



Produção de NO_x num motor de ciclo Otto alimentado com misturas de H₂ e CH₄

JOAQUIM OLIVEIRA CAMPOS

julho de 2024

Produção de NO_x num motor de ciclo Otto alimentado com misturas de H₂ e CH₄

Joaquim Oliveira Campos

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

Orientador: Leonardo José da Silva Ribeiro

Júri:

Presidente:

Rui Filipe Neves de Araújo Rego, Professor Adjunto, ISEP

Vogais:

Adélio Manuel de Sousa Cavadas, Professor Adjunto, Escola Superior de Tecnologia e Gestão-
IPVC

Leonardo José da Silva Ribeiro, Professor Adjunto, ISEP

Porto, junho de 2024

Agradecimentos

Foram várias as pessoas que, ao longo destes dois memoráveis anos, contribuíram de alguma maneira para que este trabalho pudesse ganhar forma. Seria praticamente impossível escrever sem me alongar sobre cada uma delas, pelo que me irei cingir às que mais impacto causaram.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor Leonardo Ribeiro, pela orientação pautada pelo rigor científico, pela motivação e pela imensa disponibilidade demonstrada ao longo de todo o processo.

Agradecer também ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, e a todos os docentes, com quem tive oportunidade de privar, pelos ensinamentos transmitidos que contribuíram para a minha formação tanto a nível pessoal quanto a nível académico. Reservo ainda algum espaço para agradecer aos meus colegas de curso e amigos por tornarem esta jornada, marcada por altos e baixos, jubilosa e aprazível.

Por fim, gostaria de agradecer às pessoas mais importantes, a minha família, pelo apoio incondicional desde o início até aqui. Agradeço a paciência e a compreensão demonstrada, a motivação encorajadora e a constante preocupação. Sem vós, este trabalho não teria sido possível, e por isso estou, e estarei, eternamente grato.

Resumo

Nos dias de hoje, com o crescente aumento populacional e melhoria do estilo e qualidade de vida, a procura energética tem crescido. Em consequência, a quantidade de emissões de gases de efeito de estufa tem evoluído ao passo de se tornar uma das maiores preocupações quer a nível ambiental, económico e energético. O setor dos transportes é, atualmente, um dos principais responsáveis por grande parte dessas emissões devido à queima de combustíveis fósseis nos motores. Por esta via, tem emergido a ideia da utilização de combustíveis alternativos, como é o caso do hidrogénio, com o intuito de reduzir grande parte das emissões. No entanto, a utilização do H_2 está envolta de algum ceticismo devido à potencial produção de óxidos de azoto. Assim, este trabalho teve como objetivo principal o estudo da produção de óxidos de azoto num motor de combustão interna que opera segundo um ciclo Otto e cujo combustível é o hidrogénio ou uma mistura que contenha hidrogénio. Como termo de comparação ao ciclo adotado, foram ainda determinadas as produções do monóxido de azoto mediante o ciclo Atkinson. Para modelizar o comportamento do motor durante o seu funcionamento, recorreu-se à aplicação do equilíbrio químico, essencialmente usado para o processo de queima, e da cinética química, empregue no processo de expansão e aplicada em conjunto com o mecanismo de Zeldovich estendido, usado para determinar a formação dos óxidos de azoto. Contudo, a aplicação deste modelo não teria sido possível sem recorrer ao cálculo computacional aplicado por via de uma rotina, escrita de acordo com a linguagem de programação Python. De acordo com o modelo, parâmetros como a riqueza da mistura reagente, a razão molar entre os combustíveis e, quando aplicável, a razão de compressão e a relação de expansão foram variados para perceber as diferentes dimensões do problema. Concluiu-se que, a produção de NO é alta no início da expansão, mas tende a congelar após curto espaço de tempo. Esta grandeza é tanto maior quanto maior for a riqueza da mistura reagente e/ou quanto menor for a razão molar entre os combustíveis. Características em tudo idênticas à temperatura, uma vez que a produção está diretamente dependente desta última. Sobre a concentração concluiu-se que ao logo da expansão, foi diminuindo, em parte, devido à dissociação, mas sobretudo, devido ao aumento do volume disponível. Em suma, obteve-se concentrações menores para o ciclo Atkinson e, por consequência, resultados mais desejáveis, em termos de emissões.

Palavras-chave:

Motores SI, Hidrogénio, Cinética Química, Mecanismo de Zeldovich, Óxidos de Azoto

Abstract

Nowadays, with the increase in population and improvements in lifestyle and quality of life, energy demand has grown. Consequently, the amount of greenhouse gas emissions has become one of the biggest environmental, economic, and energy concerns. The transport sector is currently one of the main sources of these emissions due to the burning of fossil fuels in engines. As a solution, the idea of using alternative fuels, such as hydrogen, has emerged intending to reduce these emissions. However, the use of H₂ is met with scepticism due to the potential production of nitrogen oxides. Therefore, the main objective of this study was to investigate the production of nitrogen oxides in an internal combustion engine operating according to the Otto cycle, using hydrogen or hydrogen mixtures as fuel. In comparison, nitrogen monoxide production was also examined using the Atkinson cycle. To model the engine's behaviour during operation, we applied chemical equilibrium primarily for the combustion process and chemical kinetics, in conjunction with the extended Zeldovich mechanism, to determine nitrogen oxides formation. Computational calculations, implemented through a Python script, were essential to facilitate this model. According to the model, parameters such as the fuel mixture richness, molar ratio between fuels, and compression/expansion ratios were varied to understand different aspects of the problem. The results from the Otto cycle study led to the preparation of a scientific article submitted for review by the journal Sustainability. Overall, it was found that NO production is initially high during the expansion phase but tends to stabilize over time. This production rate increases with fuel mixture richness and/or decreases with the molar ratio between fuels, closely correlating with temperature. Concentration-wise, it was observed that NO levels decrease as expansion progresses, partly due to dissociation and primarily due to the increase in available volume. In summary, lower concentrations were achieved with the Atkinson cycle, resulting in more desirable emission outcomes.

KEYWORDS: SI Engines, Hydrogen, Chemical Kinetics, Zeldovich Mechanism, Nitrogen Oxides

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Metodologia	2
1.4. Organização da dissertação	2
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Conceito de máquina térmica	3
2.1.1. Ciclo Otto teórico	4
2.1.2. Ciclo Otto real	7
2.1.3. Ciclo de Atkinson teórico	7
2.2. Hidrogénio.....	9
2.2.1. Produção e armazenamento de hidrogénio	10
2.2.2. Hidrogénio como combustível.....	12
2.2.3. Modificações em motores SI tradicionais para operar com hidrogénio	16
2.2.4. Queima do hidrogénio	17
2.3. Óxidos de azoto.....	21
2.3.1. Produção de NO_x em motores de combustão interna	21
2.3.2. Normas de emissões de NO_x	23
2.3.3. Tecnologia de redução de emissões de NO_x	24
3. Métodos e Aplicação.....	29
3.1. Equilíbrio Químico.....	29
3.2. Mecanismo cinemático	32
3.3. Cinética química	35
3.4. Trabalho útil	36
3.5. Aplicação dos métodos	37
4. Resultados e Discussão	40
4.1. Ciclo Otto.....	40
4.1.1. Equilíbrio Químico.....	40
4.1.2. Variação da concentração de NO durante a expansão.....	42
4.1.3. Emissões.....	47
4.2. Ciclo Atkinson	50
4.2.1. Equilíbrio químico	50
4.2.2. Variação da concentração de NO durante a expansão.....	51
4.2.3. Emissões.....	56
5. Conclusão.....	60
5.1. Conclusões finais	60

5.2. Limitações e trabalhos futuros.....	61
--	----

Lista de Figuras

Figura 1-Tempos de um motor. Adaptado de [11].	4
Figura 2- Diagramas P-V e T-S, respetivamente, do ciclo Otto teórico. Adaptado de [12].	5
Figura 3-Comparação entre os ciclos Otto teorico e real.Adaptado de [9].	7
Figura 4-Diagramas P-V e T-s do Ciclo Atkinson com expansão total. Adaptado de [12].	8
Figura 5-Diagramas P-V e T-s para o Ciclo Atkinson. Adaptado de[12], [13].	9
Figura 6- Gama de cores associadas ao hidrogénio. Adaptado de [26].	11
Figura 7-Densidade volumétrica e gravimétrica de energia de vários combustíveis. Adaptado de [26].	13
Figura 8-Fenomenos de retorno de chama no coletor de admissão quando a injeção é feita no coletor de admissão. Adaptado de[29].	14
Figura 9-Efeitos da eficiência versos a adição de diferentes razões de hidrogénio na mistura. Adaptado de [33].	15
Figura 10-Diagrama simplificado dos mecanismos de formação do NOX. Adaptado de [52].	21
Figura 11-Temperatura adiabática de chama do hidrogénio versos a riqueza em misturas ar-hidrogénio. Adaptado de [39].	27
Figura 12-Representação do mecanismo cinemático.	32
Figura 13- Representação do ângulo β	33
Figura 14-Gráfico da variação da produção de NO ao longo da expansão para um motor de ciclo Otto.	44
Figura 15- Gráfico da variação da produção de NO aproximada infinitesimalmente aos instantes iniciais da expansão para o ciclo Otto.	45
Figura 16-Variação da temperatura ao longo da expansão para um motor de ciclo Otto.	46
Figura 17-Variação da concentração de NO ao longo da expansão para um motor de ciclo Otto.	47
Figura 18-Concentrações finais em ppm _v de NO em função da riqueza da mistura reagente para um motor de ciclo Otto.	48
Figura 19-Gráficos de contorno para o trabalho específico, gráfico A, e para a concentração final, gráfico B, para razão de expansão igual a 10.	49
Figura 20-Comparação dos resultados obtidos entre a razão da massa de NO e o trabalho útil de um motor de ciclo Otto e as norma EURO VI e EURO VII.	49
Figura 21-Gráfico da variação da produção de NO ao longo da expansão para um motor de ciclo Atkinson.	52
Figura 22-Gráficos da variação da produção de NO aproximada infinitesimalmente aos instantes iniciais da expansão para o ciclo Atkinson.	53
Figura 23-Variação da temperatura ao longo da expansão para um motor de ciclo Atkinson..	54
Figura 24-Variação da concentração de NO ao longo da expansão para um motor de ciclo Atkinson.	55
Figura 25- Concentrações finais em ppmv de NO em função da riqueza da mistura reagente para um motor de ciclo Atkinson.	56
Figura 26-Graficos de contorno do trabalho específico segundo o ciclo Atkinson.	57

Figura 27-Comparação dos resultados obtidos entre a razão da massa de NO e o trabalho útil de um motor de ciclo Atkinson e as norma EURO VI e EURO VII. 58

Lista de Tabelas

Tabela 1-Sumário das transformações para um gás perfeito. Adaptado de [11].....	6
Tabela 2-Propriedades do H_2 . Adaptado de [15].....	10
Tabela 3-Comparação entre motores de combustão interna e células de combustível a operar com hidrogénio. Adaptado de [26].....	12
Tabela 4-Propriedades do hidrogénio comparadas com outros combustíveis. Adaptado de [17], [28].....	13
Tabela 5-Taxa de reação do mecanismo de Zeldovich. Adaptado de [54].	23
Tabela 6-Regulamento das emissões EURO para motores diesel de veículos pesados. Adaptado de [6], [55].....	23
Tabela 7-Limites de emissão Euro VI para óxidos de azoto para veículos de ignição comandada (SI) e de ignição por compressão (CI). Adaptado de [58].	24
Tabela 8-Normas EURO VII para veículos pesados. Adaptado de [59].	24
Tabela 9-Poder calorífico inferior dos combustíveis.....	30
Tabela 10-Massa molar das espécies químicas.....	32
Tabela 11-Propriedades da mistura ar-combustível para as diferentes simulações do ciclo Otto.	41
Tabela 12-Propriedades da mistura final resultantes da queima para ciclo Otto.	42
Tabela 13-Propriedades da mistura ar-combustível para as diferentes simulações do ciclo Atkinson.	50
Tabela 14-Propriedades da mistura final resultantes da queima para ciclo Atkinson.	51

Acrónimos e Símbolos

Lista de Acrónimos

CCUS	Captura, utilização e armazenamento de CO ₂
CNG	Gás natural veicular
DI	Injeção direta
DI_H ₂ ICE	Motores de combustão interna a hidrogénio com injeção direta
ECE	Motores de combustão externa
EGR	Recirculação de gases de escape
FCEV	Veículos elétricos a células de combustível
HC	Hidrocarbonetos
HNO ₃	Ácido nítrico
HPDI	Injeção direta a alta pressão
ICE	Motores de combustão interna
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
K	Constante de equilíbrio
K _{rev} , K _{fwd}	constantes de reação
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
P.Porto	Instituto Politécnico do Porto
PFI	Injeção indireta por via do coletor de admissão
PMI	Ponto morto inferior
PMS	Ponto morto superior
PTN	Condições normais de Pressão e temperatura
SCR	Redução catalítica seletiva
SNCR	Redução não catalítica
WHSC	World Harmonized Stationary Cycle
WHTC	World Harmonized Transient Cycle

Lista de Símbolos

[n]	Concentração do elemento/molécula de n	kmol·m ⁻³
A	Fator pré-exponencial ou fator de frequência	((cm ³ ·g ⁻¹ ·mol ⁻¹)n ⁻¹) ^a
CO	Monóxido de carbono	
CO ₂	Dióxido de carbono	
c _p	Calor específico a pressão constante	kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹

\bar{c}_p	Calor específico molar a pressão constante	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
c_v	Calor específico a volume constante	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
D	Diâmetro do pistão	m
E_a	Energia de ativação	$\text{kJ}\cdot\text{gmol}$
H_2O	Água	
l	Comprimento da biela	m
m	Massa	kg
m_A	Massa de ar	kg
m_F	Massa de combustível	kg
MW	Massa molar	$\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$
N	Número de rotações por segundo	$\text{rot}\cdot\text{s}^{-1}$
n	Número de mols	mol
n	Politrópica	-
N_2	Azoto	
NH_3	Amoníaco	
NO	Monóxido de azoto	
NO_2	Dióxido de azoto	
NOx	Óxidos de azoto	
nr	número de rotações por cada tempo motor	
nr	número de rotações por cada tempo motor	
O_2	Oxigénio	
P	Pressão	kPa
P_3	Pressão do no fim da queima	kPa
PCI	Poder calorífico inferior	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
PCS	Poder calorífico superior	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
PME	Pressão média efetiva	kPa
P°	Pressão padrão	kPa
r	Relação de expansão	
r	Comprimento da manivela	m
r_c	Razão de compressão	
r_e	Razão de expansão	
R_u	Constante universal dos gases	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
S	Entropia	$\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$

S	Distancia entre o centro de rotação da manivela e o pistão	m
$t_{exp.}$	Tempo total de expansão	s
$\underline{T}_{n/m}$	Matriz de transformao dos referenciais n para m	
T_3	Temperatura no fim da queima	K
V	Volume	m ³
\dot{V}	Caudal volúmico	m ³ ·h ⁻¹
V_x	Volume disponível na câmara	m ³
V_d	Volume varrido	m ³
W	Trabalho	kJ
\dot{W}	Potência	kW
X	Deslocamento do pistão	m
γ	Razão dos calores específicos	
α	ângulo entre o eixo normal ao pistão e a manivela	°
β	ângulo entre a manivela e a biela	°
Δt	Intervalo de tempo entre cada cálculo	s
η	Rendimento	
ϕ	Riqueza	

a- n depende da ordem da reao

1. Introdução

1.1. Contextualização

Nos dias de hoje, com o crescente aumento populacional e melhoria do estilo e qualidade de vida, a demanda energética tem crescido [1]. Em consequência, a quantidade de emissões de gases de efeito de estufa, em especial do dióxido de carbono, tem se tornado um dos maiores desafios em vários aspetos como ambiental, económico e energético, acima de tudo [2]. Assim, várias nações têm vindo a intensificar os seus esforços para enfrentar o crescente problema [2]. No caso europeu, foi proposto em dezembro de 2019 o programa *Green Deal* onde os países pertencentes à união europeia se propõem a reduzir tornar neutras as emissões até 2050 [3], [4]. Não obstante, segundo a lei climática europeia, 55% das emissões dos gases de efeito de estufa em relação aos níveis de 1990 têm de ser, obrigatoriamente, eliminados até 2030 [4]. Em geral, a economia mundial está, cada vez mais, a dar mais ênfase à utilização de fontes de energia renovável como a geotérmica, hídrica, solar, eólica, nuclear e biocombustíveis[1].

O setor dos transportes é o setor que mais gera emissões de dióxido de carbono, cerca de 83% de toda a produção gerada pelos seres humanos, devido à queima de combustíveis fósseis em motores [2]. Assim surgiram combustíveis alternativos como o etanol, metano, biodiesel, propano, gás natural e o hidrogénio que visam permitir a redução das emissões nos motores de combustão interna comparativamente aos combustíveis tradicionais. O hidrogénio, porém, é uma das alternativas de maior destaque quando visto como um vetor energético devido ao potencial de produzir uma queima livre dos principais gases de efeito de estufa como o monóxido de carbono e o dióxido de carbono [3]. Além disso, é um combustível com uma velocidade de combustão elevada que contribui para a melhoria da eficiência de queima, tem um grande intervalo de inflamabilidade podendo ser usado em misturas mais pobres e poder calorífico inferior alto, podendo atingir consumos mais baixos face aos tradicionais combustíveis[3].

Por fim, apesar de ser, por vários autores, considerado como o combustível mais promissor, a queima de hidrogénio em motores de combustão interna levanta algum ceticismo no se refere à produção de óxidos de azoto, devido à alta temperatura adiabática da chama do hidrogénio e do facto de altas temperaturas fomentarem a produção de óxidos de azoto [3], [5]. Na atualidade, estes óxidos são alvo de apertadas normas, uma vez que, são prejudiciais para a ecossfera em geral, promovendo vários fenómenos como por exemplo o ozono de superfície, e em especial para os seres humanos uma vez a exposição a estes gases sob certas quantidades pode provocar morte [6].

1.2. Objetivos

Esta dissertação conta com o objetivo principal de determinar a produção de óxidos de azoto num motor de ciclo Otto utilizando como combustível o hidrogénio e/ou misturas cuja composição contenha em parte o hidrogénio e um outro hidrocarboneto viável para operar num motor por ignição comandada, como por exemplo o metano. Dado que o interesse está principalmente centrado no uso do hidrogénio, foi também estabelecido como objetivo a comparação da produção dos óxidos de azotos entre o ciclo Otto e um outro ciclo, no caso, o ciclo Atkinson.

1.3. Metodologia

Para determinar essas atingir os objetivos propostos fez-se uso da simulação numérica com auxílio de modelos numéricos como a cinética química e o equilíbrio químico de modo a observar a evolução temporal na formação destes óxidos ao longo da expansão dentro do cilindro de um motor.

1.4. Organização da dissertação

A presente dissertação está dividida em seis principais capítulos. O primeiro capítulo é a introdução onde se faz o enquadramento da dissertação, os objetivos a atingir e a metodologia usada. Segue-se a revisão bibliográfica onde se apresenta de forma detalhada os vários pontos abordados para a elaboração da dissertação começando pelos ciclos termodinâmicos, passando pela abordagem ao hidrogénio e finalizando com a exposição do tema óxidos de azoto. Logo após, segue-se o terceiro capítulo relativo aos métodos utilizados, nomeadamente, a explicação da aplicação da cinética e do equilíbrio químico com auxílio de uma linguagem de programação. No quarto capítulo encontram-se os resultados da simulação numérica e posterior discussão. No quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões relativas aos resultados atingidos, e trabalhos futuros sugeridos

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados os conceitos chave necessários ao bom entendimento da dissertação. A informação está dividida em vários subcapítulos numerados e identificados por uma ordem lógica para facilitar a organização e limitação do conteúdo.

2.1. Conceito de máquina térmica

Uma máquina térmica é um dispositivo que converte energia calorífica em trabalho. Em geral, e apesar de todas as máquinas térmicas diferirem umas das outras, estes dispositivos tendem a operar em ciclos, convertendo parte do calor proveniente de uma fonte a altas temperaturas em trabalho e rejeitando o restante calor para um sumidouro a baixas temperatura, através de um fluido referido com fluido de trabalho [7], [8].

Não obstante, o conceito de máquina térmica é geralmente abordado de um sentido mais lato com a inclusão de dispositivos térmicos que não seguem escrupulosamente o anterior conceito, como exemplo os motores de combustão interna (ICE) cujo fluido de trabalho, no caso os gases resultantes do processo de combustão, são expelidos ao invés do seu arrefecimento[8].

Então, é possível classificar as máquinas térmicas como máquinas de combustão interna ou externa. Esta distinção depende de como é fornecido o calor para o fluido de trabalho. No caso das máquinas, ou motores, de combustão externa (ECE) o calor é fornecido ao fluido de trabalho por uma fonte externa ao passo que nos motores de combustão interna o processo de fornecimento de calor resulta da queima de um combustível no seio do fluido de trabalho [8].

Para o efeito da realização desta dissertação, o foco estará nos motores de combustão interna volumétricos, isto é, máquinas cujo fluido motor pode evoluir de uma forma pulsante numa cavidade de volume variável [9]. Estas máquinas são ainda classificadas em dois principais tipos quanto ao método de ignição, ignição comandada (SI) ou ignição por compressão (CI). No caso dos motores SI é necessária uma faísca para iniciar o processo de queima, por outro lado, nos motores CI, a subida da temperatura e da pressão é alta o suficiente para causar uma ignição espontânea[9], [10].

2.1.1. Ciclo Otto teórico

Nicolaus Otto, no ano de 1876, propôs o primeiro motor de combustão interna a quatro tempos, como alternativa aos motores atmosféricos que careciam de rendimento térmico e possuíam tamanhos e pesos excessivos, como por exemplo o motor proposto por Langen e Otto por volta de 1867 cujo rendimento era de apenas 11%[10].

O funcionamento do ciclo, cujo nome deriva do seu inventor, está, a par do referido, compreendido em quatro tempos para cada duas voltas da cambota, Figura 1. De um modo prático, os quatro momentos são comumente ordenados da seguinte forma [9], [11] :

- Tempo de admissão: A válvula de admissão encontra-se aberta, o pistão faz o movimento descendente, permitindo a introdução da mistura vinda do sistema de alimentação por via da depressão causada devido ao movimento do pistão, desde o ponto morto superior (PMS) até ao ponto morto inferior (PMI).
- Tempo de compressão: Após a admissão, a válvula fecha e o pistão percorre o caminho no sentido inverso comprimindo a mistura. Durante esse processo a subida da temperatura e da turbulência dentro do cilindro resulta na homogeneização da mistura bem como na vaporização do combustível que, eventualmente, não coexistia nessa fase
- Tempo de expansão: Posteriormente ao processo de compressão, ocorre a combustão da mistura com auxílio de ignição de uma faísca, geralmente originada por uma vela. O processo de queima decorre de um modo extramente rápido que origina uma explosão dentro do cilindro resultando, conseqüentemente, num aumento abrupto da pressão que, por sua vez, provoca uma rápida descida do pistão até ao PMI e permite a expansão dos gases resultantes da queima. Este tempo é também denominado como tempo motor, uma vez que é o único tempo onde existe produção de trabalho.
- Tempo de escape: Ao atingir o ponto morto inferior, a válvula de escape abre e os gases, com o auxílio do movimento ascendente do pistão, escoam para fora do cilindro iniciando a lavagem do motor onde por fim são descarregados na atmosfera.

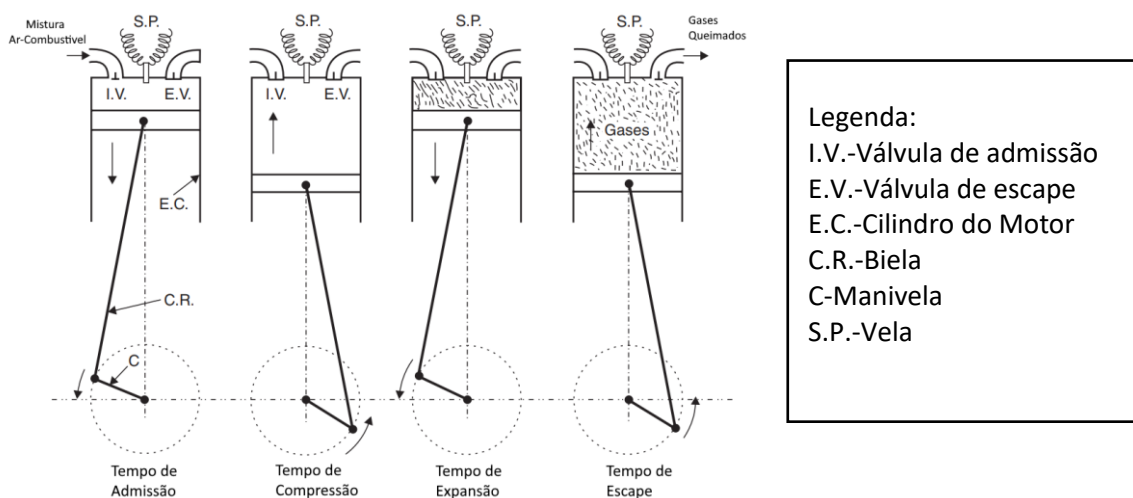


Figura 1-Tempos de um motor. Adaptado de [11].

De modo a quantificar termodinamicamente as complexas transformações da mistura inerentes ao funcionamento deste ciclo são, regularmente, usadas aproximações como por exemplo as hipóteses para ar padrão que definem as propriedades do fluido operante, no caso a mistura ar-combustível, como homologas às propriedades do ar e com comportamento igual ao de um gás perfeito [9], [11]. Para além disso, o processo de combustão é substituído por um processo de adição de calor por meio de uma fonte externa, bem como, o processo de escape por um processo de rejeição de calor [9].

Assim, e com o auxílio do diagrama P-V, Figura 2 (A), o ciclo teórico pode ser termodinamicamente descrito, a partir da transformação isentrópica, 1-2, que corresponde à compressão do fluido circulante, seguida de uma transformação isocórica, 2-3, análoga ao processo de combustão instantânea que resulta na adição de calor descrita pela equação (1) [9], [12].

$$Q_{2 \rightarrow 3} = m \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2) \quad (1)$$

Após a queima, ocorre a expansão, 3-4, descrita, de forma similar ao processo de compressão, como um processo isentrópico onde, a passo do referido, é realizado trabalho. Por conseguinte, o processo descrito pela isocórica 4-1 corresponde à perda de calor, $Q_{4 \rightarrow 1}$, cuja equação que a rege é similar à equação (1) [9], [12].

Por fim, os processos 1-0 e 0-1 correspondem à lavagem do motor onde é feita a substituição dos gases resultantes da combustão por uma mistura fresca. No caso, quer o processo de admissão que o de exaustão são feitos a pressão atmosférica, deste modo, é representado no diagrama P-V como uma transformação isobárica [9]. Por vezes, a representação destes processos em variados diagramas P-V não é representada, uma vez que ambos se anulam mutuamente.

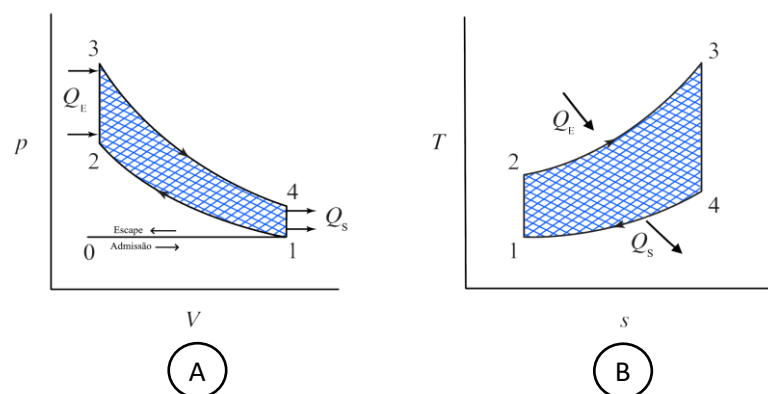


Figura 2- Diagramas P-V e T-S, respetivamente, do ciclo Otto teórico.

