UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO E MECÂNICA CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Luís Pedro Vieira Vidigal

EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS NAS EMISSÕES E PERFORMANCE DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA

Luís Pedro Vieira Vidigal

EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS NAS EMISSÕES E PERFORMANCE DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Washington Orlando Irrazabal Bohorquez

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Vidigal, Luís Pedro Vieira.

Efeito da composição do biogás nas emissões e performance de um motor de combustão interna / Luís Pedro Vieira Vidigal. -- 2019. 94 f.

Orientador: Washington Orlando Irrazabal Bohorquez Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Faculdade de Engenharia, 2019.

1. Biogás. 2. Energia renovável. 3. Motores de combustão interna. I. Bohorquez, Washington Orlando Irrazabal, orient. II. Título.

Luís Pedro Vieira Vidigal

EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS NAS EMISSÕES E PERFORMANCE DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovada em 05 de Novembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Washington Orlando Irrazabal Bohorquez -Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

MSc. Gabriela de Castro Almeida

Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Pesquisador Dr Marcelo Henrique Otenio Embrapa Gado de Leite - Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a minha mãe por ser um exemplo de força e garra, me inspirando e cobrando em todos os momentos dessa jornada. À minha irmã, por sempre ser a segunda mãe, me dando conselhos e incentivando em cada momento da minha vida. À minha namorada, pela compreensão nos momentos mais difíceis enfrentados nessa reta final. Aos meus amigos, por sempre estarem presentes e proporcionarem bons momentos. Agradeço ao professor Washington por sugerir um tema importante, e por sua atenção e orientação nos momentos de elaboração deste texto.



RESUMO

A busca por fontes renováveis de energia aumentou nos últimos anos, devido a crescente poluição provocada pelos combustíveis fósseis. Visando o reaproveitamento de resíduos agrícolas e de processos industriais, a utilização da biomassa para fins energéticos ganha destaque. O biogás é um dos produtos gerados pela biodigestão anaeróbica da biomassa, e possui metano em sua composição o que lhe credita características combustíveis. Dentre os outros gases que compõem o biogás, o dióxido de carbono também é presente em concentrações altas. O presente trabalho buscou analisar as influências da concentração do biogás como combustível em um motor de combustão interna com ignição por faísca. Uma abordagem teórica foi desenvolvida utilizando o software Python com a biblioteca de reações químicas Cantera. A metodologia empregada na simulação foi validada com um ensaio real do biogás em um motor. Os resultados obtidos mostram que a concentração do biogás promove influências diretas nas emissões e parâmetros operacionais do motor de combustão. Para um biogás com alto teor de metano há ganhos significativos em eficiência, temperatura de escape e potência. Mas, também há um aumento importante nas emissões dos principais poluentes. Assim, um biogás com purificação mais simples, aqui utilizado aquele com 70% em volume de metano e 30% em volume de dióxido de carbono, se mostrou uma alternativa viável. Neste biogás houve ganhos em eficiência e temperatura de escape, e os aumentos nas emissões foram menores.

Palavras-chave: Biogás. Energia renovável. Motores de combustão interna.

ABSTRACT

The search for renewable energy sources has increased in recent years due to increasing pollution from fossil fuels. Aiming at the reuse of agricultural residues and industrial processes, the use of biomass for energy purposes is highlighted. Biogas is one of the products generated by anaerobic digestion of biomass and the presence of methane in its composition gives it fuel characteristics. Among the other gases that make up biogas, carbon dioxide is also present in high concentrations. The present work aimed to analyze the influence of biogas concentration as fuel in a spark-ignition internal combustion engine. A theoretical approach was developed using Python software with the Cantera chemical reaction library. The methodology applied in the numerical simulation was validated with experimental results of a real biogas engine. The results show that biogas concentration promotes direct influences on combustion engine emissions and operating parameters. For a biogas with high methane content there are important gains in efficiency, exhaust temperature and output power. But, there is also a significant increase in emissions of major pollutants. Thus, a simpler purifying biogas, used here with 70% by volume methane and 30% by volume carbon dioxide, proved to be a viable alternative. In this biogas there were gains in efficiency and exhaust temperature and the increases in emissions were smaller.

Key-words: Biogas. Renewable energy. Internal combustion engines.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Composição da oferta de energia no Brasil e no mundo	1
Figura 2 $-$ Participação das energias renováveis na oferta da energia interna brasileira.	17
Figura 3 — Energias renováveis com participação inferior a 3,5% na oferta da energia	
interna brasileira	18
Figura 4 – Potencial de biometano	20
Figura 5 — Etapas da biodigestão anaeróbica	24
Figura 6 — Efeito da temperatura na produção do biogás	25
Figura 7 — Corte de um biodigestor descontínuo	27
Figura 8 – Corte de um biodigestor indiano	27
Figura 9 – Corte de um biodigestor chinês	28
Figura 10 – Esquema da adsorção por variação de pressão	33
Figura 11 – Esquema da absorção por lavagem de água pressurizada	33
Figura 12 – Esquema da permeação por membranas	34
Figura 13 – Propagação de chama	37
Figura 14 – Primeira lei da termodinâmica para um sistema com fronteira móvel	40
Figura 15 — Variação da temperatura e entropia com a taxa de dissociação	4.
Figura 16 – Fração mássica queimada em função do ângulo do virabrequim	43
Figura 17 – Tempos do Ciclo Otto	44
Figura 18 – Ciclo teórico de combustão a volume constante	46
Figura 19 – Comparação do ciclo teórico com o real	46
Figura 20 – Funcionamento de um dinamômetro	47
Figura 21 – Emissões típicas em um motor de combustão interna	49
Figura 22 – Fluxograma da simulação parte 1	52
Figura 23 – Fluxograma da simulação parte 2	53
Figura 24 – Diagrama de pressão interna do cilindro para diferentes composições do	
biogás	54
Figura 25 – Potência útil para diferentes composições do biogás	55
Figura 26 – Eficiência de combustão para diferentes composições do biogás	56
Figura 27 – Temperatura de exaustão para diferentes composições do biogás	57
Figura 28 – Emissão de CO_2 para diferentes composições do biogás	58
Figura 29 – Emissão de CO para diferentes composições do biogás	59
Figura 30 – Emissão de HC para diferentes composições do biogás	60
Figura 31 – Emissão de NO_x para diferentes composições do biogás	60
Figura 32 – Emissão de OH para diferentes composições do biogás	6
Figura 33 – Emissões para o biogás 50% CH_4 e 50% CO_2	62
Figura 34 – Emissões para o biogás 70% CH_4 e 30% CO_2	65
Figura 35 – Emissões para o biogás 90% CH_4 e 10% CO_2	
Figura 36 – Diagrama de pressão interna do cilindro para ensaio experimental	

Figura 37 – Diagrama de pressão interna do cilindro para simulação.	65
Figura 38 – Eficiência da combustão para o ensaio experimental	66
Figura 39 – Eficiência da combustão para a simulação.	66
Figura 40 – Emissões de CO para ensaio experimental	67
Figura 41 – Emissões de CO para simulação	67
Figura 42 – Emissões de NO_x para ensaio experimental	68
Figura 43 – Emissões de NO_x para simulação	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Teor energético das biomassas residuais da pecuária	20
Tabela 2 –	Composição típica do biogás	29
Tabela 3 –	Propriedades físico-químicas do metano	30
Tabela 4 –	Variação do PCI com a concentração de metano do biogás	30
Tabela 5 –	Poder calorífico típico de alguns combustíveis	31
Tabela 6 –	Equivalência de 1 m^3 de biogás com outros combustíveis	31
Tabela 7 –	Necessidade de purificação do biogás para aplicação	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOGÁS Associação brasileira do biogás

MCI Motor de combustão interna

MIF Motor de ignição por faísca

MIE Motor de ignição espontânea

PCI Poder calorífico inferior

PCS Poder calorífico superior

PMI Ponto morto inferior

PMS Ponto morto superior

OMS Organização Mundial da Saúde

RSU Resíduos sólidos urbanos

LISTA DE SÍMBOLOS

a Termo de eficiência da equação de Wiebe

 $(A/F)_{real}$ Relação ar/combustível real

 $(A/F)_{esteg}$ Relação ar/combustível estequiométrica

b Braço de alavanca

 CH_4 Metano

CO Monóxido de carbono

 CO_2 Dióxido de carbono

E Energia

F Força

g Gravidade

HC Hidrocarbonetos não queimados

 H_2O Água

 H_2S Sulfeto de hidrogênio

m Termo geométrico da equação de Wiebe

 m_{ar} Massa de ar

 m_{fuel} Massa de combustível

 M_i Massa da espécie i

 M_{total} Massa total da mistura

N Rotação

 N_i Número de mols da espécie i

 N_{total} Número de mols da mistura

P Pressão

 P_i Pressão parcial da espécie i

 P_u Potência útil

Q Calor

 $s_{mistura}$ Entropia da mistura

T Torque

t Tempo

 t_d Tempo de duração da combustão

 u_i Energia interna da espécie i

 $u_{mistura}$ Energia interna da mistura

v Velocidade

W Trabalho

 x_b Fração queimada

 X_i Fração molar

 Y_i Fração mássica

z Altura

 α Taxa de dissociação do CO_2

 Δt Variação do tempo

 $\Delta \theta$ Ângulo de duração da combustão

 η Eficiência do motor

 θ Ângulo do virabrequim

 θ_0 Ângulo de início da combustão

 λ Razão ar/combustível

Φ Razão combustível/ar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS
1.2	MOTIVAÇÃO
1.3	OBJETIVOS
1.3.1	Objetivo Geral
1.3.2	Objetivos Específicos
1.4	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 20
2.1	BIOMASSA
2.2	BIOGÁS
2.2.1	Histórico
2.2.2	Produção
2.2.3	Biodigestores
2.2.4	Biodigestores descontínuos
2.2.5	Biodigestor indiano
2.2.6	Biodigestor chinês
2.2.7	Características
2.2.8	Poder calorífico
2.2.9	Purificação do biogás
2.2.10	Dessulfurização
2.2.11	Remoção do dióxido de carbono
2.2.12	Adsorção por variação de pressão
2.2.13	Absorção por lavagem de água pressurizada
2.2.14	Permeação por membranas
2.2.15	Criogenia
2.2.16	Aplicações
2.3	COMBUSTÃO
2.3.1	Equação estequiométrica
2.3.2	Tipos de chama
2.3.3	Mistura de gases ideais
2.3.4	Primeira lei da termodinâmica para um sistema 39
2.3.5	Equilíbrio químico
2.3.6	Equação de Wiebe
2.4	MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA
2.4.1	Ciclo Otto

2.4.2	Ciclo real e ciclo teórico	45
2.4.3	Características operacionais	47
2.4.4	Emissões	48
3	METODOLOGIA	50
4	ANÁLISE DOS RESULTADOS	54
4.1	PRESSÃO INTERNA DO CILINDRO	54
4.2	POTÊNCIA	55
4.3	EFICIÊNCIA	
4.4	TEMPERATURA DE EXAUSTÃO	57
4.5	EMISSÃO DE CO_2	58
4.6	EMISSÃO DE CO	58
4.7	EMISSÃO DE HC	59
4.8	EMISSÃO DE NO_x	60
4.9	EMISSÃO DE OH	61
4.10	EMISSÕES TOTAIS PARA O BIOGÁS 50% METANO	62
4.11	EMISSÕES TOTAIS PARA O BIOGÁS 70% METANO	62
4.12	EMISSÕES TOTAIS PARA O BIOGÁS 90% METANO	63
5	VALIDAÇÃO DO ESTUDO NUMÉRICO	64
5.1	DIAGRAMA DE PRESSÃO INTERNA DO CILINDRO	64
5.2	EFICIÊNCIA DO MOTOR	65
5.3	EMISSÕES	67
6	CONCLUSÕES	70
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS	72
	ANEXO A – MECANISMO DE REAÇÃO GRI-MECH 3.0 .	7 6
	ANEXO B – MECANISMO TERMODINÂMICO GRI-MECH $3.0 \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	84
	ANEXO C – MECANISMO DE TRANSPORTE GRI-MECH $3.0 \ldots \ldots \ldots \ldots$	89
	ANEXO D – COMPARAÇÃO DO ENSAIO REAL COM MO- DELO NUMÉRICO	92

ANEXO I	$\mathbf{E} - \mathbf{TERMO}$	DE AUTENTICII	DADE	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Com o passar dos anos, o desenvolvimento tecnológico proporcionou várias melhorias na qualidade de vida das pessoas. A crescente industrialização é responsável por gerar bons índices de desenvolvimento, porém também é responsável por algumas consequências negativas ao meio ambiente.

A organização mundial da saúde (OMS) é o órgão responsável por estudar e estabelecer padrões para a manutenção da saúde mundial. Em relatório divulgado no ano de 2016, a OMS concluiu que 92% da população mundial vive em locais onde a qualidade do ar é considerada inadequada. Ainda nesse relatório, estimou-se que 6,3 milhões de mortes em 2012 estavam ligadas a poluição. As principais fontes de poluição apontadas foram o uso ineficiente dos transportes, atividades industriais e usinas térmicas que utilizam carvão (WHO, 2016).

Sem um planejamento sustentável adequado, estamos sujeitos ao aumento da poluição nas águas e no ar principalmente. Várias nações ao redor do mundo intensificaram seu compromisso com a redução das emissões de gases poluentes devido ao aumento dos efeitos do aquecimento global notados nos últimos anos. No Brasil, através da lei 12187 de 2009, espera-se uma redução entre 36% e 39% nas emissões desses gases de efeito estufa até o ano de 2020.

A utilização de combustíveis fósseis é um dos grandes contribuidores das emissões de gases poluentes. Esses combustíveis são em grande parte combinações de carbono, hidrogênio e em alguns casos oxigênio. A queima de um hidrocarboneto (combustível que apresenta somente carbono e hidrogênio) com o ar atmosférico dentro das câmaras de combustão dos motores, possui como produtos principais dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos não queimados. Esses gases são apontados como causadores de doenças respiratórias e agravantes do efeito estufa.

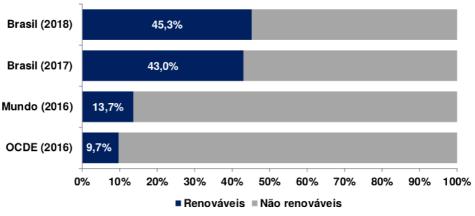
A preocupação mundial com o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que possam reutilizar rejeitos de processos industriais e agropecuários vem aumentando nos últimos anos. Tais rejeitos, quando descartados de maneira incorreta, promovem a proliferação de doenças e emissões de gases causadores do efeito estufa. A reutilização desses rejeitos como fonte de energia renovável, possibilita a redução dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial.

1.2 MOTIVAÇÃO

Através do relatório de síntese do Balanço Energético Nacional 2019 (ano base 2018), é possível verificar que as fontes de energia renovável possuem grande parcela na

oferta interna de energia brasileira (Figura 1) (EPE, 2019).

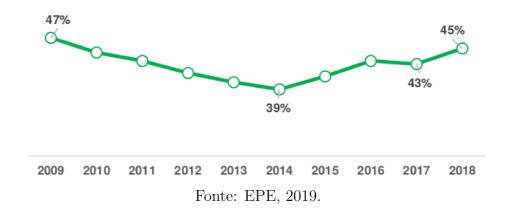
Figura 1 – Composição da oferta de energia no Brasil e no mundo.



Fonte: EPE, 2019.

Ao comparar com a oferta mundial, o Brasil se destaca na produção de energia renovável. Houve um aumento na participação das fontes renováveis em cerca de 5,35% de 2017 para 2018 no Brasil. Porém, a participação das fontes de energia renovável no país ainda é inferior ao registrado em 2009, como aponta o relatório de síntese do Balanço Energético Nacional de 2019 (Figura 2) (EPE, 2019).

Figura 2 – Participação das energias renováveis na oferta da energia interna brasileira.



Dentre as fontes renováveis, a biomassa da cana se destaca com 17,4% do total da oferta interna de 2018. Energia hidráulica (12,6%) e lenha e carvão vegetal (8,4%) seguem com as maiores parcelas. O restante (6,9%) é composto por energias renováveis com participação inferior a 3,5%. Como é possível verificar na figura 3, o uso de biogás corresponde a 1% dessa parcela e outras biomassas 6,8%. Mesmo com participação ainda pequena quando comparada a oferta interna total de energia no Brasil, o relatório de síntese do Balanço Energético Nacional aponta um crescimento do uso de biogás em 6,7% em relação ao ano de 2017. Tal crescimento foi superior ao crescimento total das energias renováveis no mesmo período (EPE, 2019).

Gás industrial de carvão Solar vegetal 1,5% Biogás_ 0,4% Eólica 1,0% 21,0% Outras biomassas Lixívia 6,8% 48,2% **Biodiesel** 21,0%

Figura 3 – Energias renováveis com participação inferior a 3,5% na oferta da energia interna brasileira.

Fonte: EPE, 2019.

Segundo dados apresentados pela Associação Brasileira do Biogás (ABIOGAS), onde foi realizado um levantamento no ano de 2018 sobre a geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) e o potencial de produção de biogás, cerca de 91% de todo RSU gerado foi coletado no Brasil. Porém apenas 59% deste volume recebeu a destinação adequada. A maior parte do biogás produzido nos aterros sanitários foi queimado sem recuperação energética. ABIOGAS aponta ainda que apenas 9% do potencial de biogás captado em 2018 foi utilizado para fins energéticos. Nesse período o país deixou de gerar 7230 GWh de eletricidade. Tal produção seria suficiente para abastecer 24 milhões de residências ou substituir 2 milhões de litros de diesel com energia renovável vinda do biogás.

É notável que a utilização da biomassa para fins energéticos, com o aproveitamento do biogás, pode ser melhor aproveitado. Tal aplicação tem potencial de reduzir as emissões de metano liberadas na atmosfera, além de reduzir o consumo de energias não renováveis.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da concentração do biogás nos parâmetros operacionais e emissões de um motor de combustão interna de ciclo Otto.

1.3.2 Objetivos Específicos

Desenvolver uma modelagem computacional utilizando o programa Python que possa ser comparada a um ensaio experimental.

Comparar a eficiência da combustão para diferentes concentrações de metano e dióxido de carbono no biogás.

Comparar as emissões da combustão para diferentes concentrações de metano e dióxido de carbono no biogás.

Avaliar a temperatura de exaustão do motor para diferentes concentrações de metano e dióxido de carbono no biogás.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho foi construído em seis capítulos. O primeiro capítulo apresenta o tema abordado, com sua devida contextualização e importância. Neste capítulo o autor introduz os objetivos deste trabalho.

O capítulo dois apresenta uma abordagem teórica de conceitos pertinentes a este estudo. Motores de combustão interna são introduzidos com uma abordagem sucinta. O biogás é apresentado, com suas características como combustível, formas de obtenção e aplicações.

O terceiro capítulo deste texto é responsável por apresentar ao leitor a metodologia abordada na simulação.

No capítulo quatro encontram-se as discussões e resultados obtidos pelo autor. As simulações são apresentadas, como forma de obter resultados iniciais ao estudo da influência da concentração do biogás nos parâmetros operacionais e emissões de um motor de combustão interna.

O quinto capítulo contém a validação do modelo numérico, comparando com resultados encontrados na literatura de ensaios experimentais visando a validação do modelo implementado.

Por fim, o sexto capítulo contém as conclusões obtidas pelo autor com a simulação da variação na concentração do biogás e sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOMASSA

A biomassa necessita passar por um tratamento adequado antes de ser transformada em energia. Ao passar pela biodigestão anaeróbica, o gás resultante pode ser aproveitado para geração de calor ou eletricidade. Para tal aproveitamento, o biogás passa por um ciclo termodinâmico como fluido de trabalho assim como acontece com os combustíveis convencionais, como gasolina e diesel (TOLMASQUIM, 2016).

A biomassa pode ter diversas origens: resíduos agroindustriais, florestais, sólidos urbanos e animais.

No setor agropecuário, devido a ampla disponibilidade de material orgânico, a utilização de biomassa para geração de energia dá maior sustentabilidade à atividade. Desta forma é possível reduzir custos operacionais, reduzir o consumo de energia não renovável e reduzir as emissões de gases causadores de efeito estufa. (ANGONESE, 2006)

TOLMASQUIM (2016), aponta o conteúdo energético presente no esterco bovino, suíno e avícola com base na produção de metano através da biodigestão anaeróbica (Tabela 1).

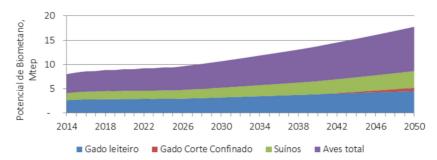
Tabela 1 – Teor energético das biomassas residuais da pecuária.

GÁS	% NO BIOGÁS
Metano	50 a 80
Dióxido de Carbono	20 a 40
Hidrogênio	1 a 3
Nitrogênio	0,5 a 3
Sulfidrico	1 a 3

Fonte: TOLMASQUIM, 2016.

Ainda segundo TOLMASQUIM (2016), os setores avícola e de gado leiteiro possuem maior potencial de geração do biometano, como mostra a figura 4.

Figura 4 – Potencial de biometano.



Fonte: TOLMASQUIM, 2016.

2.2 BIOGÁS

2.2.1 Histórico

O biogás, inicialmente denominado gás de pântano, é uma mistura de gases proveniente da decomposição de matéria orgânica em condições anaeróbicas. O metano (CH_4) , gás que credita características inflamáveis ao biogás, também é encontrado no gás natural. Portanto, o biogás pode ser utilizado como alternativa de combustível para substituir aplicações de combustíveis fósseis. Enquanto o gás natural leva cerca de 65 milhões de anos para produção, o biogás pode ser produzido em períodos de 48 a 72 horas (WEISMAN, 2011).

Os registros mais antigos de utilização do biogás datam do século X AEC na Assíria (atualmente região localizada no Iraque), onde este gás era utilizado para aquecer água em banhos (LUSK, 1998).

A primeira constatação científica de que um gás inflamável era produzido na decomposição de matéria orgânica, foi feita por Jean Baptista van Helmont por volta de 1630. Em 1667, Thomas Shirley observou a produção de gás inflamável em uma mina de carvão no Reino Unido (TIETJEN, 1975).

Em 1764, Benjamin Franklin produziu um experimento onde incendiou a superfície de um lago pantanoso no Estados Unidos da América. Os resultados do experimento foram posteriormente publicados em 1790 por Joseph Priestley, com a observação de um gás inflamável (TIETJEN, 1975).

Alessandro Volta foi o primeiro a descrever cientificamente a formação de gás inflamável através da decomposição de sedimentos depositados no fundo de lagos e pântanos. Em estudos publicados no ano de 1776, Volta estabeleceu relação direta entre a quantidade de material orgânico decomposto e a quantidade de gás formado no processo (CLASSEN; LIER; STAMRS, 1999).

A fórmula do gás metano foi apresentada em 1804 por Dalton, sendo assim descrito o principal componente do biogás que até então era conhecido como gás inflamável.

Popoff em 1875 foi o primeiro a descrever a influência da temperatura na produção do biogás. Popoff constatou que o material orgânico deposto em rios começava e produzir gás a partir de 6°C indo até 50°C, e o aumento da temperatura proporcionou maiores quantidades de gás produzidos. Popoff ainda observou que o gás produzido possuía a mesma composição independente da temperatura em que a decomposição anaeróbica ocorreu.

A primeira planta biodigestora foi construída em 1859 na Índia. O biogás gerado era utilizado em um hospital para pacientes com hanseníase (MEYNELL, 1976).

Louis Pasteur sugeriu a possibilidade de utilização do biogás para aplicações

energéticas em 1884. Após coletar grande quantidade do gás, Pasteur conclui que, sob determinadas condições, a digestão anaeróbica poderia ser capaz de suprir a iluminação e aquecimento na cidade de Paris (TIETJEN, 1975).

A aplicação da biodigestão com finalidade energética chegou na Inglaterra no ano de 1895, onde o biogás produzido pelo tratamento dos esgotos foi utilizado na iluminação da cidade de Exter (McCABE, 1957).

No século XIX a tecnologia dos biodigestores foi impulsionada. Trocadores de calor, adição de água quente e agitação da matéria orgânica no interior do biodigestor foram algumas das melhorias empregadas visando a otimização da produção do biogás.

Com o desenvolvimento da microbiologia, Buswell identificou em 1930 a bactéria e as condições que favoreciam a biodigestão anaeróbica (BUSWELL; HATFIELD, 1936).

Mesmo com diversos indícios da potencial utilização do biogás, os combustíveis fósseis continuam como principal parcela da matriz energética mundial deixando o biogás em segundo plano. Somente durante a Segunda Guerra Mundial que o biogás voltou a ter destaque. O racionamento de energia provocado pela guerra na Europa, impulsionou o desenvolvimento e aplicação de biodigestores agrícolas (LUSK, 1998).

