



Produção de CO₂ em motores Otto e Atkinson em que o combustível é uma mistura de hidrogénio e gasolina

TIAGO OLIVEIRA MAGALHÃES

Junho de 2025

Produção de CO₂ em motores Otto e
Atkinson em que o combustível é uma
mistura de hidrogénio e gasolina

Tiago Oliveira Magalhães

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica, Área de Especialização em
Energia

Orientador: Leonardo José da Silva Ribeiro

Porto, junho 2025

Agradecimentos

Gostaria de manifestar a minha profunda gratidão a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta dissertação.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, o Professor Doutor Leonardo Ribeiro, pela orientação, disponibilidade e apoio ao longo dos últimos meses. A sua experiência e dedicação foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

Aos meus amigos, um agradecimento especial pela amizade, incentivo e motivação que tornaram esta jornada mais leve e enriquecedora.

Por fim, à minha família, expresso a minha mais profunda gratidão pelo apoio incondicional, pela paciência e pela motivação constante ao longo do meu percurso acadêmico.

Resumo

Atualmente, o setor automóvel é responsável por uma parte significativa das emissões de poluentes atmosféricos, especialmente dióxido de carbono, pelo que é essencial a substituição de combustíveis fósseis por alternativas menos poluentes, como o hidrogénio. O presente trabalho tem como objetivo analisar o impacto da adição de hidrogénio à gasolina, representada pelo nonano, ao nível da composição dos produtos de reação, das temperaturas atingidas e do calor libertado durante a combustão. Para isso, recorreu-se a modelos matemáticos que permitiram variar a quantidade de hidrogénio no combustível e o excesso de ar na mistura reagente. Posteriormente, comparou-se os resultados obtidos com os de um estudo de referência realizado por Heywood. Desta forma, concluiu-se que a adição de hidrogénio no combustível tende a diminuir as emissões de dióxido de carbono e monóxido de carbono, para além de aumentar as temperaturas atingidas durante a combustão. Adicionalmente, para a mesma massa de combustível, a presença de hidrogénio contribui para o aumento da energia libertada. No entanto, para misturas reagentes de igual volume, a adição de hidrogénio tende a diminuir essa energia.

PALAVRAS-CHAVE: hidrogénio, combustão, gasolina, emissão de poluentes, energia libertada, temperaturas de combustão

Abstract

Nowadays, the automotive sector is responsible for a significant portion of air pollutant emissions, specially carbon dioxide,so it is essential to replace fossil fuels with less polluting alternatives, such as hydrogen. The purpose of this study is to analyze the impact of adding hydrogen to gasoline, represented by nonane, in terms of the composition of the flue gases, the temperatures reached and the energy released during combustion. To do this, mathematical models were used to vary the amount of hydrogen in the fuel and the excess of air in the reactant mixture. The results obtained were compared with those of a reference study carried out by Heywood. It was concluded that adding hydrogen to the fuel tends to reduce the emissions of carbon dioxide and carbon monoxide, as well as increasing the temperatures reached during combustion. Furthermore, for the same mass of fuel, the presence of hydrogen contributes to an increase in energy released. However, for reactant mixtures with the same volume, adding hydrogen tends to decrease this energy.

KEYWORDS: hydrogen, combustion, gasoline, pollutant emissions, energy released, combustion temperatures

Índice

Índice Figuras	x
Índice de Tabelas	xi
Acrónimos e Símbolos	xiii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Metodologia	2
1.4 Estrutura	2
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Motores de combustão interna	5
2.1.1 Ciclo de Otto teórico	7
2.1.2 Ciclo de Otto indicado	12
2.1.3 Ciclo de Atkinson	15
2.1.4 Emissões num motor de combustão interna convencional	16
2.2 Motores de combustão a hidrogénio	18
2.2.1 Produção de hidrogénio	19
2.2.2 Propriedades do hidrogénio como combustível	21
2.2.3 Utilização do hidrogénio como combustível	23
2.2.4 Problemas e limitações do hidrogénio	27

2.3	Composição dos fumos da queima	29
2.3.1	Estequiometria	29
2.3.2	Energia livre de Gibbs	30
2.3.3	Calor gerado durante a combustão	32
3	Métodos e Aplicação	35
3.1	Queima do combustível	35
3.1.1	Cálculo das quantidades de produtos de reação	36
3.1.2	Frações molares e mássicas	38
3.2	Temperaturas de combustão	39
3.2.1	Temperatura de fim de explosão	39
3.2.2	Temperatura adiabática de chama	41
3.3	Calor libertado durante a combustão	42
4	Resultados e Discussão	45
4.1	Dados iniciais	45
4.2	Análise e discussão dos resultados	46
4.3	Comparação com o estudo de referência	51
5	Conclusão	59
5.1	Conclusões finais	59
5.2	Trabalhos futuros	60
	Referências	61
	APÊNDICE A - Quantidades molares dos produtos de combustão	69
	APÊNDICE B - Frações molares secas dos produtos de combustão	73
	APÊNDICE C - Temperaturas atingidas e calor libertado durante a combustão	77

Lista de Figuras

1	Principais componentes de um motor de combustão interna alternativo	6
2	Representação do PMI e do PMS no cilindro de um MCI alternativo	7
3	Quatro tempos de um ciclo de Otto	8
4	Diagrama p-V de um ciclo de Otto teórico	9
5	Diagrama p-V de um ciclo de Otto indicado	13
6	Comparação do diagrama p-V de um ciclo Otto teórico e indicado . .	14
7	Diagrama p-V de um ciclo de Atkinson teórico	15
8	Emissões globais de CO ₂ ao longo dos anos	18
9	Esquema representativo da eletrólise da água	20
10	Esquema representativo da uma célula de combustível	24
11	Reações nos elétrodos e fluxos de cargas numa célula de combustível ácida	24
12	Reações nos elétrodos e fluxos de cargas numa célula de combustível alcalina	25
13	Métodos de injeção de combustível (a) Método PFI (b) Método DI .	25
14	Gráfico da fração molar seca de CO ₂ em função da razão molar entre H ₂ e C ₉ H ₂₀ , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice B)	46
15	Gráfico da fração molar seca de CO em função da razão molar entre H ₂ e C ₉ H ₂₀ , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice B)	47
16	Gráfico da temperatura de fim de explosão em função da razão molar entre H ₂ e C ₉ H ₂₀ , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice C)	48

17	Gráfico da temperatura adiabática de chama a volume constante em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice C)	49
18	Gráfico do calor libertado por unidade de massa de combustível em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice C)	50
19	Gráfico do calor libertado por unidade de volume de mistura reagente em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice C)	51
20	Gráfico da composição molar dos principais produtos de combustão em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} (baseado na tabela B1 do apêndice B)	52
21	Gráfico da fração molar de H_2 em função da fração molar de CO, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} (baseado na tabela B1 do apêndice B)	53
22	Gráfico da composição molar dos principais produtos de combustão em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} e 1 kmol de H_2 (baseado na tabela B4 do apêndice B)	54
23	Gráfico da fração molar de H_2 em função da fração molar de CO, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} e 1 kmol de H_2 (baseado na tabela B4 do apêndice B)	55
24	Gráfico da composição molar dos principais produtos de combustão em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} e 50 kmol de H_2 (baseado na tabela B6 do apêndice B)	56
25	Gráfico da fração molar de H_2 em função da fração molar de CO, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} e 50 kmol de H_2 (baseado na tabela B6 do apêndice B)	57

Lista de Tabelas

1	Normas europeias relativas às emissões de automóveis de passageiros	17
2	Reações para os diferentes processos de eletrólise	20
3	Comparação das propriedades do hidrogénio com a gasolina	23
4	Equações de equilíbrio	31
5	Dados iniciais	45

Acrónimos e Símbolos

Lista de Acrónimos

C Carbono

C₉H₂₀ Nonano

CH₄ Metano

CO Monóxido de carbono

CO₂ Dióxido de carbono

DI *Direct Injection*

GEE Gases de Efeito de Estufa

H/C Razão hidrogénio-carbono

H₂ Hidrogénio

H₂O Água

HC Hidrocarbonetos

ISEP Instituto Superior de Engenharia do Porto

MCI Motor de Combustão Interna

MCI-H₂ Motor de Combustão Interna a Hidrogénio

N₂ Nitrogénio

NMHC *Non Metane Hydrocarbons*

NO_x Óxidos de azoto

O₂ Oxigénio

p-V Pressão-Volume

P.PORTO Instituto Politécnico do Porto

PCI Poder Calorífico Inferior

PCS Poder Calorífico Superior

PEM *Proton Exchange Membrane*
PFI *Port Fuel Injection*
PM *Particulate Matter*
PMI Ponto Morto Inferior
PMS Ponto Morto Superior
PN *Particle Number*
PTN Condições normais de pressão e temperatura
SOE *Solid Oxide Exchange*
THC *Total Hydrocarbons*
UE União Europeia
ZLEV *Zero and Low Emission Vehicles*

Lista de Símbolos

A/F	Relação ar-combustível	
c_p	Calor específico a pressão constante	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
c_v	Calor específico a volume constante	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
e	Excesso de ar	
g_f^0	Função de Gibbs de formação	$J \cdot kmol^{-1}$
G	Energia livre de Gibbs	J
h	Entalpia específica	$J \cdot kmol^{-1}$
\bar{h}	Entalpia específica absoluta	$J \cdot kmol^{-1}$
\bar{h}_f^0	Entalpia específica de formação	$J \cdot kmol^{-1}$
H	Entalpia	J
k	Índice da evolução politrópica	
K_p	Constante de equilíbrio	
m	Massa	kg
MW	Massa molar	$kg \cdot kmol^{-1}$
n	Quantidade molar	$kmol$
N	Quantidade molar total	$kmol$
p	Pressão	Pa

Q	Calor	J
R	Constante de gases perfeitos	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
R_u	Constante universal dos gases perfeitos	$J \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Entropia	$J \cdot K^{-1}$
T	Temperatura	K
u	Energia interna específica	$J \cdot kmol^{-1}$
U	Energia interna	J
V	Volume	m^3
W	Trabalho	J
x	Fração molar	
y	Fração mássica	
$\Delta \bar{h}_s$	Entalpia específica sensível	$J \cdot kmol^{-1}$
η	Rendimento	
θ	Ângulo de rotação da manivela	rad
ν	Volume molar específico	$m^3 \cdot kmol^{-1}$
ρ	Razão de compressão	
ϕ	Riqueza da mistura	
€	Euro	

Subscritos

ad	Adiabático
adm	Admissão
ar	Ar
comb	Combustível
comp	Compressão
ef	Efetivo
ent	Entrada
est	Estequiométrico
exp	Expansão
f	Final

i	i-ésima espécie
ind	Indicado
mist	Mistura
prod	Produtos
reag	Reagentes
real	Real
ref	Referência
saída	Saída
t	Teórico
tu	Teórico útil

1 Introdução

Neste primeiro capítulo, é feita uma introdução do trabalho, abordando quatro tópicos, de modo a contextualizá-lo e estruturá-lo. O primeiro subcapítulo é referente ao enquadramento do trabalho, onde se pretende justificar a relevância do estudo a desenvolver. De seguida, são apresentados os objetivos e, no terceiro subcapítulo, descreve-se a metodologia utilizada, detalhando os procedimentos utilizados no seu desenvolvimento. Por fim, no quarto subcapítulo, apresenta-se a organização dos capítulos desta dissertação.

1.1 Enquadramento

Desde a invenção do automóvel, que este setor desempenha um papel fundamental na evolução e no desenvolvimento da sociedade, revolucionando a mobilidade e permitindo o transporte rápido e eficiente de pessoas e mercadorias, o que possibilitou impulsionar o comércio e a indústria, para além de facilitar a conectividade entre regiões. Adicionalmente, o setor automóvel também é responsável por diversas inovações tecnológicas, contribuindo para avanços nas áreas de segurança, sustentabilidade e eficiência energética.

No entanto, o setor automóvel, bem como o setor energético em geral, está bastante dependente da utilização de combustíveis fósseis. Como consequência, os automóveis são um dos principais responsáveis pela poluição atmosférica, libertando poluentes como CO_2 , CO , NO_x , HC e outros gases que contribuem para o aumento do efeito de estufa, bem como partículas resultantes da queima incompleta nos motores. Estes impactos ambientais têm levado à aplicação de medidas a nível global para a diminuição destas emissões, destacando a introdução das normas EURO no setor automóvel. Estas normas impõem medidas cada vez mais rigorosas para a emissão de poluentes, incentivando a utilização de tecnologias mais sustentáveis, de forma a mitigar os efeitos do setor automóvel no meio ambiente.

Dentro destas tecnologias, destacam-se os veículos elétricos e os motores a hidrogénio, que têm o potencial de reduzir significativamente as emissões de poluentes para a atmosfera. Ainda assim, para que isso ocorra, é fundamental que tanto a eletricidade como o hidrogénio sejam produzidos através de métodos sustentáveis, evitando a utilização de combustíveis fósseis.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar a combustão em motores de ciclo Otto e Atkinson que utilizam uma mistura de gasolina e hidrogénio. Esta análise foca-se não apenas na produção de CO_2 e outros gases de escape, mas também em outras características da combustão, como as temperaturas atingidas e o calor libertado. Pretende-se assim identificar a viabilidade da combinação de gasolina e hidrogénio, bem como os melhores parâmetros da combustão, de modo a maximizar o seu aproveitamento.

Desta forma, será possível reduzir as emissões de CO_2 e outros poluentes, bem como a dependência de combustíveis fósseis, contribuindo para que o setor dos transportes se torne mais sustentável e eficiente. Para além disso, este estudo também fornecerá informações relevantes relativamente às vantagens e desvantagens da utilização do hidrogénio como combustível.

1.3 Metodologia

Para a realização deste trabalho, realizou-se um estudo teórico, com o objetivo de obter uma melhor compreensão do funcionamento dos motores de combustão interna e das implicações da utilização de hidrogénio como combustível.

Com base nesse enquadramento teórico, identificaram-se as propriedades mais relevantes para o desenvolvimento deste trabalho, avaliando-se os métodos mais adequados para a sua determinação. Nesse sentido, começou-se por desenvolver modelos para a determinação das propriedades necessárias. O primeiro consistiu na elaboração de um modelo matemático para calcular a composição dos produtos de combustão, com base no balanço de massa e nas equações de equilíbrio químico, sendo importante que permitisse a alteração das quantidades iniciais de gasolina e hidrogénio, bem como a quantidade de ar presente na mistura reagente.

Posteriormente, foi desenvolvido um segundo modelo matemático para a determinação da temperatura adiabática de chama, recorrendo a métodos de interpolação linear. Por fim, desenvolveu-se um terceiro modelo, baseado em métodos iterativos, que permitiu calcular a temperatura de fim de explosão, e conseqüentemente, o calor libertado durante a combustão.

Após a obtenção dos resultados necessários, procedeu-se à sua análise e discussão, com o objetivo de obter conclusões relevantes sobre o impacto da adição de hidrogénio à combustão. Adicionalmente, estes resultados foram comparados com os obtidos no estudo de Heywood, referente à queima de hidrocarbonetos.

1.4 Estrutura

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos, sendo eles introdução, revisão bibliográfica, métodos e aplicação, resultados e discussão, e conclusão.

O primeiro capítulo introduz o trabalho, começando pelo enquadramento do tema. De seguida, são apresentados os objetivos e a metodologia adotada para os atingir. Por fim, descreve-se a estrutura desta dissertação.

O segundo capítulo é referente à revisão bibliográfica, onde são abordados os principais assuntos de interesse referentes ao tema deste trabalho. Primeiramente, são abordados os princípios de funcionamento relativos aos motores que seguem os ciclos de Otto e Atkinson, bem como uma análise às suas emissões. Posteriormente, é abordada a viabilidade da utilização de hidrogénio em motores de combustão interna, para além dos seus métodos de produção e armazenamento. Por último, são analisados os processos para a determinação das reações de combustão e do calor gerado durante as mesmas.

O terceiro capítulo apresenta, de forma mais detalhada, os métodos de cálculo utilizados para a realização deste estudo, bem como a sua aplicação prática. Inicialmente, são abordados os métodos utilizados para a caracterização da queima do combustível, o que permite calcular as quantidades e as frações molares e mássicas dos produtos de combustão. De seguida, aborda-se os métodos utilizados para a determinação das temperaturas de combustão, nomeadamente a temperatura de fim de explosão e a temperatura adiabática de chama. Por fim, são mencionados os métodos para calcular o calor gerado durante a combustão, bem como os procedimentos que permitem que os valores obtidos nos diferentes casos de estudo possam ser comparados entre si.

O quarto capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados. Inicialmente, são apresentados os dados iniciais necessários para a realização dos cálculos. Em sequência, apresenta-se, sob a forma de gráficos, o comportamento das propriedades mais relevantes para este estudo, sendo também feita a comparação com os resultados obtidos por Heywood. Por fim, é feita a análise crítica dos resultados obtidos.

O quinto e último capítulo apresenta as conclusões obtidas com a realização deste estudo e propõe algumas orientações para trabalhos futuros.

Os apêndices contêm os resultados obtidos sob a forma de tabelas, de modo a facilitar a compreensão dos resultados. O primeiro e segundo apêndices apresentam os resultados obtidos relativamente às quantidades molares e às frações molares secas, respetivamente, dos produtos de combustão. O terceiro apêndice apresenta os resultados das temperaturas atingidas e do calor libertado durante a combustão.

Introdução

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são explorados os fundamentos teóricos deste relatório. Inicialmente, é feita uma breve introdução histórica aos motores de combustão interna, dando ênfase aos motores de Otto e Atkinson e abordando os seus ciclos termodinâmicos e respetivos impactos ambientais. De seguida, é abordada a utilização de hidrogénio nestes motores, analisando o seu processo de produção e as suas propriedades como combustível, estudando a viabilidade de utilizar hidrogénio em motores e os problemas e limitações consequentes. Por fim, desenvolve-se o tema de equilíbrio químico, abordando a estequiometria de reações químicas e o método da energia livre de Gibbs, bem como a determinação do calor gerado durante a combustão.

2.1 Motores de combustão interna

Desde a Revolução Industrial do século XVIII, quando há a transformação de uma sociedade maioritariamente rural e agrária para uma sociedade urbana e industrializada, que o ser humano tem procurado maneiras de gerar trabalho de forma prática e eficiente [1]. A invenção do motor a vapor foi um grande passo nessa direção, uma vez que era possível converter água em vapor, sendo este utilizado para mover um pistão dentro de um cilindro, gerando assim trabalho [2]. Como a geração do calor que evapora a água ocorre fora do motor, este é designado como um motor de combustão externa. No entanto, devido ao seu tamanho, peso e ineficiência, a procura por outras maneiras de produzir trabalho continuou [2]. Embora vários investigadores tenham contribuído para o desenvolvimento dos motores de combustão interna (MCI), é Alphonse Beau de Rochas o primeiro a estudar o ciclo de combustão num MCI, tendo chegado à conclusão que o trabalho mecânico obtido pela explosão de uma mistura é tanto maior quanto maior for a pressão inicial dessa mistura [3]. O primeiro protótipo de um MCI a ser produzido em grandes quantidades foi construído por Jean Lenoir, em 1860. No entanto, este motor consumia muito combustível e a potência resultante era muito baixa, bem como a sua eficiência, que rondava os 5% [4]. Em 1876, Nicolaus Otto desenvolveu o primeiro MCI a quatro tempos, que inicialmente era estacionário e servia para o acionamento de máquinas em fábricas, através de sistemas de correias e tambores escalonados, sendo só mais tarde adaptado para veículos [3]. Este motor veio colmatar os problemas da versão de Lenoir, aumentando a sua eficiência e diminuindo o seu peso e tamanho [4].

Neste motor, o ciclo de acontecimentos é o seguinte: há a admissão do ar que é misturado com o combustível, de seguida a mistura é comprimida e dá-se a sua ignição; isso resulta na queima da mistura e os fumos resultantes empurram uma

parede móvel, produzindo trabalho que é transferido para um veio de manivelas; no final, ocorre a exaustão desses fumos [5]. Atualmente, os MCI podem ser consideradas uma das invenções com maior impacto social, económico e ambiental e podem ser classificados quanto ao seu princípio de funcionamento como rotativos ou alternativos [6]. Num motor alternativo, os pistões movem-se linearmente dentro de um cilindro, sendo este movimento convertido em movimento de rotação através do veio de manivelas [7]. Já os motores rotativos possuem um rotor triangular que gira dentro de uma câmara oval, obtendo-se diretamente um movimento rotativo [5]. Este trabalho foca-se apenas nos motores alternativos, como o que está representado na figura 1, onde estão também identificados os seus principais constituintes.

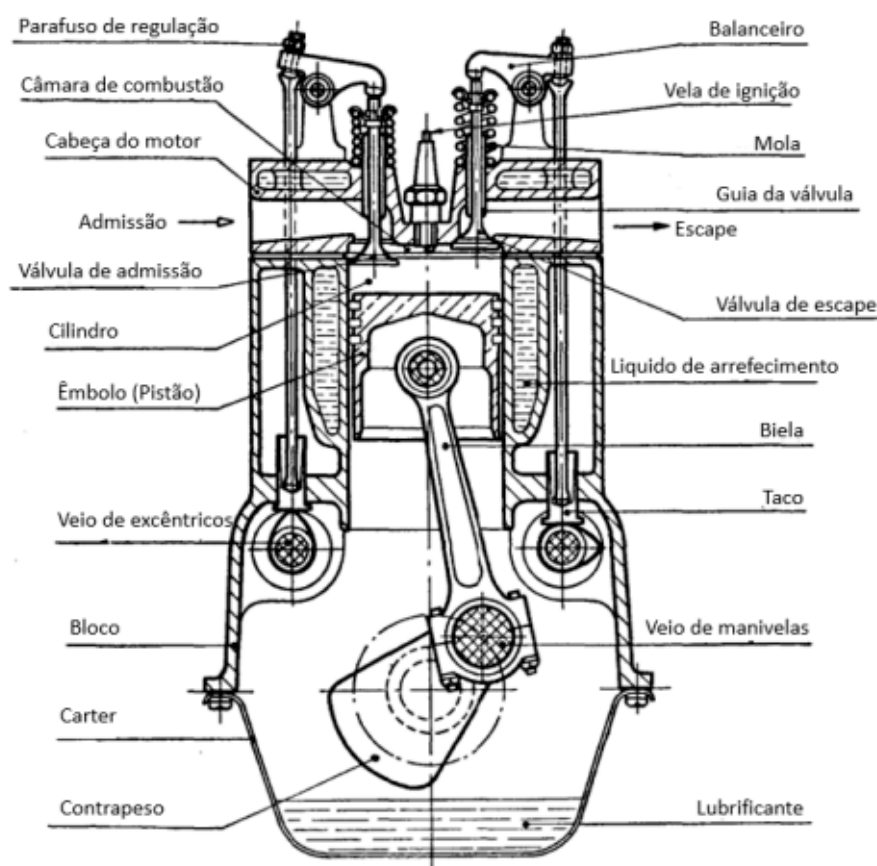


Figura 1: Principais componentes de um motor de combustão interna alternativo [5]

Dentro dos motores alternativos, existem várias formas de os classificar, sendo as principais quanto ao tipo de ignição, podendo ser ignição por faísca ou ignição por compressão, e quanto ao número de tempos do ciclo termodinâmico, podendo este ser constituído por dois ou quatro tempos [5]. Este trabalho irá focar-se em MCI alternativos a quatro tempos com ignição por faísca, designados por motores de ciclo Otto, mais habitualmente denominados de motores a gasolina.

2.1.1 Ciclo de Otto teórico

O movimento linear do pistão dentro do cilindro permite definir o ponto morto superior (PMS) e o ponto morto inferior (PMI). O PMS é o ponto mais acima que o pistão irá atingir, o que resulta no menor volume de cilindro possível, enquanto o PMI é o ponto mais abaixo que o cilindro irá atingir, resultando no maior volume de cilindro possível [3]. Estes dois pontos estão representados na figura 2, bem como o ângulo θ que representa o ângulo de rotação da manivela em relação ao PMS.