Adaptado de [12].

A área preenchida no gráfico P-V, corresponde ao trabalho útil produzido pelo ciclo, uma vez que, por definição, o trabalho produzido pelo ciclo, equação (2), é a área delimitada pela curva 3-4, contudo, e visto que é necessário comprimir a mistura, a parte da energia que é delimitada pela curva 1-2 é gasta para executar o ciclo [8], [9], [12].

$$W = \int PdV \quad (2)$$

A área preenchida do gráfico T-S, corresponde ao calor útil aproveitado no ciclo segundo a definição de calor, equação (3), explorada de uma forma análoga à anterior.

$$Q = \int T \cdot dS \quad (3)$$

Por conseguinte, o rendimento térmico do ciclo Otto é dado por :

$$\eta_{otto} = \frac{W_{util}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = \frac{Q_{2 \rightarrow 3} - Q_{4 \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (4)$$

Estabelecendo a razão de compressão (r_c) como o quociente entre os volumes V_1 e V_2 e a razão dos calores específicos (γ) como o quociente o entre calor específico a pressão constante (c_p) e calor específico a volume constante (c_v) e considerando os processos para um gás perfeito conforme apresentados na Tabela 1 é possível reescrever a equação conforme abaixo apresentado [9].

$$\eta_{otto} = 1 - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}} \quad (5)$$

Tabela 1-Sumário das transformações para um gás perfeito. Adaptado de [11]

Transformação	Índice	Calor adicionado [kJ · kg ⁻¹]	$\int_1^2 P dV$ [kJ]	Relações $P - V - T$	Calor específico [kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹]
Pressão constante	$n = 0$	$c_p \cdot (T_2 - T_1)$	$P(V_2 - V_1)$	$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$	c_p
Volume constante	$n = \infty$	$c_v \cdot (T_2 - T_1)$	0	$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1}{P_2}$	c_v
Adiabática reversível	$n = \gamma$	0	$\frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$	$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ $\Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ $= \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$	0
Politrópica	$n = n$	$c_n \cdot (T_2 - T_1)$ $= c_v \cdot \left(\frac{\gamma - n}{1 - n}\right)$ $\cdot (T_2 - T_1)$ $= \frac{\gamma - n}{\gamma - 1}$ $\cdot W_{realizado}$	$\frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n - 1}$	$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n$ $\Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}$ $= \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$	$c_v \left(\frac{\gamma - n}{1 - n}\right)$

2.1.2. Ciclo Otto real

O funcionamento do ciclo Otto não segue rigorosamente o formato teórico quando aplicado numa situação real. Isto deve-se às diversas perdas que ocorrem aquando do seu funcionamento tais como a variação dos calores específicos com a temperatura, combustão incompleta, combustão progressiva ao invés de uma combustão instantânea, dissociação dos produtos de combustão, calor transferido através das paredes do cilindro, o processo de lavagem do cilindro, que pode alterar a composição da mistura reagente, perdas relativas à abertura precoce da válvula de escape antes do pistão atingir o PMI, entre outras eventuais fugas e perdas de carga [10], [12].

Deste modo, Heywood [10] estima que a área do diagrama P-V seja reduzida para cerca de 80% o que significa que a eficiência de conversão é cerca de 0.8 vezes a teoricamente estimada. A comparação entre ambos os ciclos é facilitada com a análise da Figura 3 cuja área a tracejado representa o trabalho possível de extrair num ciclo real. Por sua vez, as regiões sombreadas identificam as perdas, acima mencionadas, onde a região sombreada (A) representa a transferência de calor durante a combustão e posterior expansão, a região sombreada (B) representa a combustão não instantânea, a região sombreada (C) representa a abertura da válvula de escape e por fim a região sombreada (D) representa as perdas de carga através das válvulas de admissão e escape [9].

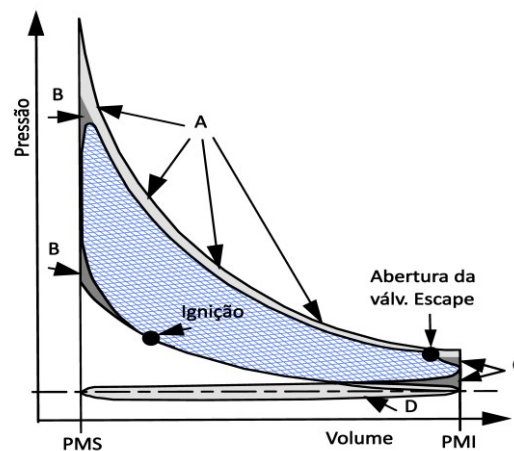


Figura 3-Comparação entre os ciclos Otto teórico e real. Adaptado de [9].

2.1.3. Ciclo de Atkinson teórico

O ciclo Atkinson, cujo nome deriva do seu criador James Atkinson, é um ciclo com explosão a volume constante, à semelhança do ciclo Otto, contudo, é sobre expandido, ou seja, possui um curso de expansão maior do que o curso de compressão. Este ciclo é possível, visto que, no processo de escape em um motor convencional de ciclo Otto a quatro tempos, a diferença da pressão entre os gases de escape no interior do cilindro e os gases de escape imediatamente a jusante da válvula é significativa [10].

A par de referido e tomando por base o funcionamento do ciclo Otto teórico, pontos 1-2-3-4 da Figura 4, é possível, de uma forma gráfica, representar o maior curso da expansão isentrópica proposta no ciclo Atkinson com a adição do ponto 4'. Contudo, é importante ressaltar que a Figura 4 representa o caso limite do ciclo Atkinson, onde a expansão é total e o ponto 4' está, sensivelmente, à pressão atmosférica [13]. Consequentemente, a razão de expansão, r_e , passa a ser definida como a razão entre $V_{4'}$ e V_3 , ao passo que, a razão de compressão, r_c , continua a ser definida como razão entre V_1 e V_2 [9].

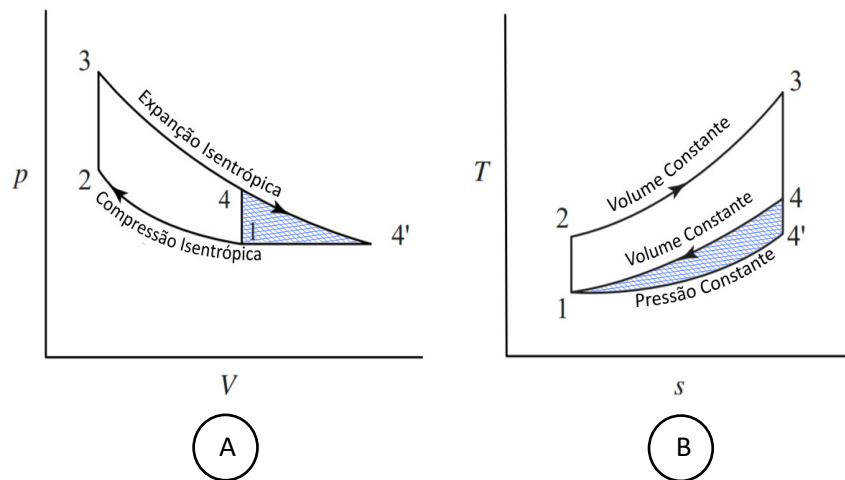


Figura 4-Diagramas P-V e T-s do Ciclo Atkinson com expansão total.
Adaptado de [12].

Por conseguinte, face ao apresentado no ciclo Otto existe tanto um acréscimo de trabalho útil, cujo valor corresponde à integral da área preenchida na Figura 4-A, como um acréscimo de calor útil que correspondente à integral da área preenchida da Figura 4-B [12], [13]. O rendimento do ciclo para o caso específico anterior, onde o calor é apenas rejeitado a pressão constante, pode ser calculado através da equação (6) em função da relação de expansão (r) definida como a razão entre r_e e r_c , equação (7)[9].

$$\eta_{Atkinson} = \frac{Q_{2 \rightarrow 3} - Q_{4' \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = 1 - \frac{c_p \cdot (T_{4'} - T_1)}{c_v \cdot (T_3 - T_2)} = 1 - \gamma \cdot \frac{(r - 1)}{\left(\frac{r_e^\gamma}{r_c} - r_c^{\gamma-1}\right)} \quad (6)$$

$$r = \frac{r_e}{r_c} = \frac{V_{4'}}{V_1} \quad (7)$$

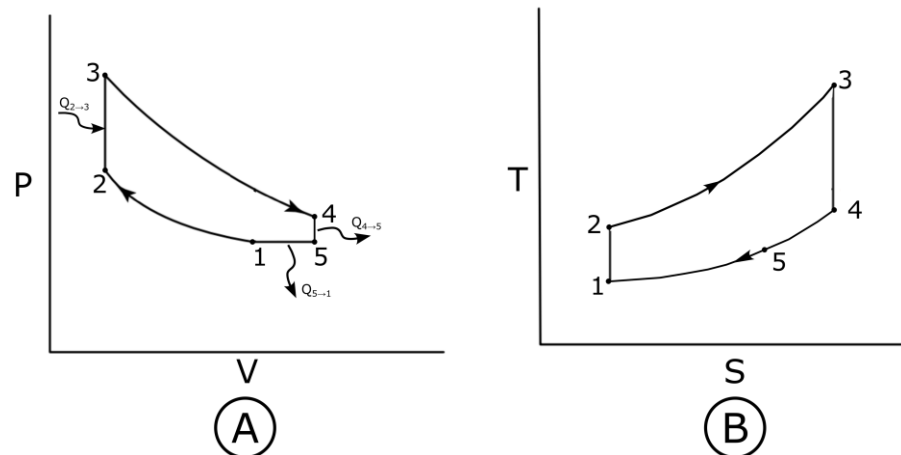


Figura 5-Diagramas P-V e T-s para o Ciclo Atkinson. Adaptado de[12], [13]

Para o caso onde a expansão não é total, como apresentado na Figura 5, o calor é rejeitado entre os pontos 4 e 5, a volume constante, contudo, também é rejeitado calor a pressão constante entre os pontos 5 e 1. Assim, o rendimento do ciclo Atkinson pode ser determinado a partir da equação (8).

$$\eta_{Atkinson} = 1 - \frac{Q_{4 \rightarrow 5} + Q_{5 \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = 1 - \frac{c_v \cdot (T_4 - T_5) + c_p \cdot (T_5 - T_1)}{c_v \cdot (T_3 - T_2)} \quad (8)$$

2.2. Hidrogénio

O hidrogénio é, segundo Greenwood et al.[14], o elemento mais abundante no universo e, sobretudo, comum no planeta terra. Na sua forma combinada é responsável por cerca de 15.4% dos átomos na crosta terrestre, bem como, o nono elemento mais abundante em ordem de abundância de massa nos oceanos, cerca de 0.9% [14].

Apesar de eletronicamente simples, com número atómico de 1 situado na camada de valência ($1s^1$), o hidrogénio pode existir em, pelo menos, cerca de 50 formas diferentes já bem conhecidas. Na sua forma molecular, H_2 , o hidrogénio é um gás estável, incolor, inodoro e com Temperaturas de ponto de fusão e de ebulição bastante baixas, conforme os dados apresentados da Tabela 2 [14], [15].

Tabela 2-Propriedades do H_2 . Adaptado de [15]

Propriedade	Valor	Propriedade	Valor
Massa molar	2,01594 kg · kmol ⁻¹	Massa volúmica crítica	31,2 kg · m ⁻³
Massa volúmica do gás a 0°C e 1 atm	0,08987 kg · m ⁻³	Calor latente de fusão a -259°C	58 kJ · kg ⁻¹
Ponto de fusão	-259 °C	Calor latente de vaporização a -253°C	447 kJ · kg ⁻¹
Ponto de evaporação a 1 atm.	-253 °C	Condutividade térmica a 25°C	0,019 kJ · m ⁻¹ · s ⁻¹ · °C ⁻¹
Massa volúmica quando sólido a -259°C	858 kg · m ⁻³	Viscosidade a 25°C	0,00892 × 10 ⁻³ kg/(m · s)
Massa volúmica quando líquido a -253°C	708 kg · m ⁻³	c _p do gás a 25°C	14,3 kJ · kg ⁻¹ · °C ⁻¹
Temperatura crítica	-240 °C	c _p do líquido a -256°C	8,1 kJ · kg ⁻¹ · °C ⁻¹
Pressão crítica	12,8 atm.	c _p do sólido a -259°C	2,63 kJ · kg ⁻¹ · °C ⁻¹

2.2.1. Produção e armazenamento de hidrogénio

Fatores como a crescente procura energética e proporcional esgotamento dos combustíveis derivados do petróleo, bem como, a crescente sensibilização social para a sustentabilidade e consequente transição energética tendo em vista a descarbonização [15], [16], [17], levam a que o hidrogénio, devido, acima de tudo, ao facto das reduzidas emissões de gases de efeito de estufa [15], [16], seja visto como um dos principais, se não o principal, vetor energético de futuro [16], [17]. Não obstante, este composto molecular não existe de forma natural na atmosfera, fazendo-se então necessário extrai-lo recorrendo a outras fontes [16].

São várias as matérias-primas e técnicas usadas para extrair este gás, assim como é vasto o seu uso e interesse que não o do setor energético, no entanto, a maior parte da produção deste gás, na atualidade, depende fortemente do uso de combustíveis fósseis, cerca de 95%, o que contrasta com as correntes preocupações ambientais [1], [16], [17], uma vez que as emissões de carbono resultantes do processo são equiparáveis as emissões provenientes dos veículos de combustão interna [2]. A utilização desta fonte, através de conversões termoquímicas do carvão e do óleo ou através da reforma do metano ou gás natural por uso de vapor e um elemento catalítico, prende-se, acima de tudo, ao baixo custo [1], [16]. Ao hidrogénio resultante destes processos é, geralmente, atribuído os nomes hidrogénio castanho e hidrogénio cinzento, respetivamente [1].

Por outro lado, existem ainda outros métodos de produção de hidrogénio, cuja atividade não emite nenhum gás de efeito de estufa, e que resultam no denominado hidrogénio verde. Dentro desta categoria compreendem-se os processos de eletrolise da água com o uso de energia elétrica proveniente de fontes ditas renováveis como a solar, a eólica ou a hídrica, processos fotocatalíticos, gasificação e/ou processos biológicos de fermentação de resíduos e biomassa, entre outros [1], [16], [17]. Existe também tecnologia de produção de hidrogénio baseada na captura, utilização e armazenamento de CO₂ (CCUS) que, segundo Hossein et al. [18], se espera que atinja a neutralidade carbónica no ano de 2050. Contudo, a produção deste tipo de hidrogénio através das referidas tecnologias é, no entanto, pouco significativa numa escala atual, e espera-se que amadureça ao longo dos próximos anos [17]. Em resumo, na Figura 6 está apresentada a gama de cores associadas à produção do hidrogénio consoante a via utilizada para tal.

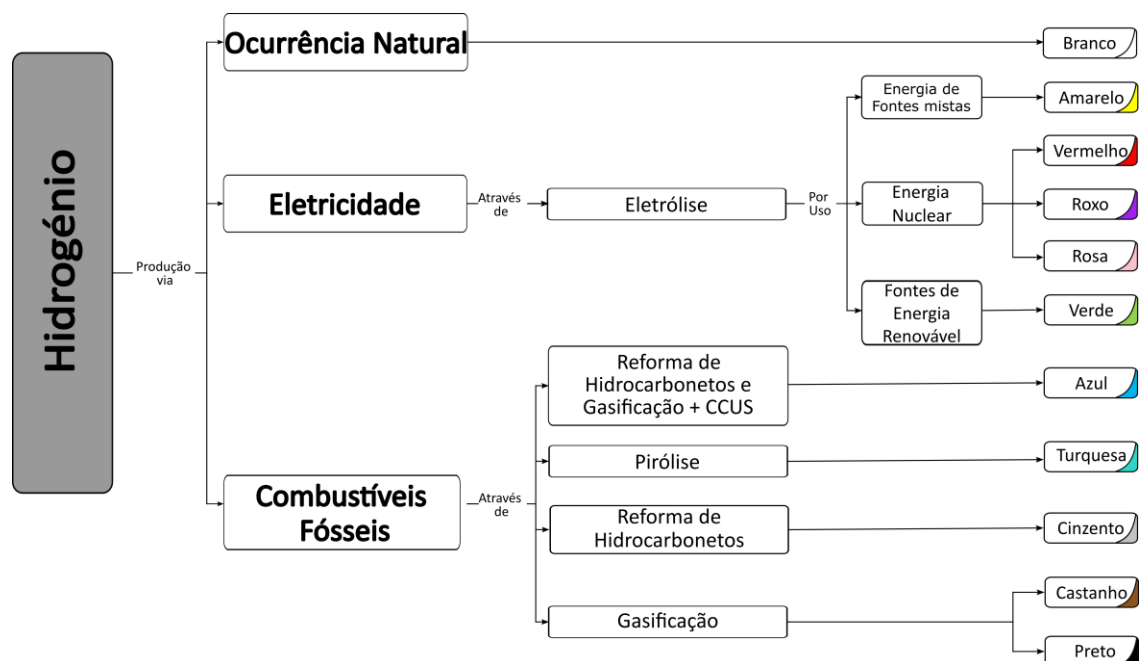


Figura 6- Gama de cores associadas ao hidrogénio. Adaptado de [26].

No que se refere ao armazenamento e ao transporte, o hidrogénio acarreta algumas dificuldades devido, acima de tudo, às suas propriedades físicas nas condições normais de pressão e temperatura (PTN) e, principalmente, devido ao facto de ser uma molécula pequena e permeável a alguns materiais que são comumente usados para o armazenamento de outros gases [19]. Não obstante, existem dois principais métodos para armazenar o referido composto, nomeadamente, o armazenamento físico ou o armazenamento químico. O primeiro, implica que as moléculas de H₂ não reajam com o meio de armazenamento, podendo, deste modo, ser comprimido ou liquefeito e posteriormente armazenado em sistemas de armazenamento estacionário como reservatórios no subsolo ou microsferas de vidro [2], [20]. Por outra via, o hidrogénio pode também ser armazenado por meio de um ponto de vista químico, isto é, pressupondo uma reação entre o meio de armazenamento e o composto, podendo desta forma ser adsorvido através de uso de nano-fibras de carbono, absorvido com a utilização de hidretos metálicos ou ainda combinado com outras espécies químicas [2], [20]. Dentro do método de

armazenamento por via química, destacam-se os desenvolvimentos da tecnologia LOHC (*liquid organic hydrogen carrier*), que consiste na hidrogenação de um composto orgânico líquido não saturado [21]. Este tipo de sistema é, idealmente, caracterizado por uma alta capacidade de armazenamento, com pouca ou nenhuma perda no processo, permitindo a desidrogenação com altas taxas de reação, baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição, baixa toxicidade e, geralmente, boa disponibilidade comercial a preços baixos [21], [22].

2.2.2. Hidrogénio como combustível

A ideia de utilizar o hidrogénio como combustível remonta ao início século XX com a aplicação em cerca de 1000 veículos [23], posteriormente recuperada no ano de 1970 por influência da crise energética desse mesmo século [23], [24]. Não obstante, veículos com motores de combustão interna alimentados a hidrogénio não foram para além de projetos demonstrativos durante o resto da segunda metade do referido século vigente, devido, sobretudo, às suas características e custos [17], [24]. No panorama atual, a utilização do hidrogénio é estudada tanto para uso em células de combustível para veículos elétricos (FCEV) que, apesar de terem uma baixa produção de poluentes e baixos custos de manutenção devido à ausência de partes móveis, tem um período de vida útil curto e alto preço associado, quanto para o uso em motores de combustão interna cujo principal problema está concentrado nas altas emissões de óxidos de azoto [25], [26]. Em resumo, a Tabela 3 apresenta uma comparação entre os motores de combustão interna, de uma forma geral, e dois tipos de células de combustível, as células com membrana de permuta protónica (PEMFC) e as células de óxidos sólidos (SOFC).

Tabela 3-Comparação entre motores de combustão interna e células de combustível a operar com hidrogénio. Adaptado de [26].

	ICE	PEMFC	SOFC
Eficiência de conversão (%)	50	52	60
Custo (USD/kW)	<500	>1500	>4500
Tempo de vida	Alto	Baixo	Baixo
Produção de NO _x ,CO e HC	Médio	Baixo	baixo
Maturidade da tecnologia	Alto	Médio	baixo

Comparativamente aos combustíveis comuns usados nos atuais ICE, o hidrogénio apresenta como principal vantagem a presença maioritária de água nos produtos de combustão. Para além de esta, o hidrogénio possui outras características que tornam atrativa a possibilidade de o explorar de maneira similar aos tradicionais combustíveis, como sugerido na tabela 4 por via da comparação das propriedades do hidrogénio com as do gás natural veicular (CNG) e as da gasolina [17], [27]. Através da análise da tabela, é possível aferir que o hidrogénio possui um

poder calorífico inferior (PCI) maior do que os dois outros combustíveis, contudo, a massa volúmica é, em muito, menor nas condições PTN do que, sobretudo, a da gasolina o que significa que o seu conteúdo energético por unidade de volume é, nestas condições, mais baixo como se pode comprovar com a análise da Figura 7 [17], [26]. A alta temperatura de autoignição é outro fator sobressai, não tanto na comparação com o CNG mas sim em relação à gasolina, o que indica que o hidrogénio é mais resistente à detonação podendo ser usado em máquinas com maiores taxas de compressão e subsequente aumento no rendimento térmico, como é possível de averiguar para o ciclo Otto através da equação (5). Porém, devido à reduzida energia de ignição é plausível que a sua queima ocorra aquando do contacto com pontos quentes (em inglês *hotspots*) ou resíduos presentes na câmara de combustão[17].

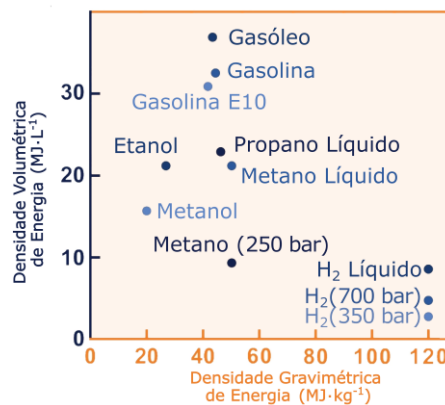


Figura 7-Densidade volumétrica e gravimétrica de energia de vários combustíveis. Adaptado de [26].

Além disso, Akal et al.[27] relaciona as taxas de consumo do hidrogénio no sentido direto da evolução das taxas de produção de NO_x , podendo ser diminuídas com a redução da temperatura no final da queima, por utilização de uma mistura pobre, isto é, onde a razão ar-combustível da mistura a injetar é menor do que a de uma queima estequiométrica.

Tabela 4-Propriedades do hidrogénio comparadas com outros combustíveis. Adaptado de [17], [28].

Propriedade	H_2	CNG	Gasolina
Massa volúmica ^{a,b} (Kg/m^3)	0,089	0,72	730-780
PCI (MJ/Kg) ^l	119,7	45,8	44,8
Quantidade energética por volume ^{a,b} (MJ/m^3)	10,7	33,0	33×10^3
Temperatura de auto-ignição (K)	858	813 ^e	~623
Energia mínima de ignição no ar ^{a,d} (mJ)	0,02	0,29	0,24

$\frac{m_{A,estequiométrica}}{m_{F,estequiométrica}}$	34,5	17,2 ^e	14,7
Limites de inflamabilidade no ar (vol%)	7-75	5,3-15 ^e	1,0-7,6
Distância de congelamento ^{a,c,d} (mm)	0,64	2,1 ^e	~2
Velocidade laminar de chama no ar ^{a,c,d} (m/s)	1,85	0,38	0,37-0,43
Coefficiente de difusão no ar ^{a,b} (m ² /s)	$8,5 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	-
Temperatura adiabática de chama ^{a,c,d} (K)	2480	2214	2580

^a a 1 bar, ^b a 273K, ^c a 298 K, ^d proporção estequiométrica, ^e metano

Por outro lado, Gao et al.[29] refere que a alta velocidade laminar da chama, a baixa energia de ignição e a pobreza da mistura são fatores que fomentam a ocorrência de fenômenos de retorno de chama (em inglês *backfire*), isto é, combustão anormal que ocorrem fora do cilindro, geralmente no coletor de escape ou no coletor de admissão [9], Figura 8. Este fenômeno tem maior impacto quando o combustível é injetado de forma indireta, no coletor de admissão (PFI), ao invés de uma injeção direta, dentro do cilindro (DI), e, em especial, quando existe presença gases de escape em recirculação (EGR), uma vez que, pode levar a uma ignição precoce, influenciando a queima no interior do cilindro e, por conseguinte, o trabalho debitado [17], [29].

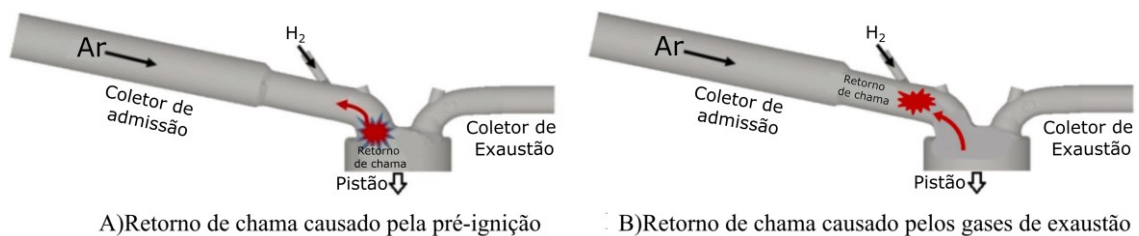


Figura 8-Fenômenos de retorno de chama no coletor de admissão quando a injeção é feita no coletor de admissão. Adaptado de[29].

Em geral, o hidrogénio não apresenta só vantagens como combustível único, deste modo, é combinado com outros hidrocarbonetos de forma a, não só se obter uma mistura que possa melhorar o rendimento através da alteração das características físico-químicas, mas também a permitir a eliminação ou desacentuação de algumas das limitações e problemas intrínsecos ao seu uso [30]. Por um lado, Yu et al.[31] destaca a importância deste tipo de misturas, recorrendo ao exemplo da adição de hidrogénio ao gás natural, na melhoria da performance geral dos motores através da melhoria direta na eficiência da queima, referindo como exemplo o maior proveito da pressão média efetiva (PME) que, segundo Heywood [10], é um sistema de medida mais adequado para a avaliação da performance de um motor, definida pela equação (9) onde \dot{W} é a potência, n_r é o número de rotações por cada tempo motor, N é o número de rotações por cada segundo e V_d é o volume do motor varrido, isto é, a diferença entre o volume do ponto morto inferior e o volume do ponto morto superior.

$$PME = \frac{W \cdot n_r}{V_d \cdot N} \quad (9)$$

Por outro lado, Porpatham et al.[32] relata que, para misturas de biogás com hidrogénio, a taxa de combustão é melhorada assim como os limites de pobreza da mistura. Refere ainda que, quando a mistura possui 10% de hidrogénio existe uma drástica redução de hidrocarbonetos (HC) não queimados nos produtos, ao passo que, para misturas muito pobres com concentrações de hidrogénio de 15%, é denotado um aumento na eficiência térmica bem como na potência, apesar do retardar necessário do tempo de ignição. Neste artigo, é ainda referido que, a adição de hidrogénio ao biogás não ocasiona, necessariamente, um aumento do nível de NO uma vez que o dióxido de carbono (CO₂) age como um diluente. E reitera, por fim, que misturas biogás-hidrogénio são desejáveis com concentrações de hidrogénio até 10 % e expressa a necessidade em retardar a ignição em misturas ricas, de modo a evitar a detonação, isto é, evitar uma combustão anormal devido a uma prévia autoignição de parte da mistura [9].