A simplicidade do biodigestor, regulamentações ambientais e políticas públicas fizeram com que os biodigestores rurais começassem a ser mais utilizados no continente europeu. Na Europa, o volume produzido de biogás com finalidade energética, atualmente se concentra na Alemanha, Suécia, Dinamarca e Áustria.

Índia e China foram o grande destaque na utilização do biogás em áreas rurais. O desenvolvimento da biodigestão anaeróbica nesses países produziram biodigestores amplamente empregados nos dias atuais. Estima-se que exista cerca de 8 milhões de biodigestores em operação na China e 300 mil na Índia (BARIN et al., 2009).

No cenário brasileiro, a biodigestão começou a ser utilizada na década de 70 quando se deflagrou a crise do petróleo onde cerca de 7 mil biodigestores foram instalados no país. As dificuldades operacionais encontradas, tecnologia ainda desconhecida e o fim da crise do petróleo fizeram com que grande parte dos produtores rurais abandonassem os biodigestores (BARIN et al., 2009).

A partir de 2000, com políticas afirmativas e incentivo para tecnologias com apelo à redução das emissões de carbono na atmosfera, a utilização de biodigestores aumentou no Brasil. Estima-se a instalação de cerca de 1000 biodigestores entre os anos de 2005 e 2013 (BARIN et al., 2009).

2.2.2 Produção

Cerca de 90% de todo o metano emitido na atmosfera vem da decomposição de biomassa (ALVES, 2000).

O biogás é produto da decomposição de resíduos orgânicos em condição anaeróbica, podendo ser de origem animal ou humana. A aplicação desse gás é ampla devido a sua versatilidade. Pode-se destacar a aplicação para produção de energia elétrica e sistemas de cogeração de energia que utilizam motores de combustão interna. É possível encontrar aplicações do biogás como combustível veicular, como é o caso de alguns países da Europa.

A biodigestão anaeróbica é caracterizada pela decomposição bioquímica de matéria orgânica complexa em compostos orgânicos mais simples e nutrientes dissolvidos. Dentre os gases produzidos é possível encontrar metano, dióxido de carbono, amônia, quantidades pequenas de outros gases e ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Vale ressaltar que a biodigestão anaeróbica possui baixo custo de operação, o que torna interessante sua aplicação.

A matéria-prima da biodigestão anaeróbica denominada biomassa, pode ter quatro origens diferentes: resíduos agrícolas como esterco animal e dejetos, resíduos industriais como efluentes de processos industriais, resíduos de esgotos e estações de tratamento e resíduos urbanos como o lixo orgânico proveniente de aterros sanitários (GRYSCHEK; BELO, 1983).

A utilização da biomassa para fins energéticos no meio rural pode tornar a produção mais sustentável devido a grande disponibilidade de matéria prima. O Brasil possui grande potencial nesse sentido, devido a vasta agropecuária nacional onde é possível encontrar grandes criadouros de aves, suínos e bovinos, além das plantações. O aproveitamento dos resíduos apresenta baixo custo, redução das emissões de gases poluentes, economia energética e grande potencial de geração de energia.

O processo da biodigestão ocorre em biodigestores, que fornecem condições adequadas à decomposição da matéria orgânica feita pelas bactérias. Nesse processo ocorre liberação de uma mistura gasosa (biogás) e também resíduos que são utilizados como fertilizantes, pois propiciam melhoras físicas e químicas ao solo. O biofertilizante é um material inodoro, desta forma não atrai agentes causadores de pragas e doenças como os roedores e insetos (CERVI, 2009).

Os biodigestores são construídos abaixo do nível do solo de forma a evitar que variações climáticas interfiram no processo. Quando a matéria orgânica já se encontra dentro do biodigestor, em condição anaeróbica, dá-se início ao processo que ocorre em quatro etapas como mostra a figura 5.

Índia e China começaram a utilizar a biodigestão em larga escala a partir de 1950, se tornando pioneiros no desenvolvimentos dos biodigestores. No Brasil houve crescimento

dos estudos a partir de 1976 (SEIXAS; FOLLE; MARCHETTI, 1981).

Orgânicos Complexos (Carboidratos, Proteínas, Lipídeos) Bactérias Fermentativas (Hidrólise) **Orgânicos Simples** (Açúcares, Aminoácidos, Peptídeos) Bactérias Fermentativas (Acidogênese) Ácidos Orgânicos (Propionato, Butirato, etc.) Bactérias Acetogênicas (Acetogênese) H2 + CO2 Acetato Bactérias Acetogênicas Consumidoras de Hidrogênio Metano (CH₄) + Dióxido de Carbono (CO₂) Arqueas metanogênicas Arqueas metanogênicas

Figura 5 – Etapas da biodigestão anaeróbica.

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO, 2007.

Dentre as várias formas de biodigestor, os mais aplicados são os de sistema descontínuo e contínuo. O tipo é escolhido considerando o tipo de matéria-prima, abastecimento e localização do biodigestor.

No sistema descontínuo a matéria orgânica é abastecida uma única vez, desta forma o biodigestor fica fechado por vários dias de forma a gerar os produtos desejados. Quando

o nível de produção do gás atinge níveis baixos, a matéria orgânica é retirada e substituída por uma nova, iniciando assim um novo ciclo (FERNANDES, 2012).

Nos biodigestores de sistema contínuo o volume de resíduo no interior do biodigestor permanece constante. Desta forma, a medida que é acrescentada matéria orgânica nova, a mesma quantidade de resíduo tratado sai. Esses biodigestores são adequados para locais de criação animal, pois a produção de esterco e dejetos é constante (FERNANDES, 2012). Os biodigestores contínuos mais difundidos são o chinês e o indiano.

Os principais fatores que influenciam na produção do biodigestor são temperatura, tempo de retenção e pH.

A temperatura é um fator que influencia diretamente na biodigestão (FERNANDES, 2012). A temperatura interna do biodigestor deve ser mantida entre 10°C e 65°C para que as bactérias encontrem condições adequadas e a produção seja otimizada. Essa temperatura depende dos microrganismos envolvidos. Temperaturas de 37°C possibilitam melhores resultados (SAKUMA, 2013). Quanto maior a temperatura, mais rápidas se tornam as reações o que reduz o tempo de retenção. Temperaturas mais baixas aumentam o tempo de retenção e reduzem a eficiência. Se houver variação brusca da temperatura, o sistema entra em um regime transitório que pode acarretar em morte dos agentes biológicos envolvidos na digestão anaeróbica. A figura 6 exemplifica a influência da temperatura na produção de biogás.

Biogás (m³/dia) 1 - 0,5 - 0 10 15 20 25 30 35 T (°C)

Figura 6 – Efeito da temperatura na produção do biogás.

Fonte: SAKUMA, 2013.

O pH também influencia no processo da biodigestão. Isso ocorre pois, para valores de pH abaixo de 6,0 ou acima de 8,0 não ocorre produção de metano.

Tempo de retenção hidráulica é o período de tratamento da matéria orgânica, que varia com o biodigestor e a matéria-prima utilizados no processo. Esse tempo pode ser de dias ou até mesmo horas. O tempo de retenção hidráulica tem influência direta no

controle do pH (TEIXEIRA, 1998).

O biogás resultante, possui composição variada sendo seus principais componentes o metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) . A qualidade do biogás é influenciada pela matéria-prima utilizada, condições em que a biodigestão aconteceu e as dimensões do biodigestor. Em geral, encontra-se de 50% a 80% de CH_4 em volume e de 20% a 50% de CO_2 em volume. É possível também encontrar traços de outros gases e impurezas como NH_3 , SO_2 , CO, N_2 , H_2S , H_2 e vapor de água.

2.2.3 Biodigestores

Biodigestor é um sistema fechado que possibilita condições adequadas para que a biodigestão anaeróbica ocorra com a maior eficiência. O ambiente interno do biodigestor deve então ser vedado à presença de oxigênio. Os principais produtos gerados são o biogás e biofertilizante.

Quanto ao fluxo operacional de matéria orgânica, os biodigestores podem ser classificados como contínuos e descontínuos (DEGANUTTI et al, 2002). Os principais tipos construtivos de biodigestores empregados são os modelos indiano e chinês (GASPAR, 2003).

2.2.4 Biodigestores descontínuos

Um biodigestor descontínuo é carregado de material orgânico uma única vez. A biodigestão então é iniciada e, quando os níveis de produção de gás se tornam insuficientes ou cessarem, o biodigestor é aberto e descarregado. O período em que a matéria orgânica permanece no biodigestor depende do tempo de retenção hidráulica. Após feita limpeza, o biodigestor é novamente carregado para que o ciclo se inicie novamente.

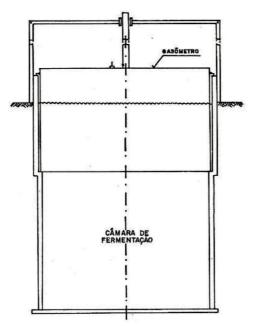
Esse tipo de biodigestor é mais simples, pois possui menor número de componente mecânicos. Desta forma possui menor custo de operação, sendo mais indicado em locais de baixa produção de matéria orgânica. A eficiência no biodigestor descontínuo é reduzida (DEGANUTTI et al, 2002). A figura 7 exemplifica um biodigestor descontínuo.

2.2.5 Biodigestor indiano

O biodigestor indiano é caracterizado por possuir gasômetro em forma de campânula, que pode estar sobre a biomassa ou em selo de água externo, e uma parede central que o divide em duas câmaras. A divisão é feita de forma a permitir que a matéria orgânica circule no interior da câmara de biodigestão (DEGANUTTI et al, 2002). A figura 8 exemplifica o biodigestor indiano.

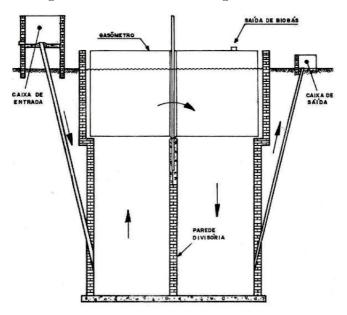
A pressão interna é mantida constante, para manter a eficiência de produção em níveis satisfatórios. A medida que o biogás produzido não é consumido, o gasômetro

Figura 7 – Corte de um biodigestor descontínuo.



Fonte: BENINCASA, 1991.

Figura 8 – Corte de um biodigestor indiano.



Fonte: BENINCASA, 1991.

desloca-se verticalmente, aumentando assim o volume e mantendo a pressão interna constante (DE LUCA, 2012).

Para uma correta operação do biodigestor indiano, o material orgânico não deve possuir presença de sólidos superior a 8%. Isto faz com que a circulação no interior da câmara de fermentação ocorra de forma apropriada, evitando também entupimento das tubulações (DEGANUTTI et al, 2002).

2.2.6 Biodigestor chinês

O biodigestor chinês é composto de um teto abobado de material impermeável e uma câmara de alvenaria cilíndrica. Seu funcionamento é baseado no princípio da prensa hidráulica, onde a produção de biogás aumenta a pressão no interior da câmara, resultando assim no deslocamento do efluente para a câmara de saída. Quando ocorre descompressão, a biomassa nova entra na câmara de fermentação. A figura 9 exemplifica esse tipo de biodigestor.

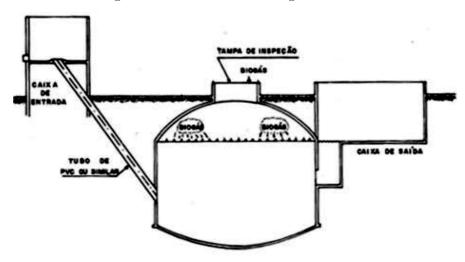


Figura 9 – Corte de um biodigestor chinês.

Fonte: BENINCASA, 1991.

Uma parte do gás produzido é emitida à atmosfera, controlando a pressão interna. Devido a essa perda o biodigestor chinês não aproveita todo o biogás, não sendo indicado para aplicações de grande porte.

A matéria orgânica não deve possuir presença de sólidos superior a 8% (DEGA-NUTTI et al,2002).

2.2.7 Características

O biogás é um combustível gasoso que pode ser usado em aplicações para geração de energia elétrica, térmica ou mecânica (SOUZA; SOUZA; MACHADO, 2004). Sua característica como combustível vem da presença de metano como um dos principais componentes.

A composição do biogás depende de fatores como a biomassa empregada, temperatura e características operacionais do biodigestor (ESPERANCINI et al, 2007). A concentração volumétrica típica dos principais gases encontrados no biogás é exemplificada na tabela 2.

GÁS	% NO BIOGÁS
Metano	50 a 80
Dióxido de Carbono	20 a 40
Hidrogênio	1 a 3
Nitrogênio	0,5 a 3
Sulfidrico	1 a 3

Tabela 2 – Composição típica do biogás.

Fonte: Adaptado de CCE, 2000.

2.2.8 Poder calorífico

O poder calorífico é a quantidade de calor liberada na queima de uma unidade de massa do combustível. É uma propriedade importante de um combustível, pois indica sua potencial produção de energia térmica através da reação de combustão. Existem duas classificações para o poder calorífico de um combustível.

O poder calorífico superior (PCS), é a quantidade de calor liberada quando há água no estado líquido entre os produtos da combustão. Já o poder calorífico inferior (PCI), é o calor liberado quando a água presente nos produtos da combustão encontra-se no estado gasoso (VAN WYLLEN, 2008). Para aplicações em motores, o PCI é utilizado pois nos gases de escape encontra-se vapor de água.

O metano é o componente do biogás que possui características combustíveis. Portanto, para maiores valores de PCI é necessário que a concentração de metano seja alta. A tabela 3 mostra as propriedades físico-químicas do metano.

A qualidade do biogás como combustível depende então da concentração de metano. Os outros componentes não possuem características combustíveis, com isso reduzem a eficiência da combustão absorvendo energia térmica liberada na combustão do metano (ALVES, 2000).

O PCI para concentrações típicas do biogás, varia de 2000 a 7000 kcal/ m^3 . Quando este é completamente purificado, pode alcançar um valor próximo de 12000 kcal/ m^3 ((DEGANUTTI, 2002) como mostra a tabela 4.

Comparando com outros combustíveis, é possível traçar a viabilidade de utilização de biogás como alternativa de combustível. A tabela 5 mostra as características de alguns combustíveis usuais.

É possível ver a comparação de 1 m^3 de biogás com as principais fontes energéticas na tabela 6.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do metano.

Peso molecular	16,04 u.m.a
Ponto de ebulição a 1 atm	-161,49 °C
Ponto de congelamento a 1 atm	182,48 °C
Pressão crítica	45,84 atm
Temperatura crítica	-82,50 °C
Peso específico (0°, 1 atm)	0,718 kg/m ³
Poder calorífico superior (0°, 1 atm)	9520,0 kcal/m³
Poder calorífico inferior (0°, 1 atm)	8550,0 kcal/m³
Relação ar/combustível	9,53 litros/ 1 litro
Limites de inflamabilidade	5 a 15% em vol.
Número de octanos	130
Temperatura de ignição	650 °C
Energia de ignição	0,3 mJ
Velocidade de chama	0,40 m/s

Fonte: CRAVEIIRO, 1982.

Tabela 4 – Variação do PCI com a concentração de metano do biogás.

Composição química	Poder calorífico inferior (kcal/kg)
10% CH4 e 90% CO2	465,43
40% CH4 e 60% CO2	2333,85
60% CH4 e 40% CO2	4229,98
65% CH4 e 35% CO2	4831,14
75% CH4 e 25% CO2	6253,01
95% CH4 e 5% CO2	10469,6
99% CH4 e 1% CO2	11661,02

Fonte: IANNICELLI, 2008.

2.2.9 Purificação do biogás

Como descrito anteriormente, o biogás é uma mistura de gases proveniente da digestão anaeróbica de matéria orgânica. Para sua correta utilização como combustível é necessário que haja purificação, removendo assim compostos indesejáveis que podem reduzir a eficiência da combustão e provocar corrosão dos equipamentos utilizados.

Para uma maior exigência de purificação, maiores serão os gastos envolvidos. Sendo assim, é necessário encontrar um procedimento adequado para que o biogás final seja

Tabela 5 – Poder calorífico típico de alguns combustíveis.

Combustível	Poder calorífico inferior (kcal/kg)
Petróleo	10900
Carvão vapor	4460
Carvão metalúrgico	7700
Lenha	3300
Cana de açúcar	1030
Óleo Diesel	10750
Óleo combustível	10900
Gasolina	11230
GLP	11750
Nafta	11320
Querosene	11090
Gás canalizado	4700
Gás de coqueira	4500
Coque de carvão mineral	7300
Lixívia	3030
Carvão vegetal	6800
Álcool anidro	7090
Álcool hidratado	6650
Bagaço de cana	2257
Gás de refinaria	8800
Gás natural	9400

Fonte: ALVES, 2000.

Tabela 6 – Equivalência de 1 m^3 de biogás com outros combustíveis.

Combustível	Quantidades equivalentes
Carvão	1,5 m³
Gás Natural	1,5 m ³
Óleo cru	0,72 L
Gasolina	0,98 L
Álcool	1,34 L
Eletricidade	2,21 Kwh

Fonte: : FARRET, 1999.

economicamente viável.

2.2.10 Dessulfurização

Dentre os gases que compõem o biogás, é possível encontrar sulfeto de hidrogênio (H_2S) . Em contato com água, esse componente reage formando ácido sulfídrico. Tal ácido provoca corrosão, reduzindo assim a vida útil do motor e dos componentes utilizados no

biodigestor. Assim, é necessário realizar dessulfurização do biogás antes de utilizá-lo para aplicações energéticas.

O principal método utilizado é a adsorção por carvão ativado. Nesse processo o carvão ativado atua como catalisador, acelerando a oxidação catalítica do H_2 (GIZ, 2016).

Também é possível retirar H_2S com óxido férrico. Esse método requer um custo menor, sendo também mais simples. No processo, o biogás passa pelo óxido de ferro III (Fe_2O_3) onde reage formando água e sulfeto de ferro III (GIZ, 2016).

2.2.11 Remoção do dióxido de carbono

A retirada de CO_2 proporciona aumento do poder calorífico do biogás como combustível. Existem quatro métodos principais tecnologias de retirada de CO_2 : adsorção, absorção, permeação e criogenia. Os dois primeiros métodos já são amplamente consolidados, enquanto os dois últimos estão em desenvolvimento (BORSCHIVER, 2014).

2.2.12 Adsorção por variação de pressão

Requer purificação prévia do biogás, visando remover moléculas de H_2S , NH_3 e H_2O , pois essas moléculas podem ser adsorvidas junto com o CO_2 (BORSCHIVER, 2014).

Os materiais adsorventes são porosos e ficam arranjados em colunas, dependendo da qualidade do biogás final exigida, onde adsorvem reversivelmente o CO_2 . Através da variação de pressão, eles possuem habilidade de reter componentes de acordo com o tamanho da partícula (BORSCHIVER, 2014).

Tal processo é relativamente simples e possui vida útil longa. Requer um consumo energético relativamente baixo se comparado com as outras tecnologias. A adsorção no entanto é mais indicada para produções menores, pois gera um teor de metano menor que dos processos de absorção e criogenia (GIZ, 2016). A figura 10 ilustra o processo de adsorção por variação de pressão com quatro unidades.

2.2.13 Absorção por lavagem de água pressurizada

Nesse processo, ocorre a absorção reversível do CO_2 e outros componentes pela água pressurizada. É possível retirar simultaneamente H_2S , NH_3 e CO_2 do biogás, reduzindo assim os processos utilizados para purificação do biogás (GIZ, 2016).

A figura 11 ilustra as quatro etapas: filtragem, compressão, absorção e regeneração.

A necessidade de grandes quantidades de água pressurizada eleva o custo de operação, sendo um ponto de desvantagem desse método.

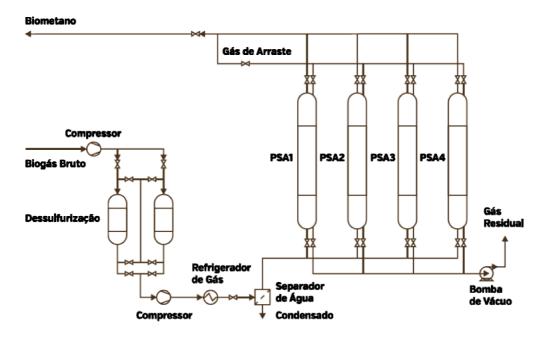
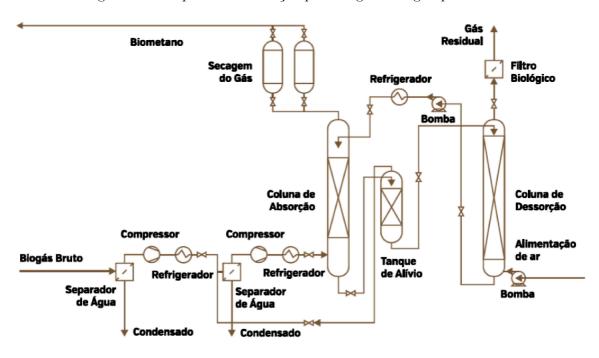


Figura 10 – Esquema da adsorção por variação de pressão.

Fonte: GIZ, 2016.

Figura 11 – Esquema da absorção por lavagem de água pressurizada.



Fonte: GIZ, 2016.

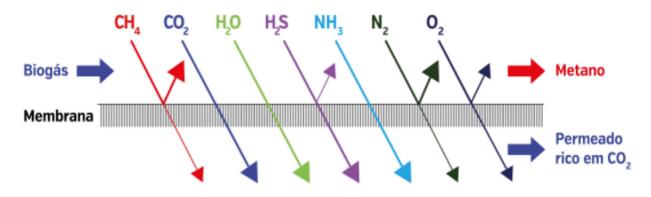
2.2.14 Permeação por membranas

A diferença de pressão entre as membranas porosas e a diferença na velocidade de difusão dos gases através das membranas faz com que compostos menos permeáveis fiquem retidos. Desta forma é possível conseguir altos teores de CH_4 no fim do processo (GIZ, 2016).

Este método possui fácil operação, porém a necessidade de pressurização do gás aumenta o custo energético envolvido. Outro empecilho consiste em elevadas perdas do metano no processo (GIZ, 2016).

A figura 12 ilustra esse processo.

Figura 12 – Esquema da permeação por membranas.



Fonte: GIZ, 2016.

2.2.15 Criogenia

É um processo que requer elevados consumos de energia. Consiste em resfriar o biogás em uma temperatura abaixo da temperatura de condensação do CO_2 . Desta forma ele é retirado na fase líquida e o metano resultante sai na forma gasosa. É um processo promissor pois permite uma pureza elevada do biogás (GIZ, 2016).

2.2.16 Aplicações

O biogás pode ser utilizado como combustível para quase todas as aplicações de gás natural. Para tal substituição, torna-se necessário certos níveis de purificação visando a correta aplicação do biogás.

Dentre as aplicações, as mais comuns são o uso do biogás para aquecimento, geração de energia elétrica, uso como combustível veicular e injeção em redes de abastecimento de gás natural.

Em pequenas plantas de países sub-desenvolvidos, o biogás geralmente é utilizado para cocção e iluminação. Em países industrializados, o uso do biogás ganha destaque como combustível. Seu uso em aplicações industriais é comum em caldeiras, onde o gás é queimado.

Para geração de energia elétrica, o biogás pode ser aplicado em geradores de combustão interna e turbinas a gás (LANTZ et al, 2006).

A geração de energia elétrica através de motores de combustão interna é uma tecnologia confiável e bem estabelecida. Pode ser aplicado de pequenas a grandes plantas de geração de biogás, onde os geradores variam de 12 kW até a casa dos MW (IEA, 2005).

O biogás pode ser utilizado em motores a combustão interna de ciclo Otto ou Diesel. Nos motores de ciclo Otto, não é necessário realizar grandes modificações. O biogás atua como combustível substituto da gasolina, sendo necessárias alterações na taxa de compressão e na admissão dos gases de forma a garantir uma correta razão entre o combustível (CH_4) e o ar admitido.

Em motores de ciclo Diesel, a aplicação pode ocorrer de duas formas: motor bicombustível operando com biogás e diesel ou adaptar o motor para operar apenas com biogás. A operação bicombustível requer menores alterações no motor, onde de 8 a 10% do diesel são injetados. Essa utilização proporciona melhores eficiências de geração. Já na aplicação de biogás como combustível é necessário realizar grandes alterações no motor, pois o ciclo será alterado para ignição por faísca. Assim, a taxa de compressão é reduzida, é preciso adicionar a vela de ignição ao cilindro além da correta leitura da mistura de ar e combustível.

