

Antonio Chicharo Prata Lisboa

Modelo 0D Zona Única para Motores a Combustão Interna Alternativos HCCI

Seropédica

03 de dezembro de 2018

Antonio Chicharo Prata Lisboa

Modelo 0D Zona Única para Motores a Combustão Interna Alternativos HCCI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, Área de concentração Modelagem Matemática e Computacional.

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional

PPGMMC

Orientador: Prof. Dra. Claudia Mazza Dias

Coorientador: Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt

Seropédica

03 de dezembro de 2018

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

C769m Chicharo Prata Lisboa, Antonio, 1991-
Modelo 0D Zona Única para Motores a Combustão
Interna Alternativos HCCI / Antonio Chicharo Prata
Lisboa. - 2018.
84 f.: il.

Orientadora: Claudia Mazza Dias.
Coorientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Modelagem Matemática e Computacional, 2018.

1. Modelagem Cinético-Mecânica. 2. Modelagem
Matemática. 3. Cinética Química. 4. Motores HCCI. 5.
Motores a Combustão por Compressão. I. Mazza Dias,
Claudia, 1969-, orient. II. Favilla Bauerfeldt,
Glauco, 1974-, coorient. III Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em
Modelagem Matemática e Computacional. IV. Título.

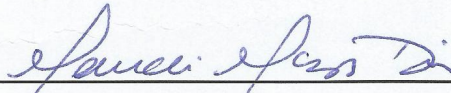
**O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento
de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001**

Antonio Chicharo Prata Lisboa

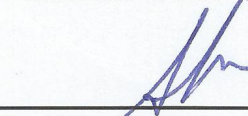
Modelo 0D Zona Única para Motores a Combustão Interna Alternativos HCCI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre. Área de concentração Modelagem Matemática e Computacional.

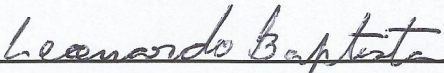
Seropédica, 03 de dezembro de 2018:



Prof. Dra. Claudia Mazza Dias
Orientadora
Instituto Multidisciplinar - UFRRJ



**Prof. Dr. Carlos Andrés Reyna
Vera-Tudela**
Instituto de Ciências Exatas - UFRRJ



Prof. Dr. Leonardo Baptista
Departamento de Química e Ambiental -
FAT-UERJ

Seropédica

03 de dezembro de 2018

Este trabalho é dedicado a todos os meus professores.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao corpo docente do PPGMMC. Apesar de todos os problemas encontrados na universidade pública, aprender com profissionais qualificados e empenhados fez toda a diferença. Em especial a professora Claudia Mazza e ao professor Glauco Bauerfeldt pela paciência e atenção na tarefa de orientação que de forma alguma é simples, por vezes exige dedicação, atenção, critério e principalmente honestidade. Por tudo isso, sou grato! Obrigado pelos conselhos, correções, instruções e transmissão de conhecimento.

Agradeço também aos professores Carlos Andrés e Leonardo Baptista. Por participarem da banca de avaliação da dissertação, prestigiando e me orientando com preciosos conselhos, os quais de maneira alguma serão vilipendiados. Aos dois o meu muito obrigado!

Por fim, mas não menos importante, agradeço aqueles que de fato me formaram. Pelo apoio incondicional, desde o berço, pelas correções que me possibilitaram cursar com empenho, seriedade e dedicação esta pós-graduação. Pais, irmãos, avós, tios, primos, família. O que seria de tudo isso sem vocês? Possivelmente nada, ou então um todo incompleto. Do fundo do meu coração, muito obrigado!

*"Não existe almoço grátis".
(Robert Anson Heinlein)*

Resumo

O presente trabalho propõe uma ferramenta computacional em código aberto, expansível, com saída multilinguagem, capaz de transformar uma entrada padrão CHEMKIN [1] em funções executáveis, o UFRRJcin. Ainda apresenta uma aplicação do mesmo, em conjunto com um integrador capaz de resolver o problema matemático *stiff* associado ao balanço de energia zero dimensional de uma zona proposto para parte do ciclo do motor HCCI movido a gás natural.

Palavras-chave: Cinética Química, Modelo Zero Dimensional, Motor HCCI.

Abstract

The present work proposes an open-source, expandable, multilanguage-enabled computational tool capable of transforming a standard CHEMKIN [1] input into executable functions, UFRRJcin. It also presents an application of the same, together with an integrator capable of solve the stiff mathematical problem associated with single zone zero-dimensional energy balance for proposed part of the cycle of natural gas-driven HCCI motor.

Keywords: Chemical kinetics, Zero Dimensional Model, HCCI Engine.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação da energia interna [2].	6
Figura 2 – Geometria do Mecanismo Biela Manivela [3].	23
Figura 3 – Superfícies de Troca Térmica [4].	23
Figura 4 – Motor moderno [5].	24
Figura 5 – Motor Radial [6].	25
Figura 6 – Mecanismo Biela Manivela [3].	28
Figura 7 – Trecho do GRI-Mech 3.0 [7].	33
Figura 8 – Gráfico Correspondente à Tabela 2 Fonte: do autor.	39
Figura 9 – Concentrações e Temperaturas - Condição Inicial Linha 8 Fonte: do autor.	40
Figura 10 – Gráfico Correspondente à Tabela 3 Fonte: do autor.	41
Figura 11 – Concentrações e Temperaturas - Condição Inicial da linha 8 Fonte: do autor.	42
Figura 12 – Resultados GRI-Mech 3.0 [8].	42

Lista de tabelas

Tabela 1 – Segmento do conjunto de reações elementares presentes no modelo cinético químico detalhado da oxidação do hidrogênio [9].	13
Tabela 2 – Comparação UFRRJcin, KINTECUS, CANTERA e GRI-Mech 3.0.	39
Tabela 3 – Comparação UFRRJcin e os valores apresentados como resultado do GRI-Mech 3.0.	41

Lista de símbolos

θ	Ângulo da manivela
θ_{PMI}	Ângulo da manivela no ponto morto inferior
θ_{PMS}	Ângulo da manivela no ponto morto superior
A_{cc}	Área da câmara de combustão
A_{ccg}	Área da camisa exposta ao gás
A_p	Área da superfície do pistão
Q	Calor
C_p	Calor específico a pressão constante
$C_{P,j}$	Calor específico a pressão constante da j-ésima espécie
$C_p^0(T)$	Calor específico a pressão constante em relação ao estado de referência da j-ésima espécie
C_v	Calor específico a volume constante
h	Coefficiente de convecção
$v_{j_p,i}$	Coefficiente estequiométrico da j-ésima espécie produzida na i-ésima reação elementar
$v_{j_r,i}$	Coefficiente estequiométrico da j-ésima espécie reagente na i-ésima reação elementar
b	Comprimento da biela
m	Comprimento da manivela
C_j	Concentração da j-ésima espécie
X_{j_p}	Concentração da j-ésima espécie dos produtos da i-ésima reação elementar
X_{j_r}	Concentração da j-ésima espécie dos reagentes da i-ésima reação elementar
K_{P_i}	Constante de equilíbrio em termos de pressão da i-ésima reação elementar

K_{C_i}	Constante de equilíbrio em termos do volume da i-ésima reação elementar
k_{fa}	Constante de velocidade direta da faixa anterior
k_{fp}	Constante de velocidade direta da faixa posterior
kd_i	Constante de velocidade direta da i-ésima reação elementar
kr_i	Constante de velocidade reversa da i-ésima reação elementar
R_c	Constante dos gases ideais na unidade de E
R_{kc}	Constante dos gases ideais na unidade da constante de velocidade
d	Diâmetro do pistão
$v_{j,i}$	Diferença entre os coeficientes estequiométricos da j-ésima espécie da i-ésima equação elementar
U	Energia interna
H	Entalpia
$H_j^0(T)$	Entalpia em relação ao estado de referência da j-ésima espécie
S	Entropia
$S_j^0(T)$	Entropia no estado de referência da j-ésima espécie
ex	Excentricidade
j_r	J-ésima espécie que participa como reagente da i-ésima reação elementar
j_p	J-ésima espécie que participa como produto da i-ésima reação elementar
n_j	Número de mols da j-ésima espécie
A	Parâmetro de ajuste da função de Arrhenius modificada
β	Parâmetro de ajuste da função de Arrhenius modificada
E	Parâmetro de ajuste da função de Arrhenius modificada
aa	Parâmetro de ajuste da função SRI
bb	Parâmetro de ajuste da função SRI
cc	Parâmetro de ajuste da função SRI
z	Parâmetro de ajuste da função SRI

e	Parâmetro de ajuste da função SRI
$a_{1,j}$	Parâmetro de ajuste das funções termodinâmicas da j-ésima espécie
$a_{2,j}$	Parâmetro de ajuste das funções termodinâmicas da j-ésima espécie
$a_{3,j}$	Parâmetro de ajuste das funções termodinâmicas da j-ésima espécie
$a_{4,j}$	Parâmetro de ajuste das funções termodinâmicas da j-ésima espécie
$a_{5,j}$	Parâmetro de ajuste das funções termodinâmicas da j-ésima espécie
$a_{6,j}$	Parâmetro de ajuste das funções termodinâmicas da j-ésima espécie
$a_{7,j}$	Parâmetro de ajuste das funções termodinâmicas da j-ésima espécie
α	Parâmetro de ajuste da função Troe
T^{***}	Parâmetro de ajuste da função Troe
T^*	Parâmetro de ajuste da função Troe
T^{**}	Parâmetro de ajuste da função Troe
A	Potencial de Helmholtz
G	Potencial de Gibbs
P	Pressão
P_{fa}	Pressão da faixa anterior
P_{fp}	Pressão da faixa posterior
P_{ref}	Pressão do estado de referência das funções termodinâmicas
J	Quantidade de espécies
r	Taxa de compressão
ν_i	Taxa de reação da i-ésima reação elementar
T	Temperatura
T_c	Temperatura central de validade das funções termodinâmicas
T_{cc}	Temperatura da câmara de combustão
T_{ccg}	Temperatura da camisa
T_p	Temperatura da superfície do pistão

T_h	Temperatura máxima de validade das funções termodinâmicas
T_l	Temperatura mínima de validade das funções termodinâmicas
T_{ref}	Temperatura na qual os parâmetros de ajuste da função de Arrhenius modificada foram tomados
W	Trabalho
J_p	Total de espécies que atuam como produto da i -ésima reação elementar
J_r	Total de espécies que atuam como reagente da i -ésima reação elementar
I	Total de reações elementares
v_p	Velocidade do pistão
V	Volume

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REFERENCIAL TEÓRICO	5
2.1	Termodinâmica	5
2.1.1	1ª Lei da Termodinâmica	5
2.1.2	2ª Lei da Termodinâmica	7
2.1.3	Equações de Gibbs e Relações de Maxwell	8
2.1.4	Calor Específico	10
2.1.5	Função de Estado	10
2.1.6	Funções para as Propriedades Termodinâmicas C_p^0 , H^0 e S^0	10
2.1.6.1	Capacidade calorífica a pressão constante em relação ao estado de referência $C_p^0(T)$	11
2.1.6.2	Entalpia em relação ao estado de referência $H^0(T)$	11
2.1.6.3	Entropia no estado de referência $S^0(T)$	12
2.2	Cinética Química Detalhada	12
2.2.1	Reação Elementar	13
2.2.2	Constante de Velocidade Direta	15
2.2.2.1	Modelo sem Dependência da Pressão	16
2.2.2.2	Modelo com Dependência da Pressão	16
2.2.2.2.1	A "espécie" M	16
2.2.2.2.2	Reação Unimolecular de Recombinação	17
2.2.2.2.3	Reação Bimolecular Ativada Quimicamente	17
2.2.2.2.4	Modelo de Lindemann para F	17
2.2.2.2.5	Modelo de Troe para F	18
2.2.2.2.6	Modelo SRI para F	18
2.2.2.2.7	Modelo PLOG	19
2.2.3	Constante de Velocidade Reversa	19
2.2.3.1	Constante de Equilíbrio K_{C_i}	19
2.3	Problemas Stiff	20
3	MOTOR À COMBUSTÃO INTERNA ALTERNATIVO	21
3.1	Motor a Combustão Interna Alternativo HCCI	26
4	O MODELO	27
4.1	Relações Geométricas para os Motores Alternativos com Excentricidade	27
4.2	Transferência de Calor	30

4.3	Balço de Energia	30
4.4	GRI-Mech 3.0	33
5	A IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	35
5.1	UFRRJcin	35
5.2	Simulador	37
6	RESULTADOS	39
7	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	45
	ANEXOS	55
	ANEXO A – UFRRJCIN	57
	ANEXO B – SIMULADOR	77

1 Introdução

As questões relacionadas ao meio ambiente e ao desenvolvimento sustentável são atuais e importantes. Segundo o relatório da IEA¹, KWES 2017, 28,8% do consumo mundial de energia² do ano de 2015 (equivalente a 113.2×10^{18} J) foi destinado aos meios de transporte³ [10]. Segundo o mesmo relatório pode ser observado, por exemplo, que os países membros da OCDE empregaram 30.5% das suas fontes de energia no setor de transporte rodoviário (somando 46.4×10^{18} J) [10, 11], o Brasil segue alinhado com o resto do mundo quando se considera o consumo de energia, pois 30.3% do consumo de energia do país (totalizando 3.2×10^{18} J) no ano de 2016 [12] foi destinado ao setor de transporte rodoviário.

Ainda, baseado nos relatórios [12, 10, 11], pode-se dizer que o principal dispositivo que transforma a energia em movimento nos meios de transportes rodoviários é o motor a combustão interna alternativo, que atualmente opera a partir de duas consagradas estratégias para alcançar a combustão controlada dos combustíveis, que são, combustão por centelha (i.e., Motores Ciclo Otto), onde a mistura ar-combustível é admitida para então ser comprimida, e num momento ótimo ser exposta a uma fonte de energia (i.e., centelha) que provoca sua combustão. A outra estratégia é a combustão por compressão (i.e., Motores Ciclo Diesel), que opera admitindo apenas ar e o comprime até o ponto ótimo em que o combustível entra em combustão quando é posto em contato com o ar, através da injeção do mesmo.

Uma promissora estratégia de combustão é a empregada no motor HCCI⁴ já que a mesma tem provado em testes experimentais e numéricos que forma motores com o processo de combustão favorável. Nessa estratégia a mistura ar-combustível é admitida então comprimida ao ponto onde a mistura entra em combustão apenas pela compressão, por isso pode-se considerar essa estratégia como a fusão da combustão por centelha e por compressão, pois combina a admissão da mistura ar-combustível, mas a combustão ocorre pela compressão da mistura e não pela centelha. Essa forma de combustão garante alta eficiência, menor formação de (NO_x) e material particulado, quando comparada a motores de ignição por centelha e por compressão [14, 15]. No entanto, os motores HCCI precisam de sistemas de controle mais eficazes, com o objetivo de aumentar a faixa de operação e assim diminuir suas emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono [14].

¹ Agência Internacional de Energia, agência vinculada a OCDE sigla para Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico. (Alemanha, Austrália, Áustria, Canadá, Coreia do Sul, Espanha, Estados Unidos, Finlândia, França, Grécia, Holanda, Irlanda, Itália, Japão, Nova Zelândia, Reino Unido, República Tcheca, Suécia e Suíça).

² Carvão, Óleo cru, Gás natural, Biocombustível e outros.

³ Inclui dados da aviação internacional e navios cargueiros.

⁴ em português, combustão por autoignição controlada [13].

Para superar essa desvantagem, simulações numéricas foram estabelecidas como uma ferramenta poderosa para observar, inovar e compreender a combustão do motor HCCI devido à sua flexibilidade e menor custo em comparação com experimentos com motores [14]. Há trabalhos que simulam um modelo de zona única zero dimensional com balanço de energia resolvido considerando a química detalhada. Os resultados foram relatados em [16, 17, 18, 19]. Além disso, à medida que vai se tornando necessário maior detalhamento do fenômeno e se tem disponível mais poder computacional, os modelos passam de multi-zona [15] para quasi-dimensionais [20] até simulações dimensionais por fluidodinâmica computacional com fluxo reativo [21].

No presente trabalho foi desenvolvido um modelo baseado no balanço de energia zero dimensional de uma zona, já que o mesmo apesar de simples é capaz de representar os aspectos mais relevantes para o funcionamento de parte do ciclo de um motor HCCI movido a gás natural⁵. A solução desse balanço de energia incorre em considerar a cinética química do fluido de trabalho, o movimento do mecanismo biela-manivela e a troca térmica entre o fluido de trabalho e o motor.

O estado da arte quando se considera a cinética química detalhada do fluido de trabalho, pode ser entendido como processar um modelo cinético⁶ através de três códigos computacionais [23], que são CHEMKINPRO[®] [24] de longe o mais utilizado, mas de alto custo e código fechado, ficando o modelador a mercê do desenvolvimento de futuras melhorias para atender à aplicações específicas; CANTERA [25] que é gratuito e escrito em código aberto, mas por ser altamente orientado a objeto não permite fácil acesso e customização de suas aplicações para usuários menos versados em programação; e por fim KINTECUS[®] [26], ainda gratuito no nível acadêmico mas o código é fechado e não permite modelar o movimento do mecanismo biela-manivela e a troca térmica do fluido de trabalho. Levando em conta essas limitações, para o trabalho foi desenvolvida uma ferramenta computacional em código aberto escrita em Python, facilmente customizável e expansível, com saída multilinguagem, que transforma uma entrada padrão CHEMKIN [1] em funções executáveis, o UFRRJcin⁷.

Por fim, para integrar a saída do UFRRJcin (i.e., a cinética química do fluido de trabalho) que acaba por gerar um tipo especial de problema de integração chamado de stiff⁸ e combina-la ao movimento do mecanismo biela-manivela e a troca térmica entre o fluido de trabalho e o motor, ou seja, para considerar todas as contribuições ao balanço de energia, foi elaborado também na linguagem Python o código, Simulador⁹ o que disponibiliza mais uma camada de flexibilidade ao modelador pois os elementos considerados no balanço de

⁵ Em todo o trabalho entende-se por gás natural uma mistura de gases composta em sua maioria por metano tendo os limites definidos em [22].

⁶ Seção 4.4.

⁷ Seção 5.1.

⁸ Seção 2.3.

⁹ Seção 5.2.

energia, o integrador do problema stiff, são facilmente identificados e editáveis e da mesma forma contém blocos que permitem alta customização das saídas.

O trabalho está organizado como segue:

Capítulo 2, fornece a base teórica para o entendimento do equacionamento do modelo proposto.

Capítulo 3, apresenta o motor a combustão interna alternativo HCCI, suas semelhanças com os outros tipos, seus pontos positivos e negativos e descreve a parte do funcionamento modelado no trabalho.

Capítulo 4, discorre sob o desenvolvimento teórico do modelo, desenvolvendo as equações, relacionando as hipóteses de validade com os argumentos expostos nos Capítulos 2 e 3.

Capítulo 5, ressalta detalhes relevantes sob o funcionamento dos códigos UFRRJcin e Simulador além das escolhas tomadas pelo desenvolvedor e indica quais linhas alterar para mudar a saída para outra linguagem de programação.

Capítulo 6, reúne os resultados e reflexões relativos a simulação.

Capítulo 7, considerações finais sobre o trabalho e pontos a se desenvolver no futuro.

2 Referencial Teórico

Esta capítulo tem a função de dar ao leitor o embasamento teórico para a compreensão de como é possível se usar a informação contida no modelo cinético para fazer o cálculo do balanço de energia. Por modelo cinético se entende o arquivo que contém, o conjunto de reações elementares que compõem a reação química que se pretende modelar, bem como a base de dados termodinâmica de todas as espécies (i.e., moléculas [27]) que participam das reações elementares.

2.1 Termodinâmica

Termodinâmica é um ramo da física que surgiu em meados do século XVIII em função da necessidade de compreender o funcionamento da máquina a vapor. Esses estudos foram evoluindo até o ponto de no início do século XX se desdobrarem na criação da mecânica estatística, em paralelo ao desenvolvimento da física quântica. Nesse período foram formuladas suas três leis principais, que serão descritas adiante.

Como a termodinâmica lida com os processos de conversão energética, seus princípios são válidos, por exemplo, na descrição de processos químicos, biológicos e astrofísicos. O propósito dessa seção é tratar apenas da parte que se aplica ao modelo aqui utilizado, portanto não será apresentada uma descrição detalhada, apenas uma breve descrição dos conceitos principais e a transcrição das equações chave, pois para o propósito de descrições detalhadas e desenvolvimento das equações, existe farta literatura. Como exemplos, e referências para essa seção recomenda-se: [2, 28, 29, 30].

2.1.1 1ª Lei da Termodinâmica

Entende-se como sistema a quantidade de matéria delimitada por uma superfície escolhida (i.e., fronteira) que pode ser móvel ou não. O sistema é denominado fechado se não há nenhum fluxo de massa por sua fronteira. Já a chamada vizinhança delimita os arredores imediatos do sistema. O conceito de propriedade está ligado a qualquer característica física mensurável do sistema. As propriedades podem ser intensivas (i.e., propriedades cujos valores não dependem da porção de massa selecionada) ou extensivas (i.e., propriedades cujos valores dependem da porção de massa selecionada). O estado termodinâmico está associado a combinação dos valores de suas propriedades intensivas. No decorrer deste trabalho, a palavra sistema indicará o conceito de sistema simples compressível (i.e., que não está exposto a nenhum campo de força externo). O sistema é completamente definido pela combinação de duas de suas propriedades intensivas (pressão,

volume e temperatura) e de sua composição molecular (i.e. considerando um sistema que pode reagir quimicamente). Toda vez que uma variável de estado é alterada, o estado muda. Tem-se então uma sucessão de estados que o sistema atravessa até que a energia pare de transitar. A esta sucessão de estados da-se o nome de processo [2].

Considere um sistema passando por uma série de processos adiabáticos (i.e., que não envolvem nenhuma interação de calor), do estado 01 (um) para outro estado 02 (dois), mas que pode receber qualquer tipo de interação de trabalho. Uma série de experimentos conduzidos pelo físico britânico James Prescott Joule, na primeira metade do século XIX, apontou a seguinte conclusão: *para todo processo adiabático entre dois estados de um sistema fechado, o trabalho líquido realizado é o mesmo, independente da natureza do sistema e dos detalhes do processo* [2]. Ainda por esses experimentos ficou claro que as únicas duas formas de mudar a energia de um sistema fechado, é através de interações de calor ou trabalho. Como essas afirmações não podem ser deduzidas de nenhum outro princípio físico conhecido, elas são reconhecidas como um princípio fundamental. Este princípio é chamado de Primeira Lei da Termodinâmica.

Tendo-se em mente o fato de que a quantidade de trabalho aplicado em um sistema adiabático fechado é o mesmo para qualquer processo entre dois estados, então o valor desta diferença depende apenas dos estados inicial e final do sistema e, portanto, deve corresponder a uma alteração de uma propriedade do sistema. Em um sistema simples compressível, essa propriedade é a energia interna U .

A energia interna é a soma de todas as formas de energia associadas ao nível molecular da matéria. Se atendo ao escopo do trabalho, que modela o processo de combustão de um gás (i.e., não há mudança de fase e nem alterações nos núcleos dos átomos), considera-se a energia interna em duas partes: a parte que advém da energia cinética das moléculas (i.e., o calor sensível) e a energia contida nas ligações em nível molecular (i.e., a energia das ligações químicas) [2]. Tal processo pode ser visualizado no esquema da Figura 1.