Por fim, no caso misturas gasolina-hidrogénio, Du et al.[33], com base na Figura 9, relata aumentos na eficiência em cerca de 12 %, relativamente à eficiência média de um motor cujo combustível é apenas a gasolina, para uma razão ar-hidrogénio de 11,09 % em volume, determinada pela equação (10) onde \dot{V} é o caudal volúmico. Karagöz et al. [34] e Akansu et al. [35] relataram conclusões semelhantes, para além disso, em ambos os artigos é frisado o alto valor relativo ao coeficiente de difusão do hidrogénio que permite ter misturas mais homogéneas. Quer Du et al [33] quer Akal et al. [27] referem que a elevada taxa de conversão de calor em energia mecânica deve-se, acima de tudo, à rápida combustão do hidrogénio que se aproxima de uma combustão a volume constante, diminuindo as perdas por transferência e por escape do calor. Por último, em outro ponto de vista, Wang et al.[30] refere a importância do hidrogénio em poder conferir estabilidade à combustão e versatilidade aos motores a gasolina para operarem em intervalos com condições operativas mais diversificados.

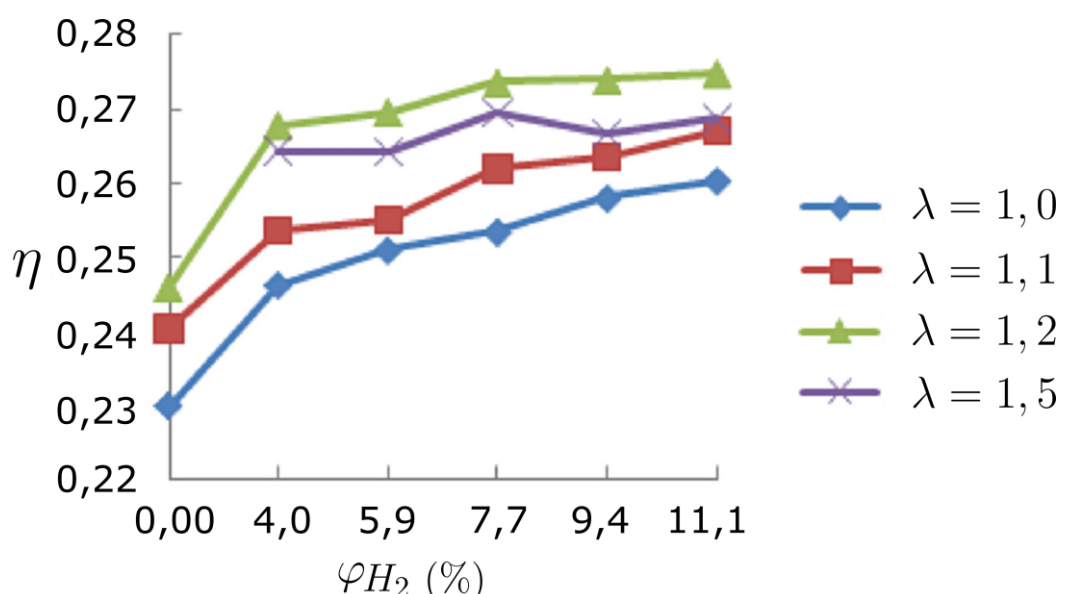


Figura 9-Efeitos da eficiência versus a adição de diferentes razões de hidrogénio na mistura. Adaptado de [33].

$$\varphi_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2}}{\dot{V}_{H_2} + \dot{V}_{ar}} \quad (10)$$

2.2.3. Modificações em motores SI tradicionais para operar com hidrogénio

A genérica utilização do hidrogénio em motores de combustão interna de ignição comandada está fortemente pendente do avanço tecnológico, isto é, uma vez que este combustível apresenta grandes diferenças nas suas propriedades físicas e químicas face a outros combustíveis como a gasolina, são necessárias diversas alterações em um motor tradicional para se poder operar de forma segura e estável. A par do referido, o hidrogénio pode ser usado como combustível único, contudo, o seu uso direto em motores projetados para utilização de combustíveis líquidos não é possível devido, acima de tudo, aos sistemas de admissão. Por outro lado, o H₂ também ser utilizado como um combustível secundário, *bi-fuel*, através de misturas com os diversos combustíveis fósseis [36].

Para o caso de motores com utilização do hidrogénio como único combustível, Sopena et al.[37] relata as modificações realizadas para efeitos de teste, com especial enfoque no sistema de admissão. No caso, o sistema de injeção foi o PFI com aspiração natural que, devido à probabilidade de fenómenos de retorno de chama, levou à substituição do coletor de admissão, anteriormente em plástico, por um coletor de fundição para evitar falhas por quebra. Além disso, conforme é relatado no artigo, foi efetuada a substituição dos injetores, anteriormente a gasolina, para injetores especiais de hidrogénio e a alimentação do combustível foi feita através de um acumulador de baixa pressão posicionado a montante dos injetores e ligado com recurso a tubos de aço para manter a pressão constante. O artigo descreve ainda outras modificações como a aplicação de um permutador de calor água-óleo para manter a temperatura do óleo de lubrificação sempre constante, modificações a nível da ventilação do cárter do motor, com o intuito de evitar a acumulação de hidrogénio e reduzir o risco de formação de misturas inflamáveis, e ainda, a remoção do catalisador de três vias, considerado, pelo autores, como não necessário, visto tratar-se de uma mistura pobre com baixa temperatura de queima e, em consequência, ligeira produção NO_x. Por fim, aborda as modificações eletrónicas ao nível da Centralina com a substituição do sensor de sonda lambda e do sensor de temperatura de óleo.

Verhelst et al[38] sugere alterações idênticas, contudo, complementa com modificações ao nível da ignição, referindo a substituição das tradicionais velas de ignição para velas com elétrodos de platina, devido, acima de tudo, ao fenómeno de retorno de chama. O desencadear deste fenómeno é ainda referido como consequência da baixa distancia de congelamento de chama e amplos limites de inflamabilidade que permitem ao hidrogénio queimar nas fendas da parte superior do pistão. Assim, alterações dos anéis do pistão podem ajudar a suprimir ou minorar a sua ocorrência. Dentro do tópico da ignição, é ainda sugerida a diminuição da resistência elétrica do cabo de ignição para evitar o descontrolo na ignição da mistura. Por outro lado, o artigo sublinha a importância da eliminação dos *hotspots* no motor através de várias medidas como o uso de válvulas de escape arrefecidas, cabeçotes do motor com multiválvulas para evitar excessivos aumentos dos valores de temperatura, e ainda o adequado uso e controlo de um óleo de lubrificação que, na sua essência, seja compatível com o aumento de

água no bloco do motor e, se possível, não permita a formação de cinzas. O quesito da lubrificação é ressaltado como um aspecto importante devido à baixa lubrificidade do hidrogénio que, por um lado, interfere no *design* de válvulas e injetores e, por outro lado, na escolha dos materiais, parâmetro impactante devido, também, ao efeito fragilizador do hidrogénio, com implicações na diminuição da ductilidade e da tensão. Estudos que desenvolvem os diferentes impactos do hidrogénio nos materiais, principalmente usados para armazenamento de gases, encontram-se de uma forma ampla na literatura, contudo, é enfatizado que ligas de cobre e latão, alumínio e ligas de alumínio e cobre berílio são, para as diversas aplicações, os materiais que melhor se adequam na utilização com o hidrogénio. Por fim, para melhorias de *performance* e eficiência, são mencionados intervalos de compressão a variarem de 7,5: 1 até 14,5: 1, aplicação de câmaras de combustão de baixa turbulência e ainda a imposição de controlo eletrónico de aceleração, sistema *drive-by-wire*, ao invés do mecânico ligado ao pedal [38].

Quanto aos sistemas de injeção direta, são vistos como a solução de injeção mais atrativa para o caso do hidrogénio quando combinado com uma injeção temporizada retardada para minimizar o tempo de contacto do combustível com eventuais *hotspots* presentes no interior do cilindro reduzindo as hipóteses de pré-ignição [39]. Outra vantagem face aos demais métodos de injeção, é a não ignição no coletor de admissão que origina fenómenos de retorno de chama, uma vez que o combustível é injetado diretamente dentro do cilindro a altas pressões para atingir altos níveis de fluxo mássico [40]. Por consequência, as altas pressões juntamente com a injeção retardada, dificultam a homogeneização da mistura ar-combustível levando, posteriormente, a um possível aumento na formação de NO_x [3]. No que se refere à eficiência, Stępień [3] afirma que, por um lado, que este método é o mais eficiente, referindo um aumento de 40% em relação aos sistemas com carburador, por outro lado, Yip et al [17] refere que, quando o sistema é usado a altas pressões (HPDI) e cargas altas em condições ótimas, o motor consegue atingir eficiências próximas as dos tradicionais motores a diesel. Por fim, quer White et al [39] quer Stępień [3] afirmam que o desafio para operar hidrogénio em um motor de combustão interna com um sistema de injeção direta (DI_H₂ICE) está, sobretudo, centrado nos injetores e no sistema de injeção, uma vez que, a injeção tem de ser feita num curto espaço de tempo, com baixo fluxo mássico na abertura e no fecho da válvula para maximizar o fluxo mássico durante a injeção [3], [39]. Por conseguinte, é necessário que o sistema eletrónico seja eficiente o bastante para otimizar o desempenho do motor e que o injetor tenha o mínimo possível de fugas para evitar ignições prematuras. Por último, devido ao alto impacto sofrido ao logo do seu funcionamento, é também necessário que os injetores sejam bastante resistentes [3], [39].

2.2.4. Queima do hidrogénio

Pode definir-se combustão ou queima como uma oxidação rápida que origina calor e/ou luz, mas também como uma oxidação lenta acompanhada por uma pequena libertação de calor, mas sem originar luz [41]. No contexto de um motor de combustão interna, a queima é feita de modo rápido e, no caso do hidrogénio, dada a ausência de fuligem, a queima possui uma cor azul muito clara, invisível à luz do dia [42]. A equação global de uma reação de combustão é,

em regra, expressa por um combustível que reage com um agente oxidante onde resultam os produtos da combustão, geralmente água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂), equação (11). No caso do hidrogénio a reação global é dada segundo a equação (12), onde o produto da reação é apenas a água [41].



No entanto, o uso de uma equação global para exprimir o processo de oxidação é, na prática, uma aproximação ao próprio processo, uma vez que é irrealista afirmar que as moléculas de hidrogénio colidem com as moléculas de oxigénio e formam estritamente moléculas de água [41]. Porém, torna-se útil representar as várias reações elementares propostas no modelo de Westbrook e Dryer[41], [43] em apenas uma reação global, para modelizar previsões de taxas de consumo ou formação de produtos e/ou reagentes, por via da cinética química, à medida que as condições do sistema vão variando, como por exemplo a temperatura e/ou pressão, até atingir o intitulado equilíbrio químico[44].

O modelo da cinética química, representado pela equação (13) para uma reação completa biomolecular onde X e Y são reagentes, tem por base a teórica da colisão de moléculas que fundamenta mormente que as partículas têm de colidir para reagir [41], [45]. Contudo, e segundo Silberberg [45], o número de colisões não pode ser o único fator determinante, caso contrário todas as reações ocorreriam de forma instantânea. Assim, a adição de conceitos sobre energia de colisão e estrutura molecular ajudam a explicar os efeitos da concentração e da temperatura na variação da taxa de formação ou consumo.

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{bimolec.}[X][Y] \quad (13)$$

Analisando a equação acima, é então notória a presença das concentrações molares, [X] e [Y], e também do termo $K_{bimolec.}$ correspondente à taxa de reação que, caso os intervalos de temperatura de interesse não sejam muito extensos, pode ser expresso consoante a fórmula empírica de Arrhenius, equação (14), onde A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, resultante do produto entre a frequência de colisão e um fator de probabilidade de orientação, E_a é a energia de ativação, R_u é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta [41], [45].

$$K = A e^{\frac{-E_a}{R_u T}} \quad (14)$$

O equilíbrio químico é, por outro lado, aplicado quando, na extensão de uma reação, com temperatura e pressão constante e após um certo tempo, a concentração dos produtos e dos reagentes não varia, contudo, este facto não implica que a reação tenha cessado [44], [45]. De um ponto de vista molecular todas as reações que ocorrem no estado de equilíbrio são reversíveis, como por exemplo a equação (15) onde as variáveis "A", "B", "E", "F" et cetera são espécies envolvidas na reação, ao que passo que "a", "b", "e", "f" et cetera são as proporções molares da reação [45]. Assim, o balanço entre as taxas de formação e destruição para as várias

moléculas intervenientes na reação são nulas, destruindo-se na mesma proporção que se formam [44].



As reações de combustão podem ser complexas, especialmente se as temperaturas de queima forem elevadas, uma vez que, nem todo o combustível se converte em H_2O e CO_2 dando origem a uma série de outros produtos por via do processo de dissociação, potenciado pela alteração do equilíbrio químico [9]. Deste modo, diferentes produtos podem convergir para o equilíbrio com diferente rapidez devido, por um lado, à sua concentração e, por outro lado, devido à própria rapidez da reação [44]. Assim, determinar a constituição e concentração dos produtos torna-se um desafio. No entanto, é possível para um sistema em equilíbrio prever para onde a espontaneidade de um sistema tende através da medição da energia livre de Gibbs que combina a entalpia, H , e a entropia, S , de um sistema, equação (16) [44], [45].

$$\Delta G_{sist}^0 = \Delta H_{sist}^0 - T\Delta S_{sist}^0 \quad (16)$$

Para uma reação em equilíbrio, a variação da energia de Gibbs deve ser nula ao passo que, se a variação for não nula, tomando valores positivos ou negativos, o processo ocorre de forma não espontânea e espontânea, respetivamente [45]. Para uma mistura de gases ideal, a função de Gibbs de uma dada espécie i pode ser escrita segundo a equação (17), onde $\bar{g}_{i,T}^0$ é a função de Gibbs da espécie pura à pressão padrão, comumente convencionada como uma atmosfera, $P^0 = 1 \text{ atm}$, e a uma temperatura T [41].

$$\bar{g}_{i,T} = \bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \quad (17)$$

Deste modo, o resultado da variação da energia de Gibbs para uma dada reação em equilíbrio, como por exemplo a reação presente na equação (15), pode ser apresentada conforme a equação (18). Rearranjando a anterior equação é, ainda, possível obter uma igualdade entre a variação da função de Gibbs no estado padrão a uma dada temperatura, ΔG_T^0 , e os restantes termos conforme a equação (19) [41].

$$e \left[\bar{g}_{E,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_E}{P^0} \right) \right] + f \left[\bar{g}_{F,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_F}{P^0} \right) \right] + \dots - a \left[\bar{g}_{A,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) \right] - b \left[\bar{g}_{B,T}^0 + R_u T \ln \left(\frac{P_B}{P^0} \right) \right] - \dots = 0 \quad (18)$$

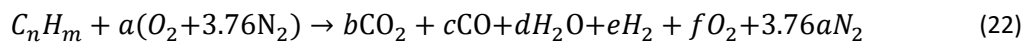
$$\Delta G_T^0 = R_u T \ln \left(\frac{\left(\frac{P_E}{P^0} \right)^e \times \left(\frac{P_F}{P^0} \right)^f \times \dots}{\left(\frac{P_A}{P^0} \right)^a \times \left(\frac{P_B}{P^0} \right)^b \times \dots} \right) \quad (19)$$

Além do sobredito, é ainda possível definir uma constante, denominada constante de equilíbrio, K_p , quer através da razão entre constantes de reação direta e inversa, k_{fwd} e k_{rev} , quer através da razão entre as concentrações molares, ou para o casos dos gases entre razões de pressões parciais, dos produtos e dos reagentes, equação (20) [41], [45], [46]. Por fim, relacionando a constante de equilíbrio com a função de Gibbs, resulta na equação (21) [41].

$$K_p = \frac{k_{fwd}}{k_{rev}} = \frac{\left(\frac{P_E}{P_0}\right)^e \times \left(\frac{P_F}{P_0}\right)^f \times \dots}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^a \times \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^b \times \dots} \quad (20)$$

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^0}{R_u T}\right) \quad (21)$$

Como já referido, a combustão do hidrogénio, no caso de um ICE dito vulgar não origina apenas água. Apesar, do agente oxidante ser o oxigénio, a mistura ar-combustível é rica em azoto (N_2), uma vez que, é vulgar considerar a composição do ar em cerca de 79% (v/v) de azoto e apenas 21% (v/v) de oxigénio, assim, e devido às elevadas temperaturas geradas durante a combustão, os óxidos de azoto são formados [41], [42]. Misturas de hidrogénio com certos hidrocarbonetos tendem também, com base no sobredito, a aumentar a produção NO_x , não obstante, a somente combustão de hidrocarbonetos resulta, essencialmente, em outras espécies arbitrárias descritas no Turns [41] e apresentadas na equação (22). Para uma mistura pobre a referida equação é reduzida com a remoção do monóxido de carbono (CO) e do hidrogénio nos produtos.



Por fim, é usual recorrer a uma série de reações principais, numeradas de (23) a (30), de alto relevo e bem disseminadas na área da combustão com intuito de prever as concentrações nos produtos num processo de combustão[44].



composto de duas equações de equilíbrio, equações (31) e (32), ficando conhecido como mecanismo térmico ou de Zeldovich [49]. Posteriormente foi alargado para três equações com o acréscimo da equação (33), proposta por Lavoie, passando a apelidar-se de mecanismo de Zeldovich estendido [49], [50], [51]. Apesar de não ser o único mecanismo, existindo para além deste o mecanismo de Fenimore e o mecanismo de combustão ligado ao nitrogénio (*combustion of fuelbound nitrogen*), como representado Figura 10, o mecanismo de Zeldovich é, segundo Glarborg [52], o mecanismo mais importante no que se refere à queima a altas temperaturas. Do mesmo modo, Alagumalai et al. [5] afirma que, o facto da maioria dos combustíveis usados em motores de combustão interna conterem pouco ou nenhum nitrogénio (N) viabiliza que, o mecanismo de Zeldovich seja o mais predominante. Por outra via, Shahed e Newhall [53] concluem, através de resultados experimentais, que uma previsão com uso das equações (31) e (32) reproduz com alguma precisão a formação dos óxidos de azoto, porém, Miller et al. [54] acrescenta que o erro associado ao uso deste método pode, ainda assim, ser maior do que 50%, quando comparados com dados experimentais de um motor.



A primeira das referidas três reações que compõem o mecanismo de Zeldovich estendido é descrita como endotérmica e com energia de ativação de cerca de $75,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, para além disso é também caracterizada como uma reação lenta, o que por sua vez limita a sua taxa de formação. Por conseguinte, a segunda reação é bastante rápida e reage exotermicamente libertando cerca de $31,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por fim, a terceira e última reação é, à semelhança da anterior, também uma reação exotérmica que liberta $49,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [49].

Em suma, o cálculo da taxa de formação do óxido de azoto pressupõe a aplicação da cinética química conforme apresentado na equação (34). As taxas de reação de cada equação, sobejamente conhecidas e referidas na literatura, podem ser encontradas na Tabela 5, para o sentido direto, à esquerda, e para o sentido inverso, à direita.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1[\text{O}][\text{N}_2] + k_2[\text{N}][\text{O}_2] + k_3[\text{N}][\text{OH}] - k_{1r}[\text{NO}][\text{N}] - k_{2r}[\text{NO}][\text{O}] - k_{3r}[\text{NO}][\text{H}] \quad (34)$$

Tabela 5-Taxa de reação do mecanismo de Zeldovich. Adaptado de [54].

Direção direta	k	Direção inversa	k
k_1	$1.8 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-38370}{T}\right)$	k_{1r}	$3.8 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-425}{T}\right)$
k_2	$1.8 \times 10^{10} T \cdot \exp\left(\frac{-4680}{T}\right)$	k_{2r}	$3.8 \times 10^9 T \cdot \exp\left(\frac{-20820}{T}\right)$
k_3	$7.1 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-450}{T}\right)$	k_{3r}	$1.7 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-24560}{T}\right)$

2.3.2. Normas de emissões de NO_x

Os poluentes emitidos pelos automóveis têm sido um tema de grande destaque e preocupação nas últimas décadas, principalmente, quando afetam de forma direta e significativa a qualidade de vida dos seres humanos, como o caso dos óxidos de azoto [6]. Os países europeus, os Estados Unidos da América e o Japão foram os pioneiros na criação e adoção de regulamentação que visam limitar os a libertação de resíduos tóxicos consoante a categoria do veículo [6]. No caso europeu, as normas padrão de emissões tem a nomenclatura de EURO e têm, ao logo do tempo, vindo a tornar-se cada vez mais restritas, como se pode comprovar com a análise da Tabela 6 para os caso de veículos pesados com motor diesel [6].

Tabela 6-Regulamento das emissões EURO para motores diesel de veículos pesados. Adaptado de [6], [55].

Norma	Ano de adoção das medidas	NO _x (g·kW ⁻¹ ·h ⁻¹)
EURO I	1992	8,0
EURO II	1996	7,0
EURO III	2000	5,0
EURO IV	2005	3,5
EURO V	2008	2,0
EURO VI	2013	0,4 ¹
EURO VII	2024	0,2 ¹

1-Para veículos testados segundo o ciclo estacionário *World Harmonized Stationary Cycle* (WHSC).

A atual norma em vigor é a EURO VI, apresentada na Tabela 7 onde as categorias M,N1 e N2 correspondem, segundo o regulamento de homologação de veículos a motor proposto pela união europeia [56], a veículos de transporte de passageiros, veículos de transporte de mercadorias com carga máxima não superior a 3,5 toneladas e veículos de transporte de mercadorias com carga superior a 3,5 toneladas, mas não superior a 12 toneladas,

respetivamente. Num comunicado de imprensa lançado pela comissão europeia em 2022 [57], foram apontadas metas a incluir na norma EURO VII para o ano de 2035, onde se pretendia baixar em cerca de 35% comparativamente à norma EURO VI para carros e 56% para autocarros e camiões.

Tabela 7-Limites de emissão Euro VI para óxidos de azoto para veículos de ignição comandada (SI) e de ignição por compressão (CI). Adaptado de [58].

Categoria	Classe	Massa de referência (RM) [kg]	Massa de óxidos de azoto [mg · km ⁻¹]	
			SI	CI
M	-	Todas	60	80
N ₁	I	RM ≤ 1305	60	80
	II	1305 < RM ≤ 1760	75	105
	II	1760 < RM	82	125
N ₂	-	Todas	82	125

Nos finais do primeiro semestre do ano de 2024, o conselho europeu adotou novas regras sobre os limites de emissões, a EURO VII, com prazos para a sua aplicação num intervalo de tempo de dois anos e meio a cinco anos [55]. Face à anterior EURO VI, a diferença fez-se notar essencialmente em veículos pesados, como apresentado na Tabela 7, para os casos testados segundo os ciclos *World Harmonized Stationary Cycle* (WHSC) e *World Harmonized Transient Cycle* (WHTC), mas também para as emissões em estrada.

Tabela 8-Normas EURO VII para veículos pesados. Adaptado de [59].

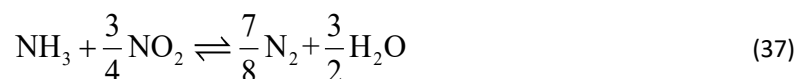
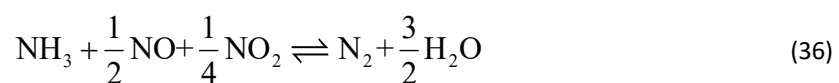
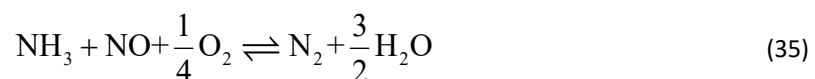
	NO _x (g·kW ⁻¹ ·h ⁻¹)		Comparação entre EURO VII e EURO VI
	EURO VI	EURO VII	
WHSC (apenas motores CI)	0,4	0,2	-50%
WHTC (motores CI e SI)	0,46	0,2	-56%
Limite de emissões em estrada	0,69	0,26	-62%

2.3.3. Tecnologia de redução de emissões de NO_x

Devido à aplicação de políticas para a redução dos poluentes em geral, e dos óxidos de azoto em particular, diferentes tecnologias para foram criadas de modo a reduzir as emissões provenientes, do setor dos transportes, pelo escape. O conversor catalítico de três vias é a tecnologia mais amplamente usada, não só para o caso dos NO_x, mas outros tipos de partículas

como os HC ou até o CO. Esta tecnologia é, geralmente, disposta a jusante do motor de modo a receber os gases resultantes da combustão. Essencialmente, esta tecnologia acelera as reações de oxidação-redução, mesmo a baixas temperaturas, com auxílio de um catalisador, geralmente, platina ou paládio para produtos como HC e CO e ródio para os NO_x [6], [60]. Contudo, os catalisadores de três vias apenas são eficientes quando o motor opera segundo uma estreita faixa de ar-combustível próximo ao estequiométrico [60]. De igual modo, Lee et al. [61] complementa que, as reações de redução para o caso dos óxidos de azoto numa mistura pobre dentro de um catalisador de três vias são ineficientes devido à enorme quantidade de oxigênio nos gases de exaustão.

Um outro método é a utilização da redução catalítica seletiva (SCR) que, de um modo geral, utiliza o amoníaco (NH₃) ou ureia, incorporado por meio de injeção aos gases de escape fora da câmara de combustão e após filtragem, com intuito em fazer a redução dos óxidos de azoto [62], [63]. Conforme as equações (35), (36) e (37), este mecanismo não liberta produtos tóxicos, contudo, para casos onde a disponibilidade de oxigênio seja grande, como o caso de motores diesel cujos produtos englobam ainda hidrocarbonetos e monóxido de carbono, é possível a ocorrência de outras reações [6].



Por outra via, quando a adição de amoníaco ou ureia é feita na zona de combustão e ocorra a transformação dessas substâncias em radicais NH_i, que por sua vez reagem com o NO reduzindo-o a N₂, o método passa a denominar-se método da redução não catalítica seletiva (SNRC) [63]. Para este método é importante manter uma faixa de temperatura adequada, uma vez que, para temperaturas elevadas, acima 1093°C para o exemplo do amoníaco cujo as temperaturas normais deveriam variar de 770 a 1000°C, existe formação de NO em quantidades consideráveis [63]. Não obstante, quando cumpridas as condições, é possível chegar a uma redução de 70% de NO.

A utilização de tecnologia de adsorção de NO_x é, por sua vez, um outro tipo de tecnologia aplicada num estágio pós queima e, segundo Song [63] uma possibilidade bastante cativante para queimas pobres. O método utiliza um catalisador que aprisiona os óxidos de azoto sob a forma de nitretos ou nitratos, contudo, ao atingir a sua saturação parte desses óxidos escapam. Assim, quando alcançado esse ponto, o catalisador é exposto a um ambiente com condições ricas que induz a dessorção dos NO_x, e posterior redução em azoto [63]. Segundo Martins [9], estes catalisadores apresentam, geralmente, um elevado rendimento de conversão podendo mesmo passar dos 80%, contudo, são facilmente envenenados por enxofre, que induz uma rápida perda de eficiência. Assim, e uma vez que este método é, sobretudo, aplicado a motores CI, o teor deste elemento no combustível dever ser extremamente baixo.