O uso em turbinas a gás é uma aplicação promissora. Com a tecnologia bem estabelecida, as turbinas possuem potência superior aos motores de combustão interna, sendo indicadas em plantas com grande geração do biogás. Ainda é possível encontrar aplicações em turbinas menores, onde a eficiência de geração é compatível aos motores de ciclo Otto (USEPA, 2007).

Para ser injetado em tubulações de abastecimento de gás natural, é necessário que o biogás seja purificado para atender as especificações mais exigentes dessa aplicação. O biogás proveniente dos biodigestores deve então ser purificado para obter maior poder calorífico e menor quantidade de gases indesejáveis possível. Atendendo as exigências, essa utilização do biogás reduz custos com transporte, aumentando a segurança de abastecimento.

A tabela 7 ilustra as exigências de remoção de H_2S, CO_2 e H_2O para as principais aplicações.

Aplicação H₂S CO₂ H₂O Caldeiras <1000 ppm Não Não Fogões Sim Não Não Co-geração <1000 ppm Não Condensação do vapor Combustível veicular Sim Recomendável Sim Rede de gás natural Sim Sim Sim

Tabela 7 – Necessidade de purificação do biogás para aplicação.

Fonte: IEA, 2005.

2.3 COMBUSTÃO

Segundo TURNS (2000), a combustão pode ser definida como uma rápida oxidação que gera liberação de calor e luz. Ela é iniciada nos motores de ciclo Otto com a faísca liberada pela vela de ignição. O processo não ocorre instantaneamente, pois existe um atraso químico que depende do combustível e sua velocidade de propagação de chama. Por esse motivo, a faísca deve ser liberada ainda na fase de compressão um pouco antes de o pistão alcançar o ponto morto superior (PMS). A esse tempo mínimo necessário para dar início a combustão é dado o nome de atraso de ignição. Segundo HEYWOOD (1988), nesse período ocorre a queima de 1% a 10% dos gases contidos no interior do cilindro.

Em uma combustão normal, temos três etapas principais: início da combustão, propagação de chama e fim da combustão.

O início da combustão ocorre com a liberação de uma faísca pela vela de ignição. As moléculas de combustível próximas a vela são inflamadas, onde se dá o início da liberação de energia térmica. Essa energia liberada deve ser maior que a energia trocada com o meio para que a reação se desenvolva apropriadamente. Entre outros fatores é importante que a energia liberada pela vela de ignição seja suficiente para iniciar a reação, a relação entre o combustível e o ar admitido seja aceitável, que o combustível esteja bem misturado ao ar e que haja o correto turbilhonamento permitindo que a chama se propague (HEYWOOD, 1988).

A faísca liberada desencadeia reações de oxidação em cadeia. Esse processo é conhecido como propagação de chama, onde a combustão avança para a mistura ainda não queimada deixando para trás os gases queimados (HEYWOOD, 1988).

A propagação de chama inicialmente é acelerada devido ao aumento da temperatura provocada pela liberação de energia térmica na combustão e ao aumento de pressão provocado pelos gases já queimados sobre a mistura ainda não queimada. A velocidade com que a chama se propaga tende a aumentar até a metade da combustão, e diminui da metade do ciclo até a extinção da chama (HEYWOOD, 1988).

Quando a frente de chama se aproxima das paredes do cilindro, a chama reduz a sua velocidade devido a transferência de calor com o meio. O processo de combustão termina antes de alcançar as paredes do cilindro, com isso deixa uma camada de combustível não queimado. Quanto menor a distância de extinção de chama, maior a quantidade de combustível queimado proporcionando assim uma melhor eficiência e menores perdas.

2.3.1 Equação estequiométrica

Uma mistura estequiométrica é aquela que, balanceada quimicamente, dá a quantidade de oxidante (oxigênio) e combustível necessária para a queima completa. Caso haja menos oxigênio que o necessário, dizemos que a mistura está rica em combustível

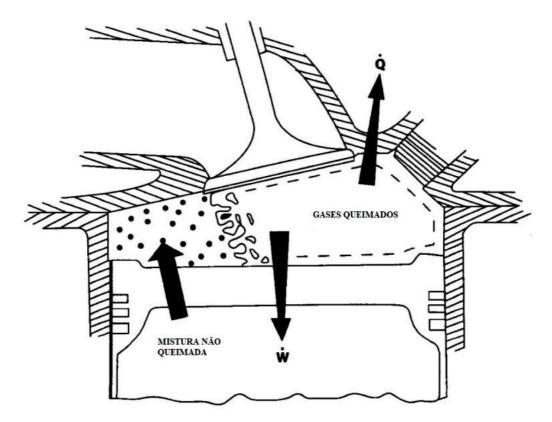


Figura 13 – Propagação de chama.

Fonte: Adaptado de HEYWOOD, 1988.

ou simplesmente rica. Quando há oxigênio em excesso, há falta de combustível logo a mistura está pobre (TURNS, 2000). Por simplificação, a composição do ar atmosférico é considerada como 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio em volume, ou seja, para cada mol de oxigênio existe 3,76 mol de nitrogênio. Para hidrocarbonetos, a equação química que representa a reação de combustão completa é:

$$C_x H_y + a(O_2 + 3,76N_2) \to xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + 3,76aN_2$$
 (2.1)

Onde $a = x + \frac{y}{4}$.

A razão estequiométrica ar/combustível é encontrada pela divisão da massa de ar admitida (m_{ar}) , como mostra a equação (2.2).

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{esteq} = \frac{m_{ar}}{m_{fuel}} \tag{2.2}$$

Podemos também definir a razão de equivalência (Φ) , que equivale à mistura praticada dividida pela razão estequiométrica como mostra a equação (2.3).

$$\Phi = \frac{(A/F)_{real}}{(A/F)_{esteq}} \tag{2.3}$$

Usualmente em motores de combustão interna recorre-se ao uso da razão combustível/ar, pois a injeção de combustível é controlada visando melhores resultados de eficiência e consumo. Essa relação é definida pela equação (2.4).

$$\lambda = \frac{1}{\Phi} \tag{2.4}$$

2.3.2 Tipos de chama

As misturas de reagentes que entram pelo cilindro podem gerar dois tipos de comportamento (TURNS, 2000).

Chama pré-misturada é quando a mistura ar/combustível foi previamente misturada a um nível molecular. Em casos de combustíveis gasosos, essa condição é respeitada. Mesmo com o combustível sendo líquido (gasolina) é de se verificar que quando há boa atomização feita pelos bicos injetores usar modelos para chamas pré-misturadas se torna uma hipótese razoável. Um exemplo é o que ocorre nos motores de ciclo Otto, onde, mesmo que não haja uma pré-câmara, o ar se mistura muito bem com as gotículas de combustível (TURNS, 2000).

Chama difusiva é quando o combustível e o oxidante estão separados, e seu único contato ocorre na zona onde está a chama (TURNS, 2000).

Alguns dispositivos utilizam chamas que possuem parte difusiva e parte prémisturada. No exemplo do motor a combustão interna, a turbulência gerada dentro do cilindro provoca a mistura do combustível com o ar a nível macroscópico enquanto a difusão molecular completa a mistura (TURNS, 2000).

2.3.3 Mistura de gases ideais

Para caracterizar uma mistura de gases, devemos determinar as concentrações molares e mássicas de cada componente da mistura. A fração molar designada por X_i , é a relação entre o número de mols da espécie em questão (N_i) dividido pelo número de mols totais na mistura (N_{total}) .

$$X_i = \frac{N_i}{N_{total}} \tag{2.5}$$

Da mesma forma, a fração mássica Y_i é dada pela divisão da massa do gás desejado (M_i) pela massa total da mistura (M_{total}) .

$$Y_i = \frac{M_i}{M_{total}} \tag{2.6}$$

É possível notar que o somatório de todas as frações molares e mássicas é igual a 1. As frações parciais nos auxiliam a calcular as pressões parciais de cada gás caso fossem isolados e mantidos na mesma temperatura e volume da mistura original (P_i) .

$$P_i = X_i P (2.7)$$

Onde a pressão total da mistura de gases P é dada por:

$$P = \sum_{i} P_i \tag{2.8}$$

A energia interna da mistura $(u_{mistura})$ pode ser definida em função das frações mássicas e da energia interna de cada gás na mistura (u_i) . Não há dependência com a pressão quando se trata de gases ideais (TURNS, 2000).

$$u_{mistura} = \sum_{i} Y_i u_i \tag{2.9}$$

Para encontrar a entropia da mistura $(s_{mistura})$, a pressão parcial de cada espécie se torna importante para determinação da entropia de cada gás da mistura (s_i) (TURNS, 2000).

$$s_{mistura} = \sum_{i} Y_i s_i \tag{2.10}$$

Onde o cálculo das entropias é dado com um ponto de referência (P=1atm), geralmente tabelado.

2.3.4 Primeira lei da termodinâmica para um sistema

A conservação de energia (E) é o princípio da primeira lei da termodinâmica. Para um sistema (massa fixa), essa conservação é expressa pela mudança finita de um estado 1 inicial para o estado 2 final.

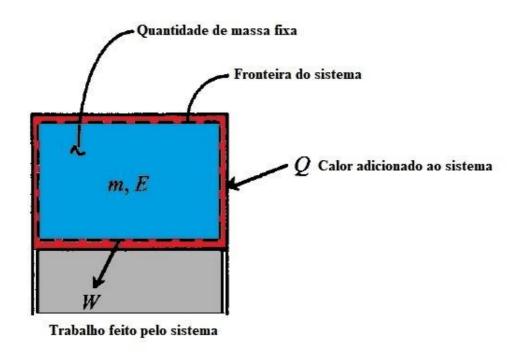
$$Q_{1-2} - W_{1-2} = \Delta E_{1-2} \tag{2.11}$$

Tanto o calor (Q) como o trabalho (W) são funções de caminho, e ocorrem apenas nas fronteiras do sistema.

A energia, é a soma das energias interna, cinética e potencial da substância em estudo.

$$E = m\left(u + \frac{1}{2}v^2 + gz\right) \tag{2.12}$$

Figura 14 – Primeira lei da termodinâmica para um sistema com fronteira móvel.



Fonte: Adaptado de TURNS, 2000.

2.3.5 Equilíbrio químico

Em processos de combustão a altas temperaturas, os produtos da combustão não são simplesmente a mistura ideal proveniente do balanceamento químico. A maioria das espécies de dissocia produzindo moléculas menores que podem apresentar grandes quantidades (TURNS, 2000).

O conceito de equilíbrio químico tem raízes na segunda lei da termodinâmica. Em uma reação adiabática, respeitando a conservação de massa, é necessário utilizar tanto a primeira quando a segunda lei para encontrar o estado final da mistura (temperatura, pressão e composição) (TURNS, 2000).

Se a temperatura final é alta o suficiente, o CO_2 irá se dissociar em moléculas menores (CO) a uma taxa α , de forma que a equação de equilíbrio químico da dissociação do CO_2 pode ser reescrita por:

$$CO_2 + \frac{1}{2}O_2 \to (1 - \alpha)CO_2 + \alpha CO + \frac{\alpha}{2}CO_2$$
 (2.13)

Para $\alpha=0$, ocorre o maior calor liberado na reação tendo como consequência a maior pressão e temperatura. Já para $\alpha=1$, não há calor liberado e não ocorre reação. Plotando a temperatura e a entropia pela variação de α (figura 15), podemos observar que a entropia máxima ocorre próximo de $\alpha=0.5$ (TURNS, 2000).

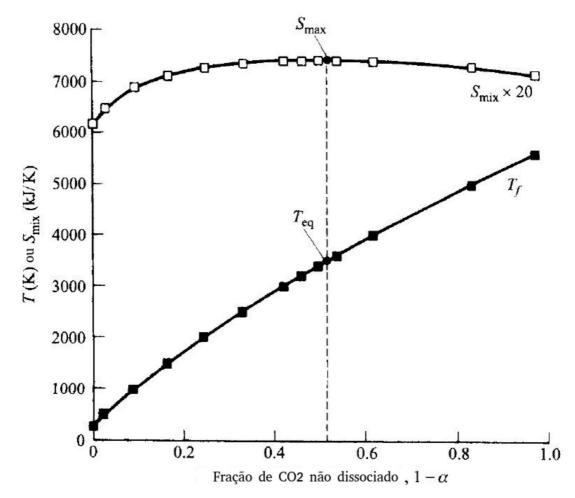


Figura 15 – Variação da temperatura e entropia com a taxa de dissociação.

Fonte: Adaptado de TURNS, 2000.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a variação de entropia é sempre maior ou igual a zero não podendo, portanto, diminuir. Logo, uma vez alcançada a entropia máxima, não é possível mais mudanças na composição do sistema pois isso requer uma variação negativa na entropia o que viola a segunda lei da termodinâmica (TURNS, 2000).

Portanto, fixando a energia interna, volume e massa de um sistema isolado é possível definir a temperatura de equilíbrio, pressão e composição química.

2.3.6 Equação de Wiebe

Determinar a fração queimada no interior do cilindro pode ser uma tarefa dispendiosa devido a inúmeros fatores envolvidos na combustão real. A combustão no interior de um motor é um processo que inicialmente se auto acelera, devido a variação no volume e ao aumento de pressão causado pelos gases já queimados na mistura ainda não queimada.

Posteriormente, na fase final a combustão é desacelerada até a extinção de chama.

Portanto, o uso de expressões analíticas em simulações de motores a combustão interna são ferramentas importantes pois reduzem o custo computacional e o tempo de simulação.

A função de Wiebe é a mais conhecida expressão analítica para determinar a fração queimada e a taxa de queima em motores de combustão interna operando sob diferentes ciclos e com diferentes combustíveis. Criada por Ivan Wiebe na década de 50, esta expressão se baseia na teoria da cinética química e em reações em cadeia (GHOJEL, 2010).

Em sistemas reais de combustão, diversas reações em cadeia ocorrem paralelamente produzindo espécies intermediárias. Baseado nas equações de conservação, Wiebe desenvolveu uma análise onde a fração queimada (x_b) é dada em função do tempo. Para tal, é necessário saber o tempo de duração da combustão (t_d) como mostra a equação abaixo.

$$x_b(t) = 1 - e^{[a(t/t_d)^{m+1}]} (2.14)$$

Para aplicações em motores de combustão interna alternativos, a determinação da fração queimada é usualmente dada em função do ângulo do virabrequim como mostra a Equação 2.15, onde θ é o ângulo do virabrequim, θ_0 é o ângulo de liberação da faísca e $\Delta\theta$ é a duração da combustão.

$$x_b(\theta) = 1 - e^{[a(\theta - \theta_0)/\Delta \theta)^{m+1}]}$$
 (2.15)

O parâmetro a é o termo de eficiência da combustão, dado pela Equação 2.16 onde é levado em conta a fração que não foi queimada no fim da combustão devido a extinção da chama se dar antes das paredes do cilindro. O termo m é o fator de forma, pois determina a forma da curva da fração queimada. Em geral é adotado a = -5 e m = 2 (HEYWOOD, 1988).

$$a = ln(1 - x_b) \tag{2.16}$$

O termo à direita pode ser combinado duas vezes, gerando assim a função de Wiebe de segunda ordem. Utilizando a função de Wiebe, o gráfico típico da fração queimada em relação ao ângulo do virabrequim pode ser visto na figura 16. Tal comportamento é similar ao visto em aplicações reais, tornando a expressão muito utilizada em simulações por conta dos bons resultados obtidos (GHOJEL, 2010).

2.4 MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

Segundo HEYWOOD (1988) o propósito dos motores de combustão interna (MCI) é produzir energia mecânica através da energia química presente no combustível. Seu

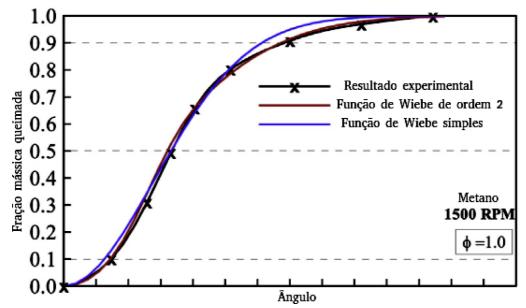


Figura 16 – Fração mássica queimada em função do ângulo do virabrequim.

Fonte: Adaptado de YILDIZ; CEPER, 2017.

princípio de operação consiste na queima ou oxidação do combustível dentro do motor. O trabalho útil desenvolvido é diretamente ligado ao aumento de pressão gerado na reação de combustão que é transferido aos componentes mecânicos do motor.

Os MCI começaram seu desenvolvimento em 1876, quando o engenheiro alemão Nikolaus August Otto desenvolveu e patenteou o motor de ignição por faísca (MIF). Em 1892 o engenheiro alemão Rudolf Diesel desenvolveu o motor de combustão interna com ignição espontânea (MIE).

A principal diferença entre os dois ciclos motores é a forma com que a mistura ar/combustível entra em combustão. Nos MIF, há necessidade de uma faísca para iniciar a ignição. Nos MIE, a mistura ar-combustível entra em ignição espontânea devido a compressão gerada no interior do cilindro (HEYWOOD, 1988).

Existem diversas formas de classificação de um motor onde as principais são: MIE ou MIF, quatro tempos ou dois tempos e alternativos ou rotativos. Também é possível classificar um motor quanto a admissão (naturalmente aspirado, turbo comprimido ou sobrealimentado), número de cilindros, arranjo dos cilindros (em linha, em V, em W ou opostos), método de injeção de combustível (carburado ou injetado) e método de resfriamento do cilindro (à ar ou à água) (HEYWOOD, 1988).

Os MIF são o tipo mais comum de motores utilizados atualmente, acompanhados pelos MIE. Com exceção dos motores rotativos Wankel introduzidos na década de 60, os motores alternativos são os mais comuns. Quanto ao número de ciclos, os de quatro tempos são os mais utilizados. Os motores com dois tempos foram muito empregados em motocicletas, mas devido a suas altas ineficiências não são muito utilizados nos dias atuais

quando comparados aos de quatro tempos (HEYWOOD, 1988).

Os motores carburados tiveram grande importância no surgimento dos automóveis. Mas devido a necessidade de melhores eficiências e com o desenvolvimento da eletrônica embarcada, o uso da injeção eletrônica substituiu o carburador em veículos comerciais. Ainda é possível encontrar modelos antigos que utilizam carburadores, e também em aplicações menores, como é o caso de roçadeiras.

2.4.1 Ciclo Otto

Este ciclo motor foi fundamentado em quatro tempos distintos que juntos proporcionam a entrega de trabalho útil. São eles: admissão, compressão, expansão e exaustão. A figura 17 exemplifica o processo de cada tempo, que será explicado logo em seguida.

ADMISSÃO

PORTA DE EXAUSTÃO

PORTA DE EXAUSTÃO

CILINDRO

PISTÃO

ADMISSÃO

COMPRESSÃO

EXPANSÃO

ESCAPE

Figura 17 – Tempos do Ciclo Otto.

Fonte: Adaptado de FERGUSON, 2016.

Na admissão, o combustível é admitido no interior do cilindro juntamente com o ar atmosférico. O pistão se desloca em um movimento descendente do ponto morto superior (PMS) ao ponto morto inferior (PMI). Para aumentar a massa admitida, a válvula de admissão se abre logo após o início do movimento descendente e é fechada um pouco antes de o pistão alcançar o PMI.

A compressão ocorre quando o pistão se desloca do PMI ao PMS. Nesta etapa do ciclo, as válvulas de admissão e escape estão fechadas. Ocorre um aumento da pressão interna decorrente da diminuição do volume, que é provocado pelo movimento do pistão.

Um pouco antes de o pistão alcançar o PMS, é dada a faísca pela vela de ignição. Inicia então o tempo de expansão, onde os gases entram em combustão aumentando significativamente a pressão interna. Esse aumento de pressão é responsável por empurrar o pistão em direção ao PMI, gerando trabalho útil. Segundo HEYWOOD (1988), esse trabalho de expansão é cerca de cinco vezes maior que o trabalho de compressão no motor.

A exaustão tem início um pouco antes de o pistão alcançar o PMI, quando há a abertura da válvula de escape. Com essa abertura, os gases provenientes da combustão começam a sair do cilindro devido a diferença de pressão interna com o ambiente. O pistão continua com movimento ascendente expulsando o restante dos gases internos. Um pouco antes de alcançar o PMS, a válvula de escape é fechada.

A produção de energia mecânica pelo motor se dá apenas durante a expansão. Os outros três tempos consomem energia, gerando trabalho negativo. A liberação da faísca ainda na fase de compressão aumenta o trabalho negativo gerado nessa fase. Caso a faísca seja liberada muito antes do ideal (faísca adiantada), a mistura ar/combustível entra em ignição antes do tempo causando um pico de pressão antes de o pistão alcançar o PMS. Esse pico de pressão aumenta consideravelmente o trabalho negativo causando uma perda na eficiência do motor.

Quando a faísca ocorre depois do tempo ideal (faísca atrasada) o pico de pressão no interior do cilindro se torna menor, reduzindo o trabalho útil gerado. É importante que a liberação da centelha ocorra no tempo correto para minimizar trabalho negativo e aumentar a eficiência do motor.

2.4.2 Ciclo real e ciclo teórico

Um motor de combustão interna não é uma máquina térmica na definição termodinâmica. Eles não são um sistema fechado, o fluido de trabalho não executa um ciclo termodinâmico e as transferências de calor envolvidas não são resultadas unicamente de interações de transferência (HEYWOOD, 1988).

Devido à enorme complexidade, é possível criar algumas simplificações que facilitam análises iniciais dos motores. Através de uma sequência de processos consecutivos que o motor executa, é possível simplificar em um ciclo completo de operação.

Em uma das simplificações possíveis, a combustão ocorre a volume constante. Nesse caso, após todo o tempo de compressão ocorrer, a combustão ocorre instantaneamente quando o pistão se encontra no ponto morto superior. Devido a esta simplificação, o resultado encontrado não é o mesmo de um motor real. Porém, pode produzir um bom início para o estudo de um motor. Também é suprimido o tempo de admissão e de compressão, que são idealizados de forma a não consumir potência do motor. O gráfico típico da pressão pelo volume em um processo de combustão a volume constante é visto na figura 18.

A simplificação do processo de combustão, introduz resultados ao estudo. Porém como discutido anteriormente, a combustão não ocorre instantaneamente, é iniciada ainda no tempo de compressão e a abertura e fechamento das válvulas não se dão exatamente no PMS e PMI. É possível notar a diferença que ocorre durante a compressão e combustão,

produzindo um aumento da pressão interna de forma gradual (Figura 19). Além disso, a fase de admissão e exaustão no motor produzem trabalho negativo, o que reduz a potência final gerada no motor.

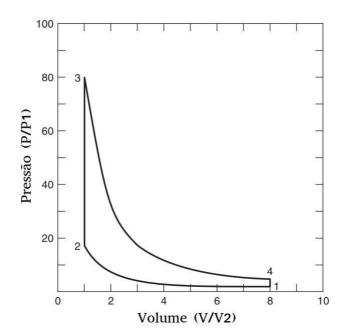


Figura 18 – Ciclo teórico de combustão a volume constante.

Fonte: Adaptado de FERGUSON, 2016.

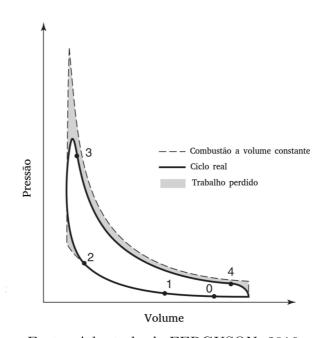


Figura 19 – Comparação do ciclo teórico com o real.

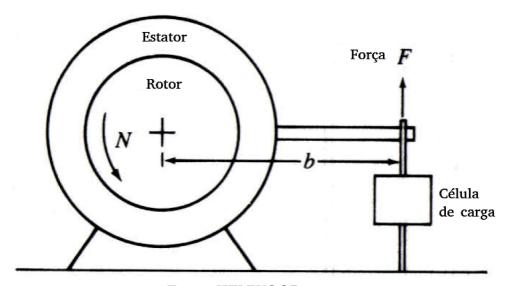
Fonte: Adaptado de FERGUSON, 2016.

2.4.3 Características operacionais

Dentre todos os parâmetros envolvidos em um motor de combustão interna, é possível citar torque e potência produzidos, eficiência térmica e emissão de gases como os primeiros a serem analisados para se obter uma introdução ao seu desenvolvimento. O torque em um motor (T) é tradicionalmente medido por um equipamento denominado dinamômetro. O motor é fixado em uma bancada e a saída do eixo de manivelas é acoplado ao rotor do dinamômetro. O rotor tende a resistir à forca feita pelo motor de forma eletromagnética, hidráulica ou mecânica. O torque exercido pelo estator do dinamômetro é então medido, traduzindo o torque exercido pelo virabrequim do motor como mostra a figura 20. O torque é encontrado pela equação (2.17).

$$T = Fb (2.17)$$

Figura 20 – Funcionamento de um dinamômetro.



