de hidrogênio. Sendo assim, o mesmo mecanismo foi aplicado para a análise da combustão do etanol.

3.2 INTEGRAÇÃO DO MECANISMO E ANÁLISE DE VELOCIDADES

Para a avaliação do mecanismo, admite-se uma equação diferencial para cada espécie, sendo derivada da concentração da espécie em relação ao tempo igual à soma de termos que representam as leis de velocidade em que esta espécie participa. As leis de velocidade são produtos das constantes de velocidade e das concentrações das espécies reagentes na dada etapa. Dessa forma, as equações químicas no mecanismo são transformadas em equações diferenciais.

Além das equações que determinam as concentrações com a evolução do tempo, uma equação adicional para quantificar a evolução da temperatura, dada pela Equação 7, também é calculada.

$$\frac{dT}{dt} = - \left(\frac{1}{C_p(T)} \right) \sum_{i=1}^{Ne} \left(\frac{dc}{dt} \right)_i H_i(T) \quad \text{Equação 7}$$

onde T é a temperatura, Ne é o número de espécies, C_p é a capacidade calorífica, H_i é a entalpia das espécies e $\frac{dc}{dt}$ é a variação temporal da concentração das espécies. A capacidade calorífica é definida pela Equação 8, sendo os termos C_{p,i} e H_i(T) obtidos termodinamicamente por polinômios conforme a Equação 9 e a Equação 10.

$$C_p(T) = \sum_{i=1}^{Ne} c_i C_{p,i} \quad \text{Equação 8}$$

$$C_{p,i} = R(la_{1,i} + la_{2,i}T + la_{3,i}T^2 + la_{4,i}T^3 + la_{5,i}T^4) \quad \text{Equação 9}$$

$$H(T) = RT \left(la_{1,i} + \frac{la_{2,i}T}{2} + \frac{la_{3,i}T^2}{3} + \frac{la_{4,i}T^3}{4} + \frac{la_{5,i}T^4}{5} + \frac{la_{6,i}}{T} \right) \quad \text{Equação 10}$$

Nas equações acima, os parâmetros $a_{i,j}$ são constantes avaliadas de acordo com a temperatura através de um banco de dados termodinâmico.

Cada etapa é matematicamente escrita na forma de uma equação diferencial e o conjunto de equações diferenciais resultantes é resolvido numericamente com a utilização de um *software* para cinética química chamado kintecus[®].

O kintecus[®] é um programa robusto capaz de simular diferentes modelos de reações para processos químicos, biológicos, nucleares e atmosféricos, tendo como base de sua implementação, processos de equilíbrio termodinâmico e cinética química de reações. Embora escrito em linguagem FORTRAN, o kintecus[®] possui interface com o Microsoft Excel deixando sua interface mais amigável e de fácil operação para o usuário.

Para utiliza-lo é necessário editar três planilhas específicas. Uma folha de cálculo de reação onde é descrita as reações e parâmetros cinéticos. Esta aba da planilha é rotulada de *model* e pode ser observada na ilustração da Figura 15.

#	A	B	C	D	E	F	G
15	9.65E+14	-0.262	1.62E+04	h+o2=o+oh			
17	5.08E+04	2.67	6292	o+h2=h+oh			
19	2.25E+08	1.52	3450	oh+h2=h+h2o			
21	3.45E+06	2.02	1.34E+04	o+h2o=oh+oh			
22	4.58E+19	-1.4	1.04E+05	h2+M[h2(2.5);h2o(12);co(1.9);co2(3.8);he(.83);ch4(2);c2h6(3)]=h+h			
23	6.17E+15	-0.5	0	o+o+M[h2(2.5);h2o(12);ar(.83);co(1.9);co2(3.8);he(.83);ch4(2);c2h6(3)]=o2			
27	4.71E+18	-1	0	o+h+M[h2(2.5);h2o(12);ar(.75);co(1.5);co2(2);he(.75);ch4(2);c2h6(3)]=oh			
31	2.50E+22	-2	0	h+oh+M[h2(2.5);h2o(12);ar(0.38);he(0.38);co(1.9);co2(3.8);ch4(2);c2h6(3)]=h2o			
32	4.65E+12	0.44	0	h+o2+M[TROE;1.737e+19;-1.23;0;0.67;1e-30;1e30;1e30;h2(1.3);co(1.9);co2(3.8);he(0			
34	4.65E+12	0.44	0	h+o2+M[TROE;6.810e+18;-1.200;0;0.70;1.0e-30;1.0e+30;1.0e+30;-ar(1)]=ho2			
40	4.65E+12	0.44	0	h+o2+M[TROE;6.128e+18;-1.20;0;0.59;1e-30;1e30;1e30;-he(1)]=ho2			
42	7.08E+13	0	295	ho2+h=oh+oh			
44	5.18E+05	2.433	53502	h2+o2=h+h2o			
46	3.25E+13	0	0	ho2+o=oh+o2			
48	2.89E+13	0	-497	ho2+oh=h2o+o2			
49	1.03E+14	0	1.10E+04	ho2+ho2=h2o2+o2			

Figura 15: Aba *model* do arquivo kintecus_workbook.xls

Uma aba de descrição da espécie rotulada como *species* onde o operador do *software* especifica o conjunto de espécies químicas que deverá constar na simulação e indicar as concentrações iniciais de cada uma delas e pode ser observada na Figura 16.

#	A	B	C	D	E	F	G	H
1	#	Species Description Spreadsheet						
2	# Species	Residence Time in CSTR(s)	Initial Conc.	Display Output (Y/N) ?	External Conc.	Species Special Directives ? (N)	Constant File? (Filename/#/No)	Comments
3	#							
4	h	0	0	Y	0	No	No	
5	o2	0	1.2928E-06	Y	0	No	No	
6	o	0	0	Y	0	No	No	
7	oh	0	0	Y	0	No	No	
8	h2	0	0	Y	0	No	No	
9	h2o	0	0	Y	0	No	No	
10	ho2	0	0	Y	0	No	No	
11	h2o2	0	0	Y	0	No	No	
12	co	0	0	Y	0	No	No	
13	co2	0	0	Y	0	No	No	
14	hco	0	0	Y	0	No	No	
15	ch3	0	0	Y	0	No	No	
16	ch4	0	0	Y	0	No	No	
17	ch2o	0	0	Y	0	No	No	

Figura 16: Aba *species* do arquivo kintecus_workbook.xls

A terceira aba a ser alimentada e rotulada de *parm* é reservada para especificar os parâmetros da simulação, ela está presentes no arquivo “kintecus_workbook.xls”, contido na pasta onde o programa encontra-se instalado e pode ser visualizada na Figura 17. Por fim, é ilustrado na Figura 18 a aba responsável por executar o programa.

	A	B	C	D	E
1	#	Parameter Description SpreadSheet			
2	#	See .pdf file for an explanation of each field			
3	#				
4	# Starting Integration Time	Maximum Integration Time	Ea UNITS (Kcal, KJ,J,CAL,K)	Conc. Units(moles/L, moles/cc, molecules/cc)	X0
5	1.00E-08	1.00E+00	CAL	MOLES/CM^3	
6	#			External Heat Source/Sink # OR Profile (Filename)	
7	#Temperature (K) or Filename	Pressure (Constant ? (Yes/No))	Volume Profile (Filename/No)	OR Conductance:Extern. Temp OR Conductance:Ext.	X0
8	1199	NOPE	NO	No	
9	# Simulation Length:				
10	# DAYS	Hours	Minutes	Seconds	PicoSeconds
11	0	0	0	2.80E-03	0
12	#				
13	#hv(filename)	Sampling Interval (s)	Percent(%)	Accuracy	X0
14	None1	1	1	1.00E-08	
15	# THESE FIELDS BELOW (X0) ARE CURRENTLY NOT USED, LEAVE THEM AT 0				
16	# CSTR/PFR inlet Flow				
16	Temperature				

Figura 17: Aba *parm* do arquivo kintecus_workbook.xls

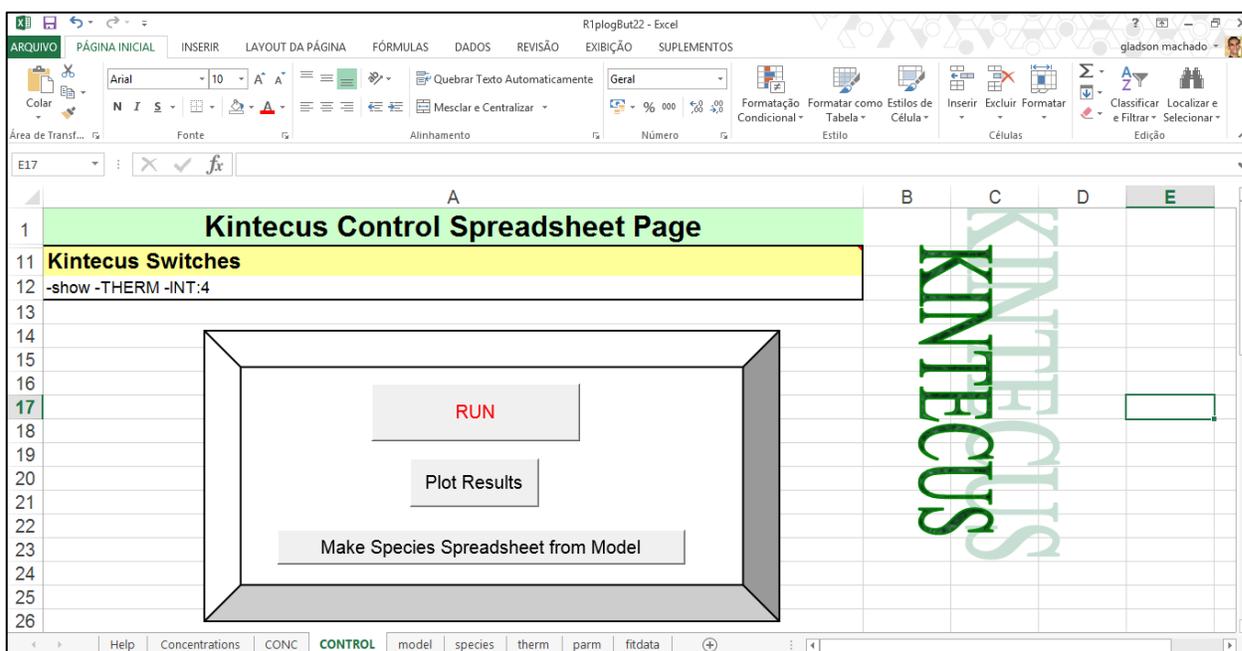


Figura 18: Aba *control* responsável pela execução do kintecus

Desde que o sistema de EDO's a ser resolvido pelo *software* é acoplado e rígido, métodos específicos de marcha temporal devem ser utilizados para sua solução. No kintecus® existem um conjunto de cinco integradores disponíveis, a saber, Bader-Deuflhard, Cash-Karp-Runge-Kutta, Gear's BDF, DVODE e o DASPK. Por apresentar menor tempo computacional e aparentar ser numericamente estável próximo ao tempo de ignição o método DVODE, sigla inglês de “*variable coefficient ordinary differential equation*” foi escolhido para simulação. Este método DVODE foi desenvolvido para solução de problemas de valores inicial e sistemas de EDO's de primeira ordem rígidos ou não rígidos, Brown (1989).

Os comandos frequentemente adotados para a integração do modelo e para o cálculo das velocidades das etapas em função do tempo são:

-INT:4 – para integrar o mecanismo (usando o *solver* DVODE, codificado como 4 no kintecus®) e imprimir as concentrações das espécies em função do tempo;

-O:Y:N:N:N – para calcular e imprimir as velocidades de cada etapa em função do tempo.

A opção THERM ativa o módulo termodinâmico, pelo qual se pode resolver o balanço de energia e obter temperatura e propriedades termoquímicas de reação em função do tempo e a opção SHOW imprime os resultados na forma de gráficos.

3.3 ANÁLISE DE VELOCIDADES

A análise de velocidades em um modelo consiste da comparação das velocidades de cada etapa do modelo, calculadas a partir da lei de velocidade de cada etapa, em diferentes instantes de tempo. Com a integração do mecanismo, as concentrações de cada espécie e a temperatura são obtidas em função do tempo. O valor da temperatura é usado para calcular a constante de velocidade, inicialmente escrita na forma de uma equação de Arrhenius. A lei de velocidade de cada etapa é o produto da constante de velocidade e das concentrações das espécies envolvidas na dada etapa. Assim, em cada tempo, as velocidades de cada etapa podem ser obtidas.

A soma das velocidades de cada etapa, em um dado instante de tempo, fornece a velocidade total do modelo. Analisando a contribuição das etapas, é possível identificar as etapas que mais contribuem para a cinética global do processo.

Com os dados de velocidades de cada etapa em função do tempo, é possível ainda separar as etapas em que dada espécie participa, seja pelo consumo ou formação da espécie. Analisando as velocidades das etapas em cada subgrupo de consumo ou formação, é possível identificar aquelas que são as mais importantes (ou seja, que apresentam maior contribuição) no submecanismo de consumo (ou de formação) da espécie, naquele instante de tempo.

Sendo assim, a análise de velocidades é uma ferramenta que permite identificar as etapas com maior contribuição para a cinética de um mecanismo ou submecanismo de reação. Por outro lado, também é possível identificar as etapas com menor contribuição para a cinética de um processo químico. Estas serão candidatas à exclusão, quando da necessidade de redução do mecanismo.

Neste trabalho, a análise de velocidades foi realizada nas simulações com as condições iniciais expostas na Tabela 6.

Tabela 6 Condições iniciais para a análise de velocidades. Concentrações dadas em mol/cm³.

T (K)	[O ₂]	[ButOH]	[N ₂]
1199	1,29×10 ⁻⁶	2,15×10 ⁻⁷	3,08×10 ⁻⁵

3.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Em um mecanismo cinético de combustão, que geralmente contém centenas ou milhares de reações unimoleculares, é quase impossível determinar com precisão o coeficiente de velocidade de todas as reações presentes. Devido a este fato, o erro associado a cada coeficiente de velocidade é propagado no cálculo do perfil de concentrações e temperatura do sistema. Porém, este erro não é propagado de forma igual entre os coeficientes de velocidade, sendo assim, umas reações podem ter mais influência na formação ou consumo de uma dada espécie ou na temperatura do sistema.

Diante deste contexto faz-se necessário discernir quais reações apresentam maior influência sobre uma dada espécie ou temperatura. Para isso utiliza-se a análise de sensibilidade, cuja aplicação na cinética química tem como objetivo determinar a influência da incerteza de parâmetros cinéticos na solução do sistema de equações diferenciais ordinárias (DICKINSON; GELINAS, 1976). Sendo assim, a análise de sensibilidade pode ser classificada de acordo com uma dada resposta do modelo causada pela variação de algum parâmetro, ou seja, é possível realizar uma análise de sensibilidade para a concentração de uma dada espécie, para uma velocidade de reação, ou quaisquer outros fatores (TURÁNYI, 1990).

A variação temporal da concentração de uma dada espécie em um meio reacional homogêneo é descrita por uma equação diferencial ordinária (EDO) que pode ser genericamente representada pela Equação 11.

$$\frac{dc}{dt} = f(c, k)$$

Equação 11

Nesta equação, “c” representa um vetor que contém a concentração de n espécies e “k” representa um vetor de ordem m que contém os parâmetros do sistema, que podem ser os parâmetros de Arrhenius de cada reação, temperatura, pressão, dentre outros. A integração de cada EDO associada a cada espécie juntamente com a EDO proveniente do balanço de energia do sistema fornece a evolução temporal das concentrações das espécies e da temperatura.

O efeito da variação dos parâmetros cinéticos na evolução temporal da concentração de uma dada espécie pode ser representado por uma expansão em série de Taylor de acordo com a Equação 12:

$$c_i(t, k + \Delta k) = c_i(t, k) + \sum_{j=1}^m \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \Delta k_j + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2 c_i}{\partial k_l \partial k_j} \Delta k_l \Delta k_j + \dots$$

Equação 12

Na equação acima, a derivada parcial $\frac{\partial c_i}{\partial k_j}$ é denominada de coeficiente de sensibilidade local de concentração de primeira ordem. A matriz que reúne todas as derivadas parciais de todas as espécies em relação a todos os parâmetros cinéticos é denominada matriz de sensibilidade S e representa a dependência linear das variações nas concentrações em função das variações dos parâmetros cinéticos.

O método mais simples de calcular os elementos da matriz de sensibilidade consiste em calcular esta derivada parcial pelo método das diferenças finitas, conforme exibido na Equação 13, sendo este método conhecido como método da força bruta.

$$\frac{\partial c(t_2)}{\partial k_j(t_1)} \approx \frac{c(t_2, k_j + \Delta k_j) - c(t_2, k_j)}{\Delta k_j}$$

Equação 13

Há outros métodos para o cálculo do coeficiente de sensibilidade, como o método empírico, método direto, método da função de Green e o método da aproximação polinomial, sendo todos estes descritos no trabalho de Turányi (1990).

A análise de sensibilidade realizada pelo Kineticus® pode gerar coeficientes de sensibilidade normalizados (NSC, do inglês *Normalized Sensitivity Coefficient*) em diferentes instantes de tempo durante a simulação. Cada NSC é definido como a derivada parcial da concentração de cada espécie (i) com respeito a cada constante de velocidade (j), normalizado a partir da multiplicação pela razão $k_j(t)/C_i(t)$ (constante de velocidade da etapa j sobre concentração da espécie i, no tempo t), sendo esta derivada calculada pelo método das diferenças finitas por opção padrão do *software*:

$$NSC_{i,j}(t) = \left(\frac{k_j(t)}{c_i(t)} \right) \times \left(\frac{\partial c_i}{\partial k_j} \right) = \left(\frac{\partial(\ln c_i)}{\partial(\ln k_j)} \right) \quad \text{Equação 14}$$

Cada NSC calculado é um elemento de matriz indicando qual constante de velocidade (portanto, qual etapa) apresenta maior influência sobre a concentração de uma dada espécie. Ao examinar a matriz e escolher os maiores valores de NSC por reação para cada espécie, é possível identificar, entre os valores positivos, as reações que mais contribuem para o aumento da concentração da espécie e, entre os valores negativos, as reações que mais contribuem para o consumo da espécie. Uma reação que apresente um NSC muito pequeno para certa espécie indica que tal reação tem pequena influência sobre a concentração da espécie, independente do valor da constante de velocidade ou dos valores das concentrações das espécies reagentes daquela etapa (ou seja, independente da velocidade da etapa). O espectro de valores de coeficientes de sensibilidade pode ser apresentado em forma de um gráfico de barras, onde os valores de NSC são apresentados na abscissa e cada barra horizontal representa uma etapa do mecanismo.

Nesse momento é importante fazer a distinção entre a análise de velocidades, apresentada e discutida acima, e a análise de sensibilidade. Enquanto pela análise de velocidades, as etapas mais importantes para a cinética de um mecanismo ou submecanismo (ou para o progresso do

processo global de reação) são localizadas, na análise de sensibilidade, as etapas mais importantes para o aumento ou diminuição da concentração de certa espécie são identificadas.

Voltando ao objetivo central da análise, outra interpretação possível (e de intensa importância) para os valores de NSC deve ser feita em termos da contribuição da incerteza de determinado parâmetro cinético para a incerteza propagada da concentração obtida através da simulação. Desta forma, cada coeficiente de sensibilidade é um fator multiplicativo que propaga a incerteza da constante de velocidade à incerteza da concentração.

Estatisticamente, o conjunto de constantes de velocidade é visto como um grupo de grandezas não correlacionadas e a incerteza na concentração é obtida a partir da raiz quadrada da variância, $(\delta^2)^{0,5}$, que por sua vez é expressa por:

$$(\delta_{C_i}^2) = \sum_j \left[\left(\frac{\partial C_i}{\partial k_j} \right)^2 \times (\delta_{k_j}^2) \right] \quad \text{Equação 15}$$

onde, novamente, as derivadas parciais são chamados coeficientes de sensibilidade e $(\delta_{C_i}^2)$ e $(\delta_{k_j}^2)$ são as variâncias (logo, expressões do erro padrão) das concentrações previstas e das constantes de velocidade, respectivamente. Nota-se que a soma das incertezas devido a cada constante de velocidade será a incerteza combinada da concentração. Etapas que apresentem altos valores de NSC para certa espécie são, nessa visão, aquelas cujos parâmetros cinéticos devem ser os mais precisos possíveis.

Neste trabalho, a análise de sensibilidade foi realizada nos tempos (em segundos): $1,0 \times 10^{-10}$, $1,0 \times 10^{-9}$, $1,0 \times 10^{-8}$, $1,0 \times 10^{-7}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,5 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3}$, $2,5 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-2}$, utilizando as mesmas concentrações iniciais adotadas na análise de velocidades.

3.5 SIMULAÇÃO DA COMBUSTÃO EM CONDIÇÕES DE MOTOR DE IGNIÇÃO POR CENTELHA

A operação de um motor de ignição por centelha ideal pode ser representada pelo ciclo Otto. Este ciclo termodinâmico é composto por quatro estágios, sendo estes a admissão, compressão, expansão e exaustão. A admissão de combustível e ar é realizada de forma isobárica, em seguida é feita a compressão adiabática da mistura de combustível e ar, tendo como consequência o aumento da pressão e temperatura do sistema, seguida por uma elevação abrupta da pressão e temperatura do sistema a volume constante, sendo essa elevação decorrente da combustão, que no motor real é iniciada por uma centelha. Terminado o processo de combustão ocorre a expansão adiabática e, por fim, uma expansão isobárica que corresponde à retirada dos gases da câmara de combustão.

A simulação do ciclo Otto foi realizada tanto para o butanol quanto para o etanol, sendo utilizadas as equações clássicas da termodinâmica para as etapas de compressão e expansão, sendo considerados os processos adiabáticos e reversíveis. Para as combustões de butanol e etanol foi utilizado o mecanismo proposto por Sarathy et al. (2012) com as modificações descritas na seção anterior.

Foram realizadas seis simulações para cada combustível, onde em todas elas as condições de pressão e temperatura ao final da admissão de combustível foram especificadas em 1 atm e 298 K. A variação estudada entre as simulações foi feita em relação a taxa de compressão (TC), que é definida como a razão entre o volume máximo da câmara de combustão (completamente expandido) e o volume mínimo (completamente comprimido), variando entre 7 e 12, sendo exibido na Tabela 7 as condições de temperatura e pressão ao final da compressão adiabática, que serviram como condições iniciais para a combustão. Para simular numericamente o efeito da centelha foram propostos três modelos teóricos. No primeiro modelo a centelha seria responsável pela quebra de ligações carbono-carbono nos combustíveis, sendo possíveis três dissociações no butanol e apenas uma no etanol. No segundo modelo a centelha dissociaria apenas o oxigênio, por fim, no terceiro modelo a centelha dissociaria tanto o combustível quanto o oxigênio. Dessa forma, para simular a combustão no kintecus[®], além das condições iniciais da temperatura,

concentração do combustível e do oxigênio, é fornecido também a concentração de radicais provenientes das dissociações citadas.

Tabela 7: Condições de temperatura e pressão ao final do processo de compressão adiabática, sendo o início da compressão a 289K e 1 atm

TC	Butanol		Etanol	
	T (K)	P (atm)	T (K)	P (atm)
7:1	553,7	13,0	556,7	13,1
8:1	577,7	15,5	581,1	15,6
9:1	599,8	18,1	603,6	18,2
10:1	620,3	20,8	624,3	21,0
11:1	639,4	23,6	643,7	23,8
12:1	657,3	26,5	662,0	26,7

4 RESULTADOS

Neste capítulo primeiramente são discutidos os aspectos relacionados à integração do mecanismo cinético de combustão do butanol, para a obtenção dos perfis temporais de concentração de algumas espécies estáveis e instáveis. Em seguida é feita a validação do mecanismo através da comparação dos tempos de ignição obtidos teoricamente com dados experimentais, visto que algumas reações com dependência da pressão tiveram seus parâmetros de Arrhenius modificados para que o mecanismo pudesse ser implementado no programa kintecus. Posteriormente é discutida a análise de velocidades e a análise de sensibilidade do mecanismo para a identificação das reações mais relevantes para o mecanismo. Por fim, é feita a inclusão das reações de NO_x ao mecanismo para simulação da combustão em um ciclo Otto ideal.