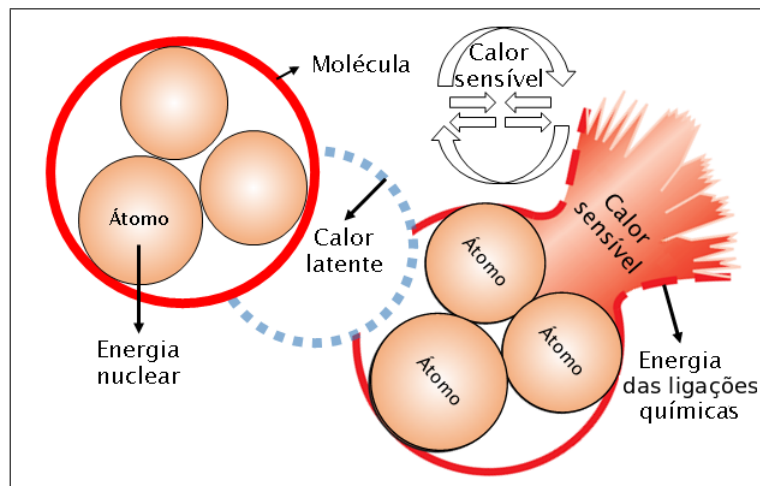


Figura 1 – Representação da energia interna [2].

Primeiramente, leva-se em conta um sistema simples compressível, e o fato de que a energia só pode cruzar a fronteira de três formas: através do fluxo de massa, no qual a energia contida nas moléculas é carregada para dentro ou para fora pela movimentação das mesmas; por interações de calor (i.e., onde a energia em transito é função de um gradiente de temperaturas), que se dá através da combinação ou não dos mecanismos de condução, convecção e radiação; e finalmente por intermédio do trabalho (i.e., toda forma de energia em transito que não é calor). Assim, a equação diferencial (2.1) abaixo, representa a variação da energia interna dU , onde $m_0 \hat{E}_0$ denota a energia que entra no sistema com o fluxo de massa, $m_1 \hat{E}_1$ representa a energia que sai do sistema pelo fluxo de massa, e ainda, δQ e δW correspondem, respectivamente, ao fluxo de calor e as interações de trabalho¹. Foi utilizado o símbolo δ para salientar o fato de que calor e trabalho são funções que dependem do processo.

$$dU = m_0 \hat{E}_0 - m_1 \hat{E}_1 + \delta Q - \delta W \quad (2.1)$$

Quando calor é transferido ao sistema através de um processo à pressão constante, parte deste fica armazenado na forma de energia interna, e o restante provoca a expansão do sistema, e assim, produz trabalho. A esta quantidade de calor é dado o nome de entalpia. A propriedade entalpia tem especial significado pois as reações químicas ocorrem geralmente à pressão constante, a relação entre entalpia e energia interna é dada pela equação (2.2), onde H , U , P , V são respectivamente, a entalpia, a energia interna, a pressão e o volume.

$$H = U + PV \quad (2.2)$$

2.1.2 2ª Lei da Termodinâmica

Um sistema percorre um ciclo quando passa por uma sequência de processos que o leva a um estado diferente do inicial e depois retorna ao seu estado inicial. A irreversibilidade é o efeito que pode ocorrer dentro de um processo que o impede de ser revertido apenas com a energia despendida para sua realização. Um processo é dito reversível se ambos, sistema e vizinhança, conseguem retornar aos seus respectivos estados iniciais após seu curso sem adição de energia, ou seja, não incorre nenhuma irreversibilidade dentro do sistema ou em sua vizinhança, porém o processo pode ser apenas internamente reversível (i.e., quando não ocorrem irreversibilidades dentro da fronteira do sistema) ou externamente reversível (i.e., quando não ocorrem irreversibilidades na vizinhança do sistema) [28].

¹ O sinal de $-$ representa a convenção de que trabalho cedido pelo sistema é positivo e cedido ao sistema é negativo, ou seja, o primeiro caso diminui a energia interna e o segundo aumenta.

A partir de um tratamento matemático minucioso, de uma grande revisão bibliográfica, de considerações simples sob processos reversíveis e irreversíveis e da observação de que o calor sempre flui de um sistema em uma temperatura maior para um à temperatura menor, o físico alemão Rudolf Julius Emanuel Clausius, na segunda metade do século XIX, propôs e seguinte inequação (2.3) [31]:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \leq 0 \quad (2.3)$$

A inequação (2.3) foi escrita considerando que o calor que entra no sistema, vindo da vizinhança, é positivo e que \oint é a integral de um ciclo. A integral guarda o aspecto que torna a segunda lei tão importante, pois define uma nova propriedade do sistema, chamada de entropia S . Já que, só para as propriedades vale a relação da integral cíclica igual a zero, ainda pode ser usada para avaliar se um processo é possível ou não, pois a integral cíclica da entropia não pode ser maior que zero.

Assim, a variação da propriedade entropia é dada pela equação (2.4):

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{int rev} \quad (2.4)$$

2.1.3 Equações de Gibbs e Relações de Maxwell

Para uma explicação detalhada do desenvolvimento das fórmulas aqui transcritas, consultar os capítulos sete e doze de [2] e também o quarto de [29]. Em termodinâmica, a energia livre de Gibbs é uma grandeza que busca medir a totalidade da energia atrelada a um sistema termodinâmico disponível para execução de trabalho útil - trabalho atrelado ao movimento em máquinas térmicas. As quatro equações de Gibbs são:

- Energia interna com a relação TdS , equação (2.5), onde dU , T , dS , P e dV representam, respectivamente, variação diferencial da energia interna, temperatura, variação diferencial da entropia, pressão e variação diferencial do volume.

$$dU = T dS - P dV \quad (2.5)$$

- entalpia com a relação TdS , equação (2.6), onde dH , T , dS , V e dP representam, respectivamente, variação diferencial da energia interna, temperatura, variação diferencial da entropia, volume e variação diferencial da pressão.

$$dH = T dS + V dP \quad (2.6)$$

- Função de Helmholtz, equação (2.7), onde dA , dU , T , dS , S e dT representam, respectivamente, variação diferencial do potencial de Helmholtz, variação diferencial

da energia interna, temperatura, variação diferencial da entropia, entropia e variação diferencial da temperatura.

$$dA = dU - T dS - S dT \quad (2.7)$$

- Função de Gibbs, equação (2.8), onde dG , dH , T , dS , S e dT representam, respectivamente, variação diferencial do potencial de Gibbs, variação diferencial da entalpia, temperatura, variação diferencial da entropia, entropia e variação diferencial da temperatura.

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (2.8)$$

As Relações de Maxwell são um conjunto de equações em termodinâmica que são produzidas a partir da simetria das segundas derivadas e das definições dos potenciais termodinâmicos. As quatro relações de Maxwell são:

- Relação da energia interna, equação (2.9), onde $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ e $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ representam, respectivamente, a variação da temperatura em relação ao volume, mantendo a entropia constante e a variação da pressão em relação a entropia, mantendo o volume constante.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (2.9)$$

- Relação da entalpia equação (2.10), onde $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ e $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ representam, respectivamente, a variação da temperatura em relação a pressão, mantendo a entropia constante e a variação do volume em relação a entropia, mantendo a pressão constante.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (2.10)$$

- Relação da função de Helmholtz, equação (2.11), onde $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ e $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ representam, respectivamente, a variação da entropia em relação ao volume, mantendo a temperatura constante e a variação da pressão em relação a temperatura, mantendo o volume constante.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.11)$$

- Relação da função de Gibbs, equação (2.12), onde $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ e $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ representam, respectivamente, a variação da entropia em relação a pressão, mantendo a temperatura constante e a variação do volume em relação a temperatura, mantendo a pressão constante.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.12)$$

2.1.4 Calor Específico

O calor específico é definido como a quantidade de energia necessária para se elevar a temperatura de uma unidade de massa em uma unidade de temperatura [2].

A quantidade de energia varia conforme o processo de adição de calor, podendo ser isocórico (i.e., à volume constante) ou isobárico (i.e., à pressão constante). Ao valor requerido no processo isocórico e no processo isobárico, da-se o nome de calor específico à volume constante C_V e calor específico à pressão constante C_P , respectivamente.

2.1.5 Função de Estado

Uma função de estado relaciona as variáveis intensivas de um sistema. Embora existam outros modelos, se alinhando à literatura, o presente trabalho usa a relação de gás ideal [32] em todo desenvolvimento teórico. Nesse modelo, as forças intermoleculares são desconsideradas, o que gera grandes simplificações. Assim, as variáveis de estado estão relacionadas segundo a equação (2.13), onde P é a pressão, V é o volume, n é o número de mols da substância, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura [28].

$$P V = n R T \quad (2.13)$$

2.1.6 Funções para as Propriedades Termodinâmicas C_p^0 , H^0 e S^0

Os valores das propriedades termodinâmicas das espécies podem ser obtidos através de experimentos, por mecânica estatística em conjunto com as propriedades moleculares obtidas através de cálculos de estrutura eletrônica (i.e. cálculos mecânico-quânticos) ou por regras empíricas, como a aditividade de grupo. Através desses métodos, são geradas as bases de dados termodinâmicas [33].

Uma forma amplamente utilizada nos modelos cinéticos [23] para relacionar as informações contidas nas bases de dados termodinâmicas com a temperatura, é o uso de polinômios é encontrada na referência [34]. Nessa modelagem, os valores das propriedades de cada espécie são calculados a partir de quatorze coeficientes polinomiais ajustados aos seus respectivos valores contidos na base de dados termodinâmica levantada em relação

a um estado de referência. Essa questão é denotada pelo sobrescrito zero, formando os chamados polinômios da NASA [35]. São quatorze coeficientes pois, sete são usados para o intervalo de baixa temperatura T_l para T_c , que nas equações são antecedidas pela letra 'l', e o restante para o intervalo de alta temperatura T_c para T_h , que no equacionamento vem precedidas pela letra 'h'.

2.1.6.1 Capacidade calorífica a pressão constante em relação ao estado de referência $C_p^0(T)$

Nesse modelo, $C_{P,j}^0(T)$ denota o calor específico a pressão constante em relação ao estado de referência da j -ésima espécie. R é a constante dos gases ideais e as constantes $a_{1,j}$ até $a_{5,j}$ são ajustadas para cada espécie, conforme o intervalo da temperatura e tem dimensão compatível com o inverso do expoente da temperatura (i.e. $a_{5,j}$ por exemplo, tem dimensão de $[\Theta]^{-4}$). Assim, é válida a relação adimensional (2.14 [34]):

$$\left\{ \begin{array}{l} (T_l \leq T < T_c) \\ \frac{C_{p,j}^0(T)}{R} = la_{1,j} + la_{2,j} T + la_{3,j} T^2 + la_{4,j} T^3 + la_{5,j} T^4 \\ (T_c \leq T \leq T_h) \\ \frac{C_{p,j}^0(T)}{R} = ha_{1,j} + ha_{2,j} T + ha_{3,j} T^2 + ha_{4,j} T^3 + ha_{5,j} T^4 \end{array} \right. \quad (2.14)$$

2.1.6.2 Entalpia em relação ao estado de referência $H^0(T)$

Quando a espécie é tratada como gás ideal o valor da entalpia da j -ésima espécie $\frac{H_j^0(T)}{R T}$ respeita a associação (2.15), [34, 2]:

$$\frac{H_j^0(T)}{R T} = \frac{a_{6,j}}{T} + \int \frac{C_{P,j}^0(T)}{R} dT \quad (2.15)$$

A equação (2.15) em função da constante $a_{6,j}$, pode representar a entalpia de formação em alguma temperatura dentro da faixa de validade. Nos polinômios da NASA [34] é utilizada como condição padrão para os gases [36]. Então, as constantes $a_{1,j}$ até $a_{5,j}$ são as mesmas da equação (2.14) e $a_{6,j}$ é o valor da constante de integração ajustada em função da temperatura da referência [34]. Levando-se em conta os dois intervalos de temperaturas, temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} (T_l \leq T < T_c) \\ \frac{H_j^0(T)}{R T} = la_{1,j} + \frac{la_{2,j}}{2} T + \frac{la_{3,j}}{3} T^2 + \frac{la_{4,j}}{4} T^3 + \frac{la_{5,j}}{5} T^4 + \frac{la_{6,j}}{T} \\ (T_c \leq T \leq T_h) \\ \frac{H_j^0(T)}{R T} = ha_{1,j} + \frac{ha_{2,j}}{2} T + \frac{ha_{3,j}}{3} T^2 + \frac{ha_{4,j}}{4} T^3 + \frac{ha_{5,j}}{5} T^4 + \frac{ha_{6,j}}{T} \end{array} \right. \quad (2.16)$$

2.1.6.3 Entropia no estado de referência $S^0(T)$

Quando a espécie é tratada como gás ideal e está na pressão de referência, o valor da Entropia da j -ésima espécie $\frac{S_j^0(T)}{R}$ respeita a associação (2.17), [34, 28]:

$$\frac{S_j^0(T)}{R} = a_{7,j} + \int \frac{C_{P,j}^0(T) dT}{R T} \quad (2.17)$$

A equação (2.17), pode ser vista também como a parcela da Entropia que depende apenas da temperatura [2].

Assim as constantes $a_{1,j}$ até $a_{5,j}$ são pela definição as mesmas da relação (2.14) e $a_{7,j}$ é o valor da constante de integração ajustada em função da temperatura de referência [34], então levando em conta os dois intervalos de temperatura temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} (T_l \leq T < T_c) \\ \frac{S_j^0(T)}{R} = la_{1,j} \ln(T) + la_{2,j} T + \frac{la_{3,j}}{2} T^2 + \frac{la_{4,j}}{3} T^3 + \frac{la_{5,j}}{4} T^4 + la_{7,j} \\ (T_c \leq T \leq T_h) \\ \frac{S_j^0(T)}{R} = ha_{1,j} \ln(T) + ha_{2,j} T + \frac{ha_{3,j}}{2} T^2 + \frac{ha_{4,j}}{3} T^3 + \frac{ha_{5,j}}{4} T^4 + ha_{7,j} \end{array} \right. \quad (2.18)$$

2.2 Cinética Química Detalhada

A termodinâmica do equilíbrio é capaz de descrever com acurácia processos em que a reação química ocorre em uma escala de tempo muito menor do que efeitos como: difusão, transferência de calor e movimento da fronteira do sistema, pois o equilíbrio é atingido com, teoricamente, nenhuma mudança nas propriedades em função dos efeitos. Então, é válido o balanço de energia, equação (2.1), que considera apenas a contribuição provocada

pela reação química, que é a transformação dos tipos de espécies que formam os reagentes [37] em produtos [38], processo que libera ou consome energia. Mas existem processos onde as escalas de tempo dos efeitos e das reações químicas são próximas. Nesses, uma forma de incluir a contribuição da reação química no balanço de energia, é o uso da cinética química, pois seus modelos tornam possível representar as taxas diferenciais de transformação de reagentes em produtos. Quando se pretende modelar as taxas de transformação das espécies em termos analíticos, pode-se fazer uso da cinética química detalhada. Este ramo da cinética química teve início com os trabalhos publicados pelo físico russo Nikolay Nikolayevich Semyonov no início do século XX [33, 39, 40]. A seguir, apresenta-se os principais conceitos para se entender o modelo da cinética química detalhada, que é amplamente utilizado para representar os processos de combustão [41, 16, 42, 17, 9, 43]. Tais conceitos serão brevemente apresentados, com enfoque no balanço de energia de um sistema fechado², para explicações detalhadas consultar [33, 30, 23, 44, 45, 46, 47].

2.2.1 Reação Elementar

Em geral, em uma reação química os reagentes não são transformados nos produtos diretamente, na maioria das vezes, são gerados outros compostos que reagem entre si em vários passos até que os produtos sejam formados. A esses passos intermediários se dá o nome de reação elementar [48]. Então, um conjunto de reações elementares representam a reação que se quer modelar.

Como exemplo, apresenta-se parte de um modelo cinético químico detalhado para a oxidação do hidrogênio, que pode ser vista na Tabela 1. Note que a estruturação da informação está diferente do padrão CHEMKIN [1].

Tabela 1 – Segmento do conjunto de reações elementares presentes no modelo cinético químico detalhado da oxidação do hidrogênio [9].

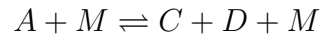
Reações de recombinação/dissociação H ₂ /O ₂					
5 ^a	H ₂ +M=H+H+M	4.57 x 10 ¹⁹	-1.40	105.1	[43]
6 ^b	O+O+M=O ₂ +M	6.17 x 10 ¹⁵	-0.50	0.00	[43]
7 ^c	O+H+M=OH+M	4.72 x 10 ¹⁸	-1.00	0.00	[43]
8 ^{d,e}	H+OH+M=H ₂ O+M	4.50 x 10 ²²	-2.00	0.00	[43] x 2.0

^a Os fatores de eficiência são H₂O=12.0;H₂=2.5.
^b Os fatores de eficiência são H₂O=12.0;H₂=2.5;Ar=0.83;He=0.83.
^c Os fatores de eficiência são H₂O=12.0;H₂=2.5;Ar=0.75;He=0.75.
^d O fator pre-exponencial original A foi multiplicado por 2 aqui.

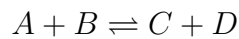
² Reatores químicos de batelada, são um bom modelo para o interior do cilindro do motor a combustão interna alternativo.

Existem três tipos [49] de reação química elementar [46]:

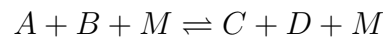
- Unimolecular, onde a espécie A^3 colide com alguma molécula M^4 , provocando sua ruptura e consequente formação de outras espécies [51], tem a forma:



- Bimolecular, o tipo mais comum de reação, quando as espécies A e B^5 colidem se seus níveis de energia e orientação estiverem corretos. Ocorre a reação, que nos modelos cinéticos é representada como segue:



- Trimolecular, pode denotar efeito parecido ao que acontece na reação unimolecular, mas nesse caso em uma reação bimolecular, ou então descrever o choque de três espécies e consequente a reação das mesmas. É assinalada por:



Note que, nos exemplos acima, foi utilizado o símbolo (\rightleftharpoons), pois, em teoria, todas as reações elementares são reversíveis, o que significa que os produtos da reação podem reagir uns com os outros para reformar os reagentes. Mas dentro da terminologia usada para simulações de cinética química, um passo de reação pode ser chamado de irreversível, quando a reação reversa não é levada em conta e esta fica representada pelo símbolo (\rightarrow) [23].

³ As espécies em si são representadas pela sua fórmula química, por exemplo água é H₂O.

⁴ Nos modelos cinéticos essa letra é reservada para representar a soma da contribuição da concentração [50] de todas as espécies do modelo para a reação que à contém, ou seja M não é espécie, seção 2.2.2.2.1.

⁵ Podem ser a mesma ou não, depende da reação, ou seja $B=A$.

O conceito de reação elementar é chave para o modelo da cinética química detalhada, pois nele vale a lei da ação de massa da cinética química [52], e nesse caso, a ordem de reação [53] é o coeficiente estequiométrico. Assim, a taxa de reação respeita a equação (2.19) [54]. A definição das variáveis a seguir vale para as três próximas equações, $(\nu_i, kd_i, j_r, J_r, [X_{j_r}], v_{j_r,i}, kr_i, j_p, J_p, [X_{j_p}], v_{j_p,i}, v_{j,i}, C_j, V \text{ e } I)$. As variáveis são todas relativas a i -ésima reação elementar do modelo cinético que contem a j -ésima espécie em questão, e respectivamente correspondem, a taxa de reação, constante de velocidade direta, j -ésima espécie que participa como reagente, total de espécies que atuam como reagente, concentração da j -ésima espécie dos reagentes, coeficiente estequiométrico da j -ésima espécie reagente, constante de velocidade reversa, j -ésima espécie que participa como produto, total de espécies que atuam como produto, concentração da j -ésima espécie dos produtos, coeficiente estequiométrico da j -ésima espécie produzida, diferença entre os coeficientes estequiométricos da j -ésima especie, concentração da j -ésima espécie, volume do sistema e por fim, total de reações elementares do modelo cinético.

$$\nu_i = kd_i \prod_{j_r=1}^{J_r} [X_{j_r}]^{\nu_{j_r,i}} - kr_i \prod_{j_p=1}^{J_p} [X_{j_p}]^{\nu_{j_p,i}} \quad (2.19)$$

$$v_{j,i} = v_{j_p,i} - v_{j_r,i} \quad (2.20)$$

$$\frac{d(C_j V)}{dt} = V \sum_{i=1}^I v_{j,i} \nu_i \quad (i, \dots, I) \quad (2.21)$$

Combinando as equações (2.19) e (2.20) [54] em (2.21)⁶ [45], temos o sistema de equações diferenciais que determina a variação da concentração das espécies com o tempo no modelo.

Para possibilitar a integração do sistema de equações (2.21), é necessário, primeiramente, determinar cada kd_i e kr_i . O restante do tópico, traz os modelos mais usados para esse fim [26, 54, 25]. Tais modelos são divididos nos subtópicos 2.2.2 e 2.2.3, pelo fato da teoria utilizada para sua obtenção ser diferente. Assim, o sentido que a equação elementar é escrita tem de ser respeitado, pois a constante de velocidade da esquerda para direita é kd_i e no sentido contrário é kr_i [54].

2.2.2 Constante de Velocidade Direta

A seguir, são descritos os modelos para as constantes de velocidade. Os detalhes de como são estruturados os dados para o modelador exprimir a dependência com a temperatura e/ou pressão de cada reação elementar no padrão CHEMKIM [1] são descritos na seção 5.1.

⁶ Considera-se um sistema cujo volume varia em função do tempo.

2.2.2.1 Modelo sem Dependência da Pressão

É o modelo mais simples, onde a constante de velocidade depende apenas da temperatura. O modelo foi proposto em [55, 56], e é descrito pela equação (2.22) [57]. A , β , T , E , T_{ref} e R_c representam, respectivamente, o fator pré-exponencial, o expoente do cociente da temperatura, a temperatura, energia de ativação, a temperatura de referência na qual as constantes foram ajustadas⁷, e a constante dos gases ideais na unidade de energia de ativação⁸.

$$kd_i = A \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^\beta \exp\left(\frac{-E}{R_c T}\right) \quad (2.22)$$

2.2.2.2 Modelo com Dependência da Pressão

Do modelo de gás ideal, desenvolvendo a equação (2.13), temos a relação (2.23). Assim, enquanto a hipótese de solução de gases ideais for válida, a pressão é função da concentração e da temperatura [28].

$$P_j V = n_j RT \rightarrow P_j = \left(\frac{n_j}{V} \right) RT \xrightarrow{\left(\frac{n_j}{V} \right) = C_j} P_j = C_j RT \xrightarrow{\sum P_j = P} P = \sum_{j=1}^j C_j RT \quad (2.23)$$

2.2.2.2.1 A "espécie" M

Como exposto na seção 2.2.1, algumas reações elementares são ativadas somente quando recebem energia de um segundo ou terceiro corpo [59]. Assim, a forma mais simples de equacionar a dependência da constante de velocidade direta com a pressão é fazer o produto da relação (2.24) pela equação (2.22), formando assim a associação (2.25) [54, 26, 25]. Na relação (4.1) $a_{j,i}$ é a eficiência com que a j -ésima espécie provoca a ativação da i -ésima reação elementar. Matematicamente é representada por um peso dado pelo criador do modelo cinético à cada espécie. Pelo formato CHEMKIN [1], todas as espécies tem peso um, a menos que seja declarado outro valor.

$$[M] = \sum_{j=1}^J a_{j,i} X_j \quad (2.24)$$

$$kd_i = [M] \left(A_i \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_c T}\right) \right) \quad (2.25)$$

⁷ Normalmente 1K, tanto é que na referência [57] T_{ref} não fica explícito.