Fonte: HEYWOOD, 1988.

Torque é a capacidade do motor de produzir trabalho. Portanto, após a medida do torque produzido, é possível calcular a potência útil produzida pelo motor (P_u) multiplicando a rotação do motor (N) pelo torque medido no dinamômetro.

$$P_u = NT (2.18)$$

Em um motor a combustão interna, o trabalho realizado pelo gás no interior do cilindro (W) é encontrado pela pressão interna e a variação do volume (dv) como mostra a equação a seguir.

$$W = Pdv (2.19)$$

Logo, a equação da potência produzida pelo motor pode ser escrita em função do trabalho desenvolvido como mostra a equação a seguir, onde Δt é dado em função da rotação no motor em rad/s:

$$P_u = \frac{W}{\Delta t} \tag{2.20}$$

Finalmente para medir a eficiência de conversão de combustível em potência, utilizase o parâmetro adimensional conhecido como eficiência térmica. Dado pela fórmula abaixo, ela é a razão entre a potência gerada pelo motor e a potência que a massa de combustível consumida produziria caso não houvessem perdas.

$$\eta = \frac{P_u}{m_{fuel}PCI} \tag{2.21}$$

O poder calorífico de um combustível é determinado por teste padronizado onde pode ser determinado o poder calorífico superior ou inferior. Em estudos de motores, utiliza-se o poder calorífico inferior nos cálculos.

Em motores reais, a combustão não se dá de forma completa, portanto nem toda a energia disponível no combustível é convertida em energia térmica. Segundo HEYWOOD, quando há ar suficiente no interior do cilindro, mais de 96% do combustível é queimado e convertido em energia térmica. Além das perdas por combustão incompleta, existem perdas devido ao atrito dos componentes mecânicos, perdas por troca de calor entre as paredes do cilindro e o meio, perdas na admissão e escape do motor e o já citado consumo de potência nos tempos de admissão, compressão e escape.

2.4.4 Emissões

Dentre os produtos da combustão, encontram-se vários gases prejudiciais à saúde e ao meio ambiente como o monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (HC) e os óxidos de nitrogênio (NO_x) .

O monóxido de carbono é um gás inodoro, insípido e incolor que pode levar a morte quando inalado em ambientes fechados em concentrações a partir de 0,3% em volume de ar. Ele aparece devido a combustão incompleta que pode ocorrer em misturas com excesso de combustível, e em situações transitórias de operação como na partida a frio.

Os hidrocarbonetos não queimados ocorrem devido a combustão incompleta que se extingue antes de alcançar as paredes do cilindro. Em misturas muito ricas, com excesso de combustível há o aumento da concentração desses gases no escapamento do motor.

O aparecimento dos óxidos de nitrogênio se dá quando há excesso de ar na combustão, promovendo a reação do nitrogênio com o oxigênio. A produção desses gases

é diretamente influenciada pela temperatura máxima na combustão. Em temperaturas maiores, há maior formação desses gases.

De acordo com HEYWOOD (1988), a concentração de cada um desses gases após a combustão varia de forma diferente. O dióxido de carbono tende a obter valores máximos quando a mistura ar/combustível possui valores próximos ao estequiométrico. Já a formação do monóxido de carbono, possui valores próximos a zero em razões de equivalência abaixo da estequiométrica. Porém, a medida em que a combustão se torna mais rica, o combustível em excesso tende a produzir maiores taxas de combustão incompleta, aumentando os níveis deste poluente. Um gráfico típico da concentração dos principais gases presentes no escape de um motor é ilustrado na figura 21.

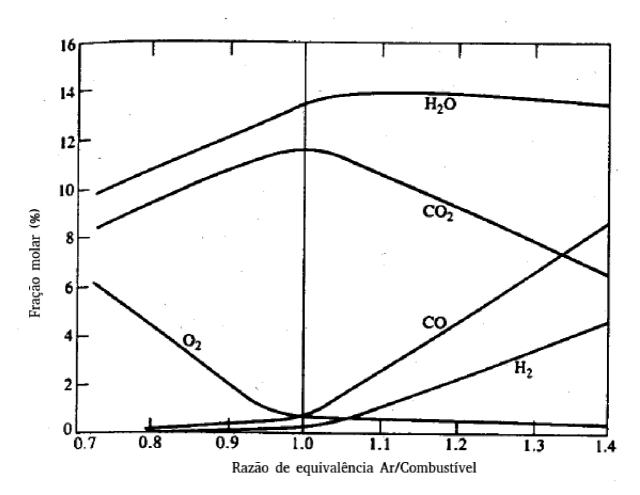


Figura 21 – Emissões típicas em um motor de combustão interna.

Fonte: Adaptado de HEYWOOD, 1988.

3 METODOLOGIA

Inicialmente é necessário definir a equação química de combustão completa para uma determinada concentração x de CH_4 e y de CO_2 no biogás. Essa equação é descrita abaixo.

$$\frac{1}{x}(xCH_4 + yCO_2) + 2(O_2 + 3,76N_2) \to (1 + y/x)CO_2 + 2H_2O + 7,52N_2$$
 (3.1)

Como a combustão real não produz apenas dióxido de carbono e água, a equação química da combustão deve levar em consideração a formação de CO, HC, NO_x e OH em seus produtos. Logo, a equação de combustão do biogás é definida abaixo.

$$\frac{1}{x}(xCH_4 + yCO_2) + 2(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow aCO_2 + bH_2O + cCO + dHC + eNO_x + fOH + gO_2 + hN_2$$
(3.2)

Tais coeficientes são calculados de acordo com o mecanismo de reação GRI-Mech 3.0, onde foi utilizada a biblioteca termodinâmica do Cantera por ser uma extensão para o software Python.

Após definir a equação química da reação de combustão, foram adotadas algumas hipóteses simplificadoras visando assim reduzir o custo computacional da simulação desenvolvida:

- 1) A câmara de combustão é considerada um cilindro ideal.
- 2) A mistura de ar/combustível é considerada uma mistura de gases ideais.
- 3) A mistura ar/combustível é considerada homogênea e a carga aplicada é uniforme.
- 4) O motor opera em regime permanente.
- 5) Efeitos de turbulência no interior do cilindro não são considerados.
- 6) A pressão e a temperatura são consideradas uniformes no interior do cilindro.
- 7) A câmara de combustão encontra-se completamente selada.

Para aplicar as leis de conservação de um sistema fechado, a simulação leva em consideração as fases de compressão, combustão e expansão dos gases no interior do cilindro. Para isso, é necessário que as válvulas de admissão e escape encontrem-se completamente fechadas desde o início da compressão até o fim da expansão $(180^{\circ} < \theta < 540^{\circ})$.

Quando o motor opera em regime permanente, vários ciclos já foram realizados. Portanto, uma parcela de gases quentes produtos da combustão ficam aprisionados no volume morto após o tempo de exaustão. Assim, esses gases farão parte da mistura admitida no próximo ciclo de combustão.

Portanto, calcula-se inicialmente o primeiro ciclo considerando que apenas ar + combustível são admitidos em todo o volume do cilindro. Após realizada a combustão dessa mistura, os produtos entram ocupando a parcela do volume morto do cilindro. Então, uma nova mistura ar/combustível é admitida no motor ocupando a parcela do volume deslocado.

Determinando as propriedades dos gases admitidos no motor, dá-se início a simulação das fases de compressão, combustão e expansão do motor.

A fase de compressão compreende o período de início do movimento ascendente do pistão até o momento em que a vela de ignição libera a faísca na mistura de gases presente no interior do cilindro. A compressão é considerada isentrópica, ou seja, a entropia interna do sistema permanece constante, sem reações químicas na câmara de combustão.

A combustão tem início ainda durante o movimento ascendente do pistão, quando é liberada a faísca. O fim da fase de combustão, que ocorre durante o movimento descendente do pistão, é determinada pela duração da combustão ($\Delta\theta$). É considerada a combustão em volume constante. O domínio foi discretizado em pequenos intervalos de tempo, onde a parcela queimada em cada instante é determinada pela função de Wiebe. Sendo assim, a curva possui incremento gradual, aproximando o resultado de um ciclo real. O modelo de chama adotada foi a pré-misturada, sendo o interior do cilindro dividido em duas zonas: gases queimados separados dos gases ainda não queimados por uma fina camada (chama).

Após o fim da fase de combustão, o aumento de pressão gerada pela combustão do CH_4 força o pistão para baixo. Nessa fase é considerada uma expansão isentrópica.

O trabalho realizado nestas fases, é calculado com base no trabalho de compressão e expansão de um gás ideal.

Para o cálculo da eficiência térmica, foi utilizado o PCI=50 MJ/kg do metano. Desta forma apenas a massa de metano presente no biogás foi usada nos cálculos da eficiência.

Para que a simulação seja realizada, é necessário introduzir dados de entrada. Em relação aos gases de admissão: temperatura, pressão e composição devem ser fixadas. Em relação ao motor: é necessário introduzir previamente a razão de compressão, diâmetro do cilindro, curso do pistão e volume deslocado.

A escolha do software Python para realização da simulação é justificada por ser um programa gratuito, com linguagem simples e presença de várias bibliotecas compatíveis. O Cantera é usado como biblioteca para cálculo das reações e propriedades termodinâmicas.

O fluxograma presente nas figuras 22 e 23 ilustram o desenvolvimento da simulação.

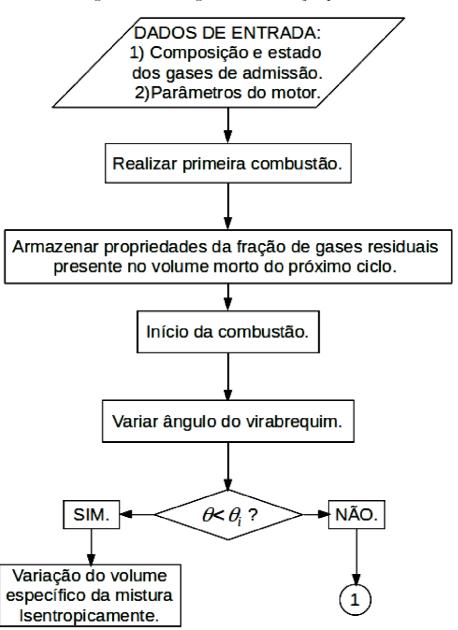


Figura 22 – Fluxograma da simulação parte 1

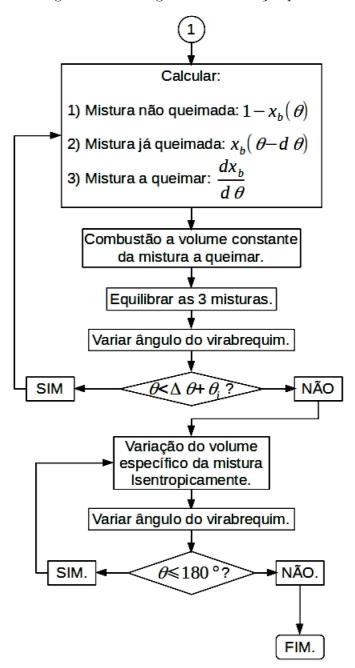


Figura 23 – Fluxograma da simulação parte 2

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Foi considerado para a simulação três concentrações diferentes do biogás, visando encontrar resultados comparativos para um biogás considerado mais pobre para aplicações em motores de combustão interna (50% CO_2), um biogás que passou por processos de purificação mais simples (30% CO_2) e um terceiro biogás com maiores teores de purificação (10% CO_2). Vale ressaltar que o biogás simulado não considerou a presença de outros gases, sendo sua composição formada unicamente por CO_2 e CH_4 .

O motor simulado possui diâmetro de 87,5 mm, curso de 110 mm, volume deslocado de 661,5 cm^3 e é monocilíndrico.

4.1 PRESSÃO INTERNA DO CILINDRO

A variação da pressão interna no cilindro para uma mistura de biogás com ar atmosférico em condições estequiométricas é mostrada na figura 24.

6 50% CH4 e 50% CO2 70% CH4 e 30% CO2 90% CH4 e 10% CO2 5 Pressão (MPa) 1 0 -50-150-100Ó 50 100 150 Ângulo do virabrequim (º) Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Diagrama de pressão interna do cilindro para diferentes composições do biogás.

É possível notar que o pico de pressão aumenta para maiores concentrações de CH_4 no biogás. Isso acontece pois, quanto maior a presença CH_4 de na combustão, maior o calor liberado e mais rápidas se tornam as reações. A diferença média entre a pressão no intervalo simulado de um biogás com 50% CH_4 para aquele com 90% CH_4 é de 2,34%, 0,87% para o biogás com 70% e 90% CH_4 e 1,44% para o biogás com 50% e 70% CH_4 .

A diferença se torna pequena pois no tempo de admissão e a partir de 45° no tempo de exaustão as pressões tomam valores próximos devido a idealização de que nesses tempos

o processo é isentrópico. Além disso, em reação estequiométrica gera uma diferença de pressão menor entre o biogás estudado como sugere os autores PORPATHAN; RAMESH; NAGALINGAM (2007).

No período onde ocorre a combustão que a diferença se torna maior, chegando a 4,82% em comparação doo biogás com 50% e 90% em volume de CH_4 . O pico de pressão encontrado foi de 5,71, 5,89 e 6,00 MPa para os gases com 50% $CH_4,70\%$ CH_4 e 90% CH_4 respectivamente. Melhores resultados seriam obtidos com o ajuste do tempo de ignição, pois na simulação realizada o tempo de início da combustão foi o mesmo (- 16°). Além disso, a diferença provocada na velocidade de chama pela presença de CO_2 no biogás altera também o tempo de combustão, aqui considerado constante com 40° aplicado na equação de Wiebe.

4.2 POTÊNCIA

Os resultados obtidos na simulação para a potência gerada variando a rotação do motor são encontradas na figura 25.

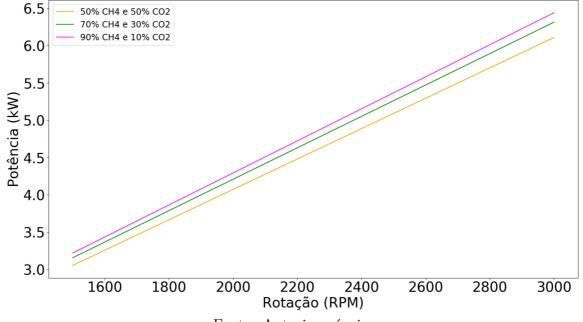


Figura 25 – Potência útil para diferentes composições do biogás.

Fonte: Autoria própria.

A diferença média encontrada para o biogás com 50% CH_4 e 90% CH_4 foi um aumento de 5,83% para o biogás com maior teor de metano. Já para o biogás com 70% CH_4 e 90% CH_4 houve um ganho médio de 2,60% no biogás com 90% CH_4 . Ao comparar o biogás de 70% CH_4 com o de 50% CH_4 houve um aumento médio de 3,12%.

Como era esperado, a maior concentração de metano promove maior entrega de potência útil pelo motor pois se trata de um gás com características combustíveis.

A maior diferença encontrada na comparação do biogás 50-70% do que na comparação 70-90% pode indicar um ganho na eficiência do motor maior até a purificação do biogás chegar em 70% de CH_4 .

4.3 EFICIÊNCIA

A figura 26 ilustra a eficiência do motor operando com os três tipos de biogás para diferentes razões de equivalência combustível/ar.

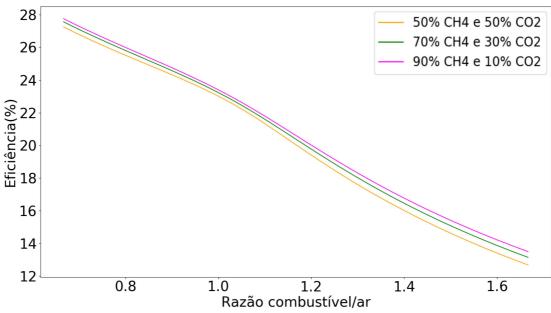


Figura 26 – Eficiência de combustão para diferentes composições do biogás.

Fonte: Autoria própria.

Como é possível notar, o biogás com maior teor de metano possui maior eficiência em todo o intervalo simulado. É possível justificar o resultado pois, o CO_2 não possui características combustíveis e sua presença na combustão absorve parte da energia térmica liberada pela queima do CH_4 , reduzindo assim a entrega de energia mecânica ao pistão. A diferença média de eficiência foi de 2,67% para o biogás com 50% CH_4 e 90% CH_4 , 1,07% para o biogás com 70% CH_4 e 90% CH_4 e 1,58% para o biogás com 50% CH_4 e 70% CH_4 .

Assim como nos resultados apresentados para potência, o maior ganho se deu até o biogás com 70% CH_4 . A melhor eficiência e potência gerados, podem indicar um aumento na temperatura de escape, que será discutido no próximo tópico.

Devido a idealização do ciclo de combustão, a presença de metano no biogás é diretamente ligada com o aumento na eficiência. Os valores não produziram aumento significativo na eficiência.

4.4 TEMPERATURA DE EXAUSTÃO

A temperatura no escape do motor é um parâmetro importante para as aplicações que buscam utilizar o biogás em sistemas de cogeração. A figura 27 ilustra a temperatura de exaustão do motor para diferentes razões de equivalência combustível/ar.

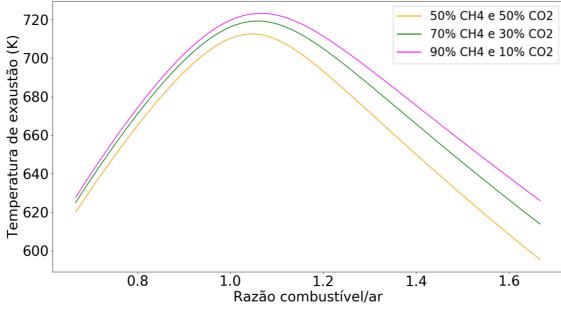


Figura 27 – Temperatura de exaustão para diferentes composições do biogás.

Fonte: Autoria própria.

Maiores concentrações de CH_4 fornecem maior energia térmica durante o processo de combustão, gerando maiores temperaturas no interior da câmara de combustão, pois a redução do CO_2 presente no biogás aumenta a massa admitida da mistura ar $+CH_4$. Aliado a este fato é possível citar que menores concentrações de CO_2 aumentam a eficiência total da combustão como já citado anteriormente. Com a abertura da válvula de escape ao fim do ciclo, a temperatura consequentemente se torna maior.

Para regiões pobres em combustível, a temperatura assume valores próximos com diferença média de 1,34% para o biogás com 50% CH_4 e 90% CH_4 , 0,46% para as concentrações de 70% e 90% CH_4 e 0,87% para o biogás com 50% e 70% de CH_4 .

Já na operação rica em combustível essa diferença se torna maior ,com aumento de 3,07% para o biogás 90% CH_4 comparado ao que possui 50% CH_4 , 1,13% para o biogás com 70% e 90% e 1,92% para as concentrações de 50% e 70%.

O biogás com 90% CH_4 apresentou os maiores ganhos, porém não foram proporcionais ao que ocorreu na faixa de 50-70%. Isto indica que a purificação até 70% CH_4 pode entregar resultados interessantes em aplicações reais, onde seria necessário realizar um estudo de viabilidade econômica buscando ver o custo que a purificação do biogás implica.

Um estudo das emissões pode ser encontrado nos próximos tópicos, buscando

verificar o potencial poluidor de cada um do biogás simulados.

4.5 EMISSÃO DE CO_2

As emissões de CO_2 são diretamente influenciadas pela do mesmo no biogás. A figura 28 ilustra a concentração de CO_2 ao final do tempo de expansão para razões de equivalência combustível/ar variadas.

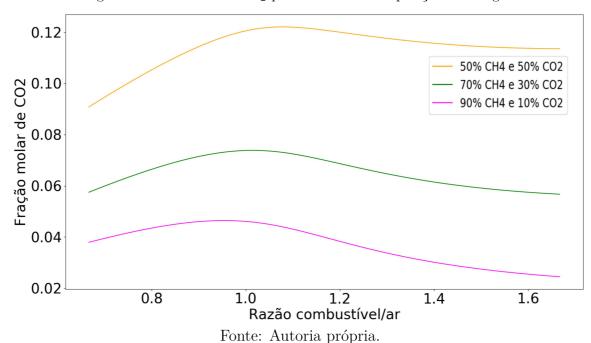


Figura 28 – Emissão de CO_2 para diferentes composições do biogás.

Em razões de equivalência pobres, a concentração de CO_2 do biogás tende a ser proporcional às emissões do mesmo. A medida que a mistura se torna rica, o biogás com maiores teores de metano tende a reduzir as emissões de CO_2 .

4.6 EMISSÃO DE *CO*

A emissão de monóxido de carbono após o ciclo de combustão para os três tipos de biogás simulados, variando a razão de equivalência combustível/ar é encontrada na figura 29.

Tal gás é diretamente influenciado pelas reações incompletas no interior da câmara de combustão. Como é possível notar na figura, a maior presença de CH_4 no biogás produz maior temperatura no interior da câmara de combustão, assim as reações incompletas de combustão se tornam mais frequentes. A medida que a mistura se torna pobre em ar, o biogás com 90% CH_4 produz um aumento na emissão de CO mais suave que em outras concentrações simulados.

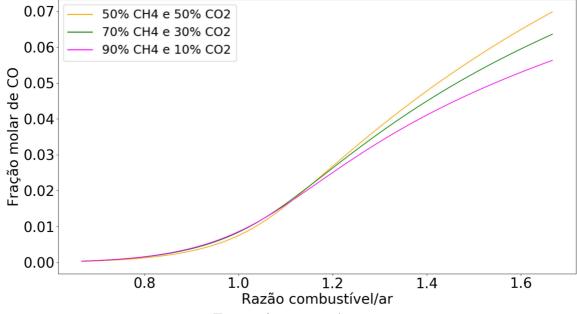


Figura 29 – Emissão de CO para diferentes composições do biogás.

Fonte: Autoria própria.

O aumento médio encontrado na faixa de operação até a razão de equivalência 1,2 foi de 28,39%, 3,25% e 16,13% na respectiva comparação do biogás 90-50%, 90-70% e 70-50%.

O aumento na emissão de CO pode se tornar um agravante, pois este é um gás nocivo. Em aplicações reais é desejável que o motor opere em condições pobres, intervalo onde a maior concentração do CH_4 no biogás aumentou a emissão de CO. É necessário adequar a operação do motor com as legislações ambientais, de forma que esse aumento fique dentro da faixa aceitável de emissões.

4.7 EMISSÃO DE HC

A figura 30 ilustra as emissões de hidrocarbonetos não queimados em relação com a razão de equivalência combustível/ar.

A presença dos hidrocarbonetos é diretamente influenciada com a concentração do CH_4 no biogás admitido no motor. O metano é um hidrocarboneto, então para maiores concentrações do mesmo no biogás, maior será a presença dos hidrocarbonetos não queimados nos produtos da combustão.

O aumento médio encontrado no intervalo simulado foi de 21,13%, 7,44% e 12,69% na respectiva comparação do biogás 90-50%, 90-70% e 70-50%.

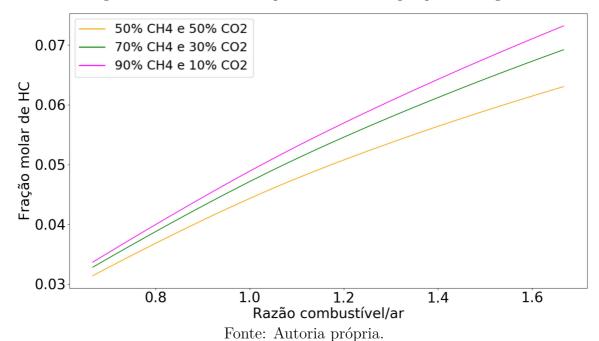


Figura 30 – Emissão de HC para diferentes composições do biogás.

4.8 EMISSÃO DE NO_x

Outra emissão diretamente ligada com a temperatura é a dos óxidos de nitrogênio NO e NO_2 . Em geral tais emissões são somadas, e a figura 31 ilustra a concentração de NO_x no intervalo simulado.

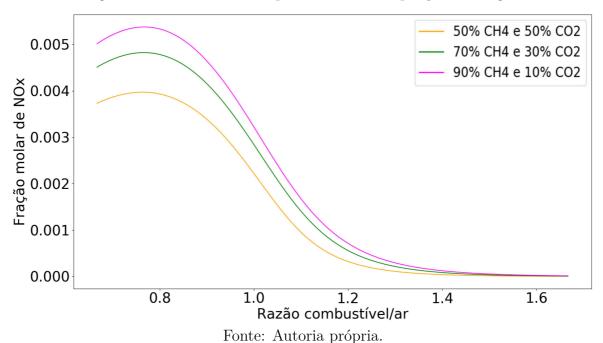


Figura 31 – Emissão de NO_x para diferentes composições do biogás.