4.1 INTEGRAÇÃO DO MECANISMO DE COMBUSTÃO DO BUTANOL

A partir da integração numérica do mecanismo de combustão do butanol são obtidas as concentrações de todas as espécies e a temperatura do sistema em pontos discretos do tempo. O passo de integração é calculado pelo próprio programa, seguindo o método numérico para integração das EDOs e é dado em função do tempo total simulado. A Figura 19 exibe os resultados da simulação da combustão do butanol para as concentrações iniciais de butanol, oxigênio e argônio de $2,15 \times 10^{-7}$, $1,29 \times 10^{-6}$ e $3,08 \times 10^{-5}$ mol/cm³, respectivamente, e temperatura inicial de 1199K, vale ressaltar que nesta primeira simulação não foi feita a inclusão do mecanismo referente ao N_2 e NO_x . Na parte superior esquerda encontram-se os perfis de concentração das espécies estáveis mais abundantes, na parte superior direita encontram-se alguns radicais de relevância para propagação do mecanismo e o H_2O_2 , na parte inferior esquerda encontram-se os perfis de concentração de aldeídos e, por fim, na parte inferior direita encontra-se o perfil temporal de temperatura.

Estes quatro gráficos apresentam uma característica em comum, em torno de $1,5 \times 10^{-3}$ segundo as concentrações de todas as espécies e a temperatura variam bruscamente. Logo, em torno deste instante ocorre a explosão da mistura e o tempo de ignição deverá ser encontrado no curto intervalo de tempo que corresponde a esta grande variação das concentrações ou da

temperatura. Pela análise das espécies estáveis mais abundantes, percebe-se que a concentração final de butanol é tão pequena, que pode ser considerado que este reagente foi totalmente consumido na combustão. Porém, este comportamento não foi observado para o O_2 , para o qual se observa conversão de 95% para o tempo de simulação de 10^{-2} segundo. Este fenômeno é explicado pelo fato da reação não se comportar como o modelo de combustão completa, onde só há dióxido de carbono e água como produtos de combustão. Ao contrário, nesta condição da simulação, são também formados H_2 e CO na ordem de grandeza compatível com a quantidade final de O_2 e outras espécies estáveis, como aldeídos, em concentrações menores.

Durante a fase de iniciação e propagação as concentrações do formaldeído, acetaldeído e propanaldeído chegam a ordens de grandeza de 10^{-7} , 10^{-8} e 10^{-10} mols/cm³, porém, após o tempo de ignição, as concentrações destas espécies decaem bruscamente, atingindo valores da ordem de grandeza de 10^{-16} (formaldeído), 10^{-30} (acetaldeído) e 10^{-45} (propanaldeído). Embora estas espécies sejam emitidas em concentrações pequenas, elas não podem ser desprezadas visto que são poluentes atmosféricos, assim suas emissões devem ser mitigadas sempre que possível.

Dentre os radicais H, OH, O, HO_2 e a espécie H_2O_2 , apenas as concentrações de HO_2 e H_2O_2 diminuem após o tempo de ignição, como observado para as espécies estáveis. Este fenômeno ocorre devido à elevação abrupta de temperatura neste instante, permitindo a essas espécies processos de decomposição térmica que levam à produção das espécies H, OH e O, cujas concentrações aumentam após o tempo de ignição.

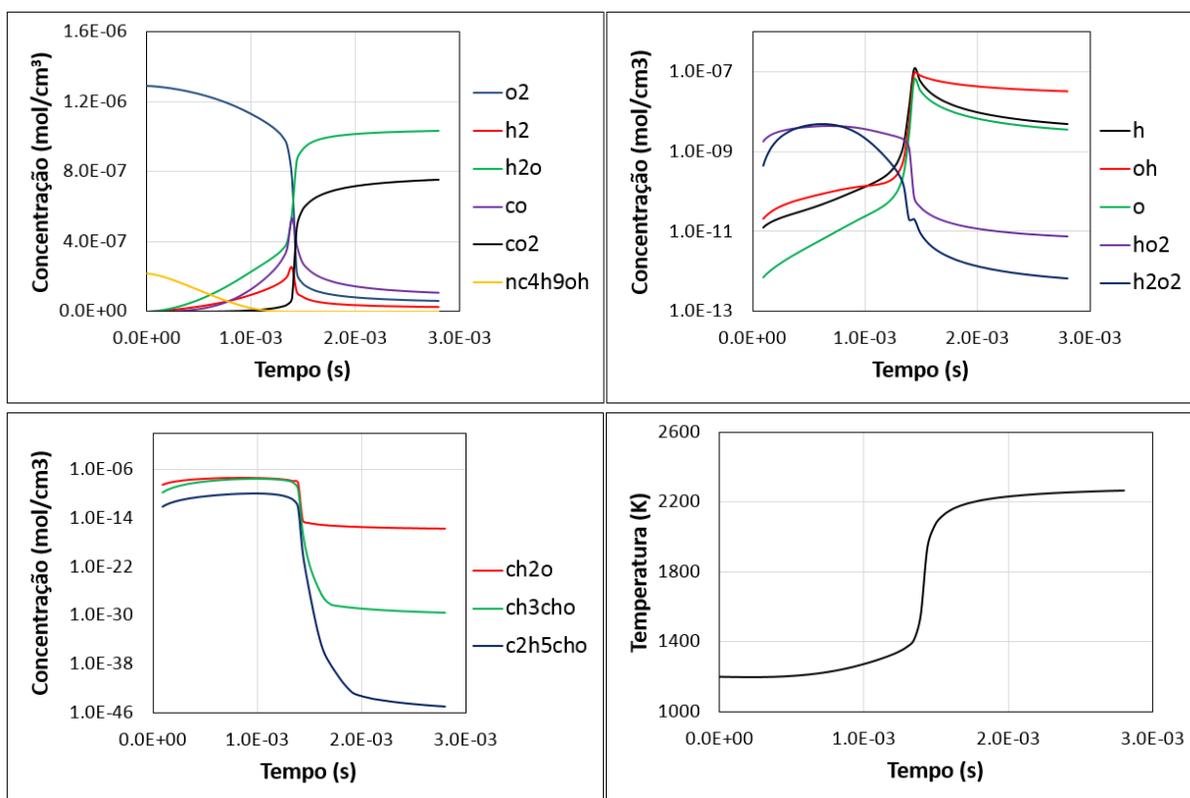


Figura 19: Perfis temporais de concentração e temperatura obtidos pela simulação da combustão do butanol utilizando o kintecus®.

4.2 VALIDAÇÃO DO MECANISMO DE COMBUSTÃO DO BUTANOL

Devido às modificações nos parâmetros de Arrhenius de algumas reações com dependência da pressão, conforme mencionado na seção 3.1, e da escolha do método numérico DVODE, dentre as opções oferecidas no programa kintecus®, para a condução deste trabalho, o mecanismo teve que ser revalidado para verificar se as alterações comprometeram a acurácia do mesmo e se sua implantação no programa adotado seria satisfatória. A validação foi feita com base na comparação dos tempos de ignição obtidos experimentalmente para o butanol em tubos de choque (STRANIC et al., 2012) e os tempos de ignição calculados a partir do mecanismo usando as mesmas condições iniciais dos experimentos. Foi utilizado argônio como gás banho, a pressão inicial variou entre 0,9 e 45 atm, a temperatura inicial variou entre 1169 e 1543 K, a

razão de equivalência variou entre 0,5 e 1,0 e a fração molar de oxigênio variou entre 0,030 e 0,045.

Para o cálculo do tempo de ignição o sistema foi considerado a volume e energia interna constantes. Assim, após certo tempo de simulação há um instante em que há uma variação brusca nas concentrações das espécies e na temperatura do sistema, conseqüentemente, pela relação entre a elevação do número de mols de espécies no sistema e da temperatura, há a elevação da pressão. O tempo de ignição foi caracterizado então como o instante de maior variação na temperatura do sistema, sendo quantificado pelo ponto de máximo na primeira derivada da temperatura em relação ao tempo, calculada usando o método das diferenças finitas central. A Figura 20 exhibe como foi determinado o tempo de ignição para a condição inicial de 1199K, e concentrações de butanol, oxigênio e argônio de $2,15 \times 10^{-7}$, $1,29 \times 10^{-6}$ e $3,08 \times 10^{-5}$ mols/cm³, respectivamente. Para essas condições foi calculado o tempo de ignição igual a 1,39 ms, enquanto o experimental foi de 1,38 ms, sendo obtido um erro de 0,7%. Ao total foram calculados 43 tempos de ignição e posteriormente plotado um gráfico de pontos dos tempos de ignição calculados pelo mecanismo e os tempos de ignição experimentais, sendo este exibido na

Figura 21. A partir deste gráfico foi ajustada uma reta que melhor correlaciona os dados, sendo obtido um coeficiente angular de 1,14 e o coeficiente de correlação linear quadrático de 0,92, que podem ser considerados excelentes valores por estarem bem próximos à condição ideal, que seriam (ambos) iguais a 1,00. Sendo assim, fica constatado que o modelo ainda apresenta bom acordo com os dados experimentais, mesmo após a modificação e que o método numérico DVODE, tal como implementado no programa kintecus®, fornece resultados satisfatórios para as simulações.

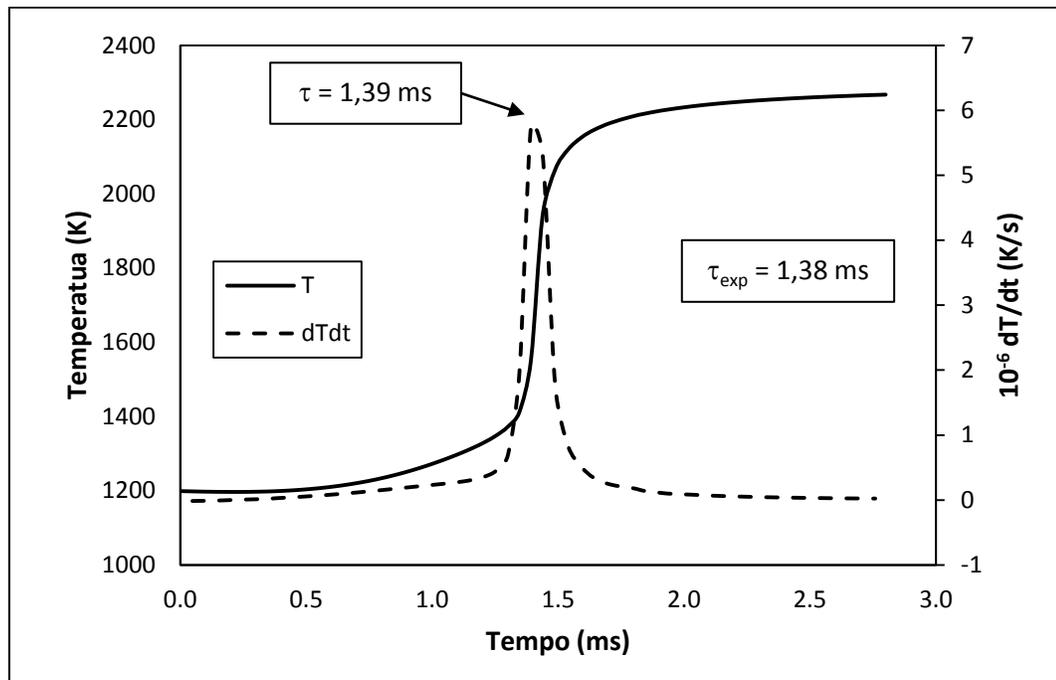


Figura 20: Determinação do tempo de ignição do butanol. $P=3,15$ atm, $T=1199$ K, 4% O_2 , $\phi=1$.

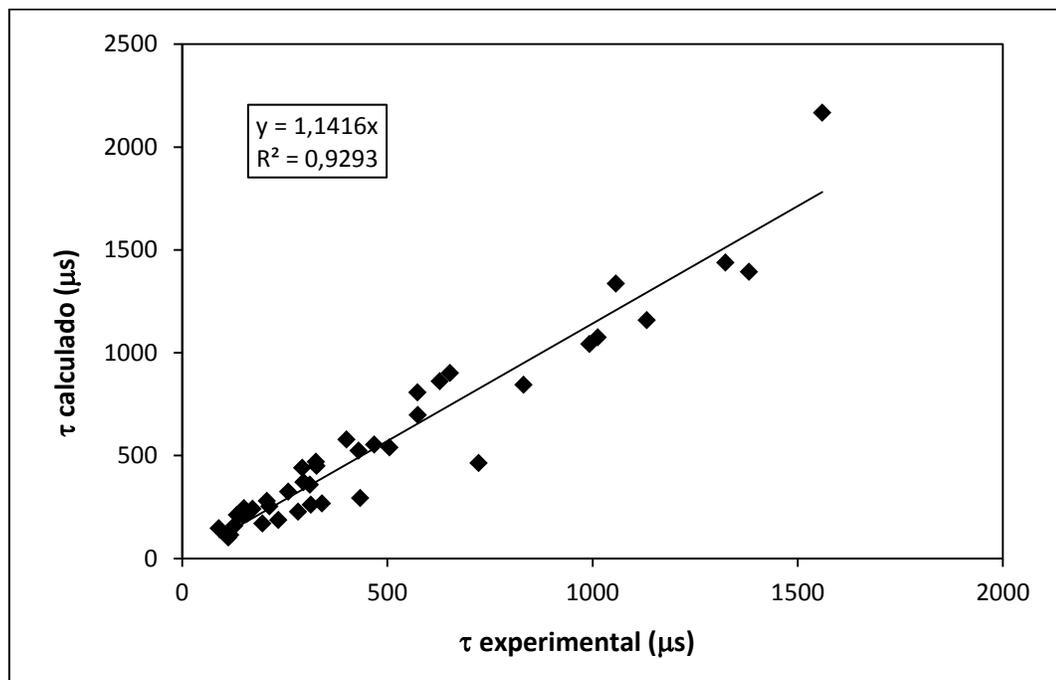


Figura 21: Validação do mecanismo de combustão do butanol em relação ao tempo de ignição.

4.3 ANÁLISE DE VELOCIDADES DAS REAÇÕES DO MECANISMO DE COMBUSTÃO DO BUTANOL

A análise das velocidades das reações foi feita usando os mesmos valores numéricos para as condições iniciais da simulação que gerou o tempo de ignição da Figura 20, porém, o gás banho foi trocado de argônio para nitrogênio e então o submecanismo das reações referentes ao N_2 e NO_x foi ativado. Devido a esta mudança o tempo de ignição aumentou de 1,39 ms para 1,94 ms e isto ocorre porque o argônio, mesmo sendo inerte, pode transferir energia por colisões de forma mais eficiente que o nitrogênio, aumentando de forma relativa a velocidade das reações em que se verifica a dependência com a pressão. Outro efeito, em menor escala, se dá através do consumo do gás banho que, nesse mecanismo, deixa de atuar como um gás inerte, o que contribui para o aumento do tempo de ignição.

Para avaliar o mecanismo cinético de forma global, primeiramente foi feito o somatório da velocidade de todas as reações presentes no mecanismo e então este somatório foi comparado com o somatório das velocidades de produção ou consumo de algumas espécies relevantes para o mecanismo, conforme exibido na Figura 22. Através da análise desta figura nota-se que até o tempo de aproximadamente 10^{-9} segundo a linha referente à velocidade de todas as reações do mecanismo e a linha referente à velocidade de consumo de butanol estão praticamente superpostas, indicando que o mecanismo é governado pelo consumo do combustível. Esta fase então é caracterizada como a fase de iniciação do mecanismo, onde serão gerados os primeiros radicais instáveis através de reações unimoleculares de dissociação e decomposição. Entre 10^{-9} e até aproximadamente 10^{-7} segundo, a velocidade de consumo de butanol se mantém praticamente constante enquanto que a velocidade global do mecanismo começa a aumentar suavemente. Nesse intervalo de tempo, a velocidade das reações pelas quais radicais instáveis são formados começa a aumentar, havendo então uma transição da fase de iniciação para a fase de propagação do mecanismo.

De 10^{-7} segundo até instantes antes tempo de ignição, o mecanismo encontra-se em sua fase de propagação, governada pela produção de átomos de hidrogênio. Esta espécie apresenta uma participação fundamental em reações de abstração de hidrogênio do butanol, justificando o

aumento da velocidade de consumo de butanol nesta fase, e na reação com oxigênio, $H + O_2 \rightarrow O + OH$, sendo o radical hidroxil formado de grande relevância para as reações de abstração de hidrogênio, formando água, conforme também é exposto na Figura 22. Vale ressaltar que no final da fase de propagação ocorrem três fatos em seguida: a velocidade máxima do consumo de butanol, a velocidade máxima do mecanismo e o instante do tempo de ignição. Após o instante referente ao consumo máximo de butanol, deve ser formada uma grande quantidade de radicais instáveis no sistema, que irão sofrer reações de isomerização e decomposição, contribuindo então para a velocidade máxima do mecanismo, culminando no tempo de ignição. Após o tempo de ignição há a tendência de diminuir a velocidade das reações, chegando, por fim, à fase de terminação do mecanismo e gerando os produtos estáveis.

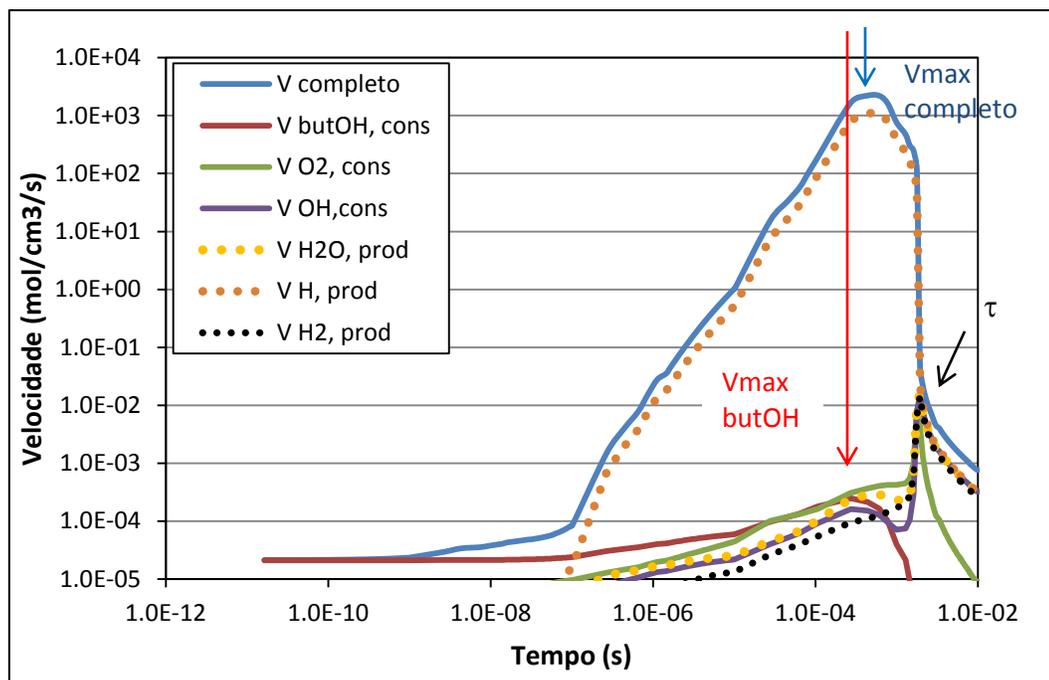


Figura 22: Velocidade das reações do mecanismo de combustão completa e das reações de consumo ou produção de algumas espécies relevantes

Com o objetivo de visualizar de forma mais direta qual grupo de reações apresenta maior influência para o mecanismo completo, foi feito o cálculo do percentual da velocidade das reações associadas a uma espécie em relação a velocidade do mecanismo completo. A Figura 23

exibe como se dá a variação destas contribuições percentuais em função do tempo. Vale ressaltar que para um determinado instante de tempo a soma do percentual das reações de duas ou mais espécies pode dar maior que 100%, visto que uma mesma reação pode atuar como consumo de uma espécie e formação de outra, sendo assim contabilizada duas vezes, por exemplo. Através da análise do gráfico, percebe-se que o início do mecanismo é dominado pelas reações de consumo do butanol e formação de água, provavelmente por reações de abstração de hidrogênio do butanol por radicais OH, então as reações de O_2 passam a exercer certa influência, porém, são rapidamente superadas pelas reações dos átomos de hidrogênio, que exercerão domínio até o tempo de ignição, tendo sua influência diminuída após esse tempo devido às reações de formação as espécies estáveis H_2 e H_2O , caracterizando a fase de terminação do mecanismo.

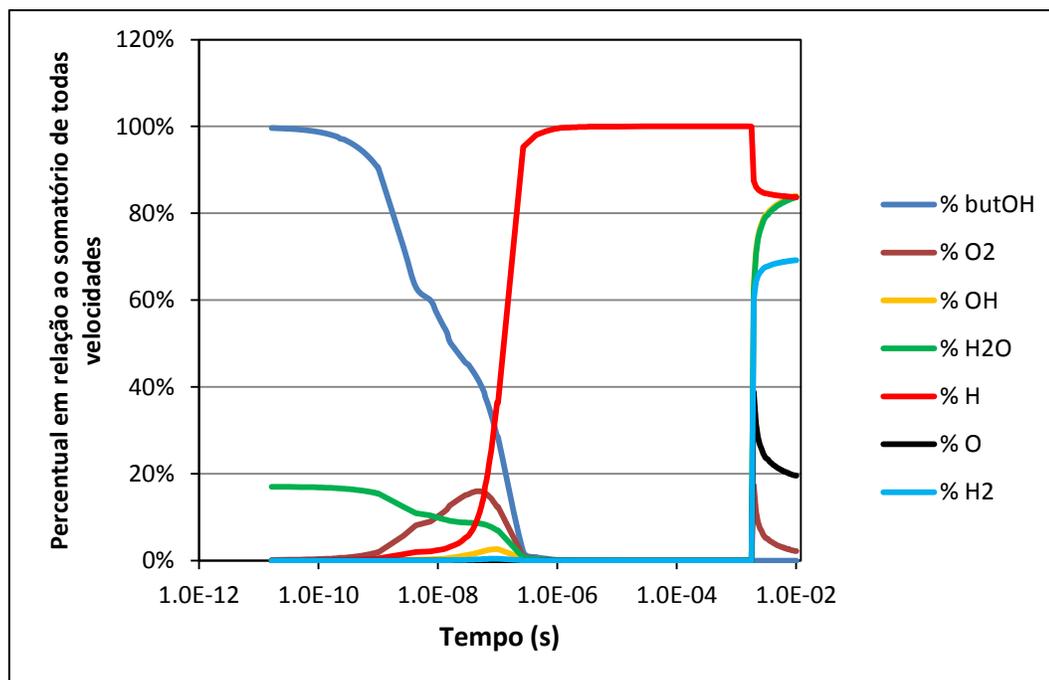


Figura 23: Contribuição das velocidades associadas a uma espécie para o somatório de todas as velocidades das reações presentes no mecanismo

Conforme mencionado anteriormente, a velocidade de consumo do butanol desempenha um papel fundamental para a fase de iniciação do mecanismo de combustão. A contribuição da velocidade de produção do butanol para o mecanismo global, ou seja, a soma das velocidades das reações reversas daquelas de consumo, aumenta com o aumento do tempo em intervalo inferior

ao que se verifica a velocidade máxima de consumo (como há radicais primários no sistema, as reações destes formando butanol por recombinações são verificadas). Porém, a contribuição das reações de recombinação, frente à contribuição das reações de consumo, é desprezível, conforme é exibido na Figura 24. Como consequência, no perfil temporal de concentração do butanol, a concentração diminui de forma regular até instantes antes do tempo de ignição, quando a concentração é diminuída drasticamente, conforme exibe a Figura 25.

