



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Rodrigo do Patrocínio Maia

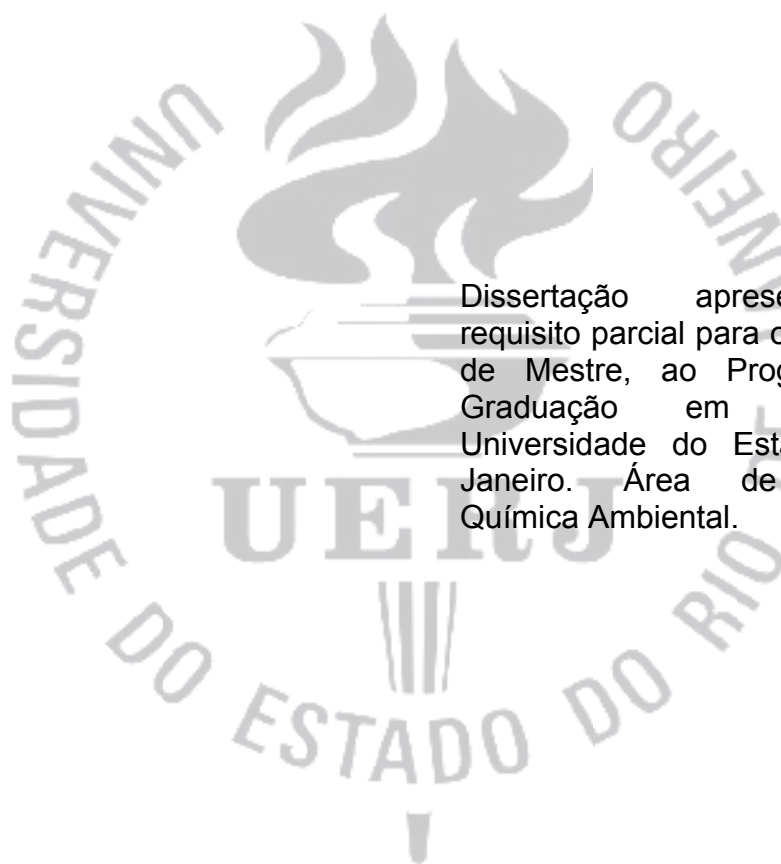
**Estudo da formação de poluentes via simulação numérica de
modelos cinéticos de frações da gasolina**

Rio de Janeiro

2017

Rodrigo do Patrocínio Maia

**Estudo da formação de poluentes via simulação numérica de modelos
cinéticos de frações da gasolina**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Baptista

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

M217 Maia, Rodrigo do Patrocinio

Estudo da formação de poluentes via simulação numérica de modelos cinéticos de frações da gasolina. / Rodrigo do Patrocinio Maia– 2017.

91 f.

Orientador: Leonardo Baptista

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Combustão - Teses. 2. Poluentes atmosféricos – Teses. 3. Fuligem – Teses. I. Baptista, Leonardo II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 536.46

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data


Rodrigo do Patrocínio Maia

**Estudo da formação de poluentes via simulação numérica de modelos
cinéticos de frações da gasolina**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovado em: 20 de fevereiro de 2017.

Orientador:



Prof. Dr. Leonardo Baptista

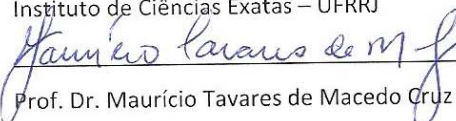
Faculdade de Tecnologia – UERJ

Banca Examinadora:



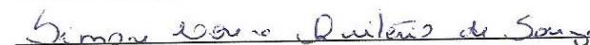
Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt

Instituto de Ciências Exatas – UFRRJ



Prof. Dr. Mauricio Tavares de Macedo Cruz

Instituto de Química – UERJ



Prof. Dra. Simone Lorena Quitério de Souza

Coordenação de Gestão Ambiental – IFRJ

Rio de Janeiro

2017

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, por ter me dado todo o suporte ao longo destes anos, pois sem ele seria impossível ter chegado aqui, a toda minha família.

Ao meu orientador, Prof. Doutor Leonardo Baptista, por toda a ajuda e demonstração de força de vontade, pela excelente orientação, apontando os melhores caminhos, dando estímulos para o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade demonstrada nesses anos.

Aos meus amigos Izidro Correia, Nicolas Juriti Nazareth, MonickAlves da Cruz Rola, Ricardo Almeida, Paulo Vinicius França Veiga, Elaine Gomes da Silva e Lusiana Paiva dos Reys que de alguma forma me ajudaram nessa caminhada.

A UERJ, por ter cedido toda a infraestrutura disponível para realizar este trabalho de pesquisa.

A todos aqueles, que embora não citados nominalmente, contribuíram direta e indiretamente para a execução deste trabalho.

À CAPES, FAPERJ e a Peugeot pelo apoio financeiro.

Ao James Ianni por colaborar com o nosso trabalho de pesquisa cedendo novas versões do Kintecus[®] para o nosso grupo de pesquisa.

RESUMO

MAIA, Rodrigo do Patrocínio. *Estudo da formação de poluentes via simulação numérica de modelos cinéticos de frações da gasolina*. 2017. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O aumento do uso de biocombustíveis não é apenas uma solução para substituição das matrizes energéticas à base de petróleo, mas também uma alternativa para minimizar as emissões de poluentes atmosféricos. Porém, quando se fazem alterações deste tipo, é necessário que se faça um estudo detalhado dos possíveis impactos que tais mudanças poderão promover. Muitos estudos têm sido realizados com o intuito de entender o efeito dos biocombustíveis quando misturados a gasolina. Já foi observado a redução da concentração dos materiais particulados (MP), na fração do MP₁₀, no entanto houve um aumento da contribuição das partículas com diâmetro menores que 2,5 µm, sendo que estas últimas apresentam um potencial toxicológico maior que o MP₁₀. Neste trabalho foi realizada uma avaliação dos principais poluentes formados durante o processo de combustão da mistura da gasolina contendo etanol via modelos cinéticos de combustão da gasolina. O modelo utilizado e proposto em nosso trabalho é uma junção do mecanismo de combustão da gasolina de Mehlet *et al.*, (2012), com os modelos da combustão do etanol e do n-butano que inclui a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de Marinov *et al.*, (1999, 1998) e modelo contendo reações de compostos nitrogenados propostos por Hori *et al.*, (2008). Para a validação dos modelos cinéticos foi realizada a determinação do tempo de ignição comparando os resultados do trabalho com dados da equação empírica proposta por Cancino *et al.*, (2011). A simulação encontrou dois HPA com elevadas concentrações, o fluoranteno e o fluoreno com concentrações de 1,36 e 53,78 µg/mL respectivamente. Também foi possível mostrar que a concentração de CO aumenta com o aumento da concentração de etanol na gasolina e a concentração de NOx diminui.

Palavras-chave: Emissões. Fuligem. Material Particulado. HPA.nitro-HPA. Combustão etanol-gasolina.

ABSTRACT

MAIA, Rodrigo do Patrocinio. *Study of the formation of pollutants by numerical simulation kinetic models for gasoline fractions*. 2017. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017

The increase in the use of biofuels is not only a solution to replace the energy mix based on oil, but has also been adopted by the ability to minimize emissions of air pollutants by combustion processes. However to make such types of changes, it is necessary to perform a detailed study of the potential impacts related to these changes. Many studies have been conducted in order to understand the behavior of biofuels when blended to gasoline. It was observed the reduction in concentrations of particulate matter (PM) in the fraction of PM₁₀, however there was an increase in particles with diameter smaller than 2.5 µm. which present higher toxicity than PM₁₀ particles. In this study was evaluated the main pollutants formed during the combustion process of the ethanol-gasoline mixture by kinetics models of gasoline combustion. The used and proposed model is composed by four models: the Mehl's mechanism for gasoline combustion (Mehl *et al.*, 2012), the combustion model of ethanol and n-butane that includes the formation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) of Marinov *et al.*, (1998, 1998), and the reaction for nitrogenated compounds proposed by Horiet *et al.*, (2008). The proposed model was validated by comparison of ignition delay time calculated by the simulations with the equation proposed by Cancino *et al.*, (2011). The model predicts the formation of fluorene and fluoranthene as the major PAH formed during combustion. The evaluation of the effect of ethanol addition in the gasoline indicates the increase of CO concentration and decrease of NO_x concentration as the ethanol concentration increase.

Keywords: Emissions. Soot. Particulate Matter. PAH. nitro-PAH. Combustion ethanol-gasoline.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática das etapas do ciclo Otto.....	15
Figura 2 -	Representação esquemática das etapas do ciclo Diesel.....	16
Figura 3 -	Mecanismo de formação da fuligem em função da energia livre de Gibbs em um sistema com benzeno-acetileno-hidrogênio a 1800K.....	32
Figura 4 -	Mecanismo de formação de HPA a partir do iso-octano, n-Heptano e Tolueno.....	33
Figura 5 -	Mecanismo de formação do 2-Nitronaftaleno.....	33
Figura 6 -	Correlação das emissões de NOx e HC com o percentual de etanol a 2000 rpm.....	37
Figura 7 -	Correlação das emissões de NOx e HC com o percentual de etanol a 3500 rpm.....	39
Figura 8 -	Detalhamento dos erros nas simulações a 1200 K.....	48
Figura 9 -	Aba da planilha model.....	87
Figura 10 -	Aba da planilha species.....	88
Figura 11 -	Aba da planilha parm.....	88
Figura 12 -	Aba da planilha therm.....	89
Figura 13 -	Aba CONTROL.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Dados experimentais obtidos em tubos de choque para uma mistura etanol gasolina em condições estequiométricas.....	21
Tabela 2 -	Relação entre a razão de equivalência e o percentual de excesso de oxigênio.....	23
Tabela 3 -	Valores máximos permitidos para emissões de veículos leves de passageiros.....	25
Tabela 4 -	Lista dos HPA com potencial efeito toxicológicos e suas propriedades.....	28
Tabela 5 -	Concentração de HPA em diferentes condições de operação do motor para gasolina e E10.....	40
Tabela 6 -	Composição da mistura etanol-gasolina adotada neste trabalho.....	45
Tabela 7 -	Erro associado as modificações na razão de equivalência(Φ) para as simulações realizadas a 900K. e 1200K.....	49
Tabela 8 -	Análise da formação de HPA a 900K em diferentes razões de equivalência. Estão informados na tabela o tempo de ignição (τ_{ig}), duração da simulação (t_f)=10 μ s e temperatura final atingida pelo sistema ao longo da simulação (T_f)/[K].....	61
Tabela 9 -	Contribuição das reações de formação de CO e CO ₂ na mistura etanol gasolina a 900K e $\Phi=1$. Variação = %Formação - %Destruição.....	63
Tabela 10 -	Contribuição das reações de formação de NO e NO ₂ na mistura etanol gasolina a 900K e $\Phi=1$. Variação = %Formação - %Destruição.....	65
Tabela 11 -	Contribuição das reações de formação dos HPA que se formaram na mistura etanol gasolina a 900K e $\Phi=1$. Os valores estão normalizados. Variação = %Formação - %Destruição.....	68
Tabela 12 -	Variação dos poluentes encontrados quando se varia a concentração de etanol na mistura com a gasolina a 900K e $\Phi=1$. A porcentagem de etanol adicionado já leva em consideração uma mistura etanol-gasolina contendo 27% de etanol.....	72
Tabela 13 -	Concentração de poluentes não regulamentados formados na mistura do etanol com gasolina a 900K e $\Phi=1$. A porcentagem de etanol adicionado já leva em consideração uma mistura etanol-gasolina contendo 27% de etanol.....	73

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 -	Determinação do tempo de ignição da mistura gasolina-etanol a 1200K e $\Phi=1$	50
Gráfico 2 -	Determinação do tempo de ignição da mistura gasolina-etanol a 900K e $\Phi=1$	51
Gráfico 3 -	Determinação do tempo de ignição da mistura gasolina-etanol a 600K e $\Phi=1$	52
Gráfico 4 -	Concentração do CO ₂ formado na combustão da mistura etanol-gasolina a 900K e $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$	53
Gráfico 5 -	Concentração do CH ₃ CHO, CH ₂ O e CO formados na combustão da mistura etanol-gasolina a 900K e $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$	54
Gráfico 6 -	Concentração dos NO _x formados na combustão da mistura etanol-gasolina a 900K e $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$	55
Gráfico 7 -	Concentração dos NO _x formados na combustão da mistura etanol-gasolina a 900K e $\Phi=1,1$ com $\tau_{ig}=1,15 \mu s$	55
Gráfico 8 -	Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$	58
Gráfico 9 -	Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$	58
Gráfico 10 -	Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$	59
Gráfico 11 -	Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$	59
Gráfico 12 -	Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$	60
Gráfico 13 -	Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-3}$	60
Gráfico 14 -	Contribuição percentual das reações de formação de CO e CO ₂ na mistura etanol gasolina a 900K, $\Phi=1$ e $\tau_{ig}=1,31 \mu s$	64
Gráfico 15 -	Variação de CO e NO _x com o aumento da concentração de etanol na mistura com a gasolina contendo 27% de etanol.....	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BaP	Benzo[a]pireno
BED	Dose biologicamente eficaz
CO	Monóxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos orgânicos voláteis
EPA	EnvironmentProtectionAgency
ETBE	Éteretil-terc-butílico
HC	Hidrocarbonetos
HPAs	Hidrocarboneto policíclicos aromáticos
IC	Ignição por centelha
IEVR	Inventário nacional das emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários
MCI	Motores a combustão interna
MMA	Ministério do Meio Ambiente
nitro-HPAs	Nitro hidrocarboneto policíclicos aromáticos
NMHC	Hidrocarbonetos Não Metanos
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
OMS	Organização Mundial da Saúde
PM	Material particulado
PROCONVE	Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
SO _x	Óxidos de Enxofre
LLNL	Lawrence LivermoreNationalLaboratory

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11
1	OBJETIVO	13
1.1	Objetivo Geral	13
1.2	Objetivos Específicos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Conceitos básicos	14
2.1.1	<u>Motores do ciclo Otto</u>	14
2.1.2	<u>Motores do ciclo Diesel</u>	15
2.2	Mistura etanol-gasolina	16
2.3	Processos de combustão	17
2.4	Cinética em processos de Combustão	17
2.5	Mecanismos de combustão	19
2.5.1	<u>Mecanismos reduzidos</u>	19
2.5.2	<u>Mecanismos detalhados</u>	19
2.6	Determinação da temperatura adiabática de Chama	20
2.7	Determinação do tempo de ignição	20
2.8	Estequiometria em processos de combustão	22
2.9	Relações ar-combustível	22
2.9.1	<u>Razão de equivalência</u>	23
2.9.2	<u>Percentual de excesso de ar</u>	23
2.10	Formação de poluentes durante os processos de combustão da gasolina e da mistura etanol-gasolina	24
2.10.1	<u>Poluentes regulamentados</u>	25
2.10.2	<u>Poluentes não regulamentados</u>	25
2.10.3	<u>Hidrocarboneto policíclico aromático (HPA)</u>	26
2.10.4	<u>Nitro-HPA</u>	33
2.10.5	<u>Fuligem</u>	34
2.10.6	<u>Material particulado</u>	35
2.10.7	<u>Efeito do etanol na mistura da gasolina</u>	36
2.10.8	<u>Efeito da razão de equivalência (Φ)</u>	41
3	METODOLOGIA	42
3.1	Variação da composição de etanol	42
3.2	Mecanismos propostos na combustão da mistura etanol-gasolina	43
3.2.1	<u>Mecanismo da gasolina proposto por Mehlet al., (2012)</u>	43
3.2.2	<u>Mecanismo de etanol proposto por Marinov (1999)</u>	44
3.2.3	<u>Mecanismo proposto por Horiet al., (1998)</u>	44
3.2.4	<u>Mecanismo de formação de HPA proposto por Marinov et al., (1998)</u>	44
3.3	Modelo de gasolina	45

3.4	Seleção dos poluentes formados	45
3.5	Cálculos termodinâmicos	46
3.6	Análise de velocidades	46
3.7	Determinação do tempo de ignição	47
4	RESULTADOS	48
4.1	Validação do mecanismo	50
4.2	Análise dos poluentes formados	52
4.3	Análise das velocidades	63
4.4	Influência da variação da concentração do etanol	69
	CONCLUSÕES	75
	REFERENCIAS	77
	Anexo A - Programa Kintecus®	87

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas misturas entre etanol e gasolina têm sido extensivamente investigadas como alternativa potencial para motores à gasolina (COSTAGLIOLA *et al.*, 2013). De acordo com os pesquisadores a adição de etanol a misturas de combustíveis aumenta a eficiência da combustão pelo aumento da octanagem do combustível e reduz as emissões dos hidrocarbonetos (HC) e de monóxido de carbono (CO). Porém, a hidrofiliabilidade destas misturas contendo etanol, com a água do ar, resulta numa menor estabilidade dos combustíveis aumentando seus custos de transporte e armazenamento (LENG *et al.*, 2008).

Em 2012, a frota de automóveis alcançou a marca aproximada de 27 milhões de unidades, sendo 57% com motorização *flexfuel*, 40% com motorização dedicada a gasolina e apenas 3% ainda dedicados a etanol hidratado de acordo com o inventário nacional das emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários (Ministério do Meio Ambiente (MMA), 2013). A produção de etanol cresceu 4% em 2014 na comparação com 2013, ultrapassando o recorde histórico de 2010 ao atingir 28,6 bilhões de litros de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014). Com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica por fontes móveis (veículos automotores) o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou os Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores: PROCONVE (automóveis) fixando prazos, limites máximos de emissão e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados (MMA, 2015).

Em uma avaliação realizada pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em 2012, concluiu-se que a exposição por materiais particulados de diâmetro menor que 2,5 µm a longos ou curtos períodos, provocaram um aumento da mortalidade, das doenças cardiovasculares e das doenças respiratórias (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 2012), o câncer e a imunodeficiência (CHEHREGANI e KOUHKAN, 2008; FAUST *et al.*, 2004; VARGAS, 2003).

Segundo Lee, Myung e Park, (2009), em muitas pesquisas envolvendo as misturas de etanol-gasolina, observou-se uma redução nas emissões de material particulado (MP) em comparação com a gasolina e seus substitutos. No contexto

toxicológico e epidemiológico, é bem aceito que o MP_{10} não é a fração ideal mais representativa dose biologicamente eficaz (BED), o fato é que grande parte do MP_{10} consiste em componentes de baixa toxicidade, isto se dá pelos padrões de amostragem do material particulado ser realizado em concentração mássica. No entanto, estudos mostram que o número e o diâmetro das partículas dispersas na atmosfera representam melhor os danos provocados à saúde e não a concentração mássica (NAWROT *et al.*, 2009).

Os materiais particulados podem ser classificados como inaláveis ou finos quando o diâmetro de partícula for maior que $2,5 \mu\text{m}$, este tipo de material pode ficar alojado, nas vias aéreas superiores, ocasionando doenças como a asma. As partículas respiráveis ou ultrafinas, isto é, quando o diâmetro de partícula for maior que $0,1 \mu\text{m}$, podem penetrar nos alvéolos pulmonares (OBERDÖRSTER *et al.*, 2004) e nano quando o diâmetro de partícula for menor $0,1 \mu\text{m}$ podem penetrar na corrente sanguínea (KREYLING *et al.*, 2009).

Fuligem é o termo utilizado para os materiais particulados (MP) formados no processo de combustão, compreende os poluentes na fase líquida ou sólida do escapamento do motor (AKIHAMA *et al.*, 2001). Estes compostos incluem elementos perigosos como negro de fumo, hidrocarboneto policíclicos aromáticos (HPA) e os nitro-HPA (OLIVEIRA *et al.*, 2012; CERQUEIRA *et al.*, 2012, 2011; QUISPE *et al.*, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2009; TANG *et al.*, 2005)

Os nitro-HPA, devido ao seu potencial mutagênico, são objetos de maior preocupação, são 2×10^5 mais mutagênicos e 10 vezes mais carcinogênicos que os HPA (DURANT *et al.*, 1996). Eles podem ser gerados a partir das reações dos HPA com radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) durante o dia e por nitrato (NO_3) durante a noite na presença de radicais NO_x (SÖDERSTRÖM *et al.*, 2005). Devido a este risco potencial, alguns estudos estão direcionados ao entendimento de quais etapas influenciam na formação dos nitro-HPA durante os processos de combustão.

Neste trabalho, pretende-se desenvolver uma metodologia para prever a formação dos poluentes atmosféricos não regulamentados, nas misturas de combustíveis de gasolina com etanol, via modelagem computacional em diferentes situações operacionais em motores do ciclo Otto, na etapa de combustão.

1 OBJETIVO

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a formação dos poluentes na combustão da gasolina em condições adiabáticas pelo uso de um modelo cinético completo de ordem zero, e a partir dos resultados obtidos discutir a formação destes poluentes e seus riscos à saúde e ao meio ambiente.

1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a cinética de combustão em altas temperaturas de modelos com gasolina pura, gasolina no atual padrão brasileiro com 27% de etanol, e em diferentes condições estequiométricas em relação ao excesso de oxigênio, que simulem o mais próximo da realidade dos motores do ciclo Otto.
- Modificar o modelo da gasolina adicionando as reações dos modelos de etanol, fuligem e aromáticos.
- Comparação dos resultados obtidos com outros resultados encontrados na literatura.
- Avaliar a formação dos poluentes não regulamentados e os possíveis riscos ambientais associados as suas formações.
- Validação do modelo quando comparado com outros e com as dados das análises laboratoriais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo destina-se a revisão dos conceitos básicos de combustão, tais como cinética da combustão, estequiometria e razão de equivalência, tipos de motores, além de apresentar resultados experimentais que demonstram a possibilidade de formação de HPANos processos de combustão que envolvem a queima da mistura etanol egasolina.

2.1 Conceitos básicos

Os motores à combustão interna (MCI) são máquinas térmicas capazes de transformar a energia térmica, liberada pelas reações químicas durante a queima dos combustíveis, em trabalho mecânico por meio dos movimentos dos motores que podem ser de dois tipos, os motores do ciclo Otto ou motores do ciclo Diesel(MARTINELLI,2008).

2.1.1 Motores do ciclo Otto

Teoricamente, o ciclo tem o seguinte princípio de funcionamento:

1ª etapa: compressão adiabática, a compressão leva os gases a uma certa temperatura, contudo insuficiente para provocar a inflamação.

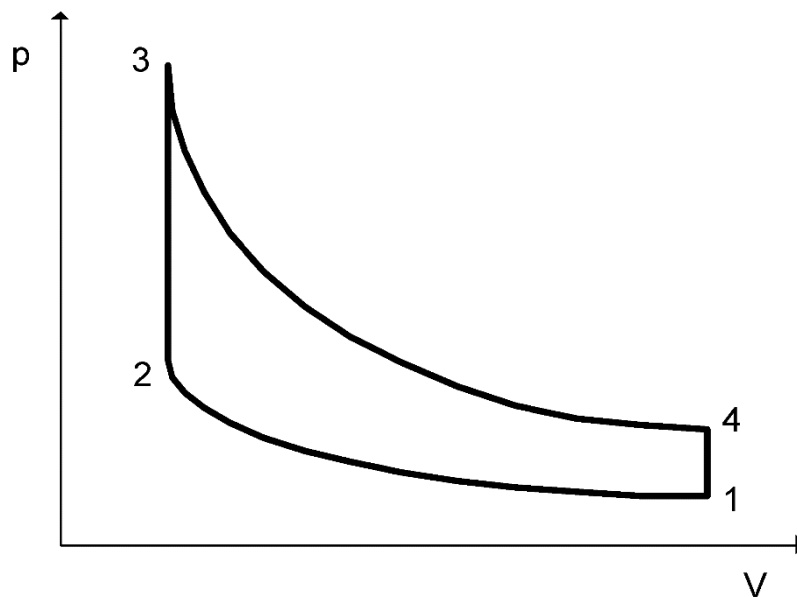
2ª etapa: transformação isovolumétrica, Introduce-se uma fonte capaz de elevar instantaneamente a pressão dos gases (centelha), sem que o haja tempo para o deslocamento do pistão essa transformação de volume constante.

3ª etapa: expansão adiabática, Terminada a inflamação, há uma dispersão da massa gasosa de forma adiabática e ao final ocorre uma redução sensível de pressão.

4ª etapa: expansão isobárica, a abertura do escapamento provoca uma redução acentuada da pressão que leva o interior do cilindro à pressão atmosférica enquanto o pistão bascular permanece em ponto morto(MARTINELLI,2008).

Como pode ser visto a seguir na Figura 1 que mostra as etapas do ciclo Otto.

Figura 1 - Representação esquemática das etapas do ciclo Otto.



Legenda: (1-2) Compressão Adiabática, (2-3) Combustão Isocórica, (3-4) Expansão Adiabática e (4-1) Expansão isobárica

Fonte: http://www.wikiwand.com/gl/Ciclo_Otto adaptado pelo autor

2.1.2 Motores do ciclo Diesel

Diesel, procurou realizar industrialmente um motor concebido segundo o ciclo de Carnot. Porém, essa tentativa se demonstrou impossível. Ele abandonou este ciclo, devido aos riscos que o mesmo apresentava pela elevada compressão (250kg), substituiu-o por um ciclo mais simples, conhecido como o nome de “ciclo Diesel”, cujo detalhe dá-se em seguida.