O aumento de CH_4 no biogás proporciona maiores temperatura internas no cilindro como já discutido anteriormente. A maior energia térmica liberada promove maiores

emissões de NO_x . Isso ocorre pois os óxidos de nitrogênio são diretamente influenciados pela temperatura da combustão, que promove o aumento das reações do nitrogênio com o oxigênio presentes no ar atmosférico. Desta forma promove o aumento das emissões de hidrocarbonetos não queimados e consequente redução do CO_2 como visto anteriormente.

As diferenças médias encontradas no aumento das emissões de NO_x foram de 117,5% para o biogás com 50% CH_4 e 90% CH_4 , 27,08% para o biogás com 70% CH_4 e 90% CH_4 e 63,26% para o biogás com 50% CH_4 e 70% CH_4 .

Por se tratar de um gás com potencial poluidor muito grande, as legislações ambientais devem ser respeitadas ao se aplicar o biogás com alto teor de metano. O uso de catalisadores no escape do motor é uma alternativa para reduzir as emissões a um nível aceitável.

4.9 EMISSÃO DE OH

A figura 32 ilustra as emissões de OH para as três concentrações do biogás estudadas. Como é possível verificar, o aumento de CO_2 no biogás faz com que ocorra uma redução dessas emissões.

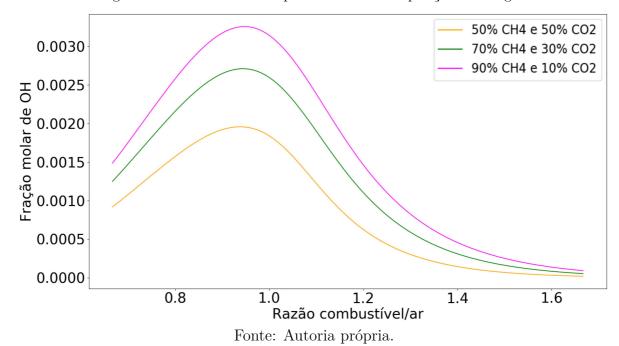


Figura 32 – Emissão de OH para diferentes composições do biogás.

O aumento médio nas emissões de OH foi de 134,43%, 32,94% e 71,50% na respectiva comparação do biogás 90-50%, 90-70% e 70-50%.

O aumento na temperatura interna do cilindro durante a combustão faz com que as reações de dissociação aumentem. Desta forma os íons OH tendem a se formar com maior facilidade. Como já mostrado na comparação das temperaturas, em razões de equivalência

próximas à estequiométrica, a temperatura tende a se tornar mais alta. Assim, ocorre aumento na produção de OH e também de NO_x como mostrado no tópico anterior.

4.10 EMISSÕES TOTAIS PARA O BIOGÁS 50% METANO

Na figura 33 é possível encontrar as emissões dos principais produtos da combustão para o biogás com 50% CH_4 e 50% CO_2 .

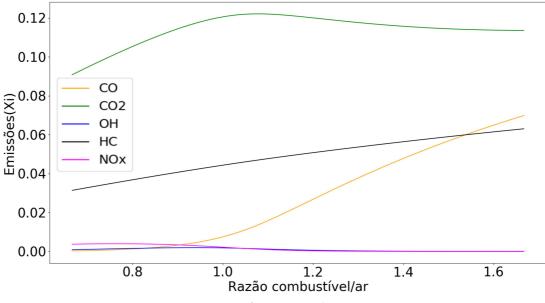


Figura 33 – Emissões para o biogás 50% CH_4 e 50% CO_2 .

Fonte: Autoria própria.

É possível observar que a emissão de CO_2 prevalece. Isto se justifica pois o biogás possui alto teor do mesmo.

As emissões de NO_x e HC são menores ao comparadas com os outros gases, mas devido ao seu caráter poluidor devem ser adequadas com as legislações.

Como era esperado, os hidrocarbonetos não queimados e o monóxido de carbono tendem a aumentar à medida que a mistura se torna pobre pois as reações incompletas prevalecem.

4.11 EMISSÕES TOTAIS PARA O BIOGÁS 70% METANO

Assim como observado no biogás com 50% CO_2 , as curvas de emissões possuem comportamento semelhante. A figura 34 ilustra as emissões estudadas para o biogás com 70% CH_4 .

As emissões de CO_2 possuem parcela inferior quando comparado ao biogás anterior.

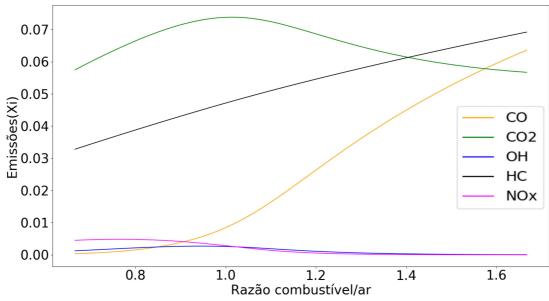


Figura 34 – Emissões para o biogás 70% CH_4 e 30% CO_2 .

Fonte: Autoria própria.

4.12 EMISSÕES TOTAIS PARA O BIOGÁS 90% METANO

Já no biogás com maior teor de metano, a concentração de CO_2 nas emissões é reduzida, por conta da menor presença do mesmo no biogás simulado. A figura 35 ilustra as emissões.

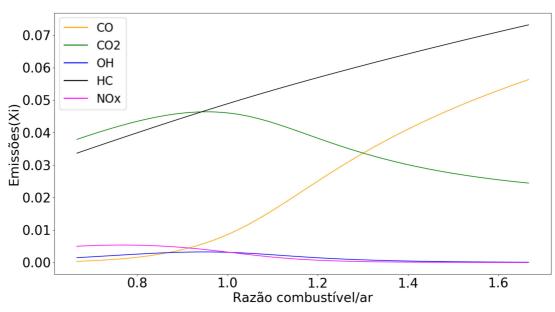


Figura 35 – Emissões para o biogás 90% CH_4 e 10% CO_2 .

5 VALIDAÇÃO DO ESTUDO NUMÉRICO

Para que a metodologia desenvolvida no presente trabalho fosse validada, foi realizada a comparação com os resultados obtidos por PORPATHAN; RAMESH; NAGA-LINGAM (2007).

Os autores conduziram ensaios experimentais em um motor de combustão interna de ciclo Diesel convertido para operar em ciclo Otto, operando em rotação constante de 1500 rpm e com razão de compressão 13. O motor possui diâmetro de 87,5 mm, curso de 110 mm, volume deslocado de $661,5\ cm^3$ e é monocilíndrico.

Utilizando os parâmetros do motor estudado por PORPATHAN; RAMESH; NAGA-LINGAM (2007), foi realizada a simulação com as três concentrações de biogás estudadas pelos autores. A simulação considerou o acelerador na posição 100% aberto.

Os ângulos de início de combustão e a duração total da combustão foram ajustados conforme os dados apresentados por PORPATHAN; RAMESH; NAGALINGAM (2007). Tal ajuste se torna necessário, uma vez que a variação da composição do biogás e a razão de equivalência praticada influenciam diretamente o comportamento da combustão no interior da câmara de combustão. A figura abaixo demonstra os valores utilizados pelos autores em seus ensaios experimentais para o motor com acelerador na posição 100% aberto.

Para determinar os pontos no gráfico experimental foi utilizado o software Engauge Digitizer, pois é um programa gratuito, instalável em Linux e tem fácil utilização para captura de pontos de gráficos em formato de imagem.

Os pontos da simulação foram armazenados automaticamente em documento de texto.

5.1 DIAGRAMA DE PRESSÃO INTERNA DO CILINDRO

Comparando com os resultados experimentais (tabela D.1), a diferença média encontrada foi um aumento de 1,93% para o biogás com 41% de dióxido de carbono, 3,28% para o biogás com 30% de CO_2 e 1,44% para o biogás com 20% em volume de CO_2 . A figura 36 apresenta os dados obtidos pelos autores experimentalmente para uma razão de equivalência 1,03, enquanto a figura 37 apresenta os resultados da simulação realizada utilizando a mesma razão de equivalência. Enquanto os autores do procedimento experimental consideraram o ciclo realizado pelo motor indo de 0 a 720°, a simulação considerou tal intervalo de -360 a 360°. Porém o intervalo é o mesmo, apenas com a diferença de nomenclatura.

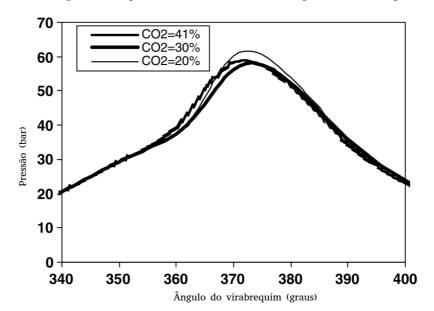


Figura 36 – Diagrama de pressão interna do cilindro para ensaio experimental.

Fonte: Adaptado de PORPATHAN; RAMESH; NAGALINGAM, 2007.

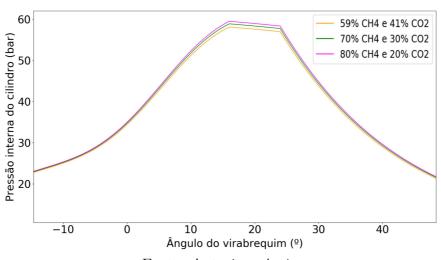


Figura 37 – Diagrama de pressão interna do cilindro para simulação.

Fonte: Autoria própria.

5.2 EFICIÊNCIA DO MOTOR

O intervalo considerado para comparação foi para as operações com razão de equivalência ar combustível indo até 1,1. Foi encontrada uma redução na eficiência simulada em comparação com os testes experimentais de 15,26% para o biogás com 41% de dióxido de carbono, 17,74% para o biogás com 30% de CO_2 e 24,93% para o biogás com 20% em volume de CO_2 (tabela D.2). A figura 38 mostra os resultados obtidos experimentalmente enquanto a figura 39 apresenta os resultados da simulação.

É possível observar que o comportamento da curva é próximo ao apresentado pelos autores para o biogás com 41% de CO_2 . A diferença para o biogás com maiores teores

de metano pode ser explicada pois os autores utilizaram um biogás real com traços de hidrogênio. A presença do mesmo tende a incrementar a eficiência devido às suas melhores características como combustível. O biogás simulado considerou apenas CO_2 e CH_4 .

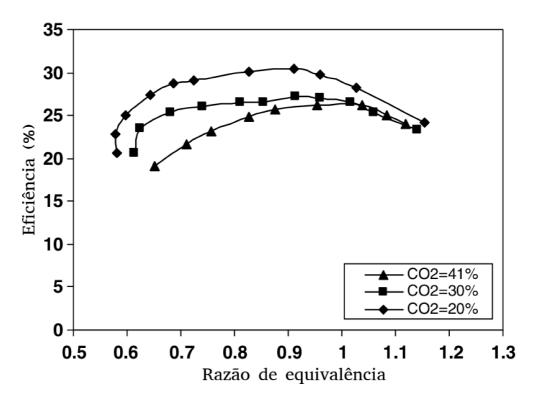


Figura 38 – Eficiência da combustão para o ensaio experimental.

Fonte: Adaptado de PORPATHAN; RAMESH; NAGALINGAM, 2007.

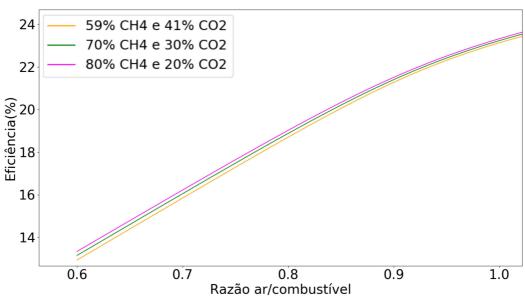


Figura 39 – Eficiência da combustão para a simulação.

5.3 EMISSÕES

Para as emissões de CO, foi encontrada um aumento médio de 13,17% para o biogás com 41% de dióxido de carbono, 1,44% para o biogás com 30% de CO_2 e uma redução de 10,33% para o biogás com 20% em volume de CO_2 (tabela D.3). Abaixo é possível ver a comparação dos ensaios experimentais realizados por PORPATHAN; RAMESH; NAGALINGAM (2007) (figura 40) com os encontrados na simulação desenvolvida (figura 41).

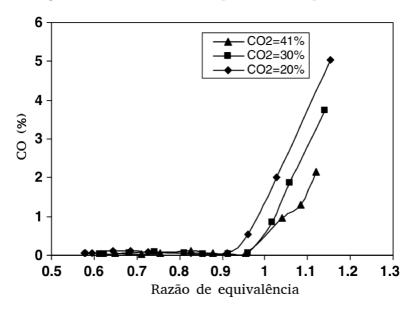


Figura 40 – Emissões de CO para ensaio experimental.

Fonte: Adaptado de PORPATHAN; RAMESH; NAGALINGAM, 2007.

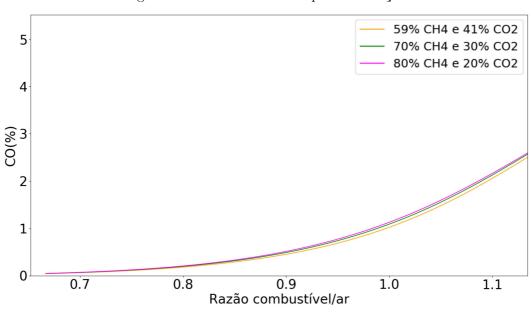


Figura 41 – Emissões de CO para simulação.

Nas emissões de NO_x , a redução média encontrada foi de 2,05% para o biogás com 41% de dióxido de carbono, 7,60% para o biogás com 30% de CO_2 e um aumento de 1,02% para o biogás com 20% em volume de CO_2 (tabela D.4). A comparação foi realizada considerando a razão de equivalência ar/combustível até 1,0 para o biogás com 20% em dióxido de carbono, até 1,05 para o biogás com 30% CO_2 e até 1,1 para o biogás com 41% CO_2 pois a partir destas razões, o comportamento real se distancia do comportamento teórico esperado.

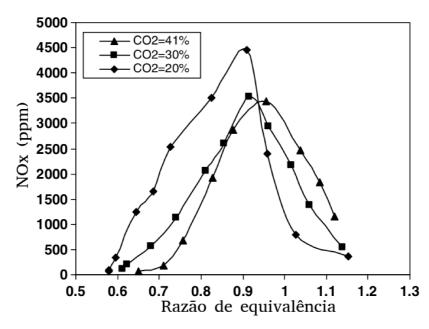


Figura 42 – Emissões de NO_x para ensaio experimental.

Fonte: Adaptado de PORPATHAN; RAMESH; NAGALINGAM, 2007.

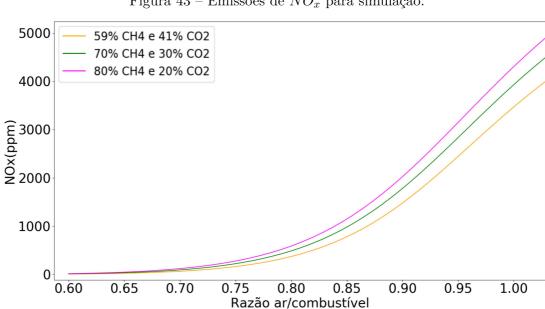


Figura 43 – Emissões de NO_x para simulação.

As principais diferenças notadas ocorrem por conta das simplificações assumidas. O biogás simulado foi considerado como uma mistura apenas de dióxido de carbono e metano, enquanto o real possui outros gases em sua composição.

6 CONCLUSÕES

A concentração de CO_2 no biogás provoca alterações nos parâmetros operacionais do motor e também nas suas emissões.

Para operações reais, onde o motor opera em razão de equivalência combustível/ar pobres, é possível notar um aumento na eficiência e temperatura de escape que giram em torno de 1%. A potência útil gerada pelo motor pode entregar ganhos de até 5% quando o biogás de 50% CO_2 é purificado até alcançar um nível de 10% CO_2 . Visando o melhor aproveitamento do combustível e consequentemente a maior produção de energia pelo ciclo, é desejável que o biogás possua o menor teor de CO_2 , passando assim por processos de purificação adequados.

Para as emissões ao fim do ciclo de combustão realizado, o CO_2 presente no biogás pode gerar alterações significativas.

As emissões de CO_2 são diretamente ligadas a presença do mesmo na admissão do motor. A medida que a combustão se torna rica em combustível, o dióxido de carbono tende a reduzir suas emissões quando o biogás utilizado possui maiores teores de metano.

A concentração de metano no biogás possibilita maior energia térmica liberada, acarretando em maiores temperaturas no interior do cilindro. A temperatura tem influência direta na emissão de alguns gases, gerando aumentos que devem ser analisados com cautela.

Nas emissões de CO, é possível notar o aumento de 28,39% quando é feita a comparação do biogás com 50% e 90% de metano em volume em razões de equivalência usuais na operação real. O mesmo comportamento é observado nas emissões de NO_x , onde ocorre um aumento médio de 117,5% na comparação das mesmas concentrações para o biogás. Já nas emissões de OH houve um aumento de 134,43%. Tal aumento nessas emissões pode se tornar indesejável, necessitando adequar a aplicação com as legislações ambientais vigentes.

O biogás com 30% de CO_2 se torna uma alternativa menos agressiva ao biogás com maiores teores de metano, com aumento médio de 63,26% nas emissões de NO_x , 12,69% para hidrocarbonetos não queimados, 71,50% para OH e 16,13% para emissão de CO. Ainda assim, esse biogás promove aumento de 1,44% na pressão interna do cilindro, 1,58% na eficiência média do ciclo de combustão, 1,92% na temperatura de escape e 3,12% na potência útil, o que possibilita maior energia gerada.

Por fim, a simulação desenvolvida com bases teóricas se mostrou satisfatória quando comparada ao experimento real. Parâmetros como tempo de ignição e duração da combustão necessitam ser ajustados com a velocidade de chama para melhores resultados. A adição dos efeitos de turbulência também pode possibilitar resultados mais próximos ao ensaio real. Além destes fatos, a composição real do biogás deve ser ajustada, visto que o

mesmo possui outros gases em quantidades pequenas, como o hidrogênio, implicando em mudanças nas emissões e características operacionais do motor.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, é sugerido o cálculo da potência gerada quando há um gerador acoplado ao motor.

Também é interessante utilizar a temperatura de escape para realizar um estudo econômico da aplicação de cogeração.

O estudo econômico da purificação do biogás também é uma indicação a futuros trabalhos.

A realização de uma simulação levando em conta os efeitos de turbulência, utilizando dinâmica dos fluidos computacional, pode apresentar melhores resultados.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. W. S., Diagnóstico Técnico Institucional da Recuperação e Uso Energético do Biogás Gerado pela Digestão Anaeróbica de Resíduos. Dissertação de Mestrado, PIPGE/USP, São Paulo, 2000.
- BARIN, A.; CANHA, L. N.; ABAIDE, A. R.; MARTINS, L. F. G., **Análise crítica** dos atuais incentivos ao uso de fontes renováveis de energia no cenário energético nacional : O caso do biogás. Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria RS, 2009.
- BENINCASA, M.; ORTOLANI, A.F.; JUNIOR, J. L., Biodigestores convencionais. Jaboticabal, FUNEP, 1991. 25p.
- BORSCHIVER, S.; DA SILVA, A. L. R., Mapeamento tecnológico para purificação de biogás e seu aproveitamento: panorama mundial e iniciativas nacionais. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, Santa Catarina. 2014.
- BUSWELL, A.M.; HATFIELD, W.D., Anaerobic Fermentations. Illinois. 1936.
- CCE., Guia Técnico do Biogás. Ed. JE92 Projectos de Marketing Ltda, Algés, Junho, 2000. CCE Centro para conservação de energia.
- CERVI, R. G., Avaliação econômica do aproveitamento do biogás e biofertilizante produzido por biodigestão anaeróbica: estudo de caso em unidade biointegrada. 67 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp, Botucatu. 2009. Disponível em: http://www.pg.fca.unesp.br/Teses/PDFs/Arq0412.pdf>. Acesso em 20 Ago. 2019.
- CHERNICHARO, C. A. L., Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2. ed. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 2007.
- CONSTANT, M. et al., **Biogas end use in the European Community**. Commission of the European Communities 1989. Disponível em: http://bookshop.europa.eu/en/biogas-end-use -in-the-european-community-pbEUNA12034/?CatalogCategoryID=7QwKABstDHwAAAEjK5EY4e5L>. Acesso em 25 Ago. 2019.
- CLASSEN, P.A.M; LIER, J.B.; STAMRS, A.J.M., Utilization of biomass for supply of energy carrier. Applied microbiology and biotechnology, v.52, p.741-755, 1999.
- CRAVEIRO, A. M., Considerações sobre projetos de plantas de biodigestão—Digestão anaeróbica aspectos teóricos e práticos. I Simpósio Latino-Americano sobre a produção de Biogás a partir de resíduos orgânicos, São Paulo, 1982.
- DEGANUTTI, R.; PALHACI, M. C. J. P.; ROSSI, M. et al., **Biodigestores rurais:** modelo indiano, chinês e batelada. ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., Campinas, 2002.

- DE LUCA, G. B.; VAN DIJK, M., Instalação de biodigestores em pequenas propriedades rurais: análise de vantagens socioambientais. Revista Ciências do Ambiente On-Line, v. 8, n. 2, 2012.
- EPE., Balanço Energético Nacional 2019: Ano Base 2018. Rio de Janeiro. 2019. Empresa de Pesquisa Energética EPE. Disponível em: abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-470/Rela t%C3%B3rio%20S%C3%ADntese%20BEN%202019%20Ano%20Base%202018.pdf>. Acesso em: 03 Set 2019.
- ESPERANCINI, M.S.T.; COLEN, F.; BUENO, O.C.; PIMENTEL, A.E.B.; SIMON, E.J., Viabilidade técnica e econômica da substituição de fontes convencionais de energia por biogás em assentamento rural do Estado de São Paulo. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.27, n.1, p.110-118, 2007
- FARRET, F. A., Aproveitamento de pequenas fontes de energia elétrica. Santa Maria: Editora da UFSM, 1999.
- FERGUSON, C.R.; KIRKPATRICK, A.T., Internal Combustion Engines. 3. ed., John Wiley and Sons, 2016.
- FERNANDES, D. M., **Biomassa e biogás na suinocultura**. 2012. 211 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel. 2012.
- GASPAR, R. M. B. L., Utilização de biodigestores em pequenas e médias propriedades rurais com ênfase na agregação de valor. Um estudo de caso na região de Toledo–PR, Florianópolis, 2003.
- GHOJEL, J. I., Review of the development and applications of the Wiebe function: A tribute to the contribution of Ivan Wiebe to engine research. International Journal of Engine Research, 2010, 11(4), 297–312.
- GIZ., **Biometano como combustível veicular**. Brasília, DF. Ministério das Cidades, 2016.
- GRYSCHEK, J. M.; BELO, F. R., **Produção e uso do gás metano na agricultura e agro-indústria**. ESALQ, Piracicaba, 1983. 15p.
- HEYWOOD, J. B., Internal Combustion Engines Fundamentals. M.G.H. International Editions, 1988.
- IANNICELLI, L. A., Reaproveitamento energético do biogás de uma indústria cervejeira. Taubaté: DEM/UNITAL, 2008. Dissertação mestrado.
- IEA., 2005, **Biogas production and utilisation**. Disponível em https://www.ieabioenergy.com/publications/biogas-production-and-utilisation-2/ Acesso em: 31 Set 2019.
- LANTZ, M.; SVESSON, M.; BJÖRNSSON L.; BJÖRNSSON, P., The prospects for an expansion of biogas systems in Sweden-Incentives, barriers and potentials. Energy Policy, v. 35, pp. 1830–1843, 2006.