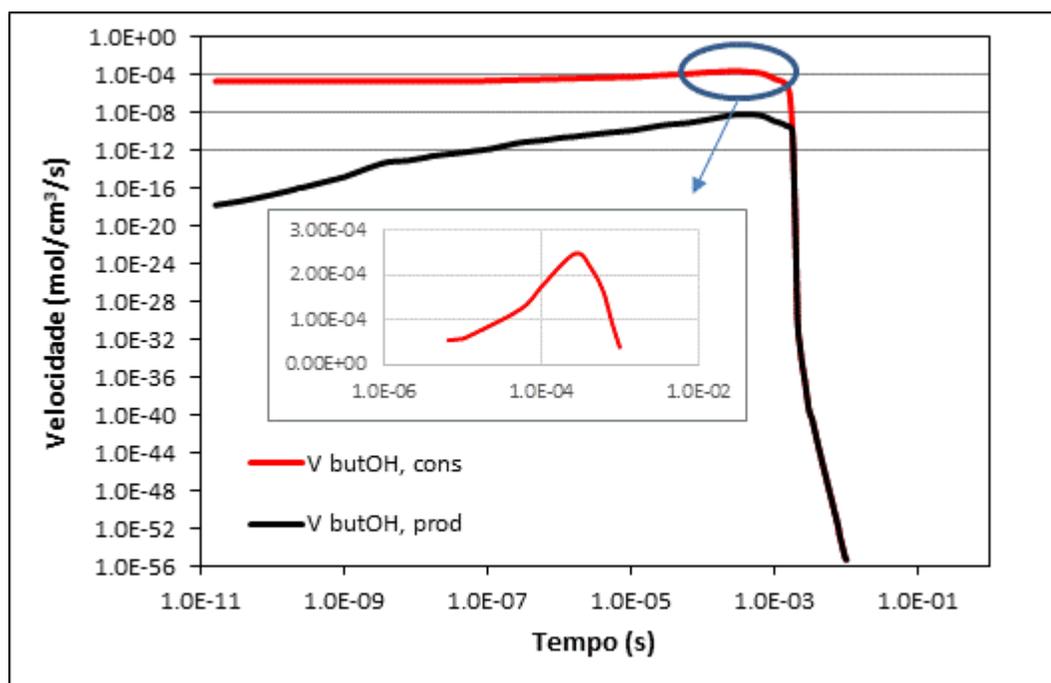


Figura 24: Velocidade de formação e consumo de butanol em função do tempo

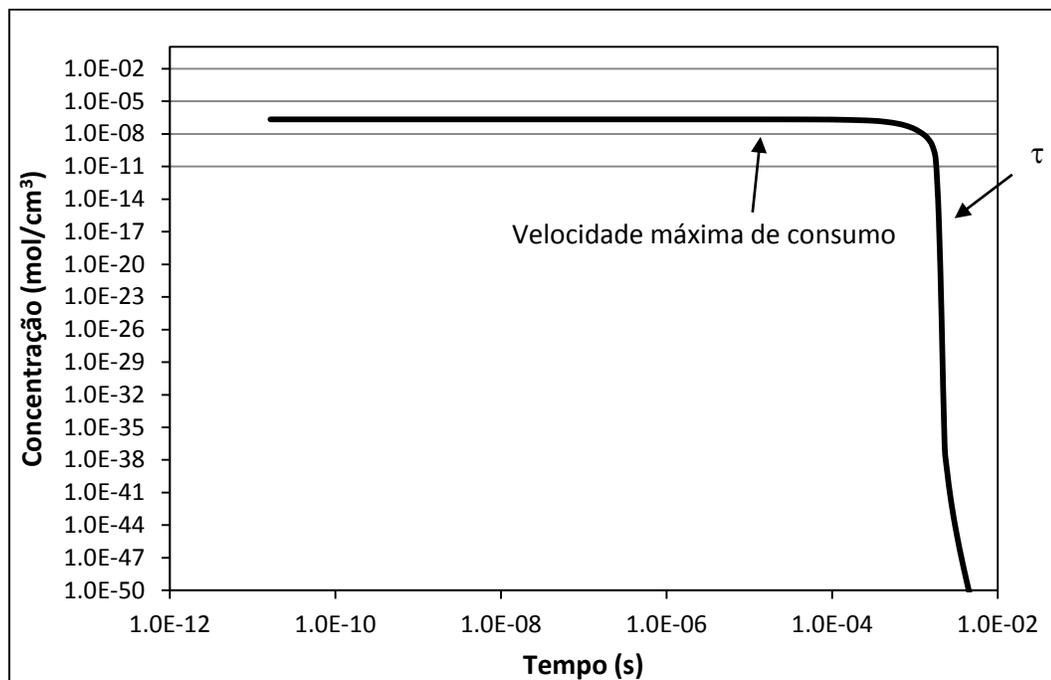


Figura 25: Perfil temporal de concentração de butanol

Com o objetivo de analisar quais reações se mostraram mais relevantes em relação ao consumo de butanol para a iniciação e propagação do mecanismo, foi feito o somatório da velocidade de todas as reações de consumo do mesmo e calculado a percentagem associada a cada reação. A Figura 26 exibe os principais resultados obtidos desta análise. Neste gráfico percebe-se que na fase de iniciação, até 10^{-7} segundo, o consumo de butanol ocorre de forma majoritária pelas reações de dissociação unimoleculares e pela reação de decomposição liberando água. Isto indica que a reação bimolecular entre o butanol e o oxigênio não é uma reação favorável à iniciação do mecanismo de combustão. Dentre estas reações, a dissociação unimolecular referente à cisão α , gerando os radicais C_3H_7 e CH_2OH mostrou-se ser a principal via de consumo de butanol. A partir de 10^{-7} segundo começa a transição entre a fase de iniciação e a fase de propagação, devido à presença dos primeiros radicais gerados no meio começarem a reagir. Assim, as reações de abstração de hidrogênio do butanol por átomos de hidrogênio e por radicais OH passam a contribuir de forma efetiva para o consumo de butanol até instantes antes do tempo de ignição. No tempo de ignição a temperatura do sistema é elevada abruptamente, esta mudança tem como consequência a alteração das reações que dominam o consumo de butanol. Dessa forma, as reações radicalares perdem importância, e as dissociações e decomposições

unimoleculares do butanol, que governavam a fase de iniciação, tornam-se as mais relevantes após o tempo de ignição, causando a diminuição da concentração de butanol.

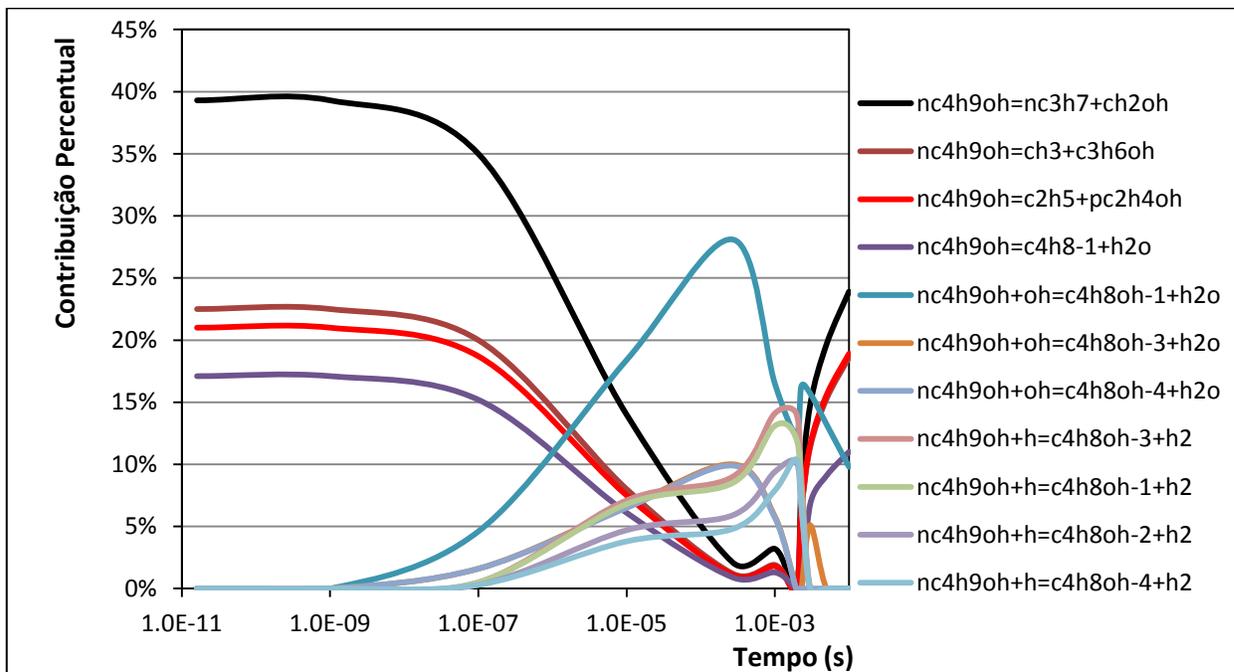


Figura 26: Contribuição percentual de algumas reações para o consumo de butanol

No caso do oxigênio embora a velocidade das reações de consumo seja maior que a velocidade das reações de formação, visto que este é o reagente da combustão, a diferença entre elas não passa de aproximadamente duas ordens de grandeza, conforme é exibido na Figura 27. Sendo este comportamento diferente do que foi observado para o butanol, onde a diferença era sempre maior que quatro ordens de grandeza antes do tempo de ignição. Assim, para avaliar o comportamento reacional desta espécie, tanto as reações de consumo, quanto as reações de formação foram analisadas.

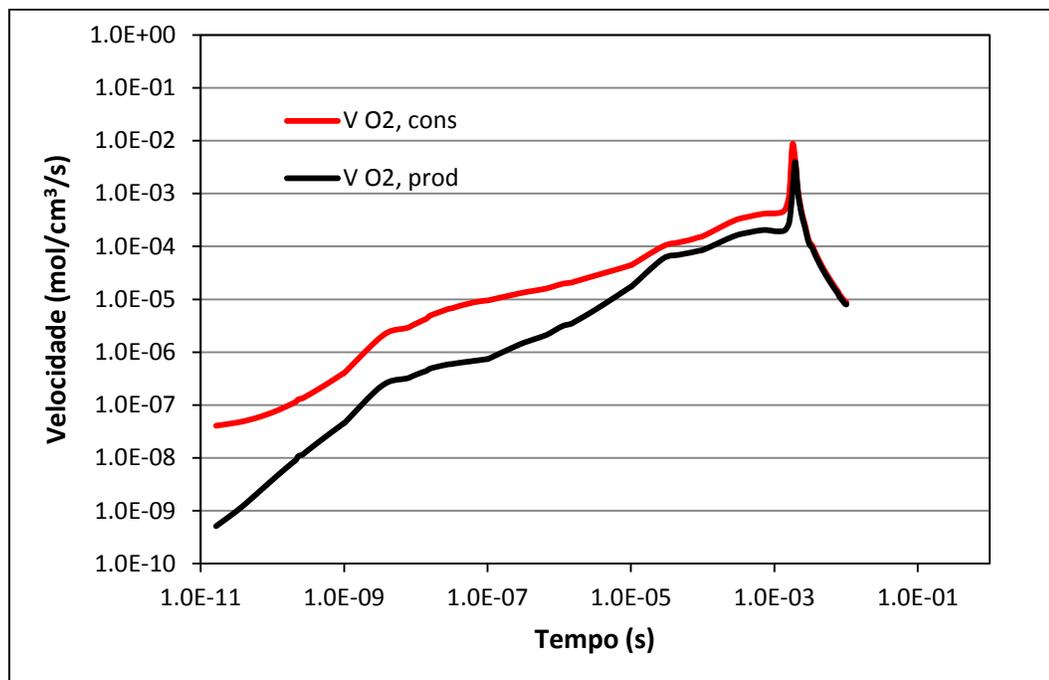


Figura 27: Velocidade de formação e consumo de O₂ em função do tempo.

A Figura 28 exibe o gráfico com a variação temporal das reações mais importantes para o consumo de oxigênio na combustão do butanol. Através da análise da mesma, percebe-se que no instante inicial da combustão a reação que mais contribui para o consumo do O₂ é a reação bimolecular entre este e o butanol, porém esta reação só se apresenta como a mais importante visto que só há estas espécies reativas no meio reacional, uma vez que esta reação não se mostrou relevante para o consumo do butanol. Dessa forma, a contribuição percentual desta reação cai rapidamente em decorrência do aumento da contribuição percentual da reação do O₂ com o CH₂OH, que é o radical proveniente da principal via de dissociação do butanol. Com o passar do tempo, a tendência é que os radicais provenientes da quebra do butanol reajam, dando origem a radicais menores, assim, as reações do O₂ com CH₃ e C₂H₅ tornam-se dominantes, seguidas pelas reações com HCO e C₂H₃ até instantes antes do tempo de ignição. A partir deste tempo, a reação $H + O_2 \rightarrow O + OH$ passa a ser, quase que exclusivamente, dominante para o consumo de O₂, visto que até instantes antes do tempo de ignição o átomo de hidrogênio desempenhava um papel fundamental para o consumo de butanol. Através das reações de abstração de hidrogênio, porém, com o aumento da temperatura, o consumo de butanol volta a ser controlado pelas reações de

dissociação unimolecular e decomposição, e então o hidrogênio passa a reagir com o O₂ em condições de altas temperaturas.

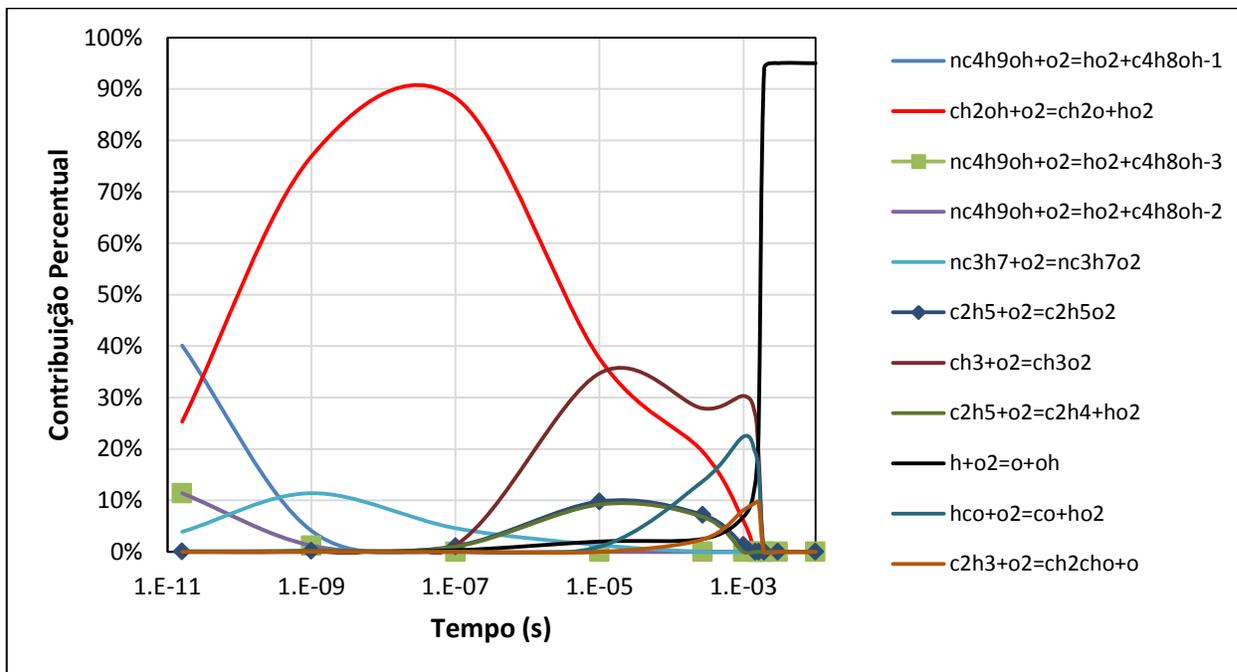


Figura 28: Reações mais relevantes para o consumo de O₂ na combustão de butanol.

Por outro lado, dentre as reações que contribuem para a formação de O₂, que estão exibidas na Figura 29, nota-se que a maior parte delas são as reações reversas das reações do O₂ com alguns radicais. No início da combustão a reação mais relevante é a reação de volta da reação do O₂ com o radical propil, que é o outro radical produzido pela principal dissociação do butanol, o que indica a baixa reatividade deste radical frente ao O₂. Após aproximadamente 10⁻⁷ segundo a reação reversa do CH₃ se torna a mais relevante até o tempo de ignição, onde a reação $O + OH \rightarrow O_2 + H$ se mostra dominante, sendo esta a reação reversa da reação que domina o consumo de O₂.

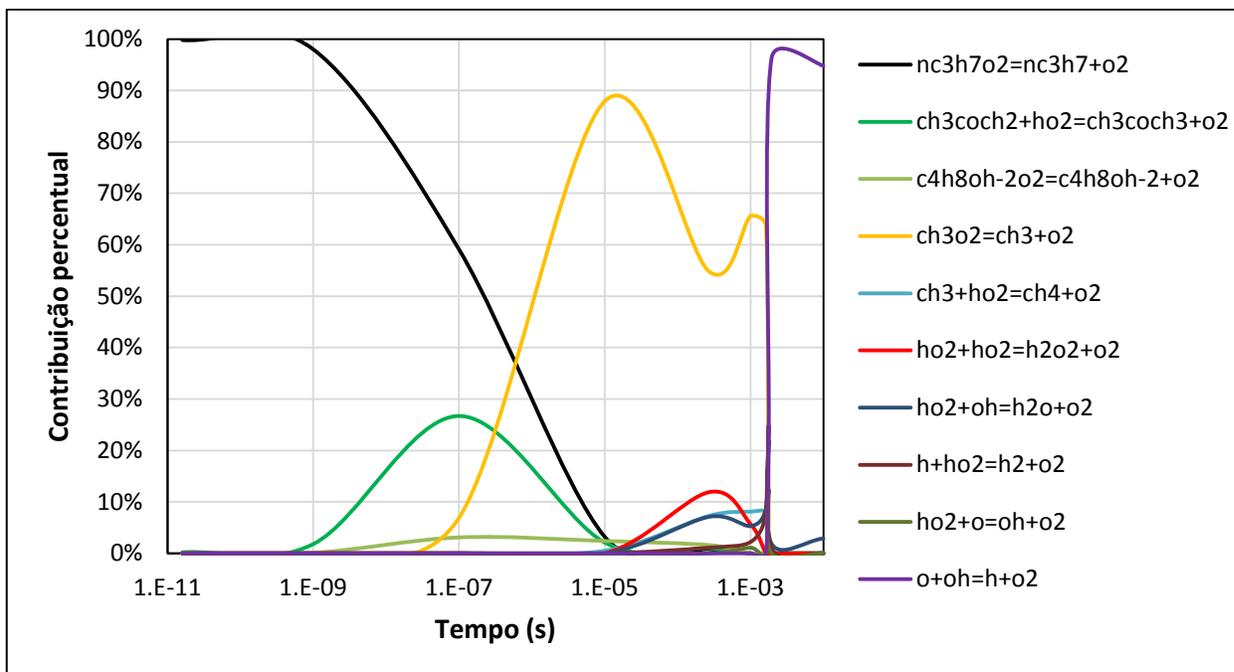


Figura 29: Reações mais relevantes para a produção de O_2 na combustão de butanol.

Conforme foi discutido na análise do somatório das velocidades presentes no mecanismo, o átomo de hidrogênio desempenha um papel fundamental na propagação do mesmo. Com o objetivo de estudar a reatividade desta espécie, primeiramente foi avaliado o perfil temporal de concentração, mostrado na Figura 30. A partir da análise desta figura percebe-se que o aumento da concentração de átomos de hidrogênio até aproximadamente 10^{-6} segundo é regular, quando este aumento diminui levemente até instantes antes do tempo de ignição. Neste instante há a concentração aumenta abruptamente e então decai. Esse comportamento foi observado porque inicialmente a velocidade de consumo de hidrogênio é desprezível frente à velocidade de formação, havendo então a igualdade destas, quando a taxa de produção passa a ser menor, até que há o ponto de máximo das velocidades de formação e consumo e posteriormente a diminuição destas, conforme mostrado na Figura 31.

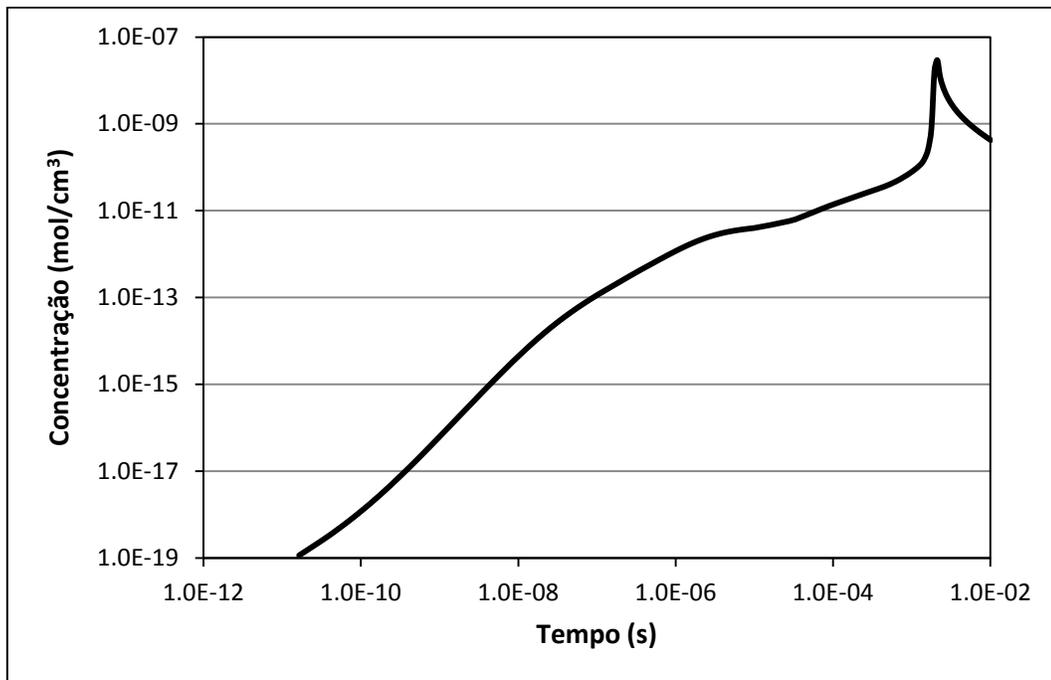


Figura 30: Perfil temporal de concentração do átomo de hidrogênio

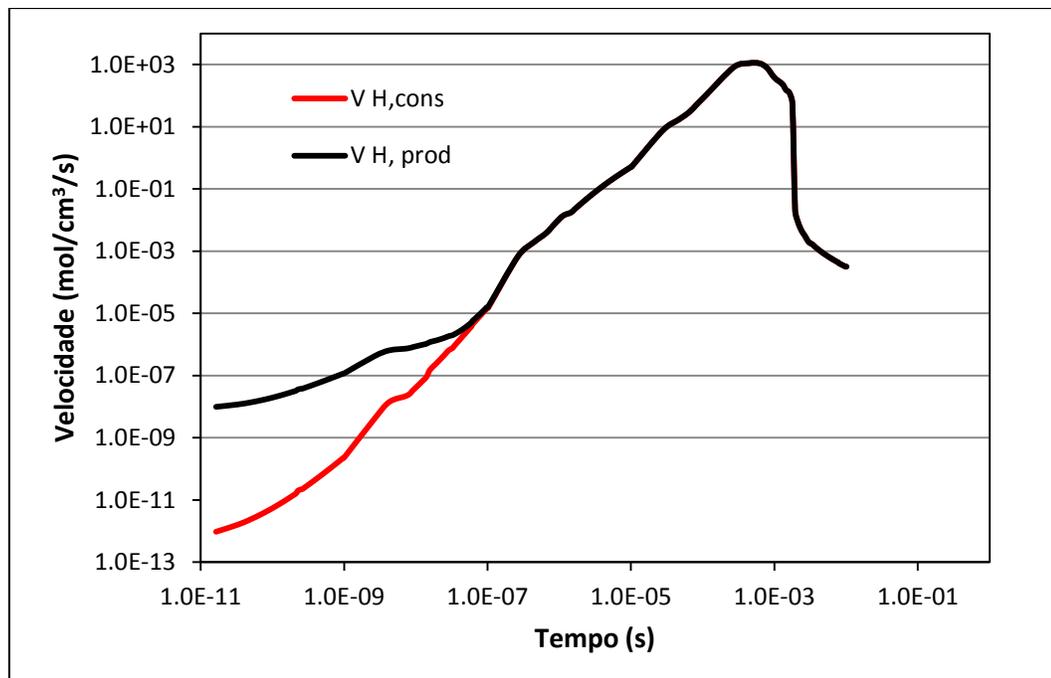


Figura 31: Velocidade de formação e consumo de átomos de hidrogênio em função do tempo

Para avaliar quais reações exercem mais influência na produção de átomos de hidrogênio durante a combustão do butanol, foi plotado um gráfico, Figura 32, que exhibe a contribuição percentual das reações mais importantes. Através da análise deste gráfico percebe-se que instantes após o início da combustão as reações de dissociação dos radicais $p\text{-C}_2\text{H}_4\text{OH}$ e $n\text{-C}_3\text{H}_7$ são as mais relevantes, por serem produtos da dissociação do butanol. Após aproximadamente 10^{-8} segundo, até instantes antes do tempo de ignição, a reação de dissociação do radical $s\text{-C}_2\text{H}_4\text{OH}$ domina a produção de átomos de hidrogênio, sendo este radical o produto da reação de isomerização do radical $p\text{-CH}_4\text{OH}$. Após o tempo de ignição a reação de abstração de hidrogênio do H_2 pelo OH , formando H_2O e H torna-se a mais relevante para a produção de átomos de hidrogênio.