1ª etapa: Compressão adiabática, O ar puro aspirado é comprimido até atingir uma temperatura capaz de provocar a queima do combustível injetado.

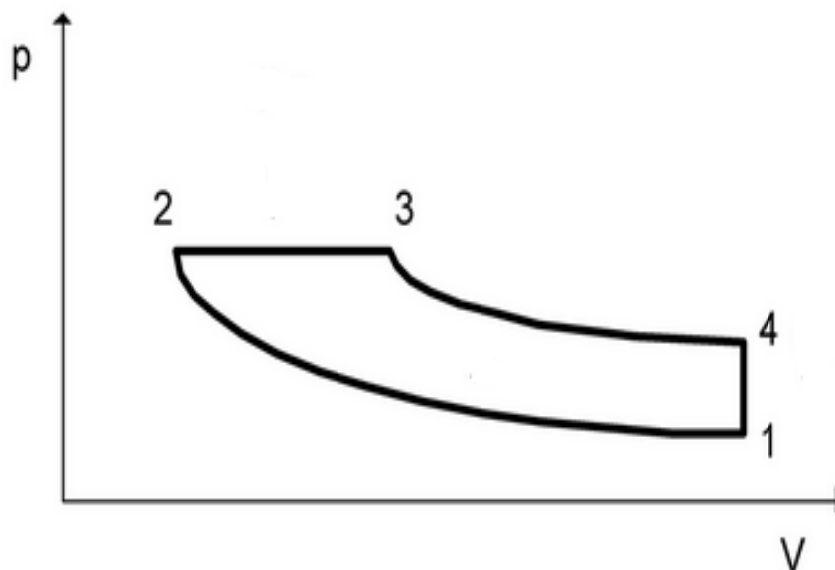
2ª etapa: Combustão isobárica, a combustão ocorre à pressão constante, quando o volume aumenta e a expansão dos gases compensa a queda de pressão devida ao aumento de volume.

3ª etapa: Expansão adiabática, a expansão ocorre sem que haja a troca de calor com as paredes do cilindro.

4ª etapa: exaustão isocórica, a abertura brutal do escapamento produz uma queda rápida da pressão enquanto o pistão báscula em ponto morto (volume constante) (MARTINELLI,2008).

Como pode ser visto a seguir na Figura 2 que mostra as etapas do ciclo Diesel.

Figura 2 - Representação esquemática das etapas do ciclo Diesel



Legenda: (1-2) Compressão Adiabática, (2-3) Combustão Isobárica, (3-4) Expansão Adiabática e (4-1) Expansão isocórica

Fonte: www.if.ufrgs.br/~dschulz/web/ciclo_diesel.htm adaptado pelo autor

No Brasil a Portaria nº 346, de 10 de novembro de 1976, proíbe produção de veículos de passeio com motores do tipo ciclo Diesel, que transportem carga inferior a 1000 kg.

2.2 Mistura etanol-gasolina

A mistura de etanol com a gasolina possui muitas vantagens como aumento do torque do motor e maior eficiência térmica. (YOON e LEE,2011;NAJAFI *et al.*, 2009e BAYRAKTAR,2005) quando comparado com a gasolina o etanol possui octanagem, entalpia e limites de ignição maiores, o que implica em uma maior vantagem em MCI (BALAT,2007). Porém como

desvantagens ele possui uma menor pressão de vapor(PUMPHREY, BRAND e SCHELLER, 2000), é mais corrosivo(BAENA, JARAMILLO e CALDERÓN, 2012), e a partida à frio é um outro problema principalmente em países de clima frio, além da redução da vida útil do motor quando comparado com motores que operam com gasolina pura(BALAT e BALAT, 2009).

2.3 Processos de combustão

Os processos de combustão podem ocorrer de duas formas, com ou sem chama, e por sua vez as chamas podem ser pré-misturadas ou não pré-misturadas (difusas), esta diferença pode ser observada na câmara de combustão de motores de ignição por centelha, onde uma zona fina com uma imensa quantidade de reações químicas propaga-se pela mistura ar-combustível no seu interior. Essa zona de reação é denominada de chama (TURNS,2012).

À medida que a chama se desloca na câmara de combustão, a pressão e a temperatura dos gases não queimados aumentam, devido a um processo de compressão isentrópica. Desta forma, as reações de oxidação desenvolvem diferentes pontos de mistura não queimada, levando à ocorrência de uma rápida combustão em todo o volume de gases não queimados. Essa liberação volumétrica de energia térmica em motores a combustão interna é chamada de autoignição. A este aumento de pressão gera um ruído metálico característico da detonação, conhecido como “batida de pino”. Este efeito é indesejável em motores a combustão interna. Um dos desafios atuais para os projetistas de motores a combustão interna consiste em desenvolver estratégias de minimização da ocorrência da “detonação” (TURNS,2012).

2.4 Cinética em processos de Combustão

Para um entendimento de estudos de processos químicos que envolvem combustão, é essencial saber que as velocidades das reações determinam as velocidades de combustão, e a cinética química influencia as etapas de formação e de destruição dos poluentes (TURNS,2012).

A reação global que representa a combustão pode ser expressa da seguinte forma:



Onde, F , representa o combustível, O_2 , representa o oxidante, Pr , o produto da combustão, “ a ” e “ b ” representam os coeficientes estequiométricos. A partir de dados experimentais é possível determinar a taxa de consumo de combustível, esta taxa é expressa pela seguinte equação (TURNNS, 2012).

$$\frac{d[X_i]}{dt} = -k_i(T)[X_i]^n[X_{O_2}]^m \quad (2)$$

Onde, X_i , é a concentração molar de cada espécie na mistura de combustível em mol/cm³, $k_i(T)$ é a constante de velocidade, que apesar do nome, não é constante e sofre uma forte influência da temperatura, o sinal negativo indica que há consumo de combustível em relação ao tempo, e os expoentes “ n ” e “ m ” indicam a ordem da reação em relação ao combustível e ao oxidante respectivamente. Quando a variação de temperatura no processo não for muito grande é possível expressar $k_i(T)$ de acordo com a equação de Arrhenius (TURNNS, 2012):

$$k_i(T) = A_i \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Onde, A_i , é o fator pré-exponencial, E , é a energia de ativação e R , a constante real dos gases. Porém, quando a faixa de temperatura sofre uma grande variação, é comum representar a equação de Arrhenius com 3 parâmetros, A , E e mi (TURNNS, 2012).

$$k_i(T) = A_i T^{mi} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

2.5 Mecanismos de combustão

O conjunto de reações elementares que descrevem uma reação global é chamado de mecanismo de reação. Os mecanismos de reação podem envolver apenas algumas etapas ou até muitas centenas (TURNER, 2012). A descrição de um mecanismo de reação pode ser feita por um modelo cinético, que contém o número de reações necessárias para a descrição do problema em questão.

2.5.1 Mecanismos reduzidos

A técnica de utilização de mecanismos reduzidos consiste na eliminação de espécies químicas e de reações elementares que não possuem uma importância significativa durante as etapas de simulação, para tal é feita análise de sensibilidade a fim de gerar um mecanismo básico que represente bem o mecanismo detalhado (TOMLIN, 1992).

2.5.2 Mecanismos detalhados

A estratégia de combinar mecanismos em um grande mecanismo detalhado baseia-se na fusão de mecanismos cinéticos simplificados existentes em uma única estrutura, quando duas espécies químicas possuírem a mesma fórmula empírica, então será necessária uma revisão dos bancos de dados termodinâmicos, de forma que, se as entalpias, as capacidades caloríficas e as entropias forem as mesmas, isto significa que as espécies químicas são as mesmas, sendo necessário a remoção das duplicidades (CANCINO *et al.*, 2011).

Andrae (2008) combinou mecanismos cinéticos para a determinação do tempo de ignição de uma mistura de gasolina contendo 5 compostos, etanol, iso-octano, n-heptano, tolueno e diisobutileno (DIB), para isto utilizou os mecanismos do etanol de Marinov (1999), do iso-octano e n-heptano de Curran *et al.* (1998), e tolueno do seu trabalho (ANDRAE, 2007), e o mecanismo do DIB produzido por Metcalfe *et al.*, (2007).

Cancino *et al.*, (2011) realizou o estudo do tempo de ignição para a mistura etanol-gasolina no qual utilizou os modelos cinéticos composto por 1130 espécies e 5342 reações elementares, a partir dos bancos de dados do

modelo atualizado de etanol (CANCINO *et al.*, 2009) com base em Marinov (1999) e em Konnov (2009), em combinação com o modelo proposto por Andrae (2008) para tolueno.

2.6 Determinação da temperatura adiabática de Chama

Considerando um sistema Adiabático ($\delta Q = 0$), sem perdas para o meio externo, e a pressão constante, determinaremos a temperatura final (T_f), que será a temperatura adiabática de chama (T_c), sendo a temperatura máxima que se pode obter para os produtos de combustão. Esta temperatura será obtida por meio de processos matemáticos iterativos, onde a variação da entalpia, ΔH , e a capacidade calorífica, $\overline{C}_{p,i}$, podem ser definidas respectivamente pelas equações 5 e 6.

ΔH

$$= \int_{T_i}^{T_f} \sum_i^1 (n_i \overline{C}_{p,i} dT)$$

(Erro! Indicador não de

$$\overline{C}_{p,i} = R(a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3 + a_{5,i}T^4) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \overline{H}_i(T) = RT & \left(a_{1,i} + \frac{a_{2,i}}{2}T + \frac{a_{3,i}}{3}T^2 + \frac{a_{4,i}}{4}T^3 \right. \\ & \left. + \frac{a_{5,i}}{5}T^4 \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Os valores, $a_{j,i}$ correspondem aos coeficientes dependentes da temperatura, se a temperatura do sistema for maior que a temperatura intermediária, os valores de $\overline{C}_{p,i}$ e $\overline{H}_i(T)$ serão calculados de acordo com os coeficientes de alta temperatura, se a temperatura for menor que a temperatura intermediária, os coeficientes usados serão os de baixa temperatura (WARNATZ, MAAS e DIBBLE, 2006).

2.7 Determinação do tempo de ignição

Cancino *et al.*, (2011) realizou experimentos em tubos de choque para determinar o tempo de ignição para uma mistura multicomponente gasolina com etanol, ele determinou uma expressão para uma mistura quinária contendo iso-octano, n-heptano, tolueno, di-iso-butileno, e etanol que leva em consideração a dependência com a pressão em bar e altas temperaturas na faixa de 980 a 1200K, ele obteve a seguinte expressão.

$$\tau_{ig} = 10^{-1,1 \pm 0,81} \exp\left(\frac{101 \pm 14,3 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) p^{-1,05 \pm 0,3} \quad (8)$$

Desta forma o tempo de ignição, τ_{ig} , é expresso em microssegundos, a pressão, p , é expressa em bar, a constante real dos gases, R , é de 83,14 bar.cm³.mol⁻¹.K⁻¹. A tabela 1 a seguir mostra os resultados dos experimentos realizados em tubos de choque para uma mistura quinária contendo iso-octano, n-heptano, tolueno, di-iso-butileno, e etanol nas respectivas concentrações volumétricas 30,25,22,13 e 10%.

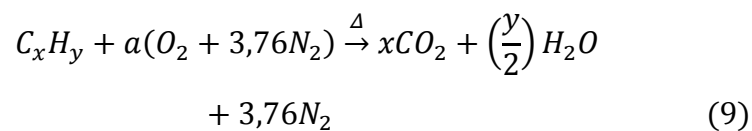
Tabela 1 - Dados experimentais obtidos em tubos de choque para uma mistura etanol gasolina em condições estequiométricas.

Φ	T_5 [K]	P_5 [bar]	τ_{ign} [μ s]
1,0	1220	31,3	26
1,0	1156	27,6	122
1,0	1139	29,5	119
1,0	1100	30,0	204
1,0	1033	28,9	226
1,0	981	28,7	1010
1,0	928	28,3	1761
1,0	884	28,3	2734
1,0	884	33,1	2687
1,0	833	33,3	4176
1,0	779	33,2	4697
1,0	771	32,2	4625
1,0	721	32,7	6873

Fonte: (Cancino *et al.*, 2011) adaptado pelo autor

2.8 Estequiometria em processos de combustão

A quantidade estequiométrica de oxidante é a quantidade necessária para queima completado combustível. Se uma quantidade de oxidante for maior do que a estequiométrica, diz-se que a mistura é rica em oxidante, se a quantidade de oxidante for menor que a estequiométrica esta é uma mistura pobre em oxidante. A razão estequiométrica ar-combustível é determinada por um simples balanço molar, supondo que o combustível reage para formar um conjunto ideal de produtos (TURNER,2012). Para um hidrocarboneto dado pela fórmula química genérica C_xH_y , a relação estequiométrica pode ser expressa como:



Nota-se, que a estequiometria considera o processo de combustão sendo realizado com ar atmosférico e por consequência obedece a proporção de oxigênio e nitrogênio encontrada na atmosfera. Esta relação foi utilizada neste trabalho durante a etapa de simulação, onde se fez necessário determinar o balanço de massas para os combustíveis em condições de estequiométricas de O_2 e com uma variação de $\pm 10\%$ de O_2 .

2.9 Relações ar-combustível

Geralmente se utilizam três parâmetros para representar a quantidade de ar requerida na combustão de um determinado combustível. São elas:

- Razão ar combustível (AF) - Razão entre a massa de ar fornecido e massa de combustível (pode também ser relação molar (\overline{AF}));
- Razão combustível ar (FA) - Razão entre a massa de combustível e a massa de ar (base molar (\overline{FA}));
- Razão de equivalência (ϕ) - Razão entre o número de átomos de oxigênio necessários para combustão estequiométrica e o número real de átomos de oxigênio presentes.

2.9.1 Razão de equivalência

A razão de equivalência, Φ , é utilizada para indicar quando uma mistura de oxidante e combustível é rica, pobre ou estequiométrica. A razão de equivalência pode ser definida como:

$$\Phi = \frac{(A/F)_{est}}{(A/F)} = \frac{(F/A)}{(F/A)_{est}} \quad (10)$$

Onde A, representa a massa molar do ar, F, representa a massa molar do combustível. Desta forma, para misturas ricas em combustível, $\Phi > 1$, e para misturas pobres em combustível, $\Phi < 1$. Para uma mistura estequiométrica, Φ igual a 1. Em combustão, a razão de equivalência é um dos fatores mais importante na determinação do desempenho do sistema (TURNS, 2012).

2.9.2 Percentual de excesso de ar

Outro parâmetro muito utilizado é o percentual de excesso de ar, que pode ser representado pela equação 11:

$$\% \text{ EXCESSO DE AR} = \frac{(1 - \Phi)}{\Phi} \cdot 100\% \quad (11)$$

Se o valor do percentual for negativo indica que a reação tem falta de oxigênio, isto quer dizer que ela é pobre em O_2 , se este valor tiver um sinal positivo indica que a reação possui excesso de O_2 , isto significa que a reação é rica em O_2 (TURNS, 2012). Essa relação pode ser melhor exemplificada na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 - Relação entre a razão de equivalência e o percentual de excesso de oxigênio.

Varição da razão de equivalência e do percentual de excesso de O_2											
Φ	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
% O_2	-33%	-29%	-23%	-17%	-9%	0%	11%	25%	43%	67%	100%

Fonte: O Autor (2017)

2.10 Formação de poluentes durante os processos de combustão da gasolina e da mistura etanol-gasolina

Muitos estudos mostram que a adição de etanol à gasolina permitiu uma redução de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (HC) (COSTA e SODRÉ, 2010, LEE, MYUNG e PARK, 2009, TOPGÜL *et al.*, 2006, YÜCESU *et al.*, 2003, HSIEH *et al.*, 2002, HE *et al.*, 2003), por outro lado houve um aumento das emissões de NO_x (COSTA E SODRÉ, 2010, JIA *et al.*, 2005, HSIEH *et al.*, 2002). O NO_x é uma mistura de óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), em motores de combustão interna aproximadamente 90% dos NO_x correspondem a NO (YANG *et al.*, 2014), a formação térmica do NO segue o mecanismo proposto por Zeldovich, segundo as seguintes reações:



A conversão do NO em NO₂, possui uma dependência de reações com O e OH, A formação de NO₂ é instável a temperaturas elevadas. Seguem as reações de formação de NO₂:



A chuva ácida e o *smoog* fotoquímico são os efeitos conhecidos da poluição atmosférica provocada pelo NO₂, além disso a sua toxicidade é 5 vezes maior que a do NO (SAWYER, 2009). Outro efeito indesejado das reações de NO₂ na atmosfera é a formação de ozônio troposférico (MARTINS, NUNES e CORRÊA, 2015). No qual se dá pelas seguintes reações:



2.10.1 Poluentes regulamentados

De acordo com as normas do manual do PROCONVE (2011) são considerados poluentes regulamentados as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HCT), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxido de enxofre (SO_x), hidrocarbonetos não metano (NMHC), material particulado (MP), aldeídos (RCHO) e as emissões evaporativas geradas por veículos leves de passageiros.

De acordo com o capítulo I da resolução do CONAMA nº415/2009 que dispõe dos limites máximos para as emissões veiculares. Estabeleceu que os limites máximos para as emissões provenientes dos escapamentos de veículos leves de passageiros não excedam os seguintes valores.

Tabela 3 - Valores máximos permitidos para emissões de veículos leves de passageiros.

Limites permitidos pela CONAMA 415/2009	
CO	1,30 g.km ⁻¹
HCT, somente p/ veículos a GNV	0,30 g.km ⁻¹
NMHC	0,05 g.km ⁻¹
NO _x	0,08 g.km ⁻¹
CHO p/ ciclo Otto	0,02 g.km ⁻¹
MP p/ ciclo Diesel	0,025 g.km ⁻¹
CO em marcha lenta p/ ciclo Otto	0,2% em Vol.

Fonte: CONAMA 415/2009 adaptado pelo autor

2.10.2 Poluentes não regulamentados

Hoje em dia, devido às modificações que ocorreram nos combustíveis com o passar dos anos com o intuito de reduzir as emissões provenientes da combustão, passou-se a estudar a formação principalmente dos compostos que compõem o material particulado, pois muitos destes compostos como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) enitro-HPA, ácidos orgânicos e outros compostos carboxílicos, possuem um grande perigo para a saúde se as pessoas forem expostas por um certo intervalo de tempo.

2.10.3 Hidrocarboneto policíclico aromático (HPA)

Os HPA são um dos principais poluentes atmosféricos, tendo como principais efeitos toxicológicos a mutagênese e carcinogênese (COCHRAN *et al.*, 2012). Estas propriedades toxicológicas podem ser relacionadas com o coeficiente de partição n-octanol/água (K_{ow}), que mostra a afinidade relativa de um composto no meio aquoso. Os compostos com log de K_{ow} maior que 1 são hidrofóbicos (FERREIRA, 2001), desta forma pode-se dizer que os HPA listados possuem um acentuado caráter lipofílico e por esta característica devemos nos preocupar com a possibilidade de formação destes compostos nos processos de combustão.

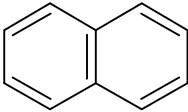
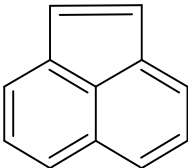
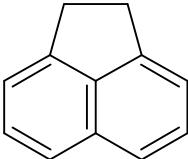
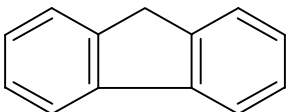
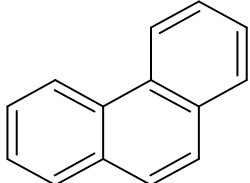
A formação dos HPA é considerada como uma etapa fundamental na formação da fuligem, dos nitro-HPA e de outras espécies polares com potencial toxicológico ainda maior (COCHRAN *et al.*, 2012). A agência para substâncias tóxicas e registros de doenças dos Estados Unidos (United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 1995)) criou uma lista com 17 HPA que causam mais efeitos prejudiciais à saúde humana, eles encontram-se listados na tabela a seguir, juntamente com suas propriedades físico-químicas na Tabela 4.

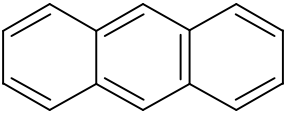
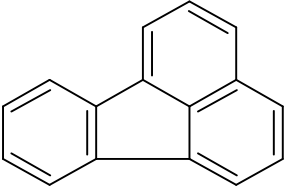
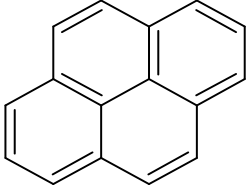
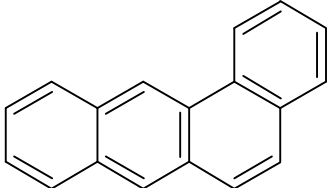
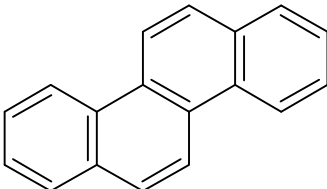
A Figura 3 mostra o mecanismo de crescimento de HPA através de um modelo hipotético usando a abstração de hidrogênio seguido da adição de acetileno (C_2H_2) denominado (HACA), a uma temperatura constante de 1800 K, pode-se observar a espontaneidade ($\Delta G < 0$) das reações radicalares, sendo justamente ela a responsável pela formação dos compostos aromáticos (WANG, 2011). Pode-se observar ao longo do processo a adição de hidrogênio, seguida pela remoção de hidrogênio e posteriormente a adição de acetileno.

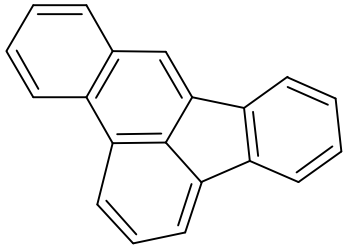
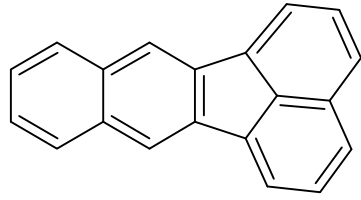
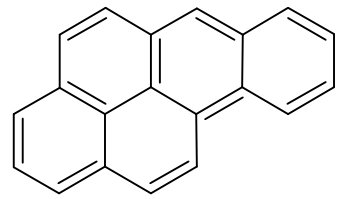
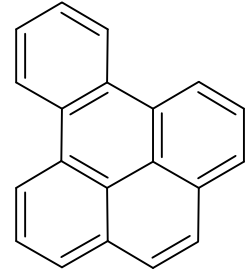
A Figura 4 mostra os diversos caminhos possíveis para a formação dos HPA a partir da queima de iso-octano, n-heptano e Tolueno. Um destes caminhos é o HACA, outra possibilidade é a adição de vinilacetileno (C_4H_4) (AN *et al.*, 2015 *apud* APPEL, BOCKHORN e FRENKLACH, 2000), o segundo mecanismo envolve a adição de radicais propargil ($C_3H_3\bullet$) em aromáticos (AN *et al.*, 2015 *apud* GEORGIEVSKII, MILLER e KLIPPENSTEIN, 2007) e por fim o

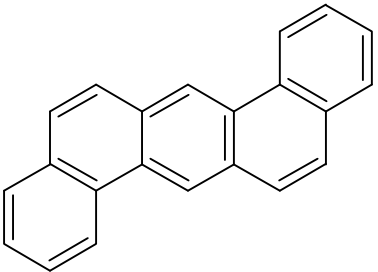
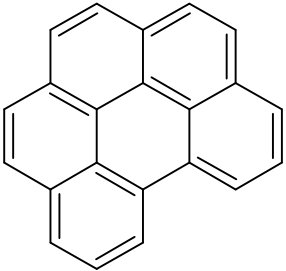
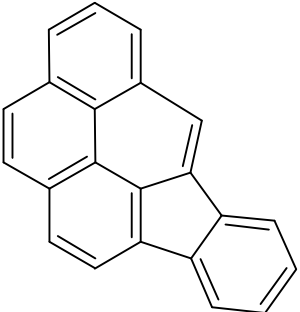
naftaleno e o fenantreno são produzidos pela recombinação de $c\text{-C}_5\text{H}_5$ com radicais indenilo (AN *et al.*, 2015 *apud* MCENALLY *et al.*, 2006).

Tabela 4- Lista dos HPA com potencial efeito toxicológicos e suas propriedades.