- LUSK, P., Methane Recovery from Animal Manures The Current Opportunities Casebook. U.S. Department of Energy, Washington, 1998.
- MEYNELL, P.J., Methane: Planning a Digester. Schocken Books. New York, 1976.
- MCCABE, J., Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes. v2. Reinbold Publishing. New York, 1957.
- PORPATHAN, E.; RAMESH, A; NAGALINGAM, B., Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. Fuel, v. 87, n. 8-9, p. 1651-1659, 2007.
- SAKUMA, A. C., Desenvolvimento e análise experimental de biodigestores modulares de baixo tempo de residência. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2013.
- SEIXAS, J; FOLLE, S. M.; MARCHETTI, D. et al., **Construção e funcionamento de biodigestores**. In: Circular Técnica, n. 4, 1981, Brasília. EMBRAPA. 1981. Disponível em: http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/549425. Acesso em 03 Set. 2019.
- SMITH, G. P., et al., **GRI-MECH 3.0**. Disponível em: http://www.me.berkeley.edu/grimech/>. Acesso em 03 Abr. 2019.
- SOUZA, J.; SOUZA, S. N. M.; MACHADO, P. R. M., **Desempenho de um motor ciclo otto utilizando biogás como combustível**. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 5., 2004, Campinas. Proceedings online. Disponível em:http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_rttextd=MSC0000000022004000100044lng=ennrm=abn. Acesso em: 01 Out. 2019.
- TEIXEIRA, V. H., **Biogás: fontes alternativas de energia**. Minas Gerais: Fundação de Apoio ao Ensino, Pesquisa e Extensão, 1998.
- TIETJEN, C., FAO Soils Bull. n. 27. p. 211. Roma. 1975.
- TOLMASQUIM, Mauricio T., Energia Renovável: Hidráulica. Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica. Ministério das Minas e Energia: Rio de Janeiro, 2016.
- TURNS, S. R., Introduction to Combustion Concepts and Applications. 2. ed. M.G.H. International Editions, 2000.
- USEPA,. Opportunities for and Benefits of Combined Heat and Power at Wastewater Treatment Facilities. 2007, Disponível em: Acesso em: 31 Ago de 2019">https://www.epa.gov/>Acesso em: 31 Ago de 2019.
- VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C., Fundamentos da termodinâmica clássica. 4. ed. São Paulo: E.Blucher, 2008.
- WEISMAN, W., Gas from the Past: Biogas 101. janeiro 2011. Disponível em: http://www.renewableenergyworld.com/articles/2011/01/gas-from-the-past-biogas-101.html>. Acesso em: 19 Set 2019.

WORLD ENERGY OUTLOOK. Paris: IEA. 2007. Stedi Media. Anual.

WHO., Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. World Health Organization, 2016. Disponível em: https://www.who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/. Acesso em: 22 Ago 2019.

YILDIZ, M.; ÇEPER, B.A., Zero-dimensional single zone engine modeling of an SI engine fuelled with methane and methane-hydrogen blend using single and double Wiebe Function: A comparative study, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.42, No.40, 25756-25765, 2017.

ANEXO A - MECANISMO DE REAÇÃO GRI-MECH 3.0

```
ELEMENTS
O H C N AR
END
SPECIES
                                                  H02
H2
        Н
                         02
                                 OH
                                          H20
                                                          H202
C
        CH
                CH2
                         CH2(S)
                                 CH3
                                          CH4
                                                  CO
                                                           C02
HC0
        CH20
                CH20H
                         CH30
                                 CH30H
                                          C2H
                                                  C2H2
                                                           C2H3
C2H4
        C2H5
                C2H6
                         HCC0
                                 CH2C0
                                          HCCOH
                                                  N
                                                           NΗ
NH2
        NH3
                NNH
                         NO
                                 N02
                                          N20
                                                           CN
                                                  HNO
HCN
                                                  NCO
                                                           N2
        H2CN
                HCNN
                         HCN0
                                 HOCN
                                          HNCO
AR
        C3H7
                C3H8
                         CH2CH0 CH3CH0
END
!THERMO
! Insert GRI-Mech thermodynamics here or use in default file
! END
REACTIONS
20+M<=>02+M
                                           1.200E+17
                                                       -1.000
                                                                      .00
H2/ 2.40/ H20/15.40/ CH4/ 2.00/ CO/ 1.75/ CO2/ 3.60/ C2H6/ 3.00/ AR/ .83/
0+H+M<=>0H+M
                                           5.000E+17
                                                       -1.000
                                                                      .00
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
0+H2<=>H+0H
                                                        2.700
                                           3.870E+04
                                                                  6260.00
0+H02<=>0H+02
                                                         .000
                                           2.000E+13
                                                                      .00
                                                                  4000.00
0+H202<=>0H+H02
                                           9.630E+06
                                                        2.000
0+CH<=>H+C0
                                           5.700E+13
                                                          .000
                                                                      .00
0+CH2<=>H+HC0
                                           8.000E+13
                                                          .000
                                                                      . 00
0+CH2(S)<=>H2+C0
                                           1.500E+13
                                                          .000
                                                                      .00
0+CH2(S)<=>H+HC0
                                           1.500E+13
                                                          .000
                                                                      . 00
0+CH3<=>H+CH20
                                           5.060E+13
                                                          .000
                                                                      .00
0+CH4<=>0H+CH3
                                           1.020E+09
                                                        1.500
                                                                  8600.00
                                                          . 000
0+C0(+M) <=>C02(+M)
                                           1.800E+10
                                                                  2385.00
   LOW/ 6.020E+14
                       .000
                               3000.00/
H2/2.00/ 02/6.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ C02/3.50/ C2H6/3.00/ AR/ .50/
0+HC0<=>0H+C0
                                           3.000E+13
                                                          .000
                                                                      .00
0+HC0<=>H+C02
                                                          .000
                                           3.000E+13
                                                                      .00
0+CH20<=>0H+HC0
                                                                  3540.00
                                           3.900E+13
                                                         .000
0+CH20H<=>0H+CH20
                                           1.000E+13
                                                          .000
                                                                      . 00
                                                         .000
                                                                      .00
0+CH30<=>0H+CH20
                                           1.000E+13
0+CH30H<=>0H+CH20H
                                           3.880E+05
                                                        2.500
                                                                  3100.00
0+CH30H<=>0H+CH30
                                                        2.500
                                                                  5000.00
                                           1.300E+05
0+C2H<=>CH+C0
                                           5.000E+13
                                                         .000
                                                                      .00
0+C2H2<=>H+HCC0
                                           1.350E+07
                                                        2.000
                                                                  1900.00
0+C2H2<=>0H+C2H
                                           4.600E+19
                                                       -1.410
                                                                 28950.00
0+C2H2<=>C0+CH2
                                           6.940E+06
                                                        2.000
                                                                  1900.00
0+C2H3<=>H+CH2C0
                                           3.000E+13
                                                         .000
                                                                      .00
0+C2H4<=>CH3+HC0
                                           1.250E+07
                                                        1.830
                                                                   220.00
0+C2H5<=>CH3+CH20
                                           2.240E+13
                                                         .000
                                                                      .00
0+C2H6<=>0H+C2H5
                                           8.980E+07
                                                        1.920
                                                                  5690.00
```

```
0+HCC0<=>H+2C0
                                       1.000E+14
                                                     .000
                                                                .00
0+CH2CO<=>OH+HCCO
                                       1.000E+13
                                                     .000
                                                             8000.00
0+CH2C0<=>CH2+C02
                                       1.750E+12
                                                     .000
                                                            1350.00
02+C0<=>0+C02
                                       2.500E+12
                                                     .000
                                                            47800.00
02+CH20<=>H02+HC0
                                       1.000E+14
                                                    .000
                                                            40000.00
H+02+M<=>H02+M
                                       2.800E+18
                                                    -.860
                                                                 .00
02/ .00/ H20/ .00/ C0/ .75/ C02/1.50/ C2H6/1.50/ N2/ .00/ AR/ .00/
H+202<=>H02+02
                                       2.080E+19 -1.240
                                                                 .00
H+02+H20<=>H02+H20
                                       11.26E+18
                                                   - . 760
                                                                 .00
H+02+N2<=>H02+N2
                                       2.600E+19
                                                   -1.240
                                                                 .00
H+02+AR<=>H02+AR
                                       7.000E+17
                                                    -.800
                                                                 . 00
H+02<=>0+0H
                                       2.650E+16
                                                    -.6707 17041.00
2H+M<=>H2+M
                                       1.000E+18
                                                   -1.000
H2/ .00/ H20/ .00/ CH4/2.00/ CO2/ .00/ C2H6/3.00/ AR/ .63/
2H+H2<=>2H2
                                       9.000E+16
                                                    -.600
                                                                 .00
2H+H20<=>H2+H20
                                       6.000E+19 -1.250
                                                                 .00
2H+C02<=>H2+C02
                                       5.500E+20 -2.000
                                                                 .00
                                                   -2.000
H+0H+M<=>H20+M
                                       2.200E+22
                                                                 .00
H2/ .73/ H20/3.65/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .38/
H+H02<=>0+H20
                                       3.970E+12
                                                     .000
                                                             671.00
H+H02<=>02+H2
                                       4.480E+13
                                                     .000
                                                            1068.00
H+H02<=>20H
                                       0.840E+14
                                                     .000
                                                             635.00
H+H202<=>H02+H2
                                       1.210E+07
                                                    2.000
                                                             5200.00
                                                             3600.00
H+H202<=>0H+H20
                                       1.000E+13
                                                     .000
H+CH<=>C+H2
                                       1.650E+14
                                                     .000
                                                                 .00
H+CH2(+M) <=> CH3(+M)
                                                     .000
                                       6.000E+14
                                                                 .00
                                 1600.00/
    LOW / 1.040E+26 -2.760
    TROE/ .5620 91.00 5836.00 8552.00/
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+CH2(S) <=> CH+H2
                                       3.000E+13
                                                    .000
                                                                 .00
                                                    - . 534
H+CH3(+M)<=>CH4(+M)
                                       13.90E+15
                                                              536.00
    LOW / 2.620E+33 -4.760
                                 2440.00/
    TROE/ .7830 74.00 2941.00 6964.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/3.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+CH4<=>CH3+H2
                                       6.600E+08
                                                    1.620
                                                            10840.00
H+HCO(+M) <=> CH2O(+M)
                                        1.090E+12
                                                     .480
                                                             -260.00
    LOW / 2.470E+24
                        -2.570
                                 425.00/
            .7824 271.00 2755.00 6570.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
                                       7.340E+13
H+HC0<=>H2+C0
                                                     .000
                                                                .00
H+CH20(+M) <=> CH20H(+M)
                                       5.400E+11
                                                     . 454
                                                             3600.00
    LOW / 1.270E+32 -4.820
                                 6530.00/
            .7187 103.00 1291.00 4160.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/
H+CH20(+M) <=> CH30(+M)
                                       5.400E+11 .454
                                                             2600.00
    LOW / 2.200E+30
                      -4.800
                                 5560.00/
    TROE/ .7580 94.00 1555.00 4200.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/
H+CH20<=>HC0+H2
                                       5.740E+07
                                                    1.900
                                                             2742.00
H+CH2OH(+M) <=> CH3OH(+M)
                                       1.055E+12
                                                     .500
                                                               86.00
```

```
LOW / 4.360E+31 -4.650 5080.00/
    TROE/ .600 100.00 90000.0 10000.0 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/
                                     2.000E+13 .000
H+CH20H<=>H2+CH20
                                                          .00
                                                        -284.00
H+CH20H<=>0H+CH3
                                     1.650E+11
                                                 . 650
H+CH20H<=>CH2(S)+H20
                                     3.280E+13
                                                - . 090
                                                         610.00
H+CH30(+M)<=>CH30H(+M)
                                     2.430E+12
                                                 .515
                                                          50.00
    LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.0/
    TR0E/
           .700 100.00 90000.0 10000.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/
H+CH30<=>H+CH20H
                                     4.150E+07 1.630
                                                 .000
H+CH30<=>H2+CH20
                                     2.000E+13
H+CH30<=>0H+CH3
                                     1.500E+12
                                                 .500 -110.00
H+CH30<=>CH2(S)+H20
                                     2.620E+14
                                                 - . 230
                                                        1070.00
                                     1.700E+07
                                                2.100
H+CH30H<=>CH20H+H2
                                                        4870.00
H+CH30H<=>CH30+H2
                                     4.200E+06
                                                2.100 4870.00
                                     1.000E+17 -1.000
H+C2H(+M) <=> C2H2(+M)
                                                             .00
    LOW / 3.750E+33 -4.800 1900.00/
    TROE/ .6464 132.00 1315.00 5566.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H2(+M) <=> C2H3(+M)
                                     5.600E+12 .000 2400.00
    LOW / 3.800E+40 -7.270 7220.00/
           .7507 98.50 1302.00 4167.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H3(+M) <=> C2H4(+M)
                                     6.080E+12 .270
    LOW / 1.400E+30 -3.860 3320.00/
    TROE/ .7820 207.50 2663.00 6095.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H3<=>H2+C2H2
                                     3.000E+13 .000
H+C2H4(+M) <=> C2H5(+M)
                                     0.540E+12
                                                  . 454
                                                        1820.00
    LOW / 0.600E+42 -7.620 6970.00/
    TROE/ .9753 210.00 984.00 4374.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H4<=>C2H3+H2
                                     1.325E+06
                                                 2.530 12240.00
                                     5.210E+17
H+C2H5(+M) <=> C2H6(+M)
                                                - . 990
                                                        1580.00
    LOW / 1.990E+41 -7.080 6685.00/
           .8422 125.00 2219.00 6882.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H5<=>H2+C2H4
                                     2.000E+12 .000 .00
H+C2H6<=>C2H5+H2
                                     1.150E+08
                                                 1.900
                                                         7530.00
                                                .000
H+HCCO <=> CH2(S)+CO
                                     1.000E+14
                                                         .00
H+CH2CO<=>HCCO+H2
                                     5.000E+13
                                                 .000
                                                         8000.00
H+CH2CO<=>CH3+CO
                                     1.130E+13
                                                 .000 3428.00
                                                  .000
H+HCCOH<=>H+CH2CO
                                     1.000E+13
                                                            .00
H2+C0(+M)<=>CH20(+M)
                                     4.300E+07
                                                 1.500 79600.00
    LOW / 5.070E+27 -3.420 84350.00/
    TROE/ .9320 197.00 1540.00 10300.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
0H+H2<=>H+H20
                                     2.160E+08 1.510
20H(+M)<=>H202(+M)
                                                 - .370
                                     7.400E+13
                                                             .00
```

LOW / 2.300E+18900 -1700	-		
TROE/ .7346 94.00 1756.00 5	•		
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/	CO2/2.00/ C2H6	5/3.00/ AF	R/ .70/
20H<=>0+H20	3.570E+04	2.400	-2110.00
0H+H02<=>02+H20	1.450E+13	.000	-500.00
DUPLICATE			
0H+H202<=>H02+H20	2.000E+12	.000	427.00
DUPLICATE			
0H+H202<=>H02+H20	1.700E+18	.000	29410.00
DUPLICATE			
0H+C<=>H+C0	5.000E+13	.000	.00
OH+CH<=>H+HCO	3.000E+13	.000	.00
0H+CH2<=>H+CH20	2.000E+13	.000	.00
0H+CH2<=>CH+H20	1.130E+07		3000.00
OH+CH2(S)<=>H+CH20	3.000E+13		
OH+CH3(+M)<=>CH3OH(+M)	2.790E+18		
LOW / 4.000E+36 -5.920 3140			
TROE/ .4120 195.0 5900.00 63			
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/		5/3.00/	
0H+CH3<=>CH2+H20	5.600E+07		5420.00
0H+CH3<=>CH2(S)+H20	6.440E+17		
0H+CH4<=>CH3+H20	1.000E+08		
0H+C0<=>H+C02	4.760E+07		
0H+HC0<=>H20+C0	5.000E+13		
0H+CH20<=>HC0+H20	3.430E+09		
0H+CH20H<=>H20+CH20	5.000E+12		.00
0H+CH30<=>H20+CH20	5.000E+12		.00
0H+CH30H<=>CH20H+H20	1.440E+06		
0H+CH30H<=>CH30+H20	6.300E+06		1500.00
OH+C2H<=>H+HCCO	2.000E+13		
OH+C2H2<=>H+CH2CO	2.180E-04		
OH+C2H2<=>H+HCCOH	5.040E+05		
0H+C2H2<=>C2H+H20	3.370E+07		
0H+C2H2<=>CH3+C0	4.830E-04		-2000.00
0H+C2H3<=>H2O+C2H2	5.000E+12	.000	.00
0H+C2H4<=>C2H3+H20	3.600E+06	2.000	2500.00
0H+C2H6<=>C2H5+H20	3.540E+06	2.120	870.00
0H+CH2CO<=>HCCO+H2O	7.500E+12	.000	2000.00
2H02<=>02+H202	1.300E+11	.000	-1630.00
DUPLICATE	1.300E+11	.000	-1030.00
2H02<=>02+H202	4.200E+14	.000	12000.00
DUPLICATE	4.200E+14	.000	12000.00
HO2+CH2<=>OH+CH2O	2.000E+13	. 000	00
			.00
H02+CH3<=>02+CH4	1.000E+12	.000	.00
H02+CH3<=>0H+CH30	3.780E+13	.000	.00
H02+C0<=>0H+C02	1.500E+14	.000	23600.00
H02+CH20<=>HC0+H202	5.600E+06	2.000	12000.00
C+02<=>0+C0	5.800E+13	.000	576.00
C+CH2<=>H+C2H	5.000E+13	.000	.00
C+CH3<=>H+C2H2	5.000E+13	. 000	.00

```
CH+02<=>0+HC0
                                                .000
                                                         .00
                                    6.710E+13
CH+H2<=>H+CH2
                                    1.080E+14
                                                 .000
                                                        3110.00
                                    5.710E+12
                                                        -755.00
CH+H20<=>H+CH20
                                                 .000
                                    4.000E+13
CH+CH2<=>H+C2H2
                                                 .000
                                                            .00
CH+CH3<=>H+C2H3
                                    3.000E+13
                                                 .000
                                                            .00
                                     6.000E+13
CH+CH4<=>H+C2H4
                                                 .000
                                                            .00
CH+CO(+M) <=>HCCO(+M)
                                    5.000E+13
                                                 .000
                                                            .00
    LOW / 2.690E+28 -3.740 1936.00/
    TROE/ .5757 237.00 1652.00 5069.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ C0/1.50/ C02/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
CH+C02<=>HC0+C0
                                     1.900E+14 .000
                                                       15792.00
CH+CH2O<=>H+CH2CO
                                    9.460E+13
                                                .000
                                                       -515.00
                                                .000
CH+HCCO<=>CO+C2H2
                                    5.000E+13
                                                         .00
                                    5.000E+12
CH2+02=>0H+H+C0
                                                 .000
                                                       1500.00
CH2+H2<=>H+CH3
                                    5.000E+05 2.000
                                                       7230.00
2CH2<=>H2+C2H2
                                    1.600E+15
                                                .000 11944.00
                                    4.000E+13
2.460E+06
                                                        .00
CH2+CH3<=>H+C2H4
                                                 .000
                                                2.000
CH2+CH4<=>2CH3
                                                        8270.00
                                               .500 4510.00
CH2+C0(+M)<=>CH2C0(+M)
                                    8.100E+11
    LOW / 2.690E+33 -5.110 7095.00/
           .5907 275.00 1226.00 5185.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ C0/1.50/ C02/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
                                    3.000E+13 .000
CH2+HCCO<=>C2H3+C0
                                                .000
CH2(S)+N2<=>CH2+N2
                                    1.500E+13
                                                         600.00
                                                .000
CH2(S)+AR<=>CH2+AR
                                    9.000E+12
                                                         600.00
                                                .000
CH2(S)+02<=>H+0H+C0
                                    2.800E+13
                                                            .00
CH2(S)+02<=>C0+H20
                                    1.200E+13
                                                .000
                                                            .00
CH2(S)+H2<=>CH3+H
                                    7.000E+13
                                                 .000
                                                            .00
CH2(S)+H20(+M)<=>CH30H(+M)
                                    4.820E+17 -1.160 1145.00
    LOW / 1.880E+38 -6.360 5040.00/
    TROE/ .6027 208.00 3922.00 10180.0 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/
                                    3.000E+13 .000
                                                         .00
CH2(S)+H20<=>CH2+H20
                                    1.200E+13
                                                 .000 -570.00
CH2(S)+CH3<=>H+C2H4
CH2(S)+CH4<=>2CH3
                                    1.600E+13
                                                 .000
                                                       -570.00
CH2(S)+C0<=>CH2+C0
                                    9.000E+12
                                                .000
                                                           . 00
                                                .000
CH2(S)+C02<=>CH2+C02
                                    7.000E+12
                                                            .00
                                                .000
CH2(S)+C02<=>C0+CH20
                                    1.400E+13
                                                           .00
CH2(S)+C2H6<=>CH3+C2H5
                                    4.000E+13
                                                .000
                                                       -550.00
                                                .000
CH3+02<=>0+CH30
                                    3.560E+13
                                                       30480.00
CH3+02<=>0H+CH20
                                    2.310E+12
                                                .000
                                                       20315.00
CH3+H202<=>H02+CH4
                                    2.450E+04
                                               2.470 5180.00
2CH3(+M)<=>C2H6(+M)
                                    6.770E+16 -1.180
                                                        654.00
    LOW / 3.400E+41 -7.030 2762.00/
    TROE/ .6190 73.20 1180.00 9999.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
2CH3<=>H+C2H5
                                    6.840E+12 .100
                                                       10600.00
                                                .000
CH3+HC0<=>CH4+C0
                                                            .00
                                    2.648E+13
CH3+CH20<=>HC0+CH4
                                                2.810
                                    3.320E+03
                                                        5860.00
CH3+CH30H<=>CH20H+CH4
                                    3.000E+07 1.500 9940.00
```

```
CH3+CH30H<=>CH30+CH4
                                       1.000E+07 1.500
                                                           9940.00
CH3+C2H4<=>C2H3+CH4
                                                  2.000
                                       2.270E+05
                                                            9200.00
                                                   1.740
CH3+C2H6<=>C2H5+CH4
                                       6.140E+06
                                                           10450.00
HC0+H20<=>H+C0+H20
                                       1.500E+18
                                                   -1.000
                                                           17000.00
HCO+M<=>H+CO+M
                                                   -1.000
                                                           17000.00
                                       1.870E+17
H2/2.00/ H20/ .00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/
HC0+02<=>H02+C0
                                       13.45E+12
                                                    .000
                                                             400.00
CH20H+02<=>H02+CH20
                                       1.800E+13
                                                    .000
                                                             900.00
CH30+02<=>H02+CH20
                                       4.280E-13
                                                  7.600
                                                           -3530.00
C2H+02<=>HC0+C0
                                       1.000E+13
                                                    .000
                                                            -755.00
C2H+H2<=>H+C2H2
                                       5.680E+10
                                                   0.900
                                                            1993.00
C2H3+02<=>HC0+CH20
                                       4.580E+16
                                                  -1.390
                                                           1015.00
C2H4(+M) <=> H2 + C2H2(+M)
                                       8.000E+12
                                                    . 440
                                                           86770.00
    LOW / 1.580E+51 -9.300 97800.00/
    TROE/
            .7345 180.00 1035.00 5417.00 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
C2H5+02<=>H02+C2H4
                                       8.400E+11
                                                    .000
                                                            3875.00
HCC0+02<=>0H+2C0
                                       3.200E+12
                                                     .000
                                                             854.00
                                                    .000
                                                                .00
2HCC0<=>2C0+C2H2
                                       1.000E+13
N+N0<=>N2+0
                                       2.700E+13
                                                    .000
                                                             355.00
                                                    1.000
N+02<=>N0+0
                                       9.000E+09
                                                          6500.00
N+0H<=>N0+H
                                       3.360E+13
                                                    .000
                                                            385.00
N20+0<=>N2+02
                                       1.400E+12
                                                    .000 10810.00
N20+0<=>2N0
                                       2.900E+13
                                                    .000 23150.00
N20+H<=>N2+0H
                                       3.870E+14
                                                     .000
                                                           18880.00
                                                     .000
N20+0H<=>N2+H02
                                       2.000E+12
                                                           21060.00
N20(+M) \le N2+0(+M)
                                       7.910E+10
                                                     .000
                                                           56020.00
    LOW / 6.370E+14 .000 56640.00/
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .625/
H02+N0<=>N02+0H
                                       2.110E+12
                                                   .000
                                                             -480.00
N0+0+M<=>N02+M
                                       1.060E+20
                                                 -1.410
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ C0/1.50/ C02/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
N02+0<=>N0+02
                                       3.900E+12
                                                    .000
                                                            -240.00
                                       1.320E+14
                                                     .000
N02+H<=>N0+0H
                                                             360.00
NH+0<=>N0+H
                                       4.000E+13
                                                    .000
                                                                .00
NH+H<=>N+H2
                                                             330.00
                                       3.200E+13
                                                    .000
                                                    .000
NH+0H<=>HN0+H
                                       2.000E+13
                                                                .00
NH+0H<=>N+H20
                                       2.000E+09 1.200
                                                                .00
NH+02<=>HN0+0
                                       4.610E+05 2.000
                                                            6500.00
                                                 1.500
NH+02<=>N0+0H
                                       1.280E+06
                                                             100.00
                                                   .000
                                       1.500E+13
                                                                .00
NH+N<=>N2+H
NH+H20<=>HN0+H2
                                       2.000E+13
                                                    .000
                                                           13850.00
NH+NO<=>N2+OH
                                       2.160E+13
                                                    - . 230
                                                                .00
NH+N0<=>N20+H
                                       3.650E+14
                                                   - . 450
                                                                .00
NH2+0<=>0H+NH
                                       3.000E+12
                                                    .000
                                                                .00
NH2+0<=>H+HN0
                                       3.900E+13
                                                    .000
                                                                .00
NH2+H<=>NH+H2
                                       4.000E+13
                                                    .000
                                                            3650.00
NH2+0H<=>NH+H20
                                       9.000E+07
                                                    1.500
                                                            -460.00
NNH<=>N2+H
                                       3.300E+08
                                                   .000
                                                                .00
NNH+M<=>N2+H+M
                                       1.300E+14
                                                    -.110
                                                            4980.00
```

```
CH+NO<=>H+NCO
                                           1.620E+13
                                                          .000
                                                                       .00
CH+NO<=>N+HCO
                                           2.460E+13
                                                          .000
                                                                       .00
CH2+NO<=>H+HNCO
                                           3.100E+17
                                                        -1.380
                                                                   1270.00
CH2+NO<=>OH+HCN
                                           2.900E+14
                                                         -.690
                                                                   760.00
CH2+N0<=>H+HCN0
                                           3.800E+13
                                                         -.360
                                                                   580.00
                                                        -1.380
CH2(S)+N0 <=>H+HNC0
                                           3.100E+17
                                                                  1270.00
CH2(S)+N0 \le OH+HCN
                                           2.900E+14
                                                         -.690
                                                                   760.00
                                                         -.360
CH2(S)+N0 <=> H+HCN0
                                           3.800E+13
                                                                   580.00
CH3+N0<=>HCN+H20
                                           9.600E+13
                                                          .000
                                                                 28800.00
CH3+N0<=>H2CN+OH
                                           1.000E+12
                                                          .000
                                                                 21750.00
HCNN+0<=>C0+H+N2
                                           2.200E+13
                                                          .000
                                                                       .00
HCNN+0<=>HCN+N0
                                                          .000
                                                                       .00
                                           2.000E+12
HCNN+02<=>0+HC0+N2
                                           1.200E+13
                                                          .000
                                                                       .00
HCNN+OH<=>H+HCO+N2
                                           1.200E+13
                                                          .000
                                                                       .00
HCNN+H<=>CH2+N2
                                           1.000E+14
                                                          .000
                                                                       .00
HNC0+0<=>NH+C02
                                           9.800E+07
                                                         1.410
                                                                  8500.00
HNCO+O<=>HNO+CO
                                           1.500E+08
                                                         1.570
                                                                 44000.00
HNCO+O<=>NCO+OH
                                           2.200E+06
                                                         2.110
                                                                 11400.00
HNCO+H<=>NH2+CO
                                                         1.700
                                                                  3800.00
                                           2.250E+07
                                                         2.500
HNCO+H<=>H2+NCO
                                           1.050E+05
                                                                 13300.00
                                           3.300E+07
HNCO+OH<=>NCO+H2O
                                                         1.500
                                                                  3600.00
HNC0+0H<=>NH2+C02
                                           3.300E+06
                                                         1.500
                                                                  3600.00
                                                          .000
HNCO+M<=>NH+CO+M
                                           1.180E+16
                                                                 84720.00
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
                                                         -.690
HCNO+H<=>H+HNCO
                                           2.100E+15
                                                                  2850.00
HCNO+H<=>0H+HCN
                                           2.700E+11
                                                          .180
                                                                  2120.00
HCNO+H<=>NH2+CO
                                           1.700E+14
                                                         - .750
                                                                  2890.00
                                                         2.000
                                                                  2000.00
HOCN+H<=>H+HNCO
                                           2.000E+07
HCCO+NO<=>HCNO+CO
                                           0.900E+13
                                                          .000
                                                                       .00
                                           6.100E+14
                                                         -.310
CH3+N<=>H2CN+H
                                                                   290.00
CH3+N<=>HCN+H2
                                           3.700E+12
                                                          . 150
                                                                   -90.00
                                                         2.400
NH3+H<=>NH2+H2
                                           5.400E+05
                                                                  9915.00
NH3+0H<=>NH2+H20
                                           5.000E+07
                                                         1.600
                                                                   955.00
NH3+0<=>NH2+0H
                                           9.400E+06
                                                         1.940
                                                                  6460.00
NH+C02<=>HN0+C0
                                           1.000E+13
                                                          .000
                                                                 14350.00
CN+NO2<=>NCO+NO
                                           6.160E+15
                                                        -0.752
                                                                   345.00
NCO+NO2<=>N2O+CO2
                                           3.250E+12
                                                          .000
                                                                  -705.00
N+C02<=>N0+C0
                                           3.000E+12
                                                          .000
                                                                 11300.00
0+CH3=>H+H2+C0
                                           3.370E+13
                                                          .000
                                                                       . 00
0+C2H4<=>H+CH2CH0
                                           6.700E+06
                                                         1.830
                                                                   220.00
                                                                       .00
                                                          .000
0+C2H5<=>H+CH3CH0
                                           1.096E+14
0H+H02<=>02+H20
                                           0.500E+16
                                                          .000
                                                                 17330.00
  DUPLICATE
0H+CH3=>H2+CH20
                                           8.000E+09
                                                          .500
                                                                  -1755.00
CH+H2(+M) \le CH3(+M)
                                           1.970E+12
                                                          .430
                                                                   -370.00
   LOW/ 4.820E+25 -2.80 590.0 /
   TROE/ .578 122.0 2535.0 9365.0 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
CH2+02=>2H+C02
                                           5.800E+12
                                                          .000
                                                                   1500.00
CH2+02<=>0+CH20
                                           2.400E+12
                                                          .000
                                                                  1500.00
```

```
CH2+CH2=>2H+C2H2
                                      2.000E+14
                                                  .000
                                                         10989.00
CH2(S)+H20=>H2+CH20
                                                   .250
                                                         -935.00
                                      6.820E+10
                                                   .290
C2H3+02<=>0+CH2CH0
                                      3.030E+11
                                                            11.00
                                                 1.610
                                                           -384.00
C2H3+02<=>H02+C2H2
                                      1.337E+06
0+CH3CH0<=>0H+CH2CH0
                                      2.920E+12
                                                  .000
                                                          1808.00
                                                  .000
0+CH3CH0=>0H+CH3+C0
                                      2.920E+12
                                                          1808.00
02+CH3CH0=>H02+CH3+C0
                                     3.010E+13
                                                   .000 39150.00
H+CH3CH0<=>CH2CH0+H2
                                     2.050E+09 1.160 2405.00
H+CH3CH0=>CH3+H2+C0
                                      2.050E+09 1.160 2405.00
0H+CH3CH0=>CH3+H20+C0
                                      2.343E+10
                                                        -1113.00
                                                  0.730
H02+CH3CH0=>CH3+H202+C0
                                      3.010E+12
                                                  .000
                                                          11923.00
CH3+CH3CH0=>CH3+CH4+C0
                                      2.720E+06
                                                  1.770
                                                          5920.00
H+CH2CO(+M) <=> CH2CHO(+M)
                                      4.865E+11
                                                  0.422
                                                          -1755.00
   LOW/ 1.012E+42 -7.63 3854.0/
   TROE/ 0.465 201.0 1773.0 5333.0 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
                                                              .00
0+CH2CH0=>H+CH2+C02
                                      1.500E+14 .000
02+CH2CH0=>0H+C0+CH20
                                      1.810E+10
                                                   .000
                                                              .00
02+CH2CH0=>0H+2HC0
                                                   .000
                                      2.350E+10
                                                              .00
H+CH2CH0<=>CH3+HC0
                                      2.200E+13
                                                   .000
                                                              .00
H+CH2CH0<=>CH2C0+H2
                                      1.100E+13
                                                   .000
                                                              .00
0H+CH2CH0<=>H20+CH2C0
                                      1.200E+13
                                                   .000
                                                              .00
OH+CH2CHO<=>HCO+CH2OH
                                      3.010E+13
                                                   .000
                                                              .00
CH3+C2H5(+M)<=>C3H8(+M)
                                      .9430E+13
                                                   .000
                                                              .00
    LOW/ 2.710E+74 -16.82 13065.0 /
    TROE/ .1527 291.0 2742.0 7748.0 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ C02/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
0+C3H8<=>0H+C3H7
                                      1.930E+05 2.680 3716.00
                                                  2.540
H+C3H8<=>C3H7+H2
                                      1.320E+06
                                                          6756.00
0H+C3H8<=>C3H7+H20
                                      3.160E+07
                                                  1.800
                                                          934.00
                                      3.780E+02
C3H7+H2O2<=>H02+C3H8
                                                  2.720
                                                          1500.00
                                                        7154.00
CH3+C3H8<=>C3H7+CH4
                                      0.903E+00 3.650
CH3+C2H4(+M)<=>C3H7(+M)
                                      2.550E+06 1.600
                                                          5700.00
     LOW/ 3.00E+63 -14.6 18170./
     TROE/ .1894 277.0 8748.0 7891.0 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
0+C3H7<=>C2H5+CH20
                                      9.640E+13
                                                   .000
                                                              . 00
                                                   .000
H+C3H7(+M) <=> C3H8(+M)
                                      3.613E+13
                                                              .00
     LOW/ 4.420E+61 -13.545 11357.0/
     TROE/ .315 369.0 3285.0 6667.0 /
H2/2.00/ H20/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C3H7<=>CH3+C2H5
                                                           890.00
                                      4.060E+06
                                                  2.190
0H+C3H7<=>C2H5+CH20H
                                      2.410E+13
                                                   .000
                                                           .00
                                      2.550E+10
                                                         -943.00
H02+C3H7<=>02+C3H8
                                                  0.255
H02+C3H7=>OH+C2H5+CH2O
                                      2.410E+13
                                                  .000
                                                            .00
CH3+C3H7<=>2C2H5
                                      1.927E+13 -0.320
                                                              .00
END
```