⁸ Em geral, a unidade é diferente da usada nas funções termodinâmicas, por isso a distinção [54], uma boa base de dados para checar as unidades das constantes do modelo cinético é [58].

2.2.2.2.2 Reação Unimolecular de Recombinação

Pela padronização do formato CHEMKIN [1], quando o modelador quer representar esse tipo de reação deve usar a Key-Word "LOW", este tipo é representado pelo seguinte equacionamento [54, 26, 25]:

$$k_0 = A_0 \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\beta_0} \exp\left(\frac{-E_0}{R_c T}\right) \quad (2.26)$$

$$k_\infty = A_\infty \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\beta_\infty} \exp\left(\frac{-E_\infty}{R_c T}\right) \quad (2.27)$$

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \quad (2.28)$$

$$kd_i = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F \quad (2.29)$$

As definições de A_0 , β_0 , T , E_0 , T_{ref} e R_c , A_∞ , β_∞ , E_∞ , são análogas as encontradas na equação (2.22), com a diferença que o sub-índice zero indica o limite de baixa pressão e o outro o de alta pressão. $[M]$ representa o mesmo função já definida, o parâmetro F tem modelagem específica e será abordado nos sub-Tópicos 2.2.2.2.4, 2.2.2.2.5 e 2.2.2.2.6.

2.2.2.2.3 Reação Bimolecular Ativada Quimicamente

Pela padronização do formato CHEMKIN [1], quando o modelador quer representar esse tipo de reação deve usar a Key-Word "HIGH", a única parte que difere do exposto no sub-tópico 2.2.2.2.2, é a que esta se encontra descrita a baixo [54, 26, 25]:

$$kd_i = k_0 \left(\frac{1}{1 + P_r} \right) F \quad (2.30)$$

2.2.2.2.4 Modelo de Lindemann para F

Pela padronização do formato CHEMKIN [1], quando o modelador quer representar esse tipo de relação para F , não deve usar Key-Word alguma, o modelo é o proposto em [60], e o valor de F é o que segue [54].

$$F = 1.0 \quad (2.31)$$

2.2.2.2.5 Modelo de Troe para F

Pela padronização do formato CHEMKIN [1], quando o modelador quer representar esse tipo de relação para F , deve usar a Key-Word "TROE" [61], o que significa utilizar o modelo proposto em [62] e o valor de F é o que segue [54], onde os parâmetros já definidos são os mesmos e α , T^{***} , T^* , T^{**} correspondem ao ajuste de F para a equação elementar em questão. O quarto parâmetro, a menos do modelador explicitar o valor, vale zero [63]. Já os parâmetros c , n são calculados pelas equações, (2.33) e (2.34), respectivamente.

$$\log_{10}(F) = \left[1 + \left[\frac{\log_{10}(P_r) + c}{n - 0.14(\log_{10}(P_r) + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log_{10}(F_{cent}) \quad (2.32)$$

$$c = -0.4 - 0.67 \log_{10}(F_{cent}) \quad (2.33)$$

$$n = 0.75 - 1.27 \log_{10}(F_{cent}) \quad (2.34)$$

$$F_{cent} = (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-T}{T^{***}}\right) + \alpha \exp\left(\frac{-T}{T^*}\right) + \exp\left(\frac{-T^{**}}{T}\right) \quad (2.35)$$

2.2.2.2.6 Modelo SRI para F

Pela padronização do formato CHEMKIN [1], quando o modelador quer representar esse tipo de relação para F , deve usar a Key-Word "SRI", o que significa utilizar o modelo proposto em [64, 54]. Nesse modelo a função X é calculada pela equação (2.37) onde, aa , bb , cc correspondem ao ajuste de F para a equação elementar em questão. Os parâmetros z , e foram inseridos por [54] para dar mais flexibilidade ao modelo,

$$F = z \left[aa \exp\left(\frac{-bb}{T}\right) + \exp\left(\frac{-T}{cc}\right) \right]^X T^e \quad (2.36)$$

$$X = \frac{1}{1 + (\log_{10}(P_r))^2} \quad (2.37)$$

2.2.2.2.7 Modelo PLOG

Pela padronização do formato CHEMKIN [1], quando o modelador quer representar a dependência da constante de velocidade direta com a pressão, deve usar a Key-Word "PLOG", este modelo é a interpolação logarítmica proposta em [54], onde o valor da constante de velocidade direta é interpolada entre as constantes de velocidade de cada faixa de pressão. Então na equação (2.38), k_{fa} é computado da mesma forma que na equação (2.22), mas com os valores dos parâmetros correspondentes a P_{fa} , que é a pressão na faixa anterior à pressão que se quer avaliar representada na equação a baixo por P . Para concluir, k_{fp} é novamente computado da mesma forma que k_{fa} , mas com os valores dos parâmetros correspondentes a P_{fp} que é a pressão na faixa posterior, então cabe ao modelador definir as faixas de pressão e os respectivos parâmetros para a equação (2.22).

$$\ln(kd_i) = \ln(k_{fa}) + (\ln(k_{fp}) - \ln(k_{fa})) \frac{\ln(P) - \ln(P_{fa})}{\ln(P_{fp}) - \ln(P_{fa})} \quad (2.38)$$

2.2.3 Constante de Velocidade Reversa

O cálculo da constante de velocidade reversa é baseado no equilíbrio termodinâmico, onde vale a relação (2.39) [23]. Nesse quociente kr_i , kd_i são as constantes de velocidade reversa e direta, respectivamente, da i -ésima reação elementar e K_{C_i} é a constante de equilíbrio em termos de concentração da mesma reação⁹. Esta terá seu calculo desenvolvido a baixo.

$$kr_i = \frac{kd_i}{K_{C_i}} \quad (2.39)$$

2.2.3.1 Constante de Equilíbrio K_{C_i}

Os cálculos necessários para se calcular a constante de equilíbrio, em termos de concentração, são desenvolvidos como segue.

Primeiramente deve-se calcular a constante de equilíbrio em termos da pressão. O desenvolvimento do cálculo se baseia no fato de que no equilíbrio a diferença entre a energia livre de Gibbs dos reagentes e dos produtos é zero. Assim, a parcela da entropia que depende da pressão é a própria constante de equilíbrio em termos de pressão, dada pela equação (2.42) [28], que pode ser obtida, pois já definimos a entalpia dada pela relação (2.16) e a entropia através da associação (2.18), ambas no estado de referência. Assim, na relação (2.40) temos a diferença entre as somas das entalpias em relação ao estado de referência, dos produtos e dos reagentes, situação análoga na associação (2.41) com a diferença dos cálculos serem feitos à partir da entropia.

⁹ As taxas de variação são em termos de concentração.

$$\frac{\Delta H_{j,i}^0}{RT} = \sum_{j=1}^J v_{j,i} \frac{H_{j,i}^0}{RT} \quad (2.40)$$

$$\frac{\Delta S_{j,i}^0}{R} = \sum_{j=1}^J v_{j,i} \frac{S_{j,i}^0}{R} \quad (2.41)$$

$$K_{P_i} = \exp \left(\frac{\Delta S_{j,i}^0}{R} - \frac{\Delta H_{j,i}^0}{RT} \right) \quad (2.42)$$

A constante de equilíbrio em termos de concentração K_{C_i} está relacionada com a constante de equilíbrio em termos de pressão K_{P_i} pela equação (2.43) [23]. Na equação P_{ref} , R_{kc} são respectivamente a pressão de referência e a constante dos gases ideais¹⁰, $v_{j,i}$ é o mesmo definido na relação (2.20).

$$K_{C_i} = K_{P_i} \left(\frac{P_{ref}}{R_{kc} T} \right)^{\sum_{j=1}^J v_{j,i}} \quad (2.43)$$

2.3 Problemas Stiff

O sistema de equações diferenciais gerado por (2.21) caracteriza-se por ser um problema especial do ponto de vista matemático, de modo que métodos numéricos consagrados de integração explícita não se comportam como esperado na sua solução [65, 66, 67]. Esse tipo de problema se denomina "Stiff"¹¹, onde a definição matemática formal não é consensual na academia [68, 65]. Então, o trabalho não apresentará definições nesse sentido, mas do ponto de vista da aplicação em cinética química, pode-se dizer que a fonte dessa particularidade advém da diferença entre as constantes de velocidade nas reações elementares, pois dentro do mesmo problema elas podem distar várias ordens de grandeza. Logo, há espécies que são consumidas/geradas em taxas muito diferentes das outras, por isso se fazem necessárias técnicas de integração específicas.

Felizmente, existem alguns integradores numéricos já consagrados para a solução desse tipo de problema. No trabalho, para se alinhar ao "benchmark" dos outros pacotes computacionais disponíveis, e também por sua relativa velocidade e confiabilidade, foi utilizado o integrador VODE¹² [69, 70, 71, 72, 73, 74, 26, 75], esse integrador opera usando fórmulas de diferenciação regressiva escaláveis até ordem cinco.

¹⁰ Foi utilizado o subscrito *kc* para evidenciar o fato que a unidade da constante deve escolhida de modo a manter a coerência dimensional com a constante de velocidade.

¹¹ Rígido, tradução livre.

¹² Atualmente o integrador se chama CVODE, foi usado o nome VODE em função das referências antigas. Pode aparecer também com o nome de DVODE, nesse caso o "D"(double) significa precisão dupla no ponto flutuante.

3 Motor à Combustão Interna Alternativo

O motor a combustão interna alternativo é um tipo de máquina que converte calor em trabalho útil ciclicamente. Para isso, é projetado de modo a confinar em seu interior, a combustão da mistura ar-combustível, canalizando a expansão dos gases quentes com o fim de deslocar o pistão dentro do cilindro, ação que é transformada em rotação pelo mecanismo biela-manivela Figura 2. Como os motores a combustão interna alternativos são um tipo de tecnologia com alto interesse econômico e elevados custos de fabricação, seu estudo e desenvolvimento fica concentrado na indústria, onde as questões de proteção e exploração econômica da propriedade intelectual levam a muitas concepções para os arranjos físicos, configurações e operação dos componentes. A literatura aborda de forma bem mais completa vários aspectos não destacados nesse capítulo, para estudo detalhado consultar [13, 76].

Existem vários conceitos chaves para o bom entendimento e comunicação no que diz respeito aos motores de combustão interna alternativos, as siglas definidas a seguir serão usadas em todo o trabalho.

- Diâmetro do pistão (d): Na Figura 3 o pistão é a peça vermelha. Está representado graficamente na Figura 2, e seu diâmetro é $d = \overline{ZW}$;
- Comprimento da biela (b): Na Figura 3 a biela é a peça rosa. Está representada graficamente na Figura 2, e seu comprimento é $b = \overline{MB}$;
- Comprimento da manivela (m): Na Figura 3 a peça azul é o eixo de manivelas, peça que é a soma de várias manivelas em série, está representada graficamente na Figura 2 e seu comprimento é $m = \overline{EM}$;
- Ângulo da manivela (θ): Ângulo medido em relação a horizontal, cresce no sentido horário. Está representado graficamente na Figura 2;
- Ponto morto superior (PMS): É o angulo em que a manivela se encontra quando o pistão está no máximo de sua trajetória equação (4.8) [13];
- Ponto morto inferior (PMI): É o angulo em que a manivela se encontra quando o pistão está no mínimo de sua trajetória equação (4.9) [13];
- Excentricidade (ex): É a distância na horizontal entre a linha de deslizamento do pistão e o centro da manivela. Está representada graficamente na Figura 2 e seu comprimento é $ex = \overline{OE}$;

- Taxa de compressão (r): É a razão de diminuição do volume, aplicada na etapa de compressão.
- Volume morto (V_m): É o volume da câmara de combustão quando o pistão encontra-se no *PMS*;
- Etapa: É o resultado da atuação sincronizada entre os componentes do motor no intuito de realizar as ações necessárias para que o ciclo seja fechado. Ocorrem na sequência, admissão, compressão, explosão e exaustão;
- Válvulas de admissão e exaustão: Dispositivos que regulam a entrada¹ ou a saída² do fluido de trabalho³ da câmara de combustão. Na Figura 3 é a peça cinza por dentro da mola vermelha.
- Etapa de admissão: Ação que promove a entrada de novo fluido de trabalho para o interior do cilindro;
- Etapa de compressão: Ação que provoca a diminuição do volume do fluido de trabalho;
- Etapa de explosão: Ação que retira energia do fluido de trabalho, através de sua expansão;
- Etapa de exaustão: Ação que garante a saída dos gases provenientes da combustão do fluido de trabalho de dentro do cilindro;
- Superfície superior do pistão: Forma da parte superior do pistão. É ela que fica em contato com a mistura ar-combustível. É a área laranja na Figura 3.
- Superfície da camisa exposta a mistura: Cilindro compreendido entre a superfície superior do pistão e o plano que contém o *PMS*. É a área amarela na Figura 3.
- Câmara de combustão: Cavidade compreendida entre a face superior do pistão no *PMS*, eventualmente uma parte da camisa e a superfície moldada que fecha o cilindro. Na Figura 3 é a área roxa.

Para o motor operar de forma contínua é necessário que o mesmo faça uma sequência coordenada de ações. A forma com que essas ações são executadas e o arranjo físico para tal, dá origem aos vários subtipos de motores a combustão interna alternativos. As ações tomadas nas etapas de admissão e expansão são responsáveis por dividir em dois tipos a maioria dos motores à combustão interna alternativos fabricados, e os tornam tecnologias com diferenças profundas, que são, admitir a mistura ar-combustível e

¹ Válvula de admissão.

² Válvula de descarga.

³ O fluido para e do qual o calor é transferido durante o ciclo [2].

ignita-la através de uma centelha (i.e. Ciclo Otto) e admitir apenas ar e em função do calor gerado na compressão, inflamar o combustível injetado posteriormente (i.e. Ciclo Diesel) [13]. Nas Figuras 4 e 5 pode ser observado a grande variedade possível de configurações físicas e sistemas associados a um motor a combustão interna alternativo.

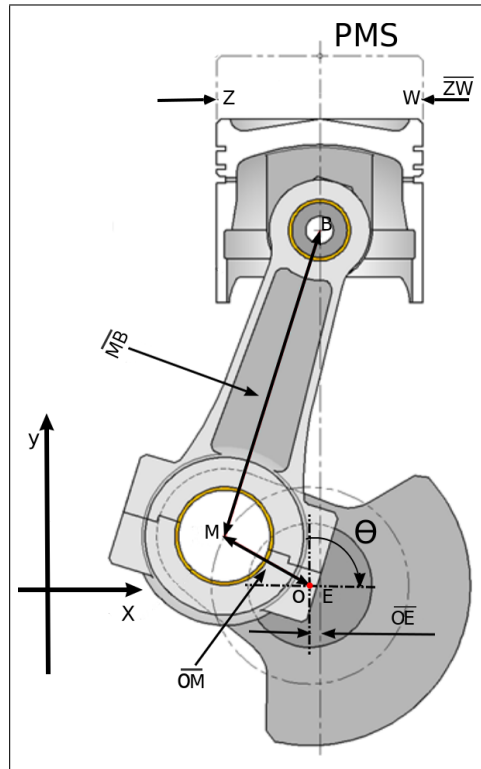


Figura 2 – Geometria do Mecanismo Biela Manivela [3].

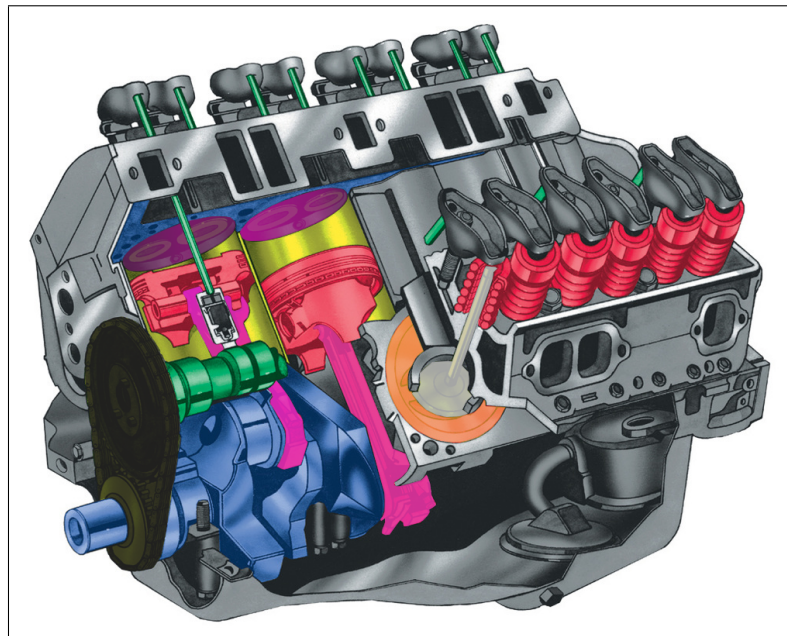


Figura 3 – Superfícies de Troca Térmica [4].

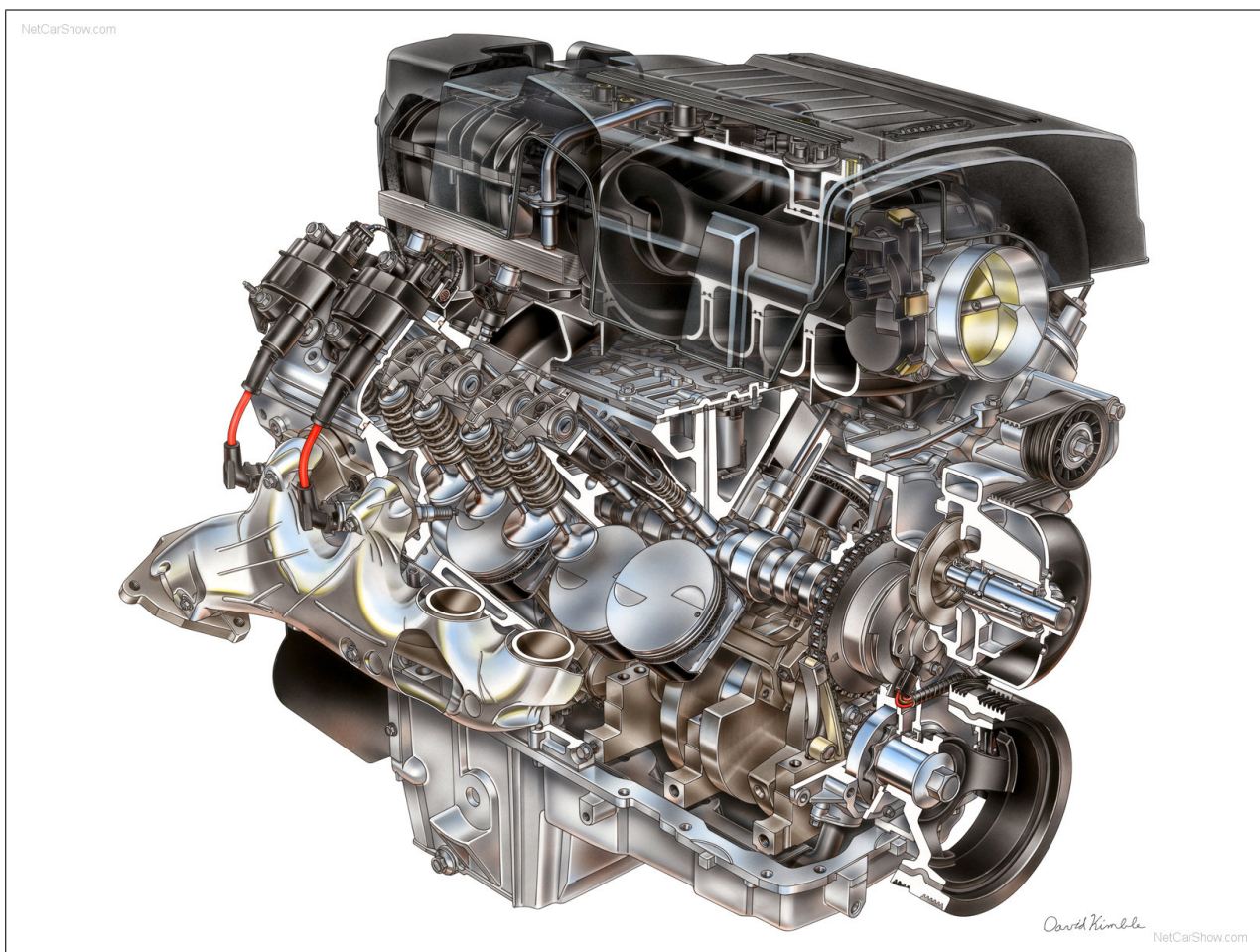
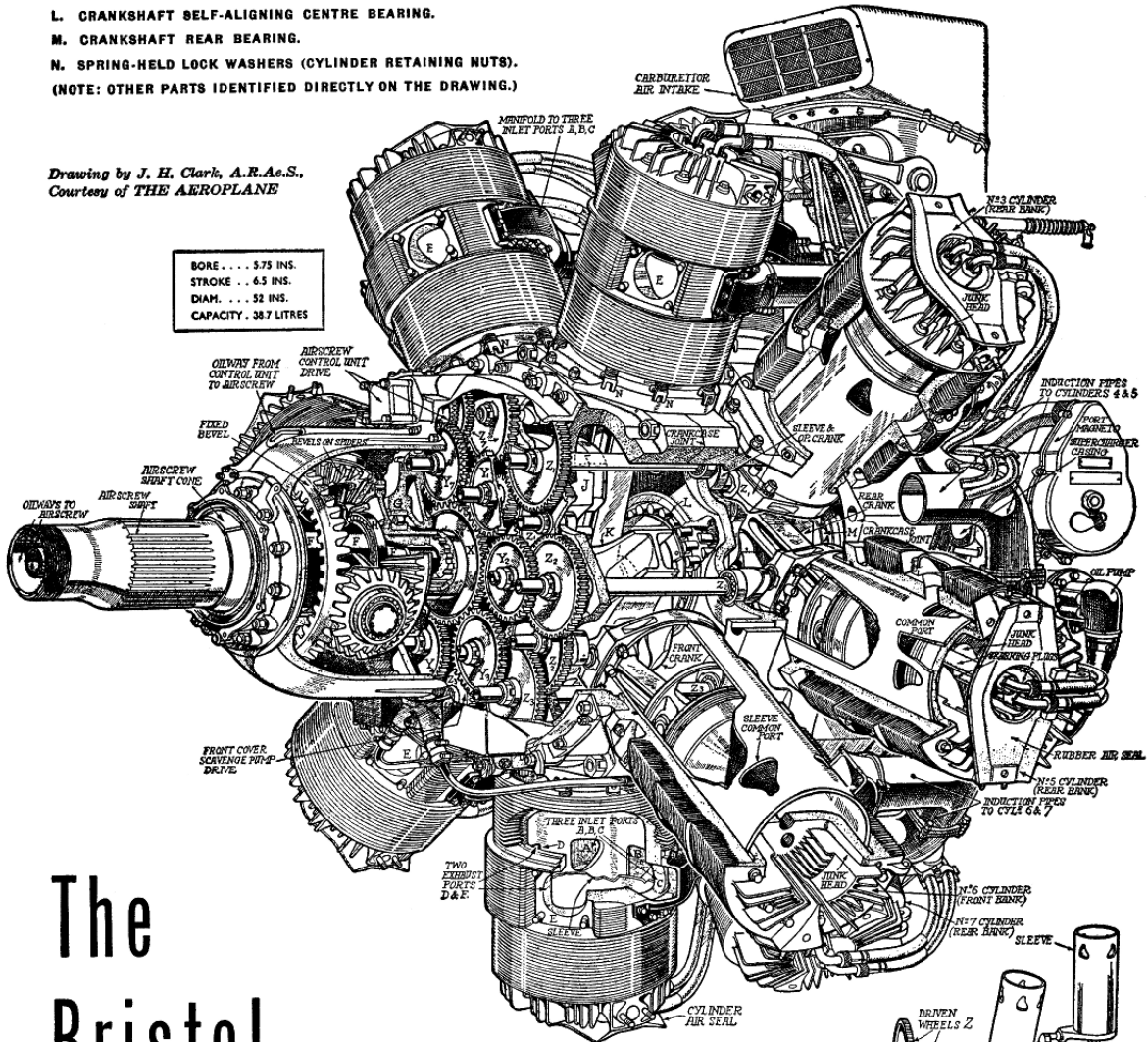


Figura 4 – Motor moderno [5].