Composto	Abreviatura	Massa Molar [g.mol ⁻¹]	log K _{ow} a 25°C	Estrutura
Naftaleno	NP	128,17	3,37	
Acenaftaleno	ACY	152,19	4,00	
Acenafteno	ACE	154,21	3,92	
Fluoreno	FL	166,22	4,18	
Fenantreno	PHE	178,23	4,46	

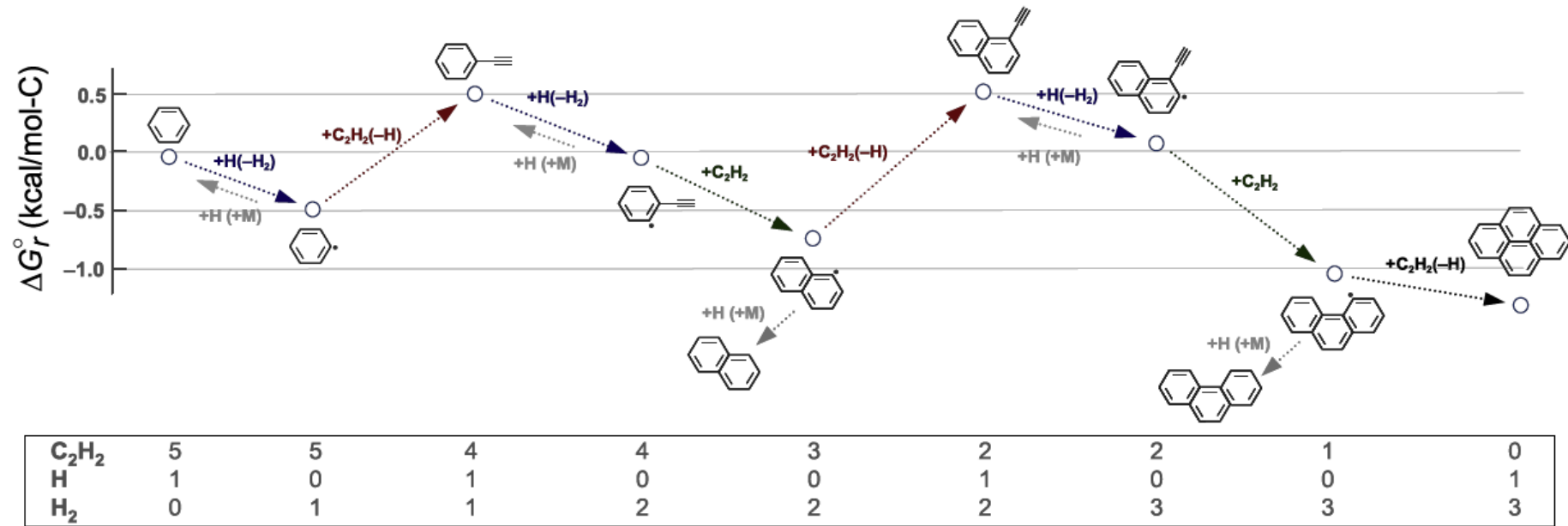
Antraceno	ANT	178,23	4,49	
Fluoranteno	FLA	202,25	8,90	
Pireno	PYR	202,25	8,80	
Benzo[a]antraceno	BaA	228,29	5,80	
Criseno	CHR	228,29	5,73	

Benzo[b]fluoranteno	BbF	252,31	5,78	
Benzo[k]fluoranteno	BkF	252,31	6,50	
Benzo[a]pireno	BaP	252,31	6,35	
Benzo[e]pireno	BeP	252,31	6,44	

Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	278,35	6,50	
Benzo[ghi]perileno	BghiP	276,33	6,63	
Indeno[1,2,3-c, d]pireno	IcdP	276,33	6,70	

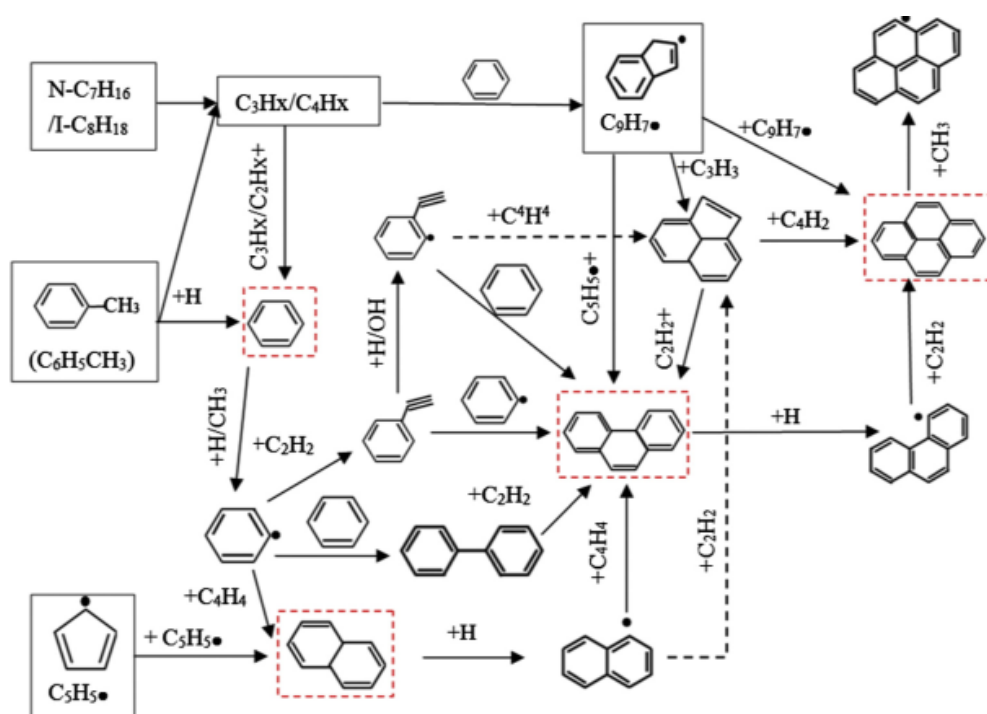
Fonte:(ATSDR, 2009) adaptado pelo autor

Figura 3 - Mecanismo de formação da fuligem em função da energia livre de Gibbs em um sistema com benzeno-acetileno-hidrogênio a 1800K.



Fonte:(WANG, 2011)

Figura 4 - Mecanismo de formação de HPA a partir do iso-octano, n-Heptano e Tolueno.



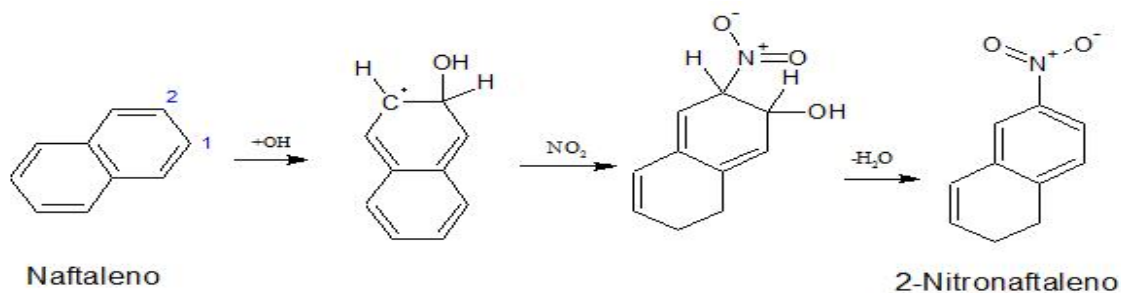
Fonte: (ANet *et al.*, 2015)

2.10.4 Nitro-HPA

Os nitro-HPA são alvos de grande preocupação devido ao seu grande potencial carcinogênico e mutagênico, podem ser gerados a partir da reação dos HPA com radicais hidroxila ($\cdot OH$) ou nitrato (NO_3) na presença de NO_x através da nitração durante os processos de combustão (MIET *et al.*, 2009).

O mecanismo apresentado na Figura 5 mostra a adição do radical OH na posição 1 do pireno seguido na adição do NO_2 na posição 2, este mecanismo foi proposto para explicar a formação do 2-nitronaftaleno (JARIYASOPIT *et al.*, 2014).

Figura 5 - Mecanismo de formação do 2-Nitronaftaleno.



Fonte: (JARIYASOPIT *et al.*, 2014) modificado pelo autor (2017)

2.10.5 Fuligem

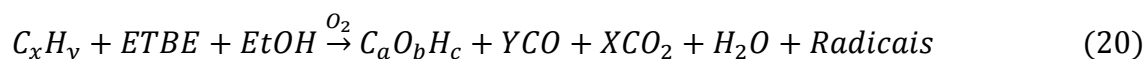
McEnally *et al.*, (2007) mostrou que o volume de fuligem aumentou quando utilizou chama difusa de uma mistura etileno-ar, reagido com o éter dimetílico e o etanol. Em seu trabalho, ele explicou que compostos oxigenados podem decompor-se a radical metila promovendo a formação de radical propargil e conseqüentemente a benzeno, que é sabidamente um precursor de fuligem. Em um estudo experimental realizado por Wu *et al.*, (2006) analisou que a adição de etanol a chama difusa de etileno- ar reduziu as concentrações de fuligem e dos compostos aromáticos.

Em um estudo realizado por Seggiani *et al.*, (2012), foi avaliada as emissões provenientes de misturas de gasolina contendo de 10% a 20% de etanol em motores do ciclo Otto, também foi determinado o HPA presente em material particulado na faixa de diâmetro de partícula de 7 a 10 μm . Neste estudo ele encontrou resultados de 2,2 a 4,1 $\mu\text{g.km}^{-1}$ de benzo[a]pireno (BaP), um HPA notoriamente carcinogênico (SIMS *et al.*, 1974) o valor total de partículas de HPA encontrados foi de 26 a 35 $\mu\text{g.km}^{-1}$ com diâmetro de partícula de 0,1 μm (SEGGIANI *et al.*, 2012).

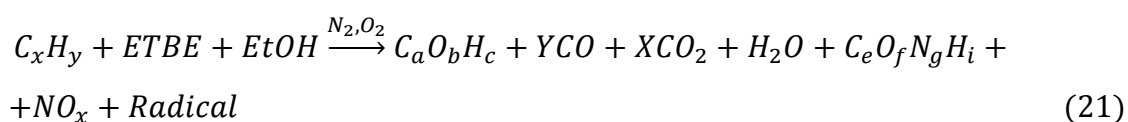
Em um outro estudo realizado por Costagliola *et al.*, (2013) a mistura de etanol-gasolina apesar de reduzir as emissões dos compostos orgânicos voláteis (COV) demonstrou um aumento das emissões de acetaldeído e formaldeído. Além destes 2 componentes foram encontrados: benzaldeído, etileno, metano, etano, propileno, acetileno, benzeno, isobuteno, 2-metilbutano, 2,2-dimetilbutano e metilpentano. Foi verificado que a relação de BaP reduziu com o aumento da concentração de etanol na mistura, quanto maior a concentração de etanol menor a formação de BaP.

Desde que os aditivos à base de chumbo foram banidos do mercado, o uso de novos aditivos afim de melhorar os efeitos da combustão das misturas dos combustíveis, tais como reduzir a detonação, diminuir as emissões de CO e de compostos orgânicos voláteis (COV), minimizar a corrosão e melhorar o rendimento do motor (WEZEL *et al.*, 2009 e MENEZES *et al.*, 2006), tem aumentado. Além dos benefícios promovidos pelas suas utilizações, também é importante salientar que, os efeitos das emissões destas misturas são fontes

de estudo. Para o caso específico da mistura etanol-gasolina, uma menor concentração de compostos carbônicos pesados dos alcanos quando misturados ao éter etil-terc-butílico (ETBE), produz um pequeno efeito toxicológico (LOPEZ-APARICIO e HAK, 2013; COSTAGLIOLA *et al.*, 2013; SEGGIANI *et al.*, 2012) Era esperado que a seguinte reação de oxidação ocorresse:



Porém, as reações em altas temperaturas do nitrogênio atmosférico, adicionam uma quarta classe de componentes, as reações que ocorrem com oxigênio atmosférico.



Desta forma, é adicionado a mistura etanol-gasolina uma característica tóxica, que surge quando é adicionado os nitro compostos e o NOx na reação (MANZETTI e ANDERSEN, 2015 *apud* YAN *et al.*, 2004).

2.10.6 Material particulado

Os processos de combustão emitem grandes quantidades de material particulado (MP) para o meio ambiente (KENNEDY, 2007; OBERDORSTER *et al.*, 2005, CASS *et al.*, 2000).

Os motores de combustão interna (MCI) a ignição por centelha (IC) emitem partículas menores que os motores a Diesel, estas partículas são muito tóxicas, visto que, podem penetrar profundamente no sistema respiratório (LEMAIRE *et al.*, 2010 *apud* RISTOVSKI *et al.*, 2005).

O processo de formação do material particulado ocorre em 6 etapas, são elas: pirólise, nucleação, crescimento superficial, coalescência, aglomeração e oxidação (ÜBERALL, OTTE e EILTS, 2015 *apud* HOPF e MUSSO, 1969). Durante a etapa de pirólise, os hidrocarbonetos de maior peso molecular são

decompostos em outros menores como o acetileno e butadieno(LEE e ZHU, 2004), esta etapa leva a uma reação de desidratação com uma elevada energia de ativação.

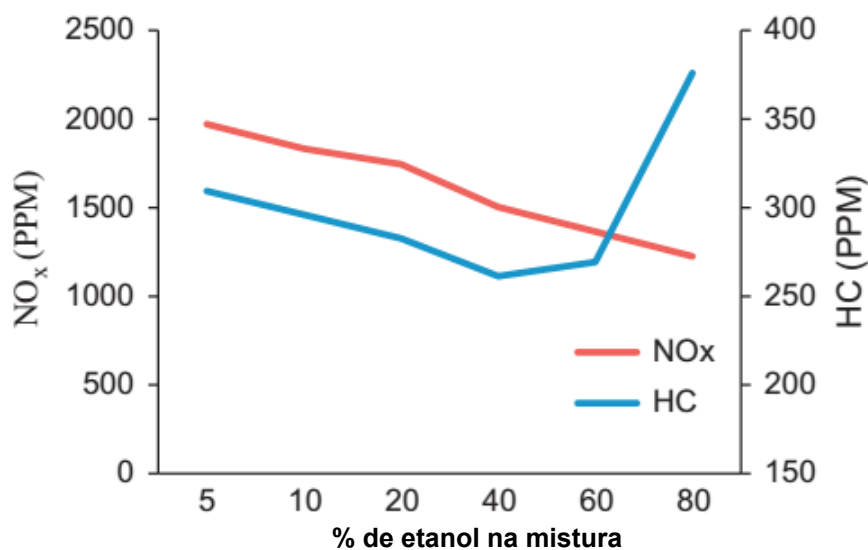
A pirólise oxidativa ocorre numa faixa de temperatura de 1900 a 2300 K e em seguida ocorre a nucleação das partículas. Durante a nucleação as partículas começam a se polimerizar em partículas de 5 a 30 nm de diâmetro. À medida que a temperatura diminui, começa a ocorrer a coagulação em partículas maiores, de 70 a 100 nm. As partículas que estão no processo há mais tempo começam a se tornar mais viscosas, não participando mais da coagulação e começam a colidir com outras partículas do escapamento formando aglomerados. (AHLVIK *et al.*, 1998)

2.10.7 Efeito do etanol na mistura da gasolina

Pesquisadores realizaram diferentes testes com misturas de gasolina com etanol variando a sua composição de 5% até 100% de etanol puro em MIC, estas variações tiveram como objetivo avaliar as emissões formadas principalmente pelos NOx, alguns trabalhos mostraram que as emissões de NOx diminuem com o aumento da concentração de etanol, Turner *et al.* analisou estas emissões em MCI à 1500 rpm e 3,4 atm, ele observou que quando a concentração de etanol aumentava até 85%, as emissões de NOx diminuam. Isto foi atribuído a redução da temperatura de exaustão. Os níveis das emissões NOx aumentaram ligeiramente para o etanol puro, levando a um aumento de pressão e temperatura dentro do cilindro quando comparado com os níveis medidos com até 85% de etanol. Bielaczyc , Szczotka e Woodburn, (2011) também encontraram valores reduzidos de NOx para misturas de etanol entre 10 e 85%. Verificaram que as emissões de NOx em MCI proporcionavam um ajuste linear perfeito com o teor de etanol na mistura entre 10 e 85%. Oh , Bae e Min, (2010) estudaram um MCI com misturas etanol-gasolina de 25%, 50% e 85%. Eles descobriram que as emissões de HC aumentavam enquanto as emissões de NOx diminuam com o aumento da porcentagem de etanol na mistura, isto ocorria devido a menor temperatura do cilindro resultante do retardo da combustão.

Ioannis *et al.*, (2011) investigou as emissões de NO_x em misturas de etanol e gasolina a 2000 rpm e observou que as emissões de NO_x diminuem com o aumento da concentração de etanol (Figura 6). Isto se dá ao maior calor de vaporização do etanol em comparação com a gasolina, fazendo com que a temperatura de combustão da mistura diminua. No caso das emissões de HC, a medida que a concentração de oxigênio do etanol aumenta faz com que as reações caminhem para a combustão completa. No entanto, uma maior concentração de etanol na gasolina reduz a temperatura da chama, o que aumenta as emissões de HC. Verificou-se que mesmo que as melhores taxas de emissões de NO_x encontrem-se com nas misturas de gasolinas com valores superiores a 80% de etanol, a melhor relação seria de até 40% de etanol na mistura da gasolina para se ter as menores emissões de HC.

Figura 6 - Correlação das emissões de NO_x e HC com o percentual de etanol a 2000 rpm.



Fonte: Ioannis *et al.*, (2011)

Canakci *et al.*, (2013) realizou testes em um sistema de injeção de quatro cilindros, verificou que as emissões de NO_x diminuíam à medida que a concentração de etanol na mistura aumentava. Quando se comparava as emissões dos gases de escape com etanol puro, Balki *et al.*, (2012) encontrou uma menor emissão de NO_x para o etanol do que para a gasolina. Eles atribuíram essa redução ao maior calor de vaporização do etanol, que

reduzia a temperatura de combustão. No entanto, o etanol é um combustível oxigenado que aumenta a eficiência da combustão, resultando em uma menor emissão de CO₂ e uma maior emissão de HC e de CO para o etanol do que para a gasolina. Utilizando uma menor percentagem de etanol, Yao *et al.*, (2009) encontrou resultados semelhantes. Eles atribuíram isto a menor temperatura da chama por causa do maior calor latente de evaporação de etanol. Considerando um MCI com injeção direta, Storey *et al.*, (2010) analisou o efeito da adição de etanol na gasolina e concluiu que as emissões de NOx diminuíam com o aumento da concentração de etanol devido à menor densidade de energia da mistura de etanol.

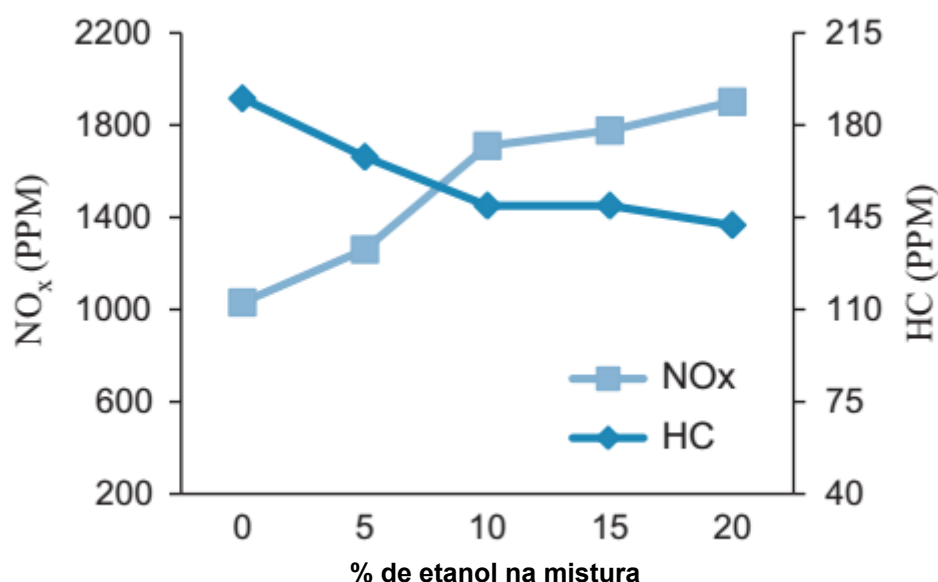
Wu *et al.*, (2011) explicou que as emissões de NOx diminuíam com o aumentada razão de átomos H / C no combustível. verificou-se que a razão de átomos H / C é mais elevada para o etanol do que para a gasolina. Em seus resultados experimentais, a emissão de NOx foi menor para o etanol do que para a gasolina. Broustail *et al.*, (2012) encontrou uma ligeira redução de NOx usando etanol com gasolina quando comparada com a gasolina pura.

Chen *et al.* 2010 investigou efeito das emissões nas misturas etanol-gasolina (E3, E5, E10, E15, E20, E25 e E30) usando um motor de motocicleta. Verificou-se que com o aumento na concentração de etanol, o diâmetro de partícula do modo de acumulação tornou-se menor. Desta forma, a concentração do número de aerossóis diminuiu com o aumento nas concentrações de etanol, fazendo com que a combustão se tornasse completa. Por esta razão, as emissões de CO e NOx diminuíam com o aumento da concentração de etanol. A taxa de redução das emissões foi maior na mistura de baixa concentração de etanol (<E15) quando comparada com a mistura de concentração mais elevada de etanol (>E20). Usando o combustível E3, Yanget *al.*, (2012) também encontrou um aumento de 5,22% nos NOx em comparação com a gasolina.

Por outro lado, alguns pesquisadores descobriram uma maior emissão de NOx quando era utilizado um MCI de cilindro único, Schifter *et al.*, (2011) investigou o efeito do uso de misturas de nível médio de gasolina-etanol (0-20% de etanol) no desempenho do motor e as emissões dos gases de escapamento. Verificou-se que as emissões de NOx aumentavam com a adição de etanol à gasolina quando comparado com a gasolina pura. Contudo,

as emissões de HC aumentavam para períodos de queima mais curtos com adição de etanol em mistura do que quando comparado com gasolina pura. O desempenho e as emissões dos poluentes de um MCI de quatro tempos operando em misturas etanol-gasolina de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% foram investigadas por Najafi *et al.*, (2009). Ele também encontrou uma maior concentração de NOx quando o percentual de etanol foi aumentado, como mostrado na Figura 7. Outra razão significativa para este aumento foi que, o teor de oxigênio nos combustíveis misturados com etanol aumentou com a razão de O₂/combustível nas regiões ricas em combustível.

Figura 7 - Correlação das emissões de NOx e HC com o percentual de etanol a 3500 rpm.



Fonte :Najafi *et al.*, (2009)

O parâmetro mais significativo que afetou a concentração de NOx é a razão relativa ar-combustível. A relação ar-combustível real aproxima-se da estequiométrica à medida que o teor de etanol do combustível misturado aumenta e, conseqüentemente, a combustão torna-se completa. Esta combustão completa aumenta a temperatura no interior do cilindro, bem como as emissões de NOx, enquanto que as emissões de HC diminuíram. Com uma maior concentração de oxigênio no etanol, Keskin e Guru (2011) também encontraram uma maior emissão de NOx com a adição de etanol.

Zhuang e Hong (2013) variaram a relação etanol / gasolina de 0% para 60,1%. As emissões de NOx aumentaram com a adição de até 24,3% de etanol à gasolina, tendo uma redução após esse valor. No que diz respeito ao aumento das emissões de NOx, foi relatado que, o etanol melhorou a combustão, resultando em um aumento da temperatura no cilindro. No caso das baixas emissões de NOx, eles explicaram que uma maior concentração de etanol na gasolina reduziu a temperatura dentro do cilindro. Eles atribuíram essa redução a dois fatores. Um deles é o alto calor latente de vaporização do etanol, o que reduziu a temperatura dentro do cilindro quando se vaporiza. O outro fator é que há mais moléculas triatômicas nos produtos de combustão de etanol do que nos da gasolina. Quanto mais moléculas triatômicas forem produzidas, maior será a capacidade de calor do gás e menor será a temperatura do gás de combustão. No entanto, uma baixa temperatura dentro do cilindro também pode levar a um aumento no produto de combustão não queimado.

Luo *et al.*, (2015) realizou uma análise quantitativa de 16 HPA, para amostras de gasolina pura e para uma mistura com 10 % de etanol (E10) em duas condições diferentes de operação de motor uma a 1500 rpm e outra a 3000 rpm. A tabela a seguir mostra os resultados encontrados por ele.

Tabela 5 -Concentração de HPA em diferentes condições de operação do motor para gasolina e E10.

HPA	1500 rpm, ng.mL ⁻¹			3000 rpm, ng.mL ⁻¹		
	Gasolina	E10	Variação,%	Gasolina	E10	Variação,%
Naftaleno	126,49	142,57	12,71%	222,69	262,93	18,07%
acenaftileno	55,62	60,62	8,99%	104,45	135,96	30,17%
acenaftaleno	51,84	49,96	-3,63%	79,37	90,13	13,56%
fluoreno	77,45	64,04	-17,31%	99,35	94,12	-5,26%
fenantreno	110,89	103,51	-6,66%	136,29	158,80	16,52%
antraceno	47,47	49,12	3,48%	47,99	53,63	11,75%
fluoranteno	105,72	106,13	0,39%	161,86	48,42	-70,09%
pireno	248,67	266,69	7,25%	536,87	501,63	-6,56%
benzo[a]antraceno	52,26	50,27	-3,81%	52,60	48,49	-7,81%

criseno	49,06	48,33	-1,49%	50,69	49,70	-1,95%
benzo[b]fluoranteno	43,03	41,10	-4,49%	41,78	59,09	41,43%
benzo[k]fluoranteno	39,50	38,91	-1,49%	42,52	39,86	-6,26%
benzo[a]pireno	44,34	43,60	-1,67%	44,85	46,18	2,97%
dibenzo[a,h]antraceno	0,00	0,00	-	0,00	45,63	-
benzo[g,h,i]perileno	0,00	0,00	-	0,00	58,02	-
indeno[1,2,3-cd]pirene	40,36	39,26	-2,73%	39,59	37,85	-4,40%

Fonte: Luo *et al.*, (2015) adaptado pelo autor

Pode-se observar que o pireno e o naftaleno foram os HPA com maiores concentrações encontradas nesta análise e que o benzo[b]fluoranteno, acenaftileno, acenatleno, naftaleno e fenantreno tiveram as maiores variações percentuais, em relação a adição de etanol à gasolina quando a operação do motor muda de 1500 rpm para 3000 rpm.