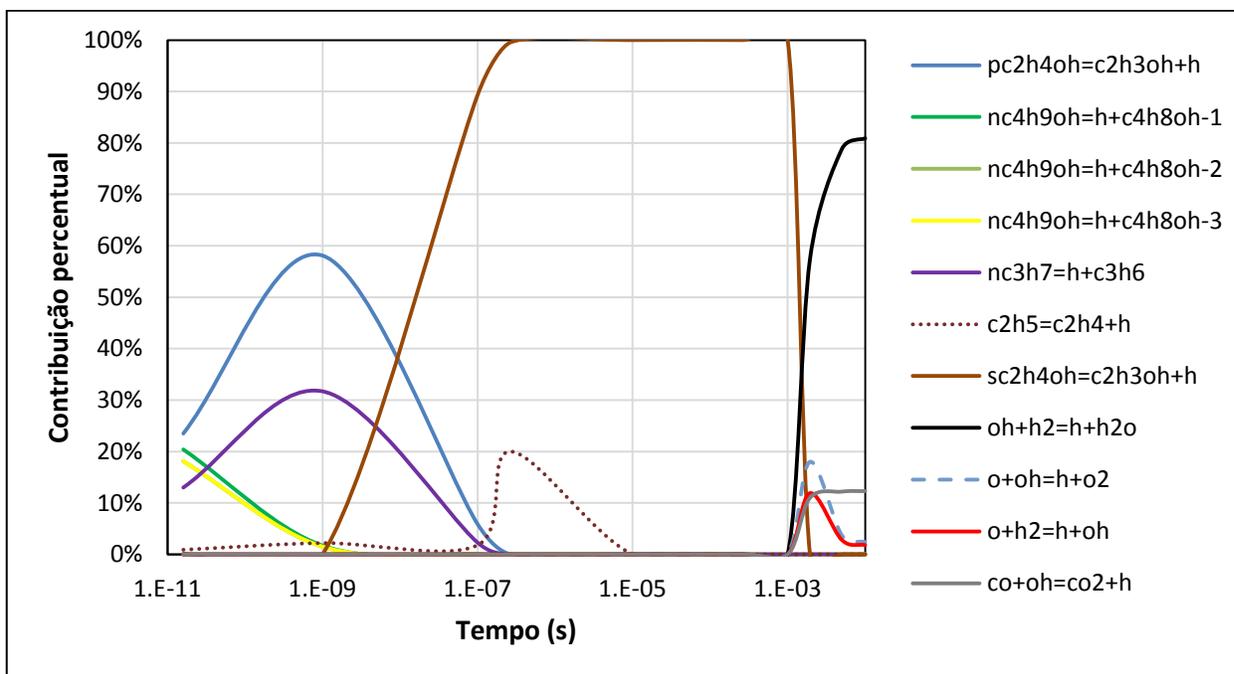


Figura 32: Reações mais relevantes para a produção de H na combustão de butanol.

Para o consumo de átomos de hidrogênio, conforme pode ser visto na Figura 33, inicialmente as reações de abstração de hidrogênio do butanol, gerando H_2 e radicais mostram-se ser as mais relevantes. Após aproximadamente 10^{-8} segundo até instantes antes do tempo de ignição a reação reversa da dissociação do $s\text{-C}_2\text{H}_4\text{OH}$ mostra-se ser dominante para o consumo

de hidrogênio atômico. Após o tempo de ignição a reação mais importante para o consumo de átomos de hidrogênio é a reação com a água, seguida pelas reações com CO₂ e OH.

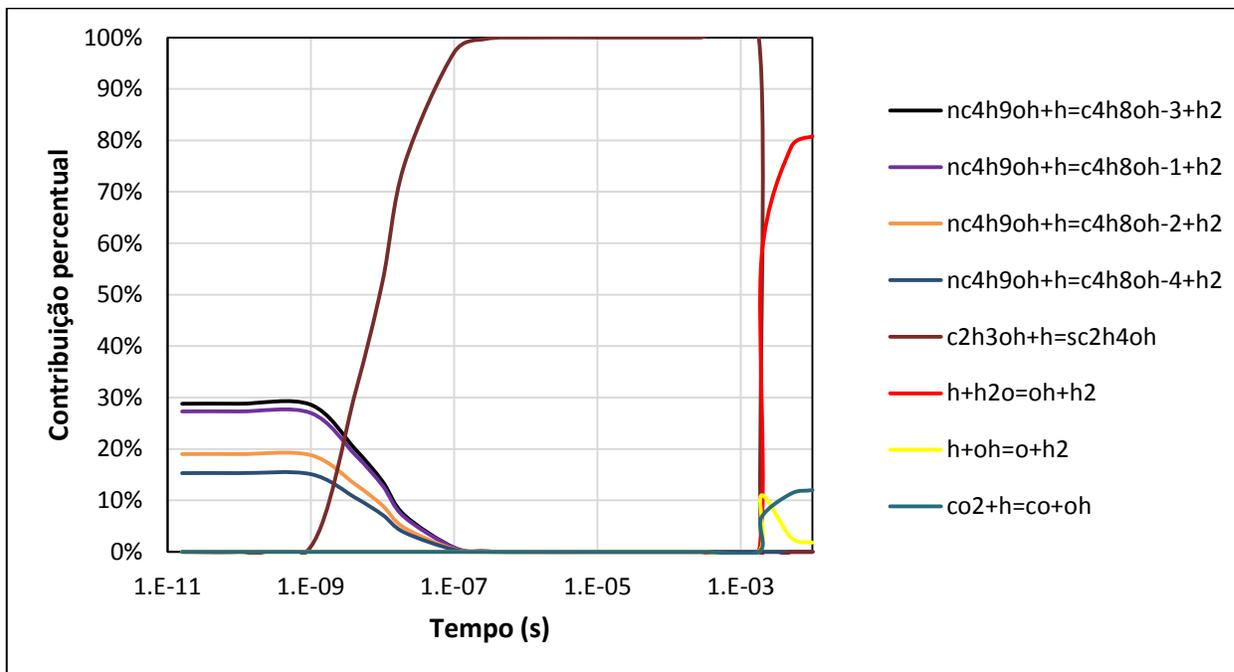


Figura 33: Reações mais relevantes para o consumo de H na combustão de butanol.

Como é possível perceber na Figura 33 o H₂ é a principal espécie formada a partir do consumo de átomos de hidrogênio. A Figura 34 exibe a evolução temporal da concentração de H₂ durante a combustão de butanol. Através da análise desta figura percebe-se que a concentração desta espécie aumenta de forma regular até o tempo de ignição, quando há uma queda abrupta e então a tendência de decréscimo constante. Este perfil obtido é justificado pela velocidade das reações que formam esta espécie ser bem maior que a velocidade das reações que o consomem até o tempo de ignição, quando há a igualdade entre elas, como pode ser visto na Figura 35. Sendo que para haver essa igualdade a velocidade das reações de consumo teve que aumentar de forma mais rápida, o que justifica o decréscimo da concentração no tempo de ignição.

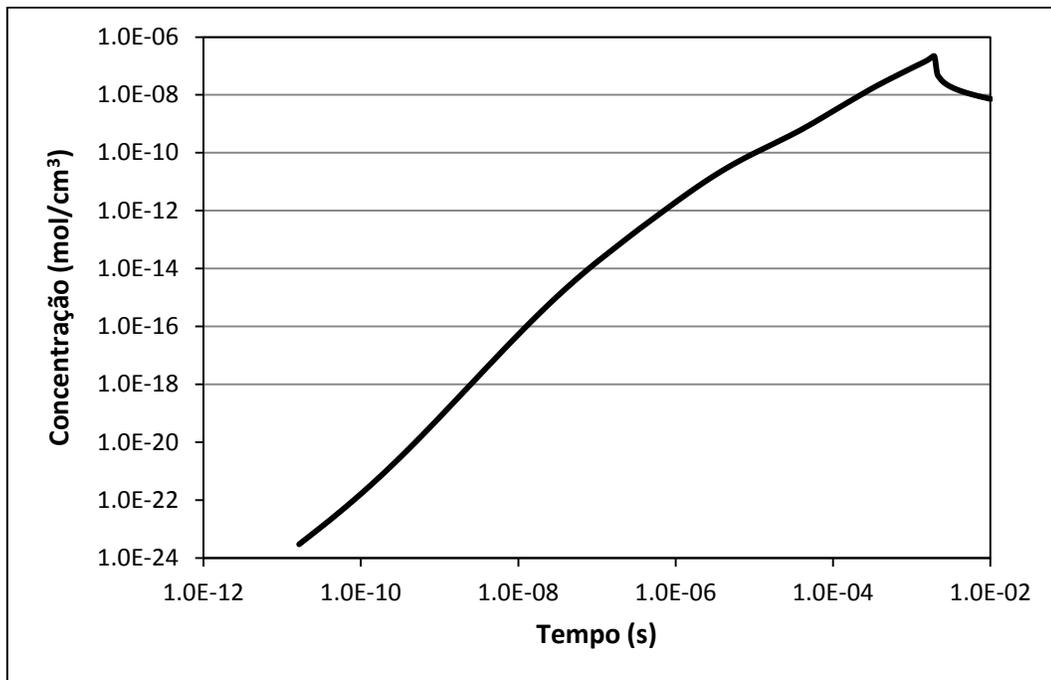


Figura 34: Perfil temporal de concentração de H₂.

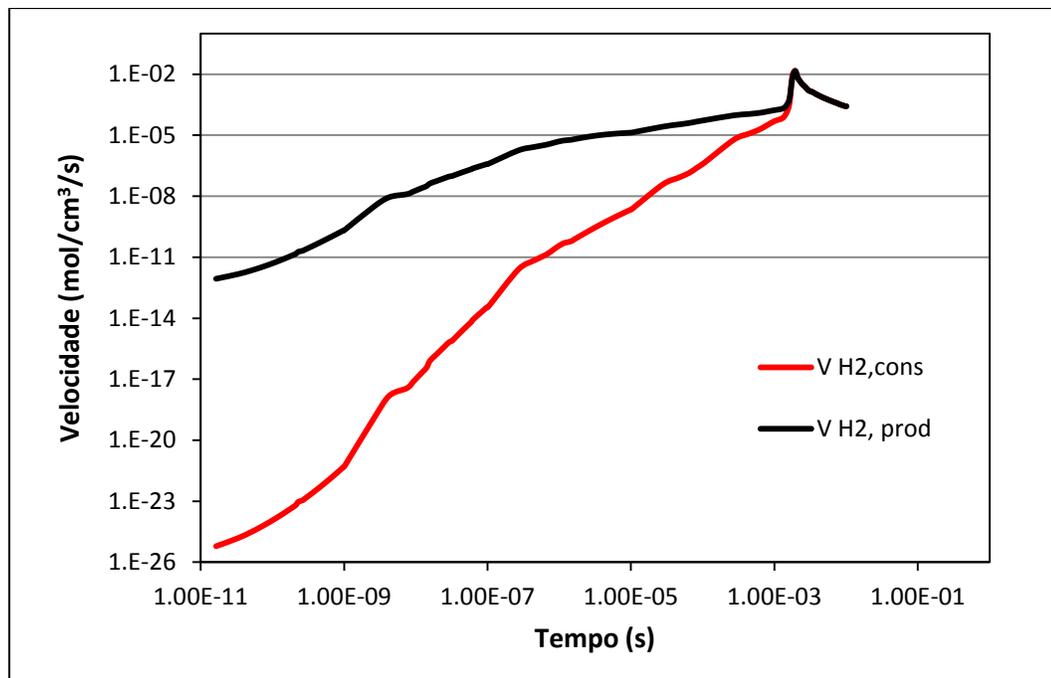


Figura 35: Velocidade de formação e consumo de H₂ em função do tempo.

As reações mais relevantes para a formação de H_2 desde o início da combustão até instantes antes do tempo de ignição são as reações de abstração de hidrogênio do butanol por átomos de hidrogênio, conforme exibido na Figura 36. Instantes antes do tempo de ignição as reações de abstração de hidrogênio do formaldeído, acetaldeído e ceteno passam a ser mais relevantes. Após o tempo de ignição a reação de abstração de hidrogênio da água, também por átomos de hidrogênio, passa a ser mais importante. Porém, como após o tempo de ignição a concentração de H_2 diminui, a velocidade da reação reversa desta última reação citada é maior, formando, majoritariamente, átomos de hidrogênio e água.

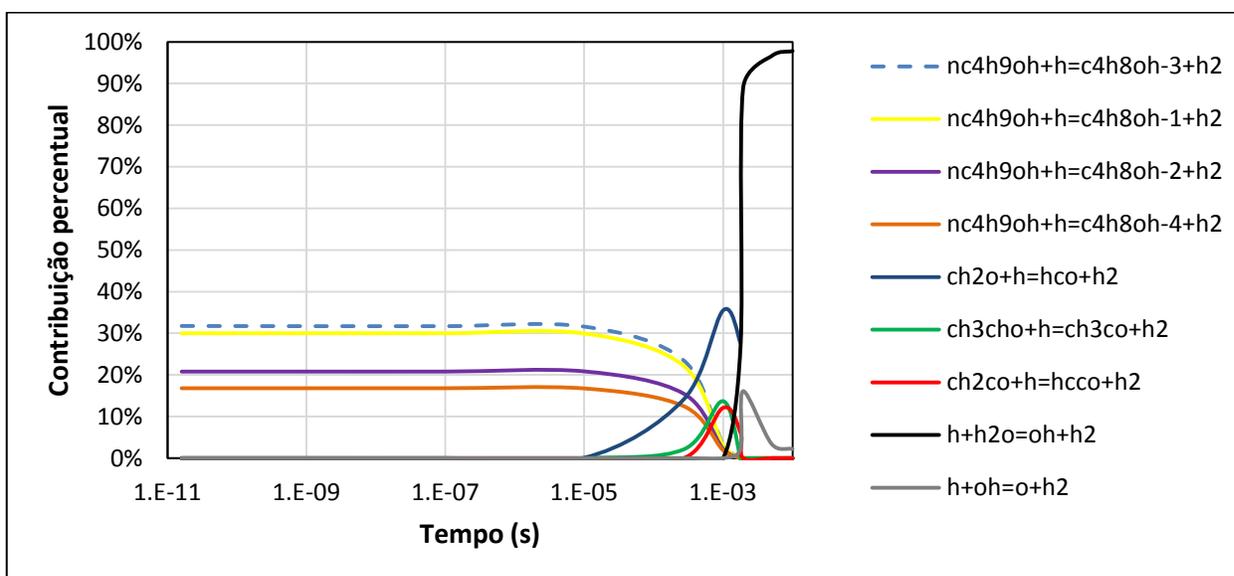


Figura 36: Reações mais relevantes para a produção de H_2 na combustão de butanol.

Outra espécie de fundamental importância para a fase de propagação do mecanismo de combustão é o radical OH. A Figura 37 mostra a evolução temporal da concentração deste radical. É possível perceber que até aproximadamente 10^{-7} segundo a concentração aumenta continuamente, após este tempo até instantes antes do tempo de ignição a concentração continua aumentando, porém, de forma mais atenuada, o que indica que a velocidade de consumo deva estar aumentando. No tempo de ignição a concentração aumenta abruptamente e então diminui.

Esse comportamento pode ser explicado através da análise da Figura 38, onde são exibidas as velocidades de formação e consumo de OH. Nesta figura nota-se que até 10^{-7} segundo

a velocidade de formação de OH é praticamente constante, enquanto a tendência da velocidade de consumo é sempre aumentar. O sutil aumento da taxa de produção de OH um pouco antes de 10^{-4} segundo é devido ao aumento da velocidade das reações de formação nesse mesmo tempo, e o aumento abrupto da concentração no tempo de ignição é decorrente da diminuição da velocidade de consumo de OH ser mais intensa que a diminuição da velocidade das reações de formação.

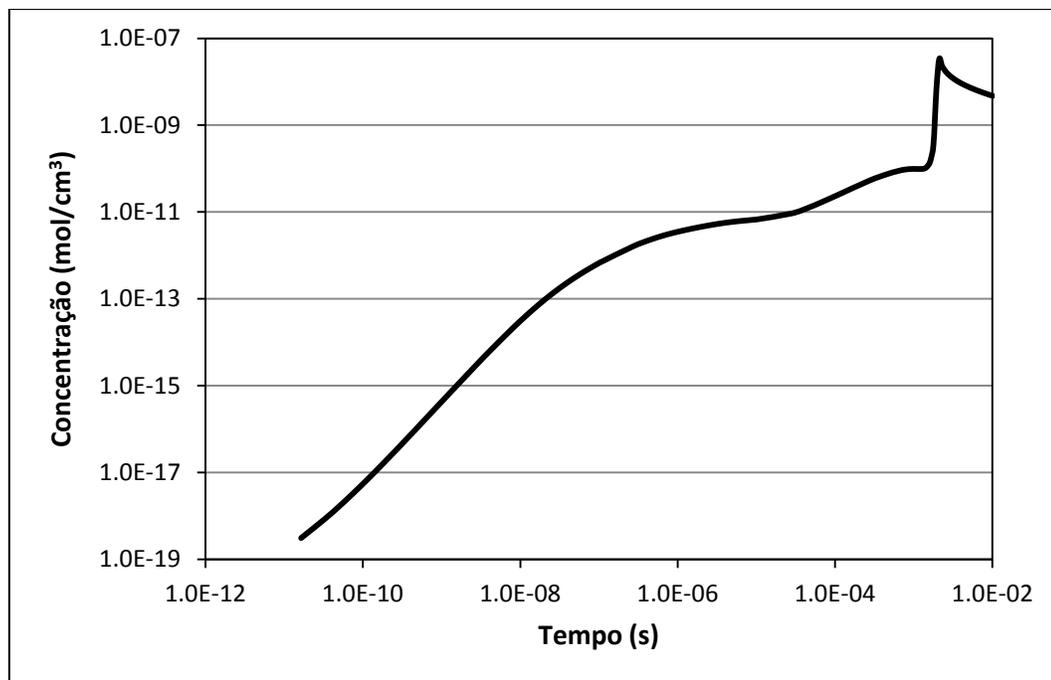


Figura 37: Perfil temporal de concentração de radicais OH

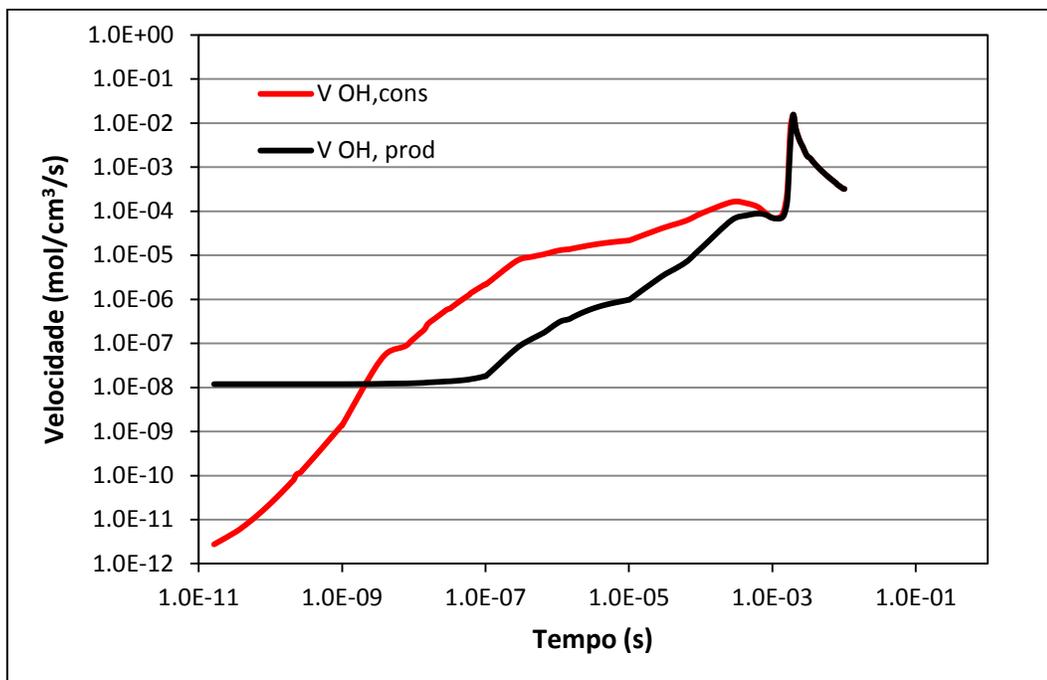


Figura 38: Velocidade de formação e consumo de radicais OH em função do tempo

Até 10^{-7} segundo, que é o período no qual a velocidade de formação de radicais OH se mantém praticamente constante, a produção desta espécie é dada majoritariamente pela dissociação do butanol, como pode ser visto na Figura 39. No período entre 10^{-7} e 10^{-5} segundo, os primeiros radicais no meio começam a reagir, assim a produção de OH passa a ser controlada pelas reações de abstração de hidrogênio do butanol pelos átomos de oxigênio. Entre 10^{-7} segundo e o tempo de ignição a formação de OH passa a ser dominada pelas reações do peróxido de hidrogênio e do radical hidroperoxil, e em menor escala pela reação de dissociação do enol C_2H_3OH . Por fim, após o tempo de ignição a reação mais relevante passa a ser a reação de abstração de hidrogênio da água por átomos de hidrogênio, sendo esta reação a mais relevante também para o consumo de átomos de hidrogênio, conforme foi mencionado anteriormente.