A recirculação de gases de escape (EGR) é, também, um método bastante eficiente para baixar as emissões dos óxidos de azoto. É possível fazer a divisão em dois principais tipos de EGR, o interno e o externo, a principal diferença é que no primeiro a quantidade de gases a introduzir dentro do cilindro é determinada pelo sincronismo entre a válvula de escape e os gases resultantes da combustão[63], isto é, parte dos gases são retidos dentro do cilindro[64], porém no segundo, a introdução dos gases é feita através de circuitos e válvulas adicionais[63]. De um modo geral, a introdução de gases previamente oxidados tem como principal benefício a diminuição do pico de temperatura dentro do cilindro do motor aquando a combustão. Tal efeito pode ser explicado devido, por um lado, à diminuição da concentração do oxigénio molecular e, posterior, diluição do calor, gerado pelo processo de combustão, no conjunto de espécies químicas presentes na mistura, mas também, devido a efeitos térmicos como o aumento do calor específico e a efeitos químicos associados a processo endotérmicos, como por exemplo a dissociação da água [64]. Para além disso, os gases de recirculação podem também variar quanto à temperatura, isto é, estando quentes quando misturados o que, em alguns casos, aumenta a eficiência térmica do motor ou serem previamente arrefecidos, que é a hipótese mais vantajosa, não só para baixar a produção dos óxidos de azoto, mas também, para evitar a detonação no caso de alguns combustíveis como o hidrogénio [63], [64].

Por fim, existem ainda outras tecnologias que usam por exemplo a otimização do tempo de ignição de modo a retardar a faísca, o arrefecimento do ar para o caso de motores sobrealimentados com turbocompressores[63] e ainda a utilização de misturas extra pobres para casos onde seja exequível fazê-lo, como por exemplo o de uma queima cujo combustível é apenas o hidrogénio[39]. Neste caso, a riqueza da mistura (ϕ), determinada pela equação (38) segundo Heywood [10], terá de estar abaixo dos 0,5, devido ao rápido aumento da produção dos óxidos de azoto com o aumento da riqueza da mistura [39]. Assim, e de acordo com a Figura 11, é possível constatar as temperaturas máximas possíveis de atingir numa queima, isto é, a temperatura adiabática de chama, são particularmente baixas permitindo obter menores concentrações de NO_x. Em geral, nenhum método é totalmente eficaz, assim, é usual combinarem-se diferentes métodos para se obter o melhor resultado, no que se refere à diminuição de libertação de partículas, em particular dos óxidos de azoto, sem maiores consequências para a performance geral do motor, tal como Ashok et al. [6] expressa referindo a combinação do EGR com o retardar do tempo de ignição.

$$\phi = \frac{\left(\frac{m_F}{m_A}\right)_{atual}}{\left(\frac{m_F}{m_A}\right)_{estéquiométrica}} \quad (38)$$

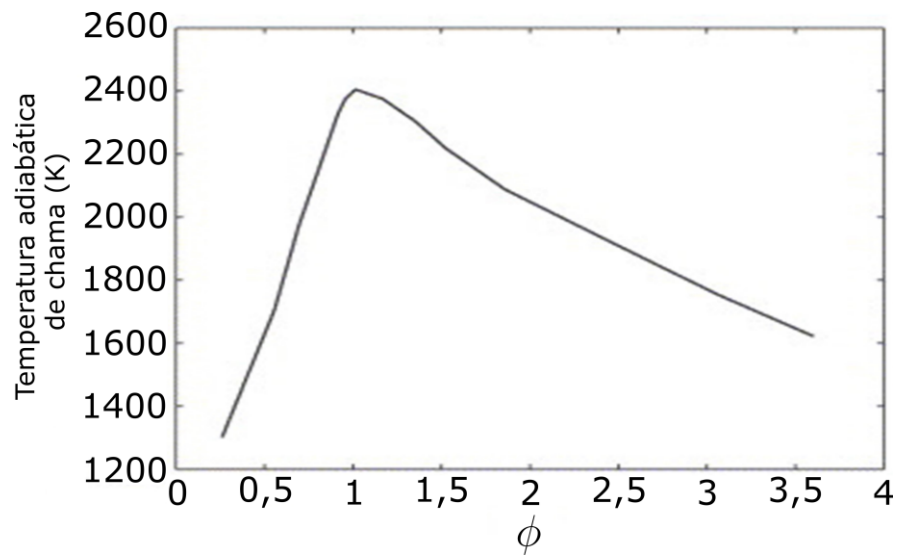


Figura 11-Temperatura adiabática de chama do hidrogénio versus a riqueza em misturas ar-hidrogénio. Adaptado de [39].

Revisão Bibliográfica

3. Métodos e Aplicação

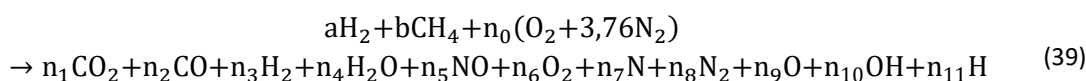
No presente capítulo discorre-se sobre os métodos aplicados para a realização do trabalho. Preliminarmente, algumas simplificações ao problema como a assunção das condições de um gás perfeito para o ar, bem como a sua compressão isolada dentro do cilindro do motor, no tempo correspondente a esse processo, foram convenientemente consideradas.

Em cada um dos subcapítulos, são explorados os métodos proposto, começando pela queima, explicada logo no primeiro ponto, depois é ilustrado o mecanismo cinemático, aplicado para simular o efeito da descida do embolo, e na sequência é descrita a aplicação da cinética química que ocorrer no durante o processo de expansão. Após isso, é explicado o cálculo do trabalho útil para os ciclos tratados.

Por fim, são detalhadas todas as variações impostas a cada um dos ciclos, bom como as forma de aplicação, os softwares e as linguagem de programação usadas para o efeito. No que à expansão diz respeito, o APÊNDICE A contém a rotina redigida, em conformidade com os métodos aplicados.

3.1. Equilíbrio Químico

Dentro do motor, foi considerada a queima de uma mistura hidrogénio-metano pobre de acordo com a equação (39). No total, considerou-se a formação de 11 espécies químicas que, ou estão presentes em processos de queima, ou integram o mecanismo de Zeldovich.



Para determinar as quantidades resultantes do processo de combustão isocórico, recorreu-se quer à estequiometria quer à aplicação das equações de equilíbrio. O balanço estequiométrico dos elementos atômicos de carbono, hidrogénio, oxigénio e nitrogénio estão representados pelas equações (40), (41), (42) e (43), respetivamente, por outra via, a aplicação das equações de equilíbrio (23), (24), (25), (26) e (30) estão representadas pelas equações (44), (45), (46), (47) e (48), respetivamente. Além disso, considerando uma queima completa e sem dissociação é possível, no instante da queima, considerar a quantidade dos elementos atômicos de hidrogénio e oxigénio como inexistente. Em suma, o problema resume-se a um sistema de equações com zero graus de liberdade.

$$b = n_1 + n_2 \quad (40)$$

$$2a + 4b = 2n_3 + 2n_4 + n_{11} \quad (41)$$

$$2n_0 = 2n_1 + n_2 + n_4 + n_5 + 2n_6 + n_9 \quad (42)$$

$$3,76 \times 2n_0 = n_5 + n_7 + 2n_8 \quad (43)$$

$$\frac{n_4}{n_3 \cdot (x_6)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\frac{1}{2}}} = e^{-\frac{(g_{H_2O}^0 - g_{H_2}^0 - \frac{1}{2}g_{O_2}^0)}{R_u T}} \quad (44)$$

$$\frac{n_1}{n_2 \cdot (x_6)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\frac{1}{2}}} = e^{-\frac{(g_{CO_2}^0 - g_{CO}^0 - \frac{1}{2}g_{O_2}^0)}{R_u T}} \quad (45)$$

$$\frac{n_1 \cdot n_3}{n_2 \cdot n_4} = e^{-\frac{(g_{CO_2}^0 + g_{H_2}^0 - g_{H_2O}^0 - g_{CO}^0)}{R_u T}} \quad (46)$$

$$\frac{n_7^2}{n_3 \cdot n_6} = e^{-\frac{(2g_{OH}^0 - g_{H_2}^0 - g_{O_2}^0)}{R_u T}} \quad (47)$$

$$\frac{n_5^2}{n_9 \cdot n_6} = e^{-\frac{(2g_{NO}^0 - g_{N_2}^0 - g_{O_2}^0)}{R_u T}} \quad (48)$$

A temperatura (T) presente em cada uma das anteriores equações de equilíbrio corresponde à temperatura no final da queima, ponto 3 da Figura 2, e foi determinada através da relação proposta na equação (49). O primeiro membro desta igualdade representa a adição de calor no processo de combustão instantânea, de acordo com a equação (1), ao passo que o segundo membro se refere ao calor libertado pela queima dos combustíveis. O valor do PCI de cada combustível considerado está presente na Tabela 9.

$$m_{mix} \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2) = PCI_{H_2} \cdot m_{H_2} + PCI_{CH_4} \cdot m_{CH_4} \quad (49)$$

Tabela 9-Poder calorífico inferior dos combustíveis.

Combustível	Poder calorífico inferior [kJ · kg ⁻¹]
H ₂	119700
CH ₄	50016

Assumiu-se o calor específico a volume constante igual ao do ar, dada a sua maioritária presença na mistura, e determinou-se de acordo com a relação presente na equação (50). Por outra via, o cálculo do calor específico a pressão constante advém da aproximação polinomial apresentada na equação (51), obtida através dos valores tabelados no Turns [41] para o N₂ na gama de temperaturas de 1000-5000 K.

$$c_v = c_p - \frac{R_u}{MW_{ar}} \quad (50)$$

$$c_p = R_{mistura}(2.926640 + 1.4879768 \times 10^{-3} \times T - 5.684760 \times 10^{-7} \times T^2 + 1.0097038 \times 10^{-9} \times T^3 - 6.753351 \times 10^{-15} \times T^4) \quad (51)$$

A temperatura usada para o cálculo do c_p foi considerada como a temperatura média da queima, isto é, a temperatura intermedia desde o fim da compressão, T_2 , até ao fim do processo de combustão, T_3 . Assumindo como isentrópico o processo de compressão, é possível determinar T_2 em função da razão de compressão, de acordo com a equação (52), onde T_1 representa a temperatura de admissão arbitrada como 333,15 k, ou 60 °C. Em suma, dada a implicação da temperatura T_3 como incógnita do problema principal, equação (49), e como incógnita ao cálculo do c_p , equação (51), foi necessário recorrer a um processo iterativo para determinar o seu respetivo valor, tomando como função objetivo a igualdade proposta na equação (49).

$$r_c^{n-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (52)$$

De forma análoga à temperatura, a pressão P presente em algumas das equações de equilíbrio é relativa ao final do processo de combustão, o que corresponde a P_3 . Por outra via, admitindo que a pressão de entrada (P_1) é igual à pressão padrão então, e de acordo com o sumário das transformações para um gás perfeito apresentado na Tabela 1, é possível calcular a razão das pressões conforme a equação (53).

$$\frac{P}{P^o} = r_c^n \cdot \frac{T_3}{T_2} \quad (53)$$

Por sua vez, os valores da função de Gibbs de formação foram avaliados para a temperatura final da queima, e retirados dos anexos apresentados no Turns [41] para cada uma das equações de equilíbrio.

Por fim, o equilíbrio foi determinado através da implementação de um *solver* por via do *software* de folha de cálculo *Excel*. O *solver* aplicado foi o método do gradiente reduzido generalizado (GRG), cujo uso é bastante popular para a resolução de problemas de otimização não-linear [65]. A função objetivo foi definida de acordo com a lei da conservação de massa expressa pela equação (54), onde MW são as massas molares especificadas na Tabela 10.

$$\text{Min } F(x) = \sum_{\text{Produtos}} n \cdot MW - \sum_{\text{Reagentes}} n \cdot MW \quad (54)$$

Tabela 10-Massa molar das espécies químicas.

Espécies química	Massas molares [kg · kmol ⁻¹]	Espécies química	Massas molares [kg · kmol ⁻¹]
H ₂	2,0	H ₂ O	18,01
CH ₄	16,05	NO	30,00
O ₂	32,00	N	14,01
N ₂	28,01	O	16,00
CO ₂	43,99	OH	17,01
CO	28,00	H	1,01

3.2. Mecanismo cinemático

O mecanismo cinemático que compõem o motor é do tipo biela-manivela, conforme representado na Figura 12. Nesta figura é possível observar ainda as medidas utilizadas quer para a biela (l), quer para a manivela (r).

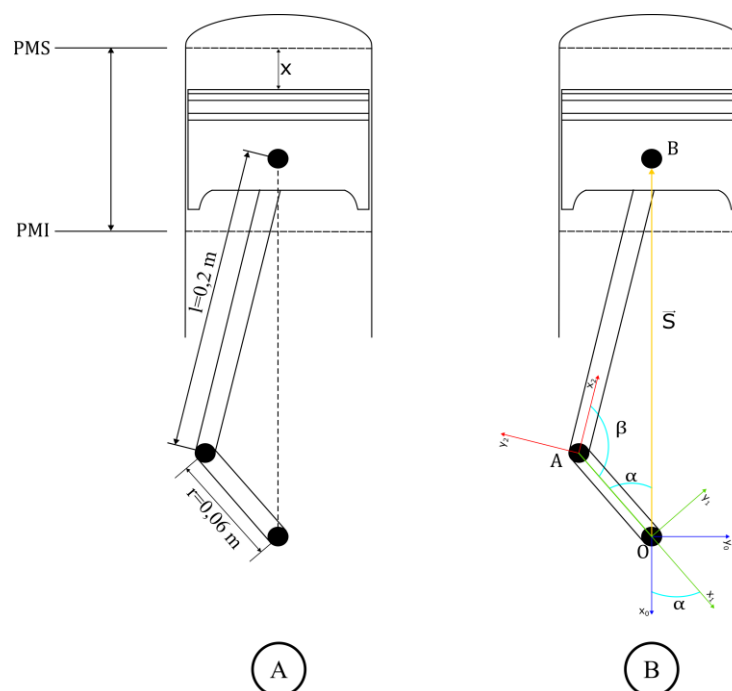


Figura 12-Representação do mecanismo cinemático.

O momento de expansão inicia-se com o pistão posicionado no ponto morto superior, e desenvolve-se à medida que o embolo descreve um movimento descendente dentro do cilindro. O trajeto total percorrido corresponde ao dobro do raio da manivela e, para cada instante de tempo (t), o embolo encontra-se a uma distância do centro de rotação da manivela, igual à norma do vetor \vec{S} , representado na Figura 12-B. As coordenadas do referido vetor no

referencial 0 estipulado na figura, são determinadas a partir composição de vetores \vec{OA} e \vec{AB} , conforme a equação (55).

$$\vec{S}|_0 = \underline{T}_{1/0} \cdot \vec{OA}|_1 + \underline{T}_{1/0} \cdot \underline{T}_{2/1} \cdot \vec{AB}|_2 \quad (55)$$

Desenvolvendo a anterior equação, onde $T_{1/0}$ e $T_{2/1}$ são as matrizes mudança de base do referencial 1 para 0 e do 2 para o 1, respetivamente, obtém-se a equação (56). O ângulo α é calculado segundo a equação (57), a partir do número de rotações por minuto (RPM) do motor.

$$\vec{S}|_0 = \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -r \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos(\beta) & -\sin(\beta) \\ \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} l \\ 0 \end{bmatrix} \quad (56)$$

$$\alpha = \text{RPM} \cdot \frac{360}{60} \cdot t \quad (57)$$

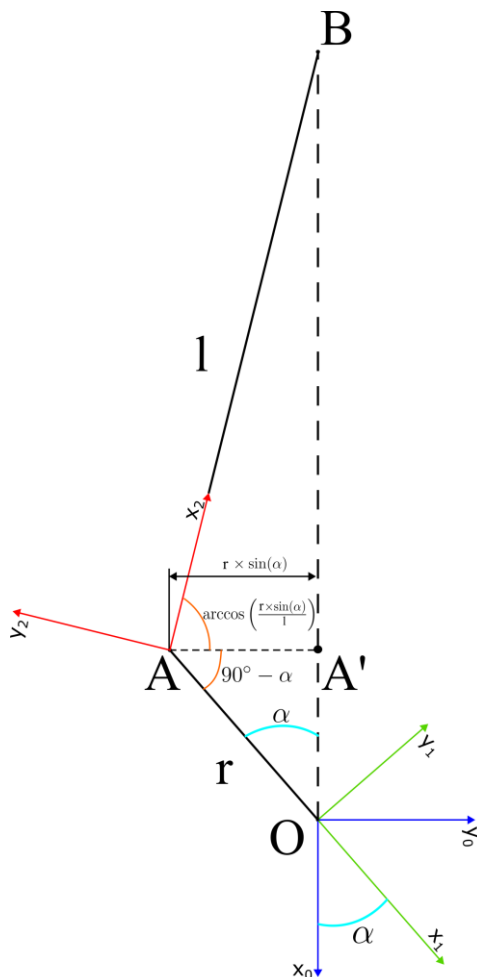


Figura 13- Representação do ângulo β

Por outra via, o ângulo β , por oposição ao ângulo α , não é possível de determinar de uma forma trivial, uma vez que depende da geometria do mecanismo. Deste modo, e de acordo com a Figura 13, que representa o anterior mecanismo biela-manivela de uma forma mais simplificada, é possível afirmar que o ângulo β pode ser calculado conforme a equação (58). Ou seja, partindo do pressuposto o ângulo β é o ângulo formado entre o eixo das abcissas do referencial 2 e o eixo das abcissas do referencial 1. É, primeiramente, possível afirmar que o ângulo $\widehat{A\hat{O}A'}$ é igual a α , pela relação de ângulos suplementares. Da mesma forma, considerando o triângulo retângulo OAA' , o ângulo $\widehat{OAA'}$ corresponde ao complementar do ângulo α . Por consequência, o comprimento da base desse triângulo, o segmento de reta AA' , pode então ser determinado através da relação entre o seno do ângulo α e o comprimento da manivela. Por outro lado, o ângulo $\widehat{B\hat{A}A'}$ pode ser determinado através da relação entre do arco do cosseno do comprimento do segmento de reta AA' dividido pelo comprimento da biela, l . Por fim, o somatório do ângulo complementar de α com este último resulta no ângulo β .

$$\beta = 90 - \alpha + \arccos\left(\frac{r \cdot \sin(\alpha)}{l}\right) \quad (58)$$

Para cada instante de tempo, as coordenadas do vetor \vec{S} em relação ao referencial 0, apenas possuem valores não nulos nas abscissas dado que o movimento do embolo é realizado apenas ao longo desse eixo. Deste modo, é possível reescrever \vec{S} conforme a equação (59). Fazendo a substituição do ângulo β e aplicando as identidades trigonométricas presentes nas equações (60) e (61), obtém-se uma simplificação do anterior vetor de posição, cujo a norma esta apresentada na equação (62).

$$\vec{S} = (-r \cdot \cos(\alpha) + l \cdot \cos(\alpha + \beta)) \hat{i}_0 \quad (59)$$

$$\cos(90 + \alpha) = -\sin(\alpha) \quad (60)$$

$$\sin(\arccos(x)) = (1 - x^2)^{\frac{1}{2}} \quad (61)$$

$$S = r \cdot \cos(\alpha) + (l^2 - r^2 \cdot \sin^2(\alpha))^{\frac{1}{2}} \quad (62)$$

O volume disponível na câmara (V_x) é calculado por via da equação (63), onde X é o deslocamento do pistão em relação ao ponto morto inferior, determinado pela equação (64), e D é o diâmetro do cilindro.

$$V_x = V_{PMS} + \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot X \quad (63)$$

$$X = (l + r) - S \quad (64)$$

Aplicando o conceito de razão de expansão, é possível reescrever a anterior equação (63) sob a forma da razão entre o volume disponível na câmara e o volume do ponto morto inferior, sem depender do diâmetro do cilindro, conforme apresentado na equação (65).

$$\frac{V_x}{V_{PMS}} = 1 + \frac{r_e - 1}{2 \cdot r} \cdot X \quad (65)$$

Por fim, tanto o volume disponível quanto a posição do mecanismo, variam entre o instante de tempo igual 0 até ao tempo total de expansão (t_{exp}), determinado de acordo com a equação (66). Mediante o intervalo de tempo imposto entre cada momento da expansão (Δt) é possível calcular o instante seguinte de acordo com a equação (67). A partir do tempo total de expansão e do referido intervalo de tempo, determina-se o número de cálculos a serem executados desde o início até ao fim da expansão, conforme a equação (68). Dependendo da quantidade de registos que se pretende analisar, torna-se previamente necessário definir um intervalo de cálculos entre o qual se efetuar o registo, de acordo com equação (69).

$$t_{exp} = \frac{30}{rpm} \quad (66)$$

$$t_{i+1} = t_i + \Delta t \quad (67)$$

$$n^\circ \text{ cálculos} = \frac{t_{exp.}}{\Delta t} \quad (68)$$

$$\text{salto entre registos} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de cálculos}}{\text{n}^\circ \text{ de registos}} \quad (69)$$

3.3. Cinética química

Logo após a explosão e o equilíbrio químico ser atingido, a expansão inicia-se e as concentrações variam por via da cinética química. Para simular este processo recorreu-se à aplicação do mecanismo de Zeldovich cujas reações químicas estão apresentadas pelo conjunto de equações numeradas de (31) a (33).

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1[\text{O}][\text{N}_2] + k_2[\text{N}][\text{O}_2] + k_3[\text{N}][\text{OH}] - k_{1r}[\text{NO}][\text{N}] - k_{2r}[\text{O}][\text{NO}] - k_{3r}[\text{NO}][\text{H}] \quad (70)$$

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -k_1[\text{O}][\text{N}_2] + k_{1r}[\text{NO}][\text{N}] \quad (71)$$

$$\frac{d[\text{N}]}{dt} = k_1[\text{O}][\text{N}_2] - k_2[\text{N}][\text{O}_2] - k_3[\text{N}][\text{OH}] - k_{1r}[\text{NO}][\text{N}] + k_{2r}[\text{NO}][\text{O}] + k_{3r}[\text{NO}][\text{H}] \quad (72)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_2[\text{N}][\text{O}_2] + k_{2r}[\text{NO}][\text{O}] \quad (73)$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = -k_1[\text{O}][\text{N}_2] + k_2[\text{N}][\text{O}_2] + k_{1r}[\text{NO}][\text{N}] - k_{2r}[\text{NO}][\text{O}] \quad (74)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_3[\text{N}][\text{OH}] - k_{3r}[\text{H}][\text{NO}] \quad (75)$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -k_3[\text{N}][\text{OH}] + k_{3r}[\text{NO}][\text{H}] \quad (76)$$

A produção/consumo de cada uma das espécies química apresentadas no referido mecanismo está apresentado pelo conjunto de equações compreendido entre a equação (70) até à equação (76). Por sua vez, as taxas de reação usadas em cada uma das anteriores equações e apresentadas na Tabela 5, dependem da temperatura da mistura para cada instante do cálculo, assim, e pressupondo que o processo de expansão ocorre de forma isentrópica, torna-se necessário corrigir a temperatura para cada instante da descida do embolo, conforme a equação (77). De maneira análoga, a pressão é também corrigida, em concordância com as transformações para um gás perfeito, consoante a equação (78). Em ambos os casos, o ponto 3 corresponde ao fim da queima.

$$T_x = \left(\frac{V_{\text{PMS}}}{V_x} \right)^{\gamma-1} \cdot T_3 \quad (77)$$

$$P_x = \left(\frac{V_{PMS}}{V_x} \right)^n \cdot P_3 \quad (78)$$

Por fim, para determinar a concentração no intervalo de tempo seguinte fez-se uso de um método numérico, no caso, o método de Euler, de acordo conforme a equação (79). A previsão da concentração de cada espécie química é feita tendo em conta a concentração do ponto anterior, assim, e uma vez que o volume disponível na câmara aumenta, torna-se necessário corrigir os volumes de acordo com a equação (80).

$$[CS]_{t+\Delta t} = [CS]_t + \frac{d[CS]}{dt} \cdot \Delta t \quad (79)$$

$$[CS]_{t+\Delta t} = [CS]_{t+\Delta t} \times \frac{V_t}{\frac{V_{PMS}}{V_{t+\Delta t}}} \quad (80)$$

3.4. Trabalho útil

A análise do trabalho útil libertado pelos ciclos mediante as diferentes condições impostas foi outro parâmetro, à posteriori, determinado. O respetivo cálculo foi conseguido a partir do conceito de rendimento térmico de cada ciclo. No caso do ciclo Otto, o rendimento é dado pela equação (4), logo, o cálculo do trabalho útil pode ser feito de acordo com equação (81), tendo por base a Figura 2. A aplicação da anterior equação foi feita por via de uma folha de cálculo do *software Excel* com recurso aos resultados da temperatura extraídos das simulações a que ao ciclo Otto concernem. A massas da mistura presente na equação foi calculada através do somatório das massas dos reagentes, por outro lado, os valores de cada calor específico foram determinados à temperatura média entre os respetivos pontos, sendo o primeiro determinado a partir do polinómio apresentado na equação (51) e o segundo por via da aplicação da equação (82) que representa uma estimativa do calor específico para os produtos da combustão, no final do processo de expansão. Nesta equação, o \bar{c}_p corresponde ao calor específico molar a pressão constante, retirado das tabelas presentes no Turns [41] e, o x_{final} corresponde à fração molar de cada elemento químico presente nos produtos.

$$W_{\text{útil, Otto}} = m_{\text{mistura}} \cdot (c_v \cdot (T_3 - T_2) - c_v \cdot (T_4 - T_1)) \quad (81)$$

$$c_v = \frac{\sum_{\text{Produtos}} (x_{\text{final}} \cdot \bar{c}_p) - \frac{R_u}{MW_{\text{Produtos}}}}{MW_{\text{Produtos}}} \quad (82)$$

Por sua vez, o rendimento associado ao ciclo de Atkinson é calculado segundo a equação (8), pelo que, é exequível calcular o trabalho útil de acordo com a equação (83), tendo por base a Figura 5. A metodologia de cálculo do trabalho útil para este ciclo foi parecida à executada para o ciclo Otto, com a diferença no cálculo dos valores do calor específico, isto é, no processo de fornecimento de calor a volume constante e no processo de rejeição de calor a pressão

constante o foi utilizado, o polinómio da equação (51), ao passo que, no processo de rejeição de calor a volume constante foi utilizada a equação (82).

$$W_{\text{útil,Atkinson}} = m_{\text{mistura}} \cdot (c_v \cdot (T_3 - T_2) - c_v \cdot (T_4 - T_5) - c_p \cdot (T_5 - T_1)) \quad (83)$$

3.5. Aplicação dos métodos

À exceção do equilíbrio químico, utilizado para o cálculo das frações molares no final da queima e determinado por via do *software Excel*, todo o processo de expansão foi simulado por via de uma rotina escrita no *software* de código aberto denominado *Python*. A imposição de um software para modelizar a expansão foi um elemento necessário, uma vez que, o uso de métodos numéricos, que são técnicas que permitem a formulação de problemas matemáticos de modo a possibilitarem a resolução por via de operações aritméticas, têm por característica envolverem um elevado número de cálculos. Por outro lado, a aplicação deste tipo de técnicas tem principal objetivo a resolução de problemas cuja solução analítica não é conhecida, ou seja, os resultados da sua aplicação correspondem a aproximações ao problema real [66]. Contudo, dependendo do tamanho do passo de integração, isto é, do tamanho do intervalo entre cada cálculo, é exequível alcançar uma simulação com maior ou menor grau de exatidão, numa relação de proporcionalidade inversa. Visto isto, simulações com menor passo e, em teoria, com maior grau de exatidão, são computacionalmente mais exigentes, uma vez que envolvem um maior número de cálculos [66]. No presente caso, o intervalo de tempo entre cada momento da expansão, passo relativo ao método numérico de Euler, equação (79), foi, em geral, arbitrado como 10^{-10} s. Um valor pequeno o suficiente que propicia quer a redução de erros de arredondamento causados por o número de algarismos significativos, quer redução do esforço computacional necessário para simular todo o processo de expansão.