2.10.8 Efeito da razão de equivalência (Φ)

Em condições de uma mistura rica em combustível Najafiet *al.*, (2009) relatou que o oxigênio contido no etanol produz um menor efeito na combustão fazendo com que tenha uma maior produção de NOx, Hsiehet *al.*, (2002) também encontrou uma maior emissão de NOx para misturas ricas em combustível, segundo ele o efeito da razão de equivalência para uma mistura pobre em combustível foi insignificante. Eles concluíram que as emissões de NOx possuem uma dependência com as condições de operação do motor e não com adição de etanol. Segundo Al-Farayedhiet *al.*, (2000) a máxima emissão de NOx foi obtida na razão de equivalência igual a 0,9 para misturas de etanol com gasolina de 10, 15 e 20%, segundo ele a concentração de NOx aumentou a medida que a concentração de etanol aumentava. A justificativa para isto foi a maior disponibilidade de oxigênio e a alta temperatura de combustão. De acordo com os resultados apresentados por Schiferet *al.*, (2011) a concentração de NOx aumenta com o aumento da concentração de etanol e da variação da razão de equivalência e as concentrações de CO diminuem.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. Os modelos de combustão foram retirados da página do *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL), (2016) e as simulações foram realizadas considerando condições adiabáticas e os seguintes valores para temperatura inicial: 600 K, 900 K, 1200 K. Afim de testar o efeito da mistura ar/combustível, simulações também foram realizadas em condições estequiométricas de oxigênio e com razões de equivalências (Φ) de 0,5, 0,9, 1,1 e 2,0.

Para a validação do modelo foi realizada a determinação do ponto de ignição da mistura etanol gasolina, através da derivada da temperatura em função do tempo a pressão constante de 30 atm e em condições estequiométricas. Os valores obtidos foram comparados com a equação 8 proposta por Cancino *et al.*, (2011). Logo, as condições da simulação foram escolhidas afim de manter a coerência com o trabalho de Cancino *et al.*, (2011). Também foram adotados valores para a gasolina que correspondem a uma relação de 80-20 de iso-octano e n-heptano (gasolina com 80% de octanagem).

Após a validação do modelo, fez-se necessário utilizar um novo volume para melhor avaliação da variação da concentração das espécies em função do tempo. As simulações foram realizadas a volume constante e admitiu-se um veículo da marca FIAT modelo Palio com motor 1.0 (1,0 L) que consome em média 8 litros de combustível por quilometro, desta forma o volume adotado afim de dar continuidade as simulações foi de $125,00 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ km}^{-1}$ da mistura etanol-gasolina.

3.1 Variação da composição de etanol

Foram realizadas simulações adicionando etanol na mistura de gasolina-etanol, com o intuito de avaliar a influência da composição na formação dos poluentes, lembrado que a gasolina brasileira tem um percentual de 27% de etanol em sua composição e os motores *flex-fuel* trabalham com os dois combustíveis, independente da concentração de quaisquer um. Por isso se faz

importante avaliar estas composições, para tal foram simuladas variações com 5,10,20,30,40,50,60,70, 80, 90 e 100% de etanol a 900K e $\Phi=1$.

3.2 Mecanismos propostos na combustão da mistura etanol-gasolina

Com a finalidade de analisar o comportamento de cada modelo adotado neste trabalho, inicialmente trabalhou-se com os modelos de gasolina primária (PRF), porém este modelo não continha as reações de compostos oxigenados. Sendo assim, optou-se por trabalhar com os mecanismos para misturas da gasolina contendo 5935 reações e 639 espécies proposto por Mehlet *al.*, (2012), em conjunto com os mecanismos do etanol propostos por Marinov (1999) contendo 372 reações e as reações do GRI.Mech 3.0 que contém reações de compostos nitrogenados. Este último é importante para a descrição da formação de NO_x durante a combustão. Com o intuito de melhorar o modelo foi adicionado os mecanismos contendo reações de compostos nitrogenados proposto Horiet *al.*, (1998) contendo 639 reações e 126 espécies. Seguindo nesta mesma linha de raciocínio o modelo adotado ainda necessitava de espécies aromáticas, desta forma, foi incluído o mecanismo proposto por Marinov *et al.*, (1998) que inclui a formação de HPA.

Os cálculos foram realizados no programa Kintecus[®] (IANNI, 2003), versão 5.5, os detalhes operacionais seguem no Anexo A. É importante salientar que a precisão dos cálculos do Kintecus[®] é de até $1 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-3}$, logo todos os resultados encontrados abaixo deste valor foram desconsiderados.

3.2.1 Mecanismo da gasolina proposto por Mehlet *al.*, (2012)

O modelo proposto por Mehlet *al.*, (2012) é dedicado a uma mistura primária de hidrocarbonetos saturados (PRF), olefinas e aromáticos. É um modelo que abrange uma vasta faixa de pressões, visto que em MCI as pressões podem variar de 3 a 50 atm. Mehlet *al.*, (2012) validou seu modelo comparando os dados de sua simulação com resultados experimentais realizados em máquinas de choque, tubos de choque e em reatores de jato agitado, desta forma cobrindo uma ampla faixa de condições dos MCI. Desta

forma, o modelo proposto foi escolhido como ponto de partida para as simulações da gasolina.

3.2.2 Mecanismo de etanol proposto por Marinov (1999)

O Mecanismo proposto por Marinov (1999) foi construído utilizando mecanismos reduzidos utilizados anteriormente por ele para o hidrogênio (MARINOV *et al.*,1996a), para metano e etano (MARINOV *et al.* ,1996b), etileno (CASTALDI *et al.*,1996, MARINOV e MALTE, 1995), oxidação de propano (MARINOV *et al.*,1997) e oxidação do etanol.

3.2.3 Mecanismo proposto por Horiet *al.*, (1998)

O mecanismo de Horiet *al.*, (1998) propôs avaliar a influência dos hidrocarbonetos na conversão de NO em NO_x, para tal ele realizou uma série de experimentos com os seguintes hidrocarbonetos: metano, eteno, etano, propano e propeno. Os cálculos realizados mostraram que os hidrocarbonetos promoviam a oxidação de NO à NO₂, devido a formação de HO₂ que posteriormente leva a reação de oxidação



Os hidrocarbonetos que possuem uma elevada eficácia para produzir radicais OH e O, levam a oxidação de outras espécies e formam HO₂. As espécies de hidrocarbonetos radicalares do tipo alila e metila, são resistentes a oxidação com O₂, e acabam reduzindo o NO₂ a NO.

3.2.4 Mecanismo de formação de HPA proposto por Marinov *et al.*, (1998)

O modelo cinético para a formação de HPA proposto por Marinov *et al.* (1998), foi validado em chama laminar pré-misturada com n-butano rica em oxigênio com razão de equivalência igual a 2,6. Este modelo foi baseado em revisões de mecanismos reduzidos de benzeno proposto por (MILLER e MELIUS, 1992), propano e propeno (TSANG, 1991,1998), n-butano (PITZ, 1988), (WANG e FRENKLACH, 1994) e HACA para a formação de

HPA(WANG e FRENKLACH, 1994), desta forma este mecanismo foi estendido a 156 espécies e 680 reações. Dentre os HPA contidos na listagem com potencial efeito toxicológico segundo a ATSDR(2009)e que encontram-se no estudo de Marinovet *al.*(1998) estão o acenaftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e o pireno.

3.3 Modelo de gasolina

Para poder prever a formação dos poluentes foi necessário estimar uma concentração inicial do combustível que seria usado na simulação, para isto foram adotados valores que estão no trabalho publicado por Oliveira *et al.* (2004), no qual foi avaliado a qualidade dos combustíveis. Sendo assim o modelo final utilizado neste trabalho usou uma composição de iso-octano(iO), n-heptano (nH), tolueno (To), xileno (Xi), etilbenzeno (EB), benzeno (Bz) e etanol (EtOH) vista na Tabela 6.

Tabela 6- Composição da mistura etanol-gasolina adotada neste trabalho.

Composição	iO	nH	To	Xi	EB	Bz	EtOH
(%v/v)	39,0	8,6	11,4	11,0	2,0	1,0	27,0
mol.cm ⁻³	0,308	0,077	0,111	0,094	0,017	0,014	0,629

Fonte: O autor (2017).

O modelo final de gasolina resultou em modelo com 10052 reações e 1212 espécies químicas.

3.4 Seleção dos poluentes formados

De acordo com os dados encontrados na literatura os poluentes selecionados para fazer parte das análises deste trabalho foram o CO e NOx poluentes comuns encontrados em maior quantidade na combustão da gasolina, o formaldeído e acetaldeídoque são poluentes encontrados na combustão de etanol, e por estes serem regulamentos pela CONAMA 415/2009, e por fim uma série de HPA e seus radicais que são potenciais formadores de nitro-HPA, quando reagem com o NO₂ presente no NOx.

3.5 Cálculos termodinâmicos

O comando - THERMativa o módulo de cálculos termodinâmicos do Kintecus, pelo qual se pode resolver o balanço de energia e obter a temperatura e as propriedades termoquímicas das reações em função do tempo. A equação 22 é usada para a determinação da variação de temperatura ao longo da simulação.

$$\frac{dT}{dt} = - \left(\frac{1}{C_p(T)} \right) \sum_{i=1}^{Ne} \left(\frac{dc}{dt} \right)_i H_i(T) \quad (22)$$

Onde T é a temperatura, Ne é o número de espécies, Cp é a capacidade calorífica, Hi é a entalpia das espécies e $\frac{dc}{dt}$ é a variação da concentração das espécies em função do tempo. A capacidade calorífica é definida pela equação 23, sendo os termos, Cp,i e Hi(T), são obtidos por polinômios conforme a equação 6 e pela equação 7.

$$C_p(T) = \sum_{i=1}^{Ne} c_i C_{p,i} \quad (23)$$

3.6 Análise de velocidades

O objetivo de fazer-se a análise de velocidades é avaliar quais as etapas têm a maior contribuição para a formação das espécies. O comando “-o:Y:N:N:N” foi adicionado para exibir e calcular os valores das velocidades de cada etapa em função do tempo, este comando gera um arquivo de saída denominado RATESOUT.txt dentro da pasta do diretório principal de execução do programa Kintecus®, com estes dados é possível fazer o somatório das velocidades de todas as reações utilizadas no mecanismo proposto e este valor é então comparado com as velocidades de formação e desaparecimento dos poluentes que tiveram resultados dentro do intervalo de tolerância, que foi definido como sendo de $1 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-3}$. Para gerar o fluxo de formação de

espécies, foi então adicionado ao comando anterior um segundo “ Y “e este comando (- o:Y:Y:N:N) quando adicionado calcula e exibe os valores dos fluxos de formação e desaparecimento das espécies, este também gera um arquivo no diretório principal com o nome de SPECRATE.txt , na qual é possível verificar através do somatório das velocidades individuais de aparecimento e desaparecimento, se as espécies estão sendo formadas ou se estão desaparecendo, com estes valores então fez-se uma comparação dos resultados obtidos ao final da simulação, calculou-se a variação entre a formação e o desaparecimento das espécies, quando obtinha-se um resultado positivo nesta variação, então foi possível prever que a espécie estava se formando, enquanto que quando esta variação era negativa, foi possível afirmar que a espécie estava desaparecendo.

3.7 Determinação do tempo de ignição

A determinação do tempo de ignição foi realizada pelo método gráfico, no qual a inflexão da curva de T versus tempo indica o tempo de ignição e posteriormente pela derivada primeira desta curva. A derivada primeira foi calculada numericamente pela equação 24 (nesta equação é apresentada a definição formal do cálculo da reta tangente a uma curva). Ambas as curvas serão apresentadas de forma a facilitar a visualização da ignição da mistura reacional.

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{y_b - y_a}{x_b - x_a} \right) \quad (24)$$

Após a determinação do tempo de ignição pelo método gráfico, foram realizados cálculos utilizando a fórmula empírica (equação 8) proposta no trabalho de Cancino *et al.* (2011), com a finalidade de verificar se os valores encontrados estavam em conformidade com a sua proposição.

4 RESULTADOS

Como já apresentado nas seções anteriores, um modelo cinético apresenta o número de reações necessárias a fim de descrever observações experimentais. Desta forma, o número total de reações pode ser alterado de acordo com o problema a ser estudado. Logo, é esperado que alterações no modelo, isto é, no número de reações e em seus parâmetros cinéticos leve a alterações dos resultados. Verificou-se que a medida em que acrescentavam-se sub mecanismos ao modelo da gasolina, foi possível notar que nas simulações realizadas a temperaturas maiores que 1200 K começavam a ocorrer inconsistências quanto aos seus resultados, devido a erros de convergência do integrador numérico o que gerou desvios no balanço de massa (BM). Estes desvios ocorreram devido aos limites que são definidos para os polinômios de $C_{p,i}$ e $H_i(T)$, tiveram seus limites dos coeficientes de altas temperaturas extrapolados.

Desta forma optou-se por fazer simulações com temperaturas de no máximo 900K para diferentes razões de equivalência, pois as simulações realizadas a 1200K com variações nas razões de equivalência maiores que 1,0 acabava ocasionado tais erros. A figura 8 a seguir apresenta o detalhamento destes erros.

Figura 8 - Detalhamento dos erros nas simulações a 1200 K.

```

***** WARNING *****
warning Error # 35
The current temperature is outside the bounds of
the thermodynamic values for species:
'ch3o'
This COULD lead to SERIOUS error in the simulation!
*****

***** WARNING *****
warning Error # 35
The current temperature is outside the bounds of
the thermodynamic values for species:
'fulvene'
This COULD lead to SERIOUS error in the simulation!
*****

***** WARNING *****
warning Error # 35
The current temperature is outside the bounds of
the thermodynamic values for species:
'1-c5h8'
This COULD lead to SERIOUS error in the simulation!
*****

***** WARNING *****
warning Error # 35
The current temperature is outside the bounds of
the thermodynamic values for species:
'1-c5h7'
This COULD lead to SERIOUS error in the simulation!
*****

```

Fonte: O autor (2017).

Pode-se observar que as espécies químicas CH_3O , fulveno, $\text{I-C}_5\text{H}_8$ e $\text{I-C}_5\text{H}_7$ tiveram problemas durante as etapas dos cálculos termodinâmicos, desta forma verificou-se que seus coeficientes termodinâmicos de altas temperaturas eram de no máximo 3000 K e as temperaturas finais alcançadas nas simulações haviam extrapolado este valor. A Tabela 7 mostra a influência da razão de equivalência no balanço de massa do modelo a 900K e 1200K.

Tabela 7 - Erro associado as modificações na razão de equivalência(Φ) para as simulações realizadas a 900K.e 1200K.

Φ	Desvio do BM	T_f [K] a 900 K	Desvio do BM	T_f [K] a 1200K
	[900 K]		[1200 K]	
0,5	22,84%	1518,43	NA	NA
0,9	0,21%	2798,84	NA	NA
1	0,32%	2959,32	2,09%	3554,85
1,1	1,00%	3424,15	9,61%	3631,64
2	39,89%	3425,31	NA	NA

NA=Não Avaliado; T_f =temperatura final

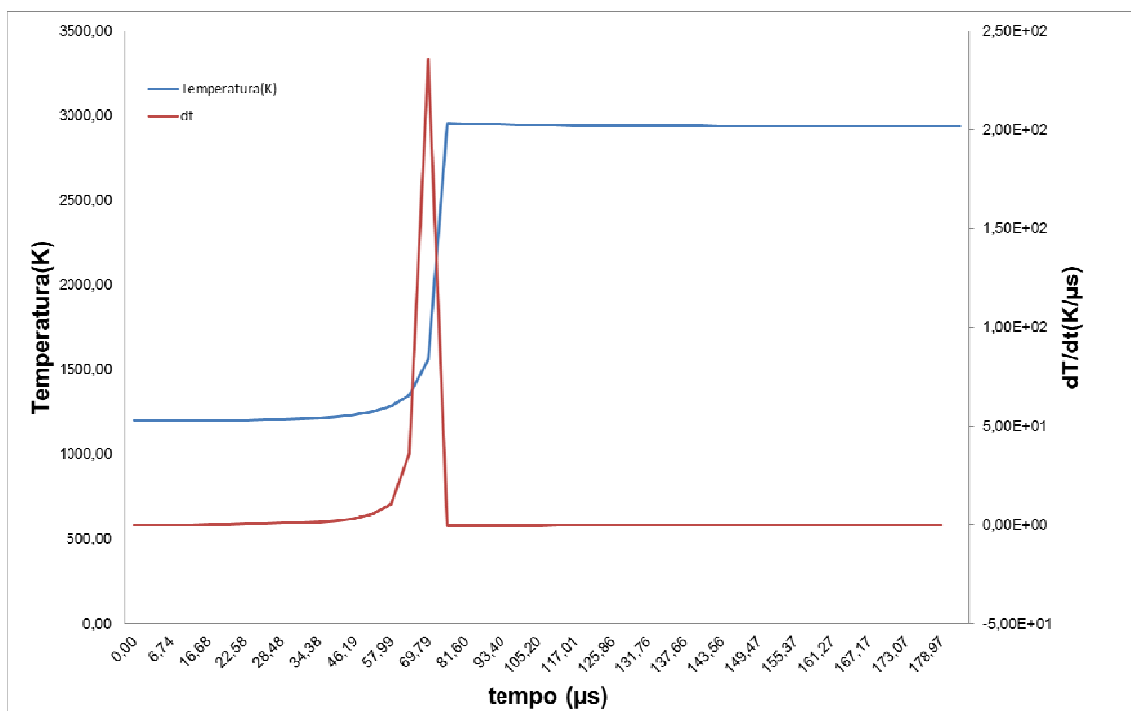
Fonte: O autor (2017).

Pode-se notar que nas simulações realizadas a 900 K, próxima as condições estequiométricas, os desvios no balanço de massa foram menores ou iguais a 1%. Desta forma para realizar a validação do mecanismo optou-se por fazê-las nas condições de razão de equivalência iguais a 1 nas temperaturas de 600K, 900K e 1200K e para as análises dos poluentes os valores de Φ de no máximo 0,90, 1,00 e 1,10

4.1 Validação do mecanismo

Para a validação do mecanismo foram realizadas simulações em diferentes temperaturas e seus resultados foram comparados com os dados encontrados na literatura (GAUTHIER, DAVIDSON e HANSON,(2004), FIKRI *et al.*,(2008), CANCINO *et al.*, (2011),ABIANEH, OEHLSCHLAEGER e SUNG, (2015).O Gráfico 1 apresenta a curva de temperatura de combustão em função do tempo de reação da mistura gasolina com etanol a pressão constante de 30 atm, em condições estequiométricas. Por meio desta curva foi possível determinar o tempo de ignição da mistura pela derivada da curva de temperatura versus tempo. Desta forma, a mistura combustível apresenta tempo de ignição de 69,79 μs quando a temperatura inicial é de 1200K e $\Phi=1$.

Gráfico 1- Determinação do tempo de ignição da mistura gasolina-etanol a 1200K e $\Phi=1$.



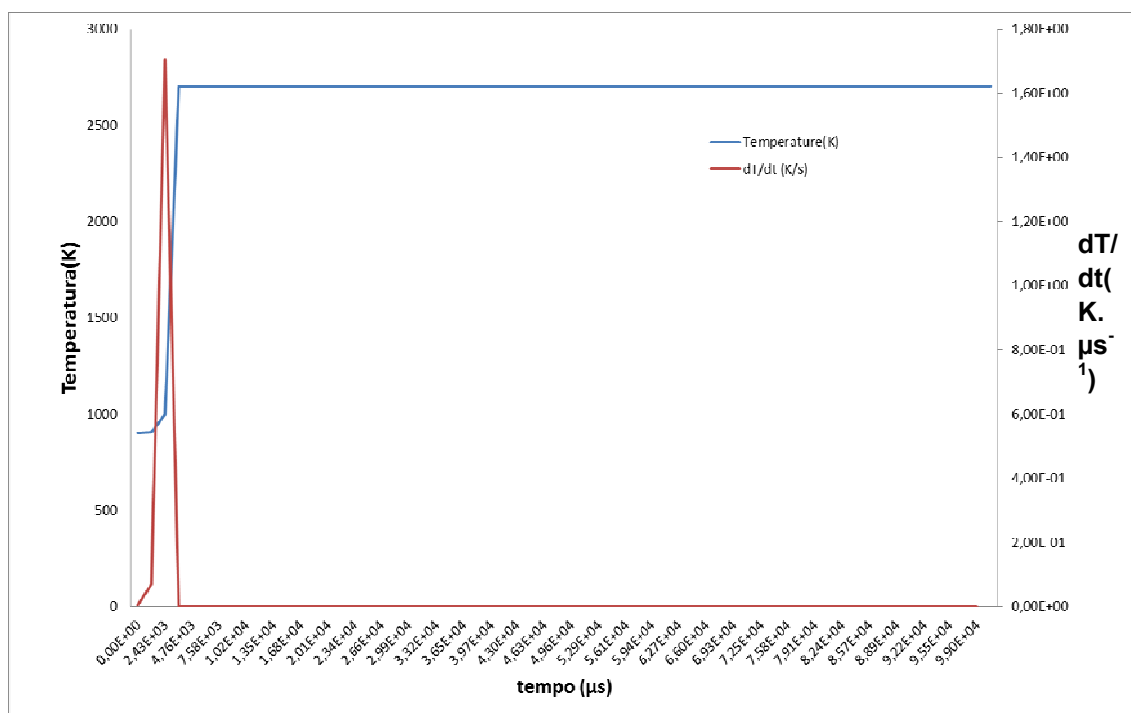
Fonte: O autor (2017).

Utilizando a equação 8 proposta por Cancino *et al.* (2011), foram realizados cálculos para validar o mecanismo, desta forma, foi calculada a amplitude esperada para os valores de tempo de ignição: 0,74 μs a 4180,41 μs . Apesar do trabalho de Cancino *et al.* (2011) considerar em seus experimentos uma mistura de iso-octano e n-heptano com apenas 10 % de etanol, e em

nosso trabalho considerar 27% de etanol, o resultado esperado se encontra dentro da faixa de valores prevista pela equação 8. O valor médio previsto pela equação 8 é $55,67 \mu\text{s}$, indicando um bom acordo entre os resultados previstos pela literatura e o modelo proposto neste trabalho.

Nas simulações realizadas a 900K e pressão de 30atm os valores obtidos para o tempo de ignição foi $2,43 \times 10^3 \mu\text{s}$ (Gráfico 2). O valor médio do tempo de ignição previsto pela equação 8 é $1,63 \times 10^3 \mu\text{s}$. A amplitude esperada é $13,43 \mu\text{s}$ a $1,97 \times 10^6 \mu\text{s}$. O tempo de ignição determinado nas simulações se encontra dentro da faixa de valores previstos pela equação 8, novamente apontando um bom acordo do presente modelo com dados da literatura.

Gráfico 2- Determinação do tempo de ignição da mistura gasolina-etanol a 900K e $\Phi=1$.

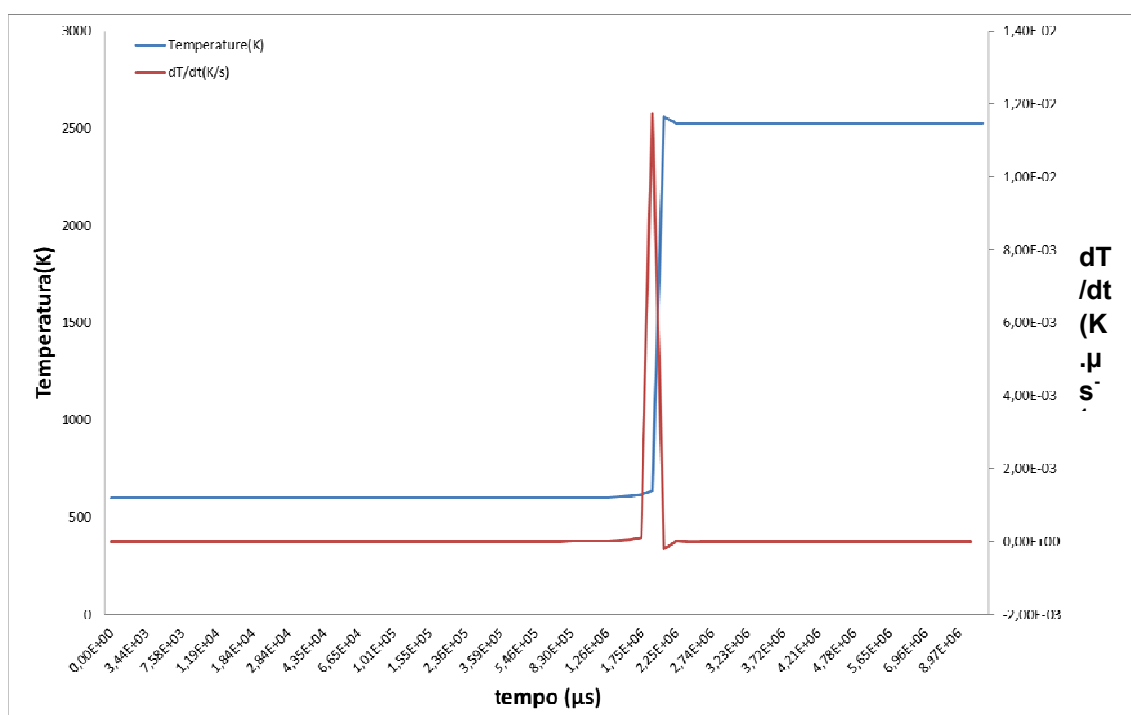


Fonte: O autor (2017).