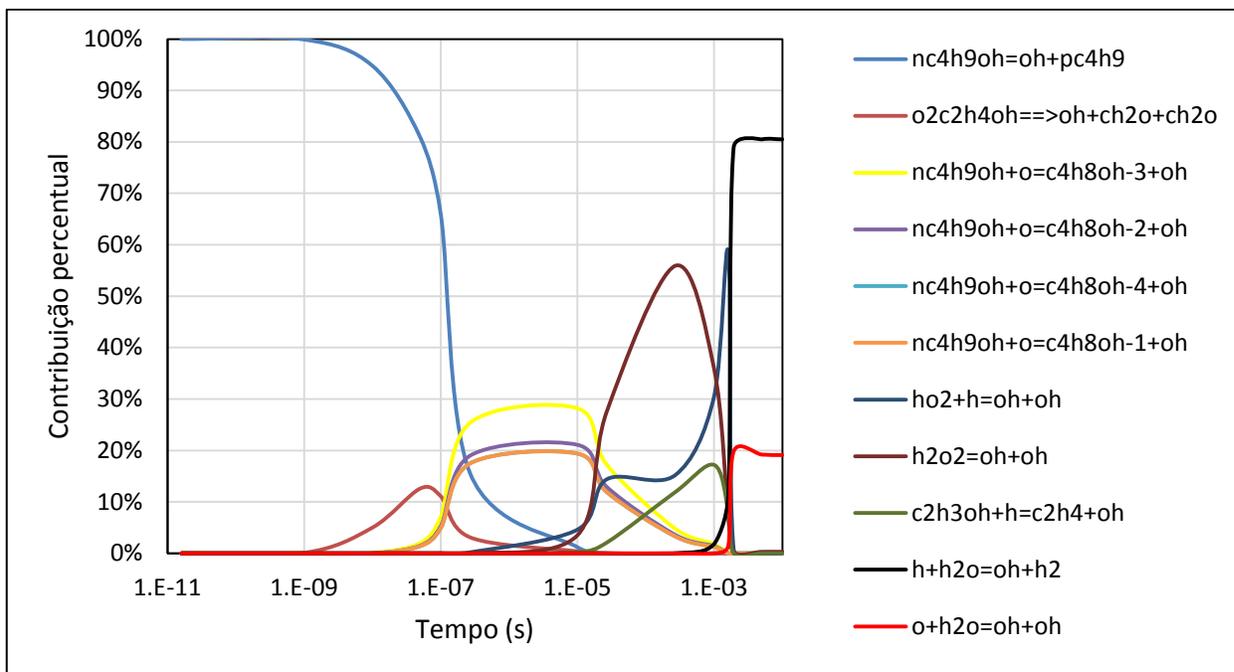


Figura 39: Reações mais relevantes para a produção de OH na combustão de butanol.

As reações de abstração de hidrogênio do butanol por radicais OH, produzindo água e radicais se mostraram ser as mais relevantes para o consumo de OH desde o início da combustão até o tempo de ignição, conforme pode ser visto na Figura 40. Isso explica o fato da velocidade de consumo de OH só aumentar no início da combustão, pois a concentração de butanol antes do tempo de ignição varia muito pouco, então, conforme a concentração de radicais OH aumenta, a velocidade de consumo tende a aumentar também. No tempo de ignição as velocidades destas reações com o butanol diminuem pela mesma razão das reações de abstração de hidrogênio do butanol pelos átomos de hidrogênio. Após o tempo de ignição o consumo de OH é dado pela reação reversa da reação de abstração de hidrogênio da água por átomos de hidrogênio.

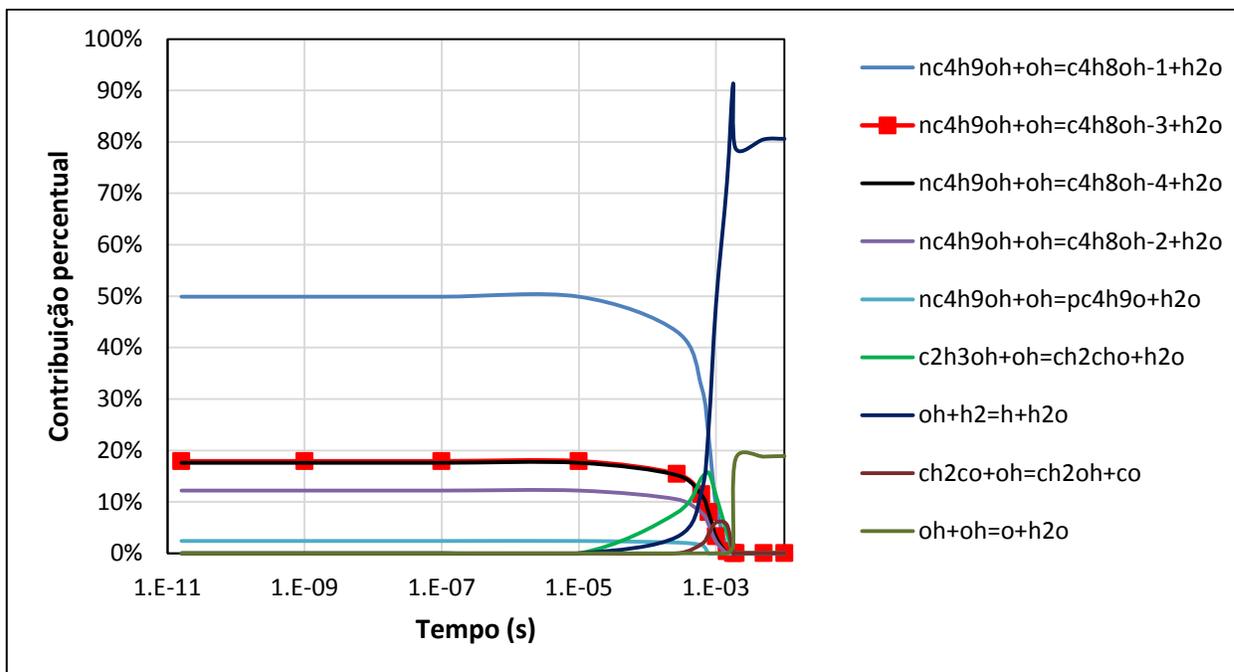


Figura 40: Reações mais relevantes para o consumo de OH na combustão de butanol.

Conforme visto na Figura 40, a água é a principal espécie produzida nas reações de abstração de hidrogênio por radicais OH. Além disso, é o principal produto de combustão juntamente com o dióxido de carbono, sendo assim sua concentração tende a aumentar com o tempo, como pode ser visto na Figura 41, onde é esperado que a velocidade das reações de formação de água seja maior que a velocidade das reações de consumo. Este comportamento é verificado, quantitativamente, na Figura 42, onde fica claro a prevalência das reações de formação de água até o tempo de ignição, após este tempo as velocidades se igualam.

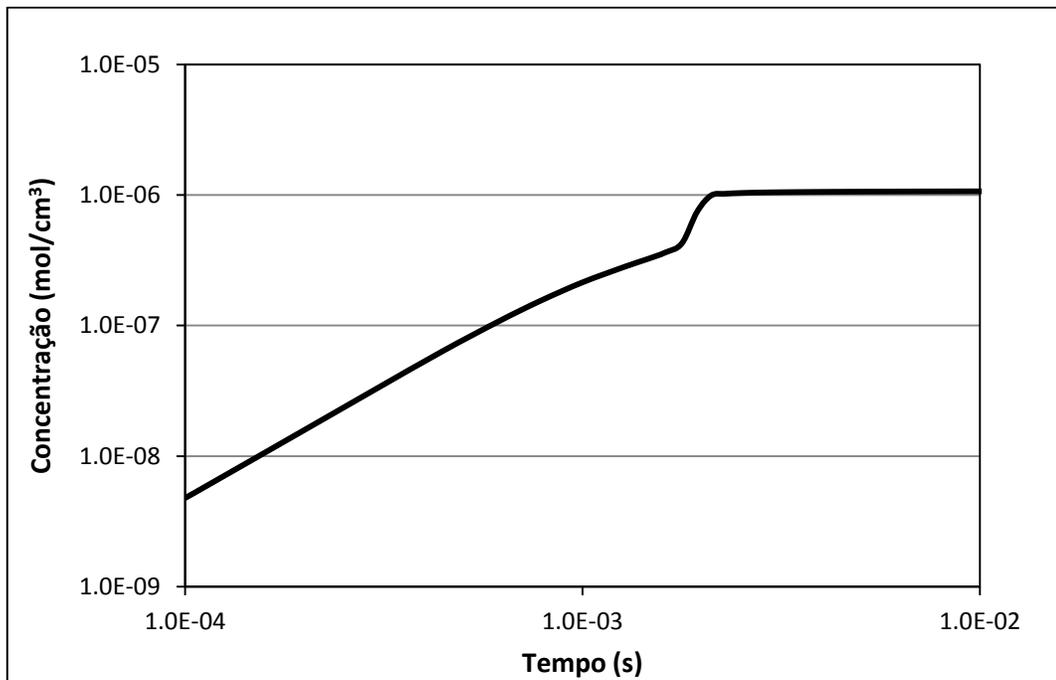


Figura 41: Perfil temporal da concentração de água na combustão do butanol.

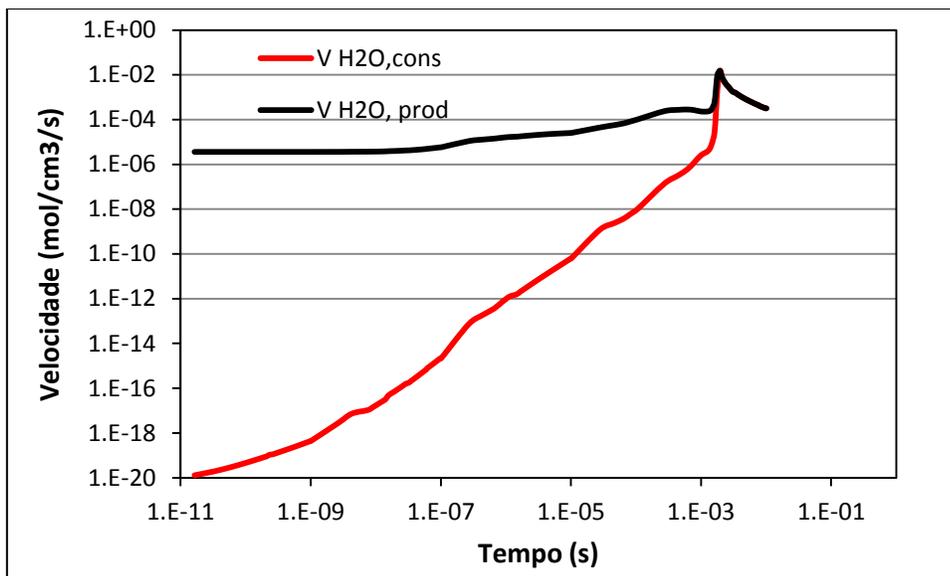


Figura 42: Velocidade de formação e consumo de água em função do tempo

Desta forma, só se faz necessário a análise das reações de produção de água. Pela análise da Figura 43 percebe-se que na fase de iniciação do mecanismo a única reação que contribui para a formação de água é a decomposição de butanol e, por isso, a velocidade de produção até aproximadamente 10^{-7} segundo é praticamente constante. Após este tempo e até instantes antes do tempo de ignição, as reações de abstração de hidrogênio do butanol pelos radicais OH se mostram mais relevantes. Próximo ao tempo de ignição as reações de abstração de hidrogênio por radicais OH continuam sendo as mais importantes, porém, há a competição pela abstração dos hidrogênios do formaldeído, enol e hidrocarbonetos. Após o tempo de ignição a abstração de hidrogênio do H_2 torna-se a mais relevante, seguida pela reação de abstração de hidrogênio do próprio OH.

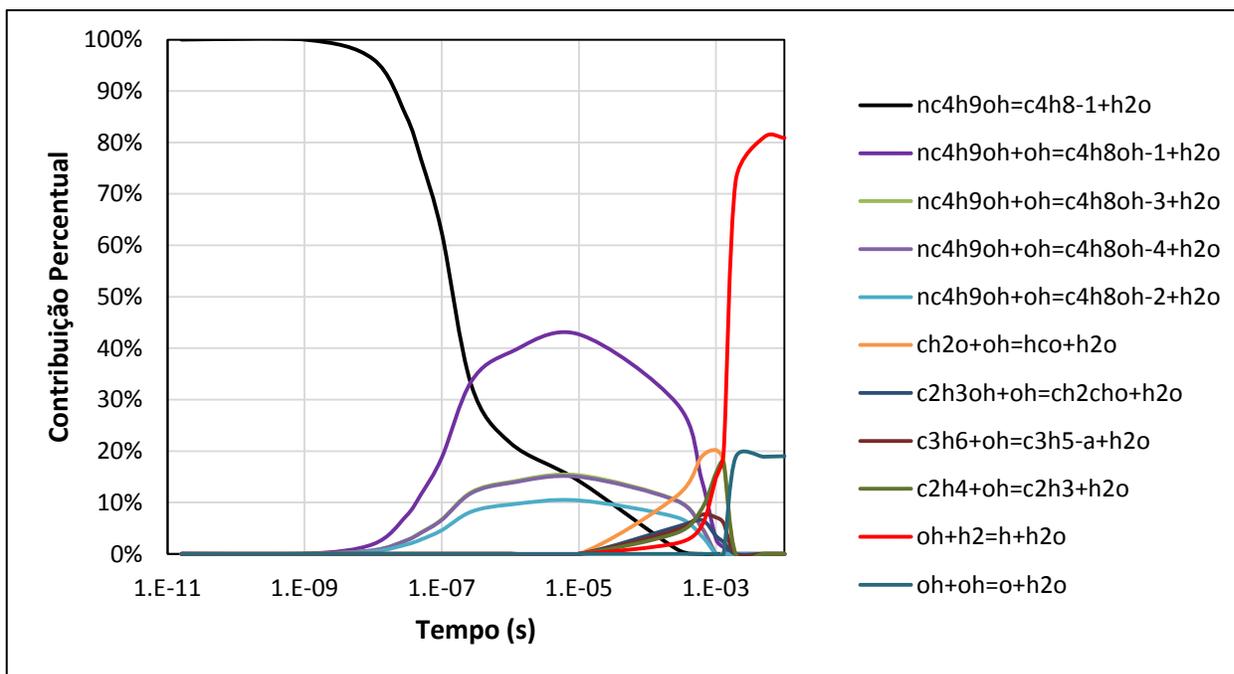


Figura 43: Reações mais relevantes para a produção de água na combustão de butanol.

Além da água, o monóxido e o dióxido de carbono são outras duas espécies estáveis amplamente produzidas na combustão, sendo a formação do CO_2 a via preferencial por ser a espécie mais oxidada. A Figura 44 exibe a evolução temporal da concentração destas espécies, onde até o tempo de ignição a concentração de CO é notoriamente maior, visto que este é o primeiro produto de oxidação. Após o tempo de ignição a concentração de CO diminui, ao passo que a concentração de CO_2 aumenta, indicando que aquela espécie é oxidada para a formação desta. Esta hipótese é confirmada pela análise da Figura 45, onde se percebe as curvas das velocidades de consumo de CO e produção de CO_2 se mostram cada vez mais próximas, quanto maior o valor do tempo na região anterior ao tempo de ignição. Além disso, nota-se que antes do tempo de ignição a velocidade das reações de consumo do CO_2 é desprezível em relação à velocidade das reações de produção do mesmo.

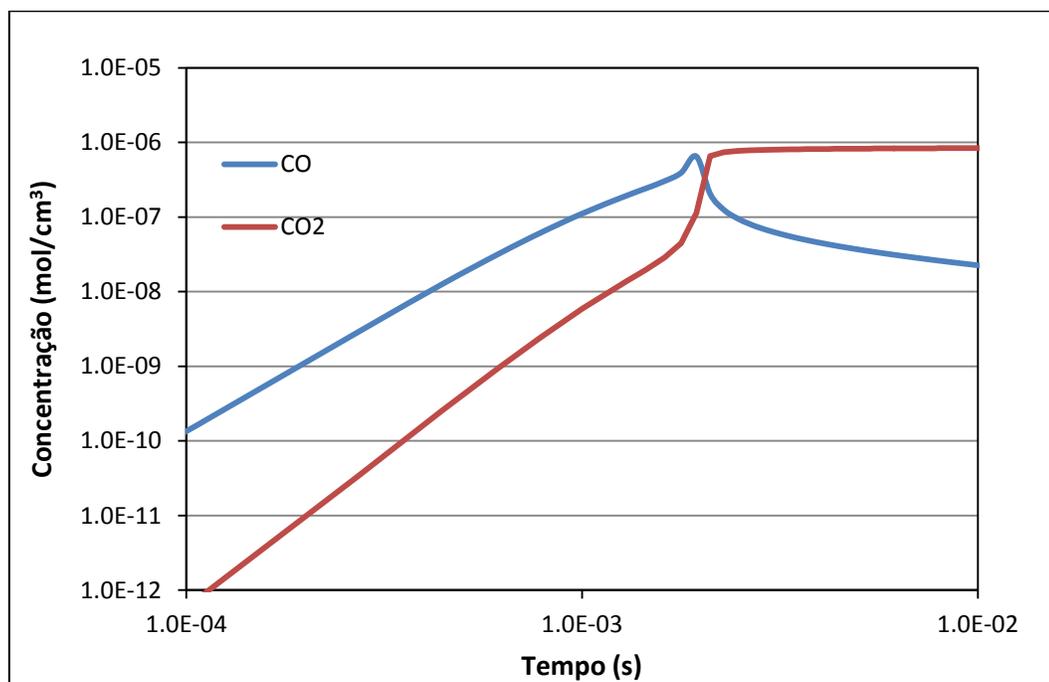


Figura 44: Perfil temporal de concentração de monóxido e dióxido de carbono.

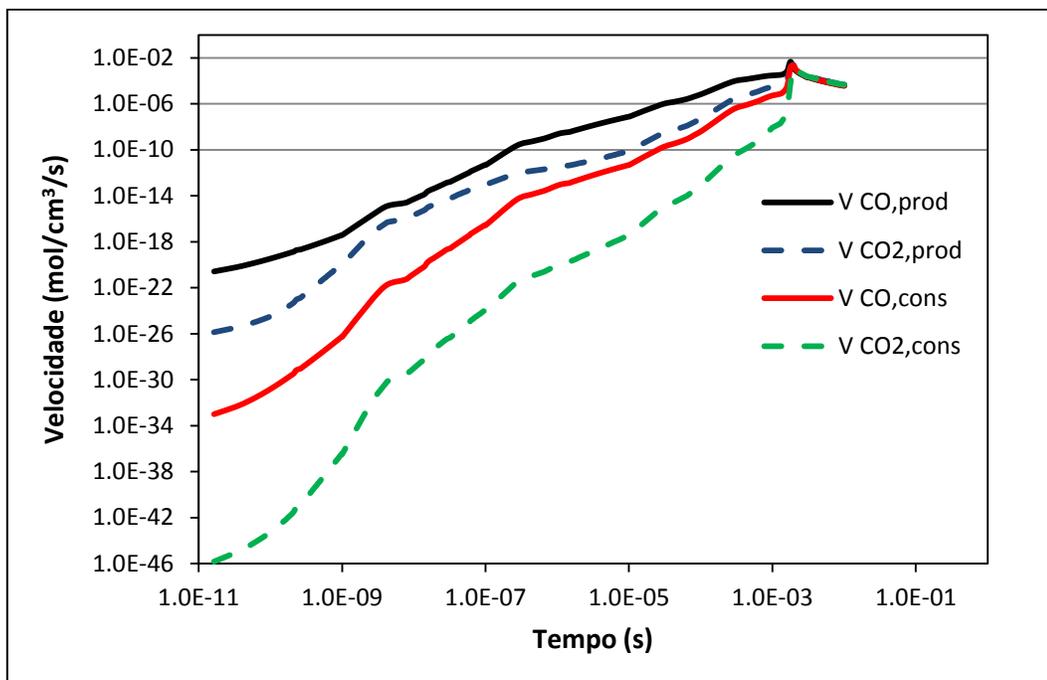


Figura 45: Velocidade de formação e consumo de monóxido e dióxido de carbono em função do tempo

A formação de CO é iniciada pela reação de decomposição do formaldeído, produzindo CO e H₂ conforme pode ser visto na Figura 46. Porém, o formaldeído é uma espécie de grande relevância para a formação de água através da reação com o OH formando radical formil e água, conforme mencionado anteriormente. Dessa forma, com o aumento da concentração de radicais OH, a reação de abstração de hidrogênio do formaldeído passa a ser a preferencial, com isso a partir de aproximadamente 3×10^{-9} segundo o radical formil passa a ser a principal fonte de monóxido de carbono até o tempo de ignição. Após este tempo as reações de formação de CO deixam de ser relevantes, pois há o consumo desta espécie, que ocorre de forma majoritária pela reação $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$.

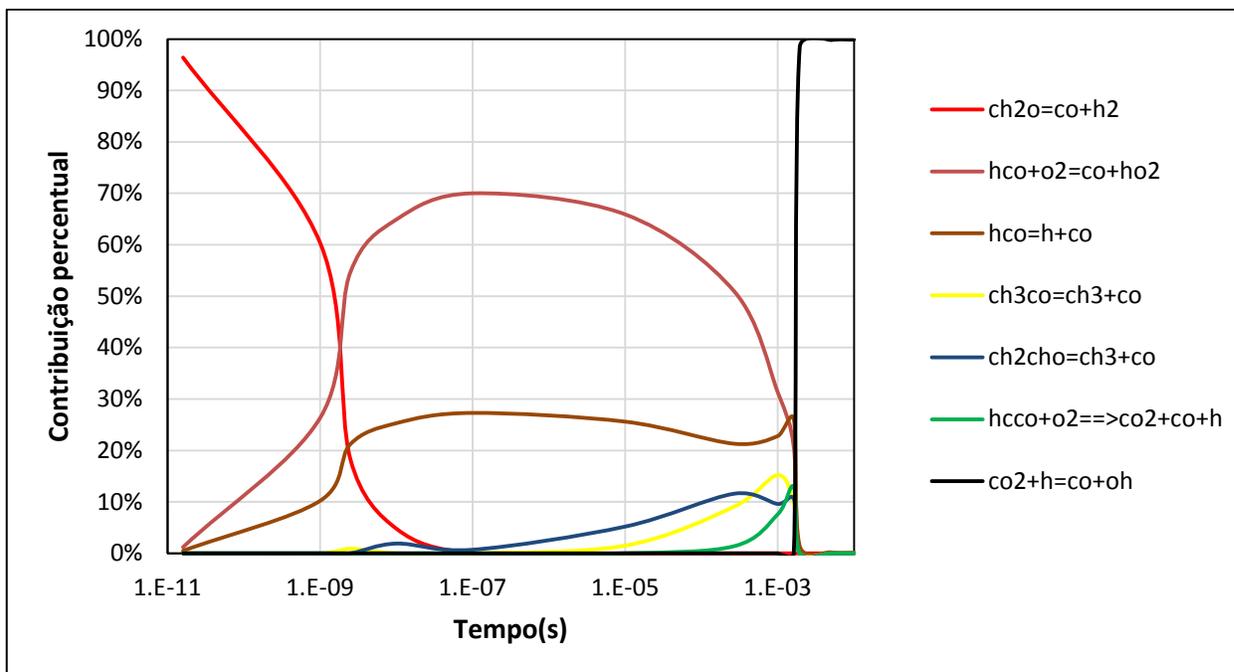


Figura 46: Reações mais relevantes para a produção de monóxido de carbono na combustão de butanol.

De forma diferente, as vias de formação do dióxido de carbono variam bastante com o tempo, conforme pode ser visto na Figura 47. Inicialmente este é produzido pela reação de CH_2 com O_2 . Conforme a concentração de radicais instáveis OCHO aumenta, a velocidade de formação de CO_2 a partir da decomposição destes radicais aumenta, em competição à via do $\text{CH}_2 + \text{O}_2$, que rapidamente perde sua relevância. Assim, em aproximadamente 10^{-10} segundo, a decomposição do radical OCHO se torna a principal via. Entre 10^{-6} e 10^{-5} segundo, a reação $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ volta a ser a principal e, entre 10^{-5} e 10^{-4} segundo, a reação do radical formil com o radical hidroperóxil ($\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} + \text{OH}$) mostra-se a mais relevante. A partir de 10^{-4} segundo até instantes antes do tempo de ignição, a reação do radical HCCO com o O_2 passa a ser a principal via, porém, no tempo de ignição a concentração de oxigênio cai bruscamente, assim a oxidação do CO pelos radicais OH passa ser a reação dominante para a formação de CO_2 .