- F. SPIDER SHAFT (ONE PIECE WITH AIRSCREW DRIVE-SHAFT).
 - G. ROLLER BEARING (REDUCTION GEAR DRIVING WHEEL).
 - H. BALL BEARING (REDUCTION GEAR THRUST).
 - J. CRANKSHAFT BALANCE WEIGHT.
 - K. MASTER ROD (NO. 4 CYLINDER FRONT BANK).
 - L. CRANKSHAFT SELF-ALIGNING CENTRE BEARING.
 - M. CRANKSHAFT REAR BEARING.
 - N. SPRING-HELD LOCK WASHERS (CYLINDER RETAINING NUTS).
- (NOTE: OTHER PARTS IDENTIFIED DIRECTLY ON THE DRAWING.)

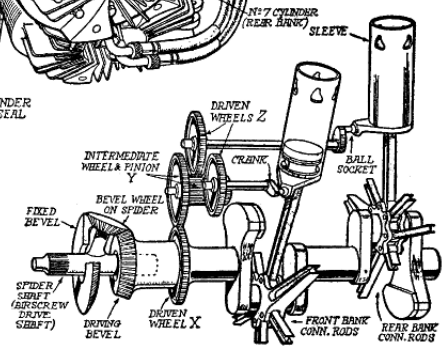
Drawing by J. H. Clark, A.R.Ae.S.,
Courtesy of THE AEROPLANE

BORE . . . 5.75 INS.
STROKE . . . 6.5 INS.
DIAM. . . . 52 INS.
CAPACITY . 38.7 LITRES



The Bristol Hercules

Wonder how a sleeve-valve motor works? This cut-away of Britain's 1,600 h. p. two-row tells the story.



THE PRINCIPLE OF THE OPERATION OF SLEEVES AND METHOD OF DRIVE TO THEM IS SHOWN AT BOTTOM, RIGHT. FROM THIS PURELY DIAGRAMMATIC VIEW THE WAY IN WHICH THE TRAIN IS BUILT INTO THE MOTOR CAN BE TRACED ON THE DETAIL DRAWING. THE SLEEVES RECIPROCATE AND TURN IN THE CYLINDERS, AT THE SAME TIME EXPOSING THE PORTS AS SHOWN IN THE "EXHAUST" AND "INDUCTION" DIAGRAMS.

TIMING GEAR SYSTEM WORKS THUS:

SHAFT WHEEL X DRIVES 7 INTERMEDIATE WHEELS AND PINIONS Y_1 Y_2 — Y_7 .

EACH INTERMEDIATE WHEEL PINION (Y) DRIVES TWO WHEELS, AS Y_1 DRIVES Z_1 Z_2 .

EACH PAIR OF DRIVEN WHEELS Z DRIVE TWO SLEEVE CRANKS, ONE TO FRONT BANK, ONE TO REAR BANK.

Figura 5 – Motor Radial [6].

3.1 Motor a Combustão Interna Alternativo HCCI

O presente trabalho tem como foco o motor HCCI, que é caracterizado por admitir a mistura ar-combustível e ignita-la através de sua compressão. Este tipo de operação apresenta maior eficiência e menor emissão de compostos nitrogenados, quando comparado a motores à ignição por centelha e por compressão [14]. A redução drástica na emissão de NO_x por esse tipo de motor é possível graças a sua capacidade de operar com misturas de ar-combustível muito diluídas, o que permite a queima em menor temperatura [77]. Os estudos com esse tipo de processo de combustão datam na literatura do ano de 1979 [78, 79, 80].

Ao contrário dos motores convencionais, que tem condição de induzir um evento para desencadear o início da combustão⁴, no motor HCCI o processo é totalmente controlado pela cinética química, o que gera um dos principais desafios da combustão HCCI, o controle do ponto de ignição⁵, pois o início da combustão depende, em última análise [81], das propriedades da mistura ar-combustível⁶, do EGR⁷, composição, taxa de compressão, temperatura do motor, transferência de calor entre motor/mistura e outros parâmetros dependentes do motor.

O próximo capítulo tratará da construção do modelo observado-se suas características e parâmetros relevantes à operação e ao controle da ignição da mistura.

⁴ Injeção do combustível e centelha da vela de ignição, respectivamente, o motor a combustão por compressão e motor a combustão por centelha.

⁵ O momento em que a mistura explode.

⁶ Propensão à autoignição, concentração, temperatura de entrada, homogeneidade e calor latente de vaporização do combustível.

⁷ Sigla em inglês para Exhaust Gas Recirculation ou Recirculação dos gases de escape.

4 O Modelo

Este trabalho tem como propósito apresentar um modelo para descrever a variação da energia dentro do cilindro de uma parte do ciclo de um motor HCCI movido à combustão do gás natural, que é modelada segundo o mecanismo GRI-MECH 3.0 [7], parte esta onde as válvulas de admissão e descarga se encontram fechadas, o que representa um momento do início da etapa de compressão e termina no máximo, ao final da etapa de explosão, a depender do acerto dos sistemas de controle. Para resolver o balanço de energia que representa esse recorte, é necessário considerar a cinética química do fluido de trabalho, o movimento do mecanismo biela-manivela e a troca térmica entre o fluido de trabalho e o motor. Assim, nas seções a seguir serão desenvolvidas as equações que representam essas considerações.

4.1 Relações Geométricas para os Motores Alternativos com Excentricidade

O mecanismo biela-manivela é responsável por transformar o movimento linear do pistão em rotação. A seguir, as relações geométricas que regem seu movimento são desenvolvidas. Na Figura 6, a manivela é o elemento que tem como único movimento possível o giro em torno do ponto E^1 . A biela é o elemento que tem o movimento de giro em torno do ponto M^2 e sua outra extremidade, B , fica confinada à deslizar ao longo da reta $x = 0$. O ângulo da manivela é θ .

As relações para o mecanismo foram levantadas com base na referência [82]. Assim o desenvolvimento se dá como segue.

No plano, as coordenadas do ponto M, B são orientadas, respectivamente, pelas equações (4.1) e (4.2).

$$M = \begin{cases} m \cos(\theta(t)) \\ m \sin(\theta(t)) \end{cases} \quad (4.1)$$

$$B = \begin{cases} ex \\ y \end{cases} \quad (4.2)$$

Na equação (4.1), temos $\theta(t)$ segundo a relação (4.3), pois foi considerada a variação uniforme de θ com o tempo.

¹ Pode ser deslocado ou não em relação à origem.

² Extremidade da manivela.

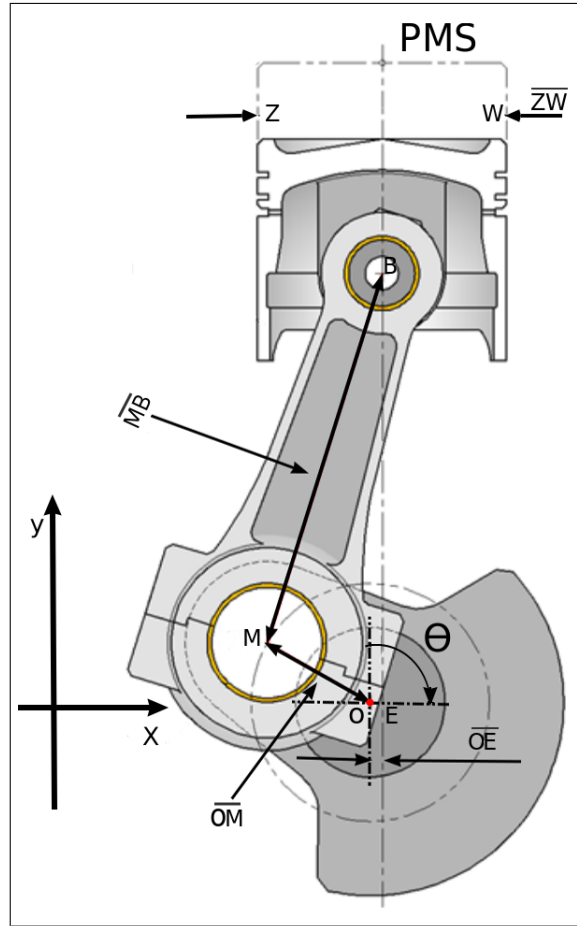


Figura 6 – Mecanismo Biela Manivela [3].

$$\theta(t) = \theta_0 + \omega t \quad (4.3)$$

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \omega \quad (4.4)$$

A restrição do mecanismo é: $b = \overline{MB}$ como consta no Capítulo 3, então vale:

$$(B - M) \cdot (B - M) = b^2 \quad (4.5)$$

Substituindo as equações (4.1) e (4.2) em (4.5):

$$y^2 - (2m \operatorname{sen}(\theta(t)))y + (m^2 + ex^2 - 2exm \cos(\theta(t)) - b^2) = 0 \quad (4.6)$$

A única solução possível para a equação quadrática (4.6), segundo a definição das posições na Figura 6 é a relação (4.7):

$$y(t) = m \operatorname{sen}(\theta(t)) + \sqrt{b^2 - ex^2 + 2exm \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2} \quad (4.7)$$

A máxima posição alcançada pelo mecanismo ocorre quando $\theta = PMS$, e a biela e a manivela, se alinham de modo que seus comprimentos são somados. Também nesse momento a posição do pistão é máxima como visto na Figura 3. Quando estas se alinham de modo a terem seus comprimentos subtraídos, temos o mínimo PMI . Assim, valem as equações, (4.8), (4.10) e (4.9), respectivamente.

$$\theta_{PMS} = \arctan \left(\frac{\sqrt{(b+m)^2 - ex^2}}{ex} \right) \quad (4.8)$$

$$\theta_{PMI} = \pi + \arctan \left(\frac{\sqrt{(b-m)^2 - ex^2}}{ex} \right) \quad (4.9)$$

$$y_{max} = \sqrt{(m+b)^2 - ex^2} \quad (4.10)$$

As equações (4.11) e (4.12), foram estabelecidas considerando que o mecanismo parte de $\theta(0) = \theta_{PMI}$, então valem as relações a baixo, onde A_{ccg} é a área da camisa em contato com o fluido de trabalho.

$$V(t) = V_m + \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \left(y_{max} - m \operatorname{sen}(\theta(t)) - \sqrt{b^2 - ex^2 + 2exm \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2} \right) \quad (4.11)$$

$$A_{ccg}(t) = (\pi d) \left(y_{max} - m \operatorname{sen}(\theta(t)) - \sqrt{b^2 - ex^2 + 2exm \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2} \right) \quad (4.12)$$

As equações (4.13) e (4.14), são as derivadas em relação ao tempo das equações (4.11) e (4.7), respectivamente.

$$\frac{dV(t)}{dt} = \omega \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \left(- \frac{2m^2 \operatorname{sen}(\theta(t)) \cos(\theta(t)) - 2mex \operatorname{sen}(\theta(t))}{2\sqrt{b^2 - ex^2 + 2mex \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2}} - m \cos(\theta(t)) \right) \quad (4.13)$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = \omega \left(- \frac{2m^2 \operatorname{sen}(\theta(t)) \cos(\theta(t)) - 2mex \operatorname{sen}(\theta(t))}{2\sqrt{b^2 - ex^2 + 2mex \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2}} - m \cos(\theta(t)) \right) \quad (4.14)$$

4.2 Transferência de Calor

O modelo de transferência de calor foi escolhido com base na análise dos resultados obtidos por [83, 84], que fazem a comparação entre os consagrados modelos de transferência de calor do gás para o motor de [85, 86, 87]. O primeiro, destaca o modelo de Hohenberg [85] como tendo a melhor correlação com o experimento prático. O segundo, propõe um novo modelo [88] e os compara, pelos seus resultados, concluindo que o modelo de Hohenberg é o mais próximo do experimento entre os modelos antigos analisados. Com base nos resultados, foi escolhido o modelo de Hohenberg [85] que define todas as unidades dos parâmetros no S.I. (sistema Internacional), a menos da pressão que se encontra em [bar] e preconiza a seguinte relação para o coeficiente de convecção h , onde C_1 , C_2 são constantes para adequar a equação à geometria do motor. Os valores sugeridos são, 130 e 1.4, respectivamente e V , P , T , v_p são, o volume do fluido de trabalho, pressão do fluido de trabalho, temperatura do fluido de trabalho e velocidade do pistão.

$$h = C_1 V^{-0.06} P^{0.8} T^{-0.4} (v_p + C_2)^{0.8} \quad (4.15)$$

Tendo o coeficiente de convecção definido na equação (4.15) o fluxo de calor $\frac{dQ(t)}{dt}$ [83] fica definido pela equação (4.16), onde h é definido na equação (4.15), A_{cc} é a área da câmara de combustão, T é a temperatura do gás, T_{cc} é a temperatura da câmara de combustão, A_p é a área da superfície do pistão, T_p é a temperatura da superfície do pistão, A_{ccg} é a área da camisa exposta ao gás e T_{ccg} é a temperatura da camisa.

$$\frac{dQ(t)}{dt} = h (A_{cc} (T_{cc} - T) + A_p (T_p - T) + A_{ccg} (T_{ccg} - T)) \quad (4.16)$$

4.3 Balanço de Energia

Pelas considerações feitas no início do capítulo, o balanço de energia é desenvolvido como segue. Recapitulando a equação (2.1), os dois primeiros termos são iguais a zero, pois não existe fluxo de massa³. Combinando-se a equação (2.2) na forma diferencial, e reconhecendo que a única interação de trabalho é a compressão do sistema temos:

$$\begin{aligned} dH &= dU + P dV + V dP \\ dU &= dH - V dP - P dV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dU + P dV - dQ &= 0 \\ dH - V dP - P dV + P dV - dQ &= 0 \end{aligned}$$

³ As válvulas de admissão e descarga se encontram fechadas.

$$dH - V dP - dQ = 0 \quad (4.17)$$

A entalpia, na forma diferencial, quando expressa como função da temperatura, pressão e composição é representada pela equação (4.18) abaixo [2, 29], onde dH_j é a variação diferencial da entalpia da j -ésima espécie. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_j, n_j} dT$ representa a derivada parcial da entalpia em relação à temperatura considerando a pressão e composição constantes. dT é a variação diferencial da temperatura. $\left(\frac{\partial H}{\partial P_j}\right)_{T, n_j}$ denota a derivada parcial da entalpia em relação a pressão, considerando a temperatura e composição constantes. dP_j é a variação diferencial da pressão. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{T, P_j, n_x(x \neq j)}$ denota a derivada parcial da entalpia, em relação a composição, considerando temperatura, pressão e composição das outras espécies constantes. Finalmente, dn_j é a variação diferencial da j -ésima espécie.

$$dH_j = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_j, n_j} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P_j}\right)_{T, n_j} dP_j + \left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{T, P_j} dn_j \quad (4.18)$$

Pela definição temos a equação (4.19), onde $C_{P,j}$ é o calor específico da j -ésima espécie à pressão constante e $\left(\frac{dH}{dT}\right)_{P_j, n_j} dT$ é o produto da variação da entalpia em relação a temperatura, mantendo a pressão e a composição constantes com a variação da temperatura.

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_{P_j, n_j} dT = n_j C_{P,j} dT \quad (4.19)$$

O segundo termo pode ser desenvolvido como segue:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial H}{\partial P_j}\right)_{T, n_j} dP_j \xrightarrow{\text{Eq.(2.6)}} \left(V + T \left(\frac{dS}{dP_j}\right)\right)_{T, n_j} dP_j \\ & \left(V + T \left(\frac{dS}{dP_j}\right)\right)_{T, n_j} dP_j \xrightarrow{\text{Eq.(2.12)}} \left(V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)\right)_{P_j, n_j} dP_j \\ & \left(V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)\right)_{P_j, n_j} dP_j \xrightarrow{\text{Eq.(2.13)}} \left(\left(\frac{T n_j R}{P_j}\right) - T \left(\frac{n_j R}{P_j}\right)\right)_{P_j, n_j} dP_j \\ & \left(\left(\frac{T n_j R}{P_j}\right) - T \left(\frac{n_j R}{P_j}\right)\right)_{P_j, n_j} dP_j = 0 \\ & \left(\frac{\partial H}{\partial P_j}\right)_{T, n_j} dP_j \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (4.20)$$

O terceiro termo é a entalpia molar parcial [45, 89], assim:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{T, n_x(x \neq j)} dn_j \rightarrow \bar{H}_j dn_j \quad (4.21)$$

Combinando as equações (4.19), (4.20) e (4.21) na relação (4.18) temos:

$$dH_j = n_j C_{P,j} dT + \bar{H}_j dn_j \quad (4.22)$$

Até agora temos a equação (4.17) na forma:

$$n_j C_{P,j} dT + \bar{H}_j dn_j - V dP_j - dQ = 0$$

Para desenvolver $-V dP_j$ em termos de temperatura e composição, usamos a função de estado (2.13). Assim, $-V dP$ fica:

$$P_j = \frac{n_j R T}{V} \rightarrow dP_j = \frac{R}{V^2} [(T dn_j + n_j dT) V - n_j T dV]$$

$$-V dP_j = -R \left[(T dn_j + n_j dT) - \frac{1}{V} n_j T dV \right] \quad (4.23)$$

Substituindo as equações (4.22) e (4.23) na equação (4.17), e ainda, modelando o sistema como sendo uma mistura ideal [90] de J gases e multiplicando ambos os lados por $\frac{1}{V}$, temos a equação (4.24), onde C_j é a concentração da j -ésima espécie.

$$\sum_j^J \left[(C_j C_{P_j} - R C_j) dT + \frac{R}{V} C_j T dV + (\bar{H}_j - R T) dC_j \right] - \frac{1}{V} dQ = 0 \quad (4.24)$$

Finalmente, podemos fazer a derivada temporal da equação (4.24) e teremos:

$$\sum_j^J \left[(C_j C_{P_j} - R C_j) \frac{dT}{dt} + \frac{R}{V} C_j T \frac{dV}{dt} + (\bar{H}_j - R T) \frac{dC_j}{dt} \right] - \frac{1}{V} \frac{dQ}{dt} = 0 \quad (4.25)$$

A equação (4.25) pode ser integrada para representar a evolução da temperatura do sistema com o tempo, conhecendo-se a concentração e temperatura iniciais do sistema e o tempo, pois todos os termos como já demonstrado, são função desses parâmetros.

4.4 GRI-Mech 3.0

O GRI-Mech é o modelo cinético escolhido para simular a combustão do gás natural. Trata-se da terceira versão do modelo cinético proposto pelo extinto grupo GRI⁴, disponível online⁵, desde 30 de julho 1999. Apesar da idade o modelo é bastante atual e muito citado na literatura especializada, como em [16, 91, 92, 93].

O modelo é composto de 53 espécies químicas que participam de 325 reações elementares. Contém também as respectivas constantes de ajuste das funções termodinâmicas, além de trazer os modelos e parâmetros das constantes de velocidade. O GRI-Mech foi otimizado para a faixa de temperaturas de 1000 *K* a 2500 *K*, pressões de 1333,22 *Pa* a $1,013e + 6$ *Pa*, e estequiometria [94] de 0,1 a 5, levando-se em conta setenta e sete alvos⁶, entre tempo de ignição, perfil de concentração de espécies e velocidade de chama [7].

O GRI-Mech 3.0 foi otimizado para metano e o gás natural. Como tal, inclui reações que estão envolvidas na combustão de outros constituintes do gás natural⁷. No entanto, como a otimização não incluiu alvos relevantes para outros combustíveis, o GRI-Mech3.0 não deve ser usado para modelar a combustão de combustíveis puros como metanol, propano, etileno e acetileno, embora esses compostos estejam na lista de espécies GRI-Mech3.0. Alguns aspectos da química da combustão de gás natural não são descritos pelo modelo, como a formação de fuligem e a química envolvida na redução não catalítica seletiva do *NO_x* [7]. A Figura 7 ilustra um trecho do GRI-Mech 3.0.

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/
TROE/	.7824	271.00	2755.00 6570.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+HCO<=>H2+CO	7.340E+13	.000	.00
H+CH2O(+M)<=>CH2OH(+M)	5.400E+11	.454	3600.00
LOW /	1.270E+32	-4.820	6530.00/
TROE/	.7187	103.00	1291.00 4160.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2O(+M)<=>CH3O(+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/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2O<=>HCO+H2	5.740E+07	1.900	2742.00

Figura 7 – Trecho do GRI-Mech 3.0 [7].

⁴ <<http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/overview.html>>

⁵ <<http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html#thefiles>>

⁶ Artigos científicos com medições precisas dos valores.

⁷ Por exemplo, etano e propano.

5 A Implementação Computacional

5.1 UFRRJcin

O código, que encontra-se anexo no Apêndice-A, foi desenvolvido com base na linguagem Python [95]. O código tem como princípio carregar uma entrada no padrão CHEMKIN [1] e retornar funções executáveis para a linguagem implementada¹. Isso é feito criando-se sequências de *strings*², que são depois salvas. Esse método cria a possibilidade das saídas estarem em qualquer linguagem, bastando somente adequar a sintaxe das *strings* para que fiquem de acordo. A seguir, os blocos serão associados ao referencial teórico. O próprio código apresenta comentários que explicam os detalhes do padrão CHEMKIN [1].

- Linhas 1 a 47: Inicialização de variáveis. Atentar para as linhas 6 e 9, que, respectivamente, devem conter o caminho com o nome do arquivo de texto do modelo cinético, arquivo este que deve estar na extensão *.txt* e conter os dados no padrão CHEMKIN [1] referentes a termodinâmica e as reações elementares e o caminho da pasta onde as saídas serão salvas.
- Linhas 48 a 590: Onde é iterada a lógica que lê o arquivo de texto linha a linha para extrair as informações e montar as funções derivadas do modelo cinético.
- Linhas 49 a 51: Implementa a codificação do padrão CHEMKIN em que o carácter '!' indica que a linha deve ser ignorada.
- Linhas 53 a 139: São captados os dados referentes às funções termodinâmicas (2.14), (2.16) e (2.18).
- Linhas 141 a 169: São levantados os dados da equação (2.22).
- Linhas 172 a 182: É tratado o sentido da reação, se é reversível ou irreversível.
- Linhas 183 a 377: Direcionadas ao tipo de modelo, para a constante de velocidade direta entre os modelos sub-tópicos 2.2.2.2.1, 2.2.2.2.2, 2.2.2.2.3, 2.2.2.2.4, 2.2.2.2.5 e 2.2.2.2.6.
- Linhas 378 a 408: Caso seja apenas o modelo descrito em 2.2.2.2.1.
- Linhas 410 a 469: Quando o modelo é descrito por 2.2.2.2.7.
- Linhas 470 a 472: Quando o modelo é descrito pela equação (2.22).

¹ No caso o código em anexo, retorna as saídas em Python.

² Nome dado ao tipo de variável que armazena uma sequência de caracteres.