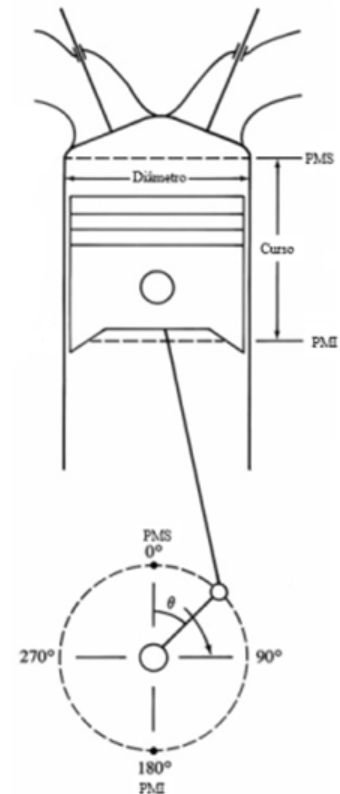


Figura 2: Representação do PMI e do PMS no cilindro de um MCI alternativo (adaptado de [4])

Como já referido anteriormente, o ciclo de Otto é um ciclo termodinâmico a quatro tempos onde a ignição é feita através de faísca. Um ciclo termodinâmico é definido como uma sequência repetitiva de processos ou transformações físicas que acontecem num sistema com o objetivo de gerar trabalho [3]. O termo “a quatro tempos” refere-se à sequência de ações executadas pelo fluido de trabalho no cilindro, isto é, a cada ciclo de funcionamento do motor são realizadas quatro ações de forma periódica, como representado na figura 3, sendo elas:

- **Admissão:** o êmbolo do pistão está no PMS e a válvula de admissão abre, permitindo a entrada da mistura de ar e combustível, designada por mistura reagente; à medida que esta mistura entra na câmara de combustão, o êmbolo desce até chegar ao PMI, sendo este o momento em que a válvula de admissão fecha [8].

- **Compressão:** as válvulas de admissão e de escape estão fechadas e o êmbolo sobe do PMI para o PMS; como a mistura reagente está num sistema fechado, a diminuição do volume do cilindro resulta no aumento da pressão da mistura, que é comprimida [8].
- **Explosão:** após a compressão e com o êmbolo ainda no PMS, a vela de ignição gera uma faísca na câmara de combustão, resultando na explosão instantânea da mistura, que se transforma em fumos; como as válvulas de admissão e escape ainda estão fechadas, a pressão dos fumos resultantes aumenta sem que o êmbolo se mova, devido à instantaneidade da explosão; o impacto da explosão no êmbolo faz com que este desça rapidamente até o PMI; durante esta descida, o volume do cilindro aumenta, o que resulta na diminuição de pressão dos fumos [8].
- **Escape:** quando o êmbolo chega ao PMI, a válvula de escape abre, o que faz com que a maioria dos fumos escape naturalmente para o exterior da câmara de combustão, o que resulta numa descida abrupta da pressão dos fumos; de seguida o êmbolo sobe até ao PMS, fazendo com que os restantes fumos sejam forçados a sair para o exterior [8].

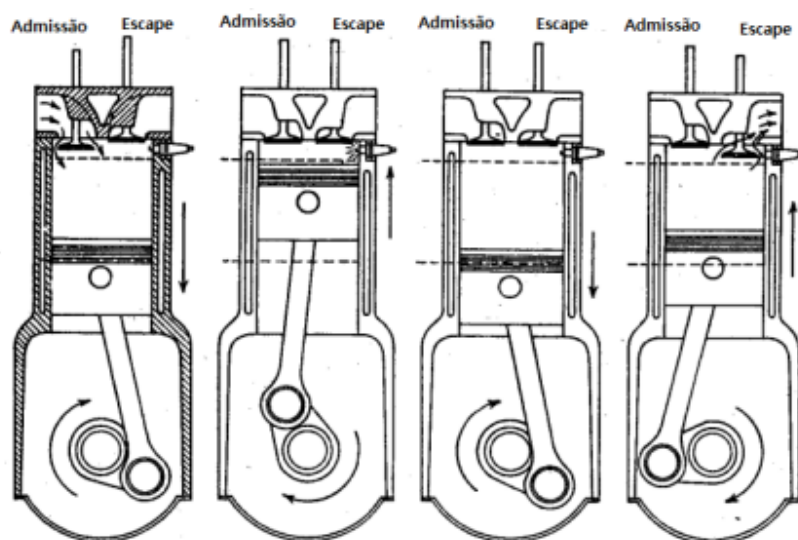


Figura 3: Quatro tempos de um ciclo de Otto (adaptado de [4])

Assim, após a conclusão destas quatro ações, feitas em duas rotações da manivela, o ciclo recomeça. Este ciclo é adequado para combustíveis voláteis, pois só assim é possível garantir que a mistura reagente seja homogénea e uniforme. Caso isto não aconteça, a sua combustão será defeituosa [3].

O ciclo termodinâmico teórico resultante destas ações pode ser representado num gráfico pressão-volume (p-V), como o da figura 4.

A evolução de 0 a 1 representa a admissão de mistura reagente. Admitindo que a taxa de aumento do volume da câmara de combustão é sempre igual ao caudal volúmico de mistura admitida, pode-se considerar que esta evolução é isobárica e ocorre à pressão de entrada da mistura reagente [8].

A evolução de 1 a 2 corresponde à compressão da mistura. Como o movimento do êmbolo ocorre a elevada velocidade, considera-se que a compressão é feita sem que haja tempo para trocas de calor entre a própria mistura e as paredes da câmara de combustão, sendo por esta razão uma compressão adiabática. Para além disso, considerando que não existe atrito, nem entre o êmbolo e a parede da câmara de combustão, nem entre as moléculas da mistura reagente, diz-se que a compressão é reversível. Devido a estas duas características, esta evolução considera-se isentrópica [8].

A evolução de 2 a 3 representa a explosão da mistura reagente. Devido à sua instantaneidade, considera-se que não há movimento do êmbolo, ou seja, esta evolução é isocórica [8].

A evolução de 3 a 4 representa a expansão dos fumos resultantes da explosão. Pelas mesmas razões apresentadas na evolução de 1 a 2, esta expansão também é adiabática [8].

A evolução de 4 a 1 representa o escape instantâneo dos fumos, no momento em que a válvula de escape é aberta. Mais uma vez, devido à sua instantaneidade, considera-se que a evolução é isocórica [8].

Por fim, a evolução de 1 a 0 representa o escape forçado, que acontece quando o êmbolo regressa ao PMS, forçando a saída dos restantes dos gases. Pelas mesmas razões apresentadas na evolução de 0 a 1, este escape é considerado isobárico [8].

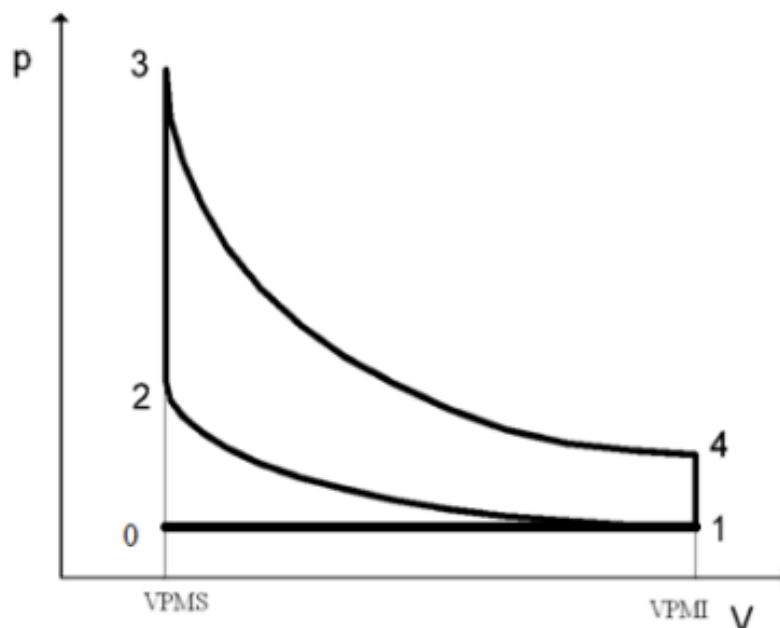


Figura 4: Diagrama p-V de um ciclo de Otto teórico [3]

Teoricamente, considera-se que este ciclo é fechado e que o fluido de trabalho mantém as suas propriedades termofísicas ao longo de todas as suas etapas [8]. No entanto, há fases do ciclo em que existe mistura reagente fresca e fases em que existem fumos. Geralmente, durante a análise do ciclo Otto, considera-se que a mistura reagente e os fumos são considerados gases perfeitos, com propriedades termofísicas iguais às do ar [8]. Posteriormente, são feitas correções para ser possível obter resultados mais fiáveis [3]. Assim, através da equação dos gases perfeitos, é possível obter a equação 1 [3].

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} = \frac{p_3 \cdot V_3}{T_3} = \frac{p_4 \cdot V_4}{T_4} = m_{mist} \cdot R \quad (1)$$

Na equação 1, p , V e T representam a pressão, volume e temperatura absoluta num ponto do diagrama termodinâmico da figura 4. A variável m_{mist} representa a massa da mistura reagente e R é a constante de gases perfeitos do ar, que pode ser calculada pela diferença entre o calor específico a pressão constante (c_p) e o calor específico a volume constante (c_v), conforme a equação 2 [3].

$$R = c_p - c_v \quad (2)$$

Para o processo de compressão é possível relacionar o volume do cilindro com a pressão e a temperatura da mistura reagente utilizando as equações 3 e 4, respetivamente [3].

$$p_1 \cdot V_1^k = p_2 \cdot V_2^k \quad (3)$$

$$T_1 \cdot V_1^{k-1} = T_2 \cdot V_2^{k-1} \quad (4)$$

Como a compressão é isentrópica, a constante k é dada pela equação 5 [3].

$$k = \frac{c_p}{c_v} \quad (5)$$

Também é possível fazer as mesmas relações para o processo de expansão através da utilização das equações 6 e 7 [3].

$$p_3 \cdot V_3^k = p_4 \cdot V_4^k \quad (6)$$

$$T_3 \cdot V_3^{k-1} = T_4 \cdot V_4^{k-1} \quad (7)$$

Assim, pode-se calcular os trabalhos (W) de compressão e expansão através das equações 8 e 9, respetivamente [3].

$$W_{comp} = \frac{p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1}{1 - k} \quad (8)$$

$$W_{exp} = \frac{p_4 \cdot V_4 - p_3 \cdot V_3}{1 - k} \quad (9)$$

Durante a fase da explosão é introduzido calor no sistema proveniente da queima do combustível contido na mistura reagente. Esse calor (Q_{ent}) pode ser obtido pelo cálculo do calor absorvido pela mistura a volume constante, uma vez que se trata de um processo isocórico, ou pelo cálculo do calor produzido pela queima do combustível contido na mistura, conforme a equação 10 [3].

$$Q_{ent} = m_{mist} \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2) = m_{comb} \cdot PCI \quad (10)$$

A variável m_{comb} representa a massa de combustível e PCI representa o seu poder calorífico inferior, que é definido como a quantidade de calor libertado pela queima completa de um determinado combustível, de modo que a água existente nos produtos de reação não condense [9].

Já o calor libertado pelo processo de escape espontâneo dos fumos resultantes da combustão ($Q_{saída}$) é dado pela equação 11 [3].

$$Q_{saída} = m_{mist} \cdot c_v \cdot (T_1 - T_4) \quad (11)$$

Ao analisar o diagrama p-V da figura4, verifica-se que a área delimitada pelas linhas 0-2, 2-3, 3-4, 4-1 e 1-0 representa o trabalho realizado durante a expansão, enquanto a área delimitada pelas linhas 0-2, 2-1, 1-0 representa corresponde ao trabalho de compressão [3]. Desta forma, o trabalho útil do ciclo (W_{tu}) corresponde à área delimitada pelas linhas 1-2, 2-3, 3-4, 4-1, e é representado pela equação 12 [3].

$$W_{tu} = |W_{exp}| - |W_{comp}| \quad (12)$$

Segundo a Primeira Lei da Termodinâmica, num sistema de massa constante, a energia não pode ser criada nem destruída, mas sim convertida noutro tipo. Ou seja, a variação de energia interna (ΔU) do sistema será dada pela diferença entre o calor e o trabalho trocados com a vizinhança, como mostra a equação 13 [10].

$$Q - W = \Delta U \quad (13)$$

Como se trata de um ciclo fechado, começando e acabando no mesmo ponto, pode-se concluir que a variação da energia interna neste sistema será nula. Assim, o calor trocado entre o sistema e a vizinhança é igual ao trabalho transferido entre estes, como apresentado na equação 14 [3].

$$W_{tu} = |W_{exp}| - |W_{comp}| = |Q_{ent}| - |Q_{saída}| \quad (14)$$

O rendimento térmico do ciclo (η_t) é definido pelo quociente entre o módulo do trabalho útil extraído pelo ciclo e o módulo da energia introduzida no ciclo [3]. Aplicando isso à equação 14, obtém-se a fórmula do rendimento térmico, representado na equação 15.

$$\eta_t = \frac{|W_{tu}|}{|Q_{ent}|} = \frac{|Q_{ent}| - |Q_{saída}|}{|Q_{ent}|} = 1 - \frac{|Q_{saída}|}{|Q_{ent}|} \quad (15)$$

Após mais algumas simplificações, é possível exprimir o rendimento térmico pela equação 16, onde ρ representa a taxa de compressão, que é a relação entre o volume no PMI e no PMS, como mostra a equação 17 [3].

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\rho^{k-1}} \quad (16)$$

$$\rho = \frac{V_{PMI}}{V_{PMS}} \quad (17)$$

Voltando a analisar o diagrama p-V da figura 4, constata-se que o V_{PMI} corresponde ao volume nos pontos 1 e 4, enquanto o V_{PMS} corresponde ao volume nos pontos 0, 2 e 3.

2.1.2 Ciclo de Otto indicado

Num ciclo teórico de Otto, considera-se que todas as evoluções são reversíveis, ou seja, são evoluções termodinâmicas em que não existem perdas energéticas para a vizinhança, nem de calor, nem por atrito. Na realidade, em todos os MCI, o fluido de trabalho sofre evoluções irreversíveis, pelo que o ciclo real de Otto, que também pode ser chamado de ciclo indicado, será diferente daquele descrito anteriormente. No entanto, como os motores são construídos de forma a reduzir irreversibilidades, as diferenças entre ciclos teóricos e indicados são pequenas. Assim, o ciclo indicado de Otto está representado na figura 5 [8].

As diferenças entre o ciclo indicado e o teórico podem ser observadas na figura 6. No ciclo indicado, durante a fase de admissão, a taxa de subida de volume da câmara de combustão é maior que o caudal volúmico de mistura reagente admitida, devido à perda de carga no escoamento da mistura. Desta forma, quanto maior for essa perda de carga, menor será a pressão na câmara de combustão durante a fase de admissão, o que resulta em menor quantidade de mistura reagente durante o enchimento da câmara de combustão. Como consequência disso, há menor quantidade de combustível, uma vez que a razão entra a massa de combustível e a massa de ar na mistura reagente é aproximadamente constante, resultando na diminuição da potência útil debitada pelo motor [8].

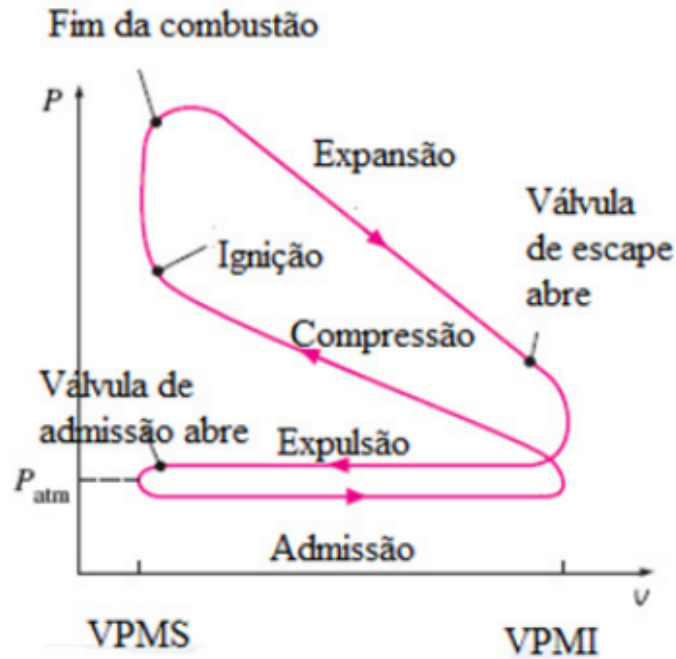


Figura 5: Diagrama p-V de um ciclo de Otto indicado (adaptado de [11])

Ao ser admitida, a temperatura da mistura reagente é inferior à temperatura das paredes da câmara de combustão, pelo que a mistura irá receber calor. Já durante a fase de compressão, a mistura reagente irá atingir temperaturas muito superiores às das paredes da câmara de combustão, pelo que perde calor. Assim, constata-se que a compressão não é adiabática. As irreversibilidades da fase de compressão são causadas pela viscosidade da mistura reagente, sendo possível concluir que a compressão não é isentrópica, como se tinha admitido no ciclo teórico [8].

A fase da explosão também não ocorre como descrito no ciclo teórico porque, na realidade, a explosão não ocorre a velocidade infinita, o que significa que não é instantânea. Para além disso, a temperatura máxima atingida no fim da explosão também é inferior à prevista teoricamente. Uma das razões para isso acontecer são as reações de dissociação de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), representadas nas reações 18 e 19, que resultam na formação de carbono (C), oxigénio (O_2) e hidrogénio (H_2) [3].



Estas reações, que ocorrem durante a queima do combustível, são endotérmicas, o que significa que consomem calor. Portanto, quando a temperatura da mistura reagente atinge valores muito elevados, o CO_2 e H_2O dissociam-se parcialmente e a temperatura máxima no final da explosão diminui [3].

Outra razão para esta descida de temperatura é o facto do c_v da mistura ser superior ao assumido no ciclo teórico. Para os gases cujas moléculas contenham mais de um átomo, o c_p e o c_v aumentam com a temperatura. Essa subida é tanto mais acentuada quanto maior for a complexidade da molécula. No ciclo de Otto teórico considera-se que esses valores são os do ar à temperatura atmosférica. Na realidade esses calores específicos são maiores para o ciclo indicado, uma vez que as temperaturas durante a fase de explosão são muito superiores à temperatura atmosférica [8].

A expansão é a única fase do ciclo de Otto que produz trabalho, pelo que se deve prolongar tanto quanto possível para maximizar a energia mecânica transferida para o êmbolo. Contudo, na prática, se quando a válvula de escape abrir, o êmbolo estiver no PMI, isso resulta num aumento da resistência à subida do êmbolo para o escape forçado, devido à quantidade de fumos que não saíram naturalmente pelo escape espontâneo [3]. Para resolver esse problema, abre-se a válvula de escape antes do êmbolo chegar ao PMI, o que aumenta a quantidade de fumos que saem durante o escape espontâneo, facilitando a sua remoção. Esta alteração resulta na diminuição do trabalho útil gerado, que é, no entanto, menor do que a perda caso não se abrisse a válvula de escape precocemente [8].

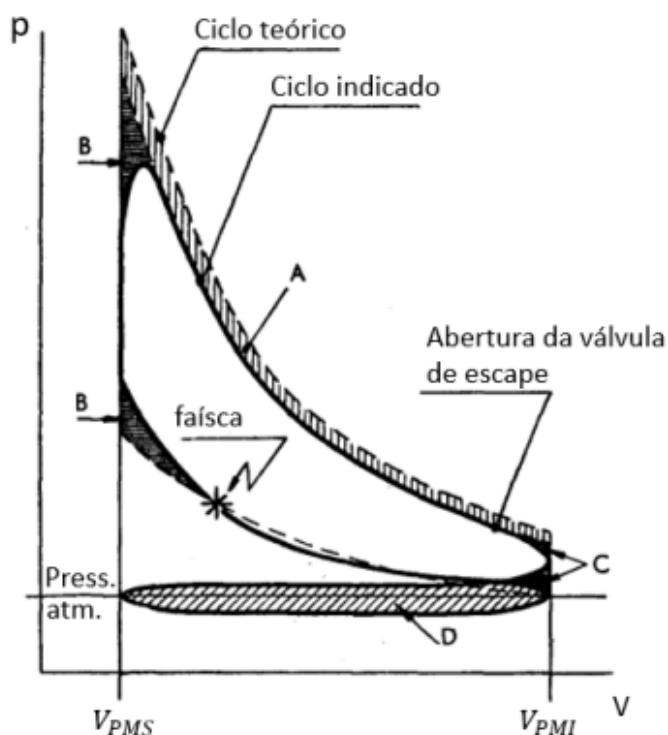


Figura 6: Comparação do diagrama p-V de um ciclo Otto teórico e indicado (adaptado de [8])

Assim, o trabalho realmente gerado pelo ciclo, também designado de trabalho indicado (W_{ind}), é inferior ao admitido teoricamente, como se pode observar na figura 6. A área A representa o trabalho perdido durante a fase de expansão, a área B representa as perdas durante a explosão, a área C representa o trabalho perdido durante a abertura precoce da válvula de escape e a área D representa as perdas relacionadas com a diferença entre as pressões de admissão e escape [8]. O quociente entre estes

dois trabalhos é designado por rendimento indicado (η_{ind}), representado na equação 20 [3].

$$\eta_{ind} = \frac{W_{ind}}{W_{tu}} \quad (20)$$

No entanto, o trabalho gerado pelo ciclo é diferente ao trabalho transmitido ao veio de manivelas devido às perdas mecânicas resultantes do atrito entre peças e da energia consumida por órgãos auxiliares do motor. O trabalho que realmente chega ao veio de manivelas designa-se por trabalho efetivo ou mecânico (W_{ef}). O quociente entre o trabalho efetivo e o indicado é denominado rendimento efetivo (η_{ef}), representado na equação 21 [3].

$$\eta_{ef} = \frac{W_{ef}}{W_{ind}} \quad (21)$$

2.1.3 Ciclo de Atkinson

Embora o ciclo de Otto seja o mais comum para motores de automóveis e tenha dominado o mercado desde o início da sua produção, a sua eficiência térmica é baixa [12]. Uma das soluções para este problema é o prolongamento da fase de expansão, como acontece no ciclo de Atkinson, representado na figura 7 [4] [12].

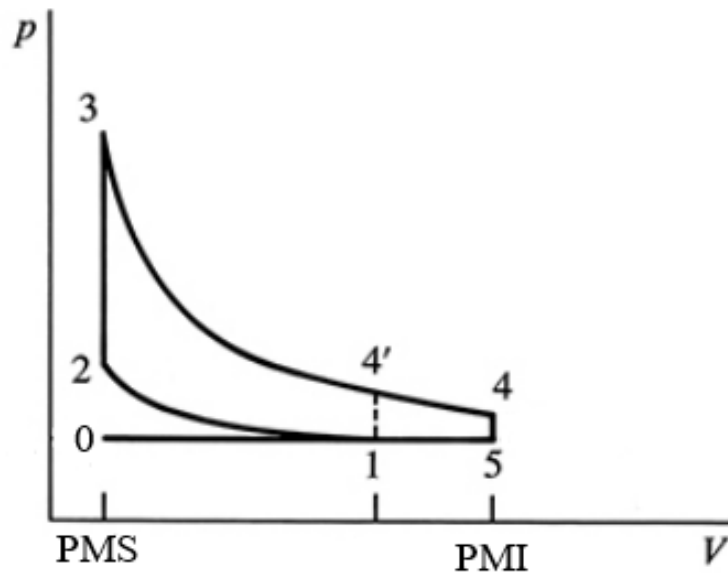


Figura 7: Diagrama p-V de um ciclo de Atkinson teórico (adaptado de [4])

O ciclo de Atkinson foi inventado por James Atkinson em 1882 e é uma variação do ciclo de Otto, sendo, atualmente, utilizados em motores para veículos híbridos [3]. Na figura 7, o ciclo 0-1-2-3-4'-1-0 representa um ciclo de Otto, enquanto o ciclo 0-1-2-3-4-5-0 representa o ciclo de Atkinson.

Neste ciclo teórico, a admissão isobárica é representada pela evolução 0-5; de seguida, o êmbolo começa a deslocar-se do PMI para o PMS, sendo que entre o ponto 5 e o ponto 1, a válvula de admissão ainda está aberta; no ponto 1, a válvula de admissão fecha e dá-se início à compressão isentrópica da mistura reagente, representada pela evolução 1-2; a explosão isocórica que se segue é representada pela evolução 2-3; a expansão é prolongada e isentrópica, sendo representada pela evolução 3-4; o escape espontâneo isocórico é representado pela evolução 4-5; por fim, o escape forçado isobárico é representado pela evolução 5-0 [8].

Desta forma, a principal diferença entre o ciclo de Otto e o ciclo de Atkinson é o aumento da taxa de expansão. No ciclo de Otto, as taxas de compressão e de expansão são iguais e dadas pela equação 17. Já no ciclo de Atkinson, as taxas de compressão e de expansão são dadas pelas equações 22 e 23, respetivamente [3]. Este aumento da taxa de expansão resulta no aumento da quantidade de energia convertida em trabalho e conseqüentemente, no aumento do rendimento térmico do motor [3].

$$\rho_{comp} = \frac{V_1}{V_{PMS}} \quad (22)$$

$$\rho_{exp} = \frac{V_{PMI}}{V_{PMS}} \quad (23)$$

Deste modo, o trabalho de compressão passa a ser dado pela equação 24 e o calor libertado pela equação 25 [3]. As restantes equações apresentadas para ciclo de Otto mantêm-se semelhantes, podendo apenas ser necessário alterar o número do ponto associado a certas evoluções.

$$W_{comp} = \frac{p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1}{1 - k} + p_1 \cdot (V_1 - V_6) \quad (24)$$

$$Q_{saída} = m_{mist} \cdot [c_v \cdot (T_5 - T_4) + c_p \cdot (T_1 - T_6)] \quad (25)$$

Relativamente, ao ciclo de Atkinson indicado, é aplicável tudo o que foi referido em relação ao ciclo de Otto.