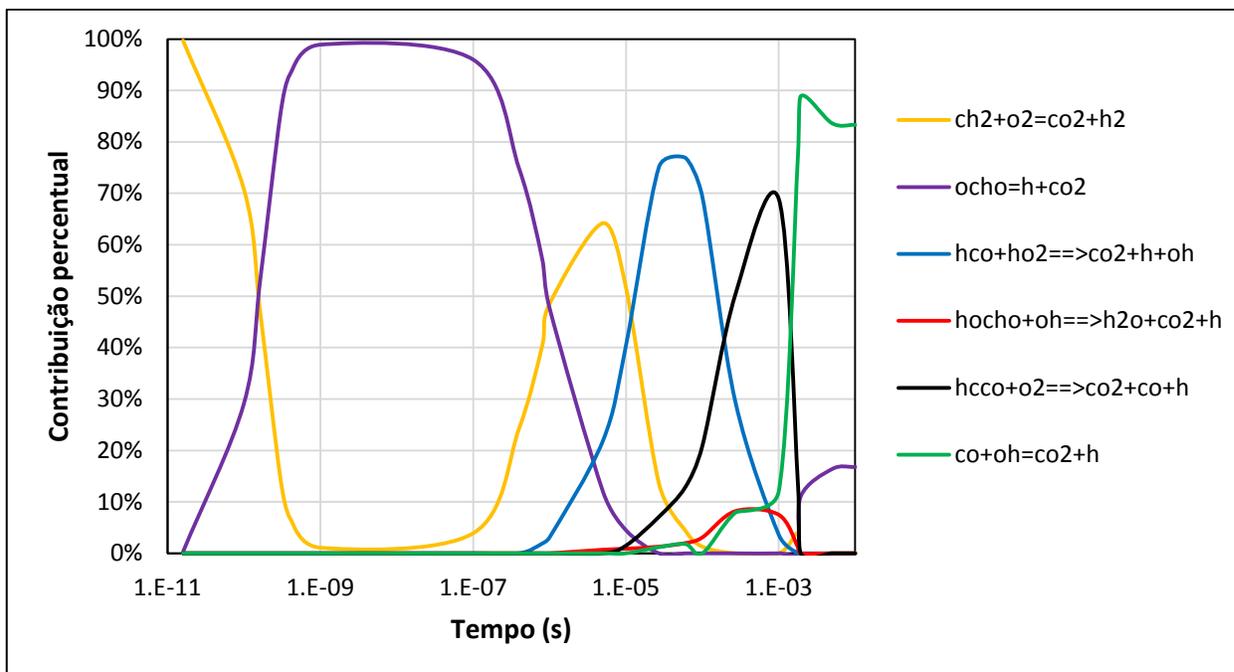


Figura 47: Reações mais relevantes para a produção de dióxido de carbono na combustão de butanol.

4.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MECANISMO DE COMBUSTÃO DO BUTANOL

Foram feitas análises de sensibilidade para a temperatura e todas as espécies presentes no mecanismo cinético de combustão do butanol em doze tempos distintos, variando entre 10^{-10} e 10^{-2} s, sendo utilizadas as mesmas condições iniciais adotadas na análise de velocidade do mecanismo. Devido ao grande número de informações gerada nas simulações, foram avaliadas apenas as espécies mais relevantes para a combustão. Dessa forma, foi dado ênfase na temperatura e nas seguintes espécies: butanol, oxigênio, hidrogênio, água, átomo de hidrogênio e radical hidroxil.

Para a análise de sensibilidade do butanol, foram avaliadas as reações que apresentaram os valores mais negativos para o coeficiente de sensibilidade normalizado (NSC), visto que este valor negativo indica que o aumento do coeficiente de velocidade da reação contribui para o consumo da espécie. Dessa forma foram selecionadas as quatro reações mais relevantes para a

fase de iniciação do mecanismo e as quatro reações mais relevantes para o consumo de butanol no tempo de ignição. As quatro reações mais relevantes para iniciação foram as três dissociações unimoleculares do butanol, através da quebra das ligações C-C e a decomposição produzindo água e 1-buteno. O gráfico contido na parte superior da Figura 48 exibe a evolução temporal dos valores de NSC para estas quatro reações do butanol. Nota-se que estas quatro reações são de igual importância para a iniciação do mecanismo, uma vez que os valores obtidos para o NSC são próximos. Isto indica que o erro nos parâmetros de Arrhenius de uma ou mais destas reações pode ter como consequência a alteração da via preferencial para iniciação do mecanismo. Além disso, percebe-se que os valores obtidos para o NSC são muito baixos, isso ocorre pois no início da simulação a concentração de butanol decai de forma suave, logo espera-se que o incremento no coeficiente de velocidade de alguma reação de iniciação não tenha como consequência uma variação brusca na concentração de butanol na fase de iniciação, dessa forma espera-se que a derivada parcial do logaritmo neperiano da concentração do butanol em relação ao logaritmo neperiano do coeficiente de velocidade de uma dada reação forneça um valor baixo devido à variação ínfima na concentração.

Por outro lado, em valores próximos ao tempo de ignição, as quatro reações mais relevantes para o consumo de butanol apresentaram valores altos, da ordem de 10^4 , para o NSC, conforme pode ser visto no gráfico inferior da Figura 48, justamente pelo fato de que no tempo de ignição a variação na concentração ocorre de forma abrupta. Essas quatro reações apresentam características, o fato do butanol não estar presente em nenhuma delas e ter apenas radicais pequenos. Isto é justificado devido ao mecanismo estar em sua fase de propagação, além disso, as duas reações mais relevantes no tempo de ignição $H + O_2 \rightarrow O + OH$ e $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$ apresentam valores muito maiores para o NSC em relação às outras duas no período de tempo entre 1×10^{-3} e 2×10^{-3} s, que delimita o tempo de ignição, pois ambas têm o radical hidroxil como produto de reação. Como foi abordado na seção anterior, este radical desempenha um papel fundamental para o consumo de butanol no período anterior ao tempo de ignição, logo o aumento no coeficiente de velocidade destas reações provocaria o aumento da concentração destes radicais, tendo como consequência a antecipação do tempo de ignição, logo a queda na concentração de butanol seria antecipada. Assim, os altos valores obtidos para o NSC podem ser interpretados como a sucessão destes fatos.

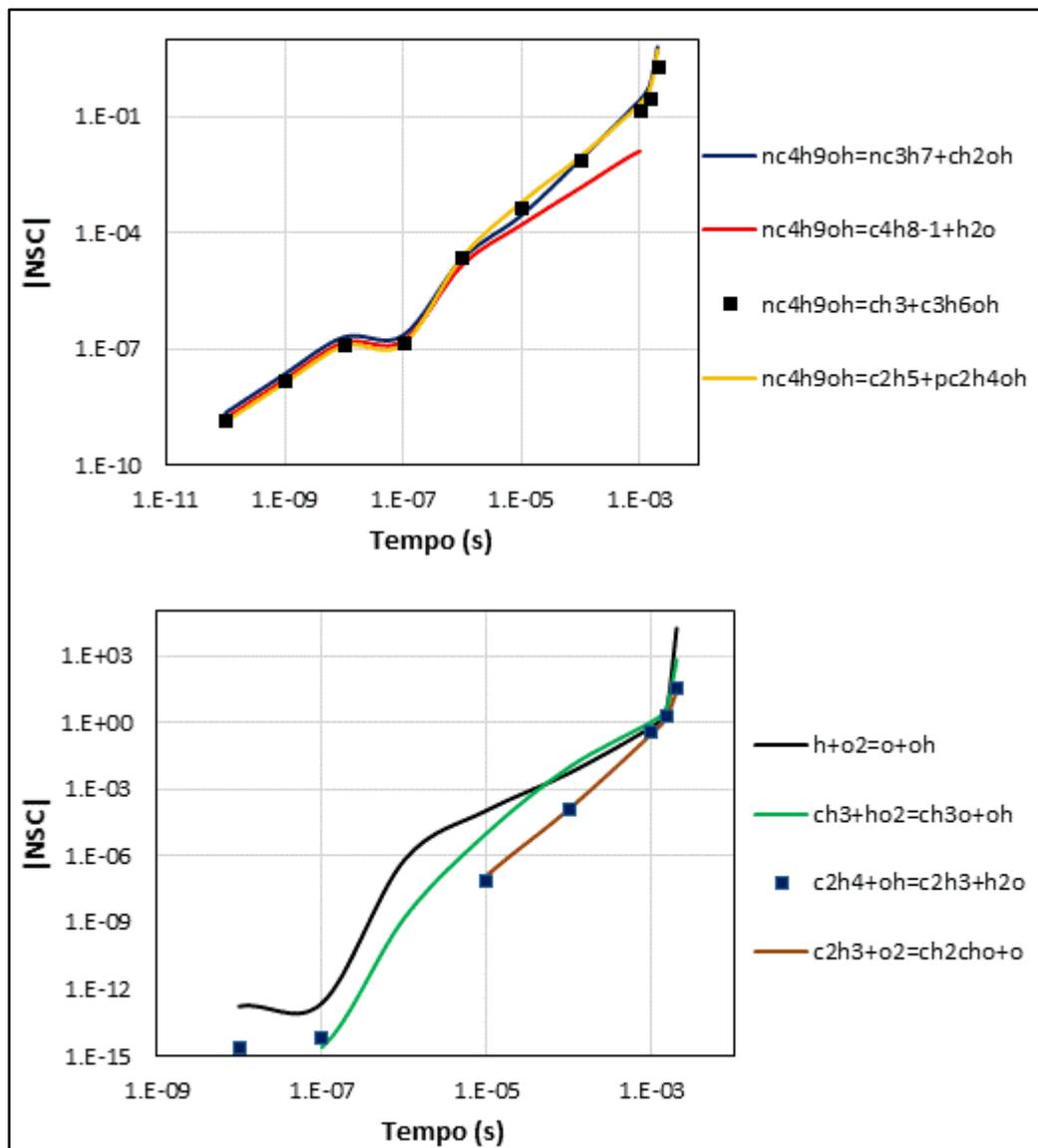


Figura 48: Perfil temporal dos valores de coeficiente de sensibilidade normalizados (NSC) em módulo para o butanol na combustão do mesmo

As análises de sensibilidade para a temperatura, oxigênio, hidrogênio, água, radical hidroxil e átomo de hidrogênio foram analisadas em três temperaturas, $1,5 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3}$ e $2,5 \times 10^{-3}$ s, ou seja, antes do tempo de ignição, aproximadamente no tempo de ignição e posterior ao tempo de ignição. Os resultados obtidos apresentaram três reações em comum de grande relevância para a temperatura e todas as espécies analisadas, sendo elas: $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$, $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ e $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$. A Figura 49 exibe tal semelhança.

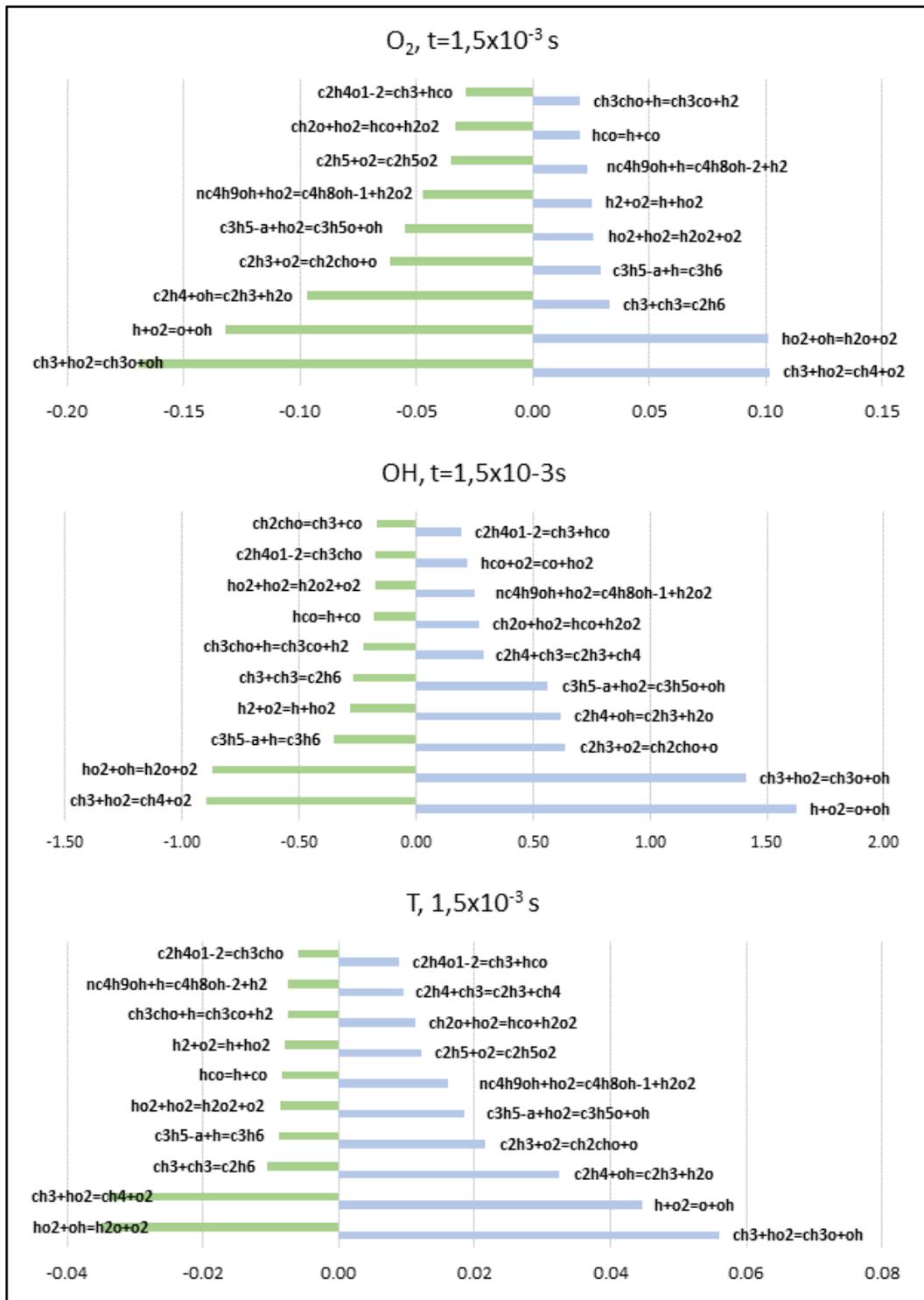


Figura 49: Análises de sensibilidade para o oxigênio, radical hidroxil e temperatura no tempo de $1,5 \times 10^{-3}$ s.

Apesar das três reações mencionadas estarem presentes, de forma relevante, na análise de sensibilidade de todas as espécies estudadas, elas podem ter valores de NSC com sinais diferentes para uma mesma espécie, ou até mesmo uma mesma reação pode mudar o sinal do NSC para uma dada espécie conforme o tempo aumenta. Sendo assim a Tabela 8 resume os resultados das análises de sensibilidade de forma qualitativa, onde o consumo de uma dada espécie significa que aquela reação apresenta NSC negativo, enquanto a produção apresenta NSC positivo.

Tabela 8: Sinal do NSC para as reações $H + O_2 \rightarrow OH + O$, $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$ e $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_4 + O_2$ em relação a temperatura e as espécies O_2 , OH , H , H_2 e H_2O .

Espécie	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_4 + O_2$
O_2	Negativo	Negativo	Positivo
OH	Negativo, $t < \tau$;	Positivo, $t < \tau$;	Negativo, $t < \tau$;
	Positivo, $t > \tau$.	Negativo, $t > \tau$	Positivo, $t > \tau$.
H	Positivo, $t < \tau$;	Positivo, $t < \tau$;	Negativo, $t < \tau$;
	Negativo, $t > \tau$	Negativo, $t > \tau$	Positivo, $t > \tau$.
H_2	Negativo, $t > \tau$	Negativo	Negativo, $t < \tau$;
			Negativo, $t > \tau$.
H_2O	Positivo	Negativo	Negativo
Temperatura	Positivo	Positivo	Negativo

Para a reação $H + O_2 \rightarrow OH + O$, o oxigênio (O_2) é consumido, pois este atua como reagente. O consumo de radicais OH antes do tempo de ignição indica que esta reação está deslocada no sentido de produzir oxigênio e átomos de hidrogênio, enquanto que após o tempo de ignição o sentido é invertido. Essa mudança no sentido da reação também explica o fato desta reação contribuir para a produção de átomos de hidrogênio antes do tempo de ignição e o seu consumo após. O consumo de hidrogênio após o tempo de ignição é justificado pela reação $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$, o que também explica o aumento na produção de água.

Para a reação $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$ o consumo de oxigênio é decorrente do aumento da concentração de radicais hidroxil que atuam como reagente para a reação $OH + O_2 \rightarrow HO_2 +$

O. O consumo de OH após o tempo de ignição indica que o sentido desta reação é deslocado para formação dos radicais metil e hidroperoxil após o tempo de ignição. O consumo de hidrogênio é também explicado pelo fato desta reação estar deslocada no sentido dos reagentes após o tempo de ignição, desta forma o radical hidroxil passa a competir por essa reação e pela reação $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$, logo este consumo pode ser interpretado como uma diminuição na produção de átomos de hidrogênio como consequência da competitividade dessas reações. O consumo de hidrogênio é dado pela reação de abstração de hidrogênio por radicais hidroxil.

A reação $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$ apresenta os mesmos reagentes da reação abordada no caso anterior, porém, aquela atuava como uma reação de propagação do mecanismo de combustão, devido ao fato de produzir dois radicais altamente reativos, enquanto que esta reação tem como produto duas espécies estáveis. Este fato tem como consequência a inibição da combustão, sendo esta hipótese corroborada pela diminuição da temperatura, e por apresentar todas as consequências contrárias à reação anterior.

Da Figura 50 à Figura 55 são exibidos os resultados das principais reações obtidas na análise de sensibilidade para a combustão do butanol em relação a temperatura e as espécies: oxigênio, átomo de hidrogênio, radical hidroxil, hidrogênio e água.

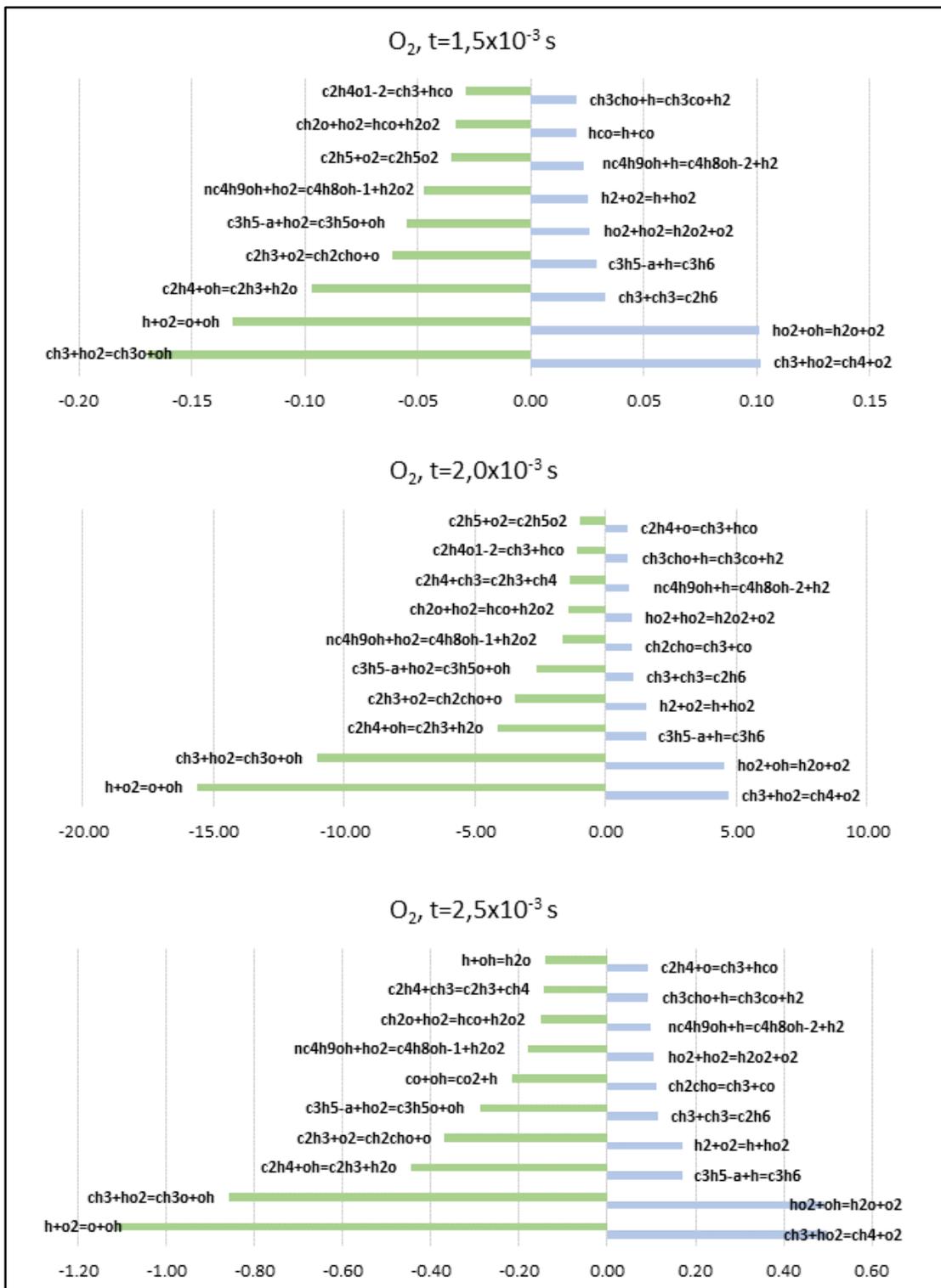


Figura 50: Análise de sensibilidade para o oxigênio nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s

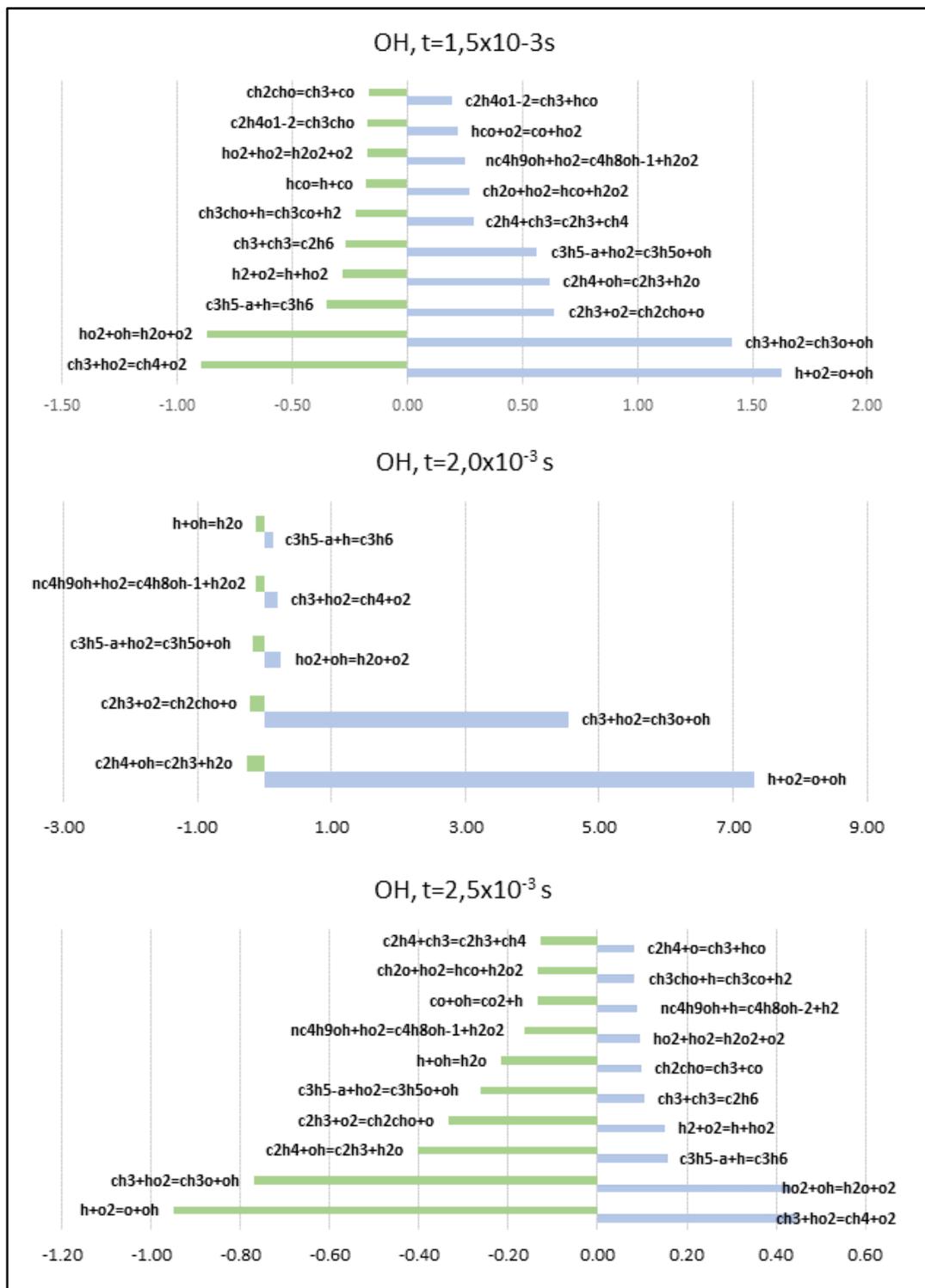


Figura 51: Análise de sensibilidade para radical hidroxil nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s