O procedimento foi, primeiramente, implementado para o caso de um ciclo Otto em diferentes condições. Para tal, fez-se variar alguns parâmetros como a riqueza da mistura, a razão de compressão/expansão, a razão molar de combustíveis na mistura $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CH_4}}\right)$, a expoente politrópica e o número de rotações por minuto do mecanismo. No que diz respeito à riqueza da mistura, variou-se a quantidade de ar para fazer corresponder a uma mistura pobre, com a principal intuito de se obter uma queima completa. Deste modo, os valores arbitrados foram 0,6, 0,75 e 0,83. Relativamente aos valores da razão de compressão que, no caso, coincidem com os valores da razão de expansão, fizeram-se variar entre 8 e 10, dado que, segundo Heywood [10], são valores típicos para motores de combustão interna de ignição comandada. No que diz respeito a razão molar de combustível presente na mistura, foram considerados os valores 2, 5, e 10. Para obter essas razões apenas se fez variar a quantidade molar do metano, estipulando como constante, no caso 1 mol, a quantidade de hidrogénio. Em consequência, ao variar as diferentes razões molares de combustível, diferentes massas de combustível foram, eventualmente, consideradas. No caso da expoente politrópica, foram considerados os valores de 1,3 e 1,4. Por fim, variou-se ainda a velocidade de rotação do mecanismo para valores de 2000, 3000 e 4000 rpm.

Métodos e Aplicação

Após a análise segundo o ciclo Otto, repetiu-se o procedimento segundo o ciclo Atkinson. Face ao já exposto, em vários aspetos os ciclos são idênticos, contudo, o ciclo Atkinson é um ciclo sobre-expandido, pelo que, a razão de compressão é sempre menor do que a razão de expansão. O valor da razão de compressão arbitrada para todas as simulações executadas segundo o ciclo Atkinson foi de 10, ao passo que, os valores da razão de expansão foram arbitrados para 15 e 20 que, segundo a equação (7), correspondem a valores de relação de expansão iguais a: 1,5 e 2. De modo análogo ao ciclo Otto, o valor da razão molar de combustível foi também avaliado como uma variável, para a qual se estipulou valores iguais a 5 e 8. Em contrapartida, os valores propostos para a riqueza da mistura no caso do ciclo Otto, mantiveram-se na aplicação do ciclo de Atkinson. Por fim, tanto no que se refere à expoente politrópica quanto à velocidade de rotação do mecanismo, e ao contrário do que foi implementado nas simulações afetas ao ciclo Otto, estes parâmetros não se variaram, e os valores foram estipulados como 1,4 e 3000, respetivamente

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo, encontram-se expostos os resultados referentes às simulações realizadas. Este capítulo está dividido em dois subcapítulos referentes aos ciclos estudados. As análises feitas para cada um dos ciclos são as mesmas. Em primeiro lugar analisa-se as condições iniciais impostas, de seguida, analisa-se a expansão mediante as diferentes grandezas e por fim as emissões finais, das diferentes soluções.

4.1. Ciclo Otto

A realização das simulações segundo o ciclo Otto foram as primeiras a serem executadas. A par do mencionado no anterior capítulo, vários parâmetros foram variados com o intuito de averiguar o seu efeito no problema principal, a produção do NO pertencente à família do NO_x. Não obstante, quer a variação da expoente politrópica quer a variação da velocidade do mecanismo cinemático não produziu efeitos significativos na variação do NO quando comparadas simulações com parâmetros análogos. Para os casos onde a velocidade de rotação do mecanismo foi variada, apenas se verificou uma variação no tempo de simulação, sendo tanto mais rápida quando o maior número de rotações por minuto do mecanismo. Por esta via, foram desconsideradas as variações dos referidos parâmetros, e apenas tratados os valores de 1,4 para a expoente politrópica e de 3000 para o número de rotações do mecanismo, resultando em 18 simulações associadas a este ciclo.

4.1.1. Equilíbrio Químico

A razão entre os combustíveis e riqueza são parâmetros relativos à mistura reagente, deste modo, para os fazer variar foi necessário estipular as diferentes composições da mistura reagente. De um modo geral, na Tabela 11 estão apresentadas as propriedades da mistura reagente para as simulações realizadas.

Tabela 11-Propriedades da mistura ar-combustível para as diferentes simulações do ciclo Otto.

Simulações	n_{H_2}/n_{CH_4} (mol/mol)	ϕ	m_{H_2} (kg)	m_{CH_4} (kg)	m_{O_2} (kg)	m_{N_2} (kg)	m_{ar} (kg)	$m_{mistura}$ (kg)	Q_{Queima} (MJ)
1 a 6	2	0,6	2,02	8,02	80,00	264,46	344,46	354,50	425,36
		0,75	2,02	8,02	64,00	211,57	275,57	285,61	
		0,83	2,02	8,02	57,60	190,41	248,01	258,05	
7 a 12	5	0,6	2,02	3,21	48,00	158,68	206,67	211,90	184,64
		0,75	2,02	3,21	38,40	126,94	165,34	170,57	
		0,83	2,02	3,21	34,56	114,25	148,81	154,03	
13 a 18	10	0,6	2,02	1,60	37,33	123,42	160,75	164,37	104,40
		0,75	2,02	1,60	29,86	98,73	128,59	132,22	
		0,83	2,02	1,60	26,88	88,86	115,74	119,36	

A análise da tabela, revela flutuações consideráveis, especialmente, na massa de ar para casos congêneres com diferentes razões molares de combustível, que se vai atenuando à medida que essa razão aumenta. De igual modo, essa diminuição resulta num decréscimo de calor libertado pela queima. Em suma, dado que o valor da massa molar do metano é grande, ligeiras variações molares dessa molécula provocam grandes variações em termos de massa.

No que diz respeito ao equilíbrio químico, a variação da composição da mistura reagente, bem como a imposição de outros fatores intrínsecos à geometria do motor, como a razão de compressão, resultam em concentrações no final da queima diferentes para cada simulação, conforme apresentado na Tabela 12. Os resultados emergentes deste equilíbrio químico, são posteriormente usados para modelizar a expansão, contudo, ao de invés das concentrações de cada composto, a rotina é alimentada com as frações molares dos referidos dos elementos, bem como a pressão e a temperatura finais de queima.

Tabela 12-Propriedades da mistura final resultantes da queima para ciclo Otto.

Sim. Nº	$\frac{n_{H_2}}{n_{CH_4}}$ ($\frac{mol}{vmol}$)	r_c	Φ	T_3 (K)	P_3 (bar)	[CO ₂] (kmol/m ³)	[CO] (kmol/m ³)	[H ₂] (kmol/m ³)	[H ₂ O] (kmol/m ³)	[NO] (kmol/m ³)	[O ₂] (kmol/m ³)	[N] (kmol/m ³)	[N ₂] (kmol/m ³)	[O] (kmol/m ³)	[OH] (kmol/m ³)	[H] (kmol/m ³)
1	2,00	10	0,60	2760,48	82,86	1,19E-02	5,13E-04	3,10E-04	4,79E-02	5,27E-03	2,19E-02	8,09E-02	1,90E-01	0,00E+00	2,65E-03	0,00E+00
2			0,75	3188,43	95,71	1,12E-02	3,92E-03	2,50E-03	5,41E-02	7,42E-03	1,28E-02	7,76E-02	1,84E-01		7,31E-03	
3			0,83	3422,05	102,72	9,58E-03	6,86E-03	5,05E-03	5,59E-02	7,74E-03	9,52E-03	7,63E-02	1,80E-01		9,69E-03	
4		8	0,60	2699,81	64,83	9,46E-03	4,61E-04	2,82E-04	3,83E-02	4,23E-03	1,75E-02	6,41E-02	1,52E-01		2,25E-03	
5			0,75	3127,07	75,09	9,35E-03	2,66E-03	1,68E-03	4,38E-02	5,30E-03	1,02E-02	6,51E-02	1,45E-01		5,14E-03	
6			0,83	3360,25	80,69	7,30E-03	5,82E-03	4,43E-03	4,40E-02	6,26E-03	7,81E-03	6,09E-02	1,44E-01		8,22E-03	
7	5,00	10	0,60	2842,36	85,32	6,59E-03	7,00E-04	7,26E-04	4,82E-02	5,34E-03	1,89E-02	1,47E-01	1,30E-01	4,18E-03		
8			0,75	3291,14	98,79	6,03E-03	3,01E-03	3,56E-03	5,55E-02	6,65E-03	1,14E-02	1,31E-01	1,35E-01	8,57E-03		
9			0,83	3536,67	106,16	4,96E-03	4,85E-03	6,84E-03	5,63E-02	6,79E-03	8,52E-03	1,32E-01	1,30E-01	1,10E-02		
10		8	0,60	2781,57	66,79	5,66E-03	4,41E-04	4,64E-04	4,08E-02	4,16E-03	1,60E-02	9,68E-02	1,22E-01	2,91E-03		
11			0,75	3229,60	77,55	5,03E-03	2,08E-03	2,41E-03	4,43E-02	4,64E-03	9,08E-03	1,14E-01	1,01E-01	6,06E-03		
12			0,83	3474,60	83,44	4,02E-03	4,30E-03	6,27E-03	4,71E-02	6,21E-03	7,23E-03	7,60E-02	1,28E-01	9,74E-03		
13	10,00	10	0,60	2901,09	87,08	4,10E-03	4,38E-04	7,80E-04	5,15E-02	4,97E-03	1,82E-02	1,60E-01	1,16E-01	4,26E-03		
14			0,75	3365,07	101,01	3,62E-03	2,40E-03	5,17E-03	6,17E-02	7,82E-03	1,13E-02	1,02E-01	1,56E-01	1,07E-02		
15			0,83	3619,19	108,64	2,67E-03	3,42E-03	9,03E-03	5,76E-02	6,86E-03	8,12E-03	1,43E-01	1,17E-01	1,28E-02		
16		8	0,60	2840,22	68,20	3,56E-03	2,78E-04	5,02E-04	4,41E-02	4,00E-03	1,56E-02	1,03E-01	1,15E-01	2,99E-03		
17			0,75	3303,38	79,32	3,04E-03	1,70E-03	3,57E-03	4,96E-02	5,55E-03	9,02E-03	8,99E-02	1,19E-01	7,64E-03		
18			0,83	3556,94	85,41	2,17E-03	3,04E-03	8,32E-03	4,86E-02	6,44E-03	6,93E-03	8,08E-02	1,21E-01	1,13E-02		

A análise da tabela, no que diz respeito concentração de monóxido de azoto, leva a aferir que em todas as simulações as concentrações iniciais desse composto não diferem muito entre si, não obstante, e ainda que mínima, existe uma variação que segue um determinado padrão, caracterizado pelo crescente aumento da concentração no sentido do aumento da riqueza da mistura reagente inicial.

Por outro, o mesmo não é possível afirmar em relação a outros fatores como a temperatura ou a pressão, cuja sua variação para as diversas simulações é significativa. Em geral, ambos os fatores têm maior intensidade para misturas mais ricas, e o seu valor é um pouco menor para os casos onde a razão de compressão é, também ela, menor. Em suma, quer as concentrações de monóxido de azoto quer a temperatura ou a pressão apresentam padrões semelhantes.

4.1.2. Variação da concentração de NO durante a expansão

Após a queima ocorre o processo de expansão, onde atua o mecanismo cinético de Zeldovich que faz variar as concentrações de alguns elementos químicos presentes na mistura composta pelos produtos da combustão, em especial, a do monóxido de azoto. Para avaliar a evolução da produção do referido elemento ao longo da expansão, traçou-se o gráfico da Figura 14, onde se encontram os resultados das 18 simulações realizadas. Cada simulação pode ser distinguida pela cor, tipo de linha e ainda pelo preenchimento dos pontos associados. Cada cor do gráfico

apenas diz respeito a um tipo riqueza, ao passo que, cada tipo de linha varia conforme a razão entre os combustíveis. Por fim, as simulações cujo valor da razão de expansão são iguais a 8 têm os seus pontos sem preenchimento.

Segundo o gráfico é notório que, desde o início da expansão até um determinado valor de α , sensivelmente igual a 7° , a produção de NO cai até atingir valores muito próximos do zero. Deste modo, a produção é praticamente congelada desde o momento em que se atinge esse ponto até ao final da expansão. Contudo, nesse intervalo é possível observar que a produção de NO é tanto maior quanto a maior for a riqueza da mistura reagente, bem como, quanto maior for a razão de expansão. Relativamente a variação da razão molar entre os combustíveis, é possível observar-se também um padrão, visto que, para todos os casos, o aumento do valor desse parâmetro é acompanhado por um aumento na produção de NO.

Resultados e Discussão

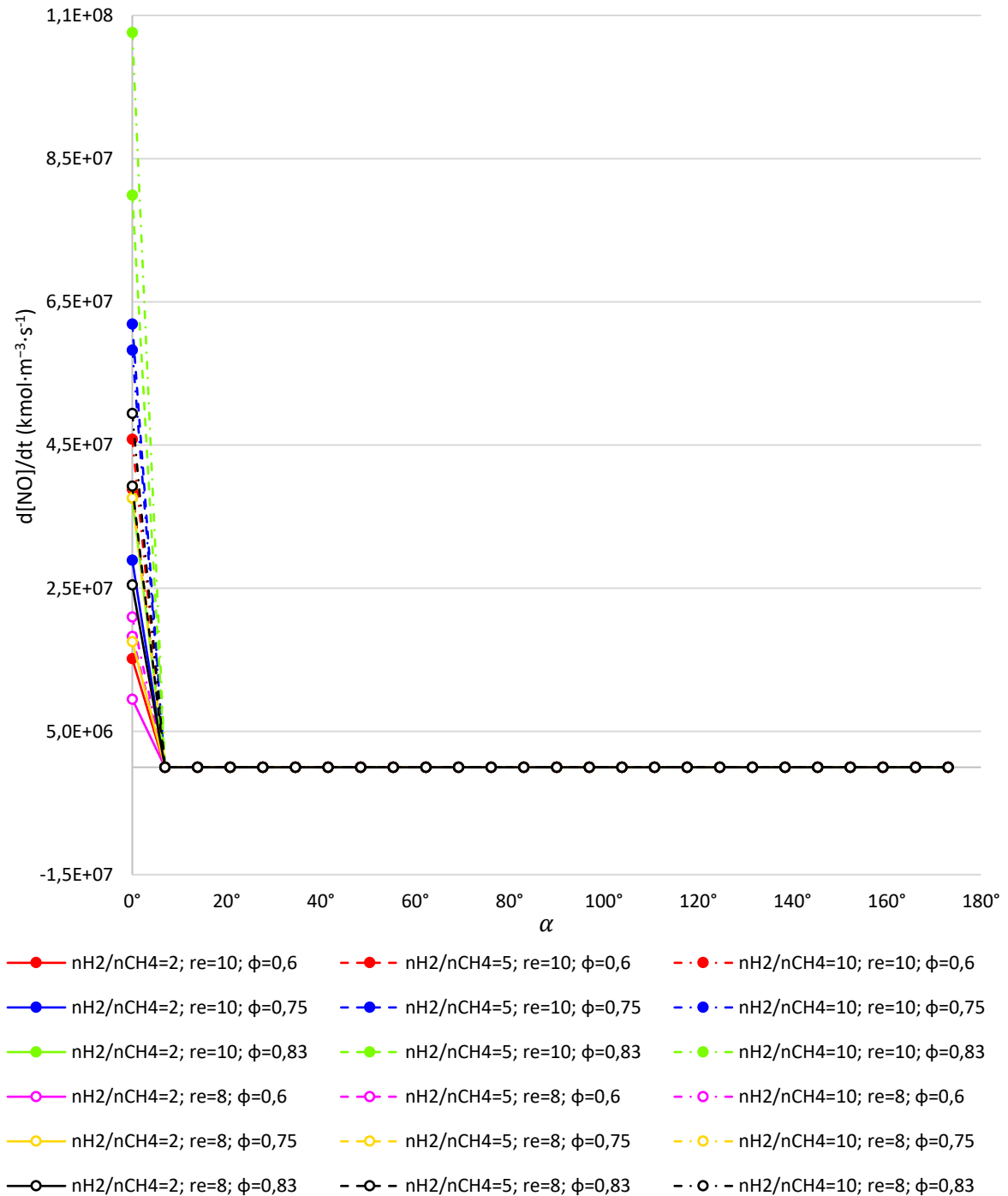


Figura 14-Gráfico da variação da produção de NO ao longo da expansão para um motor de ciclo Otto.

Por outro lado, a partir do anterior gráfico é impossível afirmar se é exatamente após o sétimo grau, referente à rotação do mecanismo, que a produção congela ou se o fenómeno tem início prévio, uma vez que, a quantidade de pontos associados ao gráfico não é vasta. Por essa via, e partindo exatamente das mesmas condições previamente impostas, traçou-se o gráfico presente na Figura 15, onde se representa uma aproximação infinitesimal aos valores iniciais de α em função da produção de NO.

A análise do gráfico mostra que a variação da produção tem uma queda quase instantânea, ainda que, no início, o valor seja bastante significativo. Por outro lado, após o decréscimo da referida variável e a par do referido, os valores tendem a convergir para zero, contudo, a análise deste gráfico evidencia que essa aproximação é feita por meio de valores negativos. Nesse sentido, é expectável que a concentração do monóxido de azoto diminua com maior intensidade nos primeiros instantes de expansão.

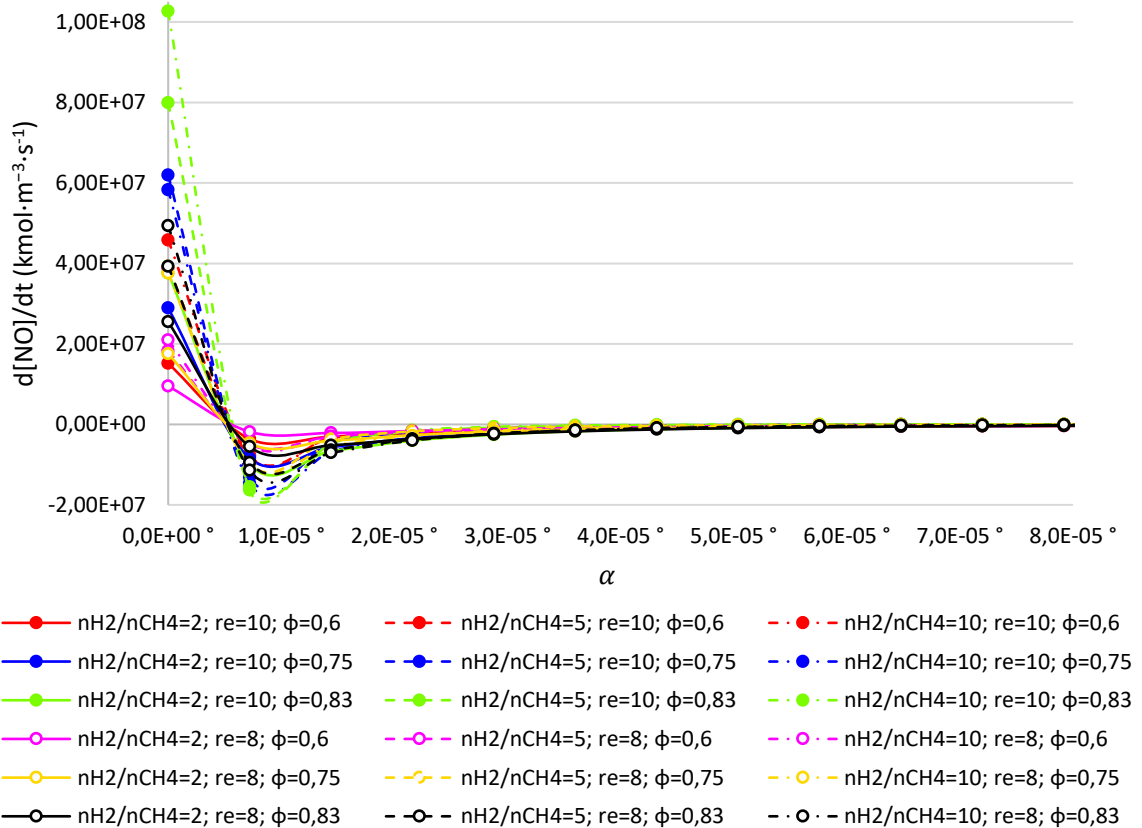


Figura 15- Gráfico da variação da produção de NO aproximada infinitesimalmente aos instantes iniciais da expansão para o ciclo Otto.

Outra variável analisada foi a temperatura, representada de um modo gráfico na Figura 16, para toda a extensão da expansão. Segundo este gráfico é possível afirmar que, inicialmente, a temperatura é tanto maior quanto maior for, quer a riqueza da mistura reagente, quer a razão de expansão. Estas premissas são análogas às expostas no caso da produção, contudo, à medida que a expansão se vai desenvolvendo, as simulações cuja razão de expansão é maior têm também uma maior variação neste aspeto. No fim, as simulações que partilham de razões de expansão maiores acabam por ter menor temperatura do que as suas correspondentes com menor razão de expansão.

Resultados e Discussão

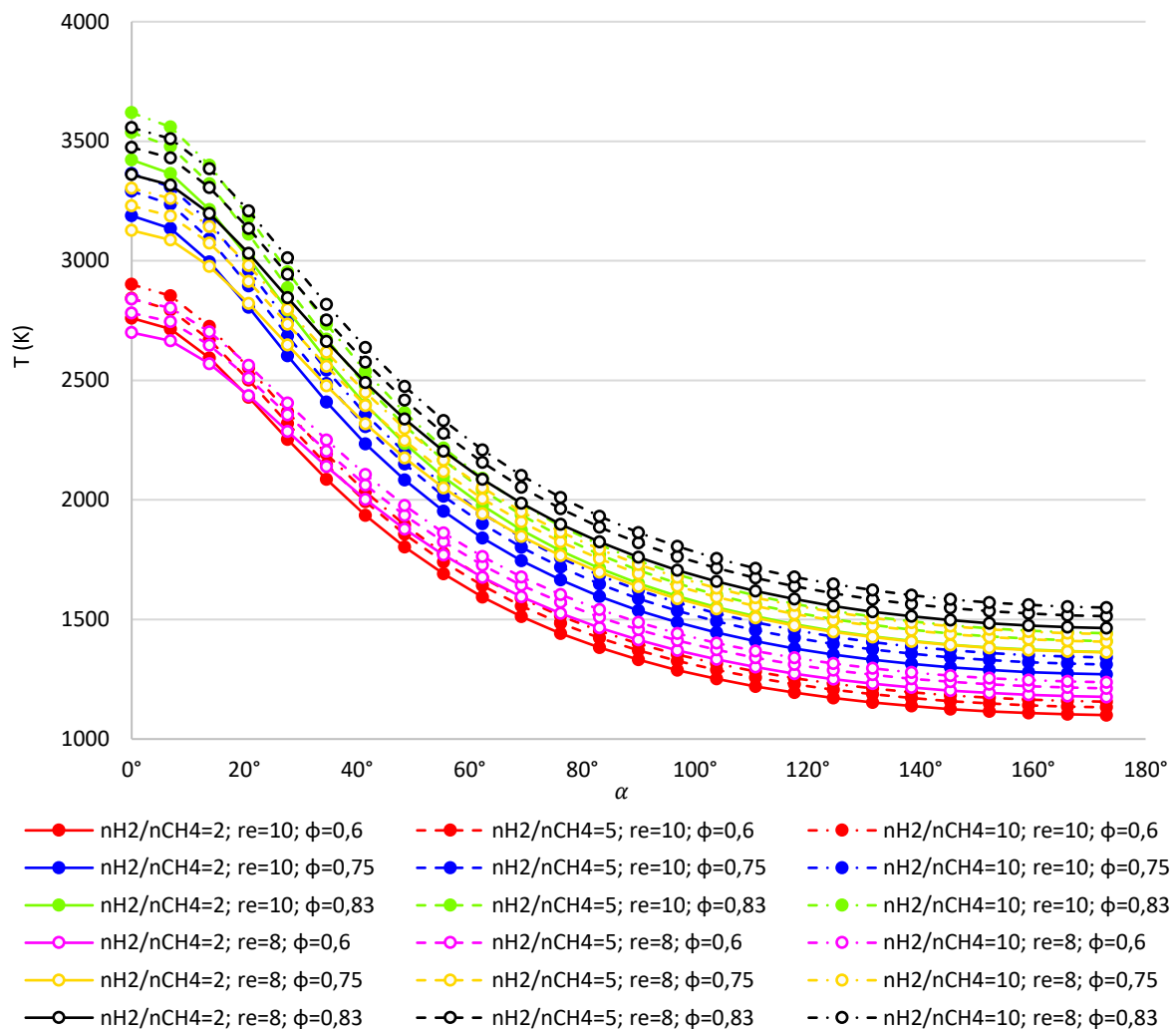


Figura 16-Variação da temperatura ao longo da expansão para um motor de ciclo Otto.

Por último, analisou-se a variação da concentração do monóxido de azoto ao longo da expansão, Figura 17. Através deste gráfico foi possível averiguar que a concentração inicial, a par do referido, têm valores parecidos para todas as simulações. Não obstante a variação deste fator apresenta diferenças significativas. Em primeiro lugar, é notório que a concentração diminui ao longo da expansão por consequência quer dos valores negativos da produção quer, acima de tudo, devido ao aumento de volume disponível. Esta variação é menor para as simulações onde, de igual forma, apresentam menor razão de expansão. Em contrapartida, a variação é menor para os casos onde a riqueza da mistura é maior.

Relativamente à razão molar entre os combustíveis, é possível afirmar que a sua variação não promove uma alteração de grande ordem no resultado da concentração quando comparados casos equiparáveis. Ainda que, para momentos iniciais da expansão, alguns casos apresentem diferença significativa na produção, os valores da concentração vão estando próximos à medida que a expansão se realiza. Apesar de tudo, os resultados não seguem um padrão bem definido, dado que, simulações com maior razão molar entre os combustíveis podem, inicialmente, ter maior ou menor concentração de monóxido de azoto. O mesmo se aplica aos outros elementos

químicos presentes na mistura de gases queimados, e que podem, porventura, intervir no processo de produção do NO.