- Linhas 473 a 478: Levantam os dados de: nome da espécie e sua estequiometria (na reação elementar, no lado esquerdo), informações que vão ser usadas para montar as Relações (2.19) e (2.20).
- Linha 479: Contador das espécies lidas no lado esquerdo da reação elementar.
- Linhas 481 a 491: Levantam os dados de: nome da espécie e sua estequiometria (na reação elementar, no lado direito), informações que vão ser usadas para montar as Relações (2.19) e (2.20).
- Linhas 493 a 500: Para calcular a associação (2.20).
- Linhas 540 a 597: Montam a equação (2.19).
- Linhas 603 a 608: Reiniciam as variáveis relevantes ao laço e atualizam o contador de linha.
- Linhas 614 a 617: Montam, testa³ e grava a função (2.14).
- Linhas 619 a 622: Montam, testam e gravam a função (2.16).
- Linhas 624 a 627: Montam, testam e gravam a função (2.18).
- Linhas 629 a 632: Montam, testam e gravam a função que calcula a pressão do sistema (2.23).
- Linhas 634 a 638: Montam, testam e gravam a função que atualiza o vetor com as constantes de velocidade direta de cada reação elementar definida no sub-tópico 2.2.2.
- Linhas 640 a 643: Montam, testam e gravam a função que atualiza o vetor com as constantes de velocidade reversa de cada reação elementar definida no sub-tópico 2.2.3.
- Linhas 649 a 663: Montam, testam e gravam a função (2.21).
- Linhas 665 a 667: Criam o arquivo com a extensão *.txt* que guarda o nome das espécies.

³ Comando `exec()`. Se a linguagem de saída for trocada esse comando tem de ser retirado, pois esta função executa apenas funções Python.

5.2 Simulador

O código, que encontra-se anexo no Apêndice-B, foi implementado em Python e tem como função integrar o balanço de energia proposto, carregando as funções geradas pelo UFRRJcin. Observa-se sua descrição linha a linha a baixo.

- Linhas 5 a 7: Carregam os pacotes *Numpy* [96] e *Assimulo* [97], que são responsáveis, respectivamente, por fornecer as funções matemáticas gerais e opera-las nos vetores, e viabilizar em Python o integrador CVODE, descrito em (2.3).
- Linhas 9 e 10: Carregam os pacotes *Pandas* [98] e *Matplotlib* [99], que são responsáveis, respectivamente, por trabalhar a exportação dos dados computados pelo código para dados estruturados e gerar os gráficos com os dados.
- Linhas 47 a 146: Onde todos os modelos descritos no trabalho estão implementados como funções Python. No código é destacado cada modelo individualmente.
- Linhas 147 a 214: Onde todas as integrações são propriamente feitas. As condições iniciais são estabelecidas e os ajustes do integrador [100] são setados. Atentar para os Bits, *Isoc* e *Adia* que, quando recebem o valor 1, fazem o problema ser isocórico e adiabático, respectivamente.
- Linhas 215 a 230: Pós processamento, onde funções podem ser aplicadas aos dados gerados pelo integrador.
- Linhas 231 a 255: Onde o pacote *Pandas* é aplicado para estruturar os dados.
- Linhas 256 a 273: Onde o pacote *Matplotlib* é aplicado para gerar os gráficos com os dados.

6 Resultados

A primeira etapa de validação do UFRRJcin junto com o Simulador, foi testá-los em relação ao cálculo de tempo de ignição¹ comparando seus resultados com os dos códigos, KINTECUS e CANTERA além dos resultados apresentados como resultado pela equipe do GRI-Mech3.0² [8]. Assim, os dados estão ordenados na Tabela 2, e podem ser visualizados na Figura 8.

Tabela 2 – Comparação UFRRJcin, KINTECUS, CANTERA e GRI-Mech 3.0.

T [K]	P [atm]	CH4 [%]	C2H6 [%]	C3H8 [%]	O2 [%]	Ar [%]	EXPERIMENTO [μs]	KINTECUS [μs]	CANTERA [μs]	UFRRJcin [μs]	GRI-Mech [μs]
1500	1,8	9,1	0	0	18,2	72,7	800	743	710	713	666
1700	2,04	9,1	0	0	18,2	72,7	105	105	110	117	110
1600	3,8	33,3	0	0	13,3	53,4	335	321	330	343	314
1600	0,25	0	0,5	0	1,8	97,7	436	425	460	463	477
1600	0,25	0	0,5	0	5	94,5	222	211	220	223	224
1410	2,5	9,5	0	1,9	19	69,6	275	243	240	242	223
1356	6,1	3,29	0,21	0	7	89,5	1000	1130	910	1355	1240
1688	7,6	3,29	0,21	0	7	89,5	39	45	40	50	45
1530	1,6	4,8	0	0	19,1	76,1	500	425	470	476	453
1845	1,9	4,8	0	0	19,1	76,1	43	52	40	48	45
1408	34,6	3,4	0	0	6,7	89,9	534	488	470	474	475
1706	83,9	0,28	0	0	0,56	99,16	160	160	170	183	172

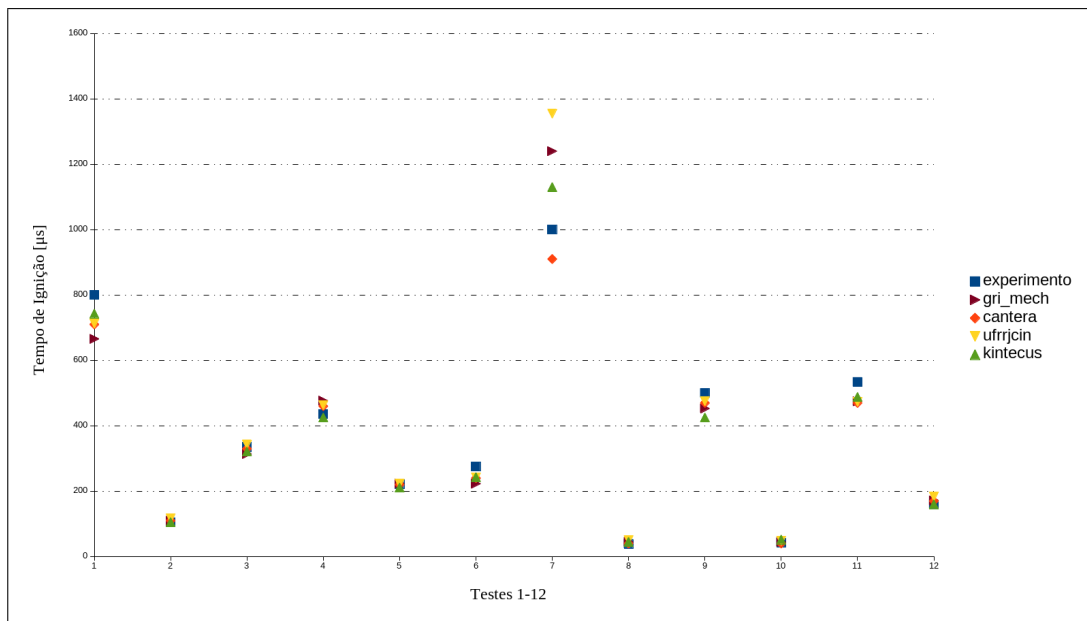


Figura 8 – Gráfico Correspondente à Tabela 2 Fonte: do autor.

Da análise da tabela é possível observar que a variação entre os tempos calculados pela implementação proposta está compatível com a variação presente nos outros códigos, em relação ao tempo calculado pela equipe do GRI-Mech 3.0.

¹ O balanço de energia para esse tipo de caso é adiabático e isocórico.

² A coluna GRI-Mech da tabela.

Cada linha da Tabela 2 representa uma condição inicial. Na Figura 9 podemos ver a evolução da concentração de algumas espécies selecionadas. É interessante notar que as espécies intermediárias, por exemplo H_2 , são produzidas e em seguida consumidas.

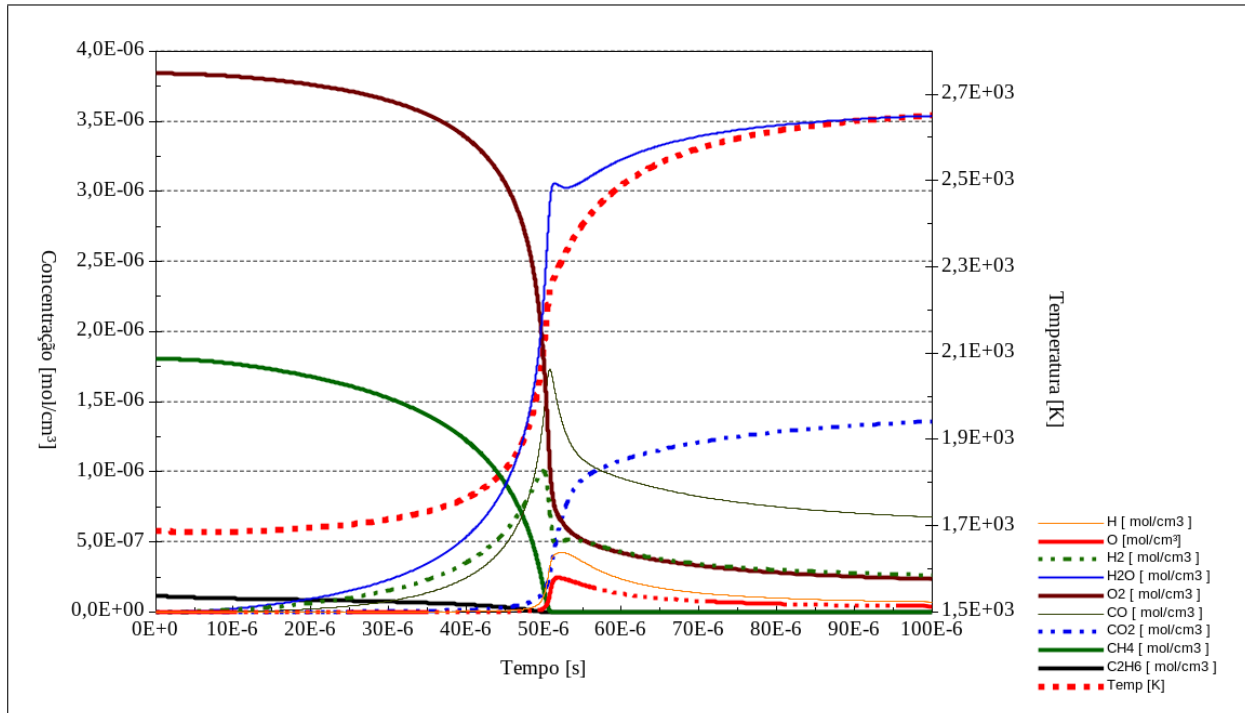


Figura 9 – Concentrações e Temperaturas - Condição Inicial Linha 8 Fonte: do autor.

Também foi feita a validação do código em relação a previsão da evolução temporal da concentração de algumas espécies, novamente nos alvos de otimização do GRI-Mech 3.0. Assim, os dados estão ordenados na Tabela 3, conforme a descrição: linha 1, concentração máxima de CH sem presença de N , linha 2, concentração máxima de CO , linha 3, metade do tempo para alcançar a concentração máxima de CO , linha 4, metade do tempo para alcançar a concentração máxima de OH , linha 5, tempo para atingir a concentração máxima de CH_3 , linha 6, tempo para atingir a concentração máxima de CH_3 , linha 7, tempo para atingir a concentração máxima de CH_3 , linha 8, tempo para atingir a concentração máxima de CH_3 , linha 9, tempo para atingir a concentração máxima de CH_3 , linha 10, tempo para atingir a concentração máxima de CH_3 , linha 11, metade do tempo para alcançar a concentração máxima de OH , e linha 12, metade do tempo para alcançar a concentração máxima de CO . Os resultados podem ser visualizados na Figura 10.

Tabela 3 – Comparação UFRRJcin e os valores apresentados como resultado do GRI-Mech 3.0.

T [K]	P [atm]	CH4 [%]	C2H6 [%]	CH2O [%]	O2 [%]	Ar [%]	EXPERIMENTO		UFRRJcin		GRI-Mech	
2800	1,8	0,01	0	0	0,008	99,982	3,11	ppm	3,96	ppm	4,03	ppm
1865	2,45	1	0	0	1,5	97,5	127,00	ppm	139,00	ppm	133,00	ppm
1865	2,45	1	0	0	1,5	97,5	340,00	μs	216,00	μs	213,00	μs
1865	2,45	1	0	0	1,5	97,5	40,00	μs	236,00	μs	224,00	μs
1932	1	0,1	0	0	0,4	99,5	510,00	μs	463,32	μs	464,00	μs
2454	1	0,1	0	0	0,4	99,5	27,00	μs	31,10	μs	31,00	μs
2264	1,02	0,2021	0	0	0,1	99,698	83,00	μs	86,15	μs	85,00	μs
1794	1,17	0	0,0295	0	0,1055	99,865	59,00	μs	50,11	μs	50,00	μs
2400	1	0,0994	0	0	0,2021	99,699	50,00	μs	45,42	μs	46,00	μs
2000	1	0,0994	0	0	0,2021	99,699	397,00	μs	401,15	μs	400,00	μs
1900	1,64	0,4	0	0	20	79,6	58,00	μs	67,41	μs	68,00	μs
1256	1,55	0	0	4	1	95	282,00	μs	309,46	μs	289,10	μs

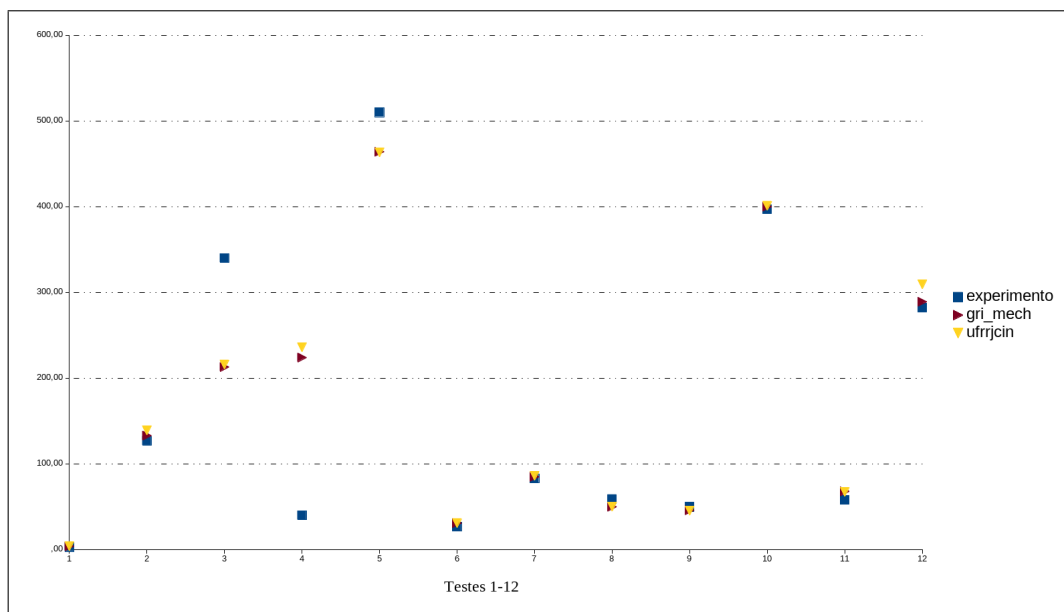


Figura 10 – Gráfico Correspondente à Tabela 3 Fonte: do autor.

Pode-se observar que novamente o código apresentou bons resultados, e até melhores que no caso da comparação do tempo de ignição.

Na Figura 11 podemos ver a evolução da concentração do CH_3 e de algumas espécies selecionadas. Já na Figura 12 notamos o mesmo comportamento quando comparado ao resultado do GRI-Mech 3.0.

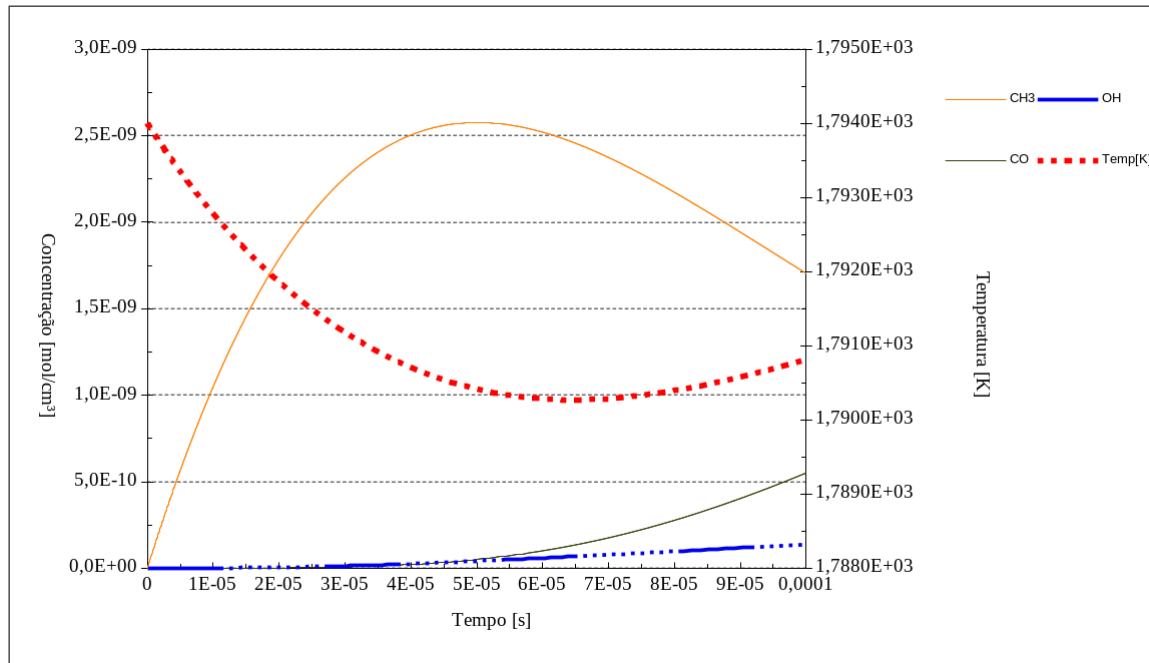


Figura 11 – Concentrações e Temperaturas - Condição Inicial da linha 8 Fonte: do autor.

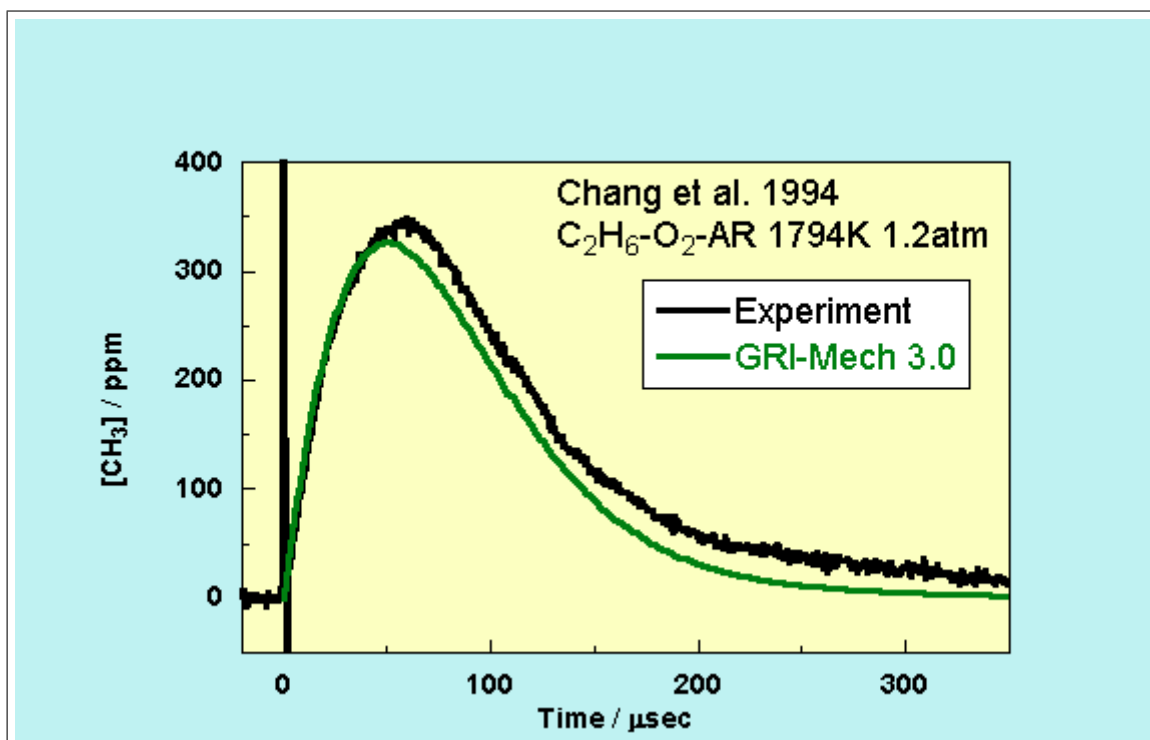


Figura 12 – Resultados GRI-Mech 3.0 [8].

7 Conclusões

A estratégia de combustão do motor HCCI garante alta eficiência térmica, menor formação de (NO_x) e material particulado, quando comparado a motores de ignição por centelha e por compressão. Entretanto atualmente sua faixa de operação restrita é responsável por suas altas emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono. Diante disso, com o intuito de entender esse fenômeno, o trabalho propôs e resolveu um modelo baseado no balanço de energia zero dimensional de uma zona para o motor.

O balanço de energia foi construído considerando a cinética química do fluido de trabalho, o movimento do mecanismo biela-manivela e a troca térmica entre o fluido de trabalho e o motor. Para que fosse possível incluir a cinética química do fluido de trabalho foi desenvolvida uma ferramenta computacional em código aberto escrita em Python que transforma uma entrada padrão CHEMKIN em funções executáveis, o UFRRJcin. Por fim para integrar o problema matemático Stiff que resulta da combinação da saída do UFRRJcin com os modelos para o movimento do mecanismo biela-manivela e a troca térmica entre o fluido de trabalho e o motor, foi elaborado o código denominado Simulador.

Pelos resultados obtidos pode-se dizer que o objetivo foi alcançado, já que os códigos UFRRJcin e Simulador quando expostos a testes chave foram capazes de alcançar resultados muito próximos os solucionadores estado da arte desse tipo de problema, com a diferença de terem fácil compreensão e serem customizáveis.

Trabalhos futuros podem considerar a validação em outros modelos cinéticos, no âmbito da solução do problema Stiff, implementar a geração da matriz jacobiana analítica para o integrador VODE, analisar a performance do tempo de solução, o uso do UFRRJcin com outros pacotes que não o Simulador, implementar uma interface amigável para usuários não versados em programação.

Essas são as ideias para trabalhos futuros já concebidas, mas nada impede que outras sejam formuladas durante o uso dos códigos. Leva-se em conta que os códigos apresentados, compõem uma nova alternativa aos pacotes atualmente disponíveis, bem como foram capazes de executar a simulação proposta, assim o objetivo do trabalho foi atendido.