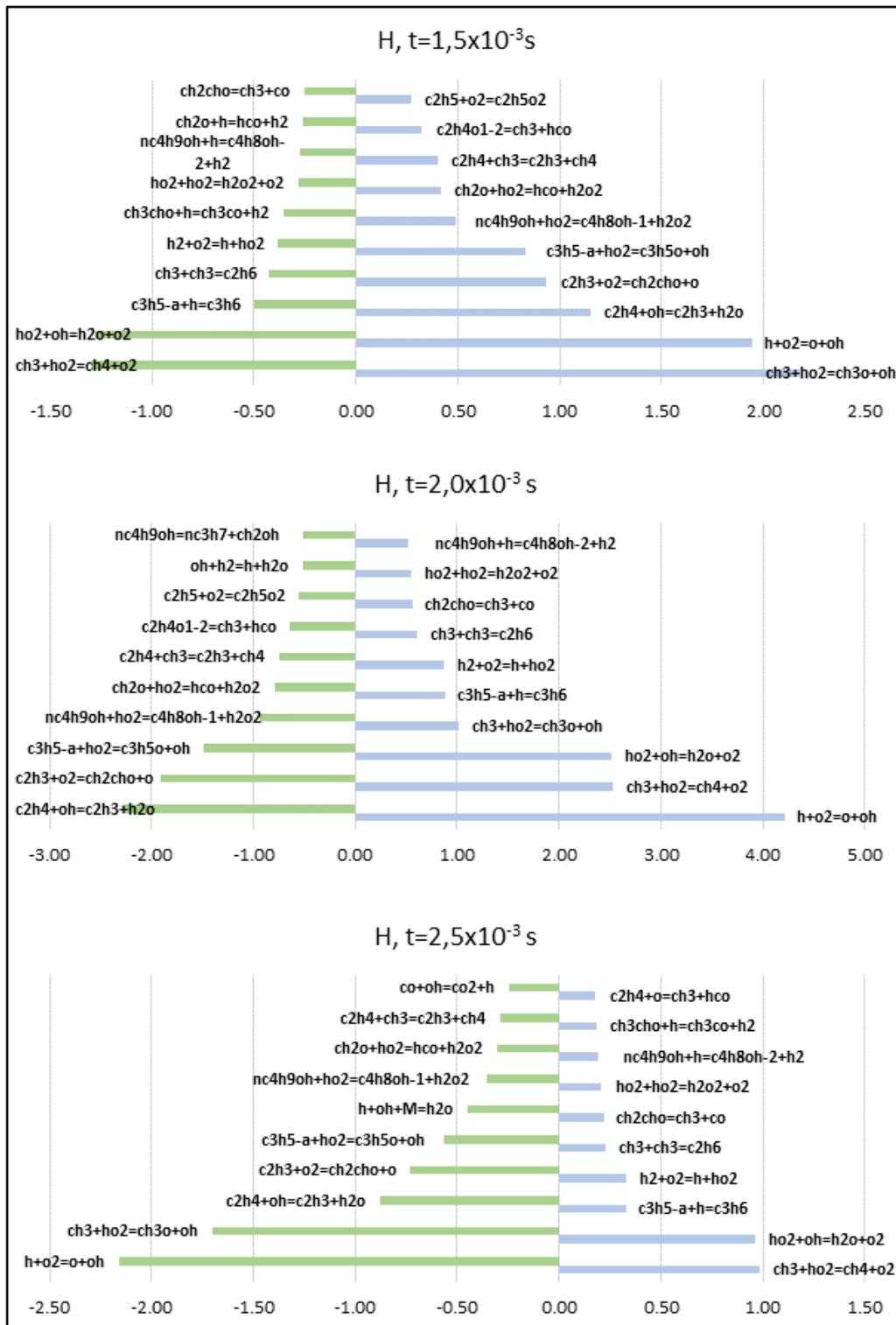


Figura 52: Análise de sensibilidade para átomo de hidrogênio nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s

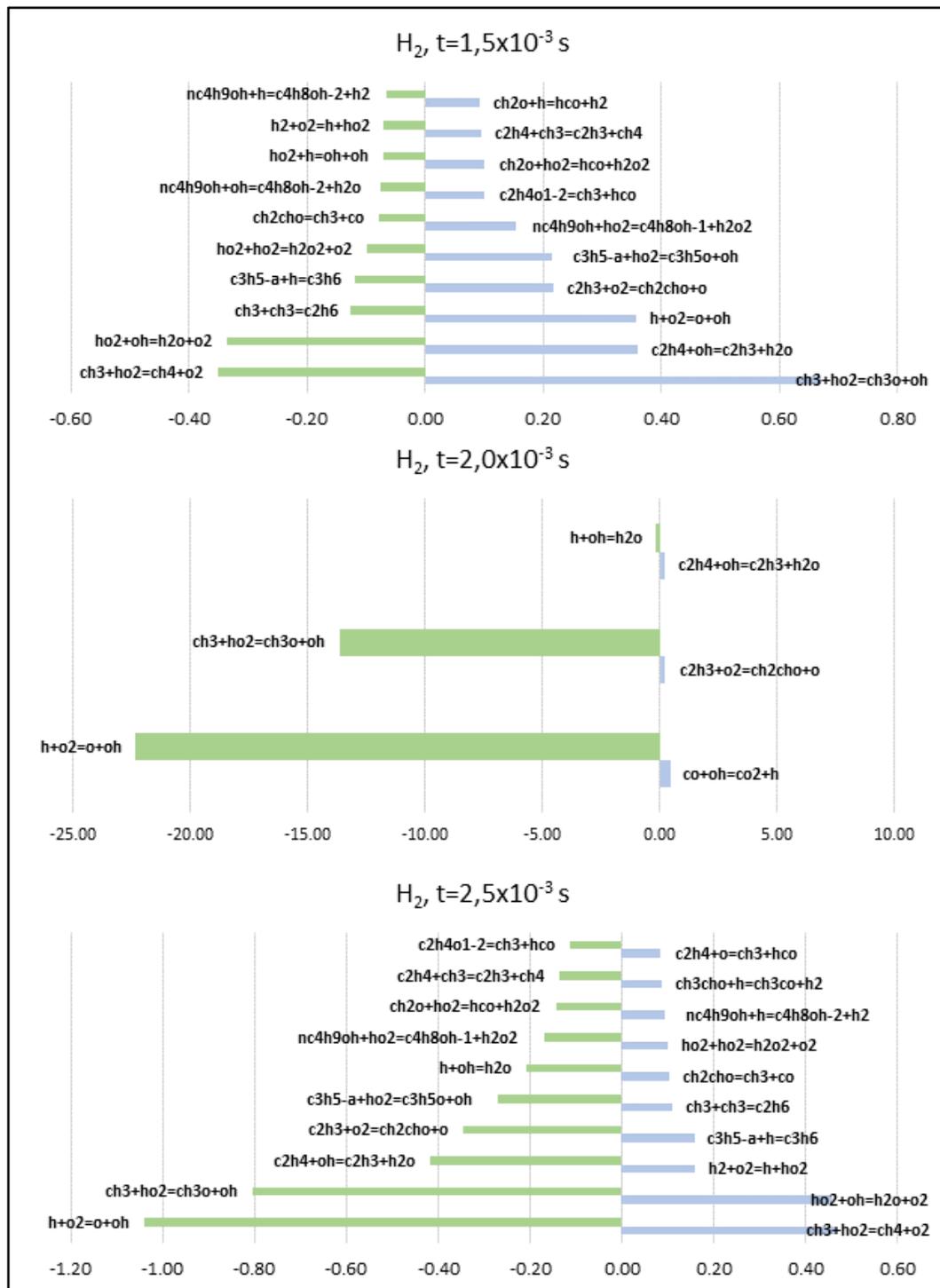


Figura 53: Análise de sensibilidade para o hidrogênio nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s

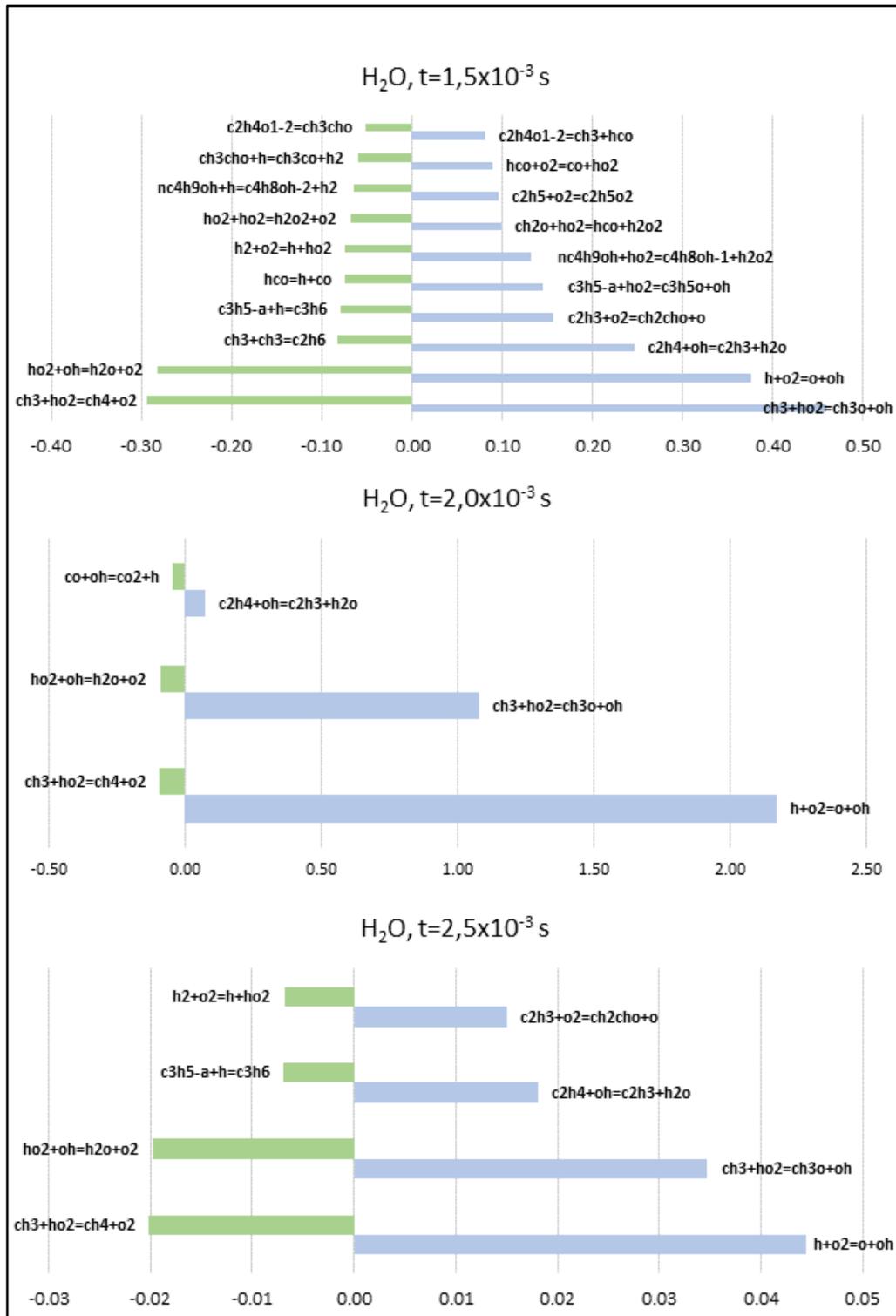


Figura 54: Análise de sensibilidade para a água nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s

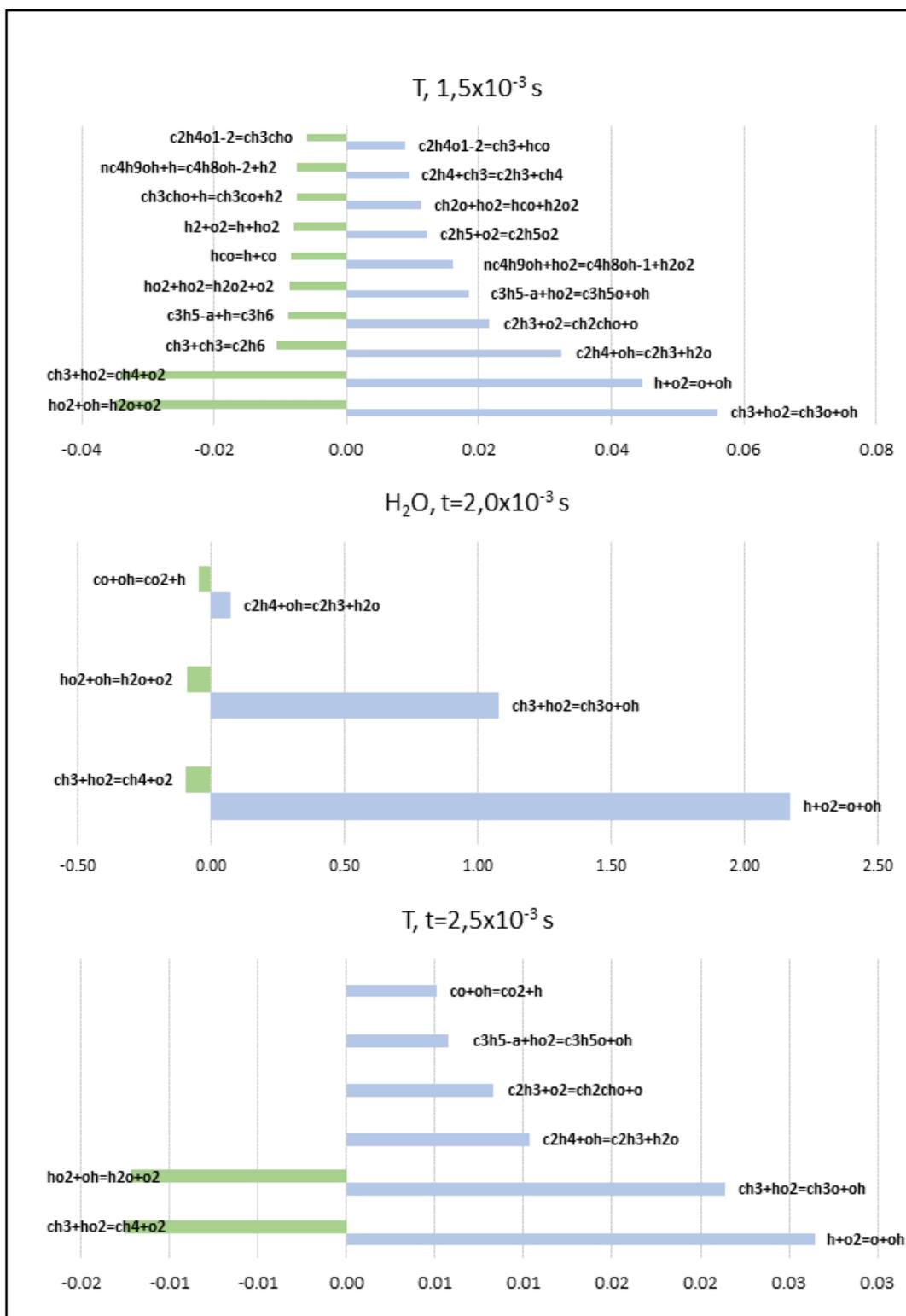


Figura 55: Análise de sensibilidade para a temperatura nos tempos de $1,5 \times 10^{-3}$ s, $2,0 \times 10^{-3}$ s e $2,5 \times 10^{-3}$ s

4.5 SIMULAÇÃO DA COMBUSTÃO DE BUTANOL E ETANOL EM CONDIÇÕES DE MOTOR DE IGNIÇÃO POR CENTELHA

Num motor de combustão interna de veículos leves, após o estágio da compressão adiabática a pressão e a temperatura da mistura de combustível e ar são aumentadas, porém, não o suficiente para que ocorra a explosão. Devido a isto a combustão deve ser induzida através de uma centelha. Esta fornece, de forma instantânea, uma grande quantidade de energia para a mistura a ser queimada, como consequência há a dissociação das moléculas próximas ao local da centelha, gerando radicais que propagam a combustão. Para simular, numericamente, o efeito desta centelha, foram propostos três modelos teóricos. No primeiro modelo a centelha seria responsável pela quebra das ligações carbono-carbono de 10% da quantidade de combustível. No segundo modelo a centelha seria responsável pela dissociação de 5% das moléculas de O₂. Por fim, no terceiro modelo a centelha dissociaria 5% das moléculas de O₂ e 5% das moléculas de combustível. A dissociação de oxigênio gera apenas átomos de oxigênio, a dissociação de etanol gera os radicais CH₃ e CH₂OH, enquanto que a dissociação do butanol além de gerar os mesmos radicais do etanol, também gera C₂H₅, C₂H₄OH, C₃H₇ e C₃H₆OH, visto que há três ligações carbono-carbono passíveis de serem quebradas. Portanto a quantidade total de butanol dissociada foi dividida de forma igual entre as três vias. A Tabela 9 exhibe os resultados do tempo de ignição para os três modelos adotando a taxa de compressão de 7:1, sendo as condições iniciais de temperatura e pressão exibidas na Tabela 7.

Tabela 9: Tempo de ignição em segundos para o butanol e etanol utilizando a taxa de compressão de 7:1 através de três modelos de ignição

	Butanol	Etanol
Modelo 1	$1,72 \times 10^{-1}$	$2,57 \times 10^0$
Modelo 2	$1,46 \times 10^{-4}$	$4,63 \times 10^{-4}$
Modelo 3	$2,97 \times 10^{-5}$	$1,90 \times 10^{-4}$

A partir da análise da Tabela 9 fica evidente que apenas dissociação do combustível não é suficiente para promover a combustão de forma rápida, além disso, constata-se que o átomo de oxigênio é de fundamental importância para a diminuição do tempo de ignição. Para as

simulações em outras taxas de compressão foi adotado o modelo 3 para a representar a centelha. Ainda que o átomo de oxigênio seja o principal responsável para promoção da explosão, a energia descarregada pela centelha não deve ser seletiva a ponto de dissociar apenas as moléculas de oxigênio, ocasionando também a dissociação de parte do combustível.

A Figura 56 exhibe a evolução temporal da temperatura das concentrações das espécies estáveis mais abundantes na combustão do etanol adotando a taxa de compressão de 7:1 e fazendo uso do modelo 3 para a simulação da centelha. A partir da análise desta figura percebe-se que há uma queda abrupta no primeiro instante de tempo da simulação na concentração de etanol e uma elevação de forma simétrica na concentração de água, e há também nesse mesmo instante de tempo a elevação da temperatura do sistema. Embora não esteja exibido na figura, a concentração de átomos de oxigênio decai de $5,62 \times 10^{-6}$ mols/cm³ no instante inicial para $1,07 \times 10^{-12}$ no tempo de $1,01 \times 10^{-5}$, que é o primeiro passo. Isso indica que os átomos de oxigênio participam de reações altamente espontâneas e exotérmicas. Uma reação de grande relevância para a iniciação deste mecanismo é a reação $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$, visto que a concentração de CH_2OH cai oito ordens de grandeza no primeiro passo e a diferença de entalpia desta reação é de $-316,19$ kJ/mol,⁴ justificando a elevação inicial de temperatura. Além disso, este radical OH gerado atua participa de reações de abstração de hidrogênio, produzindo água, justificando assim o aumento inicial da concentração desta espécie.

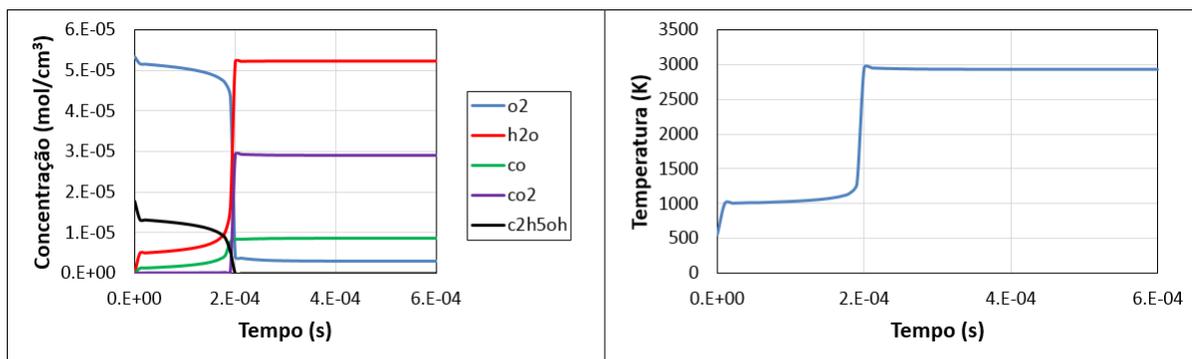


Figura 56: Perfis temporais de concentração e temperatura para a combustão de etanol a taxa de compressão de 7:1 utilizando o modelo de ignição 3

⁴ Os valores de entalpia padrão de formação de cada espécie foram obtidos a partir da base de dados do NIST WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

A elevação inicial de temperatura exerce uma grande influência para o tempo de ignição, visto que há um período considerável de latência entre este aumento inicial de temperatura e o tempo de ignição. Portanto, este primeiro passo no tempo deve ser utilizado como base para a interpretação dos dados de tempo de ignição obtidos. Para exemplificar este fenômeno, a Figura 57 exibe o tempo de ignição em função da taxa de compressão para a combustão de butanol e etanol. O comportamento esperado seria o decréscimo do tempo de ignição com o aumento da taxa de compressão, visto que as condições de temperatura e pressão após a compressão adiabática seriam maiores, porém, este fenômeno não foi observado, visto que a temperatura atingida, após o primeiro passo de integração do mecanismo, domina o tempo de ignição. Estes valores de temperatura são exibidos como rótulo em cima de cada barra. Portanto, percebe-se que as maiores barras possuem as menores temperaturas, sendo este comportamento coerente. Além disso, percebe-se que os tempos de ignição do butanol foram sempre inferiores aos obtidos para o etanol, indicando que é viável a combustão daquele em um motor. Vale ressaltar que não foi possível ter o controle numérico deste aumento inicial de temperatura, ainda que fosse diminuído o critério do passo mínimo de integração inicial de método, esta descontinuidade permanecia.

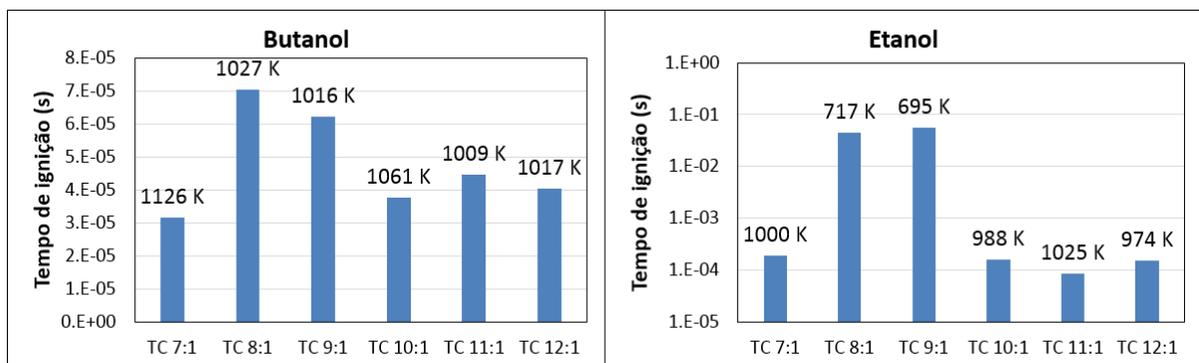


Figura 57: Tempo de ignição para a combustão de butanol e etanol em função da taxa de compressão.