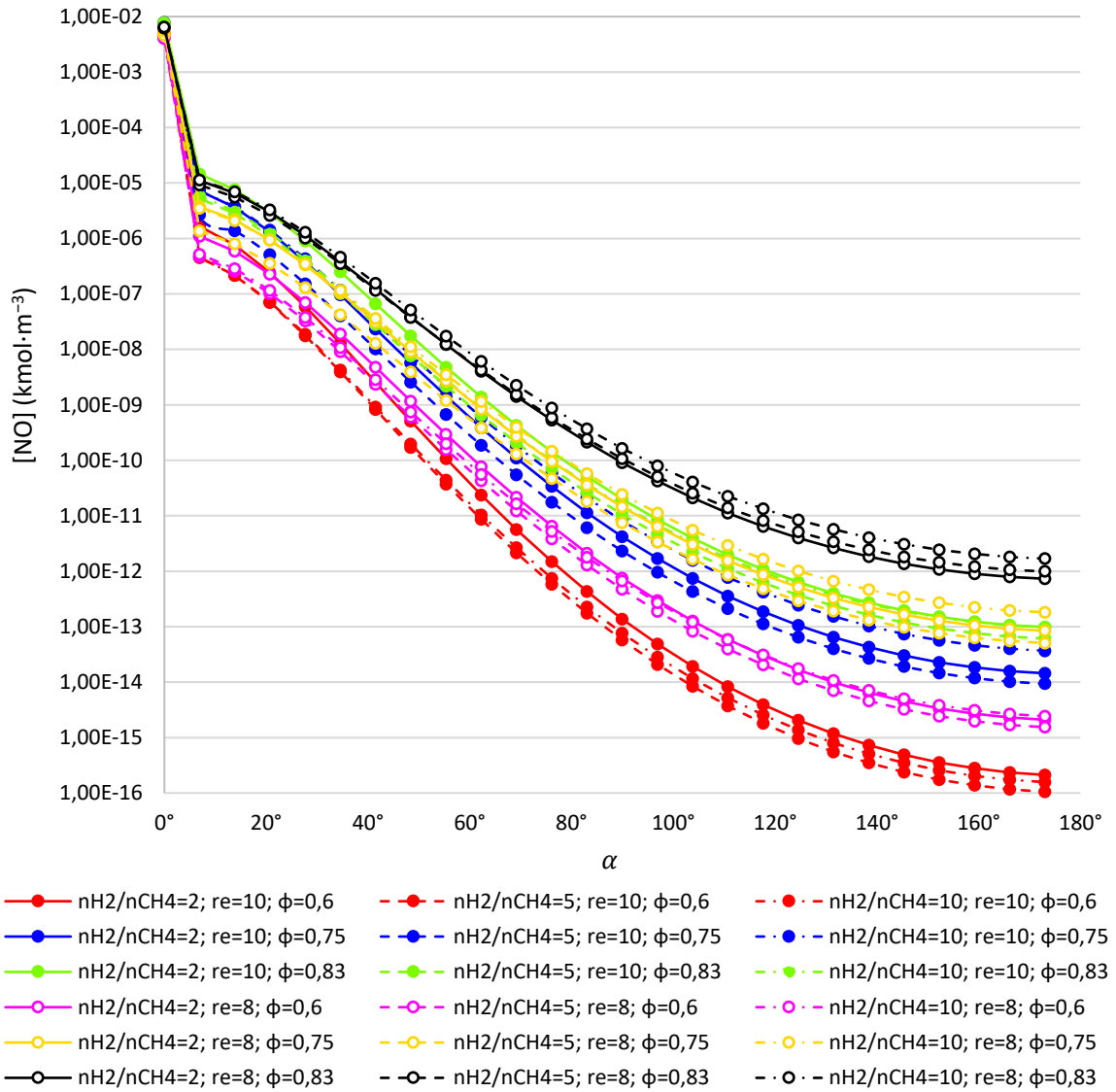


Figura 17-Variação da concentração de NO ao longo da expansão para um motor de ciclo Otto.

4.1.3. Emissões

Pressupondo que, as quantidades de monóxido de azoto descarregadas na atmosfera são exatamente iguais às finais do processo de expansão, no gráfico da Figura 18 estão apresentadas as concentrações finais de NO, em partes por milhão de volume, em função da

Resultados e Discussão

riqueza da mistura reagente. No gráfico, a cor das linhas varia conforme a razão de expansão, ao passo que, o tipo de traço varia de acordo com a razão molar entre os combustíveis.

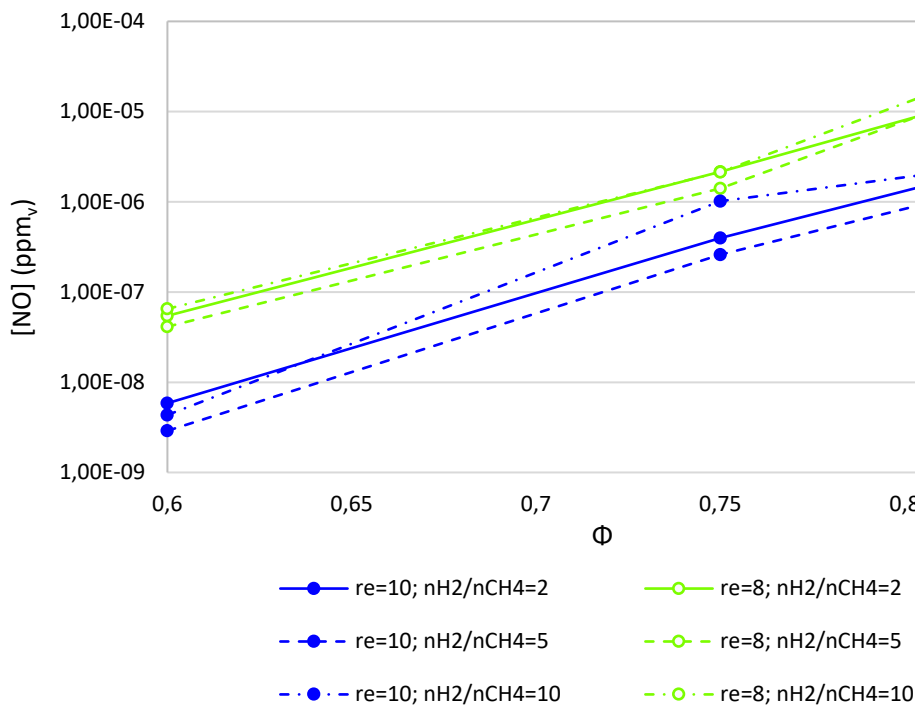


Figura 18-Concentrações finais em ppm_v de NO em função da riqueza da mistura reagente para um motor de ciclo Otto.

De acordo com o gráfico anterior, a diminuição da razão de expansão está associada a uma maior concentração de NO à saída do tubo de escape, o que se deve às maiores temperaturas dos fumos, correspondentes a menor expansão dos mesmos. Por outro lado, e de acordo com a equação do rendimento para o ciclo Otto, equação (5), quanto menor este parâmetro, menor o rendimento e, por sua vez, menor o trabalho útil possível de extrair do ciclo.

Relativamente à razão molar entre dois combustíveis, a tendência é a subida de NO à saída do tubo de escape para maior proporção molar de H₂ em relação ao CH₄, pois o poder calorífico, por unidade de massa, é maior para o H₂ do que para o CH₄; contudo, como a massa volúmica do H₂ é muito pequena, num cilindro pode-se ter pouca massa de H₂ a ocupar um grande volume, assim é possível existir uma menor geração de calor, menores temperaturas e, conseqüentemente, menor teor de NO, quando a proporção de H₂ para CH₄ sobe muito. Por esta via, traçou-se os gráficos de contorno presentes na Figura 19, tomando como base as simulações cuja razão de compressão é igual 10. Estes gráficos foram traçados por meio de interpolações lineares entre os pontos que ligam e/ou cruzam as linhas apresentadas em cada gráfico.

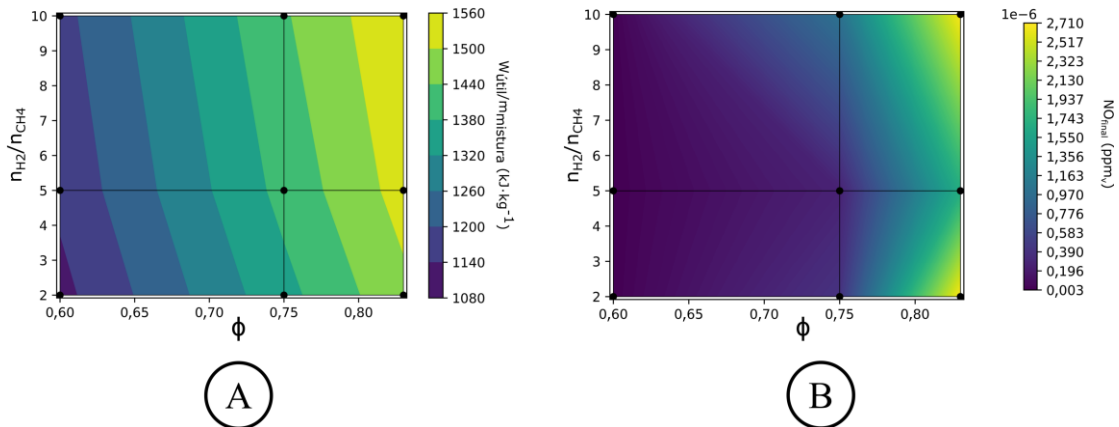


Figura 19-Gráficos de contorno para o trabalho específico, gráfico A, e para a concentração final, gráfico B, para razão de expansão igual a 10.

No gráfico A da figura estão apresentados os resultados da razão entre o trabalho útil e a massa da mistura, em função da riqueza da mistura reagente e da razão molar entre os combustíveis. A partir da análise deste gráfico é possível concluir que, quanto maior for a razão molar entre os combustíveis, bem como a riqueza da mistura reagente, maior é a razão entre o trabalho útil e a massa da mistura. Estes seriam, de certo modo, os resultados esperados uma vez que, em ambos os casos, a massa de ar vai diminuindo. Por outro lado, o gráfico B, que apresenta os resultados da concentração final, em ppm_v, em função da riqueza da mistura e da razão molar entre os combustíveis, vem evidenciar as conclusões aferidas anteriormente.

Em termos de legislação, fez-se uma comparação dos valores obtidos por via da simulação computacional com os valores propostos nas normas europeias. Para tal, traçou-se o gráfico da Figura 20, com os valores das normas EURO VI e EURO VII para os limites em estrada destinados a veículos pesados, bem como os valores das simulações obtidas sob a forma de massa de monóxido de azoto dividido pelo trabalho correspondente.

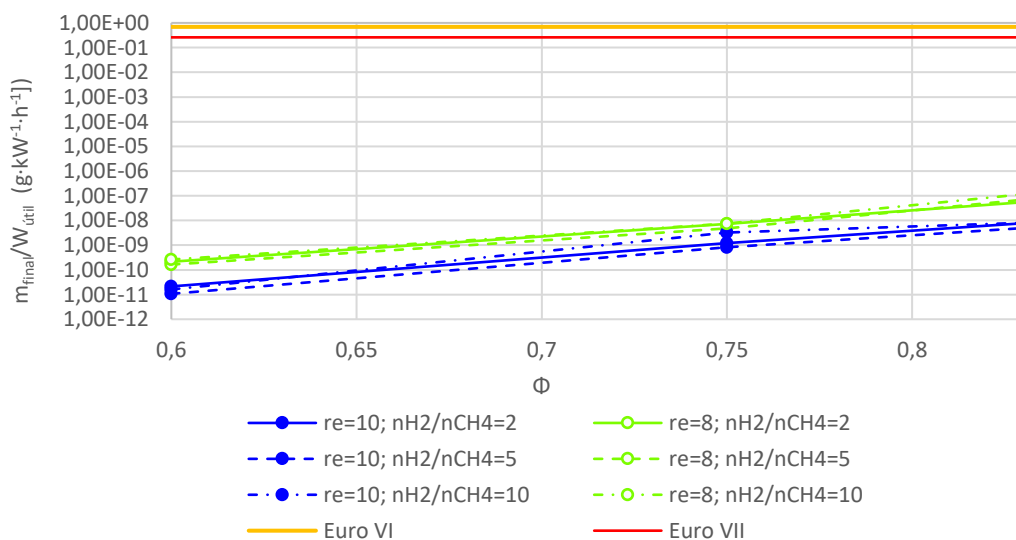


Figura 20-Comparação dos resultados obtidos entre a razão da massa de NO e o trabalho útil de um motor de ciclo Otto e as norma EURO VI e EURO VII.

Os resultados obtidos foram muito menores aos presentes na norma, contudo, a comparação não é a indicada uma vez que, em estrada a carga no motor vai variando consoante o trajeto, ao passo que, os resultados obtidos apenas dizem respeito a casos teóricos pontuais obtidos por meio de aproximações ao problema, sujeito a erros de calculo, como no caso do equilíbrio químicos após a queima, e ao erro do mecanismo de produção utilizado. Não obstante, a enorme disparidade entre os valores obtidos e dos valores apresentados nas normas denota que a queima de hidrogénio com a adição de metano, preferencialmente, em misturas pobres pode trazer benefícios neste quesito.

4.2. Ciclo Atkinson

Para o ciclo Atkinson foram explorados a variação de alguns parâmetros diferentes, contudo, em termos de análise, foram levadas a cabo análises semelhantes ao ciclo Otto, de modo a ser possível comparar resultados ou averiguar algumas das conclusões tiradas para o ciclo Otto.

4.2.1. Equilíbrio químico

No caso do ciclo Atkinson, apenas foram usados seis tipos de misturas reagentes diferentes, descritas na Tabela 13. Contudo, uma vez que se variou a relação de expansão para valores de 1,5 e 2, foram realizadas 12 simulações segundo este ciclo.

Tabela 13-Propriedades da mistura ar-combustível para as diferentes simulações do ciclo Atkinson.

Simulações	n_{H_2}/n_{CH_4} (mol/mol)	ϕ	m_{H_2} (kg)	m_{CH_4} (kg)	m_{O_2} (kg)	m_{N_2} (kg)	m_{ar} (kg)	$m_{mistura}$ (kg)	Q_{Queima} (MJ)
1 a 6	5	0,6	2,02	3,21	48,00	158,68	206,67	211,90	184,64
		0,75	2,02	3,21	38,40	126,94	165,34	170,57	
		0,83	2,02	3,21	34,56	114,25	148,81	154,03	
7 a 12	8	0,6	2,02	2,01	40,00	132,23	172,23	176,25	124,46
		0,75	2,02	2,01	32,00	105,78	137,78	141,81	
		0,83	2,02	2,01	28,80	95,21	124,00	128,03	

No que diz respeito ao equilíbrio químico, na Tabela 14 estão apresentadas as concentrações finais de queima para as simulações efetuadas. Por meio de uma análise da tabela, é possível averiguar que, as simulações cuja mistura reagente tem a mesma riqueza e mesma razão molar entre os combustíveis apresentam valores de temperatura, de pressão e de concentração, para cada um dos elementos, iguais. Isto ocorre uma vez que, inicialmente, essas simulações partilham da mesma razão de compressão. Por outro lado, à semelhança do ciclo Otto, é possível observar que, quanto maior a riqueza da mistura reagente, maior será a concentração de monóxido de azoto na mistura resultante da queima, tal como a temperatura e a pressão.

Tabela 14-Propriedades da mistura final resultantes da queima para ciclo Atkinson.

Sim. Ne	$\frac{n_{H_2}}{n_{CH_4}}$ ($\frac{mol}{mol}$)	r	Φ	T ₃ (K)	P ₃ (bar)	[CO ₂] (kmol/m ³)	[CO] (kmol/m ³)	[H ₂] (kmol/m ³)	[H ₂ O] (kmol/m ³)	[NO] (kmol/m ³)	[O ₂] (kmol/m ³)	[N] (kmol/m ³)	[N ₂] (kmol/m ³)	[O] (kmol/m ³)	[OH] (kmol/m ³)	[H] (kmol/m ³)
1		5,00	0,60	2842,36	85,32	7,66E-03	5,13E-04	5,36E-04	5,49E-02	5,97E-03	2,12E-02	7,81E-02	1,89E-01	0,00E+00	3,61E-03	0,00E+00
2	0,75		3291,14	98,79	6,03E-03	3,01E-03	3,56E-03	5,55E-02	6,65E-03	1,14E-02	1,31E-01	1,35E-01	8,57E-03			
3	0,83		3536,67	106,16	5,44E-03	5,20E-03	7,29E-03	6,14E-02	7,98E-03	8,92E-03	8,18E-02	1,71E-01	1,17E-02			
4	0,60	2842,36	85,32	7,66E-03	5,13E-04	5,36E-04	5,49E-02	5,97E-03	2,12E-02	7,81E-02	1,89E-01	3,61E-03				
5	0,75	3291,14	98,79	6,03E-03	3,01E-03	3,56E-03	5,55E-02	6,65E-03	1,14E-02	1,31E-01	1,35E-01	8,57E-03				
6	0,83	3536,67	106,16	5,44E-03	5,20E-03	7,29E-03	6,14E-02	7,98E-03	8,92E-03	8,18E-02	1,71E-01	1,17E-02				
7		8,00	0,60	2883,47	86,55	5,08E-03	5,32E-04	7,87E-04	5,32E-02	5,68E-03	1,92E-02	1,28E-01	1,45E-01	0,00E+00	4,39E-03	0,00E+00
8	0,75		3342,81	100,34	4,73E-03	2,34E-03	3,96E-03	6,22E-02	7,20E-03	1,14E-02	1,02E-01	1,58E-01	9,05E-03			
9	0,83		3594,38	107,89	3,64E-03	4,48E-03	9,70E-03	6,45E-02	8,97E-03	8,87E-03	6,38E-02	1,83E-01	1,39E-02			
10	0,60	2883,47	86,55	5,08E-03	5,32E-04	7,87E-04	5,32E-02	5,68E-03	1,92E-02	1,28E-01	1,45E-01	4,39E-03				
11	0,75	3342,81	100,34	4,73E-03	2,34E-03	3,96E-03	6,22E-02	7,20E-03	1,14E-02	1,02E-01	1,58E-01	9,05E-03				
12	0,83	3594,38	107,89	3,64E-03	4,48E-03	9,70E-03	6,45E-02	8,97E-03	8,87E-03	6,38E-02	1,83E-01	1,39E-02				

4.2.2. Variação da concentração de NO durante a expansão

Ao longo do processo de expansão, a produção de NO varia de acordo com o gráfico presente na Figura 21. Neste gráfico, para além dos resultados associados ao ciclo Atkinson, estão também representados os resultados, com condições análogas, associados ao ciclo Otto. De forma a distinguir todos estes conjuntos de dados, o gráfico apresenta-se traçado com diferentes cores, padrões de linha e preenchimento de respetivos pontos. As cores variam consoante a riqueza da mistura reagente e cada cor diz respeito a apenas um valor de riqueza. O estilo de traço varia conforme a relação de expansão, sendo que, simulações com relação de expansão igual a 1 representam os valores obtidos segundo o ciclo Otto. Por fim, para as simulações cuja razão molar entre os combustíveis é igual a 8, os seus respetivos pontos não possuem preenchimento

A análise do gráfico demonstra que, em primeira instância, apenas é possível observar que, a partir de α igual 7°, a produção de NO atinge valores muito próximos do zero. Para além disso, apenas se consegue observar os resultados relativos à variação para o caso do ciclo Otto, logo, é possível aferir que as linhas traçadas se encontram sobrepostas. Deste modo, conclui-se que a produção é congelada nos instantes iniciais do movimento, de maneira similar ao ciclo Otto. Por outro lado, é possível pressupor que, dadas as condições finais de queima idênticas para os casos com igual razão molar de combustível e igual riqueza de mistura reagente, as variações, no que diz respeito à produção, possam, inicialmente, ser muito semelhantes, independentemente da relação de expansão.

Resultados e Discussão

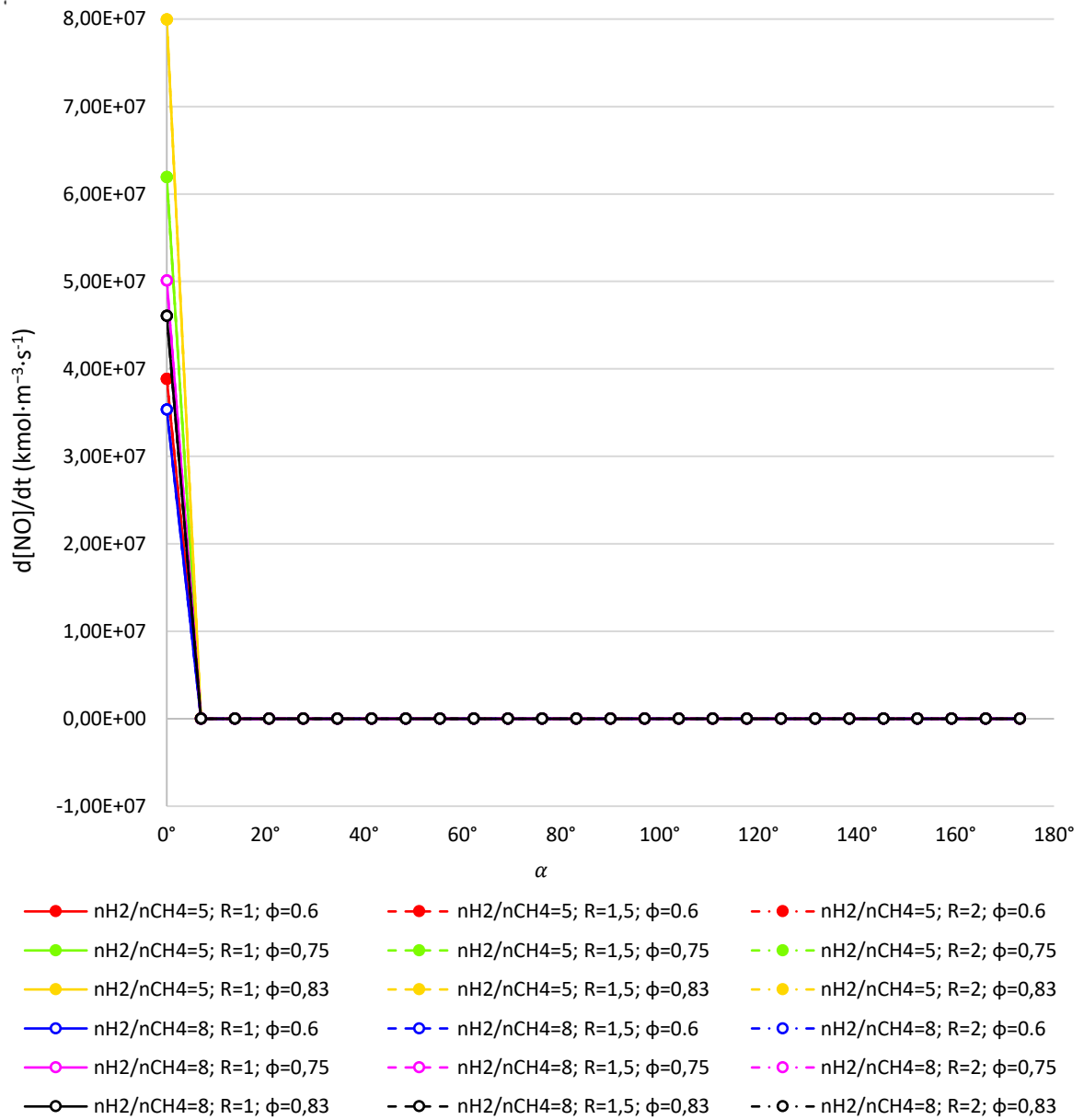


Figura 21-Gráfico da variação da produção de NO ao longo da expansão para um motor de ciclo Atkinson.

Através da aproximação infinitesimal da produção aos primeiros instantes do ciclo para cada uma das relações de expansão consideradas, Figura 22, é possível verificar a hipótese anteriormente proposta. Em consequência, as hipóteses propostas para o caso do ciclo Otto podem também ser adotadas para este ciclo. Isto é, no início da expansão, para uma maior proporção molar de combustível, maior será o valor da produção correspondente. Da mesma forma, o aumento da riqueza da mistura reagente, é refletido no aumento da produção associada.

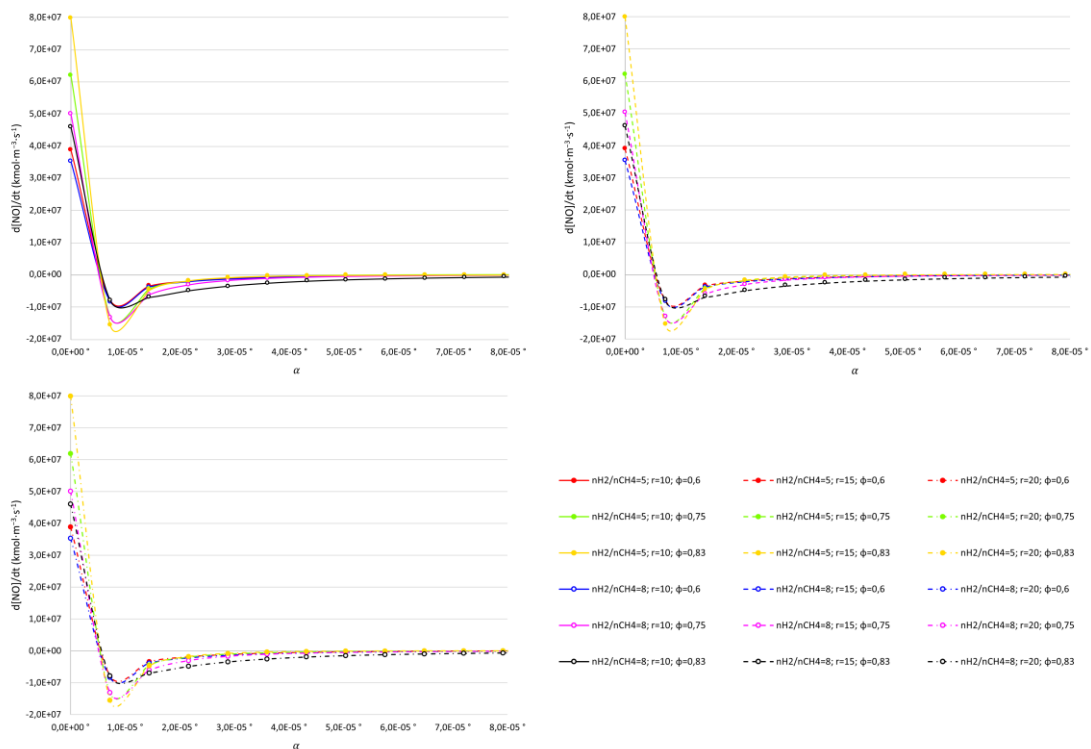


Figura 22-Gráficos da variação da produção de NO aproximada infinitesimalmente aos instantes iniciais da expansão para o ciclo Atkinson.

A variação da temperatura ao longo da expansão ocorre conforme representado no gráfico da Figura 23. A análise deste gráfico permite a identificação de alguns padrões similares ao ciclo Otto para parâmetros como a riqueza e a proporção molar entre combustíveis. Uma vez que a diferença entre ambos os ciclos se prende com a maior razão de expansão, em comparação com a razão de compressão, é possível observar que, no início, as simulações que apenas diferem na razão de expansão possuem valores de temperatura iguais, pelo que, tem o mesmo ponto inicial. Não obstante, o aumento da relação de expansão permite uma diminuição considerável da temperatura ao longo e, posteriormente, no fim do ciclo.