2.1.4 Emissões num motor de combustão interna convencional

Embora tenham sido extremamente importantes para o desenvolvimento industrial e para a evolução do estilo de vida do ser humano, os MCI convencionais são uma das maiores fontes de poluentes atmosféricos, emitindo CO₂, óxidos de azoto (NO_x), monóxido de carbono (CO) e outros componentes orgânicos, como hidrocarbonetos (HC) não queimados durante a combustão, que contribuem para o aumento da poluição atmosférica [4]. O CO₂ e o NO_x são também, juntamente com o metano (CH₄) e outros gases fluorados, considerados gases de efeito de estufa (GEE) [13] [14]. Estes

gases, para além de serem extremamente poluentes, contribuem para o aumento do efeito de estufa e, conseqüentemente, para o aumento do aquecimento global e das alterações climáticas, o que aumenta a frequência e a intensidade de eventos climáticos extremos, como ondas de calor, chuvas torrenciais, furacões, incêndios florestais e secas [15] [16] [17]. Em 2023, o setor dos transportes foi responsável por cerca de 23,8% das emissões de GEE na União Europeia (UE), pelo que é necessário tomar medidas para a sua diminuição [13].

Em relação às emissões de CO, NO_x e HC, a UE tem vindo a implementar medidas para a sua redução. Em 1992, foram implementados os requisitos da norma Euro 1, com o objetivo de controlar e diminuir as emissões destes poluentes. Ao longo dos anos, essas normas têm vindo a ser atualizadas, ficando cada vez mais rigorosas, sendo, em 2015, implementada a norma Euro 6, que reduz ainda mais os limites de emissões e incentiva a utilização de tecnologias menos poluentes, para melhorar a qualidade do ar [18]. A tabela 1 mostra as medidas principais das normas Euro, nomeadamente a massa, em g/km de CO, de hidrocarbonetos totais (THC), de hidrocarbonetos excluindo metano (NMHC), de NO_x, da soma de HC e NO_x, de *Particulate Matter* (PM) e também o limite do número de partículas (PN). Também foi recentemente aprovado o regulamento relativo à introdução da norma Euro 7, que para veículos ligeiros e comerciais mantém os limites de emissões da norma anterior, introduzindo exigências mais rigorosas relativamente às emissões de PM e às PN [19]. Esta norma também impõe limites mais apertados para veículos pesados e introduz limites próprios para veículos elétricos.

Tabela 1: Normas europeias relativas às emissões de automóveis de passageiros (adaptado de [18])

Norma	Data de aprovação	Data do 1º registo	CO	THC	NMHC	NO _x	HC+NO _x	PM	PN [# /km]
Gasolina									
Euro 1	julho de 1992	janeiro de 1993	2,72 (3,16)	-	-	-	0,97 (1,13)	-	-
Euro 2	janeiro de 1996	janeiro de 1997	2,2	-	-	-	0,5	-	-
Euro 3	janeiro de 2000	janeiro de 2001	2,3	0,20	-	0,15	-	-	-
Euro 4	janeiro de 2005	janeiro de 2006	1,0	0,10	-	0,08	-	-	-
Euro 5a	setembro de 2009	janeiro de 2011	1,0	0,10	0,068	0,060	-	0,005	-
Euro 5b	setembro de 2011	janeiro de 2013	1,0	0,10	0,068	0,060	-	0,0045	-
Euro 6b	setembro de 2014	setembro de 2015	1,0	0,10	0,068	0,060	-	0,0045	6x10 ¹
Euro 6c	-	setembro de 2018	1,0	0,10	0,068	0,060	-	0,0045	6x10 ¹
Euro 6d-Temp	setembro de 2017	setembro de 2019	1,0	0,10	0,068	0,060	-	0,0045	6x10 ¹
Euro 6d	janeiro de 2020	janeiro de 2021	1,0	0,10	0,068	0,060	-	0,0045	6x10 ¹

No entanto, estas normas Euro não impõem limites relativos às emissões de CO₂, sendo que na UE, os veículos ligeiros são responsáveis por cerca de 19% das emissões deste poluente [20]. A figura 8 mostra a evolução das emissões de CO₂ resultantes da queima de combustíveis fósseis e da indústria e, como se pode observar, desde a Revolução Industrial, estas emissões têm subido exponencialmente, principalmente no último século.

Assim, para cumprir as metas do acordo de Paris e para atingir a neutralidade carbónica em 2050, é necessário reduzir drasticamente estas emissões, incentivando o fabrico e utilização de *Zero and Low Emission Vehicles* (ZLEV) e penalizando os fabricantes que não respeitem os limites impostos [16] [20]. A solução dos ZLEV

foca-se na substituição dos veículos que utilizem combustíveis fósseis por veículos elétricos, ou pela utilização de outros combustíveis alternativos menos poluentes, como bioetanol, biodiesel ou até mesmo hidrogénio [4] [14].

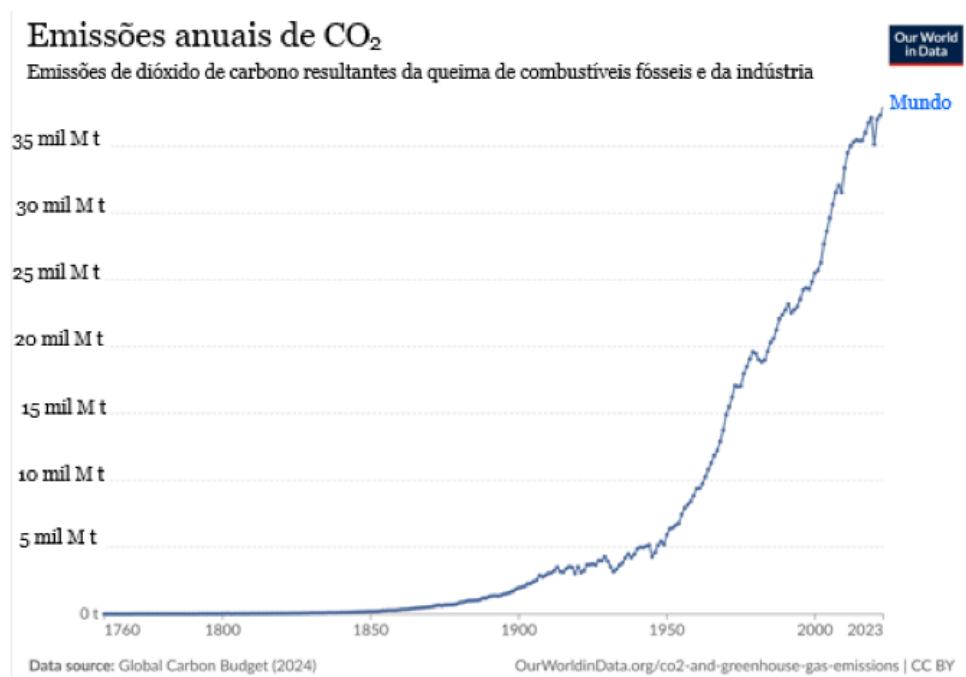


Figura 8: Emissões globais de CO₂ ao longo dos anos, em mil milhões de toneladas (adaptado de [21])

2.2 Motores de combustão a hidrogénio

Atualmente, cerca de 80% do fornecimento global de energia é derivado de combustíveis fósseis e os processos de exploração, refinamento e queima destes resultam na emissão de elevadas quantidades de poluentes [22]. A sociedade mundial está energeticamente dependente da utilização de combustíveis fósseis, o que resulta não só no aumento da poluição e do aquecimento global, mas também no aparecimento de outros problemas, como a volatilidade nos preços destes combustíveis, influenciada pela aceleração económica de certos países, e consequente recessão económica, para além dos constantes conflitos internacionais pela disputa das suas reservas [17] [23]. Estes problemas sociais, ambientais e económicos são a principal razão pela qual se deve investir na utilização de fontes de energia alternativas e mais sustentáveis, especialmente no setor automóvel [23].

A utilização do hidrogénio no setor dos transportes já é discutida há bastantes anos, devido às suas ótimas características como combustível, principalmente a sua capacidade de eliminar emissões à base de carbono, como CO e CO₂, o seu potencial para atingir eficiências energéticas elevadas e a possibilidade de ser obtido através de fontes renováveis [24]. A primeira aplicação bem sucedida do hidrogénio como combustível ocorreu na década de 30 do século XX, onde mais de 1000 veículos foram convertidos para funcionar a hidrogénio. No entanto, os detalhes técnicos dessas operações foram destruídos durante a guerra [24]. Durante o restante do século XX,

a pesquisa e o desenvolvimento relativos a motores de hidrogénio estagnou e apenas mais recentemente, com a necessidade de descarbonização e de controlo de emissões, é que o hidrogénio voltou a ser considerado uma alternativa viável aos combustíveis fósseis [24] [25]. Neste momento, a implementação destes motores ainda não está completamente operacional e otimizada, uma vez que estes veículos ainda são bastante caros e ainda necessitam de desenvolvimentos tecnológicos relativamente à sua performance, durabilidade e segurança.

2.2.1 Produção de hidrogénio

O hidrogénio é o primeiro elemento da tabela periódica, de símbolo químico H, e é o mais abundante no universo, constituindo cerca de 75% da massa de toda a matéria visível [26]. Para além disso, se considerarmos todas as moléculas que contêm átomos de hidrogénio (H_2 , H_2O , CH_4 , etc), este está presente em 90% do universo e em 60% do corpo humano [22]. É também um dos elementos mais abundantes no planeta Terra, mas devido à sua leveza, contribui apenas em 0,14% na massa da crosta terrestre e em condições normais de pressão e temperatura (PTN: 0°C e 1 atm), apresenta-se como um gás diatómico (H_2), que é incolor, inflamável, inodoro e não tóxico [27] [28].

No entanto, o hidrogénio apenas é encontrado em combinação com outros elementos e não aparece naturalmente no seu estado livre, sendo considerado um vetor energético em vez de uma fonte, isto é, o hidrogénio é um material no qual se acumulou algum tipo de energia [22] [29]. Assim, é necessário utilizar outra fonte energética para o produzir, sendo a energia necessária para a sua obtenção superior à energia que o próprio hidrogénio pode fornecer [30]. Em 2023, 96% do hidrogénio produzido foi obtido diretamente pela utilização de combustíveis fósseis, principalmente através da reformação de metano, da gasificação de carvão e de processos de oxidação [22] [30]. A utilização destes processos baseados em combustíveis fósseis deve-se à possibilidade de se atingir elevadas eficiências de produção (entre 70 e 85%), embora resultem também na emissão de elevadas quantidades de CO_2 [31] [32]. Contudo, existem também alternativas renováveis para a produção de hidrogénio, nomeadamente a conversão de biomassa e a eletrólise da água.

A conversão da biomassa consiste na utilização de processos termoquímicos, como pirólise, liquefação e gaseificação, para a obtenção de hidrogénio [33]. Já a eletrólise consiste na dissociação da água em hidrogénio e oxigénio, através da passagem de corrente elétrica, conforme mostra a figura 9 [34].

Esta reação, que pode ocorrer numa gama de diferentes condições que envolvem variações de pressão, temperatura e pH, pode ser dividida em três processos para a obtenção de hidrogénio: eletrólise alcalina, eletrólise ácida (PEM - *Proton Exchange Membrane*) e eletrólise a altas temperaturas (SOE - *Solid Oxide Electrolysis*) [35]. Estes processos têm o mesmo princípio de funcionamento, nomeadamente a aplicação de uma corrente elétrica entre dois elétrodos separados por um eletrólito, que pode estar no estado sólido ou líquido. A energia elétrica fornecida ao sistema irá desencadear uma reação de oxidação no ânodo e uma reação de redução no cátodo

[35]. A principal diferença entre estes processos são as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, que estão representadas na tabela 2.

A utilização do processo de eletrólise para produzir hidrogénio tem-se tornado uma opção atrativa para a obtenção de energia limpa e sustentável e as suas principais vantagens são [32] [35]:

- A corrente elétrica fornecida ao sistema pode facilmente ser proveniente de fontes renováveis, o que permite obter hidrogénio verde, ou seja, hidrogénio que não emitiu GEE durante a sua produção;
- Permite obter hidrogénio com elevado grau de pureza, que é requerido para certas aplicações, nomeadamente para o utilizar como combustível;
- É facilmente escalável, isto é, tanto pode ser utilizado para instalações pequenas, como em aplicações de larga escala;

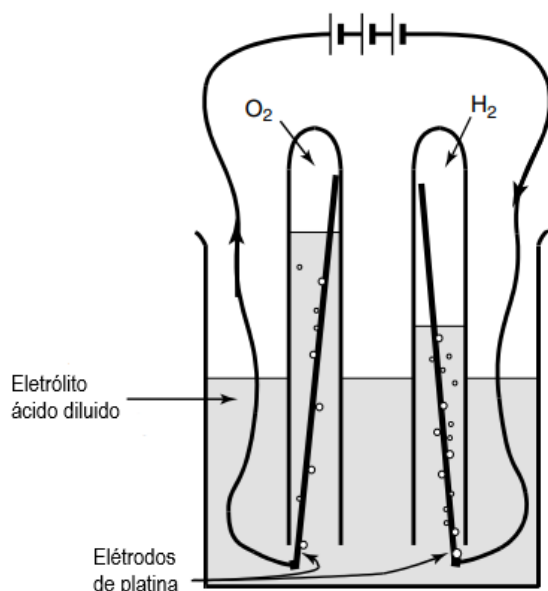


Figura 9: Esquema representativo da eletrólise da água (adaptado de [34])

Tabela 2: Reações para os diferentes processos de eletrólise [35]

Eletrólise alcalina	Eletrólise PEM	Eletrólise SOE
Oxidação anódica $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	Oxidação anódica $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	Oxidação anódica $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
Redução catódica $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	Redução catódica $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	Redução catódica $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

No entanto, o hidrogénio verde é pouco utilizado por causa do seu preço e da eficiência do seu processo de obtenção. O custo do hidrogénio verde varia entre 2,50 e 6,80 € por quilograma de hidrogénio produzido, que é bastante superior ao preço do hidrogénio obtido por outros métodos, que varia entre 0,75 e 2,56 € [30]. A eficiência energética da eletrólise, que varia entre 50 e 55% também é inferior à eficiência de outros processos mais poluentes [32].

2.2.2 Propriedades do hidrogénio como combustível

Como já foi referido, uma das principais vantagens da utilização do hidrogénio como combustível é o seu impacto ecológico, uma vez que a sua queima resulta apenas na libertação de água [36]. No entanto, se esta ocorrer a temperaturas elevadas, o aumento de pressão na câmara de combustão leva à formação de NO_x que, embora presente em quantidades reduzidas, é extremamente poluente [30] [37]. Este problema também ocorre nos MCI convencionais e pode ser controlado por vários métodos [38]. A utilização de gasolina enriquecida com hidrogénio também é ambientalmente vantajosa, uma vez que a adição de hidrogénio resulta na diminuição das emissões de CO, CO_2 e HC [39] [40].

O hidrogénio é bastante leve, o que faz com que a energia libertada durante a combustão, por unidade de massa, seja maior que os restantes combustíveis [25]. Contudo, a sua massa volúmica é muito baixa, o que significa que, embora seja leve, o hidrogénio irá ocupar bastante espaço [25]. Isto significa que num motor a hidrogénio, 30% do volume da câmara de combustão é ocupado por hidrogénio e os restantes 70% por ar; já num motor a gasolina, apenas 1% do volume é ocupado por combustível e os restantes 99% são ocupados por ar [41]. Isto resulta num menor poder calorífico por unidade de volume relativamente aos combustíveis tradicionais e, conseqüentemente, numa menor potência extraída e num menor rendimento volumétrico do motor [30] [38].

A energia de ignição é a quantidade de energia mínima necessária para iniciar a combustão [30]. Para o hidrogénio, este valor é bastante menor que para os restantes combustíveis, o que significa que este pode ser facilmente queimado [36]. Por um lado, isso é vantajoso pois permite a utilização de misturas pobres, isto é, misturas em que a quantidade de combustível é menor que a idealmente necessária; por outro lado, qualquer aumento de temperatura na câmara pode levar à explosão acidental e antecipada da mistura, que danifica o motor [30].

O hidrogénio também tem uma gama de inflamabilidade bastante alargada, o que faz com que seja facilmente queimado em misturas pobres e em misturas ricas, onde a quantidade de combustível é superior à idealmente necessária [30] [36]. Para além disso, a combustão do hidrogénio pode ocorrer em misturas extremamente pobres, em que a quantidade de combustível existente na mistura é muito inferior àquela existente em motores a gasolina, o que reduz o consumo de combustível e a temperatura de combustão, resultando na diminuição das emissões de NO_x [30].

Como já referido anteriormente, a fase de explosão num motor é, teoricamente, instantânea. Embora não seja possível obter essa instantaneidade, quanto maior for a velocidade de chama de um combustível, mais próxima estará a sua explosão de ser instantânea [30]. O hidrogénio tem uma velocidade de chama 10 vezes superior à gasolina, o que resulta na diminuição de perdas de calor durante a explosão, aproximando-se de uma evolução isocórica e, conseqüentemente, aumentando a eficiência e a potência do motor [36] [38] [42].

A temperatura de autoignição é a menor temperatura para que o combustível se incendeie sem a necessidade de uma fonte de ignição externa [30]. Para o hidrogénio, esta temperatura é bastante superior relativamente aos combustíveis tradicionais, o que possibilita o aumento da taxa de compressão no motor, contribuindo para uma maior eficiência [25] [38].

A distância de congelamento é a distância mínima entre duas superfícies paralelas, de modo que uma chama laminar se continue a propagar no espaço entre elas [43]. No caso do hidrogénio, este valor é menor que nos restantes combustíveis, de forma que, se a distância entre o êmbolo e a parede da câmara de combustão for superior à distância de congelamento, a chama resultante da explosão pode-se propagar para fora da câmara de combustão, dando origem a anormalidades na combustão e podendo danificar o motor [30]. Para além disso, quanto maior for a distância entre o êmbolo e a parede, menor será o tempo de vida do óleo lubrificante e maiores serão as perdas de calor para o líquido de arrefecimento [30].

A difusibilidade é a capacidade de um combustível se dispersar rapidamente no ar, isto é, quanto maior for a sua difusibilidade, maior será a homogeneidade da mistura reagente [44]. Como o hidrogénio tem uma difusibilidade superior à gasolina, é possível obter uma mistura mais homogénea, dando origem a uma combustão mais controlada e diminuindo os riscos de anormalidades [30].

A tabela 3 compara algumas propriedades do hidrogénio com a gasolina, considerando uma temperatura de 300 K e uma pressão de 1 atm.

O poder calorífico superior (PCS) é definido como a quantidade de calor libertado pela queima completa de um combustível, de maneira que os produtos arrefeçam até à temperatura inicial da mistura reagente, considerando-se, normalmente, um valor de referência de 25°C [9].

Assim, é possível verificar que o hidrogénio é um combustível bastante versátil e em muitos aspetos apresenta melhores propriedades que a gasolina e outros combustíveis tradicionais [45]. Para além disso, a utilização de gasolina enriquecida com hidrogénio também melhora o desempenho do veículo, pois aumenta o rendimento e o binário do motor e diminui o consumo de combustível e as emissões de gases poluentes [39] [40] [46].

Tabela 3: Comparação das propriedades do hidrogénio com a gasolina [23] [24] [25] [27]

Propriedade	Hidrogénio	Gasolina
Massa molar [g/mol]	2,106	110
Massa volúmica [kg/m^3]	0,082	730-780
PCI [MJ/kg]	120	46
PCS [MJ/kg]	142	48
PCI [MJ/m^3]	10,22	33 580-35 880
PCS [MJ/m^3]	12,10	35 040-37 440
Energia de ignição [mJ]	0,02	0,25
Limite de inflamabilidade [%vol]	4-75	1,2-6
Velocidade de propagação da chama [m/s]	1,85	0,37-0,43
Temperatura de autoignição [K]	858	500-750
Distância de congelamento [mm]	0,64	2
Coefficiente de difusão no ar [cm^2/s]	0,61	0,05

2.2.3 Utilização do hidrogénio como combustível

Existem, principalmente, duas maneiras de utilizar o hidrogénio como combustível num veículo: através de células de combustível ou de MCI.

Uma célula de combustível é um dispositivo que converte a energia química de um combustível diretamente em eletricidade, sem haver necessidade de processos térmicos ou mecânicos intermédios [26]. Essa conversão é causada por uma reação eletroquímica, de que resulta a libertação de calor e de energia sob a forma de uma corrente elétrica contínua de baixa tensão [26]. A obtenção de energia elétrica deve-se a um processo inverso da eletrólise, onde o hidrogénio, que funciona como combustível, reage com o oxigénio, formando água e libertando energia [34]. A figura 10 representa um esquema semelhante ao da eletrólise da figura 9, onde a fonte de alimentação é substituída por um amperímetro, ocorrendo, desta forma, a reação descrita acima.

O combustível mais utilizado nestes dispositivos é o hidrogénio, uma vez que a sua elevada reatividade eletroquímica o torna bastante eficiente. No entanto, pode-se utilizar outros combustíveis, como etanol, metanol, gás natural ou hidrocarbonetos, desde que estes passem por um processo de reformação para extrair hidrogénio [26] [47].

Contudo, a intensidade da corrente gerada é baixa, devido à baixa área de contacto entre o gás, o eletrodo e o eletrólito, e à longa distância existente entre eletrodos [34]. Para resolver esse problema, utilizam-se eletrodos planos, com uma pequena

camada de eletrólito, líquido ou sólido, no meio, conforme mostram as figuras 11 e 12, de maneira a maximizar a área de contacto [48]. Para além disso, a estrutura dos elétrodos é porosa, o que permite que o gás e o eletrólito o penetrem facilmente [34].

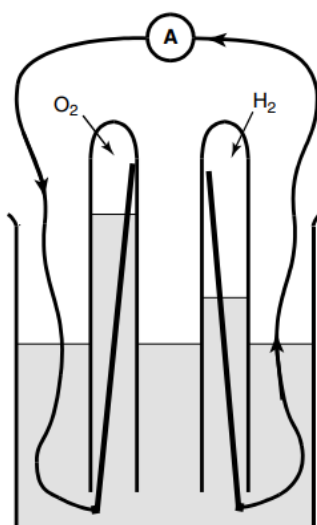


Figura 10: Esquema representativo da uma célula de combustível (adaptado de [34])

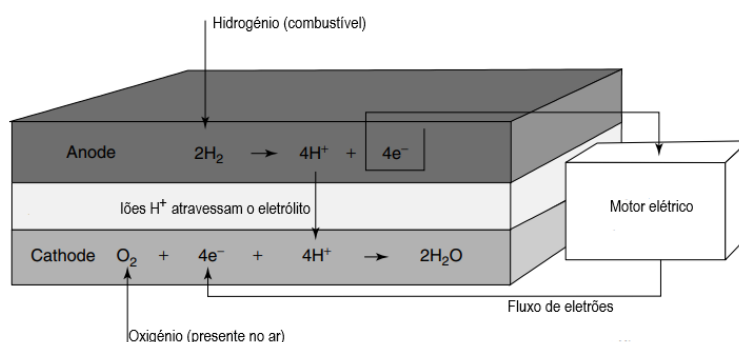


Figura 11: Reações nos elétrodos e fluxos de cargas numa célula de combustível ácida (adaptado de [34])

As reações entre o ânodo e o cátodo na célula de combustível podem ser diferentes, representadas nas figuras 11 e 12, mas o resultado final é o mesmo: liberta-se energia elétrica que alimenta um motor elétrico.

Já para os motores a hidrogénio, o modo de funcionamento é semelhante aos MCI tradicionais, com quatro tempos por ciclo, obtendo-se, no final, trabalho mecânico [31] [49]. O combustível utilizado nestes motores pode ser exclusivamente hidrogénio e, nesse caso, designa-se como MCI-H₂, ou pode ser gasolina, ou outro hidrocarboneto, enriquecida com hidrogénio. Embora a utilização de hidrogénio em MCI ainda esteja numa fase inicial de desenvolvimento e estejam a decorrer vários estudos nesse tema, a utilização de MCI-H₂ ainda tem alguns problemas por resolver, principalmente a possibilidade de existência de anormalidades na combustão devido à temperatura e razão de compressão elevadas [38]. Outro problema associado aos MCI-H₂ está relacionado com o armazenamento do hidrogénio no veículo, uma vez que, embora este esteja presente em quantidades pequenas, o peso do equipamento

de armazenamento é elevado, o que leva ao aumento das modificações e dos custos adicionais no veículo [38].