Utilizando a equação 8 para calcular o tempo de ignição para uma mistura etanol gasolina com temperatura inicial de 600 K e 30 atm encontrou-se a amplitude de valores de $4,41 \times 10^3$ a $4,37 \times 10^8 \mu\text{s}$ e valor médio esperado de $1,39 \times 10^6 \mu\text{s}$. O tempo de ignição determinado pelo Gráfico 3 foi de $1,92 \times 10^6 \mu\text{s}$. Novamente o modelo foi capaz de reproduzir dados da literatura. É importante

salientar que os experimentos de Cancino *et al.* (2011) foram realizados para amostras de etanol gasolina a temperaturas entre 980 e 1200 K, logo, o que foi realizado é uma extrapolação da equação proposta na literatura. Este último conjunto de condições foi escolhido porque a literatura indica que a gasolina com 87% de octanagem entra em ignição a 682 K. Por este motivo, esperava-se que o modelo fosse capaz de prever a ignição da mistura reacional a temperaturas mais baixas. A partir destes resultados, podemos admitir que o modelo apresentou bons resultados quando comparados com os resultados da equação empírica.

Gráfico 3 - Determinação do tempo de ignição da mistura gasolina-etanol a 600K e $\Phi=1$.



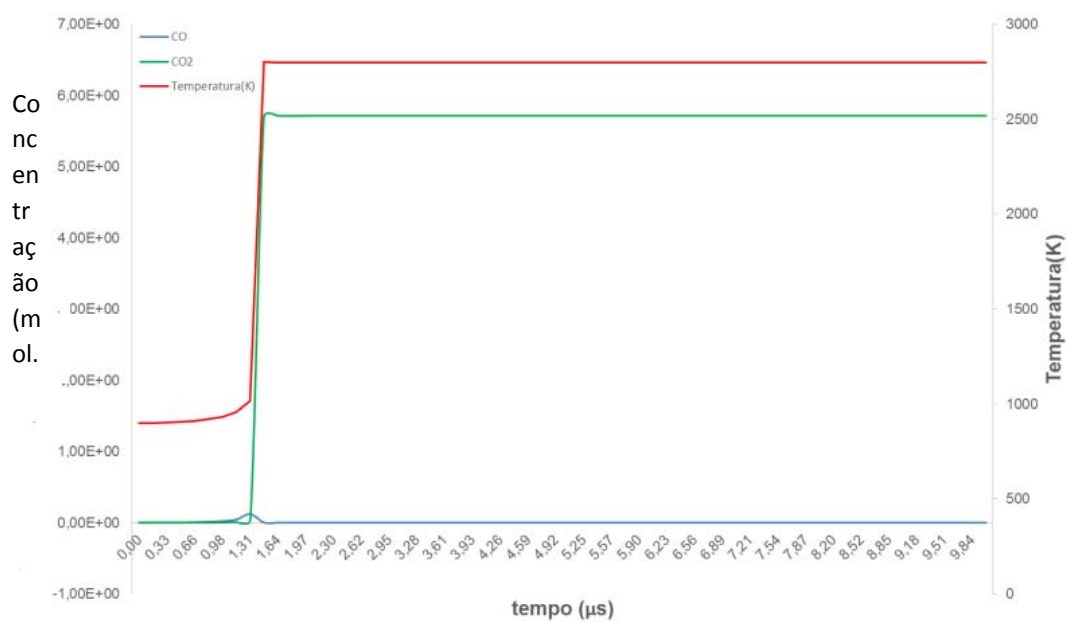
Fonte: O autor (2017).

4.2 Análise dos poluentes formados

O Gráfico 4 apresenta as curvas de concentração dos poluentes formados durante a combustão para mistura etanol gasolina a 900 K com razão de equivalência igual a 0,9. Observou-se que a concentração de CO_2 formado foi um valor próximo a $5,71 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, sendo este valor muito próximo do que era esperado no processo de combustão fosse completo, no qual o valor deveria

ser de $5,73 \text{ mol.cm}^{-3}$ pode-se concluir que a conversão foi de aproximadamente 99,61% de CO_2 . Verifica-se que formação de CO_2 segue a curva de temperatura em função do tempo. Indicando que após a ignição do combustível tem-se maior formação de CO_2 . Esta curva apresenta um comportamento esperado: quanto maior a concentração de oxigênio no início da combustão, menor será a formação a formação de CO ao longo do processo.

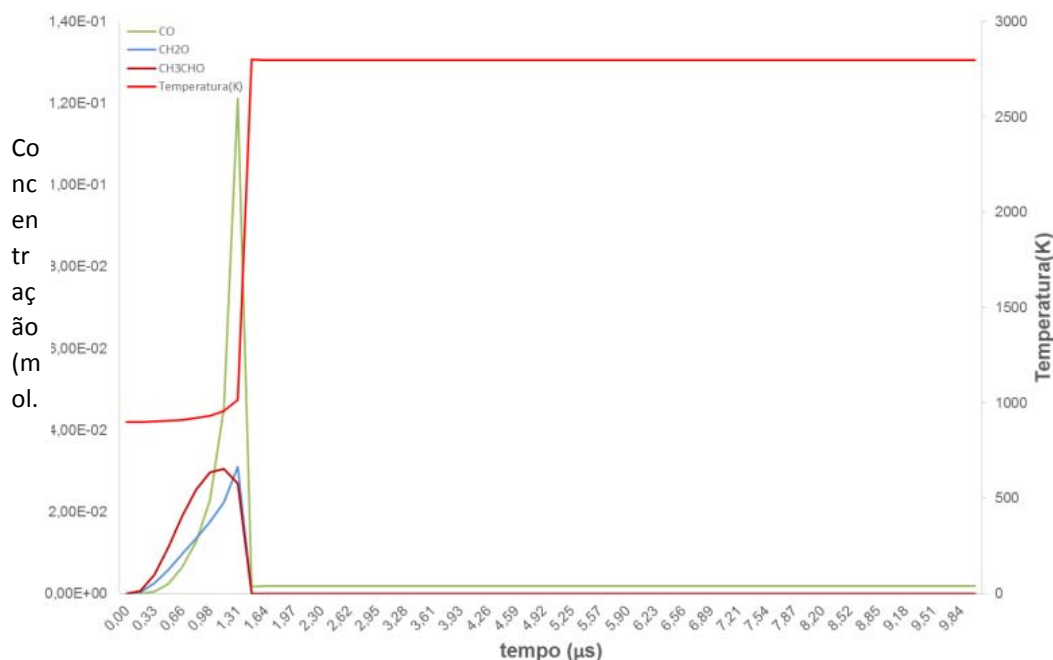
Gráfico 4 - Concentração do CO_2 formado na combustão da mistura etanol-gasolina a 900K e $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig} = 1,31 \mu\text{s}$.



Fonte: O autor (2017).

No Gráfico 5 podemos notar que o CO formado durante o processo de combustão da mistura etanol gasolina a 900K e razão de equivalência igual a

Gráfico 5- Concentração do CH_3CHO , CH_2O e CO formados na combustão da mistura etanol-gasolina a 900K e $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig} = 1,31 \mu\text{s}$.



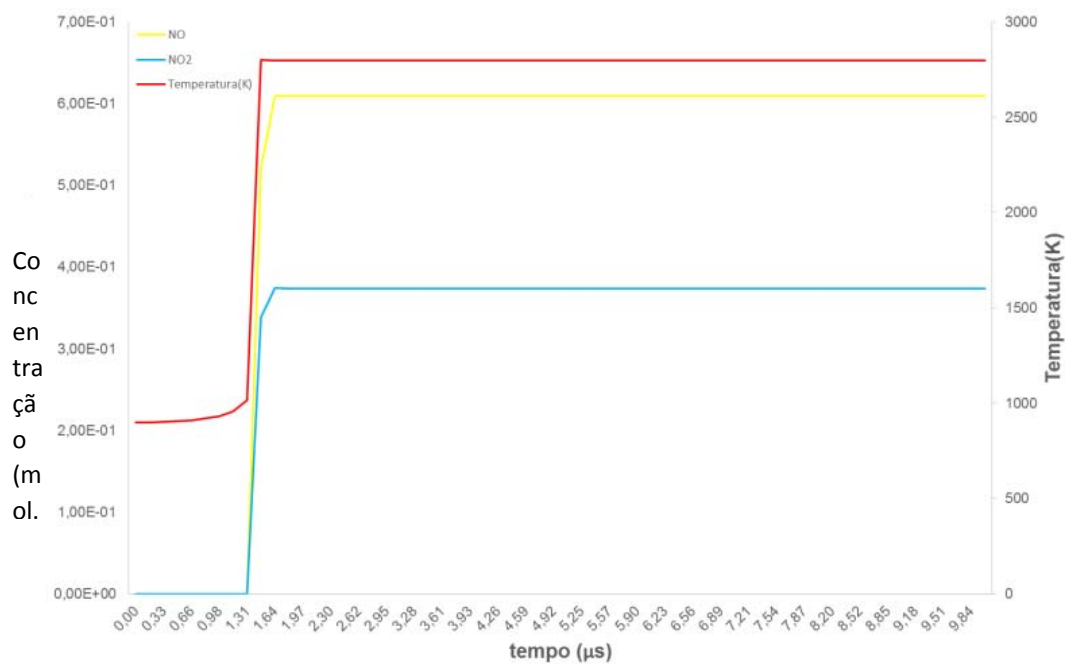
0,9 atingiu o seu máximo de concentração $1,21 \times 10^{-1} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, no intervalo de tempo de $1,48 \mu\text{s}$, que está situada após o ponto de ignição. Após ignição da amostra este é prontamente consumido, atingindo o valor de $1,78 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$. O acetaldeído (CH_3CHO) começa a ser formado à medida que as reações avançam atingindo seu máximo de concentração, $3,06 \times 10^{-2} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, no intervalo de $1,15 \mu\text{s}$. Acetaldeído também decai a partir do ponto de ignição. O máximo de concentração do formaldeído (CH_2O , $3,11 \times 10^{-2} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) é atingido em $1,31 \mu\text{s}$, seguindo o processo de decomposição do acetaldeído.

Fonte: O autor (2017).

O Gráfico 6 apresenta as curvas de concentração dos NO_x formados no processo. Podemos observar que a formação dos NO_x se dá após o ponto de ignição, no intervalo de $1,48 \mu\text{s}$, mostrando a dependência das reações de NO_x com a temperatura, sendo que o NO é o de maior concentração cerca de $6,09 \times 10^{-1} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ enquanto que o NO_2 atinge o valor de $3,74 \times 10^{-1} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ gerando uma razão de NO_x de aproximadamente 61,2%. Neste caso como temos uma chama pobre ($\Phi=0,9$) em combustível pode-se observar que as

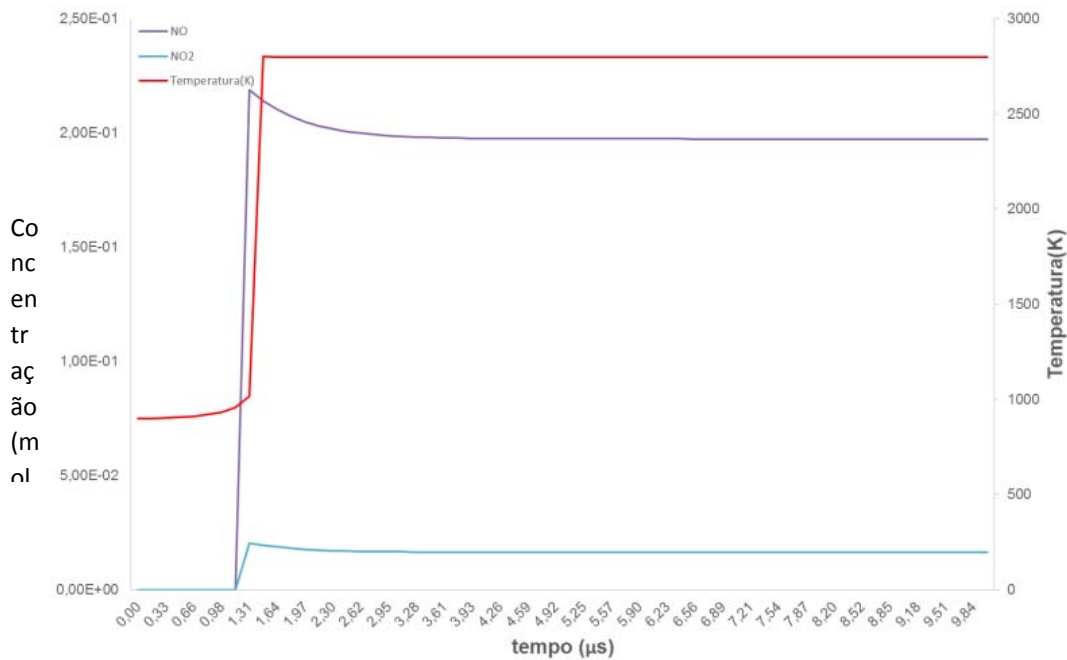
reações de NOx possuem uma dependência maior com a temperatura, do que quando comparado a uma mistura com chama rica em combustível ($\Phi=1,1$), Gráfico 7. De acordo com Masumet *al.*(2013) as reações de NOx térmico ou Zeldovich ocorrem a uma temperatura próxima de 1800K. Como pode ser observado no Gráfico 6 a formação do NOx se dá após o ponto de ignição, o que evidencia uma maior contribuição das reações das de NOx térmico, neste caso com os mecanismos de Zeldovich (MASUM *et al.*,2013).

Gráfico 6 - Concentração dos NOx formados na combustão da mistura etanol-gasolina a 900K e $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig} = 1,31 \mu s$.



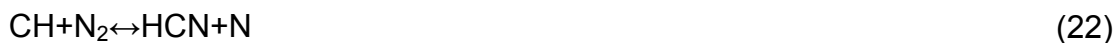
Fonte: O autor (2017).

Gráfico 7 - Concentração dos NOx formados na combustão da mistura etanol-gasolina a 900K e $\Phi=1,1$ com $\tau_{ig} = 1,15 \mu\text{s}$.



Fonte: O autor (2017).

No Gráfico 7 foi apresentada a curva de formação de NOx a 900 K e razão de equivalência de 1,1. Pode-se observar que quando se faz a comparação dele com o Gráfico 6, a formação de NO ocorre a uma temperatura menor isto é explicado pelos mecanismos de Fenimore onde as reações de N_2 com CH e CH_2 possuem maior relevância.



Estas reações aumentam a formação de NO devido as reações com radical CH e começam a decair conforme o oxigênio é consumido. Pode-se notar que houve uma menor formação de NO_2 no segundo caso, sendo a razão de NOx de 8,29%. O pico de concentração de NO foi de $2,19 \times 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

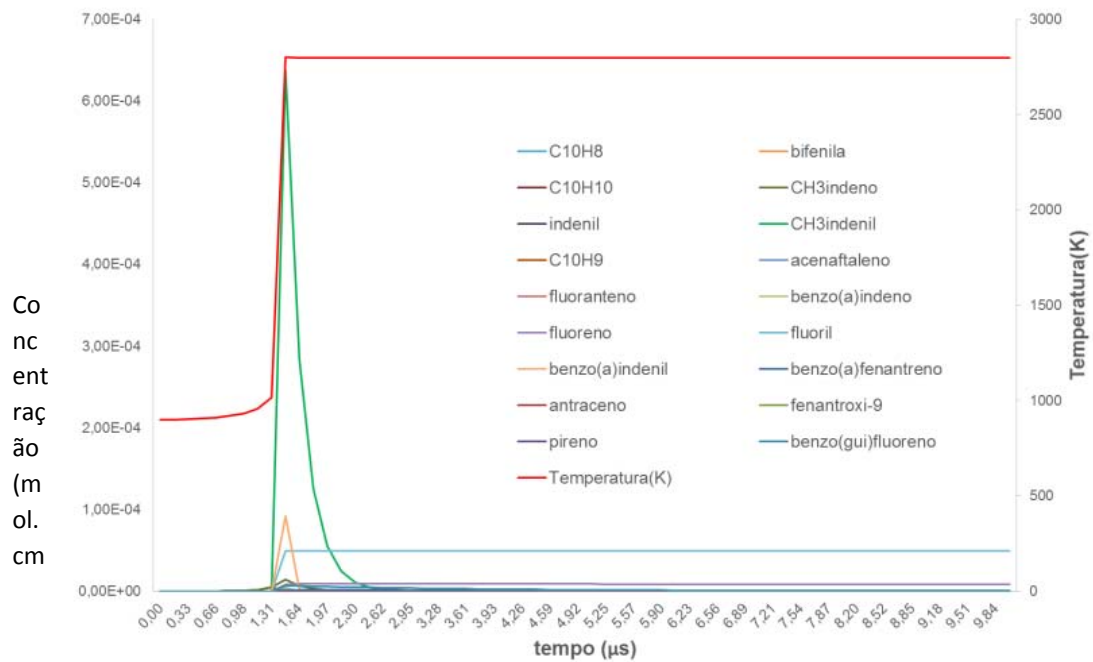
sendo reduzido conforme as reações avançavam enquanto que o pico de NO foi de $1,94 \times 10^{-2} \text{ mol.cm}^{-3}$.

O Gráfico 8 mostra as curvas de formação de diversos HPA formados durante a combustão. Nele temos a curva de formação do CH₃indenil em destaque, esta espécie tem seu pico de concentração a $8,25 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ após a ignição no intervalo de 1,48 μs, à medida que as reações avançam este começa a desaparecer. Em contrapartida ofluoril e fluoreno começam a se formar após a ignição no intervalo de 1,64 μs atingindo os seus valores máximos de concentrações: $4,27 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ e $9,07 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$, respectivamente. No Gráfico 9 é feita uma ampliação da escala e pode-se observar que o CH₃indeno apresenta o mesmo perfil de concentração do CH₃indenil com seu pico de concentração de $1,44 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ ocorrendo após a ignição do combustível, sendo rapidamente consumido após ignição. O máximo de concentração do benzo(a)fenantreno é previsto para 1,48 μs seguido de rápido consumo da espécie. Verifica-se que o valor temperatura é fundamental para velocidade de formação e decomposição de HPA. No entanto é preciso investigar se a decomposição destas espécies após a ignição se deve ao aumento de temperatura ou se o modelo usado não é adequado para prever a formação de HPA durante a combustão, pois trabalhos de monitoramento mostram a emissão de HPA por motores automotivos (LUO *et al.*, 2015). No Gráfico 10 observa-se que benzo(gui)fluoreno, benzo(a)fenantreno e benzo(a)indeno apresentam o mesmo perfil de concentração do CH₃indeno – estes se formam rapidamente durante a ignição do combustível, mas à medida que a temperatura atinge seu máximo, estas espécies passam a ser rapidamente consumidas. O máximo de concentração da benzo(gui)fluoreno, benzo(a)fenantreno, benzo(a)indeno durante a combustão são de $1,44 \times 10^{-6}$, $1,21 \times 10^{-6}$, $3,69 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ respectivamente. O Gráfico 11 apresenta a formação da bifenila que tem seu pico de concentração de $5,93 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$ e à medida que as reações avançam ele é consumido. No Gráfico 12 são apresentadas as curvas de formação do C₁₀H₈ e acenaftileno que tiveram seus máximos de concentração $2,68 \times 10^{-8}$ e $6,94 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$ nos intervalos de tempo de 1,31 e 1,64 μs, respectivamente. O Gráfico 13 apresenta as curvas de concentração do indenil, C₁₀H₉ e fluoranteno. Pode-se observar que o radical C₁₀H₉ atinge o seu máximo de concentração de $1,93 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$ no intervalo

de tempo igual a $1,31 \mu\text{s}$, o indenil atinge o seu máximo de $2,06 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$ no intervalo de $1,48 \mu\text{s}$. Ambos atingem seu pico de concentração e desaparecem rapidamente após ignição. No caso do fluoranteno ele atinge o seu máximo ($8,25 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-3}$) de concentração no intervalo de $1,48 \mu\text{s}$ e começa a desaparecer lentamente a medida em que ocorre o avanço da reação.

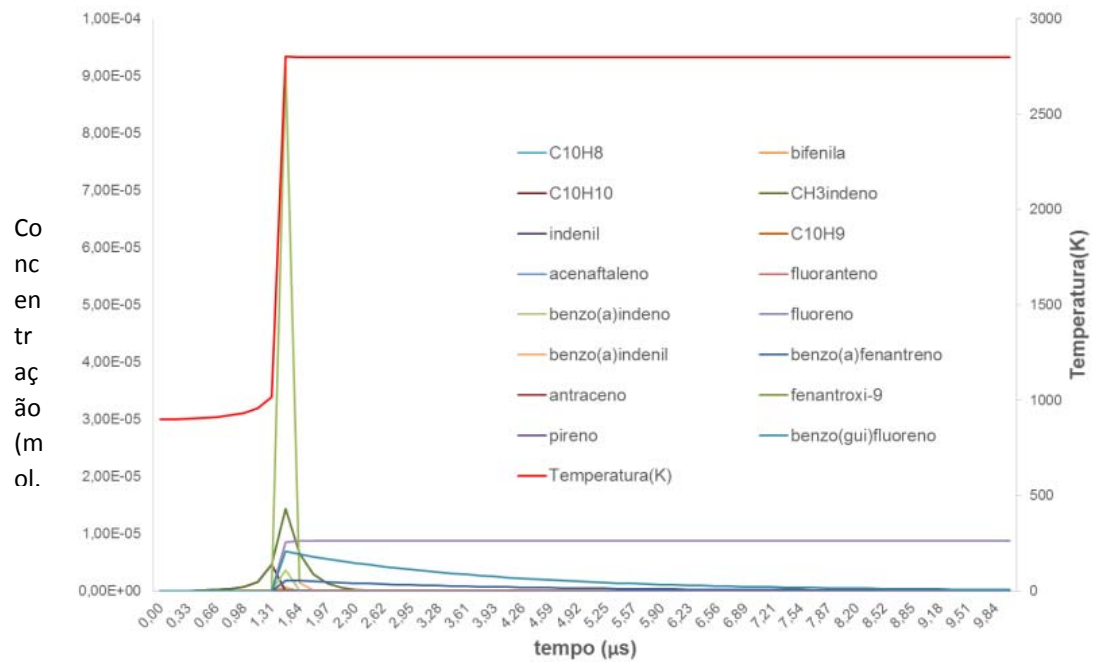
Um comportamento geral dos HPA pode ser observado em todas as simulações: Um pico de concentração no momento que o sistema entra em ignição, seguido de rápida decomposição a medida que a temperatura se mantém constante.

Gráfico 8 - Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.



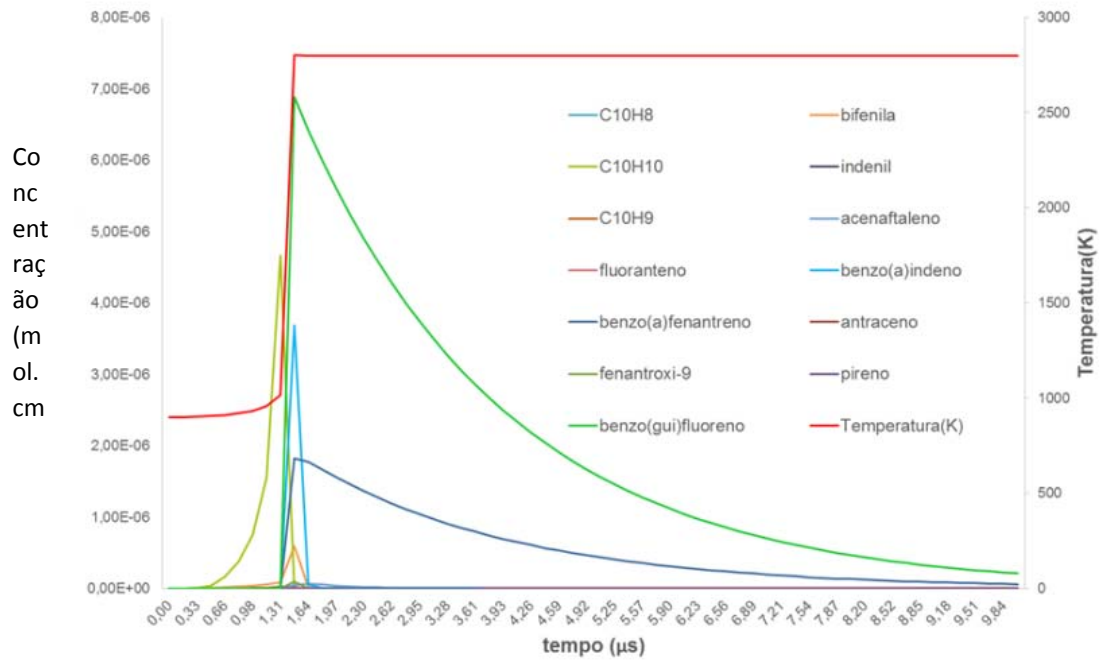
Fonte: O autor (2017).