Resultados e Discussão

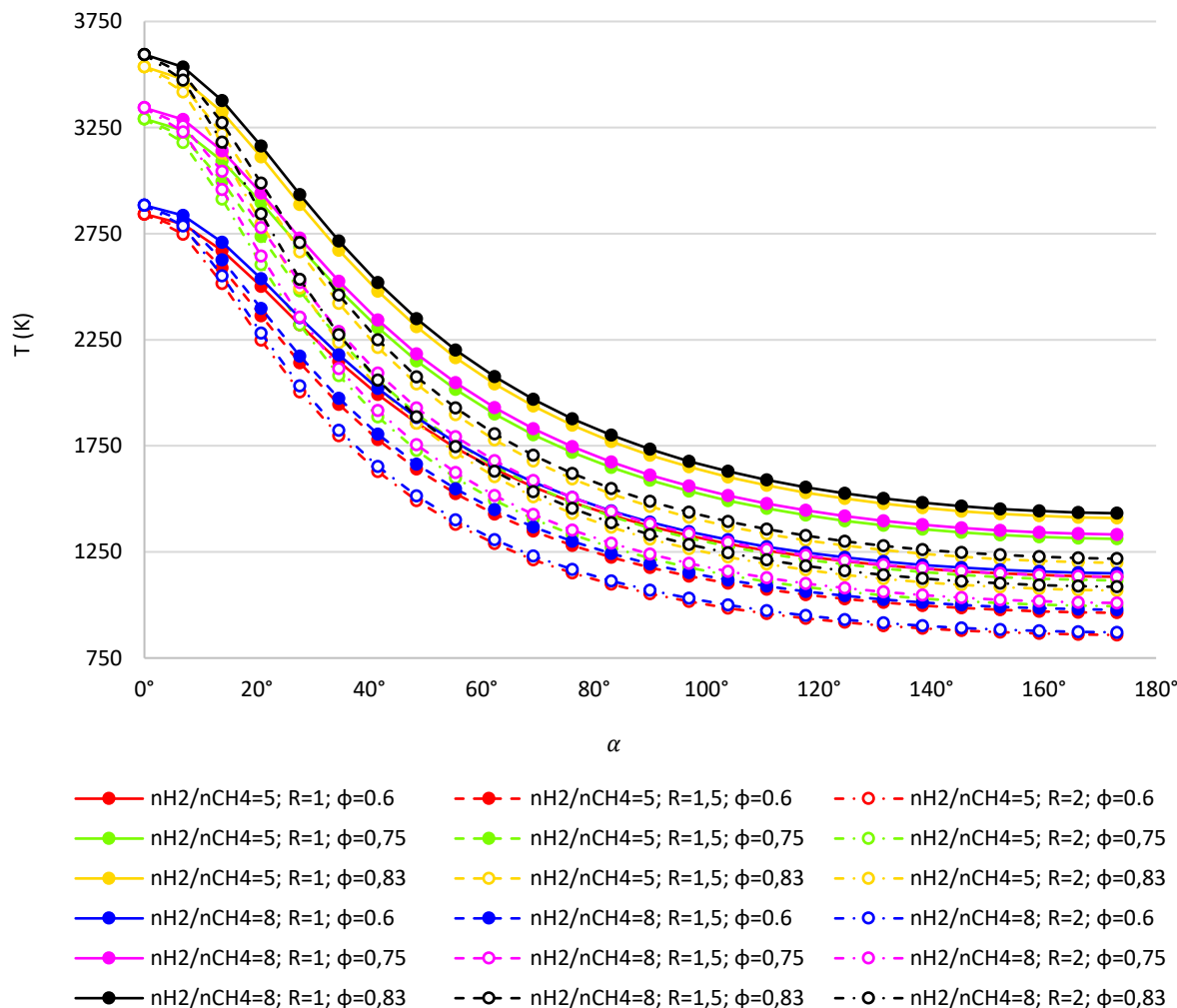


Figura 23-Variação da temperatura ao longo da expansão para um motor de ciclo Atkinson..

Em geral, para ambos os ciclos, as semelhanças entre a produção de NO e a temperatura apresentam as mesmas tendências. Em virtude disso, é possível concluir que a variação da produção ao longo da expansão está intimamente ligada com a variação da temperatura. O resultado disso é refletido na variação da própria concentração de NO ao longo da expansão, Figura 24. Através da análise deste gráfico, é possível concluir que, inicialmente, todas as simulações possuem concentrações de monóxido de azoto próximas, contudo, ao longo da expansão vão variando a diferentes taxas.

Relativamente à razão molar entre os combustíveis, é possível verificar um padrão consistente, onde as simulações com maior proporção molar possuem maiores concentrações ao longo da expansão. Esta premissa é a grande diferença em relação ao anterior ciclo analisado. Apesar de ter sido anteriormente proposta, a confirmação visual apenas foi conseguida neste ciclo, uma vez que, nos casos onde meramente se variou a relação de expansão, as condições iniciais foram obrigatoriamente iguais. Assim, resultaram, primordialmente, em condições de equilíbrio no final da queima iguais e de produção de monóxido de azoto muito semelhantes.

Em suma, se, inicialmente, a flutuação dos valores da concentração em condições parecidas é pouca ou nenhuma, é possível identificar o padrão supracitado, assim, é plausível concluir que a concentração de monóxido de azoto no final da expansão, também se encontra fortemente dependente dos resultados da queima. Em outro ponto de vista, a diferença da proporção molar entre ambos os combustíveis não produziu desvios expressivos, contudo, o panorama poderá ser alterado se a proporção aumentar em grande escala.

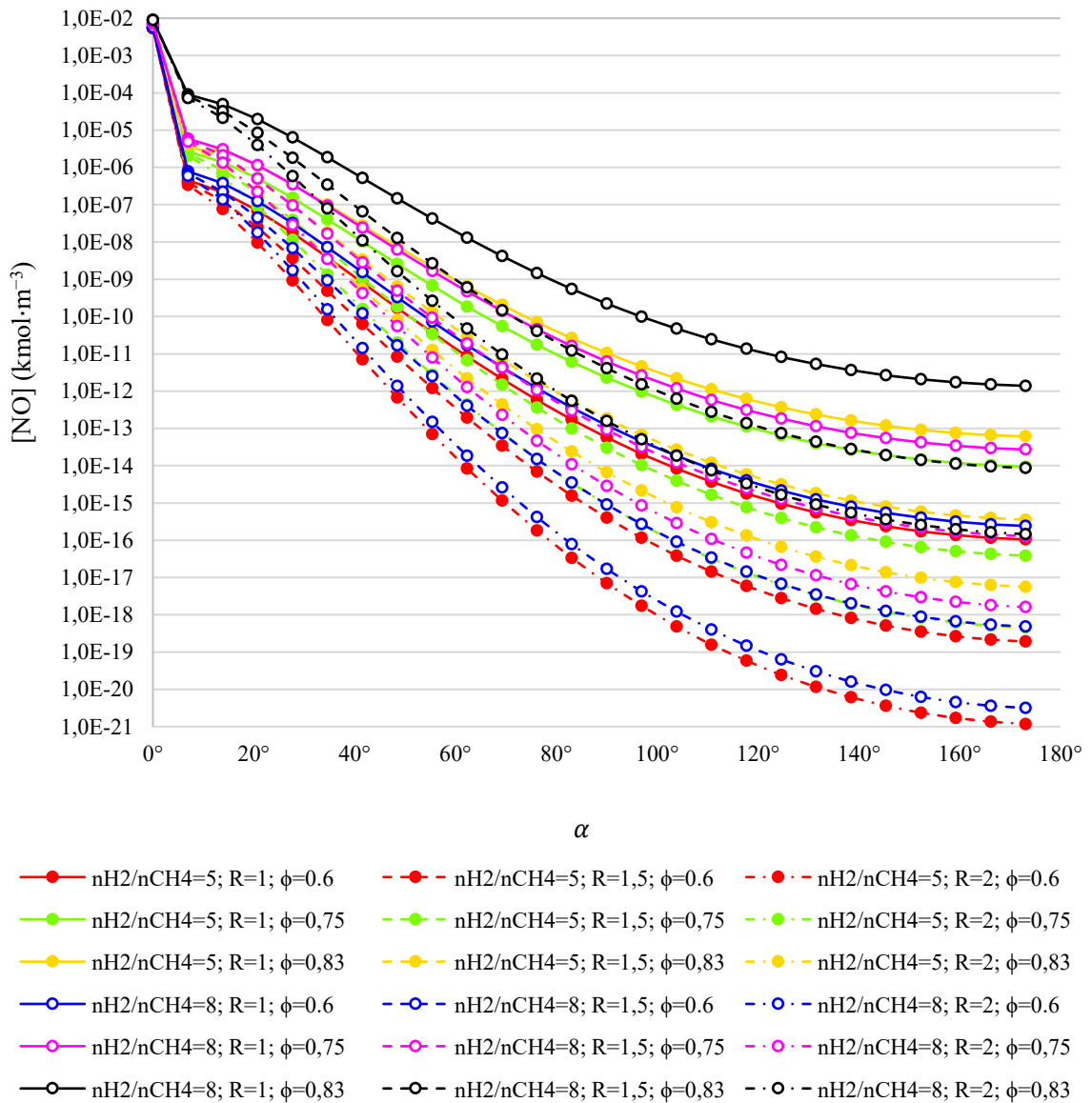


Figura 24-Variação da concentração de NO ao longo da expansão para um motor de ciclo Atkinson.

4.2.3. Emissões

De forma análoga ao proposto na análise dos resultados referentes ao ciclo Otto, caso se considere que os valores das concentrações finais relativa ao monóxido de azoto são, na realidade, as quantidades expelidas para a atmosfera então, no gráfico da Figura 25 estão presentes as concentrações, em ppm_v, em função da riqueza da mistura para as simulações realizadas.

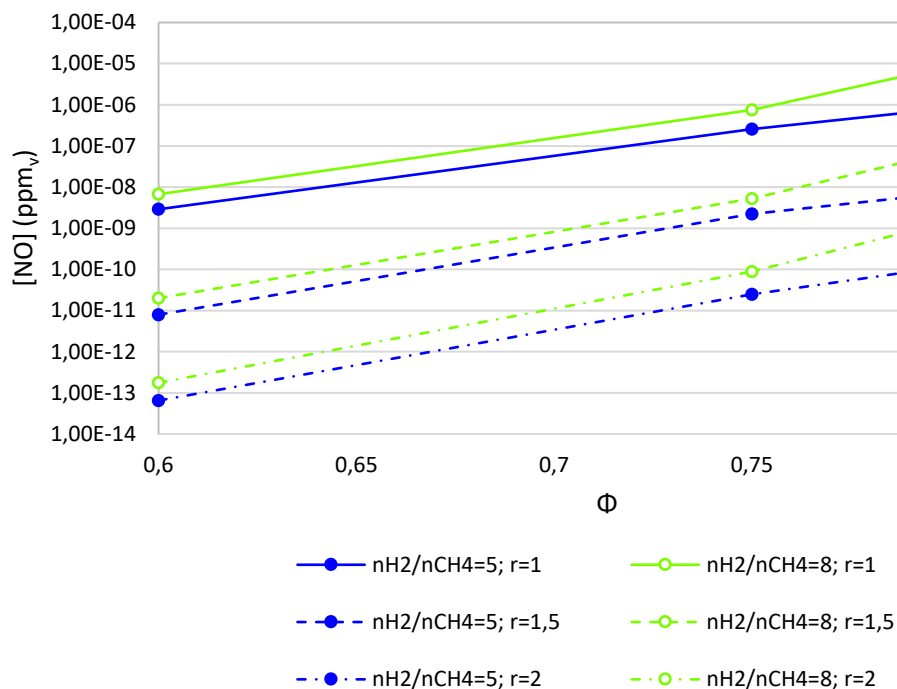


Figura 25- Concentrações finais em ppmv de NO em função da riqueza da mistura reagente para um motor de ciclo Atkinson.

A análise do gráfico revela que a disparidade entre as simulações realizadas para um ciclo Otto, rotuladas como r=1, e para um ciclo Atkinson é grande, independentemente da riqueza da mistura comparada. Por outro lado, é ainda possível afirmar que, a menor concentração obtida para o caso do ciclo Otto aproxima-se da situação onde o ciclo Atkinson apresenta quer a maior relação de expansão quer a maior riqueza. Isto é, o melhor caso do ciclo Otto é, em termos de emissões, um dos piores casos para o ciclo Atkinson.

De um ponto de vista de trabalho específico, é espectável que o ciclo Atkinson, por se tratar de um ciclo sobre-expandido, produza mais trabalho por unidade de massa de mistura em condições análogas às do que o ciclo Otto. Tal é possível averiguar com base nos gráficos de contorno A e B da Figura 26, onde se encontram representadas as relações trabalho específico, em função da riqueza da mistura e da relação de expansão, para proporções molares de 5 e 8, respetivamente.

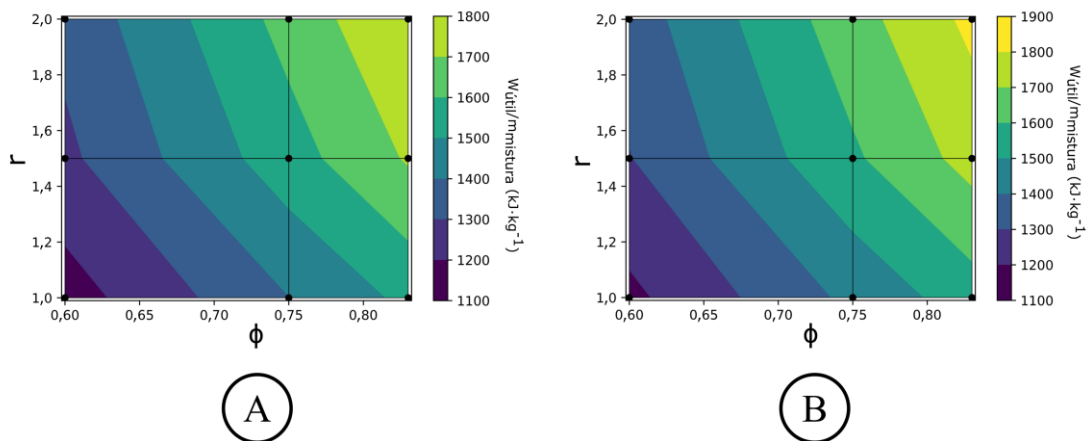


Figura 26-Gráficos de contorno do trabalho específico segundo o ciclo Atkinson.

A comparação entre ambos o gráfico demonstrou que, a diferença entre as duas proporções molares para pontos análogos não é substancial, premissa congruente com a formulada para o ciclo Otto. Dentro de cada gráfico é ainda possível observar que o trabalho específico em causa acompanha o crescimento da relação de expansão. Assim, e visto que em nenhum dos casos se atingiu a expansão total, é possível prever melhorias significativas mediante um aumento da relação de expansão, dentro dos limites físicos e termodinâmicos.

Um aspeto relevante na análise, quando cruzada a informação do gráfico das anteriores figuras, Figura 25 e Figura 26, é que o trabalho e a concentração de monóxido de azoto têm comportamentos dispares com o aumento da relação de expansão, ou seja, o aumento deste parâmetro permite maior produção de trabalho e menor concentração final de NO. Este facto é realçado quando é traçado o gráfico da razão entre a massa de NO final e o trabalho útil, Figura 27.

No referido gráfico encontram-se ainda os valores respeitantes às normas EURO VI e EURO VII para os limites das emissões de NO_x em estrada estipulados para os pesados. Face ao já referido quando comparado com o ciclo Otto, os resultados obtidos encontram-se bastante abaixo do já estipulado na norma, deste modo, os resultados obtidos para este ciclo vieram apenas para acentuar tal disparidade, pelo que, a aplicação prática do mesmo pode trazer benefícios ainda maiores neste quesito, face ao ciclo Otto.

Resultados e Discussão

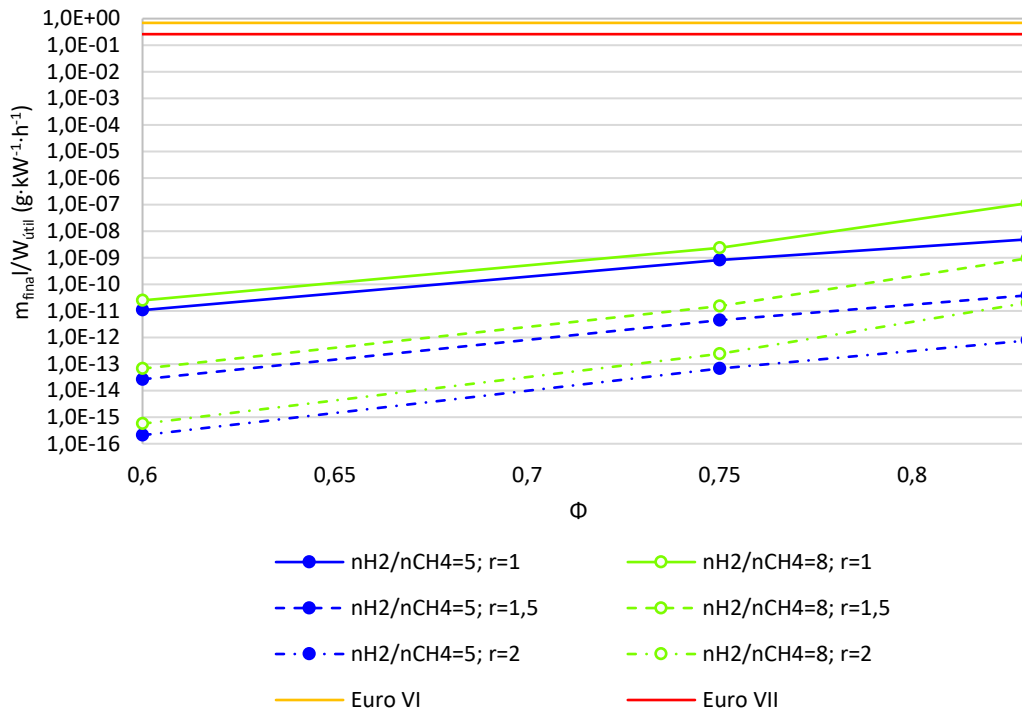


Figura 27-Comparação dos resultados obtidos entre a razão da massa de NO e o trabalho útil de um motor de ciclo Atkinson e as norma EURO VI e EURO VII.

5. Conclusão

Neste capítulo estão apresentadas as conclusões finais do trabalho, que advieram da discussão atrás elaborada. Para além disso, são ainda expostas as limitações do trabalho encontradas durante a realização do mesmo e, por fim, são sugeridos alguns temas que podem ser trabalhados numa eventual extensão dentro do tema tratado neste trabalho

5.1. Conclusões finais

Neste trabalho foram feitas análise da produção de monóxido de azoto para dois ciclos diferentes, com a mesma cilindrada. A análise foi essencialmente feita sob um ponto de vista teórico onde foram introduzidas algumas aproximações, como assunção das propriedades de um gás perfeito para o ar, para facilitar a modelagem dos ciclos. Os resultados obtidos para o ciclo Otto, o primeiro ciclo a ser estudado, culminaram na elaboração de um artigo científico. Visto que, até a data, por ainda se encontrar em escrutínio por parte do jornal *Sustainability*, optou-se por apenas se apresentar, no APÊNDICE B, a primeira página do mesmo.

No cômputo geral dos resultados conseguidos, as primeiras conclusões obtidas foram que, quer a variação da velocidade de rotação do mecanismo cinemático, quer a variação da politrópica, não introduzem diferenças consideráveis, no que diz respeito à concentração de monóxido de azoto. De seguida, para o cálculo do equilíbrio químico, aquando da queima, para as simulações de ambos os ciclos, observou-se conclusões idênticas na variação da riqueza da mistura reagente. Isto é, o aumento deste parâmetro resultou em um aumento de temperatura, pressão e concentração de NO. Este padrão é também notório, sobretudo para o ciclo Atkinson, quando se aumento a razão molar entre os combustíveis, apesar de não causar diferenças de ordem maior.

No início da expansão, a produção de NO tem grande ordem independentemente do ciclo, contudo, decresce rapidamente até atingir valores muito próximos de zero, praticamente congelando a produção deste elemento. Inicialmente, dada a quantidade de pontos presentes no gráfico, verificou-se que seria a partir de um α igual a 7° que a produção de NO congelaria, posteriormente, apurou-se que esse fenómeno se inicia mais cedo, podendo quase ser considerado como instantâneo. Outro aspeto observado está associado à magnitude da produção, que varia de maneira análoga às condições iniciais. Ou seja, aumenta conforme o aumento da riqueza da mistura reagente, mas também, com a diminuição da razão molar entre os combustíveis. O mesmo se observou, quando analisado o ciclo Otto, para uma diminuição da razão de compressão. Em contrapartida, a análise do ciclo Atkinson mostrou que, para

condições iniciais iguais, onde apenas a relação de expansão é variada, a produção é praticamente igual. Assim, conclui-se que a produção de monóxido de azoto está fortemente dependente dos resultados da queima, quer seja no âmbito da temperatura ou no âmbito do equilíbrio químico.

Ao logo da expansão, quer a concentração de NO, quer a temperatura, vão diminuindo, fruto do aumento do volume disponível no motor. No caso da concentração de NO, essa variação é tanto maior quanto menor for a riqueza, independentemente do ciclo. Da mesma maneira o aumento da razão de expansão tal como da relação de expansão, provoca também um grande impacto na variação deste indicador ao longo do processo, ao contrário do aumento da razão molar entre combustíveis. Da mesma maneira, o aumento da variação da temperatura está, também, mais associado ao aumento da razão de expansão e, por consequência, ao aumento da relação de expansão. A variação da riqueza da mistura e da razão molar entre combustíveis, por sua vez, não têm um impacto tão grande na variação desta grandeza ao longo da expansão.

Por fim, é possível concluir que, concentrações finais menores estão, sobretudo, associadas a menores riquezas, o que é evidenciável em casos cuja razão molar entre combustíveis não se alterou, sendo fornecida a mesma quantidade de combustível e, em teoria, libertada a mesma quantidade de calor no processo. Assim, e tendo em conta o sobredito, a diminuição da temperatura está diretamente relacionada como a diminuição da concentração final de NO. Por outro lado, a redução da concentração final de NO está também associada com o aumento da razão de compressão ou com o aumento da relação de expansão. Então, uma solução que incorpore ambas os critérios, com razões de compressão iguais ou superiores a 10, pode parecer a mais interessante, uma vez que se reflete também no aumento do trabalho útil. Em suma, face às atuais normas de emissões de NO_x, os resultados gerais da queima de uma mistura de hidrogénio e metano em condições de queima pobre segundo o ciclo Otto, obteve resultados bastante promissores no panorama atual.

5.2. Limitações e trabalhos futuros

Uma das ideias iniciais deste trabalho contemplava a avaliação do equilíbrio químico, para além da cinética química, no decorrer da expansão. Apesar ter sido possível a modelização em Python deste processo, a carga computacional era extremamente grande uma vez que envolvia a aplicação de um *solver* para cada um dos 10⁸ cálculos a efetuar, para uma das simulações.

Seria ainda possível estender este estudo, pressupondo a adição de um conjunto de fatores, como a incorporação da recirculação dos gases queimados arrefecidos, EGR arrefecido, ao ar que, a par do que foi referido na literatura, provoca uma diminuição na temperatura. Em outro ponto de vista poderia ainda ser estudada a adição de hidrogénio em outro tipo de ciclos, como o ciclo de ignição por compressão, devido à alta temperatura de ignição ou ainda, a aplicação a um ciclo rotativo, ciclo Wankel, devido ao facto de ser um motor mais compacto, em comparação com os tradicionais motores alternativos. Por fim, e dada a admissão, no presente caso, ser feita à pressão atmosférica, o estudo em ciclos sobrealimentados poderia também surgir como uma hipótese.

Conclusão

Referências

- [1] Inamuddin, T. Altalhi, S. M. Adnan, and M. A. Amin, Eds., *Materials for Hydrogen Production, Conversion, and Storage*. Scrivener Publishing LLC, 2023.
- [2] M. Sankir and N. Sankir, Eds., *Hydrogen Electrical Vehicles*. Scrivener Publishing LLC, 2023.
- [3] Z. Stępień, “A comprehensive overview of hydrogen-fueled internal combustion engines: Achievements and future challenges,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 20, Oct. 2021, doi: 10.3390/en14206504.
- [4] “European Green Deal - Consilium.” Accessed: Jan. 02, 2024. [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/>
- [5] A. Alagumalai, A. Jodat, O. Mahian, and B. Ashok, “NOx formation chemical kinetics in IC engines,” *NOx Emission Control Technologies in Stationary and Automotive Internal Combustion Engines: Approaches Toward NOx Free Automobiles*, pp. 39–68, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-823955-1.00002-4.
- [6] B. Ashok, A. N. Kumar, A. Jacob, and R. Vignesh, “Emission formation in IC engines,” *NOx Emission Control Technologies in Stationary and Automotive Internal Combustion Engines: Approaches Toward NOx Free Automobiles*, pp. 1–38, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-823955-1.00001-2.
- [7] B. Sonntag, *Fundamentos da termodinâmica*, Eighth edition. John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- [8] Y. A. Çengel and M. A. Boles, *Termodinâmica 7 a Edição Inclui CD Com versão educacional do programa EES para resolução de problemas*, Seventh edition. The McGraw-Hill Companies, Inc., 2011.
- [9] Jorge. Martins, *Motores de combustão interna*. Publindústria, 2006.
- [10] J. B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill Education , 2018.
- [11] R. K. Rajput, *Internal Combustion Engines*, Third Edition. Laxmi Publications (P) Ltd., 2016.
- [12] V. GANESAN, *Internal Combustion Engines*, Fourth Edition. Tata McGraw Hill Education Private Limited, 2017.
- [13] R. Stone, *Introduction to Internal Combustion Engines*, Third edition. Macmillan Education UK, 1999. doi: 10.1007/978-1-349-14916-2.
- [14] N. N. (Norman N. Greenwood and A. (Alan) Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Second edition. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [15] R. B. Gupta, Ed., *HYDROGEN FUEL Production, Transport, and Storage*. Taylor & Francis Group, LLC, 2009.
- [16] Y. H. Teoh *et al.*, “A review on production and implementation of hydrogen as a green fuel in internal combustion engines,” *Fuel*, vol. 333, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.126525.
- [17] H. L. Yip *et al.*, “A review of hydrogen direct injection for internal combustion engines: Towards carbon-free combustion,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, no. 22, Nov. 2019, doi: 10.3390/app9224842.
- [18] Y. R. Hossein Ali and D. Shin, “Green Hydrogen Production Technologies from Ammonia Cracking,” *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 21, Nov. 2022, doi: 10.3390/en15218246.
- [19] J. Martins and F. P. Brito, “Alternative fuels for internal combustion engines,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 15, Aug. 2020, doi: 10.3390/en13164086.