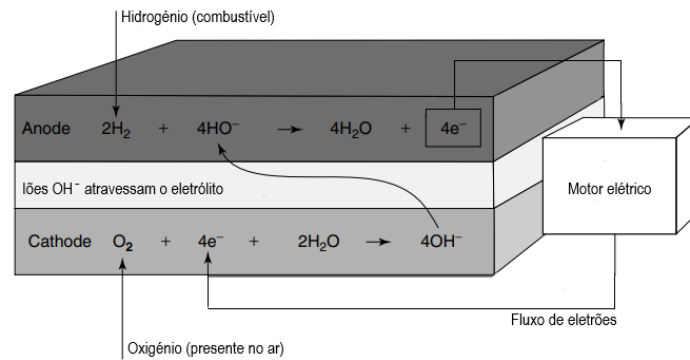


Figura 12: Reações nos eletrodos e fluxos de cargas numa célula de combustível alcalina (adaptado de [34])

Apesar de se poder utilizar hidrocarbonetos enriquecidos com hidrogénio em motores de ciclo Otto ou Diesel, devido à baixa energia de ignição e temperatura de autoignição, é mais vantajoso utilizar motores a gasolina, podendo, inclusivamente, aproveitar-se o sistema de ignição existente [26]. A injeção de combustível também é um tema que tem motivado estudos, procurando-se perceber qual o método mais benéfico: injeção direta ou indireta, representados na figura 13.

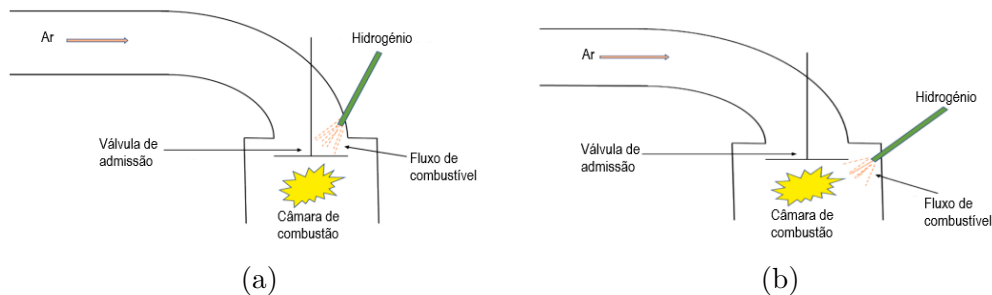


Figura 13: Métodos de injeção de combustível (adaptado de [30]) (a) Método PFI (b) Método DI

A injeção indireta (PFI - *Port Fuel Injection*), representada na figura 13a, consiste na injeção de combustível no ar durante a fase de admissão, antes deste entrar na câmara de combustão [27]. A injeção de combustível é feita através de bicos injetores mecânicos ou eletrónicos, sendo estes últimos mais vantajosos, pois garantem que para elevadas velocidades de rotação do motor, a injeção é feita de forma mais precisa [30]. Para a utilização de hidrogénio, não só há a necessidade de modificar o sistema de injeção convencional, como também há a possibilidade de ocorrer anormalidades durante a combustão [24]. Neste método, a injeção de hidrogénio no ar limita a densidade de potência e para além disso, é necessário mais trabalho durante a fase de compressão [23]. Estes fatores contribuem para a redução da potência e do rendimento do motor [24].

Já na injeção direta (DI - *Direct Injection*), representada na figura 13b, a injeção do combustível é feita diretamente na câmara de combustão durante o fim da fase de compressão [24]. Este método diminui a probabilidade de ocorrência de anormalidades e aumenta a densidade de potência do motor, quando comparado com o método PFI [23] [24]. No entanto, o principal desafio da utilização deste método está relacionado com a pressão de injeção do combustível, uma vez que esta tem de ser superior à pressão dentro da câmara de combustão durante a injeção [23]. Como o combustível é injetado no fim da compressão, a pressão no cilindro é bastante elevada, pelo que é necessário utilizar injetores de alta pressão, que atingem pressões superiores a 10 MPa [24] [27]. Por outro lado, quando comparado com o método anterior, a injeção direta permite atingir maior rendimento volumétrico e potência no motor, reduzindo o consumo de combustível e as emissões [6] [22].

Um MCI convencional não está preparado para queimar hidrogénio, pelo que é necessário fazer algumas modificações para que este funcione com uma mistura de hidrogénio e gasolina como combustível. As principais adaptações necessárias são as seguintes:

- **Velas de ignição:** deve-se utilizar velas de ignição frias para prevenir que o elétrodo exceda a temperatura de autoignição; para além disso, evita-se utilizar elétrodos fabricados com materiais como a platina, que causa reações de oxidação quando em contacto com hidrogénio [23] [38];
- **Sistema de injeção:** o sistema de injeção tem de ser adaptado para a utilização de dois combustíveis (hidrogénio e gasolina), dependendo do método de injeção utilizado [38] [50];
- **Material estrutural:** ao utilizar hidrogénio, a ductilidade do material do motor diminui, enquanto a sua fragilidade aumenta, devido às reações químicas entre a mistura de combustível e a superfície interna do motor [23] [38];
- **Pontos de altas temperaturas:** nestes pontos há acumulação de resíduos, causando anormalidades na combustão e reduzindo a potência do motor; podem ser evitados ao garantir um melhor arrefecimento da válvula de escape [23] [38];
- **Folgas:** é necessário reduzir a folga entre o êmbolo e a parede do cilindro, de modo a cumprir com a distância de congelamento do hidrogénio [23];
- **Lubrificação e ventilação do cárter:** deve-se utilizar um óleo lubrificante compatível com as concentrações de água no cárter e, de preferência, sem cinzas para evitar a formação de depósitos; para além disso, é recomendado a utilização de um cárter com ventilação forçada para diminuir a concentração de hidrogénio neste componente [23] [38];
- **Válvulas:** é necessário contabilizar o efeito não lubrificante do hidrogénio, que irá influenciar a escolha dos materiais e revestimentos utilizados nestes componentes [23].

2.2.4 Problemas e limitações do hidrogénio

Como já foi referido anteriormente, o hidrogénio tem várias características que o tornam uma ótima opção para ser utilizado como combustível. No entanto, são essas mesmas características que podem ser responsáveis por fenómenos de combustão indesejados [23]. Em MCI, estas anormalidades na combustão, podem ser classificadas em três tipos:

- **Pré-ignição:** ignição prematura e descontrolada da mistura durante a fase de compressão [23];
- **Detonação:** autoignição espontânea da mistura residual, antes desta ser alcançada pela chama [23] [38] ;
- **Retorno da chama à conduta de admissão:** ignição descontrolada da mistura fresca enquanto a válvula de admissão ainda está aberta [38].

Estes fenómenos podem causar danos no motor e, em casos extremos, destruí-lo, pelo que é necessário perceber a sua causa e encontrar soluções para os evitar [23].

A pré-ignição ocorre quando a válvula de admissão já está fechada. Este fenómeno é geralmente causado por altas temperaturas dentro da câmara de combustão, que podem ser causadas pelas velas de ignição e válvula de exaustão estarem quentes, ou então pela acumulação de resíduos não queimados de ciclos anteriores [23]. Esta anormalidade é mais provável de ocorrer quando a mistura reagente atinge níveis estequiométricos, devido à baixa energia de ignição e à rápida combustão do hidrogénio [23] [38] . Para evitar este fenómeno deve-se controlar da câmara de combustão, arrefecendo-a quando necessário e optando pela utilização de misturas tão pobres quanto possível [38].

A detonação ocorre quando a mistura residual atinge pressões e temperaturas que causam a sua autoignição espontânea, seguindo-se uma rápida libertação de energia que resulta na geração de ondas de pressão de alta amplitude, devido à velocidade desta chama ser muito maior que nos restantes combustíveis [23]. Isto leva ao aumento das tensões mecânicas e térmicas, o que origina danos no motor, para além de reduzir a sua potência e aumentar as emissões de gases nocivos [38]. A melhor solução para combater este problema é controlar a quantidade de hidrogénio introduzido no motor e ajustar o método de injeção de combustível, uma vez que é mais provável que este fenómeno ocorra em injeções indiretas [24].

O retorno da chama à conduta de admissão ocorre devido às altas temperaturas causadas pela acumulação de resíduos não queimados, à semelhança da pré-ignição [38]. A principal diferença entre estes dois fenómenos é a fase do ciclo termodinâmico em que se manifestam: a pré-ignição, como já foi referido, ocorre durante a compressão da mistura, enquanto o retorno da chama à conduta de admissão ocorre durante a admissão de mistura fresca [23]. Para além disso, é mais provável que esta anormalidade aconteça quando a mistura reagente está mais perto do nível estequiométrico [23]. A melhor solução para resolver este problema é optar pelo método

de injeção direta, uma vez que neste caso, o combustível só é inserido na câmara de combustão quando a válvula de admissão já se encontra fechada [23].

Outro problema associado à utilização de hidrogénio é o seu transporte e armazenamento que, apesar das melhorias significativas alcançadas nesta área, ainda estão longe do ideal para a sua comercialização [39]. As principais dificuldades estão relacionadas com a massa volúmica e com a propensão a fugas do hidrogénio. A sua baixa massa volúmica exige a utilização de pressões elevadas para armazenar grandes quantidades de hidrogénio em espaços reduzidos [34]. Para a obtenção dessas pressões é necessário infraestruturas próprias para a compressão do hidrogénio, que acrescentam custos extras ao processo de armazenamento e, para além disso, os compartimentos também contribuem para o aumento do custo, do peso e do volume dos sistemas de armazenamento e fornecimento de hidrogénio [25]. Por outro lado, as propriedades do hidrogénio fazem com que este esteja mais propenso a fugas, mesmo através de orifícios pequenos, uma vez que a sua velocidade de fuga é 2,8 vezes superior à do metano e 3,3 vezes superior à do ar [25]. Acrescentando a isso a sua elevada volatilidade e inflamabilidade, há uma alta probabilidade de detonação, pelo que é essencial que o projeto do compartimento de armazenamento seja seguro, fiável, económico e que não comprometa o espaço útil do veículo, utilizando materiais que não reajam ao contacto com o hidrogénio [33] [51].

Assim, existem três principais formas de armazenar hidrogénio: no estado gasoso, no estado líquido e através da adsorção física ou química com um sólido [51].

O método mais direto para armazenar hidrogénio consiste em utilizar cilindros de alta pressão e é mais comum para situações que requeiram o armazenamento e transporte de grandes quantidades de hidrogénio para longas distâncias, pois é um método simples que permite o armazenamento durante tempo indefinido [32] [33] [34]. Os principais problemas deste método estão relacionados com o peso e a segurança do sistema. Por um lado, o sistema será bastante pesado, sendo o hidrogénio armazenado responsável por menos de 2% do seu peso total [34]. Por outro lado, os átomos de hidrogénio podem-se difundir no material do cilindro de armazenamento, originando fendas e fugas. Estas podem levar à expulsão do gás a alta pressão, fazendo com que o cilindro atinja velocidades elevadas e podendo provocar autoignição do hidrogénio [34]. Assim, o material dos cilindros deve ter elevada resistência à tração, baixa massa volúmica e não deve reagir nem permitir a difusão do hidrogénio [33].

O armazenamento de hidrogénio no estado líquido consiste em comprimi-lo, arrefecê-lo até -252°C e armazená-lo em compartimentos adiabáticos a vácuo [32]. Este processo tem uma eficiência de armazenamento elevada e permite aumentar a massa volúmica do hidrogénio. No entanto, consome muita energia e é demorado, estimando-se que exista uma perda energética de 40%, em contraste com uma perda de apenas 10% no método anterior [33]. Para além disso, o compartimento deve estar bem isolado para evitar que o ar condense ao entrar em contacto com tubos ou outros componentes do compartimento, o que pode representar um risco de explosão [34].

O último método consiste na utilização de processos de adsorção para armazenar hidrogénio, isto é, processos em que ocorre a adesão ou ligação de átomos, moléculas ou iões de um gás ou líquido a uma superfície sólida, através da criação de

um filme entre as duas substâncias [52]. Embora ainda requeira investigação, este método permite obter sistemas de armazenamento mais seguros, eficazes, baratos, leves e compactos [32]. Podem ser utilizados processos de adsorção física, onde as moléculas de hidrogénio são adsorvidas a superfícies sólidas de compostos à base de carbono, como estruturas metalo-orgânicas, fibras, fulerenos ou, mais recentemente, polímeros de microporosidade intrínseca, podendo ser necessário fornecer energia para completar o processo [32] [33] [34]. Já a adsorção química consiste na criação de ligações covalentes ou iónicas entre as moléculas de hidrogénio e a superfície adsorvente, sendo hidrídicos metálicos os materiais mais utilizados. Para este processo é necessário uma elevada energia de ativação para quebrar as ligações já existentes nas moléculas [32] [33] [34].

Desta forma, embora seja economicamente viável armazenar grandes quantidades de energia sob a forma de hidrogénio e tenha havido muito progresso nesta área nos últimos anos para reduzir os efeitos destas limitações, ainda é necessária muita pesquisa e desenvolvimento para garantir que a sua distribuição e armazenamento são atrativos, rápidos e seguros, de modo a garantir as condições necessárias para a utilização de hidrogénio [25] [51].

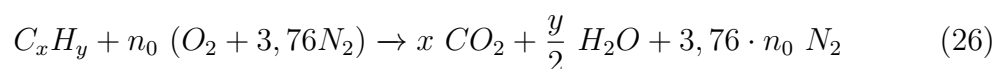
2.3 Composição dos fumos da queima

De modo a estudar o efeito da utilização de uma mistura de hidrogénio e gasolina como combustível num MCI, é necessário perceber como é que a composição dos reagentes irá afetar a reação química, principalmente a composição dos produtos e a energia libertada.

2.3.1 Estequiometria

Uma reação química é definida como estequiométrica quando existe oxidante suficiente, neste caso, ar atmosférico, para converter todo o combustível em produtos de combustão [4]. Se existir mais oxidante que o estritamente necessário, está-se na presença de uma mistura com excesso de ar, denominada de mistura pobre. Caso contrário, considera-se que a mistura tem defeito de ar e é denominada de mistura rica [53].

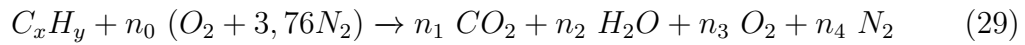
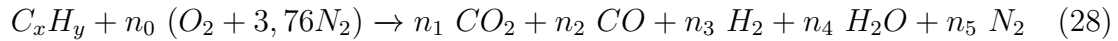
Assim, a queima estequiométrica de um hidrocarboneto é dada pela equação 26, onde apenas são considerados os produtos de reação presentes em maior quantidade [4]. Outros produtos, que se formam em quantidades muito reduzidas, são desprezados, uma vez que não influenciam significativamente os cálculos.



De seguida, é possível determinar a relação ar-combustível estequiométrica, através da equação 27, onde m representa a massa e MW (*Molar Weight*) representa a massa molar [53].

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{est} = \left(\frac{m_{ar}}{m_{comb}}\right) = \frac{n_0 \cdot MW_{ar}}{MW_{comb}} \quad (27)$$

No entanto, a reação pode não ser estequiométrica e nos MCI convencionais até é normal que não o seja. As equações 28 e 29 representam as reações ricas e pobres, respetivamente, mais uma vez apenas representado os produtos que existem em maior quantidade [4].



Com isto, é possível calcular a relação ar-combustível destas reações utilizando a equação 27. Pode-se também calcular a riqueza da mistura utilizando a equação 30. Para valores superiores a 1, considera-se que a mistura é rica. Já para valores inferiores a 1, a mistura é pobre [53].

$$\phi = \frac{\left(\frac{A}{F}\right)_{est}}{\left(\frac{A}{F}\right)_{real}} \quad (30)$$

Desta forma, é possível obter a percentagem de excesso de ar, através da equação 31 [53].

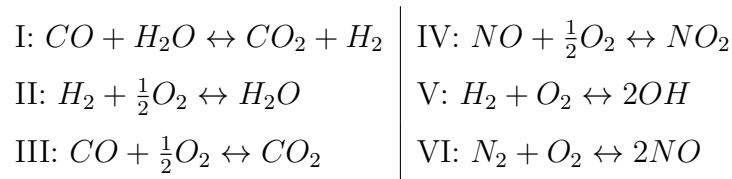
$$e(\%) = \left(\frac{1 - \phi}{\phi}\right) \cdot 100 \quad (31)$$

2.3.2 Energia livre de Gibbs

As equações 26 e 29 são de resolução direta, uma vez que os átomos presentes nos reagentes não podem ser destruídos, reagindo apenas entre si para formar novos produtos. Assim, é suficiente fazer um balanço de conservação do número de átomos, isto é, o número de átomos de cada espécie química presente nos reagentes (carbono, hidrogénio, oxigénio e nitrogénio) tem de ser igual ao número de átomos dessa mesma espécie nos produtos de reação [54].

No entanto, para a equação 28, isso já não resulta, pois existem demasiadas incógnitas para utilizar o método acima descrito. Contudo, quando o processo de combustão atinge temperaturas elevadas, os produtos tendem a reagir entre si, podendo formar outras espécies que se encontram em quantidades significativas [53] [54]. Estas reações são denominadas de equações de equilíbrio e as principais transformações estão representadas na tabela 4.

Tabela 4: Reações de equilíbrio [53]



Desta forma, utilizam-se estas reações em conjunto com o critério da energia livre de Gibbs para determinar as restantes incógnitas. A energia livre de Gibbs é definida como a quantidade máxima de trabalho reversível que pode ser obtido por um sistema termodinâmico fechado, a temperatura e pressão constantes e é representada pela equação 32 ou 33 [55].

$$G(p, T) = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (32)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (33)$$

Através da derivação da equação 32, considerando um sistema a pressão e temperatura constantes, e que a energia é trocada sob a forma de calor, é possível obter a equação 34 [53].

$$(dG)_{T,p} = \delta Q - T dS \quad (34)$$

Pela Segunda Lei da Termodinâmica, a entropia de qualquer processo natural nunca diminui e está relacionada com o calor trocado pelo sistema, como mostra a equação 35 [56].

$$\delta Q \leq T dS \quad (35)$$

Aplicando, então, a Segunda Lei da Termodinâmica à função da energia livre de Gibbs, obtém-se a equação 36.

$$(dG)_{T,p} \leq 0 \quad (36)$$

Pode-se, então, concluir que o sistema atinge um estado de equilíbrio químico quando a função de Gibbs é mínima [53]. Esse equilíbrio é representado pela constante de equilíbrio (K_p), através da equação 37, onde R_u representa a constante universal dos gases perfeitos [57].

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{R_u \cdot T}\right) \quad (37)$$

O valor desta constante irá variar consoante as equações de equilíbrio utilizadas para determinar as restantes incógnitas. Para além disso, o valor de ΔG_T^0 define como irá decorrer a reação: se este valor for positivo, a maioria dos reagentes transformam-se em produtos; se for negativo, poucas reações acontecem [53] [58].

2.3.3 Calor gerado durante a combustão

Para além de perceber o efeito da adição de hidrogénio nas emissões de um MCI, também é importante estudar como este afeta a reação de combustão. Para isso é necessário calcular o calor que é gerado durante a fase de explosão.

Regressando à equação 13, referente à Primeira Lei da Termodinâmica, é possível concluir que a quantidade de calor gerado durante a combustão da mistura reagente é igual à variação da energia interna do sistema, uma vez que durante esta fase não se realiza trabalho mecânico. A energia interna de um sistema é igual à soma da energia interna de todas as espécies químicas nele presentes [4]. Assim, considerando que no início da fase de explosão apenas existe mistura reagente e no fim, apenas produtos de combustão, o calor gerado é dado pela equação 38 [4].

$$Q = \sum (n_i \cdot u_i)_{prod} - \sum (n_j \cdot u_j)_{reag} \quad (38)$$

Nesta equação, n_i e u_i representam a quantidade molar e a energia interna, respetivamente, de cada uma das espécies presentes nos produtos de combustão. O mesmo acontece para n_j e u_j , mas relativamente à mistura reagente.

Assim, é possível relacionar a entalpia dessas espécies químicas com a sua energia interna, utilizando a equação 39, onde ν representa o volume molar específico [53].

$$h = u + p \cdot \nu \quad (39)$$

A equação dos gases perfeitos pode ser reescrita conforme a equação 40. Substituindo esta equação na equação 39, obtém-se a equação 41 [53].

$$p \cdot \nu = R_u \cdot T \quad (40)$$

$$u = h - R_u \cdot T \quad (41)$$

Estas temperaturas variam consoante se estiver a calcular a energia interna de reagentes ou de produtos. Caso seja relativo à mistura reagente, utiliza-se a temperatura no início da combustão, ou seja, a temperatura do fim da compressão. Caso contrário, utiliza-se a temperatura no fim da combustão [53].

Relativamente à entalpia de cada espécie química, esta depende da temperatura a que a espécie química se encontra e é calculada pela soma da entalpia de formação desse elemento com a sua entalpia sensível, como mostra a equação 42, onde $\bar{h}_i(T)$ representa a entalpia absoluta de uma espécie química i [4].

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0(T_{ref}) + \Delta\bar{h}_{s,i}(T) \quad (42)$$

A entalpia de formação de um composto químico i ($\bar{h}_{f,i}^0(T_{ref})$) representa o aumento de entalpia associado com a reação que origina uma mole desse composto, a uma pressão e temperatura de referência, normalmente 1 atm e 25°C [4].

Já a entalpia sensível ($\Delta\bar{h}_{s,i}(T)$) representa a variação de entalpia referente à variação entre a temperatura de referência e a temperatura da reação [4].

3 Métodos e Aplicação

Neste capítulo, são apresentados os métodos de cálculo utilizados para a realização deste estudo, bem como a sua aplicação prática. O primeiro subcapítulo é dedicado à caracterização da queima da mistura combustível. São apresentadas algumas considerações iniciais necessárias para a realização do trabalho, incluindo as quantidades de gasolina e hidrogénio no combustível e a quantidade de ar na combustão. Para além disso, descrevem-se as reações químicas resultantes e as fórmulas utilizadas para determinar as quantidades molares dos produtos de reação, bem como as frações molar e mássica. O segundo subcapítulo aborda a caracterização das temperaturas atingidas durante a combustão. São indicadas algumas temperaturas iniciais que necessitam de ser assumidas e apresentadas as fórmulas para o cálculo da temperatura de fim de explosão e da temperatura adiabática de chama. O terceiro e último subcapítulo trata da determinação do calor libertado durante a combustão, apresentando os métodos utilizados para o seu cálculo. Para além disso, aborda a conversão desse valor para calor libertado por unidade de massa de combustível e por unidade de volume de mistura reagente, facilitando a comparação dos valores obtidos nos diferentes casos em estudo.

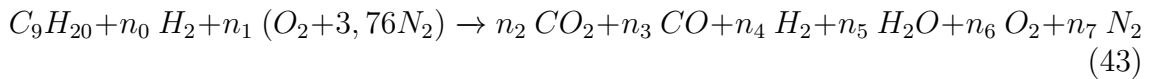
3.1 Queima do combustível

O objetivo deste trabalho é perceber como a adição de hidrogénio afeta a combustão de um MCI que segue um ciclo Otto ou um ciclo Atkinson, não só relativamente à composição dos gases emitidos pelo tubo de escape, mas também relativamente a outras características como temperaturas atingidas e calor libertado. Assim, todos os cálculos deste trabalho baseiam-se em ciclos teóricos, e não em indicados. Esta opção é justificada não só pelo facto de as diferenças entre estes ciclos serem pequenas, sendo possível utilizar ciclos teóricos sem afetar o objetivo deste estudo, mas também porque o estudo de referência utilizado como comparação, realizado por Heywood [4], utiliza estes ciclos. Para além disso, neste capítulo não é feita a distinção entre cálculos para o ciclo de Otto e para o de Atkinson, pois este trabalho foca-se apenas no comportamento de um MCI até ao fim da fase de explosão, sendo ambos os ciclos muito semelhantes até esse ponto. No entanto, é importante referir que, caso se pretendesse estudar a emissão de outros poluentes, como o NO_x , já seria necessário fazer esta distinção, pois as diferenças entre os ciclos iriam afetar os resultados.

Durante a secção 2.3, descreve-se sucintamente a queima de um hidrocarboneto genérico (C_xH_y). Nesta secção é explicado, de forma mais detalhada, o método utilizado para caracterizar a queima de uma mistura de gasolina, representada por

C_9H_{20} , e hidrogénio. Embora o C_9H_{20} não seja propriamente gasolina, trata-se de um nonano com propriedades muito semelhantes.

Assim, de forma geral, esta queima pode ser caracterizada pela reação química representada na equação 43, considerando os produtos de reação que existem em maior quantidade [53]. De notar que a quantidade molar de gasolina é fixa, 1 kmol, variando apenas a quantidade de hidrogénio, de forma a estudar o efeito da sua presença na combustão. Também a quantidade de ar presente varia, analisando-se reações estequiométricas, reações com excesso de ar e reações com defeito de ar.