Gráfico 9 - Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.



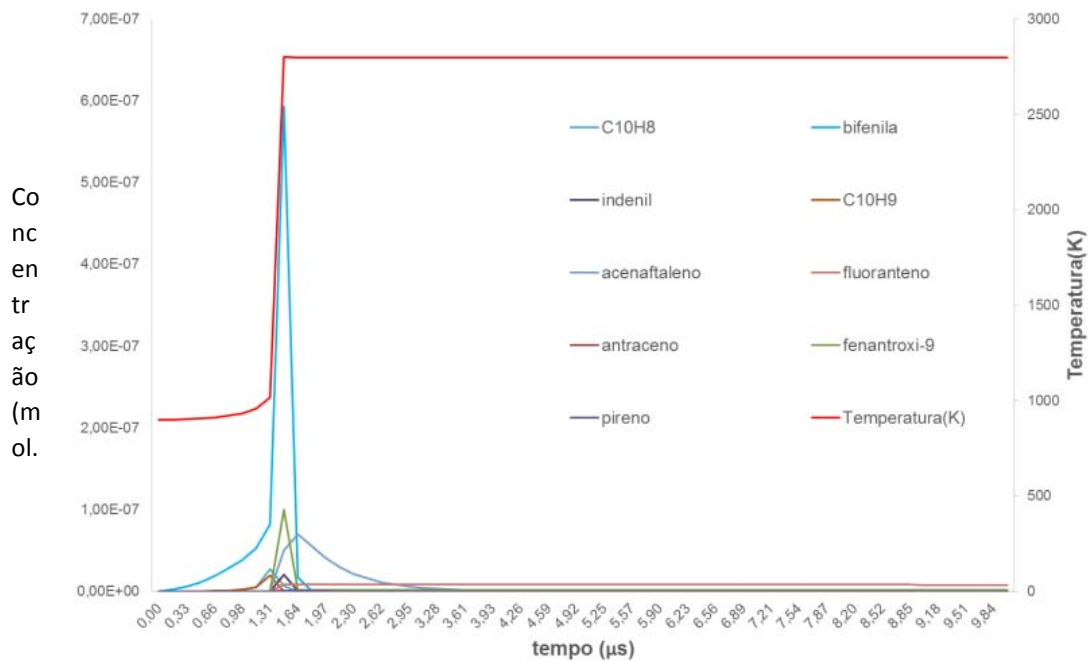
Fonte: O autor (2017).

Gráfico 10- Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$.



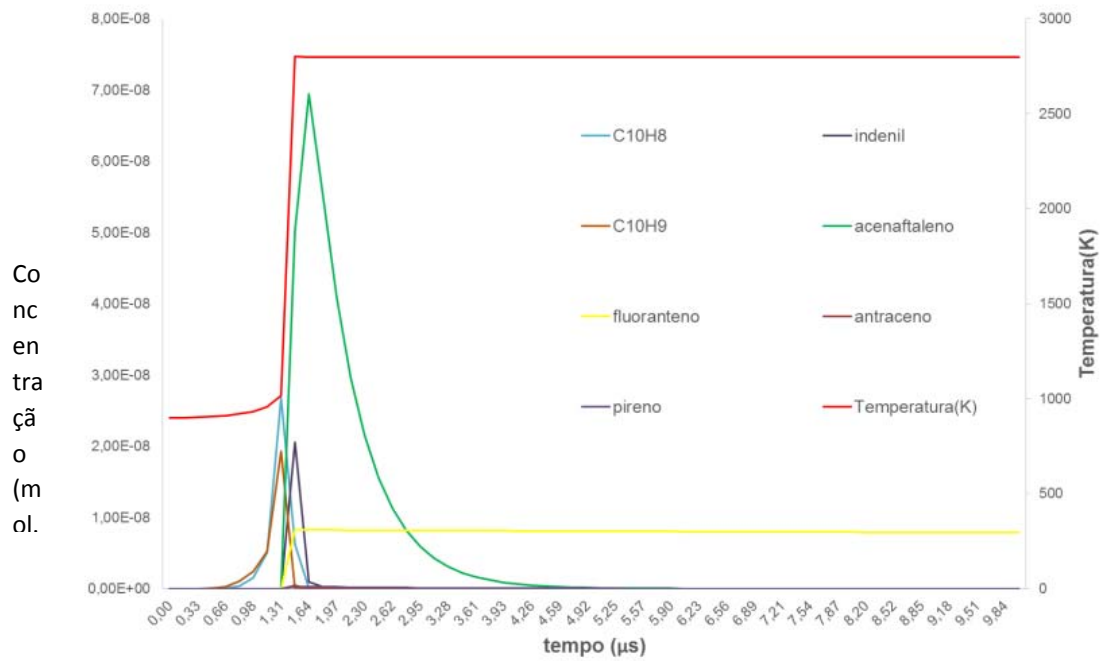
Fonte: O autor (2017).

Gráfico 11 - Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$.



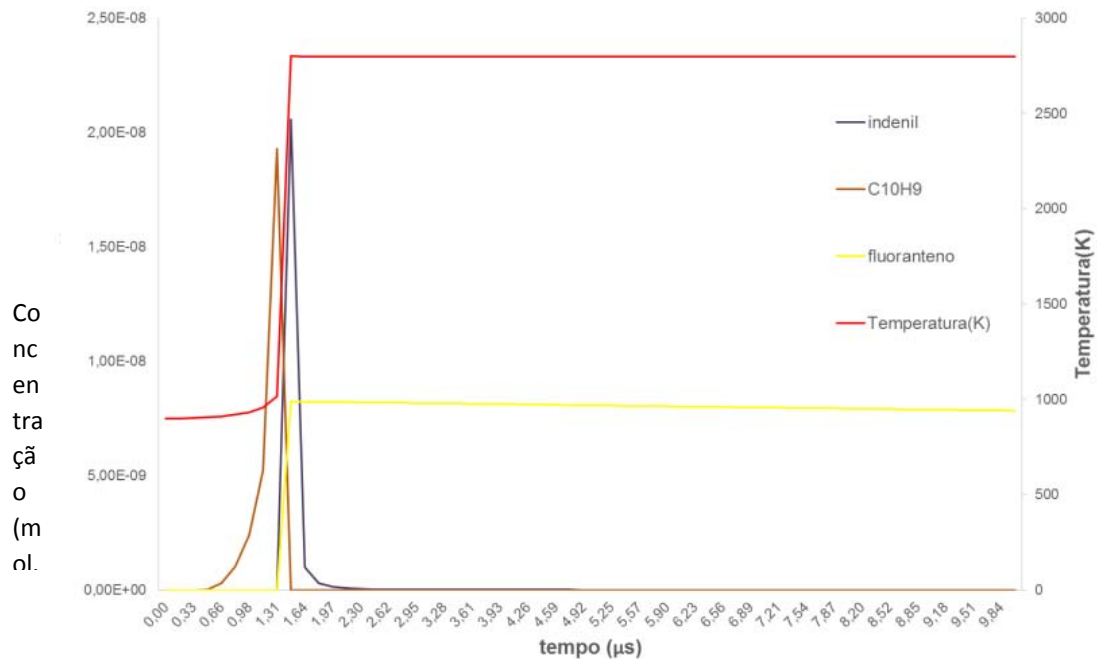
Fonte: O autor (2017).

Gráfico 12 - Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=1,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$.



Fonte: O autor (2017).

Gráfico 13 - Concentração dos poluentes formados na combustão da mistura etanol-gasolina a $\Phi=0,9$ com $\tau_{ig}=,31 \mu s$ na escala de $1 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-3}$.



Fonte: O autor (2017).

Tabela 8- Análise da formação de HPA a 900K em diferentes razões de equivalência. Estão informados na tabela o tempo de ignição (τ_{ig}), duração da simulação (tf)=10 μ s e temperatura final atingida pelo sistema ao longo da simulação (Tf)/[K].

	Temperatura inicial 900 K, $\Phi=0,9$ $\tau_{ig}=1,31 \mu s, tf=10 \mu s$ e $Tf=2798,84K$				Temperatura inicial 900 K, $\Phi=1$ $\tau_{ig}=1,31 \mu s, tf=10 \mu s$ e $Tf=2961,55K$				Temperatura inicial 900 K e $\Phi=1,1$ $\tau_{ig}=1,15 \mu s, tf=10 \mu s$ e $Tf=3424,15K$			
	Concentração Máxima [X] _{máx.} (mol.cm ⁻³)	Tempo na [X] _{máx.} (μs)	Temp. na Conc. Máxima (K)	Conc.Final (mol.cm ⁻³)	Concentração Máxima [X] _{máx.} (mol.cm ⁻³)	Tempo na [X] _{máx.} (μs)	Temp. na Conc. Máxima (K)	Conc.Fin al (mol.cm ⁻³)	Concentração Máxima [X] _{máx.} (mol.cm ⁻³)	Tempo na [X] _{máx.} (μs)	Temp. na Conc. Máxim a(K)	Conc.Fina l (mol.cm ⁻³)
CH3indenil	6,38E-04	1,48	2802	-	8,25E-05	1,48	2958	-	1,18E-07	1,15	1021	-
benzo(a)indenil	9,17E-05	1,48	2802	5,02E-09	1,72E-07	1,48	2958	1,31E-09	2,08E-09	1,31	3412	-
fluoril	4,27E-05	1,64	2798	4,92E-05	4,57E-05	1,48	2958	4,47E-05	3,10E-05	1,31	3412	2,30E-06
CH₃indeno	1,44E-05	1,48	2802	-	2,39E-06	1,48	2958	-	3,04E-06	1,15	1021	-
fluoreno	9,07E-06	1,64	2798	8,72E-06	9,63E-06	1,48	2958	9,44E-06	1,54E-05	1,31	3412	1,20E-06
fenantroxí-9	6,89E-06	1,48	2802	2,07E-07	2,90E-09	1,48	2958	2,82E-09	3,16E-08	1,31	3412	2,70E-09
C₁₀H₁₀	4,66E-06	1,31	1015	-	1,00E-05	1,31	1093	-	3,12E-06	1,15	1021	-
benzo(a)indeno	3,69E-06	1,48	2802	-	9,11E-09	1,48	2958	-	-	1,31	3412	-
benzo(a)fenantreno	1,82E-06	1,48	2802	5,77E-08	2,09E-06	1,48	2958	-	-	1,31	3412	-
benzo(gui)fluoreno	1,44E-06	1,48	2802	1,26E-09	4,12E-06	1,48	2958	-	-	1,31	3412	-
bifenila	5,93E-07	1,48	2802	-	1,28E-07	1,31	1093	-	9,28E-08	1,15	1021	-
acenaftaleno	6,94E-08	1,64	2798	-	6,42E-08	1,48	2958	-	-	-	-	-
C₁₀H₈	2,68E-08	1,31	1015	-	1,20E-07	1,31	1093	-	2,06E-08	1,15	1021	-
indenil	2,06E-08	1,48	2802	-	-	-	-	-	-	1,31	3412	-
C₁₀H₉	1,93E-08	1,31	1015	-	8,37E-08	1,31	1093	-	1,92E-08	1,15	1021	-
fluoranteno	8,25E-09	1,48	2802	7,84E-09	9,44E-09	1,48	2958	7,08E-09	8,56E-09	1,31	3412	-
antraceno/pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FONTE: O Autor (2017)

A tabela 8 é possível fazer o comparativo da influência da razão de equivalência na formação dos HPA, além de verificar a influência da temperatura no seu desaparecimento. Podemos analisar que para a mistura rica em combustível ($\Phi=1,1$), isto é quando se tem menos oxigênio no meio reacional, verifica-se o desaparecimento das concentrações da maioria dos HPA ao final da simulação. Pode-se observar que o fluoril e fluoreno atingem seu máximo de concentração mais rapidamente quando $\Phi = 1,1$. O fato do máximo de concentração ser atingido em $1,31 \mu\text{s}$ indica que em uma menor concentração de oxigênio há favorecimento da formação destas espécies. No caso do fluoreno, este atinge o pico de concentração de $1,54 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$, porém decresce ao longo da simulação. As simulações com mistura pobre em combustível indicam valores constantes para fluoril e fluoreno após ignição do combustível. O fluoranteno, em mistura pobre em combustível ($\Phi=0,9$), atinge o máximo de concentração após a ignição do combustível, em $1,48 \mu\text{s}$ e esta concentração permanece praticamente inalterada até o fim da simulação. No caso da mistura rica em combustível, após a ignição do sistema o fluoranteno atinge sua concentração de $8,56 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-3}$, seguido de um rápido desaparecimento. Os outros valores de concentração como do pireno e antraceno encontram-se fora do intervalo de precisão do integrador numérico utilizado pelo programa, por isso foram considerados desprezíveis. Pode-se notar também a influência da temperatura na concentração das espécies ao longo da simulação. Todas as reações foram iniciadas a 900K , mas devido aos diferentes valores de razão de equivalência, a temperatura final do sistema variou nos três casos analisados. As simulações com $\Phi=0,9$ indicam a formação de benzo(a)fenantreno e benzo(g)fluoreno nas concentrações de $5,77 \times 10^{-8}$ e $1,26 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-3}$, respectivamente, no fim da simulação. No entanto, em condições estequiométricas ($\Phi=1$) ou pobre em combustível ($\Phi=1,1$), as simulações apontam que a concentração destas espécies no fim da simulação é desprezível. É proposto que a temperatura atingida pelo sistema ao longo da combustão é responsável pela decomposição dos HPA formados. Segundo a Tabela 8 existe um aumento progressivo da temperatura final à medida que se aumenta a quantidade de oxigênio no sistema. Outro indicativo que aponta o efeito da temperatura na formação e destruição dos HPA é a

temperatura no qual cada espécie atinge o máximo de concentração. É verificado que a concentração máxima de cada HPA é função do tempo de simulação e temperatura atingida pelo sistema. Logo, é preciso investigar com mais detalhes as reações de compostos aromáticos e avaliar como a temperatura afeta as reações de formação e decomposição.

4.3 Análise das velocidades

Com o intuito de avaliar reações que mais contribuem para a formação dos principais poluentes citados anteriormente, foi feito o cálculo da contribuição percentual individual de cada reação para formação ou destruição de uma dada espécie. De forma a entender e avaliar os poluentes emitidos no fim do processo de combustão, a análise foi realizada no ponto final da simulação. Inicialmente foi calculado a velocidade total do mecanismo de combustão. Posteriormente fez-se a razão entre a velocidade de reações individuais pela velocidade total do mecanismo. Assim é possível prever quais reações que mais contribuem para formação e destruição dos poluentes durante a combustão. No caso da formação de CO e CO₂ estão listadas na Tabela 9 as reações que tiveram as maiores contribuições foram:

Tabela 9 - Contribuição das reações de formação de CO e CO₂ na mistura etanol gasolina a 900K e $\Phi=1$. Variação = %Formação - %Destruição.

Reação	% de contribuição		Variação
	Formação	Destruição	
$\text{HOCHO} + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	0,1387%	0,1409%	-0,0022
$\text{HCOOH} + \text{M} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	0,0632%	0,0648%	-0,0016
$\text{HCOOH} + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	0,0131%	0,0113%	0,0018
$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	0,0398%	0,0412%	-0,0014
$\text{HCOOH} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	0,0038%	0,0039%	-0,0002

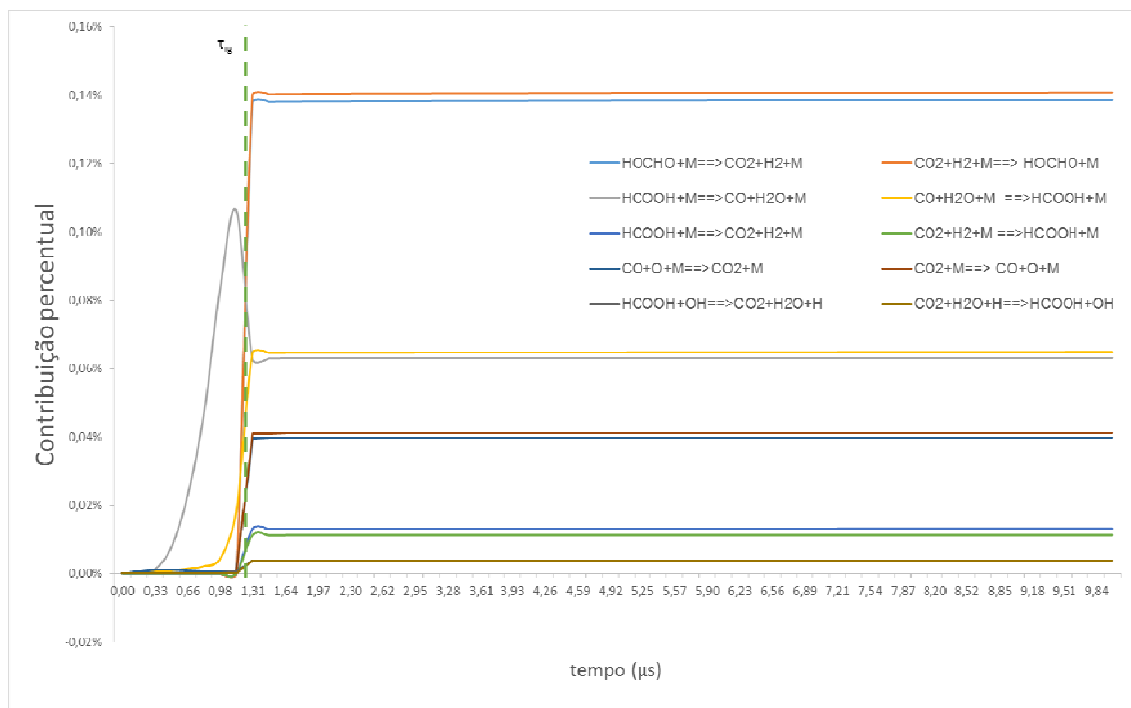
Fonte: O autor (2017).

Como pode ser observado na Tabela 9 a variação negativa referente a reação $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$, indica que a reação teve uma maior influência na formação de CO do que para a formação de CO₂. No caso da formação de CO₂, a reação

$\text{HOCHO} + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$, foi a reação que teve a maior contribuição para a sua formação, contribuindo em 0,1387% para sua formação. No entanto, no momento avaliado, esta reação contribui para o consumo de CO_2 (vide o valor negativo da variação). Apesar de ser a quarta reação mais importante para formação de CO_2 , no fim da simulação, a reação $\text{HCOOH} + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$ é a mais efetiva para formação de CO_2 , visto que a velocidade da reação direta é maior que a velocidade da reação reversa (variação > 0).

A reação de formação de CO, $\text{HCOOH} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$, tem maior relevância antes da ignição do combustível (Gráfico 14), após ignição a reação reversa tem maior importância para o mecanismo. Após a ignição pode-se observar que a reação $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HOCHO} + \text{M}$ passa a ter maior importância para a formação de CO_2 durante o processo de combustão. De acordo com o gráfico, todas as reações de formação de CO_2 tem maior importância a partir da ignição do combustível. De acordo com a análise de velocidade, as espécies HCOOH e HOCHO são intermediários importantes para formação de CO e CO_2 .

Gráfico 14- Contribuição percentual das reações de formação de CO e CO_2 na mistura etanol gasolina a 900K, $\Phi=1$ e $\tau_{ig}=1,31 \mu\text{s}$.



Fonte: O autor (2017).

No caso das reações que mais influenciaram a formação dos NOx, Tabela 10, temos a reação $\text{NO} + \text{O} + \text{M}[\text{H}_2(2); \text{H}_2\text{O}(6); \text{CH}_4(2); \text{CO}(1.50); \text{CO}_2(2); \text{C}_2\text{H}_6(3); \text{AR}(.70)] \leftrightarrow \text{NO}_2$ que é uma reação de formação de NO_2 , que contribui com aproximadamente 33,9% para a sua formação. A comparação entre a reação direta e reversa indicam que ambas são igualmente importantes, variação $9,98 \times 10^{-6}$, para o mecanismo no fim do processo de combustão. Uma verificação importante é que no fim do processo de combustão, aproximadamente 68% do mecanismo de combustão está voltado para conversão NO/NO_2 . Pode-se observar na Tabela 10 que no caso da reação $\text{HO}_2 + \text{NO} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ esta foi a segunda em termos de contribuição percentual para a conversão NO/NO_2 , sendo a diferença entre a velocidade das reações direta e reversa desprezíveis. Notou-se também que as reações de NO_2 possuem em sua maioria uma variação negativa, indicando que a reação reversa é mais importante que a reação direta, como no caso das reações $\text{HONO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{HONO} + \text{HONO} \leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Estes fatos apontam, que no fim do processo de combustão existe uma tendência para consumo do NO_2 .

Tabela 10 - Contribuição das reações de formação de NO e NO_2 na mistura etanol gasolina a 900K e $\Phi=1$. Variação = %Formação - %Destruição.

Reação	% de contribuição		Variação
	Form.	Dest.	
$\text{HO}_2 + \text{NO} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	0,052%	0,052%	-6,65E-09
$\text{NO} + \text{O} + \text{M}[\text{H}_2(2); \text{H}_2\text{O}(6); \text{CH}_4(2); \text{CO}(1.50); \text{CO}_2(2); \text{C}_2\text{H}_6(3); \text{AR}(.70)] \leftrightarrow \text{NO}_2$	33,903%	33,902%	9,98E-06
$\text{HNO}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,013%	0,013%	-1,50E-08
$\text{HONO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,818%	0,820%	-1,99E-05
$\text{HONO} + \text{HONO} \leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,756%	0,757%	-3,59E-06

Fonte: O autor (2017).

A normalização dos resultados foi feita em função das reações de formação dos HPA e podem ser vistas na Tabela 11. Os HPA que apresentaram as maiores concentrações finais foram o radicalfluoril, fluoreno,

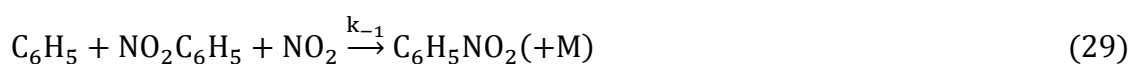
fluoranteno, radical benzo (a)indenil, benzo(a)fenantreno, radical fenatróxi-9 e o benzo(gui) fluoreno.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 11 podemos notar que a reação fluoreno+OH=fluoril+H₂O foi a que apresentou a maior contribuição para a formação HPA. Segundo o modelo proposto, no fim do processo de combustão a conversão fluoreno/fluoril é processo majoritário de formação de HPA. Esta reação contribui em 99% para formação deste HPA e do radical fluoril. A análise de velocidade corrobora o perfil de concentração mostrado no Gráfico 14, no qual fluoreno e radical fluoril são os HPA formados majoritariamente ao longo da combustão. No caso da formação do fluoril, as reações 27 e 28, também contribuem para formação deste radical:



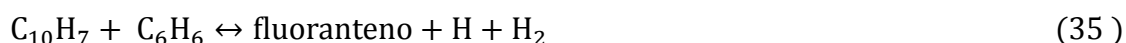
Estas reações contribuíram com, 0,16% e 0,12%, respectivamente. Dois importantes aspectos podem ser observados aqui: a) Existe um equilíbrio dinâmico entre fluoreno e radical fluoril; b) A presença deste radical ao longo da simulação é um indício da formação de compostos aromático com grupos funcionais em sua estrutura. Seguindo o mecanismo proposto na Figura 4 (JARIYASOPIT *et al.*, 2014), a perda de um hidrogênio pela molécula de fluoreno, gera o radical fluoril que pode ser atacado prontamente pelo NO₂, formando assim o nitro-fluoreno.

O trabalho de Xu e Lin (2005) aponta que é possível formar nitro benzeno a partir da reação do radical fenil com NO₂. No entanto, existe competição entre diversos caminhos de reação:



Abaixo de 800K a formação de C_6H_5ONO é favorecida em relação $C_6H_5NO_2$, com razão entre os coeficientes de associação de 0,64 para C_6H_5ONO e 0,36 para formação de $C_6H_5NO_2$. As demais reações são consideradas negligenciáveis abaixo de 800K. Acima desta temperatura os produtos majoritários são C_6H_5O e NO . Indicando que em altas temperaturas, a reação em fase gasosa não favorece a nitração de compostos aromáticos, mas sim a formação de compostos aromáticos oxigenados (XU e LIN, 2005).

Quando são avaliados os resultados da análise de velocidade das reações 34 e 35, verifica-se que no fim da simulação, a contribuição de ambas reações é praticamente nula.