ANEXO B - MECANISMO TERMODINÂMICO GRI-MECH 3.0

```
THERMO
   300.000 1000.000 5000.000
! GRI-Mech Version 3.0 Thermodynamics released 7/30/99
! NASA Polynomial format for CHEMKIN-II
! see README file for disclaimer
0
                 L 1/900 1
                                               200.000 3500.000 1000.000
                                           G
2.56942078E+00-8.59741137E-05 4.19484589E-08-1.00177799E-11 1.22833691E-15
                                                                             2
2.92175791E+04 4.78433864E+00 3.16826710E+00-3.27931884E-03 6.64306396E-06
                                                                             3
-6.12806624E-09 2.11265971E-12 2.91222592E+04 2.05193346E+00
                                                                             4
02
                 TPIS890 2
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 3.28253784E+00 1.48308754E-03-7.57966669E-07 2.09470555E-10-2.16717794E-14
                                                                             2
-1.08845772E+03 5.45323129E+00 3.78245636E+00-2.99673416E-03 9.84730201E-06
                                                                             3
-9.68129509E-09 3.24372837E-12-1.06394356E+03 3.65767573E+00
                                                                             4
                 L 7/88H 1
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
2.50000001E+00-2.30842973E-11 1.61561948E-14-4.73515235E-18 4.98197357E-22
 2.54736599E+04-4.46682914E-01 2.50000000E+00 7.05332819E-13-1.99591964E-15
                                                                             3
2.30081632E-18-9.27732332E-22 2.54736599E+04-4.46682853E-01
                                                                             4
                 TPIS78H
                          2
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 3.33727920E+00-4.94024731E-05 4.99456778E-07-1.79566394E-10 2.00255376E-14
                                                                             2
-9.50158922E+02-3.20502331E+00 2.34433112E+00 7.98052075E-03-1.94781510E-05
                                                                             3
2.01572094E-08-7.37611761E-12-9.17935173E+02 6.83010238E-01
                                                                             4
0H
                 RUS 780
                         1H
                              1
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 3.09288767E+00 5.48429716E-04 1.26505228E-07-8.79461556E-11 1.17412376E-14
3.85865700E+03 4.47669610E+00 3.99201543E+00-2.40131752E-03 4.61793841E-06
                                                                             3
-3.88113333E-09 1.36411470E-12 3.61508056E+03-1.03925458E-01
                                                                             4
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
                 L 8/89H
                           20
                               1
                                                                             1
 3.03399249E+00 2.17691804E-03-1.64072518E-07-9.70419870E-11 1.68200992E-14
                                                                             2
-3.00042971E+04 4.96677010E+00 4.19864056E+00-2.03643410E-03 6.52040211E-06
                                                                             3
-5.48797062E-09 1.77197817E-12-3.02937267E+04-8.49032208E-01
                                                                             4
                 L 5/89H 10 2
H02
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
4.01721090E+00 2.23982013E-03-6.33658150E-07 1.14246370E-10-1.07908535E-14
                                                                             2
1.11856713E+02 3.78510215E+00 4.30179801E+00-4.74912051E-03 2.11582891E-05
-2.42763894E-08 9.29225124E-12 2.94808040E+02 3.71666245E+00
H202
                 L 7/88H 20 2
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
4.16500285E+00 4.90831694E-03-1.90139225E-06 3.71185986E-10-2.87908305E-14
                                                                             2
-1.78617877E+04 2.91615662E+00 4.27611269E+00-5.42822417E-04 1.67335701E-05
-2.15770813E-08 8.62454363E-12-1.77025821E+04 3.43505074E+00
                                                                             4
C
                 L11/88C 1
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
2.49266888E+00 4.79889284E-05-7.24335020E-08 3.74291029E-11-4.87277893E-15
8.54512953E+04 4.80150373E+00 2.55423955E+00-3.21537724E-04 7.33792245E-07
-7.32234889E-10 2.66521446E-13 8.54438832E+04 4.53130848E+00
                                                                             4
CH
                 TPIS79C 1H 1
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 2.87846473E+00 9.70913681E-04 1.44445655E-07-1.30687849E-10 1.76079383E-14
                                                                             2
7.10124364E+04 5.48497999E+00 3.48981665E+00 3.23835541E-04-1.68899065E-06
                                                                             3
3.16217327E-09-1.40609067E-12 7.07972934E+04 2.08401108E+00
                                                                             4
                 L S/93C 1H 2
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
2.87410113E+00 3.65639292E-03-1.40894597E-06 2.60179549E-10-1.87727567E-14
4.62636040E+04 6.17119324E+00 3.76267867E+00 9.68872143E-04 2.79489841E-06
                                                                             3
-3.85091153E-09 1.68741719E-12 4.60040401E+04 1.56253185E+00
CH2(S)
                 L S/93C 1H
                              2
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
```

```
2.29203842E+00 4.65588637E-03-2.01191947E-06 4.17906000E-10-3.39716365E-14
                                                                             2
 5.09259997E+04 8.62650169E+00 4.19860411E+00-2.36661419E-03 8.23296220E-06
                                                                             3
-6.68815981E-09 1.94314737E-12 5.04968163E+04-7.69118967E-01
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
                 L11/89C 1H 3
                                                                             1
 2.28571772E+00 7.23990037E-03-2.98714348E-06 5.95684644E-10-4.67154394E-14
 1.67755843E+04 8.48007179E+00 3.67359040E+00 2.01095175E-03 5.73021856E-06
-6.87117425E-09 2.54385734E-12 1.64449988E+04 1.60456433E+00
CH4
                 L 8/88C 1H 4
                                              200.000 3500.000 1000.000
                                           G
                                                                             1
 7.48514950E-02 1.33909467E-02-5.73285809E-06 1.22292535E-09-1.01815230E-13
-9.46834459E+03 1.84373180E+01 5.14987613E+00-1.36709788E-02 4.91800599E-05
                                                                             3
-4.84743026E-08 1.66693956E-11-1.02466476E+04-4.64130376E+00
                                                                             4
C<sub>0</sub>
                 TPIS79C 10 1
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 2.71518561E+00 2.06252743E-03-9.98825771E-07 2.30053008E-10-2.03647716E-14
-1.41518724E+04 7.81868772E+00 3.57953347E+00-6.10353680E-04 1.01681433E-06
 9.07005884E-10-9.04424499E-13-1.43440860E+04 3.50840928E+00
                                                                             4
                 L 7/88C 10 2
                                         G 200.000 3500.000 1000.000
C02
                                                                             1
 3.85746029E+00 4.41437026E-03-2.21481404E-06 5.23490188E-10-4.72084164E-14
                                                                             2
-4.87591660E+04 2.27163806E+00 2.35677352E+00 8.98459677E-03-7.12356269E-06
 2.45919022E-09-1.43699548E-13-4.83719697E+04 9.90105222E+00
                                                                             4
                 L12/89H 1C 10 1 G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 2.77217438E+00 4.95695526E-03-2.48445613E-06 5.89161778E-10-5.33508711E-14
 4.01191815E+03 9.79834492E+00 4.22118584E+00-3.24392532E-03 1.37799446E-05
-1.33144093E-08 4.33768865E-12 3.83956496E+03 3.39437243E+00
                 L 8/88H
                           2C 10 1 G
                                              200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 1.76069008E+00 9.20000082E-03-4.42258813E-06 1.00641212E-09-8.83855640E-14
-1.39958323E+04 1.36563230E+01 4.79372315E+00-9.90833369E-03 3.73220008E-05
                                                                             3
-3.79285261E-08 1.31772652E-11-1.43089567E+04 6.02812900E-01
                                                                             4
                                         G 200.000 3500.000 1000.000
CH20H
                 GUNL93C 1H 30
                                   1
                                                                             1
 3.69266569E+00 8.64576797E-03-3.75101120E-06 7.87234636E-10-6.48554201E-14
-3.24250627E+03 5.81043215E+00 3.86388918E+00 5.59672304E-03 5.93271791E-06
                                                                             3
-1.04532012E-08 4.36967278E-12-3.19391367E+03 5.47302243E+00
                                    1
CH30
                 121686C 1H
                               30
                                         G 300.00
                                                      3000.00
                                                                1000.000
                                                                             1
 0.03770799E+02 0.07871497E-01-0.02656384E-04 0.03944431E-08-0.02112616E-12
                                                                             2
 0.12783252E+03 0.02929575E+02 0.02106204E+02 0.07216595E-01 0.05338472E-04
                                                                             3
-0.07377636E-07 0.02075610E-10 0.09786011E+04 0.13152177E+02
                                                                             4
СНЗОН
                 L 8/88C
                         1H 40 1
                                        G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 1.78970791E+00 1.40938292E-02-6.36500835E-06 1.38171085E-09-1.17060220E-13
                                                                             2
-2.53748747E+04 1.45023623E+01 5.71539582E+00-1.52309129E-02 6.52441155E-05
-7.10806889E-08 2.61352698E-11-2.56427656E+04-1.50409823E+00
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
C2H
                 L 1/91C
                           2H
                              1
                                                                             1
 3.16780652E+00 4.75221902E-03-1.83787077E-06 3.04190252E-10-1.77232770E-14
 6.71210650E+04 6.63589475E+00 2.88965733E+00 1.34099611E-02-2.84769501E-05
                                                                             3
 2.94791045E-08-1.09331511E-11 6.68393932E+04 6.22296438E+00
                                                                             4
C2H2
                 L 1/91C 2H 2
                                           G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 4.14756964E+00 5.96166664E-03-2.37294852E-06 4.67412171E-10-3.61235213E-14
                                                                             2
 2.59359992E+04-1.23028121E+00 8.08681094E-01 2.33615629E-02-3.55171815E-05
                                                                             3
 2.80152437E-08-8.50072974E-12 2.64289807E+04 1.39397051E+01
C2H3
                 L 2/92C 2H 3
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
                                                                             1
 3.01672400E+00 1.03302292E-02-4.68082349E-06 1.01763288E-09-8.62607041E-14
                                                                             2
 3.46128739E+04 7.78732378E+00 3.21246645E+00 1.51479162E-03 2.59209412E-05
                                                                             3
```

```
-3.57657847E-08 1.47150873E-11 3.48598468E+04 8.51054025E+00
                                                                             4
                 L 1/91C 2H 4
                                         G 200.000 3500.000 1000.000
 2.03611116E+00 1.46454151E-02-6.71077915E-06 1.47222923E-09-1.25706061E-13
                                                                            2
 4.93988614E+03 1.03053693E+01 3.95920148E+00-7.57052247E-03 5.70990292E-05
                                                                             3
-6.91588753E-08 2.69884373E-11 5.08977593E+03 4.09733096E+00
                                                                             4
                 L12/92C 2H 5
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
 1.95465642E+00 1.73972722E-02-7.98206668E-06 1.75217689E-09-1.49641576E-13
                                                                             2
 1.28575200E+04 1.34624343E+01 4.30646568E+00-4.18658892E-03 4.97142807E-05
                                                                             3
-5.99126606E-08 2.30509004E-11 1.28416265E+04 4.70720924E+00
C2H6
                 L 8/88C 2H 6
                                          G 200.000 3500.000 1000.000
 1.07188150E+00 2.16852677E-02-1.00256067E-05 2.21412001E-09-1.90002890E-13
                                                                             2
-1.14263932E+04 1.51156107E+01 4.29142492E+00-5.50154270E-03 5.9943828E-05
                                                                             3
-7.08466285E-08 2.68685771E-11-1.15222055E+04 2.66682316E+00
                                                                             4
CH2C0
                 L 5/90C 2H 2O 1 G 200.000 3500.000 1000.000
 4.51129732E+00 9.00359745E-03-4.16939635E-06 9.23345882E-10-7.94838201E-14
-7.55105311E+03 6.32247205E-01 2.13583630E+00 1.81188721E-02-1.73947474E-05
                                                                             3
 9.34397568E-09-2.01457615E-12-7.04291804E+03 1.22156480E+01
                                                                             4
                 SRIC91H 1C 20 1 G 300.00 4000.00
HCC0
                                                                 1000.000
                                                                             1
 0.56282058E+01 0.40853401E-02-0.15934547E-05 0.28626052E-09-0.19407832E-13
                                                                            2
 0.19327215E+05-0.39302595E+01 0.22517214E+01 0.17655021E-01-0.23729101E-04
                                                                             3
 0.17275759E-07-0.50664811E-11 0.20059449E+05 0.12490417E+02
                  SRI91C 20 1H 2
                                       G 300.000 5000.000 1000.000
 0.59238291E+01 0.67923600E-02-0.25658564E-05 0.44987841E-09-0.29940101E-13
 0.72646260E+04-0.76017742E+01 0.12423733E+01 0.31072201E-01-0.50866864E-04
 0.43137131E-07-0.14014594E-10 0.80316143E+04 0.13874319E+02
                              1N 1 G 300.00 4000.000 1000.000
H2CN
                  41687H
                           2C
                                                                             1
 0.52097030E+01 0.29692911E-02-0.28555891E-06-0.16355500E-09 0.30432589E-13
 0.27677109E+05-0.44444780E+01 0.28516610E+01 0.56952331E-02 0.10711400E-05
-0.16226120E-08-0.23511081E-12 0.28637820E+05 0.89927511E+01
                                                                             4
                                         G 200.000 6000.000 1000.000
                 GRI/98H 1C 1N
                                   1
 0.38022392E+01 0.31464228E-02-0.10632185E-05 0.16619757E-09-0.97997570E-14
 0.14407292E+05 0.15754601E+01 0.22589886E+01 0.10051170E-01-0.13351763E-04
 0.10092349E-07-0.30089028E-11 0.14712633E+05 0.89164419E+01
                                         G 200.000 6000.000 1000.000
                 And93 H 1N 10 1
HNO
                                                                             1
 0.29792509E+01 0.34944059E-02-0.78549778E-06 0.57479594E-10-0.19335916E-15
                                                                             2
 0.11750582E+05 0.86063728E+01 0.45334916E+01-0.56696171E-02 0.18473207E-04
-0.17137094E-07 0.55454573E-11 0.11548297E+05 0.17498417E+01
                                                                             4
                 L 6/88N
                                          G 200.000 6000.000 1000.000
                                                                             1
                         1
 0.24159429E+01 0.17489065E-03-0.11902369E-06 0.30226245E-10-0.20360982E-14
 0.56133773E+05 0.46496096E+01 0.25000000E+01 0.00000000E+00 0.0000000E+00
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.56104637E+05 0.41939087E+01
                 T07/93N
                           2H 1
                                          G 200.000 6000.000 1000.000
NNH
                                                                             1
 0.37667544E+01 0.28915082E-02-0.10416620E-05 0.16842594E-09-0.10091896E-13
 0.28650697E+05 0.44705067E+01 0.43446927E+01-0.48497072E-02 0.20059459E-04
-0.21726464E-07 0.79469539E-11 0.28791973E+05 0.29779410E+01
                                                                             4
N20
                 L 7/88N 20 1
                                          G 200.000 6000.000 1000.000
                                                                             1
 0.48230729E+01 0.26270251E-02-0.95850874E-06 0.16000712E-09-0.97752303E-14
 0.80734048E+04-0.22017207E+01 0.22571502E+01 0.11304728E-01-0.13671319E-04
                                                                             3
 0.96819806E-08-0.29307182E-11 0.87417744E+04 0.10757992E+02
                                                                            4
                 And94 N 1H
                                          G 200.000 6000.000 1000.000
NΗ
                              1
                                                                             1
```

```
0.27836928E+01 0.13298430E-02-0.42478047E-06 0.78348501E-10-0.55044470E-14
                                                                             2
 0.42120848E+05 0.57407799E+01 0.34929085E+01 0.31179198E-03-0.14890484E-05
                                                                             3
 0.24816442E-08-0.10356967E-11 0.41880629E+05 0.18483278E+01
                 And89 N 1H 2
                                           G 200.000 6000.000 1000.000
 0.28347421E+01 0.32073082E-02-0.93390804E-06 0.13702953E-09-0.79206144E-14
 0.22171957E+05 0.65204163E+01 0.42040029E+01-0.21061385E-02 0.71068348E-05
                                                                             3
-0.56115197E-08 0.16440717E-11 0.21885910E+05-0.14184248E+00
                                           G 200.000 6000.000 1000.000
NH3
                 J 6/77N
                           1H 3
                                                                             1
 0.26344521E+01 0.56662560E-02-0.17278676E-05 0.23867161E-09-0.12578786E-13
-0.65446958E+04 0.65662928E+01 0.42860274E+01-0.46605230E-02 0.21718513E-04
                                                                             3
-0.22808887E-07 0.82638046E-11-0.67417285E+04-0.62537277E+00
                                                                             4
NO
                 RUS 78N 10 1
                                           G 200.000 6000.000 1000.000
 0.32606056E+01 0.11911043E-02-0.42917048E-06 0.69457669E-10-0.40336099E-14
 0.99209746E+04 0.63693027E+01 0.42184763E+01-0.46389760E-02 0.11041022E-04
-0.93361354E-08 0.28035770E-11 0.98446230E+04 0.22808464E+01
                 L 7/88N 10 2
                                    G 200.000 6000.000 1000.000
N02
                                                                             1
 0.48847542E+01 0.21723956E-02-0.82806906E-06 0.15747510E-09-0.10510895E-13
 0.23164983E+04-0.11741695E+00 0.39440312E+01-0.15854290E-02 0.16657812E-04
-0.20475426E-07 0.78350564E-11 0.28966179E+04 0.63119917E+01
                                                                             4
                 BDEA94H 1N 1C 10 1G 300.000 5000.000 1382.000
                                                                             1
 6.59860456E+00 3.02778626E-03-1.07704346E-06 1.71666528E-10-1.01439391E-14
 1.79661339E+04-1.03306599E+01 2.64727989E+00 1.27505342E-02-1.04794236E-05
 4.41432836E-09-7.57521466E-13 1.92990252E+04 1.07332972E+01
                 BDEA94H
                           1N 1C
                                   10
                                        1G
                                              300.000 5000.000 1368.000
 5.89784885E+00 3.16789393E-03-1.11801064E-06 1.77243144E-10-1.04339177E-14
-3.70653331E+03-6.18167825E+00 3.78604952E+00 6.88667922E-03-3.21487864E-06
 5.17195767E-10 1.19360788E-14-2.82698400E+03 5.63292162E+00
                                                                             4
                                              300.000 5000.000 1478.000
                 BDEA94H 1N 1C
HNCO
                                   10 1G
                                                                             1
 6.22395134E+00 3.17864004E-03-1.09378755E-06 1.70735163E-10-9.95021955E-15
-1.66599344E+04-8.38224741E+00 3.63096317E+00 7.30282357E-03-2.28050003E-06
-6.61271298E-10 3.62235752E-13-1.55873636E+04 6.19457727E+00
                 EA 93 N 1C 10
                                   1
                                         G 200.000 6000.000 1000.000
NCO
                                                                             1
 0.51521845E+01 0.23051761E-02-0.88033153E-06 0.14789098E-09-0.90977996E-14
                                                                             2
 0.14004123E+05-0.25442660E+01 0.28269308E+01 0.88051688E-02-0.83866134E-05
 0.48016964E-08-0.13313595E-11 0.14682477E+05 0.95504646E+01
                                                                             4
CN
                 HBH92 C 1N 1
                                           G 200.000 6000.000 1000.000
                                                                             1
 0.37459805E+01 0.43450775E-04 0.29705984E-06-0.68651806E-10 0.44134173E-14
 0.51536188E+05 0.27867601E+01 0.36129351E+01-0.95551327E-03 0.21442977E-05
-0.31516323E-09-0.46430356E-12 0.51708340E+05 0.39804995E+01
HCNN
                 SRI/94C
                         1N
                              2H 1
                                       G 300.000 5000.000 1000.000
                                                                             1
 0.58946362E+01 0.39895959E-02-0.15982380E-05 0.29249395E-09-0.20094686E-13
 0.53452941E+05-0.51030502E+01 0.25243194E+01 0.15960619E-01-0.18816354E-04
 0.12125540E-07-0.32357378E-11 0.54261984E+05 0.11675870E+02
N2
                 121286N
                                              300.000 5000.000 1000.000
                         2
                                           G
                                                                             1
 0.02926640E+02 0.14879768E-02-0.05684760E-05 0.10097038E-09-0.06753351E-13
                                                                             2
-0.09227977E+04 0.05980528E+02 0.03298677E+02 0.14082404E-02-0.03963222E-04
 0.05641515E-07-0.02444854E-10-0.10208999E+04 0.03950372E+02
                 120186AR 1
                                          G
                                              300.000 5000.000 1000.000
                                                                             1
 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.0000000E+00
                                                                             2
-0.07453750E+04 0.04366000E+02 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00
                                                                             3
```

```
0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.07453750E+04 0.04366000E+02
                L 4/85C 3H 8 G 300.000 5000.000 1000.000
0.75341368E+01 0.18872239E-01-0.62718491E-05 0.91475649E-09-0.47838069E-13
-0.16467516E+05-0.17892349E+02 0.93355381E+00 0.26424579E-01 0.61059727E-05
-0.21977499E-07 0.95149253E-11-0.13958520E+05 0.19201691E+02
                 L 9/84C 3H 7
                                         G 300.000 5000.000 1000.000
                                                                            1
0.77026987E+01 \ \ 0.16044203E-01-0.52833220E-05 \ \ 0.76298590E-09-0.39392284E-13
0.82984336E+04-0.15480180E+02 0.10515518E+01 0.25991980E-01 0.23800540E-05
                                                                            3
-0.19609569E-07 0.93732470E-11 0.10631863E+05 0.21122559E+02
                                                                            4
                 L 8/88C 2H 40 1 G 200.000 6000.000 1000.000
                                                                            1
0.54041108E+01 0.11723059E-01-0.42263137E-05 0.68372451E-09-0.40984863E-13
                                                                            2
-0.22593122E+05-0.34807917E+01 0.47294595E+01-0.31932858E-02 0.47534921E-04
                                                                            3
-0.57458611E-07 0.21931112E-10-0.21572878E+05 0.41030159E+01
CH2CH0
                 SAND860 1H 3C 2 G 300.000 5000.000 1000.000
0.05975670E+02 0.08130591E-01-0.02743624E-04 0.04070304E-08-0.02176017E-12
0.04903218E+04-0.05045251E+02 0.03409062E+02 0.10738574E-01 0.01891492E-04
-0.07158583E-07 0.02867385E-10 0.15214766E+04 0.09558290E+02
END
```