Para este estudo, consideraram-se os seguintes valores para a quantidade molar de hidrogénio, n_0 : 0; 0,1; 0,5; 1; 10; 50 kmol. A quantidade molar de ar, n_1 , depende do excesso de ar da reação, que varia entre -40% e 40%, com incrementos de 10%. Isto significa que se este valor for negativo trata-se de uma mistura rica, se for positivo trata-se de uma mistura pobre e se for nulo trata-se de uma mistura estequiométrica.

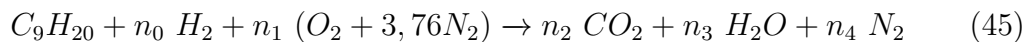
Como o excesso de ar já é conhecido, é possível obter a riqueza da mistura, reescrevendo a equação 31, de forma a obter a equação 44, onde o excesso de ar é expresso em forma decimal.

$$\phi = \frac{1}{1 + e} \quad (44)$$

3.1.1 Cálculo das quantidades de produtos de reação

Como já referido na secção 2.3, o método base para calcular as quantidades molares dos produtos de reação é o balanço químico das espécies presentes. Isto significa que o número de átomos de cada uma das espécies existentes nos reagentes (carbono, hidrogénio, oxigénio e nitrogénio) tem de ser igual ao número de átomos dessa mesma espécie nos produtos de reação.

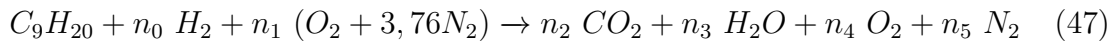
No entanto, a quantidade de ar afeta os produtos de reação. Assim, caso seja estequiométrica, a reação é representada pela equação 45 [53].



O balanço químico das quatro espécies em análise é apresentado na equação 46.

$$\begin{cases} \text{Carbono: } 9 = n_2 \\ \text{Hidrogénio: } 20 + 2 \cdot n_0 = 2 \cdot n_3 \\ \text{Oxigénio: } 2 \cdot n_1 = 2 \cdot n_2 + n_3 \\ \text{Nitrogénio: } 2 \cdot 3,76 \cdot n_1 = 2 \cdot n_4 \end{cases} \quad (46)$$

Caso exista excesso de ar, a reação é representada pela equação 47. Pelo mesmo método, o balanço químico é apresentado na equação 48 [53].



$$\begin{cases} \text{Carbono: } 9 = n_2 \\ \text{Hidrogénio: } 20 + 2 \cdot n_0 = 2 \cdot n_3 \\ \text{Oxigénio: } 2 \cdot n_1 = 2 \cdot n_2 + n_3 + 2 \cdot n_4 \\ \text{Nitrogénio: } 2 \cdot 3,76 \cdot n_1 = 2 \cdot n_5 \end{cases} \quad (48)$$

Por fim, caso exista defeito de ar, a reação é representada pela equação 49 [53].



No entanto, nesta reação existem cinco incógnitas e apenas quatro equações de balanço químico, pelo que é necessário recorrer a uma equação adicional. Assim, optou-se pela utilização da equação de equilíbrio água-gás, representada pela reação I na tabela 4, por ser a mais adequada face aos produtos de combustão presentes. Através desta reação, é possível obter a equação 50 [53].

$$K_I = \exp \left\{ \frac{- [g_{f,CO_2}^0(T) + g_{f,H_2}^0(T) - g_{f,CO}^0(T) - g_{f,H_2O}^0(T)]}{R_u \cdot T} \right\} \quad (50)$$

Na equação 50, g_f^0 representa a energia livre de Gibbs de cada espécie química presente na equação água-gás, a uma temperatura T , neste caso 2200 K, que representa a temperatura dos gases resultantes da combustão. Este valor foi arbitrado, no entanto, é possível utilizar qualquer temperatura entre 2000 e 2400 K, uma vez que as frações molares dos produtos de reação não serão significativamente afetadas, desde que a temperatura escolhida esteja no intervalo mencionado [53]. Os valores de g_f^0 foram obtidos através da consulta de tabelas termodinâmicas, apresentadas em Turns [53].

Desta forma, utilizando o balanço químico e a equação de equilíbrio água-gás, é possível determinar as quantidades molares dos produtos da reação com defeito de ar, através da equação 51.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Carbono: } 9 = n_2 + n_3 \\ \text{Hidrogénio: } 20 + 2 \cdot n_0 = 2 \cdot n_4 + 2 \cdot n_5 \\ \text{Oxigénio: } 2 \cdot n_1 = 2 \cdot n_2 + n_3 + n_5 \\ \text{Nitrogénio: } 2 \cdot 3,76 \cdot n_1 = 2 \cdot n_6 \\ \text{Água-gás: } K_I = \frac{n_2 \cdot n_4}{n_3 \cdot n_5} \end{array} \right. \quad (51)$$

Por fim, para todas as reações, realiza-se um balanço mássico para garantir que não ocorreram erros durante os cálculos. Este balanço, representado na equação 52, baseia-se na Lei da Conservação de Massa, segundo a qual, num volume fechado, a massa dos reagentes é igual à massa dos produtos de reação [4].

$$\sum (n_i \cdot MW_i)_{reag} = \sum (n_j \cdot MW_j)_{prod} \quad (52)$$

Na equação 52, o subscrito i corresponde às espécies químicas presentes na mistura reagente e o subscrito j corresponde às espécies químicas presentes nos produtos de reação.

3.1.2 Frações molares e mássicas

Após se obter as quantidades molares dos produtos de reação, é possível determinar as suas frações molares, em base húmida e em base seca, para melhor compreender e comparar o efeito da adição de hidrogénio na combustão. A fração molar húmida corresponde à razão entre o número de moles de uma espécie química i e o número de moles total dos produtos de reação, como apresenta a equação 53.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (53)$$

A fração molar seca corresponde à razão entre o número de moles de uma espécie química i e o número total de moles dos produtos de reação, não contabilizando a água, de acordo com a equação 54.

$$x_{i,seca} = \frac{n_i}{n_{total} - n_{H_2O}} \quad (54)$$

Também é possível obter a fração mássica, isto é, a razão entre a massa de uma espécie química i e a massa total dos produtos de reação, de acordo com a equação 55.

$$y_i = \frac{m_i}{m_{total}} \quad (55)$$

3.2 Temperaturas de combustão

Outro aspeto a estudar neste trabalho é o efeito da adição de hidrogénio nas temperaturas atingidas durante a combustão, principalmente a temperatura de fim de explosão e a temperatura adiabática de chama. Inicialmente, define-se a temperatura de admissão dos reagentes (T_{adm}) e a temperatura de início de compressão (T_1 , de acordo com os pontos do diagrama da figura 4), adotando-se valores de 298 K e 333 K, respetivamente.

3.2.1 Temperatura de fim de explosão

A temperatura de fim de explosão (T_3) pode ser calculada em função de T_1 . Primeiramente, determina-se a temperatura de fim de compressão (T_2) através da equação 4, que pode ser reescrita de acordo com a equação 56, considerando um valor de 10 para a taxa de compressão e um valor de 1,4 para o expoente politrópico.

$$T_2 = T_1 \cdot \rho^{k-1} \quad (56)$$

Após se obter T_2 , calcula-se T_3 em função da massa de hidrogénio e de gasolina presentes na câmara de combustão antes da explosão, assumindo que a explosão é instantânea e que não ocorre dissociação. Isto significa que num ciclo teórico não existe movimento do pistão durante a fase de explosão, ou seja, o sistema não realiza trabalho. Desta forma, de acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, representada na equação 13, o calor libertado durante a combustão é igual à variação da energia interna do sistema, desde o fim da compressão até ao fim da explosão.

Para a determinação de T_3 é utilizado um processo iterativo, começando por assumir um valor para a temperatura de fim de explosão. De seguida, calcula-se a energia interna dos reagentes, através da equação 57.

$$U_{reag} = \sum (n_i \cdot u_i)_{reag} \quad (57)$$

No entanto, como é mais comum as tabelas termodinâmicas apresentarem valores de entalpia específica em vez de energia interna específica, esta última pode ser obtida através da equação 58.

$$u_i = h_i - R_u \cdot T_{adm} \quad (58)$$

Para este caso, como a temperatura de admissão é conhecida, os valores da entalpia específica são retirados de tabelas termodinâmicas, apresentadas em Turns [53].

Calcula-se também a energia interna dos produtos de reação através da equação 59, em função do valor assumido para T_3 .

$$U_{prod} = H_{prod} - N_{prod} \cdot R_u \cdot T_3 \quad (59)$$

Na equação 59, N_{prod} representa a soma das quantidades molares de todos os produtos presentes na reação.

A entalpia dos produtos de reação é obtida através da equação 60.

$$H_{prod} = \sum (n_i \cdot h_i)_{prod} \quad (60)$$

No entanto, como o valor real de T_3 ainda não é conhecido, a entalpia específica não é retirada diretamente de tabelas termodinâmicas, mas calculada através da equação 61, onde T representa a temperatura assumida de fim de explosão e as constantes a_1 a a_6 são valores tabelados que variam consoante as espécies químicas e são apresentadas em Turns [53].

$$h = R_u \cdot T \cdot \left(a_1 + \frac{a_2}{2} \cdot T + \frac{a_3}{3} \cdot T^2 + \frac{a_4}{4} \cdot T^3 + \frac{a_5}{5} \cdot T^4 + \frac{a_6}{T} \right) \quad (61)$$

Após se determinar a energia interna dos produtos de reação, é possível calcular o calor libertado durante a combustão através da equação referente à Primeira Lei da Termodinâmica, que pode ser reescrita de acordo com a equação 62.

$$Q = U_{prod} - U_{reag} \quad (62)$$

Por fim, recalcula-se T_3 através da equação 63, onde m_{reag} inclui a massa de combustível e de ar contido na câmara de combustão antes da explosão.

$$Q = m_{reag} \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2) \quad (63)$$

Para o cálculo do c_v , começa-se por determinar o c_p de cada espécie química presente nos produtos de reação, utilizando a equação 64, onde T representa a temperatura média entre T_2 e T_3 , as constantes a_1 a a_5 são as mesmas utilizadas na equação 61 e o subscrito i representa as espécies químicas em questão.

$$c_{p,i} = R_u \cdot \left(a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \right) \quad (64)$$

Desta forma, o c_p dos produtos é calculado em função do c_p de cada espécie química e da sua fração molar, de acordo com a equação 65.

$$c_{p,prod} = \sum (x_i \cdot c_{p,i}) \quad (65)$$

Na sequência, calcula-se o c_v dos produtos através da equação 66. No entanto, o valor obtido está em $J \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$, pelo que é necessário dividi-lo pela massa molar dos produtos de reação, que pode ser obtida utilizando a equação 67, convertendo, assim, o c_v para $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

$$c_v = c_p - R_u \quad (66)$$

$$MW_{prod} = \sum (x_i \cdot MW_i) \quad (67)$$

Desta forma, se o valor assumido para T_3 e o valor recalculado através da equação 63 forem iguais, considera-se esse valor para a temperatura de fim de explosão. Caso contrário, realiza-se uma nova iteração, de acordo com a equação 68.

$$T_3 = T_2 + \frac{U_{prod} - U_{reag}}{c_v \cdot m_{reag}} \quad (68)$$

3.2.2 Temperatura adiabática de chama

Quando a queima da mistura ar-combustível é adiabática, a temperatura adiabática de chama é atingida se todo o calor libertado pela combustão for absorvido pelos fumos resultantes [53]. Esta temperatura pode ser atingida em dois cenários: a pressão constante ou a volume constante. Como neste trabalho se assume que os ciclos de combustão são ideais, ou seja, a fase de explosão é considerada instantânea, apenas se determina a temperatura adiabática de chama a volume constante.

Desta forma, de acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, a energia interna dos reagentes, a uma temperatura e pressão de admissão, tem de ser igual à energia interna dos produtos, a uma temperatura e pressão finais, como está representado na equação 69 [4]. Essa temperatura final é a temperatura adiabática de chama a volume constante (T_{ad}).

$$U_{reag}(T_{adm}, p_{adm}) = U_{prod}(T_{ad}, p_f) \quad (69)$$

Como já referido anteriormente, é preferível utilizar a entalpia em vez da energia interna, sendo possível reescrever a equação 69, aplicando a equação dos gases perfeitos, de modo a obter a equação 70.

$$H_{reag} - R_u \cdot N_{reag} \cdot T_{adm} = H_{prod} - R_u \cdot N_{prod} \cdot T_{ad} \quad (70)$$

A entalpia, quer dos reagentes, quer dos produtos, pode ser calculada através da equação 60, sendo possível consultar os valores da entalpia específica em tabelas termodinâmicas, apresentadas em Turns [53].

Assim, com a temperatura de admissão já está estabelecida, determina-se a energia interna da mistura reagente. De seguida, calcula-se a energia interna dos produtos de reação para um intervalo de temperaturas entre 900 e 3800 K, com incrementos de 100 K. Por fim, utilizando o método de interpolação linear, determina-se T_{ad} , de modo a que a equação 69 seja respeitada. Utilizam-se interpolações lineares uma vez que o c_v irá variar pouco com a temperatura dos fumos [4].

3.3 Calor libertado durante a combustão

Outro aspeto a estudar neste trabalho é o efeito da adição de hidrogénio no calor libertado durante a combustão. De forma a facilitar a comparação dos resultados obtidos para as diferentes quantidades de hidrogénio adicionado, procede-se ao cálculo do calor libertado por unidade de massa de combustível e por unidade de volume de mistura reagente.

Neste caso, o calor libertado durante a combustão, em kJ , já foi calculado na determinação da temperatura de fim de explosão, através das equações 62 e 63.

Para determinar o calor libertado por unidade de massa de combustível, divide-se o valor já obtido pela massa de combustível, ou seja, a soma da massa de gasolina e de hidrogénio, de acordo com a equação 71.

$$Q [kJ \cdot kg_{comb}^{-1}] = \frac{Q [kJ]}{m_{C_9H_{20}} + m_{H_2}} \quad (71)$$

De seguida, para a determinação do calor libertado por unidade de volume de mistura reagente, começa-se por determinar a massa de um metro cúbico de mistura (m'), através da equação 72, onde p_{adm} é a pressão de admissão, neste caso atmosférica, uma vez que se considera que o motor é atmosférico, e R_{mist} representa a constante específica da mistura e é obtida através da equação 73.

$$m'_{mist} = \frac{p_{adm} \cdot V}{R_{mist} \cdot T_1} \quad (72)$$

$$R_{mist} = \frac{R_u}{MW_{mist}} \quad (73)$$

A massa de combustível presente nesse metro cúbico de mistura pode ser calculada em função das frações mássicas de gasolina e hidrogénio, de acordo com a equação 73.

$$m'_{comb} = m'_{mist} \cdot (y_{C_9H_{20}} + y_{H_2}) \quad (74)$$

Por fim, o calor libertado por unidade de volume é dado pela equação 74.

$$Q [kJ \cdot m^{-3}] = \frac{Q [kJ \cdot kg_{comb}^{-1}]}{m'_{comb}} \quad (75)$$

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos, sendo também feita a sua discussão. No primeiro subcapítulo, apresentam-se todos os valores assumidos para a realização deste estudo que, embora já tenham sido mencionados durante o capítulo 3, são condensados, de forma a facilitar a compreensão e a leitura dos resultados obtidos. No segundo subcapítulo, são apresentados os resultados obtidos relativamente às propriedades mais relevantes para este estudo, nomeadamente as frações molares secas de dióxido de carbono e monóxido de carbono, as temperaturas de fim de explosão e adiabática de chama a volume constante, e os calores libertados durante a combustão por unidade de massa de combustível e por unidade de volume de mistura reagente. De seguida, realiza-se a discussão desses resultados, analisando-se os efeitos da adição de hidrogénio à combustão. Por fim, no último subcapítulo, é feita a comparação desses resultados com os obtidos por Heywood [4], como forma de validar os métodos utilizados.

4.1 Dados iniciais

Na tabela 5 são apresentados, de forma condensada, todos os valores que tiverem que ser assumidos para a realização dos cálculos.

Tabela 5: Dados iniciais

Propriedade	Valor
Quantidade molar de C_9H_{20} [$kmol$]	1
Quantidade molar de H_2 [$kmol$]	0; 0,1; 0,5; 1; 10; 50
Excesso de ar [%]	-40; -30; -20; -10; 0; 10; 20; 30; 40
Temperatura de equilíbrio (Gibbs) [K]	2 200
Temperatura de admissão [K]	298
Temperatura de início de compressão [K]	333
Razão de compressão	10
Expoente politrópico	1,4
Pressão de admissão [Pa]	101 325

4.2 Análise e discussão dos resultados

Os resultados obtidos são apresentados sob a forma de gráficos, onde o eixo das ordenadas contém a propriedade em estudo (frações molares secas de CO_2 e CO , temperaturas adiabática de chama a volume constante e de fim de explosão, e calores libertados por unidade de massa de combustível e por unidade de volume de mistura reagente) e o eixo das abcissas corresponde à razão molar entre H_2 e C_9H_{20} no combustível, considerando-se os diferentes valores de excesso de ar como parâmetro adicional.

Nos apêndices, são apresentados estes resultados sob a forma de tabelas, com o intuito de ajudar na compreensão dos resultados. O apêndice A contém as tabelas referentes às quantidades molares dos produtos de combustão. O apêndice B contém as tabelas referentes às frações molares secas dos produtos de combustão. Por fim, o apêndice C contém as tabelas referentes às temperaturas atingidas e ao calor libertado durante a combustão.

A figura 14 apresenta a variação da fração molar seca de CO_2 em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para diferentes excessos de ar.

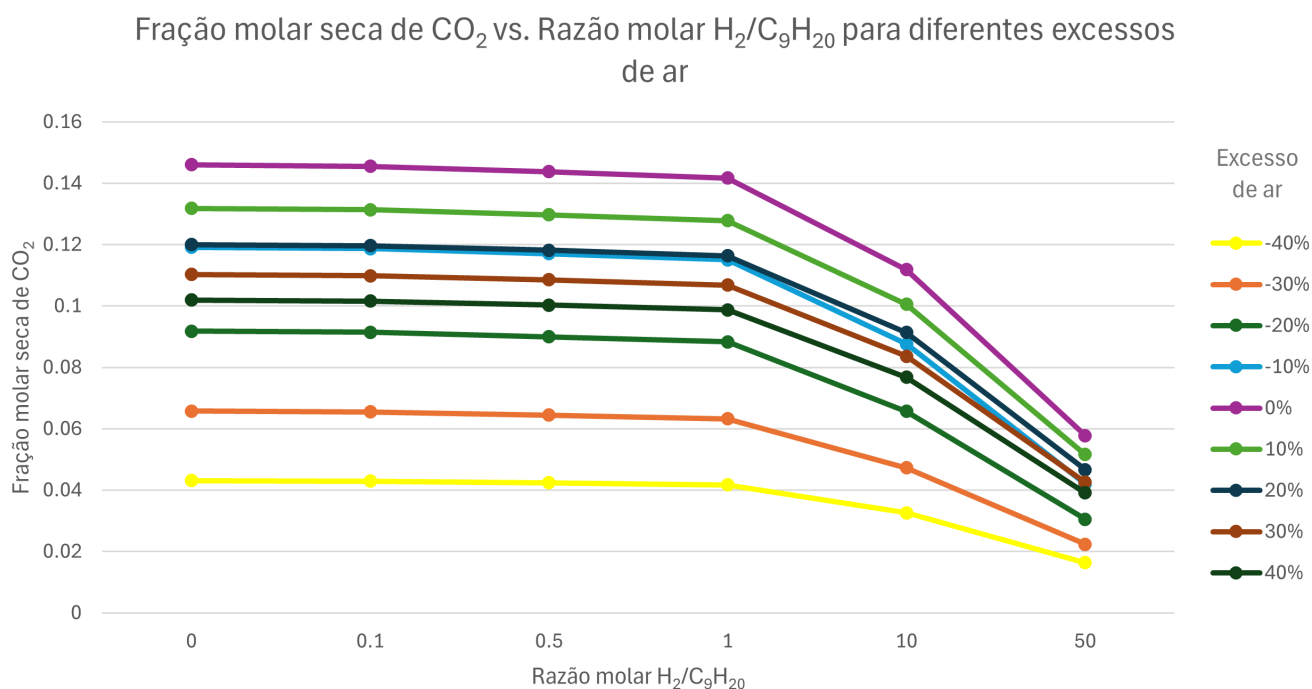


Figura 14: Gráfico da fração molar seca de CO_2 em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice B)

De acordo com a figura 14, à medida que a quantidade de hidrogénio no combustível aumenta, a fração molar seca de CO_2 nos produtos de combustão diminui. No entanto, esta diminuição apenas se torna significativa para relações molares elevadas entre H_2 e C_9H_{20} . Para além disso, quando a reação é estequiométrica, a fração

molar de CO_2 é máxima, independentemente da quantidade de hidrogénio presente no combustível.

Em condições de mistura pobre, a fração molar de CO_2 diminui, uma vez que é possível queimar todo o combustível existente. Assim, quanto maior o excesso de ar na mistura reagente, maior é a quantidade de nitrogénio (N_2) e O_2 que não reage, diluindo a concentração de CO_2 .

Por outro lado, em condições de mistura rica, a fração de CO_2 também diminui, devido à combustão incompleta. Neste caso, não existe ar suficiente na mistura reagente para queimar todo o combustível, o que resulta na formação de CO e H_2 nos produtos de combustão, reduzindo a quantidade de CO_2 formada. Esta redução é mais acentuada, quanto maior for o defeito de ar da combustão.

Na figura 15 observa-se a variação da fração molar seca de CO em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para diferentes excessos de ar. Neste caso, as curvas para o excesso de ar de 0%, 10%, 20% e 30% estão coincidentes com a curva para 40%.

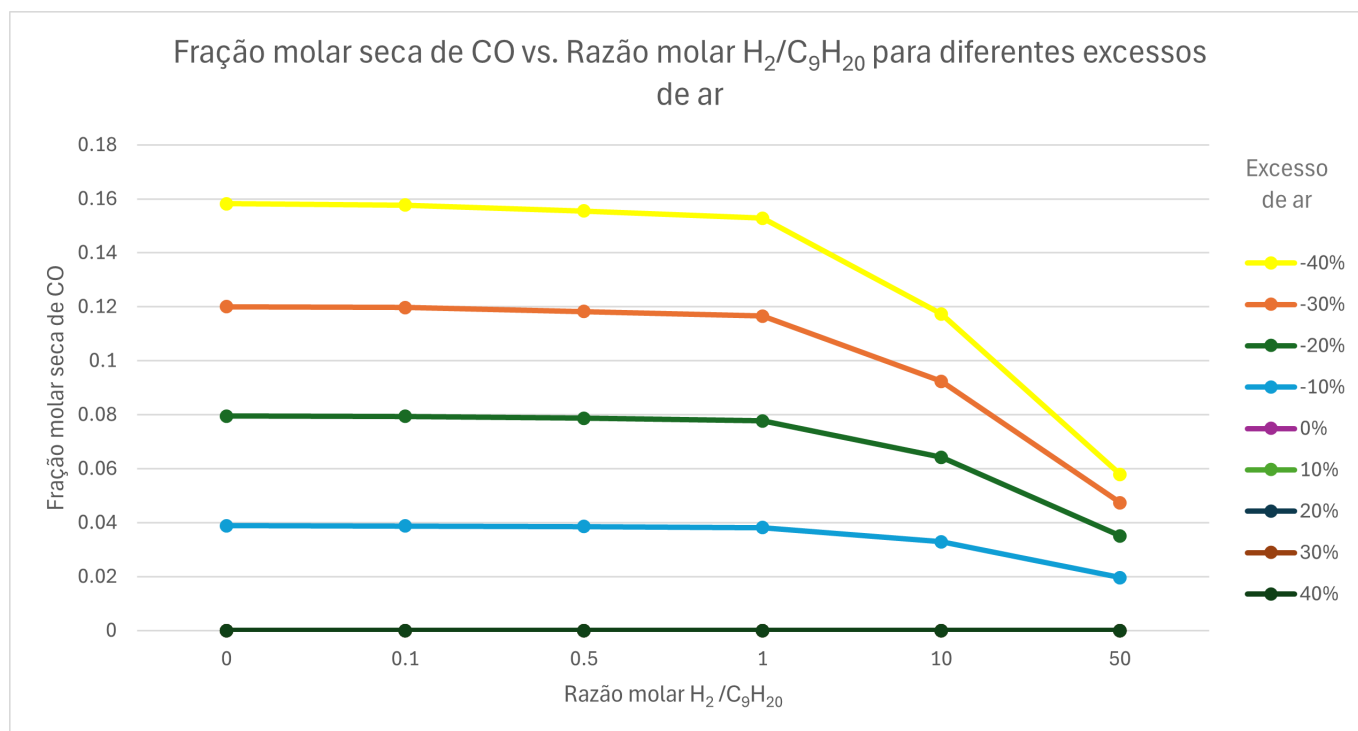


Figura 15: Gráfico da fração molar seca de CO em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice B)

Como já referido anteriormente, a formação de CO apenas ocorre para misturas ricas, resultante da queima incompleta do combustível. De acordo com a figura 15 quanto mais rica for a mistura, maior será a fração molar seca de CO nos produtos de combustão, o que resulta num maior desperdício de combustível. Para além disso, observa-se que, com o aumento da proporção de H_2 no combustível, a fração molar de CO diminui.