No caso da reação $\text{bz(a)indeno} + OH \leftrightarrow \text{bz(a)indenil} + H_2O$ ela foi a que apresentou as maiores contribuições em termos da formação do bz(a)indenil . Nota-se que a variação de $-1,72 \times 10^{-8}$ indica o desaparecimento da espécie neste ponto da reação. No caso da formação/destruição do benzo(a)fenantreno ambas reações descritas na Tabela 11 apresentam contribuição para o mecanismo próximo de zero. Como a tabela apresenta apenas as reações que apresentaram maior contribuição para o mecanismo no fim da simulação, pode-se considerar que as reações benzo(a)fenantreno, neste ponto, são negligenciáveis. Para o radical fenantroxi-9, a reação que mais contribuiu foi a reação $\text{fenantrol-9} + OH \leftrightarrow \text{fenantroxi-9} + H_2O$ (0,00288% para reação de formação). No entanto, como a reação de reversa apresenta contribuição levemente superior (variação de $-1,95 \times 10^{-9}$) a reação direta, apontando que no fim da simulação esta espécie não se acumulará no sistema.

Tabela 11 - Contribuição das reações de formação dos HPA que se formaram na mistura etanol gasolina a 900K e $\Phi=1$. Os valores estão normalizados. Variação = %Formação - %Destruição.

Reação	% de contribuição		Variação
	Form.	Dest.	
$C_{10}H_7 + C_6H_5 \leftrightarrow \text{fluoranteno} + H + H$	0,000000000%	0,000000002%	-1,69E-11
$C_{10}H_7 + C_6H_6 \leftrightarrow \text{fluoranteno} + H + H_2$	0,000000000%	0,000000001%	-8,15E-12
$\text{fluoreno} + OH \leftrightarrow \text{fluoril} + H_2O$	99,087975613%	99,096619916%	-8,64E-05
$\text{fluoreno} + O \leftrightarrow \text{fluoril} + OH$	0,160371659%	0,159680840%	6,91E-06
$\text{fluoreno} + H \leftrightarrow \text{fluoril} + H_2$	0,121169073%	0,100165357%	2,10E-04
$\text{fluoril} + H \leftrightarrow \text{fluoreno}$	0,626801019%	0,639846318%	-1,30E-04
$\text{bz(a)indenil} + H \leftrightarrow \text{bz(a)indeno}$	0,000018413%	0,000018754%	-3,41E-09
$\text{bz(a)indeno} + OH \leftrightarrow \text{bz(a)indenil} + H_2O$	0,000731943%	0,000733658%	-1,72E-08
$\text{bz(a)indeno} + O \leftrightarrow \text{bz(a)indenil} + OH$	0,000001185%	0,000001182%	2,45E-11
$\text{bz(a)indenil} + c-C_5H_5 \leftrightarrow \text{bz(a)fenantreno} + H + H$	0,000000000%	0,000000000%	-3,15E-16
$\text{bz(a)fenantreno} + H \leftrightarrow \text{bz(ghi)fluoreno} + H_2 + H$	0,000000000%	0,000000000%	1,69E-15
$\text{bz(a)fenantreno} + OH \leftrightarrow \text{bz(ghi)fluoreno} + H_2O + H$	0,000000001%	0,000000001%	8,59E-16
$\text{fenantril-9} + O_2 \leftrightarrow \text{fenantroxil-9} + O$	0,000004557%	0,000005448%	-8,91E-09
$\text{fenantrol-9} + OH \leftrightarrow \text{fenantroxil-9} + H_2O$	0,002880211%	0,002880406%	-1,95E-09
$\text{fenantrol-9} + H \leftrightarrow \text{fenantroxil-9} + H_2$	0,000000155%	0,000000128%	2,69E-10
$\text{fenantroxil-9} + H \leftrightarrow \text{fenantrol-9}$	0,000019749%	0,000020161%	-4,11E-09
$\text{fenantroxil-1} \leftrightarrow \text{bz(a)indenil} + CO$	0,000001413%	0,000000006%	1,41E-08
$\text{fenantroxil-9} \leftrightarrow \text{fluoril} + CO$	0,000012504%	0,000013911%	-1,41E-08

Fonte: O autor (2017).

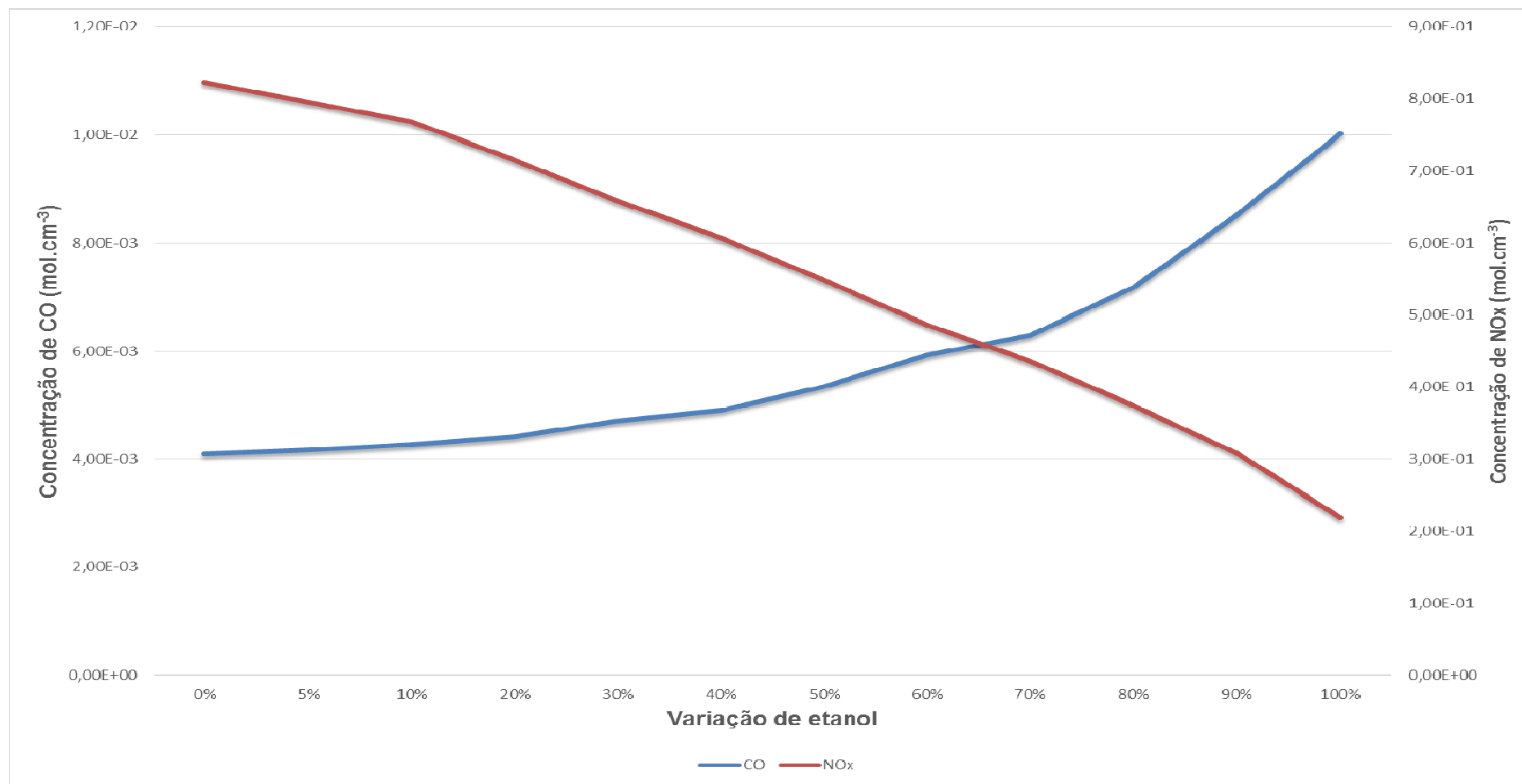
De forma geral a contribuição das reações de HPA no combustão mostrou pequena. O modelo de combustão proposto prevê uma pequena formação de HPA ao fim da combustão. De acordo com a literatura (COSTAGLIOLA *et al.*, 2013; MARTINS *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2015) deveria se esperar a formação apreciável de benzo(a)Pireno, no entanto devido a limitação do modelo adotado cujo os HPA com massas molecular maiores que

226 g.mol⁻¹ não foram incluídos. As questões que precisam ser respondidas em estudos futuros são: 1) O conjunto de reações que descreve a formação e decomposição dos compostos aromáticos é suficiente ou não? 2) Deve-se revisar os parâmetros cinéticos destas reações? 3) Qual o papel do material particulado (fuligem) para formação de HPA?

4.4 Influência da variação da concentração do etanol

Vários estudos da literatura investigaram o efeito da adição de etanol em combustíveis no que tange a emissão de poluentes gasosos e particulados (SCHIFTER *et al.*, 2011; COSTAGLIOLA *et al.*, 2013; LUO *et al.*, 2015; SUAREZ-BERTOIA *et al.*, 2015). Por este motivo foi avaliado por meio de simulações a 900K, $\Phi=1$, o efeito do acréscimo da concentração de etanol na gasolina com 27% de etanol. Os resultados encontrados estão apresentados no Gráfico 15. À medida que se aumenta a concentração de etanol, a concentração dos NOx diminuem, por outro lado a concentração de CO aumenta. A maior concentração de oxigênio nas moléculas de etanol favorece a conversão do combustível em CO de acordo com Costa e Sodré (2010). De acordo com o estudo realizado por Ioanniset *al.*, (2011) onde ele investigou a formação de NOx dos poluentes nas misturas de etanol com gasolina ele justificou a redução do NOx pelo fato do etanol possuir uma maior entalpia de vaporização, fazendo com que a temperatura final diminua segundo Ioanniset *al.*, (2011). No entanto este não é apenas um dos fatores que contribui para esta redução de NOx, a adição de etanol modifica a razão ar-combustível, isto implica que, haja uma redução na concentração de O₂ durante a combustão, sendo assim, menos N₂ será oxidado no processo. Zhuang e Hong (2013), realizaram um estudo que justifica através do aumento do calor de vaporização a redução do NOx e aumento de CO. Ele realizou um cálculo de considerando a razão relativa entre as entalpias de etanol e gasolina (EER), através deste método ele conseguiu demonstrar que a produção de CO aumentava e de NOx diminuía.

Gráfico 15-Variação de CO e NOx com o aumento da concentração de etanol na mistura com gasolina contendo 27% de etanol.



Fonte: O autor (2017).

As tabelas 12 e 13 mostram o detalhamento das concentrações dos poluentes encontrados e suas conversões. Na Tabela 12 observou-se que, em relação a conversão em CO₂, não houve uma grande desvio quando comparado com o valor esperado de CO₂ caso a combustão fosse completa. No entanto, devido a redução da concentração dos hidrocarbonetos presentes na mistura da gasolina, houve uma redução em valores absolutos de 251,13 g.km⁻¹ para 158,94 g.km⁻¹ o que dá aproximadamente 37% a menos CO₂. Já para o CO as concentrações tiveram um aumento de 144,5% em valores absolutos, as concentrações que eram de 0,11g.km⁻¹ e passaram para 0,28 g.km⁻¹. Quando comparado com o valor máximo estabelecido pela legislação que é de 1,30 g.km⁻¹ pode-se observar que este resultado ficou dentro da legislação. No caso dos NOx quando se faz o somatório das concentrações obtidas do NO e do NO₂ com a gasolina sem acréscimo de etanol o valores extrapolavam o valor regulamentado pela CONAMA 415/2009 atingindo um total de 28,70 g.km⁻¹ quando o valor regido por lei é de 0,08 g.km⁻¹. Os valores de concentração dos aldeídos (CH₂O e CH₃CHO) ficaram em aproximadamente 9,36x10⁻⁶g.km⁻¹. No trabalho realizado por Martins *et al.* (2014) foi obtido valores de 195g.km⁻¹ de CO₂ para a gasolina e de 175 g.km⁻¹ de CO₂ para o etanol (etanol puro). De acordo com os testes realizados por Martins *et al.*, (2014) foi encontrado para o CO um valor 0,35 g.km⁻¹ quando utilizou gasolina e de 0,65 g.km⁻¹ quando utilizou etanol. Os valores obtidos por Martins *et al.*, (2014) durante a utilização de gasolina foi de 1,5 e 4,5 g.km⁻¹ quando utilizado etanol. Os valores de CO₂ encontrados no trabalho realizado por Suarez-Bertoa *et al.*, (2015), durante um ciclo de teste de condução de veículo leve a nível mundial (WLTC), foi de 151 g.km⁻¹. No caso de CO e NOx foram 0,30 e 0,062 g.km⁻¹, respectivamente.

Tabela 12- Variação dos poluentes encontrados quando se varia a concentração de etanol na mistura com a gasolina a 900K e $\Phi=1$. A porcentagem de etanol adicionado já leva em consideração uma mistura etanol-gasolina contendo 27% de etanol.

Fórmula	CO ₂	CO	NO	NO ₂	CH ₂ O	CH ₃ CHO	% NOx	Conversão CO ₂	T _f [K]
Gasolina com 27% de etanol(g.km⁻¹)	251,13	0,11	17,16	11,54	9,36E-06	5,06E-08	67%	99,61%	2961,55
Adição de etanol									
5%	247,29	0,12	16,72	10,97	9,91E-06	5,58E-08	66%	99,59%	2962,65
10%	243,63	0,12	16,26	10,37	1,07E-05	6,30E-08	64%	99,64%	2967,28
20%	235,76	0,12	15,38	9,33	1,19E-05	7,64E-08	61%	99,52%	2973,28
30%	228,45	0,13	14,42	8,16	1,42E-05	1,02E-07	57%	99,64%	2983,65
40%	220,42	0,14	13,51	7,21	1,60E-05	1,26E-07	53%	99,44%	2989,59
50%	213,15	0,15	12,45	6,10	2,00E-05	1,80E-07	49%	99,58%	3002,03
60%	205,93	0,17	11,33	5,00	2,59E-05	2,72E-07	44%	99,75%	3016,04
70%	197,68	0,18	10,33	4,19	3,08E-05	3,66E-07	41%	99,42%	3022,79
80%	190,20	0,20	9,10	3,23	4,22E-05	6,08E-07	35%	99,46%	3037,28
90%	182,72	0,24	7,75	2,32	2,18E-05	2,36E-07	30%	99,51%	3053,64
100%	158,94	0,28	5,73	1,32	9,30E-05	2,15E-06	23%	99,53%	3070,54

Fonte: O autor (2017).

Tabela 13- Concentração de poluentes não regulamentados formados na mistura do etanol com gasolina a 900K e $\Phi=1$. A porcentagem de etanol adicionado já leva em consideração uma mistura etanol-gasolina contendo 27% de etanol.

Nome	fluoranteno	fluoreno	fluoril	benzo(a)indenil	fenantroxi-9
Gasolina com 27% de etanol	$\mu\text{g.mL}^{-1}$	$\mu\text{g.mL}^{-1}$	$\mu\text{g.mL}^{-1}$	$\mu\text{g.mL}^{-1}$	$\mu\text{g.mL}^{-1}$
	1,36	53,78	252,46	204,61	13,98
Adição de etanol					
5%	1,27	47,82	224,50	178,96	12,32
10%	1,16	40,08	184,89	-	10,43
20%	0,82	26,43	118,24	-	6,90
30%	0,62	16,95	72,79	-	-
40%	0,37	9,79	40,61	-	-
50%	0,24	5,45	21,49	-	-
60%	-	2,73	10,17	-	-
70%	-	1,18	4,08	-	-
80%	-	0,31	1,04	-	-
90%	-	0,05	0,14	-	-
100%	-	-	-	-	-

Fonte: O autor (2017).

Na tabela 13 observou-se que as concentrações dos HPA começavam a diminuir a medida que a concentração de etanol na mistura aumentava, chegando ao desaparecimento completo quando o teor de etanol atingiu o máximo de concentração. Podemos observar que dentre os HPA com potencial efeito toxicológico segundo a lista da ATSDR(2009) encontramos fluoranteno e fluoreno com concentrações de 1,36 e 53,78 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$, respectivamente.

No estudo realizado por Luo *et al.*, (2015) (Tabela 5) ele detectou na saída do escapamento concentrações de fluoreno e fluoranteno, para mistura de gasolina com 10% de etanol, uma concentração de fluoranteno e fluoreno de 106,13 e de 64,04 $\text{ng}.\text{mL}^{-1}$, respectivamente, para o motor na rotação de 1500 rpm e na rotação de 3000 rpm as concentrações foram de 48,42 e 94,12 $\text{ng}.\text{mL}^{-1}$ para o fluoranteno e fluoreno, respectivamente.

No estudo realizado por Barrado *et al.*, (2013) ela detectou os valores diários para os HPA medidos no MP_{10} encontrado na atmosfera, para o fluoranteno o valor máximo encontrado por ela foi de 817,00 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ e de 64,20 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ para o fluoreno, e valores médios de 253,00 e 64,20 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$, para o fluoranteno e fluoreno, respectivamente.

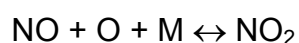
Podemos observar que os valores dos HPA encontrados na atmosfera foram maiores do que os valores medidos no escapamento, um dos fatores pode contribuir para esse aumento é a conversão do radical fluoril em fluoreno, este radical em nosso trabalho teve uma concentração de 252,46 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$. Uma outra possibilidade é a formação do 3-nitrofluoranteno que foi um dos nitro-HPA encontrados no trabalho realizado por Garcia *et al.*, (2014) a partir da nitração do fluoranteno, assim como demonstrado no mecanismo apresentado na Figura 5 (JARIYASOPIT *et al.*, 2014).

CONCLUSÕES

Foi proposto um modelo cinético para combustão da gasolina que inclui as reações do etanol, formação de NO_x e HPA. O modelo foi validado frente a uma equação empírica da literatura para determinação do tempo de ignição. O modelo validado apresenta tempos de ignição nas temperaturas de 600, 900 e 1200 K iguais a $1,92 \times 10^{-6}$, $2,43 \times 10^{-3}$ e 69,79 μ s respectivamente.

As simulações demonstraram que a combustão da mistura etanol-gasolina leva ao aparecimento de alguns poluentes dentre eles CO, NO_x, formaldeído, acetaldeído e alguns HPA como fluoreno e fluoranteno. Foi avaliado a dependência da concentração destes poluentes em relação a temperatura e razão de equivalência. Em condições de mistura pobre em combustível ($\Phi=0,9$) e com temperatura de 900 K obteve-se resultados que maximizam a formação de HPA. Foi proposto que a temperatura durante a simulação é responsável pela decomposição e não acúmulo destas espécies na simulação. Indicando que o submodelo usado para descrever as reações de HPA precisa ser revisado e analisado em detalhes.

Análise de velocidade foi realizada e apontou as espécies HCOOH e HOCOH como intermediários importantes para formação de CO e CO₂. Indicou também que deve existir um equilíbrio entre as espécies NO e NO₂ por meio da reação



Pode-se analisar também que a medida que a concentração de etanol aumenta na mistura etanol gasolina os HPA desaparecem, NO_x diminui, mas por outro lado a concentração de CO aumenta. Os valores obtidos para o CO estão dentro dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira, porém observou-se uma grande quantidade de NO_x superior a regulamentada. É importante salientar que o NO_x participa da formação do ozônio troposférico, logo não é interessante para o meio ambiente que este esteja em concentrações elevadas. Admitindo-se também que possa haver reações entre

esses NO_x e o fluoreno e fluoranteno, já que seus perfis de formação e desaparecimento demonstraram perfis similares.

Para comprovar isto seria necessário todo um desenvolvimento de banco de dados cinéticos e termodinâmicos para reações de nitração de HPA, e assim avaliar a formação de nitro-HPA em reações de combustão. Além disso também existe a necessidade de adicionar ao submodelo de reações de HPA outros HPA normalmente encontrados em reações oxidação e combustão. Por exemplo, moléculas potencialmente tóxicas como o benzo(a)pireno não estão inclusas no modelo.

No caso das reações com diferentes razões de equivalência, que apresentaram grandes desvios no BM, seria necessário fazer um estudo para verificar quais reações estão afetando o balanço de massa do processo. Ou verificar se o problema está no banco de dados termodinâmicos usado para reação de combustão. Após corrigido este erro, novas simulações devem ser realizadas em condições extremas de razões de equivalência.

REFERENCIAS

- ABIANEH, O. S.; OEHLSCHLAEGER, M. A.; SUNG, C.-J. A surrogate mixture and kinetic mechanism for emulating the evaporation and autoignition characteristics of gasoline fuel. **Combustion and Flame**, Statesboro, GA, 162, 2015. 3773–3784.
- AHLVIK, P. et al. Real Time Measurements of Diesel Particle Size Distribution with an Electrical Low Pressure Impactor. **SAE Technical Paper**, 1998.
- AKIHAMA, K. et al. Mechanism of the Smokeless Rich Diesel Combustion by Reducing Temperature. **SAE Technical**, 2001.
- AN, Y.-Z. et al. Kinetic modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons formation process for gasoline surrogate fuels. **Energy Conversion and Management**, Tianjin, 100, 2015. 249-261.
- ANDRAE, J. C. G. Development of a detailed kinetic model for gasoline surrogate fuels. **Fuel**, 87, 2008. 2013–2022.
- ANDRAE, J. C. G. et al. Autoignition of toluene reference fuels at high pressures modeled with detailed chemical kinetics. **Combustion and Flame**, 149, 2007. 2–24.
- APPEL, ; BOCKHORN, ; FRENKLACH,. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons. **Combustion and Flame**, Karlsruhe, 121, 2000. 122-136.
- AREY, J. et al. THE FORMATION OF NITRO-PAH FROM THE GAS-PHASE REACTIONS OF FLUORANTHENE AND PYRENE WITH THE OH RADICAL IN THE PRESENCE OF NO_x. **Atmospheric Environment**, 20, 1986. 2339-2345.
- ATSDR. www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf, 2009.
- BAENA, L.; JARAMILLO, F.; CALDERÓN, J. A. Aggressiveness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts: II Behavior of polymeric materials. **Fuel**, 95, 2012. 312-319.
- BALAT, M. Global bio-fuel processing and production trends. **Energy Exploration & Exploitation**, 25, 2007. 195-218.
- BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied Energy**, 86, 2009. 2273-2282.
- BALKI , M.; SAYIN , C.; CANAKCI , M. The effect of different alcohol fuels on the performance, emission and combustion characteristics of a gasoline engine. **Fuel**, 2012.
- BARRADO, A. I. et al. Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors. **Atmospheric Environment**, 67, 2013. 385-393.
- BAYRAKTAR, H. Experimental and theoretical investigation of using gasoline–ethanol blends in spark-ignition engines. **Renewable Energy**, 30, 2005. 1733–1747.

- BENNETT, B. A. V. et al. Computational and experimental study of axisymmetric coflow partially premixed ethylene/air flames. **Combustion and Flame**, 156, 2009. 1289-1302.
- BIELACZYK, P.; SZCZOTKA, ; WOODBURN,. The effect of various petrol-ethanol blends on exhaust emissions and fuel consumption of an unmodified light duty si vehicle. **SAE Technical Paper**, 24, 2011. 0177-0187.
- BROUSTAIL, G. et al. Comparison of egulated and non-regulated pollutants with iso-octane/butanol and iso-octane/ethanol blends in a port-fuel injection Spark-Ignition engine. **Fuel**, 94, 2012. 251–261.
- CANAKCI, M. et al. Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the exhaust emission of an SI engine. **Renewable Energy**, 52, 2013. 111–117.
- CANCINO, L. R. et al. Autoignition of gasoline surrogate mixtures at intermediate temperatures and high pressures: Experimental and numerical approaches. **Proceedings of the Combustion Institute**, 32, 2009. 501-508.
- CANCINO, L. R. et al. Ignition delay times of ethanol-containing multi-component gasoline surrogates: Shock-tube experiments and detailed modeling. **FUEL**, 90, 2011. 1238–1244.
- CASS, G. R. et al. The chemical composition of atmospheric ultrafine particles. **Philosophical Transactions of The Royal Society a Mathematical, Phisical and Engineering Sciences**, 358, 2000. 2581–2592.
- CERQUEIRA, B. et al. Time of flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: A preliminary study of the distribution of Cu²⁺ and Cu²⁺/Pb²⁺ on a Bt horizon surfaces. **Journal of Hazardous Materials**, 195, 2011. 422–431.
- CERQUEIRA, B. et al. Effects of vegetation on chemical and mineralogical characteristics of soils developed on a decantation bank from a copper mine. **Science of The Total Environment**, 421-422, 2012. 220–229.
- CHEHREGANI, A.; KOUHKAN, F. Diesel exhaust particles and allergenicity of pollen grains of Liliun martagon. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 69, 2008. 568–573.
- CHEN, Y. et al. **Effects of ethanol-gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in motorcycle**. Proceedings of the 5th international symposium on machinery and mechatronics for agriculture and biosystems engineering. Fukuoka, Japan: [s.n.]. 2010.
- COCHRAN, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy-, nitro-, and hydroxy-oxidation products. **Analytica Chimica Acta**, Grand Forks, 740, 2012. 93-103.
- COSTA, R. C.; SODRÉ, J. R. Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: engine performance and emissions. **Fuel**, 89, 2010. 287-293.
- COSTAGLIOLA, M. A. et al. Combustion efficiency and engine out emissions of a S.I. engine fueled with alcohol/gasoline blends. **Applied Energy**, 111, 2013. 1162–1171.

CURRAN, H. J. et al. Oxidation of automotive primary reference fuels at elevated pressures. **Symposium (International) on Combustion**, 27, 1998. 379–387.