ANEXO C - MECANISMO DE TRANSPORTE GRI-MECH 3.0

AR	Θ	136.500	3.330	0.000	0.000	0.000
C	Θ	71.400	3.298	0.000	0.000	0.000 ! *
C2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000
C20	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 ! *
CN2	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 ! OIS
C2H	1	209.000	4.100	0.000	0.000	2.500
C2H2	1	209.000	4.100	0.000	0.000	2.500
C2H2OH	2	224.700	4.162	0.000	0.000	1.000 ! *
C2H3	2	209.000	4.100	0.000	0.000	1.000 ! *
C2H4	2	280.800	3.971	0.000	0.000	1.500
C2H5	2	252.300	4.302	0.000	0.000	1.500
C2H6	2	252.300	4.302	0.000	0.000	1.500
C2N	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 ! OIS
C2N2	1	349.000	4.361	0.000	0.000	1.000 ! OIS
C3H2	2	209.000	4.100	0.000	0.000	1.000 ! *
C3H4	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
СЗН6	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
СЗН7	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
C4H6	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
I*C3H7	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
N*C3H7	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
СЗН8	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
C4H	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
C4H2	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
C4H2OH	2	224.700	4.162	0.000	0.000	1.000 ! *
C4H8	2	357.000	5.176	0.000	0.000	1.000
C4H9	2	357.000	5.176	0.000	0.000	1.000
I*C4H9	2	357.000	5.176	0.000	0.000	1.000
C5H2	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
C5H3	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
C6H2	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
C6H5	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000 ! JAM
C6H50	2	450.000	5.500	0.000	0.000	1.000 ! JAM
C5H50H	2	450.000	5.500	0.000	0.000	1.000 ! JAM
C6H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000 ! SVE
C6H7	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000 ! JAM
CH	1	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000
CH2	1	144.000	3.800	0.000	0.000	0.000
CH2(S)	1	144.000	3.800	0.000	0.000	0.000
CH2*	1	144.000	3.800	0.000	0.000	0.000
CH2CHCCH	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 ! JAM
CH2CHCCH2	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 ! JAM
CH2CHCH2	2	260.000	4.850	0.000	0.000	1.000 ! JAM
CH2CHCHCH	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 ! JAM
CH2CHCHCH2	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 ! JAM
CH2CO	2	436.000	3.970	0.000	0.000	2.000
CH20	2	498.000	3.590	0.000	0.000	2.000
CH20H	2	417.000	3.690	1.700	0.000	2.000
СНЗ	1	144.000	3.800	0.000	0.000	0.000
СНЗСС	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000 ! JAM

CH3CCCH2	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 !	JAM
СНЗСССНЗ	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 !	JAM
CH3CCH2	2	260.000	4.850	0.000	0.000	1.000 !	JAM
СНЗСНСН	2	260.000	4.850	0.000	0.000	1.000 !	JAM
CH3CH2CCH	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 !	JAM
СНЗСНО	2	436.000	3.970	0.000	0.000	2.000	
CH2CH0	2	436.000	3.970	0.000	0.000	2.000	
СНЗСО	2	436.000	3.970	0.000	0.000	2.000	
CH30	2	417.000	3.690	1.700	0.000	2.000	
СНЗОН	2	481.800	3.626	0.000	0.000	1.000 !	SVE
CH4	2	141.400	3.746	0.000	2.600	13.000	
CH40	2	417.000	3.690	1.700	0.000	2.000	
CN	1	75.000	3.856	0.000	0.000	1.000 !	OIS
CNC	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	OIS
CNN	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	OIS
CO	1	98.100	3.650	0.000	1.950	1.800	
C02	1	244.000	3.763	0.000	2.650	2.100	
Н	Θ	145.000	2.050	0.000	0.000	0.000	
H2C40	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 !	JAM
H2	1	38.000	2.920	0.000	0.790	280.000	
H2CCCCH	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 !	JAM
H2CCCCH2	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 !	JAM
H2CCCH	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000 !	JAM
H2CN	1	569.000	3.630	0.000	0.000		os/jm
H2N0	2	116.700	3.492	0.000	0.000		JAM
H20	2	572.400	2.605	1.844	0.000	4.000	
H202	2	107.400	3.458	0.000	0.000	3.800	
HC2N2	1	349.000	4.361	0.000	0.000	1.000 !	OIS
НССНССН	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000 !	JAM
HCC0	2	150.000	2.500	0.000	0.000	1.000 !	*
HCNN	2	150.000	2.500	0.000	0.000	1.000 !	*
НССОН	2	436.000	3.970	0.000	0.000	2.000	
HCN	1	569.000	3.630	0.000	0.000	1.000 !	OIS
HC0	2	498.000	3.590	0.000	0.000	0.000	
HE	Θ	10.200	2.576	0.000	0.000	0.000 !	*
HCN0	2	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	JAM
HOCN	2	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	JAM
HNCO	2	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	OIS
HNNO	2	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	*
HNO	2	116.700	3.492	0.000	0.000	1.000 !	*
HNOH	2	116.700	3.492	0.000	0.000	1.000 !	JAM
H02	2	107.400	3.458	0.000	0.000	1.000 !	*
N	Θ	71.400	3.298	0.000	0.000	0.000 !	*
N2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000	
N2H2	2	71.400	3.798	0.000	0.000	1.000 !	*
N2H3	2	200.000	3.900	0.000	0.000	1.000 !	*
N2H4	2	205.000	4.230	0.000	4.260	1.500	
N20	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	*
NCN	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	OIS
NCO	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 !	OIS

NH	1	80.000	2.650	0.000	0.000	4.000	
NH2	2	80.000	2.650	0.000	2.260	4.000	
NH3	2	481.000	2.920	1.470	0.000	10.000	
NNH	2	71.400	3.798	0.000	0.000	1.000 ! *	
NO	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000	
NCNO	2	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 ! OIS	
N02	2	200.000	3.500	0.000	0.000	1.000 ! *	
0	0	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000	
02	1	107.400	3.458	0.000	1.600	3.800	
OH	1	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000	

ANEXO D – COMPARAÇÃO DO ENSAIO REAL COM MODELO NUMÉRICO

Tabela D.1 - Comparativo de pressão interna do cilindro.

		20% CO2			30% CO2			41% CO2	
ÂNGULO (°)	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA
341	21,55	19,60	-9,05%	21,67	19,49	-10,06%	21,78	19,35	-11,16%
345	25,14	22,91	-8,87%	24,90	22,77	-8,55%	24,98	22,60	-9,53%
350	29,44	25,37	-13,82%	29,35	25,22	-14,07%	29,43	25,04	-14,92%
355	33,43	28,91	-13,52%	33,26	28,74	-13,59%	33,59	28,52	-15,09%
360	37,82	35,00	-7,46%	37,34	34,75	-6,94%	39,21	34,43	-12,19%
365	48,47	43,54	-10,17%	46,18	43,16	-6,54%	50,70	42,70	-15,78%
370	60,21	52,31	-13,12%	55,11	51,81	-5,99%	58,38	51,18	-12,33%
375	60,68	58,64	-3,36%	57,35	58,05	1,22%	57,28	57,29	0,02%
380	54,00	58,98	9,22%	51,86	58,37	12,55%	51,72	57,60	11,37%
385	45,38	55,86	23,09%	43,87	55,28	26,01%	43,49	54,56	25,45%
390	36,46	44,88	23,09%	35,89	44,43	23,79%	34,20	43,86	28,25%
395	29,63	36,30	22,51%	29,27	35,95	22,82%	28,07	35,50	26,47%
400	24,70	29,68	20,16%	24,11	29,40	21,94%	23,33	29,05	24,52%
DIFE	RENÇA M	IÉDIA	1,44%	DIFERE	NÇA MÉDIA	3,28%	DIFERE	NÇA MÉDIA	1,93%

Fonte: Autoria própria.

Tabela D.2 - Comparativo de eficiência.

0,8 30,10 19,00 -36,88% 26,60 19,10 -28,20% 24,30 18,70 -23,05% 0,85 30,30 20,30 -33,00% 26,60 20,20 -24,06% 25,30 20,20 -20,16% 0,9 30,50 21,50 -29,51% 27,10 21,40 -21,03% 26,10 21,30 -18,39% 0,95 29,70 22,50 -24,24% 27,30 22,40 -17,95% 26,30 22,30 -15,21% 1 29,00 23,30 -19,66% 26,80 23,20 -13,43% 26,40 23,10 -12,50% 1,05 27,60 24,00 -13,04% 25,60 23,90 -6,64% 26,00 23,80 -8,46% 1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%		, <u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>								
0,75 29,50 17,70 -40,00% 26,10 17,50 -32,95% 23,10 17,30 -25,11% 0,8 30,10 19,00 -36,88% 26,60 19,10 -28,20% 24,30 18,70 -23,05% 0,85 30,30 20,30 -33,00% 26,60 20,20 -24,06% 25,30 20,20 -20,16% 0,9 30,50 21,50 -29,51% 27,10 21,40 -21,03% 26,10 21,30 -18,39% 0,95 29,70 22,50 -24,24% 27,30 22,40 -17,95% 26,30 22,30 -15,21% 1 29,00 23,30 -19,66% 26,80 23,20 -13,43% 26,40 23,10 -12,50% 1,05 27,60 24,00 -13,04% 25,60 23,90 -6,64% 26,00 23,80 -8,46% 1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%		20% CO2			30% CO2			41% CO2		
0,8 30,10 19,00 -36,88% 26,60 19,10 -28,20% 24,30 18,70 -23,05% 0,85 30,30 20,30 -33,00% 26,60 20,20 -24,06% 25,30 20,20 -20,16% 0,9 30,50 21,50 -29,51% 27,10 21,40 -21,03% 26,10 21,30 -18,39% 0,95 29,70 22,50 -24,24% 27,30 22,40 -17,95% 26,30 22,30 -15,21% 1 29,00 23,30 -19,66% 26,80 23,20 -13,43% 26,40 23,10 -12,50% 1,05 27,60 24,00 -13,04% 25,60 23,90 -6,64% 26,00 23,80 -8,46% 1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%	RAZÃO A/C	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA
0,85 30,30 20,30 -33,00% 26,60 20,20 -24,06% 25,30 20,20 -20,16% 0,9 30,50 21,50 -29,51% 27,10 21,40 -21,03% 26,10 21,30 -18,39% 0,95 29,70 22,50 -24,24% 27,30 22,40 -17,95% 26,30 22,30 -15,21% 1 29,00 23,30 -19,66% 26,80 23,20 -13,43% 26,40 23,10 -12,50% 1,05 27,60 24,00 -13,04% 25,60 23,90 -6,64% 26,00 23,80 -8,46% 1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%	0,75	29,50	17,70	-40,00%	26,10	17,50	-32,95%	23,10	17,30	-25,11%
0,9 30,50 21,50 -29,51% 27,10 21,40 -21,03% 26,10 21,30 -18,39% 0,95 29,70 22,50 -24,24% 27,30 22,40 -17,95% 26,30 22,30 -15,21% 1 29,00 23,30 -19,66% 26,80 23,20 -13,43% 26,40 23,10 -12,50% 1,05 27,60 24,00 -13,04% 25,60 23,90 -6,64% 26,00 23,80 -8,46% 1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%	0,8	30,10	19,00	-36,88%	26,60	19,10	-28,20%	24,30	18,70	-23,05%
0,95 29,70 22,50 -24,24% 27,30 22,40 -17,95% 26,30 22,30 -15,21% 1 29,00 23,30 -19,66% 26,80 23,20 -13,43% 26,40 23,10 -12,50% 1,05 27,60 24,00 -13,04% 25,60 23,90 -6,64% 26,00 23,80 -8,46% 1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%	0,85	30,30	20,30	-33,00%	26,60	20,20	-24,06%	25,30	20,20	-20,16%
1 29,00 23,30 -19,66% 26,80 23,20 -13,43% 26,40 23,10 -12,50% 1,05 27,60 24,00 -13,04% 25,60 23,90 -6,64% 26,00 23,80 -8,46% 1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%	0,9	30,50	21,50	-29,51%	27,10	21,40	-21,03%	26,10	21,30	-18,39%
1,05 27,60 24,00 -13,04% 25,60 23,90 -6,64% 26,00 23,80 -8,46% 1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%	0,95	29,70	22,50	-24,24%	27,30	22,40	-17,95%	26,30	22,30	-15,21%
1,1 25,50 24,70 -3,14% 24,10 24,66 2,32% 24,20 24,40 0,83%	1	29,00	23,30	-19,66%	26,80	23,20	-13,43%	26,40	23,10	-12,50%
	1,05	27,60	24,00	-13,04%	25,60	23,90	-6,64%	26,00	23,80	-8,46%
DIFERENÇA MÉDIA -24,93% DIFERENÇA MÉDIA -17,74% DIFERENÇA MÉDIA -15,26%	1,1	25,50	24,70	-3,14%	24,10	24,66	2,32%	24,20	24,40	0,83%
	DIFE	RENÇA M	1ÉDIA	-24,93%	DIFERE	NÇA MÉDIA	-17,74%	DIFERE	NÇA MÉDIA	-15,26%

Fonte: Autoria própria.

Tabela D.3 - Comparativo das emissões de CO.

		20% CO2			30% CO2			41% CO2	
RAZÃO A/C	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA
0,67	0,20	0,05	-75,00%	0,10	0,05	-50,00%	0,10	0,05	-50,00%
0,7	0,21	0,07	-66,67%	0,21	0,07	-66,67%	0,21	0,06	-71,43%
0,75	0,22	0,13	-40,91%	0,22	0,12	-45,45%	0,22	0,11	-50,00%
0,8	0,22	0,21	-4,55%	0,22	0,20	-9,09%	0,22	0,19	-13,64%
0,85	0,22	0,34	54,55%	0,22	0,32	45,45%	0,22	0,30	36,36%
0,9	0,22	0,52	136,36%	0,22	0,41	86,36%	0,22	0,46	109,09%
1	1,36	1,13	-16,91%	0,59	1,09	84,75%	0,51	1,02	100,00%
1,05	2,51	1,57	-37,45%	1,65	1,53	-7,27%	1,03	1,46	41,75%
1,1	3,99	2,30	-42,36%	3,03	2,27	-25,08%	1,89	2,20	16,40%
DIFE	RENÇA M	IÉDIA	-10,33%	DIFERE	NÇA MÉDIA	1,44%	DIFERE	NÇA MÉDIA	13,17%

Fonte: Autoria própria.

Tabela D.4 - Comparativo das emissões de NOx.

	Tabola D.1 Comparativo das omissoos do Ivon.									
		20% CO2			30% CO2			41% CO2		
RAZÃO A/C	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	REAL	SIMULAÇÃO	DIFERENÇA	
0,7	2021,13	120,90	-94,02%	730,73	93,57	-87,19%	147,25	65,25	-55,69%	
0,75	2770,00	258,46	-90,67%	1244,10	206,83	-83,38%	598,13	150,46	-74,84%	
0,8	3258,85	588,31	-81,95%	1887,47	487,67	-74,16%	1378,65	371,47	-73,06%	
0,85	3860,55	1084,56	-71,91%	2502,47	924,32	-63,06%	2363,95	731,75	-69,05%	
0,9	4469,35	2026,31	-54,66%	3328,38	1782,57	-46,44%	3129,95	1480,46	-52,70%	
0,95	2718,87	3044,55	11,98%	3184,84	2736,13	-14,09%	3434,25	2352,69	-31,49%	
0,96	2310,05	3474,02	50,39%	3002,55	3142,24	4,65%	3408,50	2734,04	-19,79%	
0,97	2007,37	3687,51	83,70%	2868,25	3344,51	16,60%	3366,05	2920,25	-13,24%	
1	1209,03	4307,57	256,28%	2449,13	3932,59	60,57%	3027,05	3471,64	14,69%	
1,05	-	-	-	1545,05	4797,47	210,51%	2318,53	4282,09	84,69%	
1,1	-	-	-	-	-	-	1390,90	5117,53	267,93%	
DIFE	RENÇA M	1ÉDIA	1,02%	DIFERE	NÇA MÉDIA	-7,60%	DIFERE	NÇA MÉDIA	-2,05%	

Fonte: Autoria própria.

ANEXO E - TERMO DE AUTENTICIDADE



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA FACULDADE DE ENGENHARIA

Termo de Declaração de Autenticidade de Autoria

Declaro, sob as penas da lei e para os devidos fins, junto à Universidade Federal de Juiz de Fora, que meu Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Graduação em Engenharia Mecânica é original, de minha única e exclusiva autoria. E não se trata de cópia integral ou parcial de textos e trabalhos de autoria de outrem, seja em formato de papel, eletrônico, digital, áudio-visual ou qualquer outro meio.

Declaro ainda ter total conhecimento e compreensão do que é considerado plágio, não apenas a cópia integral do trabalho, mas também de parte dele, inclusive de artigos e/ou parágrafos, sem citação do autor ou de sua fonte.

Declaro, por fim, ter total conhecimento e compreensão das punições decorrentes da prática de plágio, através das sanções civis previstas na lei do direito autoral¹ e criminais previstas no Código Penal², além das cominações administrativas e acadêmicas que poderão resultar em reprovação no Trabalho de Conclusão de Curso.

Juiz de Fora, 05 de Novembro de 2019.

Luís Pedro Vieira Vidigal - Discente

Matrícula: 201271017 - CPF:066472906-13

Art. 184. Violar direitos de autor e os que lhe são conexos: Pena – detenção, de 3 (três) meses a 1 (um) ano, ou multa.

LEI Nº 9.610, DE 19 DE FEVEREIRO DE 1998. Altera, atualiza e consolida a legislação sobre direitos autorais e dá outras providências.