Desta forma, em termos de emissões de poluentes, um aumento da proporção de hidrogénio no combustível resulta numa diminuição nas emissões de CO e CO₂, o que representa uma vantagem ambiental significativa. Relativamente à influência do ar na combustão, embora as misturas ricas apresentem menores frações molares de CO₂, existe, também, a formação de CO. Já nas misturas pobres, existe a emissão exclusiva de CO₂, pois o excesso de ar permite a queima completa do combustível.

Na figura 16 é apresentado o comportamento da temperatura de fim de explosão em função da razão molar entre H₂ e C₉H₂₀, para diferentes excessos de ar.

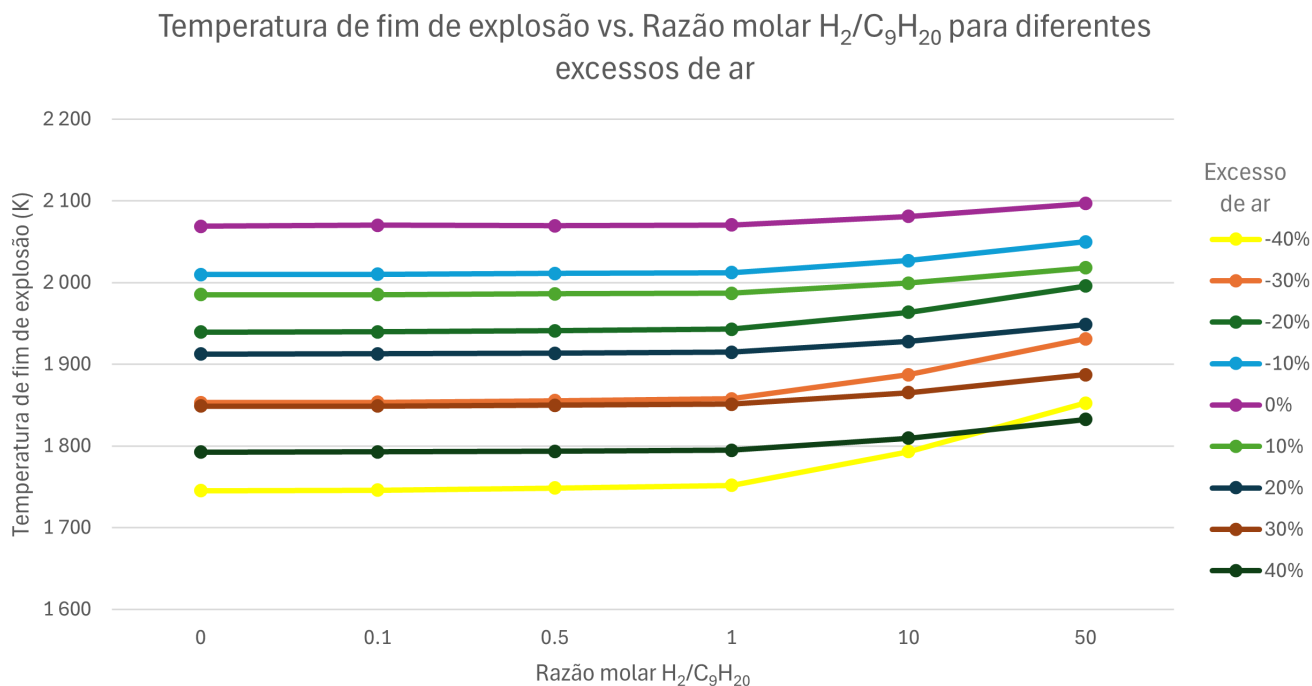


Figura 16: Gráfico da temperatura de fim de explosão em função da razão molar entre H₂ e C₉H₂₀, para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice C)

Como se observa no gráfico da figura 16, a temperatura dos produtos de combustão no fim da explosão (T_3) é máxima quando a reação é estequiométrica, uma vez que esta mistura corresponde à maior geração de calor durante a combustão. No caso de misturas pobres, esta temperatura diminui à medida que o excesso de ar aumenta, devido às elevadas quantidades de N₂ e O₂ presentes nos produtos, que absorvem parte do calor libertado. Para as misturas ricas, a temperatura de fim de explosão diminui com o aumento do defeito de ar, pois o combustível não queima na sua totalidade, reduzindo a quantidade de calor libertado.

Por outro lado, com o aumento da razão H₂/C₉H₂₀, T_3 também aumenta, pois o hidrogénio liberta mais calor por unidade de massa do que a gasolina. No entanto, este aumento só se torna significativo para razões H₂/C₉H₂₀ mais elevadas, uma vez que para valores entre 0 e 1, a temperatura de fim de explosão mantém-se praticamente constante.

A figura 17 apresenta a variação da temperatura adiabática de chama em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para diferentes excessos de ar.

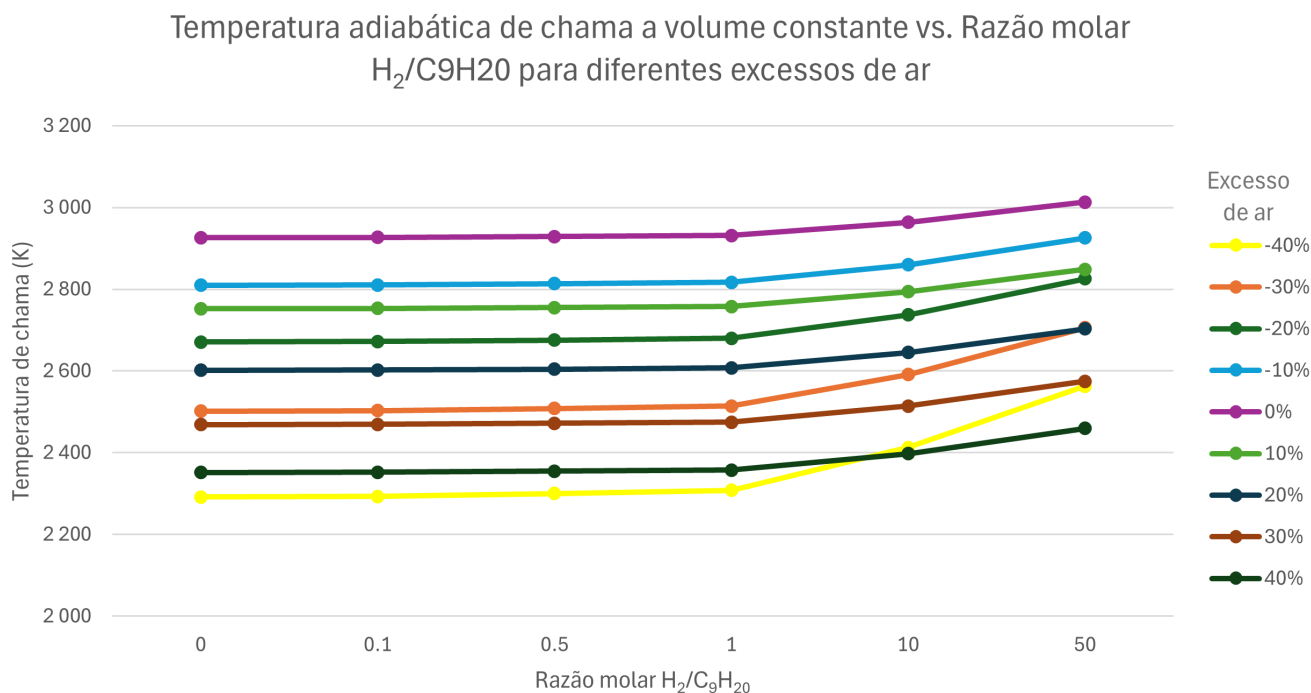


Figura 17: Gráfico da temperatura adiabática de chama a volume constante em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice C)

À semelhança da temperatura de fim de explosão, a temperatura adiabática de chama a volume constante (T_{ad}) também é máxima para misturas estequiométricas, independentemente da quantidade de hidrogénio no combustível. No caso da mistura ser pobre, T_{ad} diminui com o aumento do excesso de ar, devido à percentagem de ar presente na mistura reagente ser maior, que absorve parte do calor gerado. Já para misturas ricas, a temperatura adiabática de chama também diminui com o aumento do defeito de ar, uma vez que a combustão incompleta resulta na presença de CO e H_2 nos produtos de reação, reduzindo o calor libertado.

Adicionalmente, o efeito da adição de hidrogénio ao combustível apenas se torna significativo para razões H_2/C_9H_{20} mais elevadas, pois para valores entre 0 e 1, a variação na temperatura adiabática de chama é praticamente desprezável.

Para comparação, a uma pressão constante de 1 atm e condições estequiométricas, a temperatura adiabática de chama para o C_9H_{20} é 2276 K e para o H_2 é 2400 K [53].

Na figura 18 observa-se a variação do calor libertado por unidade de massa de combustível em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para diferentes excessos de ar. Neste caso, as curvas para o excesso de ar de 0%, 10%, 20% e 30% estão coincidentes com a curva para 40%, à semelhança do que acontece na figura 15.

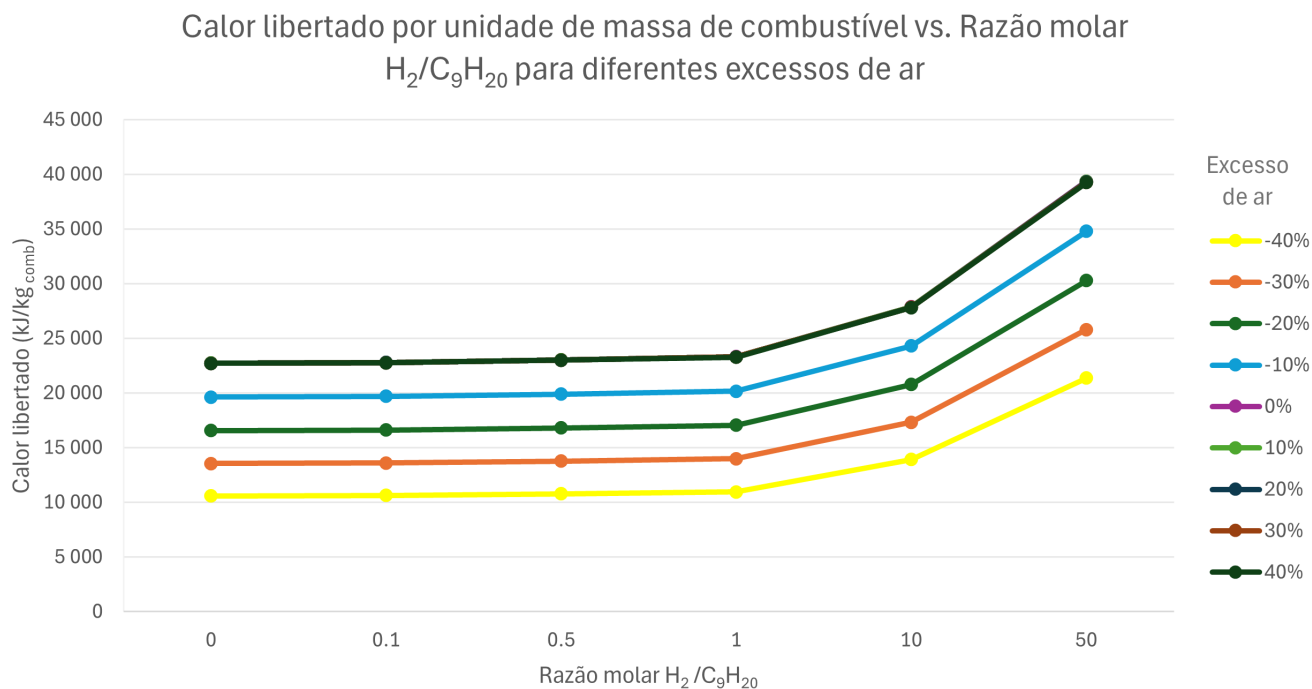


Figura 18: Gráfico do calor libertado por unidade de massa de combustível em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice C)

Neste caso, embora seja difícil de observar no gráfico da figura 18, o calor libertado por unidade de massa de combustível é máximo para misturas estequiométricas.

No entanto, para reações pobres, as variações são impercetíveis, quando comparadas com a mistura estequiométrica. Por outro lado, para misturas ricas, o aumento do defeito de ar resulta na redução do calor libertado durante a combustão.

Adicionalmente, para razões H_2/C_9H_{20} inferiores a 1, o calor libertado mantém-se praticamente constante. Só para razões superiores a este valor é que o efeito do hidrogénio se torna evidente, o que resulta no aumento do calor libertado, uma vez que o seu poder calorífico, por unidade de massa, é superior ao da gasolina.

Na figura 19 é apresentado o comportamento do calor libertado por unidade de volume de mistura reagente em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para diferentes excessos de ar.

À semelhança do observado na figura 18, o calor libertado por unidade de volume de mistura atinge o seu máximo para misturas estequiométricas. Para razões H_2/C_9H_{20} inferiores a 1, o calor libertado mantém-se praticamente constante. No entanto, quando a razão ultrapassa este valor, o efeito do poder calorífico do hidrogénio começa a ser perçível e o calor libertado diminui, uma vez que, por unidade de volume, o H_2 liberta menos calor do que o C_9H_{20} . Assim, para um determinado volume de mistura reagente e excesso de ar, à medida que a fração volúmica de H_2 aumenta, a fração de C_9H_{20} diminui, e como a massa volúmica do hidrogénio é bastante reduzida, o calor libertado durante a combustão também diminui.

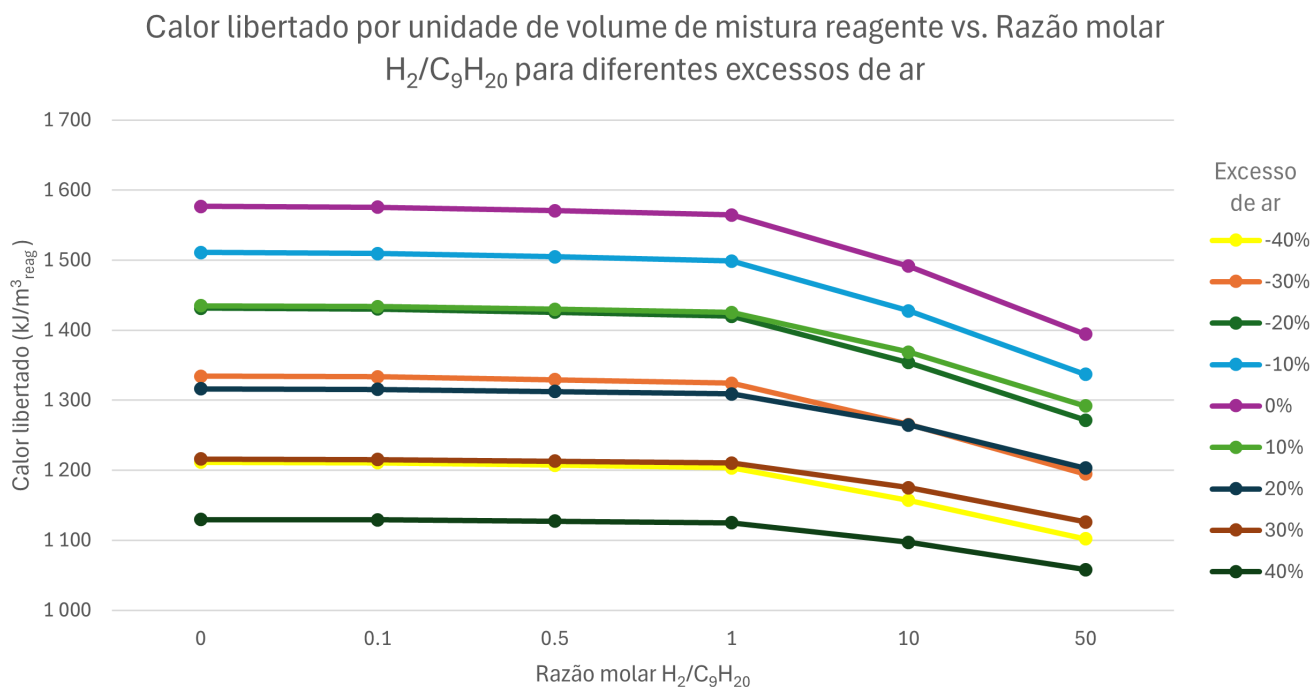


Figura 19: Gráfico do calor libertado por unidade de volume de mistura reagente em função da razão molar entre H_2 e C_9H_{20} , para os diferentes parâmetros de excesso de ar (baseado nas tabelas do apêndice C)

4.3 Comparação com o estudo de referência

Após a análise dos resultados obtidos, procede-se à comparação com os apresentados por Heywood [4], cujo estudo é utilizado como referência para validação do método utilizado e consiste na análise da combustão de hidrocarbonetos cuja razão hidrogénio-carbono (H/C) varie entre 2 e 2,25, sem a adição de hidrogénio.

Assim, de forma a evitar redundâncias relativamente aos resultados já discutidos na secção 4.2, são apresentados apenas três cenários - combustão de gasolina, adição moderada de hidrogénio e adição extrema de hidrogénio - o que permite compreender o efeito da adição de H_2 à combustão.

A figura 20 apresenta a variação da composição molar de CO_2 , CO , H_2 e O_2 em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} .

Como o C_9H_{20} tem uma razão H/C de aproximadamente 2,22, está incluído no grupo de hidrocarbonetos considerados no estudo de referência. Para além disso, a fração molar de N_2 não é considerada neste gráfico, uma vez que a sua presença não afeta, de forma relevante, a combustão.

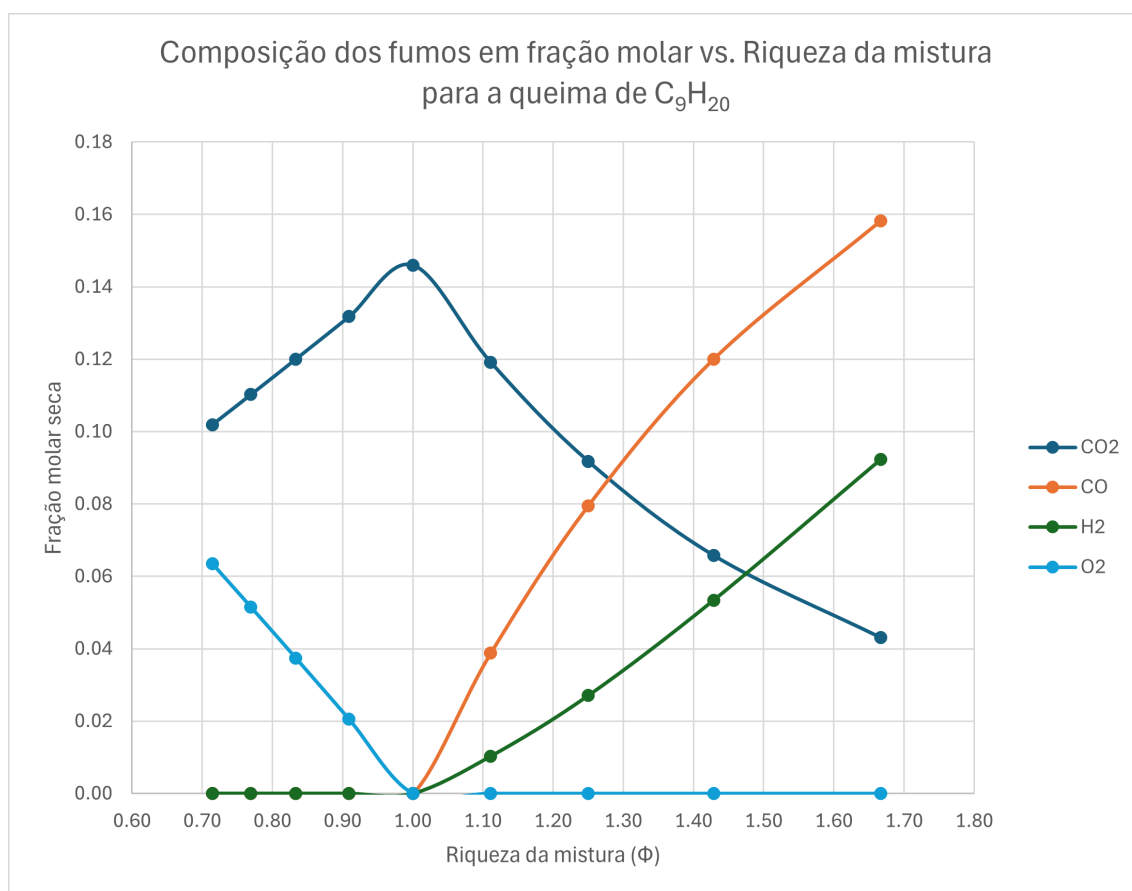


Figura 20: Gráfico da composição molar dos principais produtos de combustão em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} (baseado na tabela B1 do apêndice B)

Desta forma, ao comparar este gráfico com o obtido por Heywood [4], é possível verificar que ambos apresentam um comportamento idêntico, o que valida o método utilizado. Adicionalmente, observa-se que a fração molar de CO_2 atinge o seu máximo para misturas estequiométricas, enquanto a fração de CO aumenta com o aumento da riqueza para misturas ricas, como já discutido no subcapítulo 4.2. A fração de H_2 também cresce com o aumento da riqueza para misturas ricas, pois a combustão incompleta resulta na formação de hidrogénio nos produtos de combustão. Por outro lado, a fração de O_2 diminui com o aumento da riqueza para misturas pobres, uma vez que o excesso de ar resulta no aparecimento de oxigénio nos produtos, que não reage durante a combustão.

A figura 21 apresenta a fração molar de H_2 nos produtos de combustão em função da fração molar de CO , para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} .

As unidades utilizadas neste gráfico são frações molares, enquanto no gráfico obtido por Heywood [4], são utilizadas percentagens em volume. No entanto, como se assume o comportamento ideal dos gases, ambas as unidades são equivalentes. Para além disso, o gráfico de Heywood é referente a hidrocarbonetos com cerca de 85% de carbono, sendo a percentagem deste elemento no C_9H_{20} aproximadamente 84,3%.

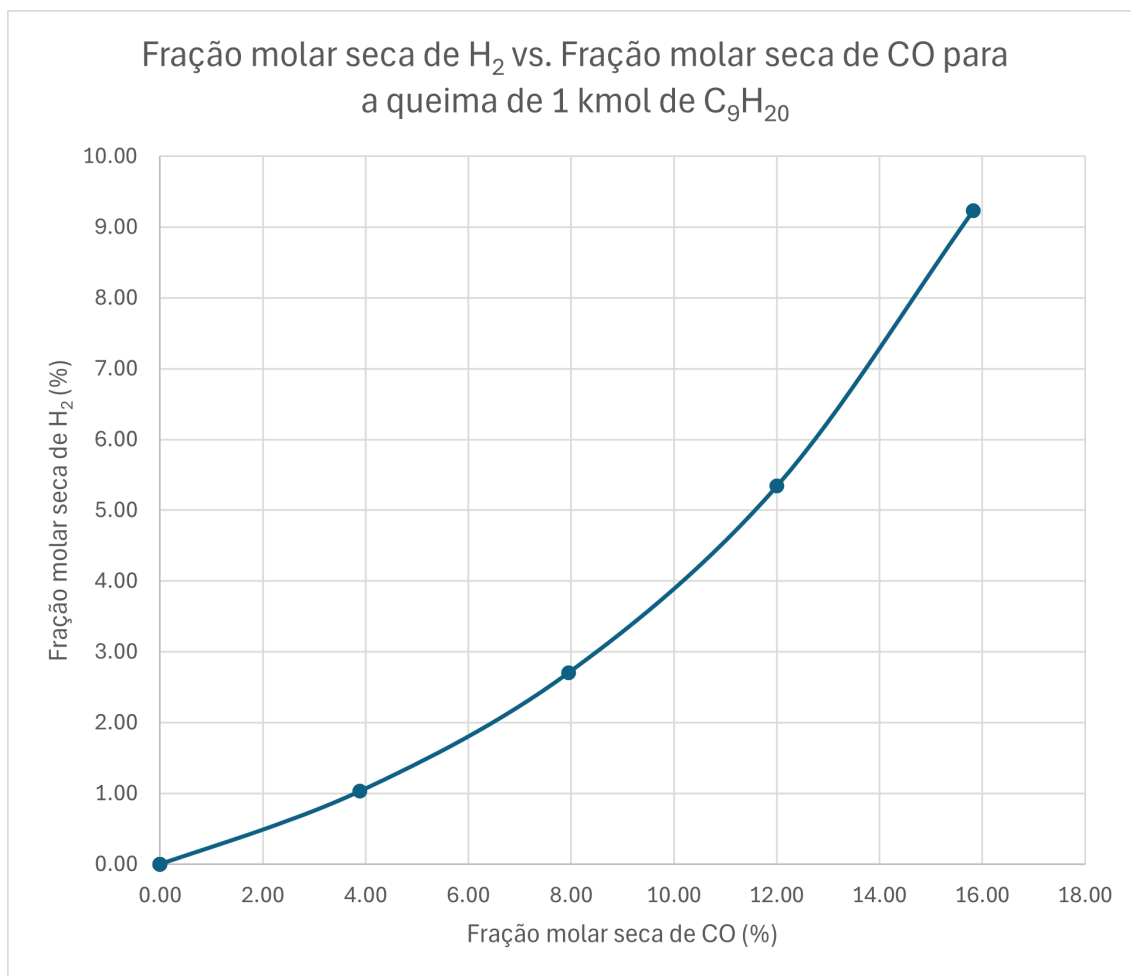


Figura 21: Gráfico da fração molar de H₂ em função da fração molar de CO, para a combustão de 1 kmol de C₉H₂₀ (baseado na tabela B1 do apêndice B)

Na figura 21, é possível observar que o resultado é idêntico ao obtido por Heywood [4], reforçando a validação do método utilizado. A formação de H₂ e CO ocorre em condições de defeito de ar, onde não é possível queimar todo o combustível. Assim, verifica-se uma relação direta entre as frações molares destas duas espécies: à medida que a fração de CO aumenta, a fração de H₂ também aumenta. Isto significa que quanto menor for a quantidade de ar presente na reação, maior será a quantidade de combustível que não é queimado.