DURANT, J. L. et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. **Mutation Research/Genetic Toxicology**, 371, 1996. 123–157.

EMDEE, J. L.; BREZINSKY, ; GLASSMAN,. A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K. **The Journal of Physical Chemistry**, 96, 1992. 2151–2161.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Análise de conjuntura de Biocombustíveis**. Rio de Janeiro, p. 8. 2014.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Provisional Assessment of Recent Studies on Health Effects of Particulate Matter Exposure**. USEPA. [S.I.]. 2012.

FAUST, F. et al. The use of the alkaline comet assay with lymphocytes in human biomonitoring studies. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, 566, 2004. 209–229.

FERREIRA, M. M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study. **Chemosphere**, 44, 2001. 125–146.

FIKRI, et al. Autoignition of gasoline surrogates mixtures at intermediate temperatures and high pressures. **Combustion and Flame**, Duisburg, Germany, 152, 2008. 276–281.

FUELTECH. Disponível em: <<https://www.fueltech.com.br/manuais-em-portugues>>. Acesso em: 24 Janeiro 2017.

GARCIA, K. O. et al. Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM1 near an area of heavy-duty traffic. **Science of the Total Environment**, 57–65, 2014. 479–480.

GAUTHIER, ; DAVIDSON , ; HANSON,. Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures. **Combustion and Flame**, 139, 2004. 300–311.

GEORGIEVSKII, ; MILLER, J. A.; KLIPPENSTEIN, S. J. Association rate constants for reactions between resonance-stabilized radicals: C₃H₃ + C₃H₃, C₃H₃ + C₃H₅, and C₃H₅ + C₃H₅. **Physical Chemistry Chemical Physics**, California, 9, 2007. 4259–4268.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. **Combustion**. 4th. ed. [S.I.]: Elsevier, 2008. Chapter 7 - Ignition, Pages 379-408 p.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. **Combustion**. [S.I.], p. 43-74;379-408. 2008.

HE, B.-Q. et al. A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels. **Atmospheric Environment**, 37, 2003. 949-957.

HOPF, H.; MUSSO, H. Benzol durch Pyrolyse von cis- und trans-1,3-Hexadien-5-in. **Angew Chem**, 1969. 704.

HORI, M. et al. An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO₂ Conversion in a Flow Reactor. **Proceedings of the Combustion Institute**, 27, 1998. 389-396.

HOUGEN, O. A. Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, 78, 1956. 885–886.

HSIEH, W.-D. et al. Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol–gasoline blended fuels. **Atmospheric Environment**, 36, 2002. 403-410.

IANNI, J. C. A Comparison of the Bader-Deuflhard and the Cash-Karp Runge-Kutta Integrators for the GRI-MECH3.0 Model Base on the Chemical Kinetics Code Kintecus. **Computational Fluid and Solid Mechanics**, Oxford.UK, 2003. 1368-1372.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE (IBAMA). **Manual PROCONVE/PROMOT**. Brasilia. 2011.

IOANNIS , G. et al. Performance and Emission Characteristics of Spark Ignition Engine Fuelled with Ethanol and Methanol Gasoline Blended Fuels. **Alternative Fuel**, 2011.

JARIYASOPIT, N. et al. Novel Nitro-PAH Formation from Heterogeneous Reactions of PAHs with NO₂, NO₃/N₂O₅, and OH Radicals: Prediction, Laboratory Studies, and Mutagenicity. **Environmental Science & Technology**, Oregon, 48, 2014. 412-419.

JIA, L.-W. et al. Influence of ethanol–gasoline blended fuel on emissions characteristics from a four stroke motorcycle engine. **Journal of Hazardous Materials**, 31, 2005. 29-34.

KENNEDY, I. M. The health effects of combustion-generated aerosols. **Proceedings of the Combustion Institute**, 31, 2007. 2757–2770.

KESKIN , A.; GÜRÜ,. The effects of ethanol and propanol additions into unleaded gasoline on exhaust and noise emissions of a spark ignition engine. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 33(23), 2011. 2194–2205.

KONNOV,. Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons. **Combustion Flame**, Edinburgh, 156, 2009. 2093–2105.

KREYLING, W. G. et al. Size dependence of the translocation of inhaled iridium and carbon nanoparticle aggregates from the lung of rats to the blood and secondary target organs. **Inhalation Toxicology: International Forum for Respiratory Research**, 21, 2009. 55-60.

LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY (LLNL). Gasoline Surrogate. Disponivel em: <<https://combustion.llnl.gov/>>.

LEE, H.; MYUNG, C.-L.; PARK, S. Time-resolved particle emission and size distribution characteristics during dynamic engine operation conditions with ethanol blended fuels. **Fuel**, 88, 2009. 1680-1686.

LEE, K. O.; ZHU, J. Evolution in Size and Morphology of Diesel Particulates Along the Exhaust System. **SAE Technical Paper**, 2004.

LENG, R. et al. Life cycle inventory and energy analysis of cassava-based Fuel ethanol in China. **Journal of Cleaner Production**, 16, 2008. 374–384.

LÓPEZ-APARICIO, S.; HAK, C. Evaluation of the use of bioethanol fuelled buses based on ambient air pollution screening and on-road measurements. **Science of The Total Environment**, 452-453, 2013. 40–49.

LOU, X.; YANG, D.; SINGH, P. Effect of ethanol chemistry on stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol. **Corrosion**, 65, 2009. 785-797.

LUO, Y. et al. Size distribution, chemical composition and oxidation reactivity of particulate matter from gasoline direct injection (GDI) engine fueled with ethanol-gasoline fuel. **Applied Thermal Engineering**, 89, 2015. 647- 655.

MANZETTI, ; ANDERSEN,. A review of emission products from bioethanol and its blends with gasoline. Background for new guidelines for emission control. **Fuel**, 140, 2015. 293–301.

MARINOV, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. **Internatiol Journal of Chemical Kinetics**, 31, 1999. 183–220.

MARTINELLI, L. C. **INTRODUÇÃO ÀS MÁQUINAS TÉRMICAS**. Pato Branco: E-books, 2008. ISBN ISBN 978-85-908775-1-6.

MARTINS, A. A.; ROCHA, R. A. D.; SODRÉ, J. R. Cold start and full cycle emissions from a flexible fuel vehicle operating with natural gas, ethanol and gasoline. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Belo Horizonte, 17, 2014. 94-98.

MARTINS, E. M.; NUNES, A. C. L.; CORRÊA, S. Understanding Ozone Concentrations During Weekdays and Weekends in the Urban Area of the City of Rio de Janeiro. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 26, 2015. 1967-1975.

MCENALLY, C. S. et al. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames:Progress towards closing the fuel gap. **Progress in Energy and Combustion Scienc**, New Haven, 32, 2006. 247-294.

MCENALLY, C. S.; PFEFFERLE, L. D. The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, 31, 2007. 603-610.

MEHL, M. et al. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. **Proceedings of the Combustion Institute**, 33, 2012. 193–200.

MENEZES, E. W. et al. Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in euro-super type gasoline. **Fuel**, 85, 2006. 2567–2577.

METCALFE, W. et al. The Development of a detailed chemical kinetic mechanism for diisobutylene and comparison to shock tube ignition times. **Proceedings of the Combustion Institute**, 31, 2007. 377-384.

MIET, K. et al. Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO₂: kinetics, product yields and mechanism. **Atmospheric Environment**, 43, 2009. 837-843.

MILLER, J. A.; MELIUS, C. F. Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. **Combustion and Flame**, 91, 1992. 21-39.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Inventário Nacional das emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários**. Brasília. 2013.

NAJAFI , G. et al. Performance and exhaust emissions of a gasoline engine with ethanol blended gasoline fuels using artificial neural network. **Applied Energy**, 86(5), 2009. 630–639.

NAWROT, T. S. et al. Oxidative properties of ambient PM_{2.5} and elemental composition: Heterogeneous associations in 19 European cities. **Atmospheric Environment**, 43, 2009. 4595-4602.

NISHINO, ; ATKINSON, ; AREY,. Formation of Nitro Products from the Gas-Phase OH Radical-Initiated Reactions of Toluene, Naphthalene, and Biphenyl: Effect of NO₂ Concentration. **Environmental Science and Technology**, 42, 2008. 9203–9209.

OBERDÖRSTER, G. et al. Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. **Inhalation Toxicology: International Forum for Respiratory Research**, 16, 2004. 437-445.

OBERDÖRSTER, G.; OBERDÖRSTER, E.; OBERDÖRSTER, J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. **Environ Health Perspect**, 113, 2005. 823-839.

OH , H.; BAE , C.; MIN , K. Spray and combustion characteristics of ethanol blended gasoline in a spray guided DISI engine under lean stratified operation. **SAE International Journal of Engines**, 3(2), 2010. 213–222.

OLIVEIRA, M. L. S. et al. Nano-mineralogical investigation of coal and fly ashes from coal-based captive power plant (India): An introduction of occupational health hazards. **Science of The Total Environment**, 468-469, 2014. 1128–1137.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide**. Copenhagen. 2003.

PITZ, W. J. . W. C. K. . A. L. W. K. Autoignition Chemistry of N-Butane in a Motored Engine:A Comparison of Experimental and Modeling Results. **SAE Technical Paper**, 3, 1988. 12.

PUMPHREY, J. A.; BRAND, J. I.; SCHELLER, W. A. Vapour pressure measurements and predictions for alcohol–gasoline blends. **Fuel**, 79, 2000. 1405-1411.

QUISPE, D. et al. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). **Fuel**, 94, 2012. 495–503.

RAJ, et al. A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons. **Combustion and Flame**, 159, 2012. 500-515.

RIBEIRO, J. et al. Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. **Science of The Total Environment**, 408, 2010. 6032–6041.

RISTOVSKI, Z. D. et al. Particle and carbon dioxide emissions from passenger vehicles operating on unleaded petrol and LPG fuel. **Science of The Total Environment**, 345, 2005. 93–98.

SAWYER , R. F. Science based policy for addressing energy and environmental problems. **Proceedings of the Combustion Institute**, 32, 2009. 45–56.

SCHIFTER, I. et al. Combustion and emissions behavior for ethanol–gasoline blends in a single cylinder engine. **Fuel**, 90(12), 2011. 3586–3592.

SEGGIANIA, M. et al. Bioethanol–gasoline fuel blends: Exhaust emissions and morphological characterization of particulate from a moped engine. **Journal of the Air & Waste Management Association**, 62, 2012. 888-897.

SILVA, L. F. O.; MORENO, T.; QUEROL, X. An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. **Science of The Total Environment**, 407, 2009. 4972–4974.

SIMS, P. et al. Metabolic activation of benzo(a)pyrene proceeds by a diol-epoxide. **Nature**, 252, 1974. 326 - 328.

SÖDERSTRÖM, H. et al. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. **Atmospheric Environment**, 39, 2005. 1627–1640.

STOREY, J. et al. Ethanol blend effects on direct injection spark-ignition gasoline vehicle particulate matter emissions. **SAE International Journal of Fuels and Lubricants**, 3(2), 2010. 650–659.

SUAREZ-BERTOIA, R. et al. Impact of ethanol containing gasoline blends on emissions from a flex-fuel vehicle tested over the Worldwide Harmonized Light duty Test Cycle (WLTC). **Fuel**, 143, 2015. 173–182.

SUAREZ-BERTOIA, R. et al. Primary emissions and secondary organic aerosol formation from the exhaust of a flex-fuel (ethanol) vehicle. **Atmospheric Environment**, 117, 2015. 200-211.

TANG, N. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan–Japan Sea countries. **Atmospheric Environment**, 39, 2005. 5817–5826.

TOMLIN, A. S. et al. Mechanism Reduction for the Oscillatory Oxidation of Hydrogen: Sensitivity and Quasi-Steady State Analyses. **Combustion and Flame**, 91, 1992. 107–130.

TOPGÜL, T. et al. The effects of ethanol–unleaded gasoline blends and ignition timing on engine performance and exhaust emissions. **Renewable Energy**, 31, 2006. 2534–2542.

TSANG,. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 17, 1988. 887.

TSANG,. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part V. Propene. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 20, 1991. 221.

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

ÜBERALL , ; OTTE , ; EILTS,. A literature research about particle emissions from engines with direct gasoline injection and the potential to reduce these emissions. **FUEL**, Wolfsburg, v. 147, p. 203-207, 2015.

VARGAS, V. M. F. Mutagenic activity as a parameter to assess ambient air quality for protection of the environment and human health. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, 544, 2003. 313-319.

WANG, ; FRENKLACH,. Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals. **The Journal of Physical Chemistry**, 98, 1994. 11465–11489.

WANG,. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, Los Angeles, 33, 2011. 41-67.

WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. **Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation**. 4th. ed. [S.I.]: Springer, 2006.

WEZEL, A. V. et al. Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas. **Chemosphere**, 76, 2009. 672–686.

WU , X. et al. Dual-injection: the flexible, bi-fuel concept for spark-ignition engines fueled with various gasoline and biofuel blends. **Applied Energy**, 88(7), 2011. 2305–2314.

WU, J. et al. Reduction of PAH and soot in premixed ethylene–air flames by addition of ethanol. **Combustion and Flame**, 144, 2006. 675–687.

XU, S.; LIN, M. C. Computational Study on the Kinetics and Mechanism for the Unimolecular Decomposition of C₆H₅NO₂ and the Related C₆H₅ + NO₂ and C₆H₅O + NO Reactions. **Journal of Physical and Chemistriy B**, 109, 2005. 8367- 8373.

YAN, J. et al. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, 557, 2004. 99–108.

YANG, B. et al. Regulated and unregulated emissions from a compression ignition engine under low temperature combustion fuelled with gasoline and n-butanol/gasoline blends. **Fuel**, 120, 2014. 163–170.

YAO, Y.-C.; TSAI , J.-H.; CHIANG , H.-L. Effects of ethanol-blended gasoline on air pollutant emissions from motorcycle. **Science of The Total Environment**, 407(19), 2009. 5257–5262.

YOON, S. H.; LEE, C. S. Lean Combustion and Emission Characteristics of Bioethanol and Its Blends in a Spark Ignition (SI) Engine. **Energy Fuels**, 25, 2011. 3484–3492.

YÜCESU, H. S. et al. Effect of ethanol–gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in different compression ratios. **Applied Thermal Engineering**, 26, 2006. 2272-2278.

YÜKSEL, F.; YÜKSEL, B. The use of ethanol–gasoline blend as a fuel in an SI engine. **Renewable Energy**, 29, 2004. 1181–1191.

ZHUANG, ; HONG,. Primary investigation to leveraging effect of using ethanol fuel on reducing gasoline fuel consumption. **Fuel**, Sidnei, 105, 2013. 425-431.

Anexo A - Programa Kintecus®

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

Para utiliza-lo é necessário editar a planilha de trabalhokintecus_workbook.xls, esta planilha possui cinco abas específicas, que são *model*, *species*, *parm*, *therm* e *CONTROL*.

Aba model

É uma planilha de cálculo onde as etapas de cada reação são descritas e seus respectivos parâmetros cinéticos. Pode-se observar na ilustração da Figura 9.

Figura 9 - Aba da planilha model

#	Ea	A	Reaction
1	1.930E+05	2.40	2106 ch4+oh==>ch3+h2o
10	482	2.90	ch3+h2o==>ch4+oh
11	2.130E+06	2.21	6480 ch4+o==>ch3+oh
12	3.557E+04	2.21	3920 ch3+oh==>ch4+o
13	1.510E-07	6	6047 c2h6+ch3==>c2h5+ch4
14	9.649E-10	6.56	1.022E+04 c2h5+ch4==>c2h6+ch3
15	1.020E+14	0	0 hco+oh==>co+h2o
16	2.896E+15	0	1.052E+05 co+h2o==>hco+oh
17	1.400E+05	1.95	-1347 co+oh==>co2+h
18	1.568E+07	1.95	2.099E+04 co2+h==>co+oh
19	1.970E+14	0	1.654E+04 h+o2==>o+oh
20	1.555E+13	0	425 o+oh==>h+o2
21	5.080E+04	2.67	6292 o+h2==>h+oh
22	2.231E+04	2.67	4197 h+oh==>o+h2
23	2.970E+06	2.02	1.340E+04 o+h2o==>oh+oh
24	3.013E+05	2.02	-3850 oh+oh==>o+h2o
25	2.160E+08	1.51	3430 oh+h2==>h+h2o
26	9.352E+08	1.51	1.858E+04 h+h2o==>oh+h2
27	1.880E+17	-1	1.700E+04 hco+M==>h+co+M

Fonte :O Autor (2017)

Aba species

É uma planilha gerada ao ativar o botão *makespeciesspreadsheetfrommodel* na aba *CONTROL*, após a inserção dos dados na planilha *model*, sendo assim o operador do programa especifica a concentração inicial de cada reagente e indica-se

quais serão os produtos das reações que deseja-se analisar no resultado, como pode ser observada na Figura 10.

Figura 10 - Aba da planilha species

#	Species #	Residence Time in CSTR(s)	Initial Conc.	Display Output (Y/N) ?	External Conc.	Species Special Directives ? (N)	Constant File? (Filename/#/No)
4	ch4	0,0	0,0	No	0,0	No	No
5	oh	0,0	0,0	No	0,0	No	No
6	ch3	0,0	0,0	No	0,0	No	No
7	h2o	0,0	0,0	No	0,0	No	No
8	o	0,0	0,0	No	0,0	No	No
9	c2h6	0,0	0,0	No	0,0	No	No
10	c2h5	0,0	0,0	No	0,0	No	No
11	hco	0,0	0,0	No	0,0	No	No
12	co	0,0	0,0	Yes	0,0	No	No
13	co2	0,0	0,0	Yes	0,0	No	No
14	h	0,0	0,0	No	0,0	No	No
15	o2	0,0	1,14E-05	Yes	0,0	No	No
16	h2	0,0	0,0	No	0,0	No	No
17	h2o2	0,0	0,0	No	0,0	No	No
18	ho2	0,0	0,0	No	0,0	No	No
19	c2h4	0,0	0,0	No	0,0	No	No
20	ch3oh	0,0	0,0	No	0,0	No	No
21	ch2oh	0,0	0,0	No	0,0	No	No
22	ch3o	0,0	0,0	No	0,0	No	No
23	ch2o	0,0	0,0	Yes	0,0	No	No
24	c2h2	0,0	0,0	No	0,0	No	No

Fonte :O Autor (2017)

Aba parm

É uma planilha onde especificaremos os parâmetros da simulação que serão utilizados no processo integrador das equações 6 e 7, sendo as variáveis tempo e temperatura, as principais alterações promovidas na simulação e pode ser visualizada na Figura 11.

Figura 11 - Aba da planilha parm

#	Parameter Description	Units	Value	Units	Value
2	See .pdf file for an explanation of each field				
4	Starting Integration Time	Maximum Integrator Time	Ea UNITS (Kcal, KJ,J,CAL,K)	Conc. Units(moles/L, moles/cc, molecules/cc)	X0
5	1,00E-06	1,00E-03	CAL	MOLES/CM ³	0
6	#	Pressure (Constant ? (Yes/No))	Volume Profile (Filename/No)	External Heat Source/Sink # OR Profile (Filename)	X0
7	#Temperature (K) or Filename	2300	NOPE	NO	No
9	# Simulation Length:				PicoSeconds
10	# DAYS	Hours	Minutes	Seconds	1,80E-07
11	0	0	0	0	0
12	#hv(filename)	Sampling Interval (s)	Percent(%)	Accuracy	X0
13	None2			1,00E-06	0
15	THESE FIELDS BELOW (X0) ARE CURRENTLY NOT USED, LEAVE THEM AT 0				
16	# CSTR/PPR inlet Flow Temperature	X0	X0	X0	X0
17	#	0	0	0	0
18	#				
19	END				
20					
21					
22					
23					
24					
25					

Fonte :O Autor (2017)

Aba therm

É a planilha responsável pelas etapas dos cálculos termodinâmicos, ela indica qual será o arquivo de parâmetros termodinâmicos que desejamos que o Kintecus® efetue a leitura, no caso da simulação proposta teremos a leitura de cinco bancos de dados, um com os parâmetros do etanol, outro para os HPA, um com os parâmetros da gasolina, um com parâmetros das reações do nitrogênio e outro com o GRI-Mech como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 -Aba da planilha therm

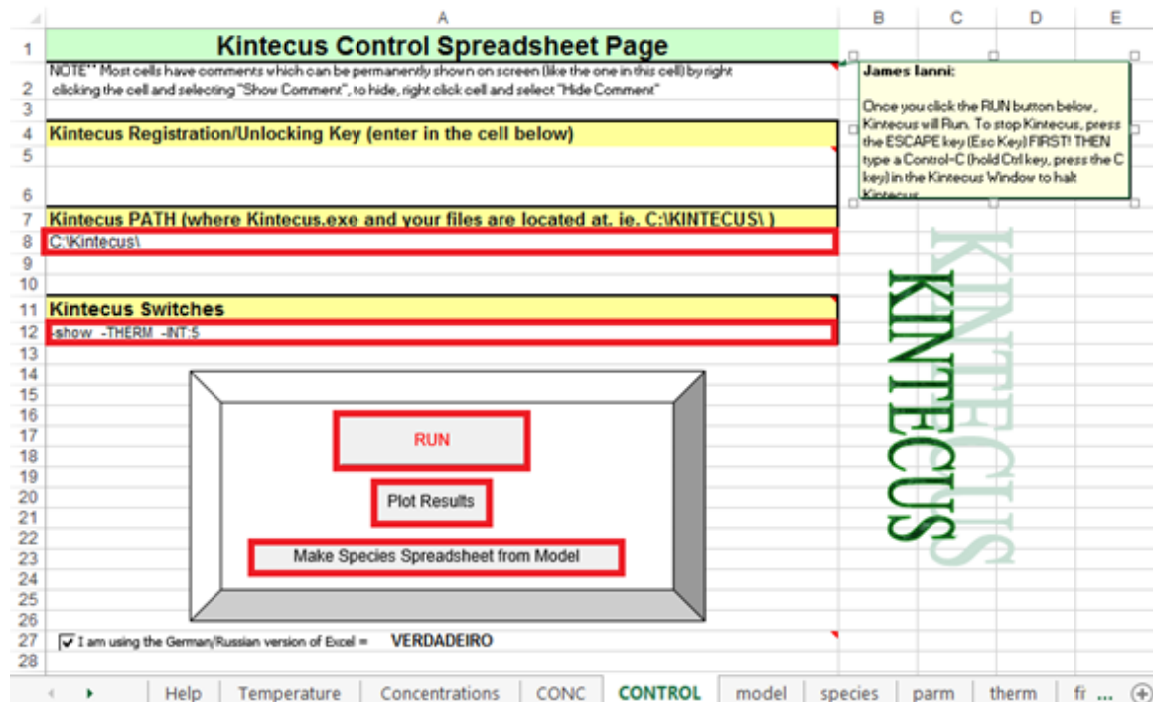
#	Database	File Name	INPUT	MAP	Database Special Switches
4	#1995_NASA_data	F18.IG26.F1.F10.F10.F14.NL.F15.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15		SP.PH.LT.HT.MW.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7	U1234.UPPL.CHF.FLUFF
5	#1994_thermo.dat	F18.IG26.F1.F10.F10.F10.NL.F15.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15		SP.PH.LT.HT.CT.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7	U1234.UPPL.CHF.UPC
6	ethanol_therm.txt	F18.IG6.F20.F1.F10.F10.F10.NL.F15.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15		SP.CMW.PH.LT.HT.CT.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7	U1234.CHF.UPPL.FLUFF
7	thermo30.dat	F18.IG6.F20.F1.F10.F10.F10.NL.F15.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15		SP.CMW.PH.LT.HT.CT.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7	U1234.FLUFF.CHF
8	#1995_Burcat_data	F18.IG26.F1.F10.F10.F10.NL.F15.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15		SP.PH.LT.HT.MW.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7	U1234.UPPL.CHF.FLUFF
9	#freetest.dat	FREE		SP.PH.LT.CT.HT.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7	NONE
10	#prf_2d_therm.txt	F18.IG26.F1.F10.F10.F10.NL.F15.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15		SP.PH.LT.HT.CT.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7	U1234.UPPL.CHF.FLUFF
11	#gasoline_therm.dat	F18.IG6.F20.F1.F10.F10.F10.NL.F15.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15		SP.CMW.PH.LT.HT.CT.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7	U1234.UPPL.CHF.FLUFF
12	nc7_therm.dat	F18.IG6.F20.F1.F10.F10.F10.NL.F15.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15.NL.F15.F15.F15.F15		SP.CMW.PH.LT.HT.CT.HA1.HA2.HA3.HA4.HA5.HA6.HA7.LA1.LA2.LA3.LA4.LA5.LA6.LA7	U1234.UPPL.CHF.FLUFF
13	END				

Fonte :O Autor (2017)

Aba CONTROL

É a aba de execução do programa Kintecus[®], nesta planilha é onde escolhemos o local onde estamos rodando o programa, o processo integrador e o cálculo das velocidades, como podem ser vistos na Figura 13.

Figura 13 -Aba CONTROL



Fonte :O Autor (2017)

O comando- INT:5, foi adotado para a integração do modelo.

O comando -show, serve mostrar os resultados na tela.

O comando -THERM, busca os dados termodinâmicos.