Referências

- 1 KEE, R.; RUPLEY, F.; MILLER, J. Chemkin-ii: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. 1989. Citado 10 vezes nas páginas [xiii](#), [xv](#), [2](#), [13](#), [15](#), [16](#), [17](#), [18](#), [19](#) e [35](#).
- 2 ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. *Thermodynamics : an engineering approach*. 8. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2015. ISBN 0-07-339817-9,978-0-07-339817-4,329-421-485-5. Citado 9 vezes nas páginas [xvii](#), [5](#), [6](#), [8](#), [10](#), [11](#), [12](#), [22](#) e [31](#).
- 3 MECANISMO biela manivela. Disponível em: <https://biztechbrz.wordpress.com/2012/03/11/determinacao-da-rotacao/>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 3 vezes nas páginas [xvii](#), [23](#) e [28](#).
- 4 ENGINE Rebuild, Replace, and Repair. Disponível em: <http://www.caarsautomotive.com/engine-rebuild-replace-repair.html>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 2 vezes nas páginas [xvii](#) e [23](#).
- 5 CARRO hibrido. Disponível em: https://www.netcarshow.com/gmc/2009-sierra_hybrid_crew_cab/1600x1200/wallpaper_07.htm. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 2 vezes nas páginas [xvii](#) e [24](#).
- 6 OTHER Allied Engines. Disponível em: http://legendsintheirowntime.com/LiTOT/Content/1942/AP_GB_4210_Hercules_p053_W.png. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 2 vezes nas páginas [xvii](#) e [25](#).
- 7 SMITH, G. P.; GOLDEN, D. M.; FRENKLACH, M.; EITEENER, B.; GOLDENBERG, M.; BOWMAN, C. T.; HANSON, R. K.; GARDINER, W. C.; LISSIANSKI, V. V.; QIN, Z. W. *GRI-Mech 3.0*. Disponível em: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 3 vezes nas páginas [xvii](#), [27](#) e [33](#).
- 8 GRI-MECH targets. Disponível em: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html#targets>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 3 vezes nas páginas [xvii](#), [39](#) e [42](#).
- 9 CONAIRE, M. Ó.; CURRAN, H. J.; SIMMIE, J. M.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley, v. 36, n. 11, p. 603–622, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/kin.20036>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 2 vezes nas páginas [xix](#) e [13](#).
- 10 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Key World Energy Statistics 2017*. Paris, 2017. 47,49,70 p. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>. Acesso em: 06 ago. 2018. Citado na página [1](#).
- 11 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Energy Efficiency Highlights 2017*. Paris, 2017. 7,10 p. Disponível em: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/EnergyEfficiencyHighlights_2017.PDF. Acesso em: 06 ago. 2018. Citado na página [1](#).

- 12 MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Balanco Energético Nacional 2017*. Brasil, 2017. 29,30 p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores/balanco-energetico-nacional?p_p_id=20&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&_20_struts_action=%2Fdocument_library%2Fview_file_entry&_20_redirect=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fweb%2Fguest%2Fpublicacoes-e-indicadores%2Fbalanco-energetico-nacional%3Fp_p_id%3D20%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26__20_entryEnd%3D20%26__20_displayStyle%3Ddescriptive%26__20_viewEntries%3D1%26__20_viewFolders%3D1%26__20_expandFolder%3D0%26__20_folderStart%3D0%26__20_action%3DbrowseFolder%26__20_struts_action%3D%252Fdocument_library%252Fview%26__20_folderEnd%3D50%26__20_entryStart%3D0%26__20_folderId%3D1143895&__20_fileEntryId=2860427>. Acesso em: 06 ago. 2018. Citado na página 1.
- 13 BRUNETTI, F. *Motores de Combustão Interna*. 3. ed. [S.l.]: Edgard Blucher, 2012. v. 1. ISBN 9788521207085. Citado 3 vezes nas páginas 1, 21 e 23.
- 14 YAO, M.; ZHENG, Z.; LIU, H. Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier BV, v. 35, n. 5, p. 398–437, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.05.001>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 26.
- 15 ACEVES, S. M.; FLOWERS, D. L.; WESTBROOK, C. K.; SMITH, J. R.; PITZ, W.; DIBBLE, R.; CHRISTENSEN, M.; JOHANSSON, B. A multi-zone model for prediction of HCCI combustion and emissions. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/2000-01-0327>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- 16 ZHENG, J.; CATON, J. A. Use of a single-zone thermodynamic model with detailed chemistry to study a natural gas fueled homogeneous charge compression ignition engine. *Energy Conversion and Management*, Elsevier BV, v. 53, n. 1, p. 298–304, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.09.005>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 3 vezes nas páginas 2, 13 e 33.
- 17 HAIRUDDIN, A. A.; YUSAF, T.; WANDEL, A. P. Single-zone zero-dimensional model study for diesel-fuelled homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines using cantera. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, Universiti Malaysia Pahang Publishing, v. 13, n. 2, p. 3309–3328, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.15282/ijame.13.2.2016.3.0275>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 13.
- 18 TSURUSHIMA, T. A new skeletal PRF kinetic model for HCCI combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier BV, v. 32, n. 2, p. 2835–2841, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.018>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 2.
- 19 ZHANG, C.; WU, H. The simulation based on CHEMKIN for homogeneous charge compression ignition combustion with on-board fuel reformation in the chamber. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier BV, v. 37, n. 5, p. 4467–4475, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.104>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 2.

- 20 ATES, M.; MATTHEWS, R. D.; HALL, M. J. A full-cycle multi-zone quasi-dimensional direct injection diesel engine model based on a conceptual model developed from imaging experiments. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/2017-01-0537>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 2.
- 21 MAURO, S.; ŞENER, R.; GÜL, M. Z.; LANZAFAME, R.; MESSINA, M.; BRUSCA, S. Internal combustion engine heat release calculation using single-zone and CFD 3d numerical models. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, Springer Nature, v. 9, n. 2, p. 215–226, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40095-018-0265-9>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 2.
- 22 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *RANP-16-2008*: Resolução anp 16, de 17.6.2008 - dou 18.6.2008. Rio de Janeiro, 2008. 8 p. Citado na página 2.
- 23 TURÁNYI, T.; TOMLIN, A. S. *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. 1. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. ISBN 978-3-662-44561-7,978-3-662-44562-4. Citado 6 vezes nas páginas 2, 10, 13, 14, 19 e 20.
- 24 CHEMKIN-PRO. [S.l.]: Reaction Design, 2013. Citado na página 2.
- 25 GOODWIN, D. G.; MOFFAT, H. K.; SPETH, R. L. *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*. 2018. Version 2.4.0. Disponível em: <<http://www.cantera.org>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 4 vezes nas páginas 2, 15, 16 e 17.
- 26 IANNI, J. C. A comparison of the bader-deuffhard and the cash-karp runge-kutta integrators for the GRI-MECH 3.0 model based on the chemical kinetics code kintecus. In: *Computational Fluid and Solid Mechanics 2003*. Elsevier, 2003. p. 1368–1372. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/b978-008044046-0.50335-3>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 5 vezes nas páginas 2, 15, 16, 17 e 20.
- 27 CHEMICAL SPECIES. In: *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.ct01038>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 5.
- 28 MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N.; BOETTNER, D. D.; BAILEY, M. B. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 8. ed. [S.l.]: Wiley, 2014. ISBN 1118412931,9781118412930. Citado 6 vezes nas páginas 5, 7, 10, 12, 16 e 19.
- 29 BEJAN, A. *Advanced engineering thermodynamics*. 4. ed. [S.l.]: Wiley, 2016. ISBN 9781119245964,1119245966,9781119281030,1119281032. Citado 3 vezes nas páginas 5, 8 e 31.
- 30 WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. 4. ed. [S.l.]: Springer, 2006. ISBN 3540259929,9783540259923. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 13.
- 31 CLAUSIUS, R. J. E. *The Mechanical Theory of Heat*. [S.l.]: Cornell University Library, 1879. ISBN 1112488170. Citado na página 8.

- 32 IDEAL GAS. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.i02935>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 10.
- 33 BATTIN-LECLERC, F.; BLUROCK, E. S.; SIMMIE, J. M. *Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models*. 1. ed. [S.l.]: Springer-Verlag London, 2013. (Green Energy and Technology). ISBN 978-1-4471-5306-1,978-1-4471-5307-8. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 13.
- 34 MCBRIDE, B. J.; GORDON, S.; RENO, M. A. *NASA Technical Memorandum 4513: Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species*. [S.l.], 1993. Citado 3 vezes nas páginas 10, 11 e 12.
- 35 BURCAT, A.; RUSCIC, B. *Third Millenium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables*. [S.l.]: Argonne National Laboratory, 2005. (Anl [series]). Citado na página 11.
- 36 STANDARD CONDITIONS FOR GASES. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.s05910>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 11.
- 37 REACTANT. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.r05163>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 13.
- 38 PRODUCT. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.p04861>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 13.
- 39 SEMENOFF, N. Kinetics of chain reactions. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 3, p. 347–379, 1929. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr60023a003>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 13.
- 40 SEMENOV, N. N. *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*. [S.l.]: Elsevier, 1959. v. 2. ISBN 978-0-08-009197-6. Citado na página 13.
- 41 ORBEGOSO, E. M. M.; SILVA, L. F. F. da; JUNIOR, A. R. N. On the predictability of chemical kinetics for the description of the combustion of simple fuels. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, FapUNIFESP (SciELO), v. 33, n. 4, p. 492–505, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s1678-58782011000400013>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 13.
- 42 DESCIEUX, D.; FEIDT, M. One zone thermodynamic model simulation of an ignition compression engine. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier BV, v. 27, n. 8-9, p. 1457–1466, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.10.002>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 13.
- 43 PETROVA, M.; WILLIAMS, F. A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 144, n. 3, p. 526–544, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.07.016>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 13.

- 44 HOUSE, J. E. *Principles of Chemical Kinetics, Second Edition*. 2. ed. [S.l.]: Academic Press, 2007. ISBN 978-0-12-356787-1. Citado na página 13.
- 45 RAWLINGS, J. B.; EKERDT, J. G. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*. 1. ed. [S.l.]: Nob Hill Pub, Llc, 2013. ISBN 0975937723. Citado 3 vezes nas páginas 13, 15 e 32.
- 46 DATE, A. W. *Analytic Combustion : With Thermodynamics, Chemical Kinetics and Mass Transfer*. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011. ISBN 9781107002869,1107002869. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- 47 KONDRAT'EV, V. N. *Chemical Kinetics of Gas Reactions*. [S.l.: s.n.], 1964. ISBN 978-1-4832-0015-6. Citado na página 13.
- 48 ELEMENTARY REACTION. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.e02035>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 13.
- 49 MOLECULARITY. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.m03989>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 14.
- 50 AMOUNT CONCENTRATION, C. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.a00295>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 14.
- 51 BAO, J. L.; ZHENG, J.; TRUHLAR, D. G. Kinetics of hydrogen radical reactions with toluene including chemical activation theory employing system-specific quantum RRK theory calibrated by variational transition state theory. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 138, n. 8, p. 2690–2704, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.5b11938>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 14.
- 52 WAAGE, P.; GULBERG, C. M. Studies concerning affinity. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 63, n. 12, p. 1044, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed063p1044>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 15.
- 53 ORDER OF REACTION, N. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.o04322>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 15.
- 54 ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0. [S.l.]: Reaction Design, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 15, 16, 17, 18 e 19.
- 55 LOGAN, S. R. The origin and status of the arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 59, n. 4, p. 279, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed059p279>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 16.
- 56 LAIDLER, K. J. The development of the arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 61, n. 6, p. 494, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed061p494>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 16.

- 57 MODIFIED ARRHENIUS EQUATION. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.m03963>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 16.
- 58 MANION, J. A.; HUIE, R. E.; LEVIN, R. D.; JR., D. R. B.; ORKIN, V. L.; TSANG, W.; MCGIVERN, W. S.; HUDGENS, J. W.; KNYAZEV, V. D.; ATKINSON, D. B.; CHAI, E.; TEREZA, A. M.; LIN, C.-Y.; ALLISON, T. C.; MALLARD, W. G.; WESTLEY, F.; HERRON, J. T.; HAMPSON, R. F.; ; FRIZZELL, D. H. *NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version)*. Disponível em: <<https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 16.
- 59 THIRD BODY. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.t06361>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 16.
- 60 LINDEMANN, F. A.; ARRHENIUS, S.; LANGMUIR, I.; DHAR, N. R.; PERRIN, J.; LEWIS, W. C. M. Discussion on “the radiation theory of chemical action”. *Trans. Faraday Soc.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 17, n. 0, p. 598–606, 1922. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/tf9221700598>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 17.
- 61 TROE EXPRESSION. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.t06517>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 18.
- 62 GILBERT, R. G.; LUTHER, K.; TROE, J. Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. weak collision rate constants. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Wiley, v. 87, n. 2, p. 169–177, 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bbpc.19830870218>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 18.
- 63 MODELING Chemical Reactions in Cantera. Disponível em: <<https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 18.
- 64 STEWART, P.; LARSON, C.; GOLDEN, D. Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. application to $2\text{ch}_3 \rightarrow \text{c}_2\text{h}_5 + \text{h}$. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 75, n. 1, p. 25–31, 1989. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(89\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90084-9)>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 18.
- 65 HAIRER, E.; WANNER, G. *Solving Ordinary Differential Equations II*. Springer Berlin Heidelberg, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-642-05221-7>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 66 SEINFELD, J. H.; LAPIDUS, L.; HWANG, M. Review of numerical integration techniques for stiff ordinary differential equations. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 2, p. 266–275, 1970. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/i160034a013>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 67 SARTORI, L. M. *Métodos para resolução de EDOs stiff resultantes de modelos químicos atmosféricos*. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Sociais) — Instituto de Matemática e Estatística, São Paulo, 2014. Citado na página 20.

- 68 LIU, L.; FELGNER, F.; FREY, G. Comparison of 4 numerical solvers for stiff and hybrid systems simulation. In: *2010 IEEE 15th Conference on Emerging Technologies & Factory Automation (ETFA 2010)*. IEEE, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/etfa.2010.5641330>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 69 BYRNE, G. D.; DEAN, A. M. The numerical solution of some kinetics models with VODE and CHEMKIN II. *Computers & Chemistry*, Elsevier BV, v. 17, n. 3, p. 297–302, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0097-8485\(93\)80011-2](https://doi.org/10.1016/0097-8485(93)80011-2)>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 70 NEJAD, L. A. M. A comparison of stiff ODE solvers for astrochemical kinetics problems. *Astrophysics and Space Science*, Springer Nature, v. 299, n. 1, p. 1–29, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10509-005-2100-z>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 71 CURTIS, N. J.; NIEMEYER, K. E.; SUNG, C.-J. An investigation of GPU-based stiff chemical kinetics integration methods. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 179, p. 312–324, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.005>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 72 HINDMARSH, A. C.; BROWN, P. N.; GRANT, K. E.; LEE, S. L.; SERBAN, R.; SHUMAKER, D. E.; WOODWARD, C. S. SUNDIALS. *ACM Transactions on Mathematical Software*, Association for Computing Machinery (ACM), v. 31, n. 3, p. 363–396, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1145/1089014.1089020>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 73 STONE, C. P.; BISETTI, F. Comparison of ODE solver for chemical kinetics and reactive CFD applications. In: *52nd Aerospace Sciences Meeting*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.2514/6.2014-0822>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 74 ANSYS Chemkin Tutorials Manual. [S.l.]: Reaction Design, 2015. Citado na página 20.
- 75 MODELING Chemical Reactions in Cantera. Disponível em: <https://cantera.org/documentation/docs-2.3/doxygen/html/Integrator_8h.html>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 20.
- 76 HEYWOOD, J. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. 1. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1988. ISBN 9780070286375. Citado na página 21.
- 77 MARTINS, M.; ZHAO, H. Performance and emissions of a 4-cylinder gasoline engine with controlled auto-ignition. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, FapUNIFESP (SciELO), v. 34, n. 4, p. 436–440, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s1678-58782012000400003>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 26.
- 78 ZHAO, H. *HCCI and CAI engines for the automotive industry*. [S.l.]: Woodhead Publishing Ltd, 2007. ISBN 1845691288,9781845691288,184569354X,9781845693541. Citado na página 26.

- 79 ONISHI, S.; JO, S. H.; SHODA, K.; JO, P. D.; KATO, S. Active thermo-atmosphere combustion (ATAC) - a new combustion process for internal combustion engines. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/790501>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 26.
- 80 NOGUCHI, M.; TANAKA, Y.; TANAKA, T.; TAKEUCHI, Y. A study on gasoline engine combustion by observation of intermediate reactive products during combustion. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/790840>>. Citado na página 26.
- 81 STANGLMAIER, R. H.; ROBERTS, C. E. Homogeneous charge compression ignition (HCCI): Benefits, compromises, and future engine applications. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/1999-01-3682>>. Citado na página 26.
- 82 MCCARTHY, J. M.; SOH, G. S. *Geometric design of linkages*. 2. ed. [S.l.]: Springer-Verlag New York, 2011. (Interdisciplinary Applied Mathematics 11). ISBN 1441978917. Citado na página 27.
- 83 SOYHAN, H.; YASAR, H.; WALMSLEY, H.; HEAD, B.; KALGHATGI, G.; SORUSBAY, C. Evaluation of heat transfer correlations for hcci engine modeling. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier BV, v. 29, n. 2-3, p. 541–549, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.03.014>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 30.
- 84 NESHAT, E.; SARAY, R. K. Effect of different heat transfer models on HCCI engine simulation. *Energy Conversion and Management*, Elsevier BV, v. 88, p. 1–14, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.075>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 30.
- 85 HOHENBERG, G. F. Advanced approaches for heat transfer calculations. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/790825>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 30.
- 86 WOSCHNI, G. A universally applicable equation for the instantaneous heat transfer coefficient in the internal combustion engine. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 1967. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/670931>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 30.
- 87 ANNAND, W. J. D. Heat transfer in the cylinders of reciprocating internal combustion engines. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, SAGE Publications, v. 177, n. 1, p. 973–996, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1243/pime_proc_1963_177_069_02>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 30.
- 88 CHANG, J.; GÜRALP, O.; FILIPI, Z.; ASSANIS, D. N.; KUO, T.-W.; NAJT, P.; RASK, R. New heat transfer correlation for an HCCI engine derived from measurements of instantaneous surface heat flux. In: *SAE Technical Paper Series*. SAE International, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/2004-01-2996>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 30.
- 89 WILLIAMS, F. A. *Combustion Theory: Second Edition (Combustion Science and Engineering)*. [S.l.]: Westview Press, 1994. ISBN 9780201407778. Citado na página 32.

- 90 IDEAL MIXTURE. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.i02938>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 32.
- 91 KARAKAYA, H. Z. C.; LOEBICK, C.; WEISSMAN, J. G.; KEE, R. J. A detailed reaction mechanism for oxidative coupling of methane over mn/na 2 wo 4 /sio 2 catalyst for non-isothermal conditions. *Catalysis Today*, v. 312, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.023>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 33.
- 92 BARATTA, M.; FERRARI, A.; ZHANG, Q. Multi-zone thermodynamic modeling of combustion and emission formation in cng engines using detailed chemical kinetics. *Fuel*, v. 231, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.088>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 33.
- 93 BHADURI, S.; JEANMART, H.; CONTINO, F. Egr control on operation of a tar tolerant hcci engine with simulated syngas from biomass. *Applied Energy*, v. 227, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.233>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 33.
- 94 STOICHIOMETRY. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.s06026>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 33.
- 95 WELCOME to Python.org. Disponível em: <<https://www.python.org/>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 35.
- 96 OLIPHANT, T. E. *A guide to NumPy*. 2006. Disponível em: <<http://www.numpy.org/>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 37.
- 97 ANDERSSON, C.; FÜHRER, C.; ÅKESSON, J. Assimulo: A unified framework for ode solvers. *Mathematics and Computers in Simulation*, v. 116, n. 0, p. 26 – 43, 2015. ISSN 0378-4754. Citado na página 37.
- 98 MCKINNEY, W. Data structures for statistical computing in python. *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, p. 51–56, 2010. Citado na página 37.
- 99 HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2d graphics environment. *Computing In Science & Engineering*, IEEE COMPUTER SOC, v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007. Citado na página 37.
- 100 CVODE. Disponível em: <https://jmodelica.org/assimulo/ODE_CVode.html>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 37.

Anexos

ANEXO A – UFRRJcin

```

1 # -*- coding: utf-8 -*-
2
3 import numpy
4 #inp= aqui tem que ser posto o caminho para o arquivo .txt que contém a
    termodinamica e a cinética química
5 #EX.: inp=open('caminho',r)
6 inp=open('/home/workbench/Desktop/EXEC/gri/grimech310.txt','r')
7 inp=inp.readlines()
8 #folder é a string com o caminho para pasta onde as saídas serão salvas
9 folder='/home/workbench/Desktop/EXEC/saidaexec17/'
10
11 bit=0 #variavel para controlar o fluxo de execução do código
12 en=[] #vetor que contém as strings dos nomes das espécies
13
14 vecODEesrs=[] #vetor que guarda os coeficiente estequiométricos do lado
    direito da reação elementar
15 vecODEenrs=[] #vetor que guarda os nomes das espécies do lado direito da
    reação elementar
16 vecODEesls=[] #vetor que guarda os coeficiente estequiométricos do lado
    esquerdo da reação elementar
17 vecODEenls=[] #vetor que guarda os nomes das espécies do lado esquerdo da
    reação elementar
18 vecODERP=0 #vetor que guarda a informação se a reação elementar é
    reversível ou não
19
20
21 vecODEp=numpy.empty((0,2),str) #vetor que guarda as informações das reação
    es elementares
22 vecODE=' ' #variável que será usada para escrever o sistema de EDOs das
    concentrações
23 rvecODE=' ' #variável que será usada para escrever o sistema de EDOs das
    concentrações
24 kf=' ' #variável que será usada para escrever a função kd (constante de
    velocidade direta)
25 rkf=' ' #variável que será usada para escrever a função kd (constante de
    velocidade direta)
26 kb=' ' #variável que será usada para escrever a função kr (constante de
    velocidade reversa)
27 rkb=' ' #variável que será usada para escrever a função kr (constante de
    velocidade reversa)
28 HL=' ' #variável que será usada para escrever a função H
29 HH=' ' #variável que será usada para escrever a função H
30 Ht=' ' #variável que será usada para escrever a função H

```

```

31 rH= '# variável que será usada para escrever a função H
32 SL= '# variável que será usada para escrever a função S
33 SH= '# variável que será usada para escrever a função S
34 St= '# variável que será usada para escrever a função S
35 rS= '# variável que será usada para escrever a função S
36 CpL= '# variável que será usada para escrever a função Cp
37 CpH= '# variável que será usada para escrever a função Cp
38 Cpt= '# variável que será usada para escrever a função Cp
39 rCp= '# variável que será usada para escrever a função Cp
40 c=0 #contador da linha que está sendo lida no arquivo
41 ce=0 #contador de espécie
42 cc=-1 #contador das constantes de velocidade
43 wordA= '' #para concatenar texto
44 wordes= '' #para concatenar a estequiometria da espécie
45 a= '' #para trabalhar com as informações em função de M
46
47
48 for line in inp:
49     if line[0] == '!': #linhas que começam com ! são linhas de comentário
50         c=c+1
51         continue
52     else:
53         #Bloco para carregar as informações das funções termodinamicas
54         #Formatação conforme manual chemkin
55         if line[:6] == 'THERMO':
56             bit=9
57             continue
58         if line[:3] == 'END':
59             bit=3
60
61         if bit==9:
62             #coleta dos dados conforme 'THE_CHEMKIN_THERMODYNAMIC_DATABASE.
             pdf' pag 39
63             '''
64             Ex tem que estar assim o 1 2 3 e 4 no final e nessa posição são
             essenciais
65             OH IU3/03O 1 H 1 0 0G 200.000
             6000.00 1000.00 1
66             2.83853033E+00 1.10741289E-03 -2.94000209E-07 4.20698729E
             -11 -2.42289890E-15 2
67             3.69780808E+03 5.84494652E+00 3.99198424E+00 -2.40106655E-03
             4.61664033E-06 3
68             -3.87916306E-09 1.36319502E-12 3.36889836E+03 -1.03998477E-01
             4.48613328E+03 4
69             '''
70         if line[79] == '1':
71             en.append(line.split('_')[0])