A figura 22 apresenta a variação da composição molar de CO₂, CO, H₂ e O₂ em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C₉H₂₀ e 1 kmol de H₂.

Através da análise deste gráfico, observa-se que, com adição moderada de hidrogénio no combustível, as frações molares de CO₂ e CO diminuem, como já mencionado anteriormente. Adicionalmente, as frações de H₂ para misturas ricas aumentam, uma vez que a quantidade de combustível não queimado é maior, o que favorece a presença de hidrogénio nos produtos de combustão. Por outro lado, a fração de O₂ mantém-se praticamente inalterada, devido à elevada gama de inflamabilidade do hidrogénio, o que facilita a sua combustão.

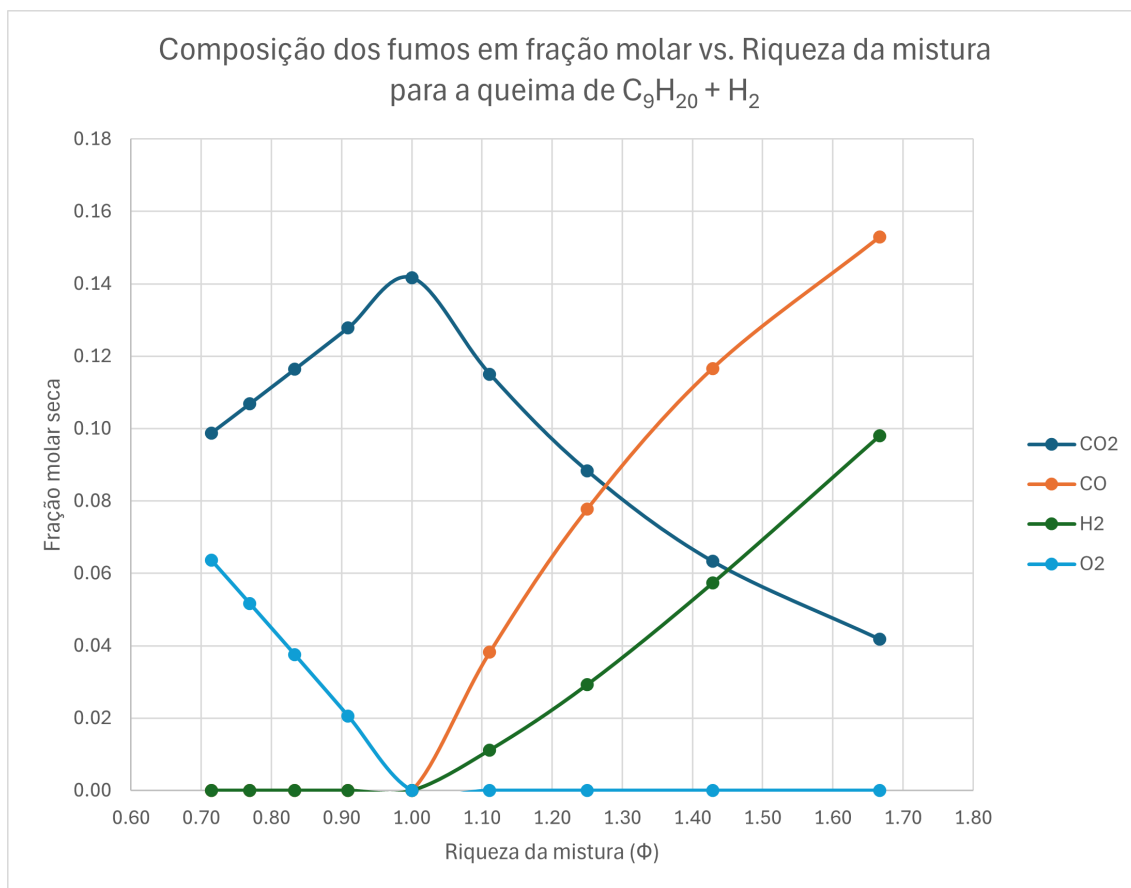


Figura 22: Gráfico da composição molar dos principais produtos de combustão em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} e 1 kmol de H_2 (baseado na tabela B4 do apêndice B)

A figura 23 apresenta a fração molar de H_2 nos produtos de combustão em função da fração molar de CO, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} e 1 kmol de H_2 .

Neste gráfico, volta-se a verificar uma relação direta entre a fração molar de H_2 e CO. No entanto, para a adição moderada de hidrogênio, observa-se uma tendência para a diminuição das emissões de CO e o aumento das emissões de H_2 , devido à combustão incompleta resultante das misturas ricas, uma vez que parte do hidrogênio adicionado ao combustível não reage totalmente, permanecendo nos produtos de combustão.

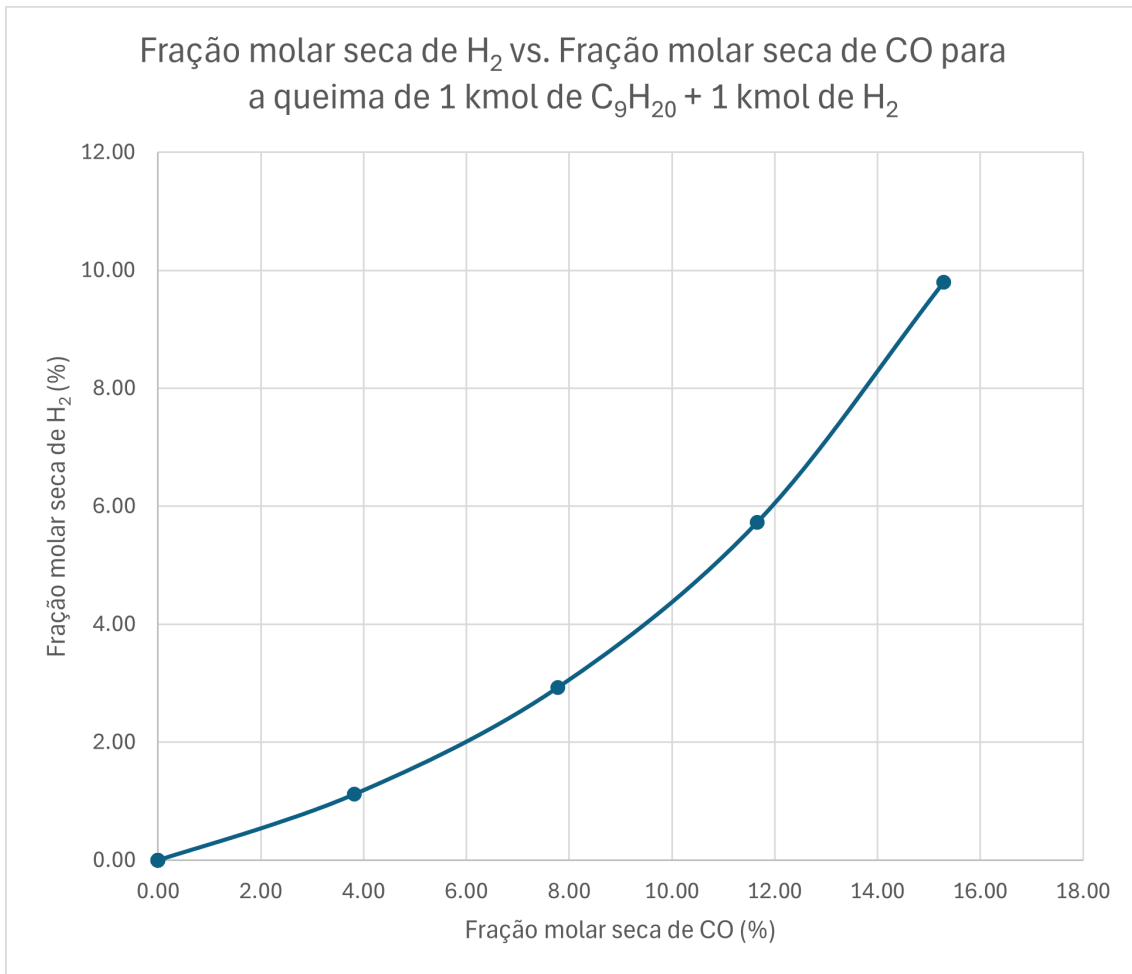


Figura 23: Gráfico da fração molar de H₂ em função da fração molar de CO, para a combustão de 1 kmol de C₉H₂₀ e 1 kmol de H₂ (baseado na tabela B4 do apêndice B)

A figura 24 apresenta a variação da composição molar de CO₂, CO, H₂ e O₂ em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C₉H₂₀ e 50 kmol de H₂.

Neste gráfico, observa-se novamente que as frações molares de CO₂ e CO diminuem drasticamente, devido à adição extrema de hidrogénio no combustível. Para além disso, a fração de H₂ aumenta de forma acentuada, devido à ocorrência de combustão incompleta. Por outro lado, a fração de O₂ mantém-se praticamente constante, à semelhança do que acontece na figura 22.

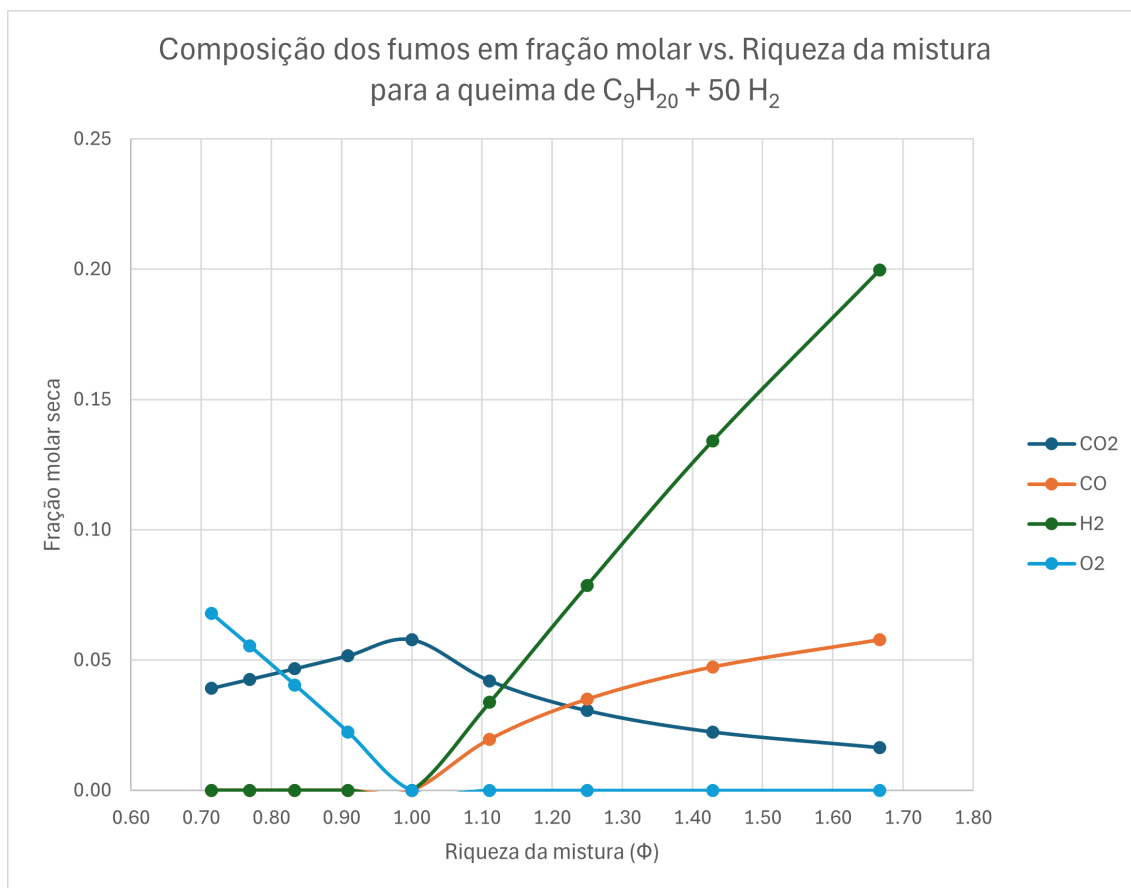


Figura 24: Gráfico da composição molar dos principais produtos de combustão em função da riqueza da mistura reagente, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} e 50 kmol de H_2 (baseado na tabela B6 do apêndice B)

A figura 25 apresenta a fração molar de H_2 nos produtos de combustão em função da fração molar de CO, para a combustão de 1 kmol de C_9H_{20} e 50 kmol de H_2 .

Por fim, neste gráfico verifica-se que se a relação direta entre as frações molares de H_2 e CO mantém-se para a adição extrema de hidrogénio. Também é possível observar a tendência para a diminuição das emissões de CO e para o aumento das emissões de H_2 como já referido na figura 23.

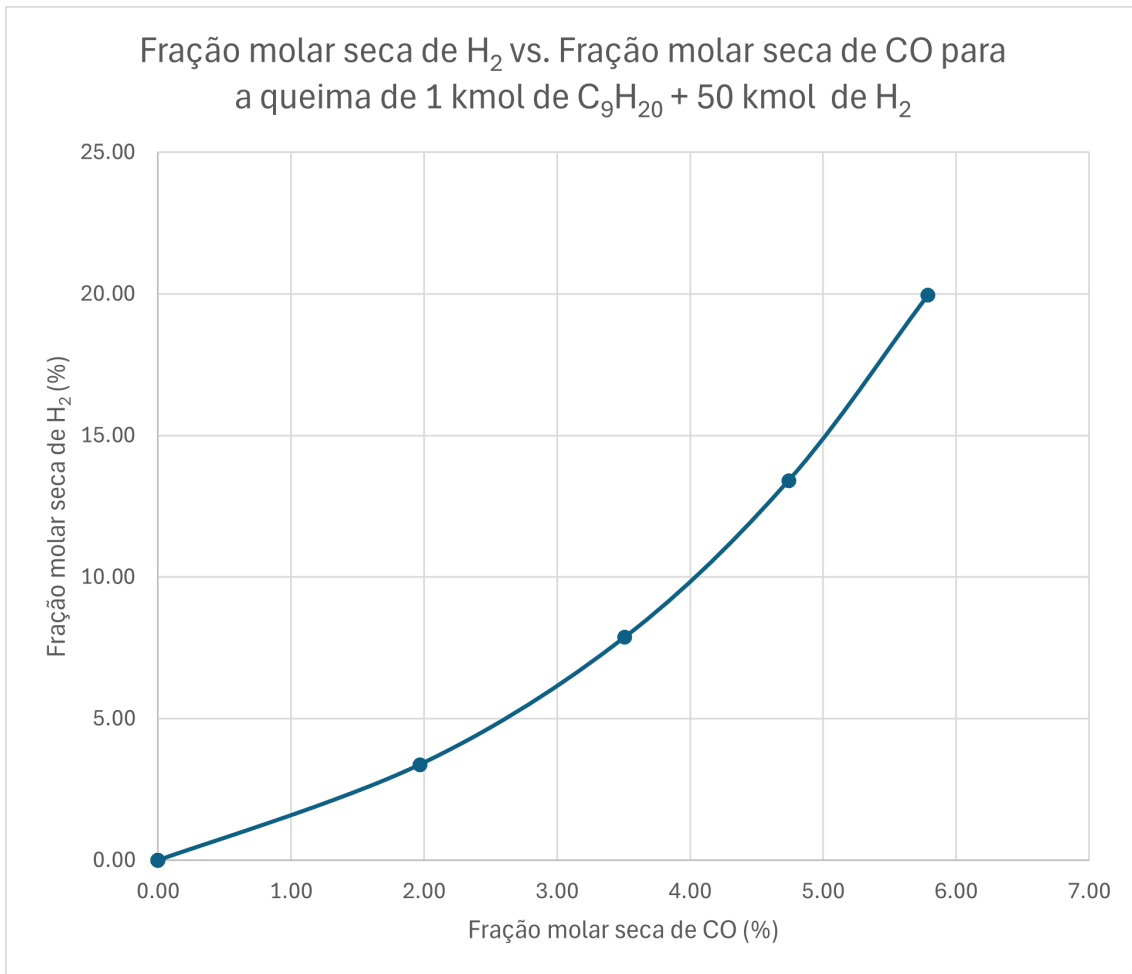


Figura 25: Gráfico da fração molar de H₂ em função da fração molar de CO, para a combustão de 1 kmol de C₉H₂₀ e 50 kmol de H₂ (baseado na tabela B6 do apêndice B)

5 Conclusão

Neste último capítulo, apresentam-se as conclusões obtidas na realização deste estudo e propõem-se trabalhos futuros, com o intuito de dar continuação ao mesmo.

O primeiro subcapítulo é referente às conclusões finais, apresentando como a variação da quantidade de hidrogénio e de ar na mistura reagente influencia os poluentes emitidos, as temperaturas atingidas e o calor libertado durante a combustão. O segundo subcapítulo apresenta algumas sugestões para a continuação deste estudo em trabalhos futuros.

5.1 Conclusões finais

Após a realização deste estudo, é possível compreender a influência da adição de hidrogénio em determinadas características da combustão, nomeadamente nas emissões de CO_2 e CO , na temperatura adiabática de chama e de fim de explosão, e no calor libertado por unidade de massa de combustível e por unidade de volume de mistura reagente. A composição da mistura reagente tem um impacto significativo na produção de poluentes atmosféricos: observou-se que o aumento da proporção de hidrogénio no combustível resulta na diminuição das emissões de CO_2 e CO . Para além disso, quanto mais rica é a mistura, menor é a fração de CO_2 emitida; no entanto, devido ao defeito de ar na combustão, estas misturas também libertam CO , cuja formação aumenta à medida que a mistura se torna mais rica. Assim, as misturas pobres são mais vantajosas do ponto de vista ambiental, uma vez que não emitem CO .

A adição de hidrogénio também influencia as temperaturas de combustão, embora de forma menos acentuada do que as emissões de poluentes. O aumento da proporção de hidrogénio no combustível tende a elevar estas temperaturas. Para além disso, é nas misturas estequiométricas que ambas as temperaturas atingem o seu máximo, diminuindo progressivamente à medida que aumenta o excesso ou o defeito de ar. Relativamente à combustão, geralmente é desejável que se atinjam temperaturas mais elevadas, pois contribuem para uma maior eficiência térmica do ciclo de combustão e promovem uma combustão mais completa. No entanto, essas temperaturas também favorecem a formação de NO_x . Assim, é necessário encontrar um equilíbrio entre a eficiência do motor e o controlo de emissões, de modo a otimizar a combustão, em termos energéticos e ambientais.

Conclusão

Como era esperado, o hidrogénio também afeta a energia gerada durante a combustão. Devido ao seu elevado poder calorífico e baixa massa volúmica, o calor libertado por unidade de massa de combustível aumenta com a adição de hidrogénio; no entanto, por unidade de volume de mistura reagente, esse calor diminui. No primeiro caso, o calor gerado é máximo para misturas pobres e estequiométricas, decrescendo à medida que o defeito de ar aumenta. Já no segundo caso, o calor libertado é máximo para condições estequiométricas, diminuindo progressivamente com o excesso ou defeito de ar.

Em suma, a composição da mistura reagente deve equilibrar a eficiência energética desejada com as condições de operação do motor e os limites impostos relativamente às emissões de poluentes.

5.2 Trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, seria interessante estudar o comportamento da combustão associada à utilização de outros combustíveis. Esse estudo poderia abordar não só a mistura de hidrogénio com outros hidrocarbonetos, mas também a combinação de gasolina com outros combustíveis alternativos.

Outro possível desenvolvimento consistiria na análise de formação de poluente secundários, como os óxidos de azoto (NO_x), que embora apareçam em quantidades muito reduzidas, têm um elevado impacto ambiental.

Também se poderia considerar o estudo da influência da variação de certos parâmetros iniciais, que neste estudo foram assumidos como fixos, como a temperatura de equilíbrio.

Outro aspeto que poderá ser estudado é a validação experimental dos modelos desenvolvidos, de modo a comparar os resultados teóricos com os dados experimentais reais, procurando perceber o erro associado à utilização de ciclos teóricos em vez de reais.

Referências

- [1] J. Madsen and H. Strulik, “Inequality and the industrial revolution,” *European Economic Review*, vol. 164, p. 104724, 5 2024.
- [2] R. Forrester, “The invention of the internal combustion engine and the motor car,” 2020.
- [3] L. Ribeiro, “Ciclos otto, atkinson e diesel nos motores de combustão interna,” 2010.
- [4] J. B. Heywood, *Internal combustion engines fundamentals*, 2nd ed. McGraw-Hill Education, 2018.
- [5] L. Ribeiro, “Motores de combustão interna,” 2017.
- [6] A. Alagumalai, “Internal combustion engines: Progress and prospects,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, pp. 561–571, 10 2014.
- [7] S. Rațiu, “The history of the internal combustion engine,” 2003.
- [8] D. Giacosa, *Motores Endotérmicos*, 3rd ed. Editorial Dossat, 1986.
- [9] P. Basu, *Biomass Characteristics*. Academic Press, 2010, pp. 27–63.
- [10] B. Zohuri, *First Law of Thermodynamics*. Elsevier, 2018, pp. 119–163.
- [11] M. A. Boles and Y. A. Çengel, *Termodinâmica*, 7th ed. McGraw-Hill, 2013.
- [12] Y. Wang, A. Biswas, R. Rodriguez, Z. Keshavarz-Motamed, and A. Emadi, “Hybrid electric vehicle specific engines: State-of-the-art review,” *Energy Reports*, vol. 8, pp. 832–851, 11 2022.
- [13] European Parliament, “Greenhouse gas emissions by country and sector,” 2024.
- [14] Z. Yue and H. Liu, “Advanced research on internal combustion engines and engine fuels,” *Energies*, vol. 16, p. 5940, 8 2023.
- [15] Copernicus Climate Change Service, “European state of the climate,” 2023.
- [16] European Commission, “Eu climate action progress report 2024,” 2024.
- [17] European Environment Agency, “European climate risk assessment - executive summary,” 2024.

Referências

- [18] Council of the European Union, “Regulation on type-approval of motor vehicles and engines and of systems, components and separate technical units intended for such vehicles, with respect to their emissions and battery durability (euro 7),” 2023.
- [19] European Council, “Euro 7: Council and Parliament strike provisional deal on emissions limits for road vehicles,” acessado a 07/12/2024. [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2023/12/18/euro-7-council-and-parliament-strike-provisional-deal-on-emissions-limits-for-road-vehicles/>
- [20] European Commission, “CO2 emission performance standards for cars and vans,” acessado a 07/12/2024. [Online]. Available: https://climate.ec.europa.eu/eu-action/transport/road-transport-reducing-co2-emissions-vehicles/co2-emission-performance-standards-cars-and-vans_en
- [21] Our World in Data, “CO2 emissions,” acessado a 07/12/2024. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>
- [22] S. H. Hosseini, A. Tsolakis, A. Alagumalai, O. Mahian, S. S. Lam, J. Pan, W. Peng, M. Tabatabaei, and M. Aghbashlo, “Use of hydrogen in dual-fuel diesel engines,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 98, p. 101100, 9 2023.
- [23] S. Verhelst and T. Wallner, “Hydrogen-fueled internal combustion engines,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, pp. 490–527, 12 2009.
- [24] H. L. Yip, A. Srna, A. C. Y. Yuen, S. Kook, R. A. Taylor, G. H. Yeoh, P. R. Medwell, and Q. N. Chan, “A review of hydrogen direct injection for internal combustion engines: Towards carbon-free combustion,” *Applied Sciences*, vol. 9, p. 4842, 11 2019.
- [25] G. A. Karim, “Hydrogen as a spark ignition engine fuel,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 569–577, 5 2003.
- [26] A. Lanz, J. Heffel, and C. Messer, “Hydrogen fuel cell engines and related technologies,” 2001.
- [27] S. Purayil, M. O. Hamdan, S. Al-Omari, M. Selim, and E. Elnajjar, “Review of hydrogen–gasoline si dual fuel engines: Engine performance and emission,” *Energy Reports*, vol. 9, pp. 4547–4573, 12 2023.
- [28] M. Balat, “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 4013–4029, 8 2008.
- [29] E. Rosenberg, A. Fidje, K. A. Espegren, C. Stiller, A. M. Svensson, and S. Møller-Holst, “Market penetration analysis of hydrogen vehicles in norwegian passenger transport towards 2050,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 7267–7279, 7 2010.
- [30] M. I. Shahid, A. Rao, M. Farhan, Y. Liu, H. A. Salam, T. Chen, and F. Ma, “Hydrogen production techniques and use of hydrogen in internal combustion engine: A comprehensive review,” *Fuel*, vol. 378, p. 132769, 12 2024.