Referências

- [20] A. M. Elgarahy *et al.*, "Hydrogen production from wastewater, storage, economy, governance and applications: a review," *Environ Chem Lett*, vol. 20, no. 6, pp. 3453–3504, Dec. 2022, doi: 10.1007/s10311-022-01480-3.
- [21] M. Geißelbrecht, F. Auer, S. Kiermaier, and P. Wasserscheid, "Wasserstofflogistik: flüssige organische Wasserstoffträger: Die flüssige Pfandflasche für unsere Energie," *Chemie in Unserer Zeit*, 2023, doi: 10.1002/ciuz.202300017.
- [22] J. Geiling *et al.*, "Operational experience with a liquid organic hydrogen carrier (LOHC) system for bidirectional storage of electrical energy over 725 h," *J Energy Storage*, vol. 72, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108478.
- [23] J. D. Ampah *et al.*, "Investigating the evolutionary trends and key enablers of hydrogen production technologies: A patent-life cycle and econometric analysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 96, pp. 37674–37707, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.258.
- [24] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and O. M. Popoola, "Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29. Elsevier Ltd, pp. 15072–15086, Jun. 07, 2019. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [25] W. Shi, X. Yu, H. Zhang, and H. Li, "Effect of spark timing on combustion and emissions of a hydrogen direct injection stratified gasoline engine," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 8, pp. 5619–5626, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.060.
- [26] I. Rolo, V. A. F. Costa, and F. P. Brito, "Hydrogen-Based Energy Systems: Current Technology Development Status, Opportunities and Challenges," *Energies (Basel)*, vol. 17, no. 1, p. 180, Dec. 2023, doi: 10.3390/en17010180.
- [27] D. Akal, S. Öztuna, and M. K. Büyükkakin, "A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 35257–35268, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.001.
- [28] L. M. Das, "Hydrogen engines: A view of the past and a look into the future," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 6, pp. 425–443, Jan. 1990, doi: 10.1016/0360-3199(90)90200-I.
- [29] J. Gao, X. Wang, P. Song, G. Tian, and C. Ma, "Review of the backfire occurrences and control strategies for port hydrogen injection internal combustion engines," *Fuel*, vol. 307. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2022. doi: 10.1016/j.fuel.2021.121553.
- [30] 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. Elsevier Ltd, pp. 6480–6498, Nov. 01, 2022. doi: 10.1016/j.egyr.2022.04.079.
- [31] X. Yu, H. Wu, Y. Du, Y. Tang, L. Liu, and R. Niu, "Research on cycle-by-cycle variations of an SI engine with hydrogen direct injection under lean burn conditions," *Appl Therm Eng*, vol. 109, pp. 569–581, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.08.077.
- [32] E. Porpatham, A. Ramesh, and B. Nagalingam, "Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 2057–2065, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.001.
- [33] Y. Du, X. Yu, J. Wang, H. Wu, W. Dong, and J. Gu, "Research on combustion and emission characteristics of a lean burn gasoline engine with hydrogen direct-injection," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 3240–3248, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.025.
- [34] Y. Karagöz, E. Orak, L. Yüksek, and T. Sandalcı, "EFFECT OF HYDROGEN ADDITION ON EXHAUST EMISSIONS AND PERFORMANCE OF A SPARK IGNITION ENGINE," *Environ Eng Manag J*, vol. 14, no. 3, pp. 665–672, 2015, doi: <https://doi.org/10.30638/eemj.2015.074>.

Referências

- [35] S. O. Akansu, S. Tangöz, N. Kahraman, M. İ. İlhak, and S. Açıkgöz, "Experimental study of gasoline-ethanol-hydrogen blends combustion in an SI engine," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25781–25790, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.014.
- [36] B. Shadidi, G. Najafi, and T. Yusaf, "A review of hydrogen as a fuel in internal combustion engines," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 19, Oct. 2021, doi: 10.3390/en14196209.
- [37] C. Sopena, P. M. Diéguez, D. Sáinz, J. C. Urroz, E. Guelbenzu, and L. M. Gandía, "Conversion of a commercial spark ignition engine to run on hydrogen: Performance comparison using hydrogen and gasoline," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1420–1429, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.090.
- [38] S. Verhelst and T. Wallner, "Hydrogen-fueled internal combustion engines," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 35, no. 6, pp. 490–527, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.pecs.2009.08.001.
- [39] C. M. White, R. R. Steeper, and A. E. Lutz, "The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1292–1305, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.001.
- [40] S. Falfari, G. Cazzoli, V. Mariani, and G. M. Bianchi, "Hydrogen Application as a Fuel in Internal Combustion Engines," *Energies (Basel)*, vol. 16, no. 6, Mar. 2023, doi: 10.3390/en16062545.
- [41] S. R. Turns, *AN INTRODUCTION TO COMBUSTION-Concepts and Applications*, THIRD EDITION. McGraw-Hill, 2012.
- [42] A. Lanz, J. Heffel, and C. Messer, "Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies," 2001. Accessed: Dec. 14, 2023. [Online]. Available: https://rosap.ntl.bts.gov/view/dot/14966/dot_14966_DS1.pdf
- [43] C. K. Westbrook and F. L. Dryer, "CHEMICAL KINETIC MODELING OF HYDROCARBON COMBUSTION," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 10, pp. 1–57, 1984, doi: 10.1016/0360-1285(84)90118-7.
- [44] K. W. Ragland and K. M. Bryden, *Combustion Engineering*, Second edition. CRC Press & Taylor & Francis Group, 2011.
- [45] M. S. (Martin S. Silberberg, *Principles of general chemistry*, Third Edition. McGraw-Hill, 2013.
- [46] M. Bishop, *An Introduction to Chemistry*, 1st edition. Benjamin Cummings.
- [47] B. ASHOK, Ed., *NOx EMISSION CONTROL TECHNOLOGIES IN STATIONARY AND AUTOMOTIVE INTERNAL COMBUSTION ENGINES*, 1st Edition. Matthew Deans, 2021.
- [48] P. Wexler, Ed., *Encyclopedia of toxicology*, Second edition. Hardbound, 2005.
- [49] C. R. Ferguson and A. T. Kirkpatrick, *Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences*, Third Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [50] D. Iverach, K. S. Basden, and N. Y. Kirov, "FORMATION OF NITRIC OXIDE IN FUEL-LEAN AND FUEL-RICH FLAMES," *Symposium (International) on Combustion*, 1973, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(73\)80071-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(73)80071-2).
- [51] F. Khodamrezaee and A. Keshavarz, "Thermodynamic and experimental analysis of hydrogen addition to CNG in a spark ignition engine for emission reduction," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2020, doi: 10.1080/15567036.2020.1743388.
- [52] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, and S. J. Klippenstein, "Modeling nitrogen chemistry in combustion," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 67, pp. 31–68, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.pecs.2018.01.002.

Referências

- [53] S. M. Shahed and H. K. Newhall, "Kinetics of Nitric Oxide Formation in Propane-Air and Hydrogen-Air-Diluent Flames," *Combust Flame*, vol. 17, pp. 131–137, doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(71\)80041-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(71)80041-3).
- [54] R. Miller, G. Davis, G. Lavoie, C. Newman, and T. Gardner, "A Super-Extended Zel'dovich Mechanism for Nox Modeling and Engine Calibration," *SAE Transactions*, vol. 107, pp. 1090–1100, 1998, [Online]. Available: <http://www.jstor.org/stable/44736596>
- [55] "Euro 7: Conselho adota novas regras sobre limites de emissões para automóveis de passageiros, veículos comerciais ligeiros e camiões - Consilium." Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/pt/press/press-releases/2024/04/12/euro-7-council-adopts-new-rules-on-emission-limits-for-cars-vans-and-trucks/>
- [56] "REGULAMENTO (UE) 2018/ 858 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO - de 30 de maio de 2018," *Jornal Oficial da União Europeia*, 2018, Accessed: Dec. 16, 2023. [Online]. Available: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2018.151.01.0001.01.ENG
- [57] "European Commission-Press release Next Steps." 2022. Accessed: Dec. 22, 2023. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_6495
- [58] "Regulamento (CE) n° 692/2008 da Comissão," *Jornal Oficial da União Europeia*, 2012, Accessed: Dec. 15, 2023. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2012:142:FULL>
- [59] J. Dornoff and F. Rodríguez, "Euro 7: The new emission standard for light-and heavy-duty vehicles in the European Union," 2024, Accessed: May 29, 2024. [Online]. Available: <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-16960-2023-REV-1/>
- [60] D. Crolla, D. G. Foster, T. Kobayashi, and N. Vaughan, Eds., *Encyclopedia of Automotive Engineering*. Wiley, 2015.
- [61] S. Lee, G. Kim, and C. Bae, "Lean combustion of stratified hydrogen in a constant volume chamber," *Fuel*, vol. 301, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121045.
- [62] H. Kiat Ng, Ed., *Advances in Internal Combustion Engines and Fuel Technologies*. InTech, 2013. doi: 10.5772/50231.
- [63] S. Song, "Emission Control Systems—Oxides of Nitrogen," in *Encyclopedia of Automotive Engineering*, Wiley, 2014, pp. 1–16. doi: 10.1002/9781118354179.auto108.
- [64] C. Kannan and T. Vijayakumar, "Application of exhaust gas recirculation for NOx reduction in CI engines," *NOx Emission Control Technologies in Stationary and Automotive Internal Combustion Engines: Approaches Toward NOx Free Automobiles*, pp. 189–222, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-823955-1.00007-3.
- [65] A. Maia, E. Ferreira, M. C. Oliveira, L. F. Menezes, and A. Andrade-Campos, "Numerical optimization strategies for springback compensation in sheet metal forming," in *Computational Methods and Production Engineering: Research and Development*, Elsevier Inc., 2017, pp. 51–82. doi: 10.1016/B978-0-85709-481-0.00003-3.
- [66] S. C. Chapra and R. P. Canale, *Numerical methods for engineers*, SEVENTH EDITION. New York: McGraw-Hill Education, 2015.

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.

NOME: Joaquim Oliveira Campos

ISEP, Porto, 14 de junho de 2024

Declaração de Integridade

Apêndice A

Rotina escrita de acordo com a linguagem de programação *Python*:

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
@author: Joaquim Campos
"""

%reset -s -f
%clear
import numpy as np
import scipy as sc
import sympy as sp
import pandas as pd
import os as os
import datetime as data_e_tempo

# contadores
contador=0
registo=0
auxiliar_estimativa=0
# Caminho onde será guardado o ficheiro excel formato xlsx
def caminho():
    #Nomes das pastas
    pastas=["Nome do combustivel:", "Nome da pasta:", "Nome do ficheiro:"]
    caminho="./Resultados" #caminho inicial
    for nn in range(0, len(pastas)):
        var_bol=False
        while var_bol!=True:
            pst=input("{}".format(pastas[nn]))

            if not os.path.exists(caminho+"{}".format(pst)) and nn<(len(pastas)-1):
                os.mkdir(caminho+"{}".format(pst))
                var_bol=True
            elif nn<(len(pastas)-1):
                if nn==pastas.index("Nome da pasta:"):
                    var_bol2=False
                    while var_bol2!=True:
                        decision=input("A pasta já existe,pretende subescrever?"
                                      "\nDigite 's' para sim ou 'n' para não:")
                        if decision=="s":
                            import shutil as sht
                            sht.rmtree(caminho+"{}".format(pst))
                            os.mkdir(caminho+"{}".format(pst))
                            var_bol=True
                            var_bol2=True
                        elif decision!="s" and decision!="n":
                            print("A opção escolhida não está disponível."
                                  "\nIntroduza a opção em letra minúscula!")
                        else:var_bol2=True;print("Reintroduza um novo nome.")
                    else: var_bol=True
                else:var_bol=True
            caminho=caminho+"{}".format(pst)
        return caminho

# Alteração do ficheiro excel
def excel(castanha, azul, verde, rosa, caminho):
    import pandas as pd
    from win32com.client import Dispatch
```

Apêndice A

```
castanha=pd.DataFrame(np.mat(castanha))
castanha.columns=["alpha (graus)", "tempo (s)", "X (m)", "Vx/vpms", \
                 "Pressão (bar)", "Temperatura (K)"]
azul=pd.DataFrame(np.mat(azul))
azul.columns=["CO2 [kmol/m^3]", "CO [kmol/m^3]", "H2 [kmol/m^3]", \
             "H2O [kmol/m^3]", "NO [kmol/m^3]", "O2 [kmol/m^3]", \
             "N [kmol/m^3]", "N2 [kmol/m^3]", "O [kmol/m^3]", \
             "OH [kmol/m^3]", "H [kmol/m^3]"]

verde=pd.DataFrame(np.mat(verde))
verde.columns=["Kn1f [m^3/kmol/s]", "Kn1r [m^3/kmol/s]", "Kn2f [m^3/kmol/s]", \
              "Kn2r [m^3/kmol/s]", "Kn3f [m^3/kmol/s]", "Kn3r [m^3/kmol/s]"]

rosa=pd.DataFrame(np.mat(rosa))
rosa.columns=["CO2 [kmol/m^3/s]", "CO [kmol/m^3/s]", "H2 [kmol/m^3/s]", \
             "H2O [kmol/m^3/s]", "NO [kmol/m^3/s]", "O2 [kmol/m^3/s]", \
             "N [kmol/m^3/s]", "N2 [kmol/m^3/s]", "O [kmol/m^3/s]", \
             "OH [kmol/m^3/s]", "H [kmol/m^3/s]"]

res_concatenate=pd.concat([castanha,azul,verde,rosa],axis=1)
with pd.ExcelWriter(caminho+".xlsx") as excelsaida:
    res_concatenate.to_excel(excelsaida,sheet_name="Resultados",index=False)
xl = Dispatch('Excel.Application')
xlsPath=os.path.abspath(__file__)
xlsPath=xlsPath[:-len(os.path.basename(__file__))+1]+caminho[1:]+".xlsx"
wb = xl.Workbooks.open(xlsPath)
ws = wb.Worksheets(1)
ws.Range("A1:AH1").Font.Bold = True #Fonte em Negrito
ws.Range("A1:L23").Font.Size = 12 #Tamanho da Fonte das células informadas
ws.Range("A1:F1").Interior.ColorIndex =45 #Colorir o interior das células
ws.Range("G1:Q1").Interior.ColorIndex =33 #Colorir o interior das células
ws.Range("R1:W1").Interior.ColorIndex =43 #Colorir o interior das células
ws.Range("X1:AH1").Interior.ColorIndex =38 #Colorir o interior das células
xl.Quit()
return

# validação dos inputs
def validacao(x,y):
    val_var=False
    try:
        x=eval(x)
    except NameError:
        val_var=False
        print("O tipo de dados introduzido não é válido!\nTente novamente!")
        return val_var
    except TypeError:
        val_var=False
        print("O tipo de dados introduzido não é válido!\nTente novamente!")
        return val_v
    except SyntaxError:
        val_var=False
        print("O tipo de dados introduzido não é válido!\nTente novamente!")
        return val_var
    if x>y:
        val_var=False
        print("Erro:O numero é maior do que {}!".format(y))
    else:
        val_var=True
    return val_var

# Inputs temporais incrementais (1), frações molares(2), biela manibela (3),
# expansão (4):
```

```

def incremento_temporal():
    # %clear
    temp_arr_name=["Incremento temporal, em segundos",\
                  "Numero de registos a gravar","Numero de rotações por minuto"]
    temp_arr=[]
    x=len(temp_arr_name)
    for n in range(0,x):
        bol_var=False
        while bol_var!=True:
            val=input("{}:" .format(temp_arr_name[n]))
            bol_var=validacao(val,sp.oo)
            val=eval(val)
            temp_arr.append(val)
        tempoexp=30/temp_arr[2]
        temp_arr.append(tempoexp)
        numcalc=temp_arr[3]/temp_arr[0]
        temp_arr.append(numcalc)
        saltoentreg=temp_arr[4]/temp_arr[1]
        temp_arr.append(saltoentreg)
    return temp_arr

#inputs de frações molares:
def fracoes_molares():
    # %clear
    frac_mol_per_name=["CO2", "CO", "H2", "H2O", "NO", "O2", "N", "N2", "O", "OH", "H"]
    frac_mol_per=[]
    x=len(frac_mol_per_name)
    for n in range(0,x):
        bol_var=False
        while bol_var!=True:
            val=input("% fração molar de {}= " .format(frac_mol_per_name[n]))
            bol_var=validacao(val, 100)
            val=eval(val)
            frac_mol_per.append(val)
    return frac_mol_per

#inputs das características geométricas do motor:
def biela_man():
    # %clear
    biela_man_name=["Qual o comprimento da biela em metros=",\
                   "Qual o comprimento da manibela em metros="]
    biela_man=[]
    x=len(biela_man_name)
    for n in range(0,x):
        bol_var=False
        while bol_var!=True:
            val=input("{}" .format(biela_man_name[n]))
            bol_var=validacao(val,sp.oo)
            val=eval(val)
            biela_man.append(val)
    return biela_man

# inputs da taxa de expansão e da expoente politrópica:
def expansao_func():
    # %clear
    expansao_name=["Qual a taxa de expansão=", "Qual a expoente politrópica="]
    expansao=[]
    x=len(expansao_name)
    bol_var=False
    for n in range(0,x):
        bol_var=False
        while bol_var!=True:
            val=input("{}" .format(expansao_name[n]))

```

Apêndice A

```
        bol_var=validacao(val,sp.oo)
        val=eval(val)
        expansao.append(val)
    return expansao
# inputs relativos à pressão e à temperatura:
def valores_temp_press():
    # %clear
    inpress_temp_name=["Qual a pressão inicial em bar=",\
                      "Qual a temperatura inicial em Kelvin="]
    inpress_temp=[]
    x=len(inpress_temp_name)
    bol_var=False
    for n in range(0,x):
        bol_var=False
        while bol_var!=True:
            val=input("{}" .format(inpress_temp_name[n]))
            bol_var=validacao(val,sp.oo)
            val=eval(val)
            inpress_temp.append(val)
    return inpress_temp

# cálculos relativos à cinemática do mecanismo:
def mecanismo_cine(bi_man,rpm,dt,re):
    R=bi_man[1]
    l=bi_man[0]
    alpha=np.radians(rpm*(360/60)*dt)
    S=R*np.cos(alpha)+(((l**2)-(R**2)*(np.sin(alpha)**2)))**(1/2)
    X=(l+R)-S
    vxporvps=1+((X*(re-1))/(2*R))
    return vxporvps,np.degrees(alpha),X
# =====
# calculo de concentrações molares iniciais
# =====
# passagem de fração molar para concentração molar:
def concentracoes_molares(frac_mol,inpress_temp):
    con_mol_in=[]
    val=0
    for n in range(0,len(frac_mol)):
        val=(frac_mol[n]*inpress_temp[0])*((8.31446*inpress_temp[1])**-1)
        con_mol_in.append(val)
    return con_mol_in
# calculo das taxas de reação:
def taxa_reacao(temp):
    tx_arr=[]
    KN1F=(1.8*(10**11))*np.exp(-38370/temp);tx_arr.append(KN1F)
    KN1R=(3.8*(10**10))*np.exp(-425/temp);tx_arr.append(KN1R)
    KN2F=(1.8*(10**7))*temp*np.exp(-4680/temp);tx_arr.append(KN2F)
    KN2R=(3.8*(10**6))*temp*np.exp(-20820/temp);tx_arr.append(KN2R)
    KN3F=(7.1*(10**10))*np.exp(-450/temp);tx_arr.append(KN3F)
    KN3R=(1.7*(10**11))*np.exp(-24560/temp);tx_arr.append(KN3R)
    return tx_arr
#calculo da produção
def zeldovich(conc_mol,tx):
    producao_arr=[]
    concentration_name=["co2", "co", "h2", "h2o", "no", "o2", "n", "n2", "o", "oh", "h"]
    pco2=0
    pco=0
    ph2=0
    ph2o=0
    pno=conc_mol[8]*conc_mol[7]*tx[0]+conc_mol[6]*conc_mol[5]*tx[2]+\
        conc_mol[6]*conc_mol[9]*tx[4]-conc_mol[6]*conc_mol[4]*tx[1]-\
        conc_mol[4]*conc_mol[8]*tx[3]-conc_mol[4]*conc_mol[10]*tx[5]
    po2=-conc_mol[5]*conc_mol[6]*tx[2]+conc_mol[4]*conc_mol[8]*tx[3]
```

```

pn=conc_mol[8]*conc_mol[7]*tx[0]-conc_mol[4]*conc_mol[6]*tx[1]-\
    conc_mol[6]*conc_mol[5]*tx[2]+conc_mol[4]*conc_mol[8]*tx[3]-\
    conc_mol[6]*conc_mol[9]*tx[4]+conc_mol[4]*conc_mol[10]*tx[5]
pn2=-conc_mol[7]*conc_mol[8]*tx[0]+conc_mol[4]*conc_mol[6]*tx[1]
po=-conc_mol[7]*conc_mol[8]*tx[0]+conc_mol[4]*conc_mol[6]*tx[1]+\
    conc_mol[5]*conc_mol[6]*tx[2]-conc_mol[8]*conc_mol[4]*tx[3]
poh=-conc_mol[9]*conc_mol[6]*tx[4]+conc_mol[4]*conc_mol[10]*tx[5]
ph=conc_mol[9]*conc_mol[6]*tx[4]-conc_mol[4]*conc_mol[10]*tx[5]
for n in range(0,len(concentration_name)):
    producao_arr.append(eval("p{}".format(concentration_name[n])))
return producao_arr
#correção da pressão e da temperatura
def calc_polyexp(pressao_i,temperatura_i,vx_vpms,politropica):
    n_pressao=pressao_i*((1/vx_vpms)**politropica)
    n_temperatura=temperatura_i*((1/vx_vpms)**(politropica-1))
    n_press_temp=[n_pressao,n_temperatura]
    return n_press_temp
#correção das concentrações molares
def corr_con_mol(con_in,producao,delta_tempo,vol_corrigido):
    corr_mol=[]
    for n in range(0,len(con_in)):
        val=(con_in[n]+producao[n]*delta_tempo)*vol_corrigido
        corr_mol.append(val)
    return corr_mol

# =====
# Código principal
# =====

# INPUTS INICIAIS:
deltat=0
temp_arr=incremento_temporal()
frac_mol_per=fracoes_molares() #retorna as frações molares do primeiro equilíbrio
biela_man=biela_man() #comprimento de biela,manibela
expansao=expansao_func()
inpress_temp=valores_temp_press() #retorna pressão e temperatura inicial
caminho_excel_string=caminho()
#NÃO IMPUTS:
vxporvpms_c,alpha_c,x_c=mecanismo_cine(biela_man,temp_arr[2],deltat,expansao[0])
volume_arr=[vxporvpms_c]
con_mol_in=concentracoes_molares(frac_mol_per,inpress_temp)
con_mol=con_mol_in[:]
taxas_reac_arr=taxa_reacao(inpress_temp[1])
prod=zeldovich(con_mol_in,taxas_reac_arr)

castanha=[alpha_c,deltat,x_c,vxporvpms_c]+inpress_temp[:]
matriz_castanha=[castanha]
azul=con_mol_in[:]
matriz_azul=[azul] #
verde=taxas_reac_arr[:]
matriz_verde=[verde] #
rosa=prod[:]
matriz_rosa=[rosa] #

#Inicio do ciclo de cálculo
while deltat<temp_arr[3]:
    # tempo decorrido desde o inicio da expansão
    deltat=deltat+temp_arr[0]
    #calculo de vx/vps, alpha, e o X
    vxporvpms_c,alpha_c,x_c=mecanismo_cine(biela_man,temp_arr[2],deltat,\
        expansao[0])
    #calculo do volume corrigido

```

Apêndice A

```
vol_corr=volume_arr[-1]/vxporvpms_c
#Novo calculo da pressão e temperatura
newpress_temp=calc_poliexp(inpress_temp[0], inpress_temp[1],vxporvpms_c,\
                           expansao[1])
#calculo das concentrações molares novas
con_mol=corr_con_mol(con_mol,prod,temp_arr[0], vol_corr)
#calculo das taxas de reação
taxas_reac_arr=taxa_reacao(newpress_temp[1])
#Calculo da produção
prod=zeldovich(con_mol,taxas_reac_arr)
#armazenamento do valor do volume acima calculado
volume_arr[0]=vxporvpms_c
#avalia se é para registrar e imprime a percentagem da simulação completa
if contador<temp_arr[5]:
    contador=contador+1
    estimativa=round((deltat/temp_arr[3])*100,1)
    if contador==1 and registo==0:
        datadeinicio=data_e_tempo.datetime.now()
    if auxiliar_estimativa!= estimativa:
        datamomentanea=data_e_tempo.datetime.now()
        diferenca_datas=datamomentanea-datadeinicio
        horas_dt,resto_horas=divmod(diferenca_datas.seconds,3600)
        minutos_dt,segundos_dt=divmod(resto_horas, 60)
        auxiliar_estimativa=estimativa
        print("{} %  ({}:02):{}:02):{}:02}").format(estimativa,horas_dt,\
                                                    minutos_dt,segundos_dt))
else:
    #registo nas respetivas matrizes
    castanha=[alpha_c,deltat,x_c,vxporvpms_c]+newpress_temp[:]
    matriz_castanha.append(castanha)
    azul=con_mol[:]
    matriz_azul.append(azul)          #
    verde=taxas_reac_arr[:]
    matriz_verde.append(verde)      #
    rosa=prod[:]
    matriz_rosa.append(rosa)
    contador=0
    registo=registo+1

#passagem para excel
matriz_castanha=np.mat(matriz_castanha)
matriz_azul=np.mat(matriz_azul)
matriz_verde=np.mat(matriz_verde)
matriz_rosa=np.mat(matriz_rosa)
excel_trs=excel(matriz_castanha,matriz_azul,matriz_verde,matriz_rosa,\
                caminho_excel_string)
```

Apêndice B



Article

NO formation in combustion engines fuelled by mixtures of hydrogen and methane

Joaquim Campos ¹, Leonardo Ribeiro ^{1,2}, Joaquim Monteiro ^{1,2,*}, Gustavo Pinto ^{1,2} and Andresa Baptista ^{1,2}

¹ CIDEM, ISEP, Polytechnic of Porto, Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 431, 4249-015 Porto, Portugal; 1220145@isep.ipp.pt (J.C.); lsr@isep.ipp.pt (L.R.); gflp@isep.ipp.pt (G.F.P.); absa@isep.ipp.pt (A.B.)

² INEGI—Institute of Science and Innovation in Mechanical and Industrial Engineering, 4200-465 Porto, Portugal

* Correspondence: jfmo@isep.ipp.pt (J.M.)

Abstract: The present work addresses the production of nitrogen oxides in ICE burning hydrogen mixed with methane. It was built a mathematical model that allows the calculation of nitrogen oxide emissions from such combustion; this model uses the extended chemical kinetic mechanism of Zeldovich. Numerical simulations were carried out on the production of NO, varying the following variables: proportion of H₂ to CH₄, the equivalence ratio of the reactant mixture, the compression ratio and the engine speed. The essential purpose was to assess how NO production is affected by the mentioned variables. The main assumptions are: (i) Otto cycle; (ii) instantaneous combustion; (iii) chemical equilibrium reached just at the end of combustion; (iv) the formation of NO only during the expansion stroke of pistons. Results were obtained for various proportions of hydrogen and methane, various equivalence ratios, speed of rotations and compression ratios of an engine. In short, the results obtained in the current work show that the lowering of the equivalence ratio leads to lower concentration of NO; that increasing the compression ratio also lowers the concentration of NO; that the NO production occurs until shortly after the beginning of the expansion stroke; finally, that the NO concentration at the engine exhaust is not very sensitive to de H₂/CH₄ ratio in the fuel mixture.

Keywords: SI engines; NO formation; Hydrogen combustion; Hydrogen and methane combustion

Citation: Campos, J.; Ribeiro, L.; Monteiro, J.; Pinto, G.; Baptista, A. NO formation in combustion engines fuelled by mixtures of hydrogen and methane. *Sustainability* **2024**, *16*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxx>

Academic Editor(s): Name

Received: date

Revised: date

Accepted: date

Published: date



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The energy consumed is mostly generated from fossil fuel sources such as natural gas, gasoline, diesel and coal. The current way of using fossil fuels as a primary source of energy is becoming increasingly unsustainable and emissions from the combustion of such fuels have increased and become an increasingly serious problem. As a carrier of energy free of carbon, hydrogen represents an alternative to fossil fuels. Its use in conventional combustion engines offers a future-oriented solution, as it is carbon-free, easily obtainable in technological terms and with good combustion performance [1], [2].

The idea of using H₂ as a fuel dates back to the beginning of the 20th century with the use of H₂ in around 1000 vehicles [3], [4], this idea later recovered in the 1970s due to the influence of the energy crisis of that decade [3], [4], [5]. However, vehicles powered with internal combustion engines (ICE) and fuelled by hydrogen did not go beyond demonstration projects during the rest of the second half of the 20th century, mainly due to high costs associated with obtaining hydrogen, with expensive suitable engines and the lack of H₂-refueling stations [5], [6].

Nowadays, the use of hydrogen is studied both for use in fuel cells for electric vehicles (FCEV) which, despite having a low or no production of pollutants, has a short useful