```

```

72     etl=line [48:55]
73     eth=line [57:64]
74     ett=line [66:73]
75
76     if line [79]== '2':
77         eh1=line [0:15]
78         eh2=line [15:30]
79         eh3=line [30:45]
80         eh4=line [45:60]
81         eh5=line [60:75]
82
83     if line [79]== '3':
84         eh6=line [0:15]
85         eh7=line [15:30]
86         el1=line [30:45]
87         el2=line [45:60]
88         el3=line [60:75]
89
90     if line [79]== '4':
91         el4=line [0:15]
92         el5=line [15:30]
93         el6=line [30:45]
94         el7=line [45:60]
95     '''#por enquanto ainda não sei qual dado está contido na
15     posição por isso está comentado
96     if line [65]== ' ':
97         etresh [ce].append(0.0)
98     else :
99         etresh [ce].append(float(line [60:77]))
100     '''
101
102     #Bloco para gerar a função Cp(T)
103
104     CpL=CpL+'    if T>='+etl+' and T<'+ett+':\n        Cp'+str(
        ce)+'=(('+el1+')'+(+el2+'*T)+(('+el3+')*numpy.float_power(T,2.0))+(('+
        el4+')*numpy.float_power(T,3.0))+(('+el5+')*numpy.float_power(T,4.0)))\n
        ,
105     CpH=CpH+'    elif T>='+ett+' and T<'+eth+':\n        Cp'+
        str(ce)+'=(('+eh1+')'+(+eh2+'*T)+(('+eh3+')*numpy.float_power(T,2.0))+((
        '+eh4+')*numpy.float_power(T,3.0))+(('+eh5+')*numpy.float_power(T,4.0)))
        \n'
106     Cpt=Cpt+CpL+CpH
107     rCp=rCp+'Cp'+str(ce)+' , '
108     CpL=''
109     CpH=''
110     #
111

```

```

112 #####início do bloco para gerar a função H(T)
113
114 #####HL=HL+'#### if T>='+etl+' and T<'+ett+':\n#####H'+str(ce)
+('='+el1+'+(('+el2+' /2.0)*T)+(('+el3+' /3.0)*numpy.float__power(T,2.0))
+(('+el4+' /4.0)*numpy.float__power(T,3.0))+(('+el5+' /5.0)*numpy.
float__power(T,4.0))+('+el6+' /T))\n'
115 #####HH=HH+'#### elif T>='+ett+' and T<'+eth+':\n#####H'+str(
ce)+'=( '+eh1+'+(( '+eh2+' /2.0)*T)+(( '+eh3+' /3.0)*numpy.float__power(T,2.0)
)+(( '+eh4+' /4.0)*numpy.float__power(T,3.0))+(( '+eh5+' /5.0)*numpy.
float__power(T,4.0))+('+eh6+' /T))\n'
116 #####Ht=Ht+HL+HH
117 #####HL=' '
118 #####HH=' '
119 #####rH=rH+'H'+str(ce)+' , '
120
121 #####
122
123 #####Bloco para gerar a função S(T)
124
125 #####SL=SL+'#### if T>='+etl+' and T<'+ett+':\n#####S'+str(ce)
+('='+el1+'*numpy.log(T))+('+el2+'*T)+(( '+el3+' /2.0)*numpy.float__power(
T,2.0))+(( '+el4+' /3.0)*numpy.float__power(T,3.0))+(( '+el5+' /4.0)*numpy.
float__power(T,4.0))+('+el7+'))\n'
126 #####SH=SH+'#### elif T>='+ett+' and T<'+eth+':\n#####S'+str(
ce)+'=( ('+eh1+'*numpy.log(T))+('+eh2+'*T)+(( '+eh3+' /2.0)*numpy.
float__power(T,2.0))+(( '+eh4+' /3.0)*numpy.float__power(T,3.0))+(( '+eh5+'
/4.0)*numpy.float__power(T,4.0))+('+eh7+'))\n'
127 #####St=St+SL+SH
128 #####SL=' '
129 #####SH=' '
130 #####rS=rS+'S'+str(ce)+' , '
131
132 #####
133
134 #####ce=ce+1
135 #####
136
137 #####Bloco para carregar as informações do modelo cinético
138
139 #####Bloco para montar o sistema de EDOs das concentrações das espécies
140 #####str = []\n# varivel criada e resetada em cada laço com a função de
armazenar a informação útil da linha
141 #####if (line.find('=>')) != -1:
142 #####cc=cc+1
143 #####for elem in line.split(' '):#foi feito para remover os espaços
vazios e permitir que o usuário insira quantos espaços quiser entre a
reação e os coeficientes

```



```

144     if elem!=' ':
145         strr.append(elem)
146         strr[3]=strr[3][: -1]##para retirar o \n do final
147         #nesse momento strr[0] contém a string com a reação elementar
148         strr[1] 1  coeficiente da equação de Arrhenius modificada , strr[2] 2  coeficiente da equação de Arrhenius modificada , , strr[3] 3  coeficiente da equação de Arrhenius modificada
149         #Bloco para gerar k_inf
150         if float(strr[2])==-1:
151             if float(strr[3])==0:
152                 k_inf=strr[1]+'*(T_ref/T)'
153             else:
154                 k_inf=strr[1]+'*(T_ref/T)*numpy.exp(-'+strr[3]+'/(R_fk*T))'
155         elif float(strr[2])==0:
156             if float(strr[3])==0:
157                 k_inf=strr[1]
158             else:
159                 k_inf=strr[1]+'*numpy.exp(-'+strr[3]+'/(R_fk*T))'
160         elif float(strr[2])==1:
161             if float(strr[3])==0:
162                 k_inf=strr[1]+'*(T/T_ref)'
163             else:
164                 k_inf=strr[1]+'*(T/T_ref)*numpy.exp(-'+strr[3]+'/(R_fk*T))'
165         else:
166             if float(strr[3])==0:
167                 k_inf=strr[1]+'*numpy.float_power((T/T_ref),'+strr[2]+' )'
168             else:
169                 k_inf=strr[1]+'*numpy.float_power((T/T_ref),'+strr[2]+' )*numpy.exp(-'+strr[3]+'/(R_fk*T))'
170             k_inf='('+k_inf+')'
171             #
172         #Bloco para tratar do sentido de reação
173
174         if strr[0].find('<')!=-1:
175             vecODErp=1##<=>(reversível)
176             strr[0]=strr[0].split('<=>')
177         else:
178             vecODErp=2##=>(direta)
179             strr[0]=strr[0].split('=>')
180             #
181         #Bloco para tratar as informações contidas na reação
182         #esquerda é strr[0][0]
183         strr[0][0]=strr[0][0].split('+')

```

```

184 ##### if len ( str [ 0 ] [ 0 ] ) == 2: ##condição para que a reação seja
      dependente da pressão na forma Fall-off Reactions pag 45 OU Chemically
      Activated Bimolecular Reactions pag 49 pois há nela (+M) ou (+en [p])
185 ##### str [ 0 ] [ 0 ] [ 0 ] = str [ 0 ] [ 0 ] [ 0 ] . split ( '+' )
186 ##### for elem in str [ 0 ] [ 0 ] [ 0 ] :
187 ##### if elem [ 0 ] . isalpha ( ) : ##é assim pois o coeficiente
      estequiométrico não passa de 1 dígito , por isso só pega o 1 dígito
188 ##### vecODEesls . append ( 1 )
189 ##### vecODEenls . append ( elem )
190 ##### else :
191 ##### vecODEesls . append ( int ( elem [ 0 ] ) )
192 ##### vecODEenls . append ( elem [ 1 : ] )
193 ##### M = ' ' ## M
194 ##### g = 1 ## usado para montar M i . e . o somatório ponderado ou não
      o das concentrações
195 ##### pl = ' ' ## vetor que guarda a primeira linha após a reação
196 ##### sl = ' ' ## vetor que guarda a segunda linha após a reação
197 ##### tl = ' ' ## vetor que guarda a terceira linha após a reação
198 ##### fF = ' ' ## guarda o tipo de modelagem para F
199 ##### if str [ 0 ] [ 0 ] [ 1 ] [ : - 1 ] != 'M' : ## para tratar OBS da pag 46 (
      ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17 . pdf)
200 ##### M = '+ev [ '+str ( en . index ( str [ 0 ] [ 0 ] [ 1 ] [ : - 1 ] ) ) + ' ] '
201 ##### M = ( '+M+ ' ) '
202 ##### #Bloco para trabalhar com a 1 linha a baixo da linha da
      equação aqui vai ter a informação se é 'LOW' ou 'HIGH' e os coeficientes
      k_0
203 ##### # 'LOW' implica em modelar como Fall-off Reaction => { k_0 =
      k_0 , k_inf = k_inf } OBS pag 45 , M = M_pl ( todos os pesos são 1 ) ou M = M_pev (
      alguns pesos são diferentes de 1 ) , P_r = ( ( k_0 * M ) / ( k_inf ) ) , F = f ( TROE ) ou
      F = f ( SRI ) ou F = 1.0 { Lindemann } e finalmente k = k_inf * ( ( P_r ) / ( 1 + P_r ) ) * F
204 ##### # 'HIGH' implica em modelar como Chemically Activated
      Bimolecular Reaction => { k_0 = k_inf , k_inf = k_0 } OBS pag 45 , M = M_pl ( todos
      os pesos são 1 ) ou M = M_pev ( alguns pesos são diferentes de 1 ) , P_r = ( ( k_0
      * M ) / ( k_inf ) ) , F = f ( TROE ) ou F = f ( SRI ) ou F = 1.0 { Lindemann } e
      finalmente k =
      k_0 * ( 1 / ( 1 + P_r ) ) * F
205 ##### pl = inp [ c + 2 ]
206 ##### pl = pl . split ( '/' ) [ : - 1 ] ## Nesse ponto ppl [ 0 ] tem a informação
      se é 'LOW' ou 'HIGH'
207 ##### pl [ 1 ] = pl [ 1 ] . split ( ' ' ) ## Nesse ponto ppl [ 1 ] tem a informação
      dos coeficientes de k_0
208 ##### #
209 ##### #Bloco para trabalhar com a 2 linha a baixo da linha da
      equação aqui vai ter a informação se F é 'TROE' , 'SRI' ou 'Lindemann' se
      for 'Lindemann' essa linha contém ou a informação se M = M_pl ( todos os
      pesos são 1 ) ou M = M_pev ( alguns pesos são diferentes de 1 )
210 ##### sl = inp [ c + 3 ]
211 ##### sl = sl . split ( '/' ) [ : - 1 ] ## Nesse ponto spl [ 0 ] tem a informação

```



```

247     else :
248         k_0=A0[0]+ '*numpy.float_power((T/T_ref),'+A0[1]+' )
            *numpy.exp(-'+A0[2]+'/(R_fk*T))'
249         k_0=' ('+k_0+')'
250         if len(s1)==0:#Se depois de dividido por '/' o tamanho do
            vetor não alterar indica que essa linha é outra reação pois não contém
            '/' então implica que F=1.0 pois é Lindemann e M=M_pl
251         fF='Lindmann'
252         if M=='':
253             for p in range(0, len(en)):
254                 M=M+'+ev ['+str(p)+']'
255                 M=' ('+M+')'
256         elif s1[0]=='SRI':#Se depois de dividido por '/' a 1ª
            posição do vetor for 'SRI' então implica que F=f(SRI)
257         Sc=[]
258         for e in s1[1]:#tanto faz a quantidade de espaç
            os/5.2669E+019-1.373671/ e por padrão o 1º é d,
            2º a, 3º b, 4º c, 5º e ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf
            pag48)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
259         if e!='':
260             Sc.append(e)
261             F='SRI'
262         if len(t1)==0:
263             #Trata-se M=M_pl
264             if M=='':
265                 for p in range(0, len(en)):
266                     M=M+'+ev ['+str(p)+']'
267                     M=' ('+M+')'
268             #Trata-se M=M_pev
269         elif en.index(t1[0])!=-1:#Se depois de dividido por
            '/' a 1ª posição do vetor for uma espécie então implica que M=M_pev
270             if M=='':
271                 for p in range(0, len(en)):#somatório
                    ponderado
272                 try :
273                     if t1.index(en[p])!=-1:
274                         if float(t1[g])!=0:#exclui os que
                            tem peso 0
275                             M=M+'+'+str(float(t1[g]))+'*ev ['
                                '+str(en.index(t1[g-1]))+']'
276                             g=g+2
277                 except :
278                     M=M+'+ev ['+str(p)+']'
279                     M=' ('+M+')'
280             elif s1[0]=='TROE':#Se depois de dividido por '/' a 1ª
                posição do vetor for 'TROE' então implica que F=f(TROE)
281             Tc=[]

```

```

282 #####for e in sl [ 1 ]:#####tanta faz a quantidade de espaç
      os /#####5.2669E+019#####-1.37367#####1#####/e por padrão o 1  é
      alpha , 2  T***, 3  T*, 4  T**ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.
      pdf_pag46-47)#####https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
283 #####if e!='':
284 #####Tc.append(e)
285
286 #####fF='Troie'
287 #####if len ( t1 )==0:
288 ######Trata se M=M_pl
289 #####if M=='':
290 #####for p in range ( 0 , len ( en ) ) :
291 #####M=M+'+ev [ '+str ( p ) + ' ] '
292 #####M=' ( '+M+' ) '
293 ######Trata se M=M_pev
294 #####elif en . index ( t1 [ 0 ] ) != -1 :#####Se depois de dividido por
      '/' a 1  posição do vetor for uma espécie então implica que M=M_pev
295 #####if M=='':
296 #####for p in range ( 0 , len ( en ) ) :#####somatório
      ponderado
297 #####try :
298 #####if t1 . index ( en [ p ] ) != -1 :
299 #####if float ( t1 [ g ] ) != 0 :#####exclui os que
      tem peso 0
300 #####M=M+'+'+str ( float ( t1 [ g ] ) ) + ' *ev [
      '+str ( en . index ( t1 [ g - 1 ] ) ) + ' ] '
301 #####g=g+2
302 #####except :
303 #####M=M+'+ev [ '+str ( p ) + ' ] '
304 #####M=' ( '+M+' ) '
305 #####elif en . index ( sl [ 0 ] ) != -1 :#####Se depois de dividido por
      '/' a
      1  posição do vetor for uma espécie então implica que F=1.0 pois é
      Lindemann e M=M_pev
306 #####fF='Lindmann'
307 #####for p in range ( 0 , len ( en ) ) :#####somatório ponderado
308 #####try :
309 #####if sl . index ( en [ p ] ) != -1 :
310 #####if float ( sl [ g ] ) != 0 :#####exclui os que tem
      peso 0
311 #####M=M+'+'+str ( float ( sl [ g ] ) ) + ' *ev [ '+str ( en
      . index ( sl [ g - 1 ] ) ) + ' ] '
312 #####g=g+2
313 #####except :
314 #####M=M+'+ev [ '+str ( p ) + ' ] '
315 #####M=' ( '+M+' ) '
316 #####if pl [ 0 ] . replace ( ' ' , '' ) == 'LOW' :
317 #####P_r='''

```

```

318 P_r='((' +k_0+'*'+M+'))/(' +k_inf+')'
319 if fF=='Lindmann':
320 F='1.0'
321 if fF=='Troie':
322 if len(Tc)==4:#Quando tem todos os 4 par metros
ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag46-47)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
323 F_cent='(((1.0-' +Tc[0]+')*numpy.exp(-T/' +Tc[1]+'
'))+((' +Tc[0]+')*numpy.exp(-T/' +Tc[2]+'))+(numpy.exp(-' +Tc[3]+'/T)))'
324 elif len(Tc)==3:#Quando só tem 3 par metros o
quarto é 0 por padrão, ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag46-47)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
325 F_cent='(((1.0-' +Tc[0]+')*numpy.exp(-T/' +Tc[1]+'
'))+((' +Tc[0]+')*numpy.exp(-T/' +Tc[2]+'))+1)'
326 tcn='(0.75-1.27*numpy.log10(' +F_cent+'))'
327 tcc='(-0.4-0.67*numpy.log10(' +F_cent+'))'
328 f1='((numpy.log10(' +P_r+')+' +tcc+'))/(' +tcn+'-0.14*(
numpy.log10(' +P_r+')+' +tcc+'))'
329 F=(numpy.float_power(10,(numpy.log10(' +F_cent+'
)/(1.0+numpy.float_power(' +f1+',2.0))))))'
330 if fF=='SRI':
331 X=''
332 X=(1.0/(1.0+numpy.float_power(numpy.log10(' +P_r+'
),2)))'
333 if len(Sc)==5:#Quando tem todos os 5 par metros
ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag48)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
334 F=Sc[0]+'*(numpy.float_power((( ' +Sc[1]+'*numpy.
exp(-' +Sc[2]+'/T))+numpy.exp(-T/' +Sc[3]+')), ' +X+'))*numpy.float_power(T,
' +Sc[4]+' )'
335 elif len(Sc)==4:#Quando só tem 4 par metros o
quinto é 0 por padrão, ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag48)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
336 F=Sc[0]+'*(numpy.float_power((( ' +Sc[1]+'*numpy.
exp(-' +Sc[2]+'/T))+numpy.exp(-T/' +Sc[3]+')), ' +X+'))'
337 elif len(Sc)==3:#Quando só tem 3 par metros o
primeiro e o quinto são 1 e 0 respectivamente pelo padrão, ref=>(
ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag48)+https://cantera.org/science/
reactions.html#gilbert1983
338 F=(numpy.float_power((( ' +Sc[0]+'*numpy.exp(-' +
Sc[1]+'/T))+numpy.exp(-T/' +Sc[2]+')), ' +X+'))'
339 if F=='1.0':
340 kf=kf+' ' +kd'+str(cc)+'='+k_inf+'*'+(' +P_r+')
/(1.0+' +P_r+')\n'
341 rkf=rkf+'kd'+str(cc)+' , '
342 else:
343 kf=kf+' ' +kd'+str(cc)+'='+k_inf+'*'+(' +P_r+')

```

```

/(1.0+ 'P_r+')*'+F+'\n'
344 rkf=rkf+'kd'+str(cc)+' , '
345 elif pl[0].replace(' ','')== 'HIGH':
346 dum= ' '
347 dum=k_inf#Para_cumprir_OBS_da_pag_45
348 k_inf=k_0
349 k_0=dum
350 P_r= ' '
351 P_r='( '+k_0+'*'+M+' )/( '+k_inf+' )'
352 if fF== 'Lindmann':
353 F= '1.0'
354 if fF== 'Troe':
355 if len(Tc)==4:#Quando_tem_todos_os_4_par_metros
ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag46-48)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
356 F_cent='(((1.0- '+Tc[0]+' )*numpy.exp(-T/ '+Tc[1]+'
'))+(( '+Tc[0]+' )*numpy.exp(-T/ '+Tc[2]+' ))+(numpy.exp(- '+Tc[3]+' /T)))'
357 elif len(Tc)==3:#Quando_só_tem_3_par_metros_o
quarto_é_0_por_padrão, ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag46-48)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
358 F_cent='(((1.0- '+Tc[0]+' )*numpy.exp(-T/ '+Tc[1]+'
'))+(( '+Tc[0]+' )*numpy.exp(-T/ '+Tc[2]+' ))+1)'
359 tcn='(0.75-1.27*numpy.log10( '+F_cent+' ))'
360 tcc='(-0.4-0.67*numpy.log10( '+F_cent+' ))'
361 f1='( (numpy.log10( '+P_r+' )+ '+tcc+' )/( '+tcn+' -0.14*(
numpy.log10( '+P_r+' )+ '+tcc+' )))'
362 F='(numpy.float_power(10,(numpy.log10( '+F_cent+' )
/(1.0+numpy.float_power( '+f1+' ,2.0))))'
363 if fF== 'SRI':
364 X= ' '
365 X='(1.0/(1.0+numpy.float_power(numpy.log10( '+P_r+' )
,2)))'
366 if len(Sc)==5:#Quando_tem_todos_os_5_par_metros
ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag48)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
367 F=Sc[0]+'*(numpy.float_power((( '+Sc[1]+'*numpy.
exp(- '+Sc[2]+' /T))+numpy.exp(-T/ '+Sc[3]+' )) , '+X+' ))*numpy.float_power(T,
'+Sc[4]+' )'
368 elif len(Sc)==4:#Quando_só_tem_4_par_metros_o
quinto_é_0_por_padrão, ref=>(ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag48)+https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983
369 F=Sc[0]+'*(numpy.float_power((( '+Sc[1]+'*numpy.
exp(- '+Sc[2]+' /T))+numpy.exp(-T/ '+Sc[3]+' )) , '+X+' ))'
370 elif len(Sc)==3:#Quando_só_tem_3_par_metros_o
primeiro_e_o_quinto_são_1_e_0_respectivamente_pelo_padrão, ref=>(
ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf_pag48)+https://cantera.org/science/
reactions.html#gilbert1983

```



```

405 #####continue
406 #####if ca==len (str [0][0][0]) and M== '':#chegou na última
    espécie e não tem M ou seja , ou kd=k_inf ou kd=f (PLOG)
407 #####ai=inp [c+2]
408 #####y=0
409 ######Bloco para tratar PLOG
410 #####if ai .split ( '/' ) [0] .find ( 'PLOG' ) != -1: #aqui entrou
    a formatação , pode ser qualquer desde que contenha PLOG/ , com qualquer
    combinação de espaços
411 #####while str ( ai ) .find ( 'PLOG' ) != -1:
412 #####if y==0:
413 #####aipl=inp [c+3+y]
414 #####ai=ai .split ( '/' )
415 #####ai=ai [1] .split ( ' ' ) [1:]
416 #####pi=ai [0]
417 #####reracAi=ai [1] ######rerac '* '==
    reaction_rate_Arrhenius_coeficient '* '=A , n , E
418 #####reracni=ai [2]
419 #####reracEi=ai [3]
420 #####if aipl .find ( 'PLOG' ) == -1:
421 #####if float ( reracni ) == -1:
422 #####if float ( reracEi ) == 0:
423 #####kf=kf+ '#####elif P>( '+pi+' *0.99)
    : \n#####kd '+str ( cc)+'=' +reracAi+' *(T_ref/T)\n'
424 #####rkf=rkf+'kd '+str ( cc)+' , '
425 #####else :
426 #####kf=kf+ '#####elif P>( '+pi+' *0.99)
    : \n#####kd '+str ( cc)+'=' +reracAi+' *(T_ref/T)*numpy .exp(-'+reracEi+'/(
    R_fk*T))\n'
427 #####rkf=rkf+'kd '+str ( cc)+' , '
428 #####elif float ( reracni ) == 0:
429 #####if float ( reracEi ) == 0:
430 #####kf=kf+ '#####elif P>( '+pi+' *0.99)
    : \n#####kd '+str ( cc)+'=' +reracAi+' \n'
431 #####rkf=rkf+'kd '+str ( cc)+' , '
432 #####else :
433 #####kf=kf+ '#####elif P>( '+pi+' *0.99)
    : \n#####kd '+str ( cc)+'=' +reracAi+' *numpy .exp(-'+reracEi+'/(R_fk*T))\n'
434 #####rkf=rkf+'kd '+str ( cc)+' , '
435 #####elif float ( reracni ) == 1:
436 #####if float ( reracEi ) == 0:
437 #####kf=kf+ '#####elif P>( '+pi+' *0.99)
    : \n#####kd '+str ( cc)+'=' +reracAi+' *(T/T_ref)\n'
438 #####rkf=rkf+'kd '+str ( cc)+' , '
439 #####else :
440 #####kf=kf+ '#####elif P>( '+pi+' *0.99)
    : \n#####kd '+str ( cc)+'=' +reracAi+' *(T/T_ref)*numpy .exp(-'+reracEi+'/(