- [31] V. D. Salehi, “Application of a holistic approach of hydrogen internal combustion engine (hice) buses,” in *International Conference on Engineering Design*, vol. 1, 8 2021, pp. 477–486.
- [32] M. M. Rampai, C. B. Mtshali, N. S. Seroka, and L. Khotseng, “Hydrogen production, storage, and transportation: recent advances,” *RSC Advances*, vol. 14, pp. 6699–6718, 2024.
- [33] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood, and A. K. Azad, “Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review,” *Energy Conversion and Management*, vol. 165, pp. 602–627, 6 2018.
- [34] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2003.
- [35] H. Mabrak, S. Elmazouzi, D. Takky, Y. Naimi, and I. Colak, “Hydrogen production by water electrolysis: Review,” in *12th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*. IEEE, 8 2023, pp. 372–380.
- [36] K. V. Shivaprasad, P. R. Chitragar, and G. N. Kumar, “Effect of hydrogen addition on combustion and emissions performance of a high speed spark ignited engine at idle condition,” *Thermal Science*, vol. 22, pp. 1405–1413, 2018.
- [37] Y. Chen, D. Lou, Y. Zhang, L. Fang, D. Yang, D. Ren, and G. Song, “An investigation on the h₂o, unburned h₂ and no emission characteristics from a direct injection hydrogen engine,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 81, pp. 1181–1191, 9 2024.
- [38] D. Akal, S. Öztuna, and M. K. Büyükakın, “A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-lpg-diesel) from combustion performance aspect,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 35 257–35 268, 12 2020.
- [39] L. Wang, C. Hong, X. Li, Z. Yang, S. Guo, and Q. Li, “Review on blended hydrogen-fuel internal combustion engines: A case study for china,” *Energy Reports*, vol. 8, pp. 6480–6498, 11 2022.
- [40] X. Duan, L. Feng, X. Chu, and Z. Sun, “The performance of a spark ignition gasoline engine with hydrogen addition under low-load conditions,” *Fuel*, vol. 379, p. 133091, 1 2025.
- [41] J. Magalhães, “Estudo da combustão num motor de combustão interna com queima de misturas de hidrogénio e gasolina,” Master’s thesis, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2024.
- [42] S. Verhelst, P. Maesschalck, N. Rombaut, and R. Sierens, “Efficiency comparison between hydrogen and gasoline, on a bi-fuel hydrogen/gasoline engine,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 2504–2510, 3 2009.

Referências

- [43] C. Movileanu, M. Mitu, V. Giurcan, D. Razus, and D. Oancea, “Quenching distances, minimum ignition energies and related properties of propane-air-diluent mixtures,” *Fuel*, vol. 274, p. 117836, 8 2020.
- [44] Q. Li, H. Ghadiani, V. Jalilvand, T. Alam, Z. Farhat, and M. A. Islam, “Hydrogen impact: A review on diffusibility, embrittlement mechanisms, and characterization.” *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 17, 2 2024.
- [45] R. Zhao, L. Xu, X. Su, S. Feng, C. Li, Q. Tan, and Z. Wang, “A numerical and experimental study of marine hydrogen–natural gas–diesel tri–fuel engines,” *Polish Maritime Research*, vol. 27, pp. 80–90, 12 2020.
- [46] S. Ouchikh, M. Lounici, L. Tarabet, K. Loubar, and M. Tazerout, “Effect of natural gas enrichment with hydrogen on combustion characteristics of a dual fuel diesel engine,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 13 974–13 987, 5 2019.
- [47] M. M. Rahman, I. Khan, and K. Alameh, *The role of energy storage technologies for sustainability in developing countries*. Elsevier, 2022, pp. 347–376.
- [48] M. İnci, “Future vision of hydrogen fuel cells: A statistical review and research on applications, socio-economic impacts and forecasting prospects,” *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 53, p. 102739, 10 2022.
- [49] J. D. Ampah, C. Jin, S. Afrane, A. A. Yusuf, H. Liu, and M. Yao, “Race towards net zero emissions (nze) by 2050: reviewing a decade of research on hydrogen-fuelled internal combustion engines (ice),” *Green Chemistry*, vol. 26, pp. 9025–9047, 2024.
- [50] C. Sopena, P. Diéguez, D. Sáinz, J. Urroz, E. Guelbenzu, and L. Gandía, “Conversion of a commercial spark ignition engine to run on hydrogen: Performance comparison using hydrogen and gasoline,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 1420–1429, 2 2010.
- [51] G. Pinto, J. Monteiro, A. Baptista, L. Ribeiro, and J. Leite, “Study of the permeation flowrate of an innovative way to store hydrogen in vehicles,” *Energies*, vol. 14, p. 6299, 10 2021.
- [52] Y. C. López, G. A. Ortega, and E. Reguera, *Applications of engineered magnetite nanoparticles for water pollutants removal*. Elsevier, 2023, pp. 23–68.
- [53] S. R. Turns, *An introduction to combustion: concepts and applications*, 2nd ed. McGraw-Hill Education, 2000.
- [54] M. Yıldız, “Chemical equilibrium based combustion model to evaluate the effects of h2 addition to biogases with different co2 contents,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 52, pp. 1334–1344, 1 2024.
- [55] M. Ghassemi and A. Shahidian, *Thermodynamics*. Elsevier, 2017, pp. 9–30.
- [56] C. Cercignani, *Onsager Relations*. Elsevier, 2005, pp. 135–142.

- [57] M. Kazmi, M. Irfan, L. Zhou, S. Yuan, H. Fatima, L.-Y. Tian, Y.-L. Ye, Q.-S. Lu, X.-Y. Lu, S.-Z. Yang, J.-D. Gu, and B.-Z. Mu, “Electron donors and mediators in the thermodynamics and kinetics of co2 bioreduction,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 156, p. 111997, 3 2022.
- [58] M. Kamran, *Fuel cell*. Elsevier, 2021, pp. 221–242.

Referências

Declaração de Integridade

Declaro ter conduzido este trabalho académico com integridade. Não plagiei ou apliquei qualquer forma de uso indevido de informações ou falsificação de resultados ao longo do processo que levou à sua elaboração.

Declaro que o trabalho apresentado neste documento é original e de minha autoria, não tendo sido utilizado anteriormente para nenhum outro fim.

Declaro ainda que tenho pleno conhecimento do Código de Conduta Ética do P.PORTO.

Tiago Oliveira Magalhães

ISEP, Porto, 1 de junho de 2025

Declaração de Integridade

APÊNDICE A - Quantidades molares dos produtos de combustão

Neste apêndice apresentam-se os resultados obtidos relativamente às quantidades molares dos produtos de reação, bem como a quantidade de ar presente em cada reação para diferentes combinações de gasolina e hidrogénio e diversos excessos de ar.

Tabela A1: Composição dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina para diversos excessos de ar

1 kmol de C ₉ H ₂₀								
	Quantidades [kmol]							
Exc. ar	$n_1(\text{Ar})$	$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{N}_2)$	Total
-40%	8,40	1,93	7,07	4,13	5,87	0,00	31,58	50,58
-30%	9,80	3,19	5,81	2,59	7,41	0,00	36,85	55,85
-20%	11,20	4,82	4,18	1,42	8,58	0,00	42,11	61,11
-10%	12,60	6,79	2,21	0,59	9,41	0,00	47,38	66,38
0%	14,00	9,00	0,00	0,00	10,00	0,00	52,64	71,64
10%	15,40	9,00	0,00	0,00	10,00	1,40	57,90	78,30
20%	16,80	9,00	0,00	0,00	10,00	2,80	63,17	84,97
30%	18,20	9,00	0,00	0,00	10,00	4,20	68,43	91,63
40%	19,60	9,00	0,00	0,00	10,00	5,60	73,70	98,30

Tabela A2: Composição dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 0,1 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 0,1 kmol de H₂								
	Quantidades [kmol]							
Exc. ar	$n_1(\text{Ar})$	$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{N}_2)$	Total
-40%	8,43	1,93	7,07	4,17	5,93	0,00	31,70	50,80
-30%	9,84	3,18	5,82	2,61	7,49	0,00	36,98	56,08
-20%	11,24	4,82	4,18	1,44	8,66	0,00	42,26	61,36
-10%	12,65	6,78	2,22	0,59	9,51	0,00	47,55	66,65
0%	14,05	9,00	0,00	0,00	10,10	0,00	52,83	71,93
10%	15,46	9,00	0,00	0,00	10,10	1,41	58,11	78,62
20%	16,86	9,00	0,00	0,00	10,10	2,81	63,39	85,30
30%	18,27	9,00	0,00	0,00	10,10	4,22	68,68	92,00
40%	19,67	9,00	0,00	0,00	10,10	5,62	73,96	98,68

Tabela A3: Composição dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 0,5 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 0,5 kmol de H₂								
	Quantidades [kmol]							
Exc. ar	$n_1(\text{Ar})$	$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{N}_2)$	Total
-40&	8,55	1,93	7,07	4,33	6,17	0,00	32,15	51,65
-30&	9,98	3,18	5,82	2,73	7,77	0,00	37,51	57,01
-20&	11,40	4,80	4,20	1,50	9,00	0,00	42,86	62,36
-10&	12,83	6,77	2,23	0,62	9,88	0,00	48,22	67,72
0&	14,25	9,00	0,00	0,00	10,50	0,00	53,58	73,08
10&	15,68	9,00	0,00	0,00	10,50	1,43	58,94	79,87
20&	17,10	9,00	0,00	0,00	10,50	2,85	64,30	86,65
30&	18,53	9,00	0,00	0,00	10,50	4,28	69,65	93,43
40&	19,95	9,00	0,00	0,00	10,50	5,70	75,01	100,21

Tabela A4: Composição dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 1 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 1 kmol de H₂								
	Quantidades [kmol]							
Exc. ar	$n_1(\text{Ar})$	$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{N}_2)$	Total
-40%	8,70	1,93	7,07	4,53	6,47	0,00	32,71	52,71
-30%	10,15	3,17	5,83	2,87	8,13	0,00	38,16	58,16
-20%	11,60	4,79	4,21	1,59	9,41	0,00	43,62	63,62
-10%	13,05	6,76	2,24	0,66	10,34	0,00	49,07	69,07
0%	14,50	9,00	0,00	0,00	11,00	0,00	54,52	74,52
10%	15,95	9,00	0,00	0,00	11,00	1,45	59,97	81,42
20%	17,40	9,00	0,00	0,00	11,00	2,90	65,42	88,32
30%	18,85	9,00	0,00	0,00	11,00	4,35	70,88	95,23
40%	20,30	9,00	0,00	0,00	11,00	5,80	76,33	102,13

Tabela A5: Composição dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 10 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 10 kmol de H₂								
	Quantidades [kmol]							
Exc. ar	$n_1(\text{Ar})$	$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{N}_2)$	Total
-40%	11,40	1,96	7,04	8,16	11,84	0,00	42,86	71,86
-30%	13,30	3,05	5,96	5,44	14,56	0,00	50,01	79,01
-20%	15,20	4,55	4,45	3,15	16,85	0,00	57,15	86,15
-10%	17,10	6,54	2,46	1,34	18,66	0,00	64,30	93,30
0%	19,00	9,00	0,00	0,00	20,00	0,00	71,44	100,44
10%	20,90	9,00	0,00	0,00	20,00	1,90	78,58	109,48
20%	22,80	9,00	0,00	0,00	20,00	3,80	85,73	118,53
30%	24,70	9,00	0,00	0,00	20,00	5,70	92,87	127,57
40%	26,60	9,00	0,00	0,00	20,00	7,60	100,62	137,22

Apêndice A

Tabela A6: Composição dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 50 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 50 kmol de H₂								
	Quantidades [kmol]							
Exc. ar	$n_1(\text{Ar})$	$n(\text{CO}_2)$	$n(\text{CO})$	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{N}_2)$	Total
-40%	23,40	1,99	7,01	24,19	35,81	0,00	87,98	156,98
-30%	27,30	2,89	6,11	17,29	42,71	0,00	102,65	171,65
-20%	31,20	4,19	4,81	10,79	49,21	0,00	117,31	186,31
-10%	35,10	6,13	2,87	4,93	55,07	0,00	131,98	200,98
0%	39,00	9,00	0,00	0,00	60,00	0,00	146,64	215,64
10%	42,90	9,00	0,00	0,00	60,00	3,90	161,30	234,20
20%	46,80	9,00	0,00	0,00	60,00	7,80	175,97	252,77
30%	50,70	9,00	0,00	0,00	60,00	11,70	190,63	271,33
40%	54,60	9,00	0,00	0,00	60,00	15,60	205,30	289,90

APÊNDICE B - Frações molares secas dos produtos de combustão

Neste apêndice apresentam-se os resultados obtidos relativamente às frações molares dos produtos de reação para as diferentes combinações de gasolina e hidrogénio e diversos excessos de ar.

Tabela B1: Frações molares secas dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀					
	Frações molares secas				
Exc. ar	$x(\text{CO}_2)$	$x(\text{CO})$	$x(\text{H}_2)$	$x(\text{O}_2)$	$x(\text{N}_2)$
-40%	0,043	0,158	0,093	0,000	0,706
-30%	0,066	0,120	0,053	0,000	0,761
-20%	0,092	0,079	0,027	0,000	0,802
-10%	0,119	0,039	0,010	0,000	0,832
0%	0,146	0,000	0,000	0,000	0,854
10%	0,132	0,000	0,000	0,020	0,848
20%	0,120	0,000	0,000	0,037	0,843
30%	0,110	0,000	0,000	0,052	0,838
40%	0,102	0,000	0,000	0,063	0,835

Tabela B2: Frações molares secas dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 0,1 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 0,1 kmol de H₂					
	Frações molares secas				
Exc. ar	$x(\text{CO}_2)$	$x(\text{CO})$	$x(\text{H}_2)$	$x(\text{O}_2)$	$x(\text{N}_2)$
-40%	0,043	0,158	0,093	0,000	0,706
-30%	0,066	0,120	0,053	0,000	0,761
-20%	0,092	0,079	0,027	0,000	0,802
-10%	0,119	0,039	0,010	0,000	0,832
0%	0,146	0,000	0,000	0,000	0,854
10%	0,132	0,000	0,000	0,020	0,848
20%	0,120	0,000	0,000	0,037	0,843
30%	0,110	0,000	0,000	0,052	0,838
40%	0,102	0,000	0,000	0,063	0,835

Tabela B3: Frações molares secas dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 0,5 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 0,5 kmol de H₂					
	Frações molares secas				
Exc. ar	$x(\text{CO}_2)$	$x(\text{CO})$	$x(\text{H}_2)$	$x(\text{O}_2)$	$x(\text{N}_2)$
-40%	0,042	0,156	0,095	0,000	0,707
-30%	0,065	0,118	0,055	0,000	0,762
-20%	0,090	0,079	0,028	0,000	0,803
-10%	0,117	0,038	0,011	0,000	0,834
0%	0,144	0,000	0,000	0,000	0,856
10%	0,130	0,000	0,000	0,020	0,850
20%	0,118	0,000	0,000	0,038	0,844
30%	0,108	0,000	0,000	0,052	0,840
40%	0,100	0,000	0,000	0,064	0,836

Tabela B4: Frações molares secas dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 1 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 1 kmol de H₂					
	Frações molares secas				
Exc. ar	$x(\text{CO}_2)$	$x(\text{CO})$	$x(\text{H}_2)$	$x(\text{O}_2)$	$x(\text{N}_2)$
-40%	0,042	0,153	0,098	0,000	0,707
-30%	0,063	0,117	0,057	0,000	0,763
-20%	0,088	0,078	0,029	0,000	0,805
-10%	0,115	0,038	0,011	0,000	0,836
0%	0,142	0,000	0,000	0,000	0,858
10%	0,128	0,000	0,000	0,020	0,852
20%	0,116	0,000	0,000	0,038	0,846
30%	0,107	0,000	0,000	0,052	0,841
40%	0,099	0,000	0,000	0,064	0,837

Tabela B5: Frações molares secas dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 10 kmol de hidrogénio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 10 kmol de H₂					
	Frações molares secas				
Exc. ar	$x(\text{CO}_2)$	$x(\text{CO})$	$x(\text{H}_2)$	$x(\text{O}_2)$	$x(\text{N}_2)$
-40%	0,033	0,117	0,136	0,000	0,714
-30%	0,047	0,092	0,085	0,000	0,776
-20%	0,066	0,064	0,045	0,000	0,825
-10%	0,088	0,033	0,018	0,000	0,861
0%	0,112	0,000	0,000	0,000	0,888
10%	0,101	0,000	0,000	0,021	0,878
20%	0,091	0,000	0,000	0,039	0,870
30%	0,084	0,000	0,000	0,053	0,863
40%	0,077	0,000	0,000	0,065	0,858

Tabela B6: Frações molares secas dos produtos de reação resultantes da queima de 1 kmol de gasolina misturado com 50 kmol de hidrogênio para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 50 kmol de H₂					
	Frações molares secas				
Exc. ar	$x(\text{CO}_2)$	$x(\text{CO})$	$x(\text{H}_2)$	$x(\text{O}_2)$	$x(\text{N}_2)$
-40%	0,016	0,058	0,200	0,000	0,726
-30%	0,022	0,048	0,134	0,000	0,796
-20%	0,030	0,035	0,079	0,000	0,856
-10%	0,042	0,020	0,034	0,000	0,904
0%	0,058	0,000	0,000	0,000	0,942
10%	0,052	0,000	0,000	0,022	0,926
20%	0,047	0,000	0,000	0,040	0,913
30%	0,043	0,000	0,000	0,055	0,902
40%	0,038	0,000	0,000	0,069	0,893

APÊNDICE C - Temperaturas atingidas e calor libertado durante a combustão

Neste apêndice apresentam-se os resultados obtidos relativamente à temperatura de fim de explosão (T_3) e temperatura adiabática de chama (T_{ad}). Também são apresentados os valores obtidos do calor libertado por unidade de massa de combustível e por unidade de volume de mistura reagente.

Tabela C1: Temperaturas atingidas e calor libertado na queima de 1 kmol de gasolina para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀				
	Temperaturas		Calor libertado	
Exc. ar	$T_3[K]$	$T_{ad}[K]$	$Q[kJ \cdot kg^{-1}]$	$Q[kJ \cdot m^{-3}]$
-40%	1 715,10	2 291,35	10 582,96	1 211,54
-30%	1 852,93	2 501,77	13 551,03	1 334,35
-20%	1 939,21	2 670,78	16 570,69	1 431,48
-10%	2 009,91	2 809,90	19 634,53	1 510,77
0%	2 068,80	2 926,15	22 730,65	1 576,69
10%	1 985,11	2 752,26	22 723,15	1 434,80
20%	1 912,44	2 601,30	22 715,69	1 316,28
30%	1 848,71	2 468,78	22 708,58	1 215,80
40%	1 792,35	2 351,54	22 702,01	1 129,55

Tabela C2: Temperaturas atingidas e calor libertado na queima de 1 kmol de gasolina misturado com 0,1 kmol de H₂ para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 0,1 kmol de H₂				
	Temperaturas		Calor libertado	
Exc. ar	$T_3[K]$	$T_{ad}[K]$	$Q[kJ \cdot kg^{-1}]$	$Q[kJ \cdot m^{-3}]$
-40%	1 745,79	2 293,09	10 621,36	1 210,67
-30%	1 853,42	2 503,03	13 594,44	1 333,27
-20%	1 939,55	2 671,71	16 619,16	1 430,27
-10%	2 010,14	2 810,60	19 688,30	1 509,51
0%	2 068,97	2 926,68	22 789,99	1 575,41
10%	1 985,31	2 752,84	22 782,39	1 433,82
20%	1 912,65	2 601,91	22 774,84	1 313,51
30%	1 848,94	2 469,41	22 767,65	1 215,20
40%	1 792,58	2 352,18	22 761,01	1 129,08

Tabela C3: Temperaturas atingidas e calor libertado na queima de 1 kmol de gasolina misturado com 0,5 kmol de H₂ para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 0,5 kmol de H₂				
	Temperaturas		Calor libertado	
Exc. ar	$T_3[K]$	$T_{ad}[K]$	$Q[kJ \cdot kg^{-1}]$	$Q[kJ \cdot m^{-3}]$
-40%	1 748,50	2 299,90	10 773,80	1 207,32
-30%	1 855,32	2 507,98	13 766,77	1 329,06
-20%	1 940,88	2 675,37	16 811,57	1 425,59
-10%	2 011,08	2 813,32	19 901,71	1 504,60
0%	2 069,63	2 928,78	23 025,51	1 570,45
10%	1 986,08	2 755,11	23 017,49	1 429,99
20%	1 913,50	2 604,29	23 009,59	1 312,53
30%	1 849,84	2 471,87	23 002,09	1 212,86
40%	1 793,52	2 354,68	22 995,17	1 127,23

Tabela C4: Temperaturas atingidas e calor libertado na queima de 1 kmol de gasolina misturado com 1 kmol de H₂ para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 1 kmol de H₂				
	Temperaturas		Calor libertado	
Exc. ar	$T_3[K]$	$T_{ad}[K]$	$Q[kJ \cdot kg^{-1}]$	$Q[kJ \cdot m^{-3}]$
-40%	1 751,76	2 308,09	10 961,70	1 203,33
-30%	1 857,61	2 513,94	13 979,26	1 324,07
-20%	1 942,88	2 679,77	17 048,83	1 420,00
-10%	2 012,21	2 816,60	20 164,81	1 498,73
0%	2 070,43	2 931,27	23 315,81	1 564,51
10%	1 987,01	2 757,85	23 307,29	1 425,41
20%	1 914,53	2 607,17	23 298,95	1 308,96
30%	1 850,93	2 474,85	23 291,06	1 210,05
40%	1 794,65	2 357,70	23 283,81	1 125,02

Tabela C5: Temperaturas atingidas e calor libertado na queima de 1 kmol de gasolina misturado com 10 kmol de H₂ para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 10 kmol de H₂				
	Temperaturas		Calor libertado	
Exc. ar	$T_3[K]$	$T_{ad}[K]$	$Q[kJ \cdot kg^{-1}]$	$Q[kJ \cdot m^{-3}]$
-40%	1 793,12	2 412,38	13 907,93	1 156,98
-30%	1 887,18	2 590,99	17 319,34	1 265,41
-20%	1 963,47	2 737,31	20 780,08	1 353,52
-10%	2 026,99	2 859,55	24 297,12	1 427,69
0%	2 080,83	2 963,88	27 867,84	1 491,51
10%	1 999,22	2 793,61	27 851,60	1 368,62
20%	1 927,98	2 644,88	27 836,46	1 264,37
30%	1 865,22	2 513,92	27 822,57	1 174,85
40%	1 809,49	2 397,46	27 809,99	1 097,14

Tabela C6: Temperaturas atingidas e calor libertado na queima de 1 kmol de gasolina misturado com 50 kmol de H₂ para diversos excessos de ar

1 kmol de C₉H₂₀ + 50 kmol de H₂				
	Temperaturas		Calor libertado	
Exc. ar	$T_3[K]$	$T_{ad}[K]$	$Q[kJ \cdot kg^{-1}]$	$Q[kJ \cdot m^{-3}]$
-40%	1 852,32	2 562,69	21 359,73	1 102,13
-30%	1 931,04	2 705,35	25 801,41	1 194,73
-20%	1 995,58	2 825,10	30 272,70	1 271,34
-10%	2 049,86	2 925,65	34 790,98	1 336,71
0%	2 096,59	3 013,33	39 378,88	1 394,29
10%	2 017,87	2 848,27	39 343,79	1 291,72
20%	1 948,65	2 702,85	39 311,91	1 203,15
30%	1 887,30	2 574,37	39 283,10	1 125,92
40%	1 832,53	2 459,27	39 257,20	1 057,99