A Figura 58 exibe quatro gráficos com as condições finais de temperatura, a quantidade percentual de monóxido de carbono presente nos gases de combustão, fração de aldeídos (formaldeído, acetaldeído, propionaldeído e butiraldeído) em parte por bilhão em volume (ppbv) e fração de NO_x (óxido nítrico e dióxido de nitrogênio) em parte por milhão em volume (ppm). Pela análise do gráfico da temperatura final, percebe-se que esta não varia significativamente

com o combustível e com a da taxa de compressão, alcançando temperaturas próximas a 3000 K, com exceção das taxas de compressão de 8:1 e 9:1 para o etanol, onde apresentou valores menores, visto que as temperaturas após o primeiro passo da simulação apresentou valores consideravelmente menores, conforme mostrado na Figura 57.

No gráfico localizado na parte direita superior da Figura 58 é mostrada a percentagem de monóxido de carbono presente nos gases de exaustão da combustão de butanol e etanol em função da taxa de compressão. Segundo a portaria conjunta DETRAN-RJ – FEEMA N° 39, de 04 de janeiro de 2008, o limite máximo para monóxido de carbono em veículos leves fabricados a partir de 1997 em marcha lenta e 2500 rpm é de 1%, sendo este valor representado por uma linha horizontal preta no gráfico. Para os valores obtidos, apenas o etanol apresentou um número próximo e um abaixo deste limite, porém, novamente o este comportamento anômalo foi verificado foi para as taxas de compressão 8:1 e 9:1, onde pode ter havido um erro no primeiro passo da integração. Excetuando a taxa de compressão de 7:1 para o butanol, os valores restantes mostraram-se independentes na taxa de compressão e o butanol apresentou valores superiores ao etanol. Porém, vale ressaltar que num veículo real, há um equipamento conhecido como catalisador de oxidação, que converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono, portanto, os valores exibidos no gráfico seriam minimizados através da reação ocorrida neste equipamento, atingindo então o limite estabelecido.

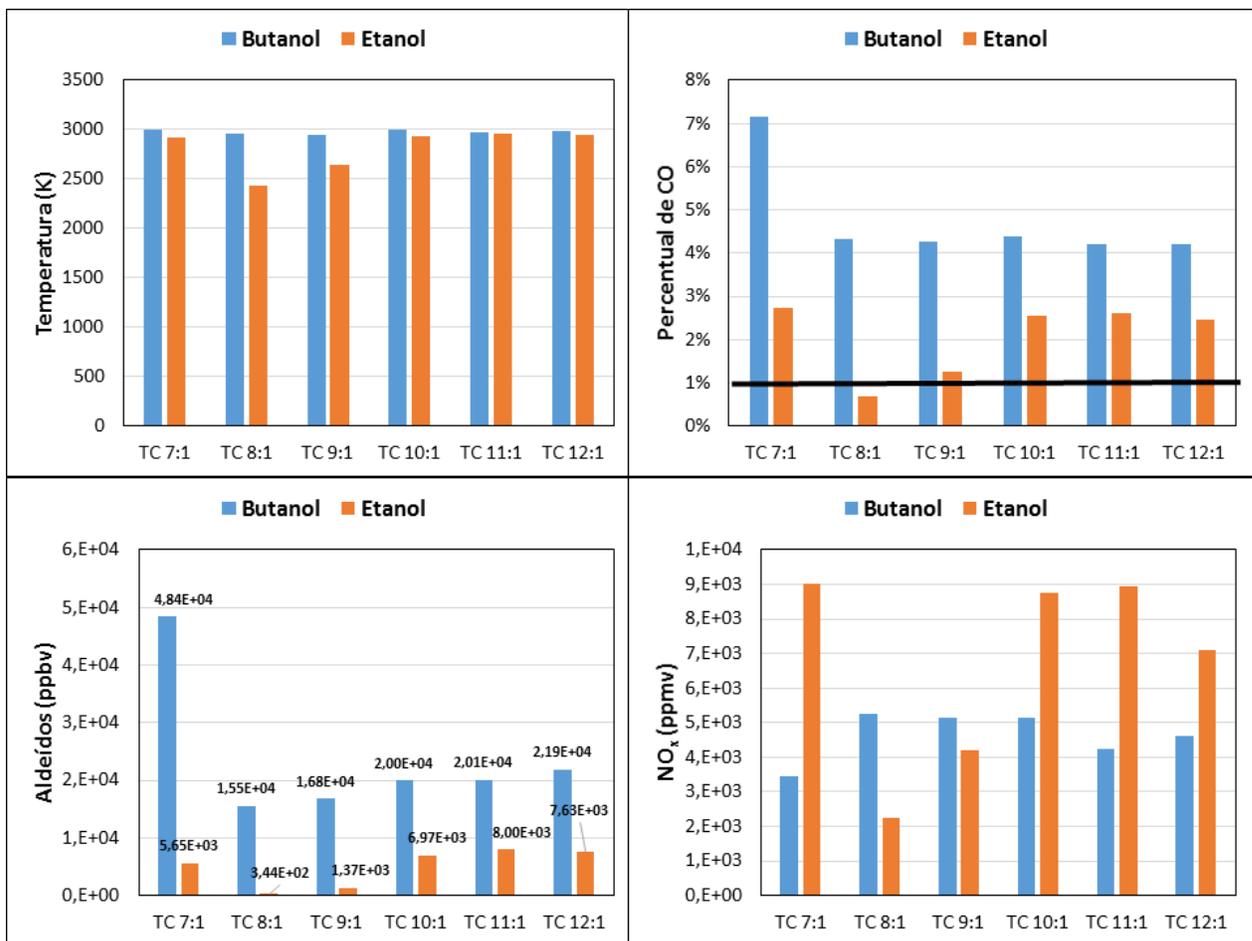


Figura 58: Condições finais de temperatura e poluentes emitidos nas combustões isocóricas de butanol e etanol em função da taxa de compressão.

Outro poluente regulado por esta portaria é a quantidade máxima de hidrocarbonetos não queimados emitidos, sendo o limite máximo de 700 ppm para veículos operados a gasolina, mistura (gasolina/álcool) ou gás combustível e de 1100 ppm para veículos operados a álcool ou mistura ternária flex. O mecanismo utilizado contempla os seguintes hidrocarbonetos estáveis: CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀, 1-C₄H₈, 2-C₄H₈ e C₄H₆. A fração destes hidrocarbonetos não queimados exibiu comportamento com o mesmo perfil da fração de monóxido de carbono, tendo um valor de hidrocarbonetos não queimados muito maior na combustão do butanol com taxa de compressão de 7:1 e valores menores para a combustão do etanol com taxas de compressão de 8:1 e 9:1. Porém, tanto para o butanol quanto para o etanol as quantidades obtidas

para taxas de compressão entre 10:1 e 12:1 foram da ordem de 10^{-6} ppm, indicando que a combustão ocorreu de forma completa.

Além destes poluentes regulados, foi ressaltado também a emissão de NO_x e de aldeídos, visto que estas espécies contribuem, por vias fotoquímicas, para a formação de ozônio, que é considerado um poluente quando presente na troposfera. Tanto na combustão do butanol, quanto na combustão de etanol a principal espécie formada entre os aldeídos foi o formaldeído e para o NO_x foi o óxido nítrico, com contribuições superiores a 99,8%. Levando em consideração as taxas de compressão de 10:1, 11:1 e 12:1, as emissões destas espécies não mostraram dependência com a taxa de compressão. Em relação à quantidade de poluente emitido, o mostrou ser menos poluente em relação aos aldeídos, enquanto o butanol mostrou-se ser menos poluente em relação ao NO_x .

Após a combustão isocórica, o sistema passa por um processo de expansão adiabática antes que haja a exaustão, sendo esta transformação adiabática responsável por diminuir a pressão e a temperatura do sistema. A Tabela 10 e a Tabela 11 exibem os calores específicos molares dos gases de combustão a pressão e volumes constantes, temperaturas e pressões finais do processo de combustão, que servem como condições iniciais para a transformação adiabática, sendo representadas por T_i e P_i , e as condições finais de temperatura e pressão após a expansão, sendo representadas por T_f e P_f . Através da análise das tabelas nota-se que os gases de combustão tanto do etanol quanto do butanol apresentam valores de temperatura e pressão semelhantes e que o processo de expansão adiabático é capaz de atenuar consideravelmente as condições de temperatura e pressão.

Tabela 10: Calores específicos molares, condições iniciais e finais do processo de expansão adiabática nas combustões do butanol

	c_p (J/mol·K)	c_v (J/mol·K)	T_i (K)	P_i (atm)	T_f (K)	P_f (atm)
TC 7:1	41.3	33.0	2999.5	80.9	1836.6	7.1
TC 8:1	41.6	33.3	2954.2	88.1	1757.9	6.6
TC 9:1	41.6	33.3	2951.9	99.0	1706.4	6.4
TC 10:1	41.6	33.3	2996.1	111.8	1685.9	6.3
TC 11:1	41.6	33.3	2979.1	122.1	1638.4	6.1
TC 12:1	41.6	33.3	2983.4	133.3	1605.7	6.0

Tabela 11: Calores específicos molares, condições iniciais e finais do processo de expansão adiabática nas combustões do etanol

	c_p (J/mol·K)	c_v (J/mol·K)	T_i (K)	P_i (atm)	T_f (K)	P_f (atm)
TC 7:1	42.0	33.7	2926.6	74.8	1810.3	6.6
TC 8:1	42.6	34.3	2434.9	70.0	1470.8	5.3
TC 9:1	42.4	34.1	2639.3	85.7	1545.4	5.6
TC 10:1	42.0	33.7	2939.4	107.2	1666.7	6.1
TC 11:1	42.0	33.7	2961.7	118.8	1639.9	6.0
TC 12:1	42.1	33.8	2952.4	129.1	1601.3	5.8

5 CONCLUSÃO

De acordo com o presente estudo pode-se concluir que as alterações nos parâmetros de Arrhenius de algumas reações com dependência da pressão no mecanismo de combustão do butanol proposto por Sarathy et al. (2012) não comprometeram de forma significativa a acurácia do mecanismo, pelo fato do mesmo continuar apresentando bom acordo com dados experimentais para o tempo de ignição do butanol. Além disso, constatou-se também que o método numérico utilizado para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias, o DVODE, implementado no programa kintecus[®] se mostrou adequado para estas simulações de combustão que apresentam alta rigidez devido às variações bruscas nas propriedades do sistema próximo ao tempo de ignição.

Os resultados obtidos na análise de velocidades das reações do modelo demonstraram, para as condições simuladas, que a iniciação do mecanismo ocorre de forma majoritária pelas reações unimoleculares de dissociação de ligação C-C, sendo este resultado coerente com o esperado do ponto de vista termodinâmico, uma vez que estas ligações apresentam os menores valores de energia, se comparadas às ligações C-H, C-O, O-H e O-O. Além disso, foi verificado que os átomos de hidrogênio e radicais hidroxila são de fundamental importância para a fase de propagação do mecanismo, através de reações de abstração de hidrogênio. Por fim, na fase de terminação, as reações de formação das espécies estáveis H₂, H₂O e CO₂ se mostram de grande relevância.

A análise de sensibilidade confirmou que as reações de quebra de ligação C-C do butanol são de extrema relevância para a iniciação do mecanismo. No final da fase de propagação, a reação $H + O_2 \rightarrow O + OH$ demonstrou-se ser fundamental para o tempo de ignição. Além desta reação, as reações $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$ e $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_4 + O_2$ se mostraram de fundamental importância para a propagação do mecanismo.

Com base nos resultados da análise de velocidades e de sensibilidade, foram propostos três modelos para ignição da combustão na simulação do ciclo Otto, através da quebra de ligações C-C do butanol e da quebra da ligação O-O do oxigênio, sendo utilizado o modelo que

dissocia 5% de butanol e oxigênio. O fornecimento de concentrações iniciais de átomos de oxigênio e radicais provenientes do butanol causa um comportamento diferente do observado nas simulações de tubos de choque, visto que há um aumento inicial da temperatura e então essa se mantém constante até o tempo de ignição. Este aumento foi justificado em decorrência da reação exotérmica $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$.

As condições finais de temperatura e pressão do sistema após a combustão de etanol e butanol se mostraram similares. Porém, em relação à formação de poluentes, a combustão do etanol demonstrou gerar menos monóxido de carbono e aldeídos, enquanto que a combustão de demonstrou produzir menos NO_x . Porém, foi verificado que o modelo de centelha exerce grande influência na combustão.

Como possível continuidade deste projeto, espera-se propor novas condições de centelha e avaliar as consequências destas para combustão. Além disso, surge o questionamento do comportamento da combustão da mistura destes dois biocombustíveis e entre etanol, butanol e acetona (visto que o processo de produção gera a mistura ABE na proporção 3:6:1) e até mesmo da mistura destes com a gasolina (visto que este é o cenário da utilização da gasolina em sua forma comercial). Portanto há a necessidade da elaboração de um mecanismo de combustão que contemple os hidrocarbonetos presentes na gasolina e estes álcoois. Além disso, a previsão de um cenário hipotético onde veículos leves são alimentados por butanol (e suas misturas) deverá ser feita para que se possa atingir a previsão do impacto ambiental das emissões veiculares, respeitando fatores de emissão típicos e alimentando modelos com os índices de emissão calculados, chegando assim em um modelo global que contempla a Química de Combustões e a Química Atmosférica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel – Introdução**. 10 dez. 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1433723684772>>.

Acesso em: 07 jun. 2015

BATTIN-LECLERC, F. et al. Modeling of the gas-phase oxidation of n-decane from 550 to 1600 K. **Proceedings Of The Combustion Institute**, v. 28, n. 2, p.1597-1605, jan. 2000

BLACK, G.; CURRAN, H.J.; PICHON, S.; SIMMIE, J.M.; ZHUKOV, V. Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model. **Combustion and Flame**. v.157, p.363-373, fev. 2010

BLST – Ballistic Loading and Structural Testing, NC State University. Disponível em <<http://www.mae.ncsu.edu/pankow/equipment.html>>. Acesso em: 18 jun. 2015

BRASIL, Lei nº13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. Brasília, 24 set. 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm#art6>. Acesso em: 07 jun. 2015.

BURKE, M.P.; CHAOS, M.; JU, Y.; DRYER, F.L.; KLIPPENSTEIN, S.J. Comprehensive H₂/O₂ kinetic model for high-pressure combustion. **International Journal of Chemical Kinetics**. v.44, i.7, p.444-474, jul. 2012

CHARLES, M.B.; RYAN, R.; RYAN, N.; OLORUNTOBA, R.; Public policy and biofuels: The way forward? **Energy Policy**. v.35, p.5737-5746, nov. 2007

CORRÊA, S.M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E.M.; QUITÉRIO, S.L.; GUIMARÃES, C.S.; GATTI, L.N. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area – Brazil. **Atmospheric Environment**. v.44, p.2302-2308, mar. 2010.

DATE, A.W. **ANALYTIC COMBUSTION**. Cambridge University Press, 2011

DAVIDSON, D.F.; HANSON, R.K. Interpreting Shock Tube Ignition Data. **International Journal of Chemical Kinetics**. v.36, i.9, p.510-523, jun. 2004

DAVIDSON, D.F.; HANSON, R.K. Recent advances in laser absorption and shock tube methods for studies of combustion chemistry. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.44, p.103-114, jun. 2014

DEMIRBAS, A.; Political economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v.86, p.S108-S117, nov. 2009.

DONG, H. et al. Biofuels and Bioenergy. **Comprehensive Biotechnology**, p. 71-85, 2011

DUNPHY, M.P., SIMMIE, J.M. High-temperature Oxidation of Ethanol. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. v.87, p. 1691-1695, 1991

EBB – European Biodiesel Board. **About Biodiesel**. Bruxelas, 22 mai. 2015. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php>>. Acesso em: 07 jun. 2015.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética (Brasil). Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013. Rio de Janeiro: EPE, 2014.

FRASSOLDATI, A. et al. Detailed kinetic modeling of the combustion of the four butanol isomers in premixed low-pressure flames. **Combustion And Flame**, v. 159, n. 7, p.2295-2311, jul. 2012.

FREITAS, J.F. **Identificação de Oportunidades para a Produção de Produtos Químicos a Partir de Rotas Sucroquímicas e Alcoolquímicas.** 2012. 133p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

GOSWAMI, M. et al. **Updated Kinetic Mechanism for NO_x Production and Hydrogen Combustion.** Projeto *Low Emission Gas Turbine Technology for Hydrogen-rich Syngas*, 2008. Disponível em; <http://www.h2-igcc.eu/Pdf/WP1%201_Milestone2%202_TUe%20Report.pdf>

GRANA, R. et al. An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol. **Combustion And Flame**, v. 157, n. 11, p.2137-2154, nov. 2010.

HARPER, M. R. et al. Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion. **Combustion And Flame**, v. 158, n. 1, p.16-41, jan. 2011.

HEUFER, K.A.; FERNANDES, R.X.; OLIVER, H.; BEECKMANN, J.; RÖHL, O.; PETERS, N. Shock tube investigations of ignition delays of n-butanol at elevated pressures between 770 and 1250 K. **Proceedings of the Combustion Institute.** v.33, p.359-366, 2011

HONG, Z.; DAVIDSON, D.F.; BARBOUR, E.A.; HANSON, R.K. A new study of the H+O₂→OH+O reaction rate using tunable diode laser absorption of H₂O near 2.5 μm. **Proceedings of the Combustion Institute.** v.33, p.309-316, 2010

JIN, Chao et al. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4080-4106, out. 2011

LAW, C.K.; LU, T. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations. **Progress in Energy and Combustion Science.** v.35, p.192-215, abr. 2009

LEVINE, Ira N. **Physical Chemistry.** 6. ed. Boston: Mc Graw Hill, 2009. 989 p.

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 143, de 26 de junho de 2007. **Diário Oficial da União**. Brasília, 29 jun. 2007. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias/portarias_mapa/2007/pmapa%20143%20-%202007.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=%20143\\$x=Advanced\\$nc=7955#LPHit1](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias/portarias_mapa/2007/pmapa%20143%20-%202007.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=%20143$x=Advanced$nc=7955#LPHit1)>. Acesso em: 07 jun. 2015.

MICHAEL, K., STEFFI, N., PETER, D. **The Past, Present, and Future of Biofuels – Butanol as Promising Alternative**. [S.I.]: INTECH, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/biofuel-production-recent-developments-and-prospects/the-past-present-and-future-of-biofuels-biobutanol-as-promising-alternative>>. Acesso em: 08 mar. 2013.

MME – Ministério de Minas e energia. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel: Objetivos e Diretrizes**. Brasília. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html>. Acesso em: 07 jun. 2015.

MOSS, J.T.; BERKOWITZ, A.M.; OEHLSCHLAEGER, M.A.; BIET, J.; WARTH, V.; GAUDE, P-A.; BATTIN-LECLERC, F. An experimental and kinetic modeling study of the oxidation of the four isomers of butanol. **Journal of Physical Chemistry A**. v.112, p.10843-10855, ago. 2008

MOSS, J. T. et al. An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of the Four Isomers of Butanol. **J. Phys. Chem. A**, v. 112, n. 43, p.10843-10855, 30 out. 2008.

NATALENSE, J.C. **Prospecção Tecnológica de Biobutanol no Contexto Brasileiro de Biocombustíveis**. 2013. 121p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2013.

NBB – National Biodiesel Board. **Biodiesel Basics**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics>>. Acesso em: 07 jun. 2015.

NOGUEIRA, L.A.H.; CAPAZ, R.S. Biofuels in Brazil: Evolution, achievements and perspectives on food security. **Global Food Security**, v. 2, p.117-125, jul. 2013.

ORME, J. P.; CURRAN, H. J.; SIMMIE, J. M.. Experimental and Modeling Study of Methyl Cyclohexane Pyrolysis and Oxidation. **J. Phys. Chem. A**, v. 110, n. 1, p.114-131, jan. 2006.

RANZI, E.; GRANA, R.; FRASSOLDATI, A.; FARAVELLI, T.; NIEMANN, U.; SEISER, R.; CATTOLICA, R.; SESHADRI, K. An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol. **Combustion and Flame**. v.157, p.2137-2154, nov. 2010

SARATHY, S. M. et al. A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers. **Combustion And Flame**, v. 159, n. 6, p.2028-2055, jun. 2012.

SARATHY, S.M. et al. An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion. **Combustion And Flame**, [s.l.], v. 156, n. 4, p.852-864, abr. 2009.

STEINFELD, J.I.; FRANCISCO, J.S.; HASE, W.L. **Chemical Kinetics and Dynamics**. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998

STRANIC, I.; CHASE, D.P.; HARMON, J.T.; YANG, S.; DAVIDSON, D.F.; HANSON, R.K.; Shock tube measurements of ignition delay times for the butanol isomers. **Combustion and Flame**. v.159, p.516-527, fev. 2012.

SUKUMARAN, R.K.; GOTTUMUKKALA, L.D.; RAJASREE, K.; ALEX, D.; PANDEY, A. Butanol Fuel from Biomass: Revisiting ABE Fermentation. In: PANDEY, A.; LARROCHE, C.; RICKE, S.C.; DUSSAP, C.G.; GNANSOUNOU, E. **Biofuels Alternative Feedstocks and Conversion Processes**. Oxford: Elsevier, 2011.

SUKUMARAN, Rajeev K. Butanol Fuel from Biomass: Revisiting ABE Fermentation. In: PANDEY, A. et al. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes**. Amsterdam: Academic Press, 2011 p.569-586

URNS, S.R. **An Introduction to Combustion Concepts and Applications**. 2nd ed. Boston: McGraw-Hill, 2000

VASU, S.S.; DAVIDSON, D.F.; HANSON, R.K.; GOLDEN, D.M. Measurements of the reaction of OH with n-butanol at high-temperatures. **Chemical Physics Letters**. v.497, p.26-29, ago. 2010

VELOO, P. S. et al. A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames. **Combustion And Flame**, v. 157, n. 10, p.1989-2004, out. 2010.

VRANCKX, S. et al. Role of peroxy chemistry in the high-pressure ignition of n-butanol – Experiments and detailed kinetic modelling. **Combustion And Flame**, v. 158, n. 8, p.1444-1455, ago. 2011.

VRANCKX, S.; HEUFER, K.A.; LEE, C.; OLIVER, H.; SCHILL, L.; KOPP, W.A.; LEONHARD, K.; TAATJES, C.A.; FERNANDES, R.X. Role of peroxy chemistry in the high-pressure ignition of n-butanol – Experiments and detailed kinetic modelling. **Combustion and Flame**. v.158, p.1444-1455, fev. 2011

WILLIAMS, F.A. **Combustion Theory**. 2nd ed. California: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 1985.

XUE, C. et al. Prospective and development of butanol as an advanced biofuel. **Biotechnology Advances**, v. 31, n.8, p. 1575-1584, dez. 2013

YASUNAGA, K. et al. A shock tube and chemical kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of butanols. **Combustion And Flame**, v. 159, n. 6, p.2009-2027, jun. 2012.

ZHANG, J.; WEI, L.; MAN, X.; JIANG, X.; ZHANG, Y.; HU, E.; HUANG, Z. Experimental and modeling study of n-butanol oxidation at high temperature. **Energy & Fuels**. v.26, p.3368-3380, mai. 2012

ZHU, Y.; DAVIDSON, D.F.; HANSON, R.K. 1-Butanol ignition delay times at low temperatures: An application of the constrained-reaction-volume strategy. **Combustion and Flame**. v.161, p.634-643, mar. 2014