```

```

R_fk*T))\n'
441 rkf=rkf+'kd'+str(cc)+' , '
442 else :
443 if float (reracEi)==0:
444 kf=kf+' elif P>('+pi+'*0.99)
: \n kd'+str(cc)+'='+reracAi+'*numpy.float_power((T/T_ref),'+
reracni+')\n'
445 rkf=rkf+'kd'+str(cc)+' , '
446 else :
447 kf=kf+' elif P>('+pi+'*0.99)
: \n kd'+str(cc)+'='+reracAi+'*numpy.float_power((T/T_ref),'+
reracni+')*numpy.exp(-'+reracEi+'/(R_fk*T))\n'
448 rkf=rkf+'kd'+str(cc)+' , '
449 break
450 aipl=aipl.split('/')
451 aipl=aipl[1].split('_')[1:]
452 pipl=aipl[0]
453 reracAipl=aipl[1]#rerac'*'==
reaction_rate_Arrhenius_coeficent'*'=A_u,n,E
454 reracnipl=aipl[2]
455 reracEipl=aipl[3]
456 if y==0:
457 kf=kf+' if P<=('+pi+'*1.01):\n
kd'+str(cc)+'='+reracAi+'*numpy.float_power((T/T_ref),'+reracni+')*
numpy.exp(-'+reracEi+'/(R_fk*T))\n'
458 lnki='numpy.log('+reracAi+'*numpy.
float_power((T/T_ref),'+reracni+')*numpy.exp(-'+reracEi+'/(R_fk*T)))'
459 lnkipl='numpy.log('+reracAipl+'*numpy.
float_power((T/T_ref),'+reracnipl+')*numpy.exp(-'+reracEipl+'/(R_fk*T)))
,
460 lnkiplmlnki=('+lnkipl+'-'+lnki+')'
461 lnpmpl='(numpy.log(P)-numpy.log('+pi+'))'
462 lnpiplmpil='(numpy.log('+pipl+')-numpy.log(
+pi+'))'
463 if y!=0:
464 kf=kf+' elif P<=('+pi+'*1.01):\n
kd'+str(cc)+'='+reracAi+'*numpy.float_power((T/T_ref),'+reracni+')*
numpy.exp(-'+reracEi+'/(R_fk*T))\n'
465 kf=kf+' elif P<=('+pipl+'*0.99):\n
kd'+str(cc)+'=numpy.exp('+lnki+'+'+lnkiplmlnki+'*( '+lnpmpl+'/'+'
lnpiplmpil+'))\n'
466 y=y+1
467 ai=inp[c+2+y]
468 aipl=inp[c+3+y]
469 #
470 else :#ou seja chegamos na última espécie ela não
é Mea próxima linha não tem PLOG ou seja kd=k_inf

```

```

471     kf=kf+'kd'+str(cc)+'='+k_inf+'\n'
472     rkf=rkf+'kd'+str(cc)+'',
473     if elem[0].isalpha(): #é assim pois o coeficiente
        estequiométrico não passa de 1 digito, por isso só pega o 1 digito
474     vecODEesls.append(1)
475     vecODEenls.append(elem)
476     else:
477     vecODEesls.append(int(elem[0]))
478     vecODEenls.append(elem[1:])
479     ca=ca+1
480     #direita é str[0][1]
481     strr[0][1]=strr[0][1].split('+')
482     strr[0][1][0]=strr[0][1][0].split('+')
483     for elem in strr[0][1][0]:
484     if elem=='M': #M não é elemento
485     continue
486     if elem[0].isalpha(): #é assim pois o coeficiente estequiom
        átrico não passa de 1 digito
487     vecODEesrs.append(1)
488     vecODEenrs.append(elem)
489     else:
490     vecODEesrs.append(int(elem[0]))
491     vecODEenrs.append(elem[1:])
492     #
493     #Bloco para calcular delta_n, expoente de (Patm/R_v*T) da
        constante de equilibrio
494     sumls=0.0
495     for els in vecODEesls:
496     sumls=sumls+int(els)
497
498     sumrs=0.0
499     for ers in vecODEesrs:
500     sumrs=sumrs+int(ers)
501     #
502
503     #Bloco para fazer os termos da função de Gibbs
504
505     #somatório do produto dos coeficientes estequiométricos pela
        energia de Gibbs do lado esquerdo
506     sumGls=''
507     for e in range(0, len(vecODEenls)):
508     if float(vecODEesls[e])==1.0:
509     sumGls=sumGls+'+(H['+str(en.index(vecODEenls[e]))+']-S[
        '+str(en.index(vecODEenls[e]))+'])'
510     else:
511     sumGls=sumGls+'+'+str(float(vecODEesls[e]))+'*(H['+str(
        en.index(vecODEenls[e]))+']-S['+str(en.index(vecODEenls[e]))+'])'

```

```

512
513 #####somatório do produto dos coeficientes estequiométricos pela
      energia de Gibbs do lado direito
514 #####sumGrS='
515 #####for e in range(0, len(vecODEesrs)):
516 #####    if float(vecODEesrs[e]) == 1.0:
517 #####        sumGrS=sumGrS+'+(H['+str(en.index(vecODEesrs[e]))+']-S[
      '+str(en.index(vecODEesrs[e]))+'])'
518 #####    else:
519 #####        sumGrS=sumGrS+'+'+str(float(vecODEesrs[e]))+'*(H['+
      str(en.index(vecODEesrs[e]))+']-S['+str(en.index(vecODEesrs[e]))+'])'
520 #####
521 ######Bloco para gerar a função kr(kd)
522 #####    if (sumrs-sumls) == -1:
523 #####        kb=kb+'kr'+str(cc)+'=((kd['+str(cc)+'])/((R_v*T)/P_ref
      )*numpy.exp(-('+sumGrS+'-('+sumGls+'))))\n'
524 #####        rkb=rkb+'kr'+str(cc)+' , '
525 #####    elif (sumrs-sumls) == 0:
526 #####        kb=kb+'kr'+str(cc)+'=((kd['+str(cc)+'])/(numpy.exp(-('+
      sumGrS+'-('+sumGls+'))))\n'
527 #####        rkb=rkb+'kr'+str(cc)+' , '
528 #####    elif (sumrs-sumls) == 1:
529 #####        kb=kb+'kr'+str(cc)+'=((kd['+str(cc)+'])/((P_ref/(R_v*T)
      )*numpy.exp(-('+sumGrS+'-('+sumGls+'))))\n'
530 #####        rkb=rkb+'kr'+str(cc)+' , '
531 #####    else:
532 #####        kb=kb+'kr'+str(cc)+'=((kd['+str(cc)+'])/(numpy.power((
      P_ref/(R_v*T)), '+str((sumrs-sumls))+')*numpy.exp(-('+sumGrS+'-('+sumGls+
      '))))\n'
533 #####        rkb=rkb+'kr'+str(cc)+' , '
534 #####
535
536
537 ######Bloco para montar as EDOs
538
539 ######bloco que monta cada EDO por reação elementar
540 #####    if vecODerp == 2: #Reação direta =>
541
542 #####        cont0='
543 #####        for e in range(0, len(vecODEesls)): #produto dos membros do
      lado esquerdo
544
545 #####        cont0=vecODEesls[e]*('*ev['+str(en.index(vecODEesls[e]))+']
      '+cont0
546
547 #####        for e in range(0, len(vecODEesls)): #monta a variação das espé
      cies do lado esquerdo

```

```

548
549     if float (vecODEesls [e]) == 1.0: # quando a molecularidade é
        1 não faz sentido fazer o produto
550
551     vecODEp = numpy . append (vecODEp, [[ vecODEenls [e] , ' +(-kd '
        + '[' + str (cc) + ']' + cont0 + ')] , axis=0)
552
553     else :
554
555     vecODEp = numpy . append (vecODEp, [[ vecODEenls [e] , '+' + str
        ( float (vecODEesls [e]) ) + '*(-kd ' + '[' + str (cc) + ']' + cont0 + ')] , axis=0)
556
557     for e in range (0 , len (vecODEenrs)) : # monta a variação das espécies
        do lado direito
558
559     if float (vecODEesrs [e]) == 1.0: # quando a molecularidade é
        1 não faz sentido fazer o produto
560
561     vecODEp = numpy . append (vecODEp, [[ vecODEenrs [e] , '(kd ' +
        '[' + str (cc) + ']' + cont0 + ')] , axis=0)
562
563     else :
564
565     vecODEp = numpy . append (vecODEp, [[ vecODEenrs [e] , '+' + str
        ( float (vecODEesrs [e]) ) + '(kd ' + '[' + str (cc) + ']' + cont0 + ')] , axis=0)
566
567     if vecODerp == 1: # Reação reversa <=>
568
569     cont0 = ''
570     for e in range (0 , len (vecODEenls)) : # produto dos membros do lado
        esquerdo
571
572     cont0 = vecODEesls [e] * ( '*ev [' + str (en . index (vecODEenls [e]) ) + ']'
        + cont0)
573
574     cont1 = ''
575     for e in range (0 , len (vecODEenrs)) : # produto dos membros do lado
        direito
576
577     cont1 = vecODEesrs [e] * ( '*ev [' + str (en . index (vecODEenrs [e]) ) + ']'
        + cont1)
578
579     for e in range (0 , len (vecODEenls)) : # monta a variação das espécies
        do lado esquerdo
580
581     if float (vecODEesls [e]) == 1.0: # quando a molecularidade é
        1 não faz sentido fazer o produto

```

```

582
583     vecODEp=np.append(vecODEp, [[vecODEenls[e], '(-kd'
      + '['+str(cc)+'']+cont0+'kr'+ '['+str(cc)+'']+cont1+')' ]], axis=0)
584
585     else :
586
587     vecODEp=np.append(vecODEp, [[vecODEenls[e], ''+str
      (float(vecODEesls[e]))+*(-kd'+ '['+str(cc)+'']+cont0+'kr'+ '['+str(cc)+'
      ]'+cont1+')' ]], axis=0)
588
589     for e in range(0, len(vecODEenrs)): #monta a variaco das esp 
      cies do lado direito
590
591     if float(vecODEesrs[e]) == 1.0: #quando a molecularidade  
      1 no faz sentido fazer o produto
592
593     vecODEp=np.append(vecODEp, [[vecODEenrs[e], '(kd'+
      '['+str(cc)+'']+cont0+'-kr'+ '['+str(cc)+'']+cont1+')' ]], axis=0)
594
595     else :
596
597     vecODEp=np.append(vecODEp, [[vecODEenrs[e], ''+str
      (float(vecODEesrs[e]))+*(kd'+ '['+str(cc)+'']+cont0+'-kr'+ '['+str(cc)+'
      ]'+cont1+')' ]], axis=0)
598
599     #
600
601
602     #Reseta as variaveis
603     vecODEesrs=[]
604     vecODEenrs=[]
605     vecODEesls=[]
606     vecODEenls=[]
607     vecODErp=0
608     c=c+1
609     #fim do bloco para montar as EDOs
610     #fim do 1 lao, acabou a leitura do arquivo
611
612     #in cio do bloco para montar as funoes termodinamicas como funo python e
      salvar no arquivo.txt
613
614     CpT='def fCp(T):\n'+Cpt+'    Cp=np.array(['+rCp[:-1]+''])\n    return Cp'
615     sal=open(folder+'CpT.txt', 'w')
616     sal.write(CpT)
617     exec(CpT)
618
619     HT='def fH(T):\n'+Ht+'    H=np.array(['+rH[:-1]+''])\n    return H'

```

```

620 sal=open(folder+'HT.txt', 'w')
621 sal.write(HT)
622 exec(HT)
623
624 ST='def fS(T):\n'+St+'    S=numpy.array(['+rS[:-1]+''])\n    return S'
625 sal=open(folder+'ST.txt', 'w')
626 sal.write(ST)
627 exec(ST)
628
629 fP='def fP(T, ev):\n    P=T*R_v*numpy.dot(ev, numpy.ones(len(ev)))\n    return P'
630 sal=open(folder+'fP.txt', 'w')
631 sal.write(fP)
632 exec(fP)
633
634 kf=kf.replace('—', '+')
635 fkd='def fkd(T, ev, P):\n'+kf+'    kd=numpy.array(['+rkf[:-1]+''])\n    return
    kd'
636 sal=open(folder+'fkd.txt', 'w')
637 sal.write(fkd)
638 exec(fkd)
639
640 fkr='def fkr(T, kd, H, S):\n'+kb+'    kr=numpy.array(['+rkb[:-1]+''])\n    return
    kr'
641 sal=open(folder+'fkr.txt', 'w')
642 sal.write(fkr)
643 exec(fkr)
644
645 #fim do bloco para montar as funções termodinamicas como função python e
    salvar no arquivo.txt
646
647
648 #início do bloco para montar o sistema de EDOs como função python e salvar
    no arquivo.txt
649 for nn in en:
650     w=''
651     for nn in range(0, len(vecODEp[:, 0])):
652         if nn==vecODEp[nn][0]:
653             w=w+vecODEp[nn][1]
654
655     if w=='':
656         w='0.0'
657     vecODE=vecODE+'    d'+n+'dt='+w+'\n'
658     rvecODE=rvecODE+'d'+n+'dt, '
659
660 sisODEs='def ODE(ev, kd, kr):\n'+vecODE+'    dev_dt=numpy.array(['+rvecODE
   [:-1]+''])\n    return dev_dt'

```

```
661 sal=open(folder+'sistema_de_EDOs.txt', 'w')
662 sal.write(sisODEs)
663 exec(sisODEs)
664
665 sal=open(folder+'nomeespecies.txt', 'w')
666 sal.write(str(en))
667 sal.close()
```


ANEXO B – Simulador

```

1 # -*- coding: utf-8 -*-
2
3 #
4     $$$$$$$$$$$$$$$$$$ __CARREGA_AS_BIBLIOTECAS_ADICIONAIS__ $$$$$$$$$$$$$$$$$$
5
6 import numpy
7 import pandas
8 import matplotlib.pyplot
9
10 from assimulo.solvers import CVode
11 from assimulo.problem import Explicit_Problem
12
13 #
14     $$$$$$$$$$$$$$$$$$ __CARREGA_SADAS_DO_UFRRJcin $$$$$$$$$$$$$$$$$$
15
16 folder = '/home/workbench/Desktop/EXEC/saidaexec17/' + '#caminho para carregar
17     as saídas do UFRRJcin
18
19 func = open(folder + 'sistema de EDOs.txt', 'r')
20 func0 = func.read()
21 exec(func0)
22
23 func = open(folder + 'CpT.txt', 'r')
24 func1 = func.read()
25 exec(func1)
26
27 func = open(folder + 'fkD.txt', 'r')
28 func2 = func.read()
29 exec(func2)
30
31 func = open(folder + 'fP.txt', 'r')
32 func3 = func.read()
33 exec(func3)
34
35 func = open(folder + 'fkr.txt', 'r')
36 func4 = func.read()
37 exec(func4)
38
39 func = open(folder + 'ST.txt', 'r')
40 func5 = func.read()
41 exec(func5)

```



```

78 def fAccgt (D,B,M,ex ,O0,w, t) :
79     Msin=M*numpy . sin (O0+(w*t) )
80     Mcos=M*numpy . cos (O0+(w*t) )
81     Accgt=(numpy . pi*D) *(numpy . sqrt (numpy . power ((B+M) ,2)-numpy . power (ex ,2) )
            -(Msin)-numpy . sqrt (numpy . power (B,2)-numpy . power (ex ,2) +2*ex*Mcos+numpy .
            power (Mcos,2) ) )
82     return Accgt
83
84 #vp(t) Velocidade do pistão
85 #ref Geometric design of linkages . pdf
86 def fvpt (B,M,ex ,O0,w, t) :
87     Msin=M*numpy . sin (O0+(w*t) )
88     Mcos=M*numpy . cos (O0+(w*t) )
89     vpt=w*(((2*Msin*Mcos)-(2*Msin*ex ))/(2*numpy . sqrt (numpy . power (B,2)-
            numpy . power (ex ,2) +2*ex*Mcos+numpy . power (Mcos,2) ) ))+(Mcos)
90     return vpt
91
92 #Fluxo de calor
93
94 #V(t) volume do gás [m3]
95 #P(t) Pressão do gás [atm]
96 #T(t) Temperatura do gás [K]
97 #vp(t) Velocidade do pistão [m*s-1]
98 #Acc_rea da camara de combustão [m2]
99 #Ap_rea da cabeça do pistão [m2]
100 #Accg(t) rea da camisa em contato com o gás [m2]
101 #Tcc Temperatura da superfície da camara de combustão [K]
102 #Tp Temperatura da superfície do pistão [K]
103 #Tccg Temperatura da superfície da camisa em contato com o gás [K]
104
105
106 #dQdt(t) Fluxo de calor
107 #ref Evaluation of heat transfer correlations for HCCL engine modelling . pdf
    pag 8-10
108 #ref A Universally Applicable Equation for the Instantaneous Heat Transfer
    Coefficient in the Internal Combustion Engine . pdf
109
110 def fdQdt (V,P,T, vp , Acc , Ap , Accg , Tcc , Tp , Tccg) :
111     h=130.0*(numpy . power (V, -0.06) *numpy . power (P,0.8) *numpy . power (T, -0.4) *
            numpy . power (( vp+1.4) ,0.8) )
112     dQdt=h*( Acc*(T-Tcc)+Ap*(T-Tp)+Accg*(T-Tccg) )
113     return dQdt
114
115 #Balanço de energia
116
117 def wer (t , evT) : #a ordem (e , ev) é importante no odeint (ev , t)
118

```



```

ncia
157 R=8.314472_#_constante_universal_dos_gases_ideais_para_as_funções_
    termodinamicas_ [J/(mol-1*K-1)]
158 P_ref=1.01325_#Presão_do_estado_de_referência_[bar]_1[atm]=1.01325[bar]
159 T_ref=1.0_#Temperatura_do_estado_de_referência_[K]
160 D=86e-3_#di metro_do_pistão_[m]
161 M=(75e-3)/2_#comprimento_da_manivela_[m]
162 r=21.5_#taxa_de_compressão
163 Vm=((numpy.pi*D*D)/4)*(2*M)/r_#Volume_morto_é_igual_ao_cociente_entre_o_
    volume_total_deslocado_e_a_taxa_de_compressão_[m3]
164 B=3.17*M_#comprimento_da_biela_[m]
165 ex=0_#exentricidade_[m]
166 w=1000*(2*numpy.pi/60)_#velocidade_angular_[rad*s-1]
167 Acc=4*numpy.pi*numpy.power(((Vm/numpy.pi)*1.5),(2/3))_#rea_da_camara_de_
    combustão_[m2]
168 Ap=((numpy.pi*D*D)/4)_#rea_da_cabeça_do_pistão_[m2]
169 Tcc=550_#Temperatura_da_superfície_da_camara_de_combustão_[K]
170 Tp=550_#Temperatura_da_superfície_do_pistão_[K]
171 Tccg=550_#Temperatura_da_superfície_da_camisa_em_contato_com_o_gás_[K]
172
173 #Condição_inicial
174 FVA=-151_#ngulo_de_fechamento_da_válvula_de_admissão_em_relação_ao_PMS
175 AVD=125_#ngulo_de_abertura_da_válvula_de_descarga_em_relação_ao_PMS
176 t0=0.0_#tempo_inicial_[s]
177 O0=numpy.pi*(1.5+(1+(FVA/180)))_#ngulo_inicial_[rad]
178 #tciclyng=((AVD-FVA)/(180))*numpy.pi/w_#tempo_final_da_simulação,_quando_
    a_válvula_de_descarga_abre
179 tciclyng=100e-6_#tempo_final_da_simulação,_quando_a_válvula_de_descarga_abre
180 #vetor_de_concentração,_temperatura_inicial
181 R_vci=R_v
182 evT=numpy.zeros(len(en)+1)
183 #evT[len(en)]=1000.0
184 #evT[3]=2.933e-6_#H2
185 #evT[1]=8.8e-6_#O2
186 #evT[47]=2.933e-7_#N2
187 p=7.6_#_[atm]
188 evT[len(en)]=1688.0_#_[k]
189 evT[13]=((p)/(R_vci*evT[len(en)]))*(3.29/100.0)_#CH4
190 evT[1]=((p)/(R_vci*evT[len(en)]))*(7.0/100.0)_#O2
191 evT[48]=((p)/(R_vci*evT[len(en)]))*(89.5/100.0)_#AR
192 #evT[47]=((p)/(R_vci*evT[len(en)]))*(72.7/100.0)_#N2
193 evT[26]=((p)/(R_v*evT[len(en)]))*(0.21/100.0)_#C2H6
194 #evT[49]=((p)/(R_v*evT[len(en)]))*(1.9/100.0)_#C3H8
195
196 #Inicializa_as_variáveis_que_vão_armazenar_a_solução
197
198 res=[]_#vetor_de_concentração,_temperatura

```



```

240 # ngulo
241
242 ##### TABELA #####
243 res=npumpy.array(res)
244 tempo=npumpy.array(tempo)
245 cabeca=en
246 cabeca.append('Temp[K]')
247 df1=pandas.DataFrame(data=res, columns=cabeca)
248 df2=pandas.DataFrame(data=tempo, columns=['Tempo[s]'])
249 df3=pandas.DataFrame(data=Pressao, columns=['Pressão[atm]'])
250 df4=pandas.DataFrame(data=Deriv, columns=['Derivada[K/s]'])
251 df1=pandas.concat([df1, df2, df3, df4], axis=1)
252
253 writer=pandas.ExcelWriter(folder+'output1.xls', engine='xlsxwriter')
254 df1.to_excel(writer, 'Resultado')
255 workbook=writer.book
256 worksheet=writer.sheets['Resultado']
257 #ref=http://xlsxwriter.readthedocs.io/format.html#set_num_format
258 format1=workbook.add_format({'num_format': '0.000E+00'})
259 format3=workbook.add_format({'bg_color': 'red', 'font_color': 'black'})
260 format4=workbook.add_format({'bg_color': 'green', 'font_color': 'black'})
261 #posições([col_que_começa],[col_que_termina],[largura_col],[formato=
    ponteiro_no_caso_format1])
262 worksheet.set_column(1, len(en)+1, 12, format1)
263 #posições([lin_que_começa],[col_que_começa],[lin_que_termina],[col_que_
    termina],[largura_col],[formato=ponteiro_no_caso_format1])
264 worksheet.conditional_format(2, 1, len(tempo), len(en)+1, {'type': 'cell', '
    criteria': '<', 'value': 0, 'format': format3})
265 worksheet.conditional_format(2, 1, len(tempo), len(en)+3, {'type': 'cell', '
    criteria': '=', 'value': float(df4.max()[0]), 'format': format4})
266 worksheet.set_zoom(10)
267 writer.save()
268
269 #
    ##### GRAFICO #####

270 fig, ax1=matplotlib.pyplot.subplots()
271 ax1.plot(tempo, res[:, -1])
272 ax1.set_xlabel('time(s)')
273 #Make the y-axis label, ticks and tick labels match the line color.
274 ax1.set_ylabel('exp', color='b')
275 ax1.tick_params('y', colors='b')
276
277 ax2=ax1.twinx()
278 ax2.plot(tempo, lt)
279 ax2.set_ylabel('sin', color='r')
280 matplotlib.pyplot.legend(ax2, listaplot, loc='upper_center', bbox_to_anchor

```

```
=(0.5, -0.5), fancybox=True, shadow=True, ncol=len(en))
281 #ax2.set_yscale('log')
282 ax2.tick_params('y', colors='r')
283
284 fig.tight_layout()
285 matplotlib.pyplot.show()
286 print(tempo[df4.idxmax()[0]] * 1e6)
```