

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.

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

Lisboa, Antonio Chicharo Prata

Modelo 0D Zona Única para Motores a Combustão Interna Alternativos HCCI/
Antonio Chicharo Prata Lisboa. – Seropédica, 03 de dezembro de 2018-
104 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dra. Claudia Mazza Dias

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional
PPGMMC, 03 de dezembro de 2018.

1. Modelagem Matemática. 2. Cinética. 3. Modelagem cinetico-ecânica. 4. Motores.
5. Combustão por Compressão. I. Dias, Claudia Mazza. II. Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro. III. Instituto de Ciências Exatas. IV. Modelo 0D Zona Única para
Motores a Combustão Interna Alternativos HCCI.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

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.

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. A despeito de todos os problemas encontrados na universidade pública, aprender com profissionais qualificados e empenhados fez toda 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.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aqueles que de fato me formaram. Pelo apoio incondicional, desde o berço, pelas correções que me possibilitou cursar com empenho, seriedade e dedicação esta universidade. 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 metano.

Palavras-chave: Cinética química, Modelo Zero Dimensional e 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 methane-driven HCCI motor.

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

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação da Energia Interna [2].	28
Figura 2 – Conjunto de reações elementares presentes no modelo cinético químico detalhado da oxidação do hidrogênio [3].	35
Figura 3 – Superfícies de Troca Térmica[4].	45
Figura 4 – Motor moderno[5].	45
Figura 5 – Motor Radial[6].	46
Figura 6 – Mecanismo Biela Manivela [7].	50
Figura 7 – Trecho do GRI-Mech 3.0 [8].	56
Figura 8 – Gráfico Correspondente à Tabela 1.	61
Figura 9 – Concentrações e Temperaturas - Condição Inicial Linha 8.	62
Figura 10 – Gráfico Correspondente à Tabela 2.	63
Figura 11 – Concentrações e Temperaturas - Condição Inicial da linha 8.	64
Figura 12 – Resultados GRI-Mech 3.0 [9].	64

Lista de tabelas

Tabela 1 – Comparação UFRRJcin, KINTECUS, CANTERA e GRI-Mech3.0. . .	61
Tabela 2 – Comparação UFRRJcin e GRI-Mech 3.0.	63

Lista de símbolos

Q	Calor
W	Trabalho
U	Energia interna
H	Entalpia
S	Entropia
A	Potencial de Helmholtz
G	Potencial de Gibbs
T	Temperatura
P	Pressão
V	Volume
C_p	Calor específico a pressão constante
C_v	Calor específico a volume constante
$C_p^0(T)$	Calor específico a pressão constante em relação ao estado de referência da j-ésima espécie
$H_j^0(T)$	Entalpia em relação ao estado de referência da j-ésima espécie
$S_j^0(T)$	Entropia no estado de referência da j-ésima espécie
$a_{1,j}$	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
T_l	Temperatura mínima de validade das funções termodinâmicas

T_c	Temperatura central de validade das funções termodinâmicas
T_h	Temperatura máxima de validade das funções termodinâmicas
C_j	Concentração da j-ésima espécie
$C_{P,j}$	Calor específico a pressão constante da j-ésima espécie
n_j	Número de mols da j-ésima espécie
J	Quantidade de espécies
T_{ccg}	Temperatura da camisa
T_p	Temperatura da superfície do pistão
T_{cc}	Temperatura da câmara de combustão
A_{cc}	Área da câmara de combustão
A_p	Área da superfície do pistão
A_{ccg}	Área da camisa exposta ao gás
v_p	Velocidade do pistão
h	Coeficiente de convecção
θ	Ângulo da manivela
b	Comprimento da biela
m	Comprimento da manivela
d	Diâmetro do pistão
θ_{PMI}	Angulo da manivela no ponto morto inferior
θ_{PMS}	Angulo da manivela no ponto morto superior
r	Taxa de compressão
ex	Excentricidade
$v_{j,i}$	Diferença entre os coeficientes estequiométricos da j-ésima espécie da i-ésima equação elementar
P_{ref}	Pressão do estado de referência das funções termodinâmicas
R_{kc}	Constante dos gases ideais na unidade da constante de velocidade

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
kd_i	Constante de velocidade direta da i-ésima reação elementar
kr_i	Constante de velocidade reversa da i-ésima reação elementar
k_{fa}	Constante de velocidade direta da faixa anterior
k_{fp}	Constante de velocidade direta da faixa posterior
P_{fa}	Pressão da faixa anterior
P_{fp}	Pressão da faixa posterior
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
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	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
T_{ref}	Temperatura na qual os parâmetros de ajuste da função de Arrhenius modificada foram tomados
R_c	Constante dos gases ideais na unidade de E
ν_i	Taxa de reação da i-ésima reação elementar
j_r	J-ésima espécie que participa como reagente da i-ésima reação elementar
J_r	Total de espécies que atuam como reagente da i-ésima reação elementar

X_{j_r}	Concentração da j-ésima espécie dos reagentes da i-ésima reação elementar
$v_{j_r,i}$	Coefficiente estequiométrico da j-ésima espécie reagente na i-ésima reação elementar
j_p	J-ésima espécie que participa como produto da i-ésima reação elementar
J_p	Total de espécies que atuam como produto da i-ésima reação elementar
X_{j_p}	Concentração da j-ésima espécie dos produtos da i-ésima reação elementar
$v_{j_p,i}$	Coefficiente estequiométrico da j-ésima espécie produzida na i-ésima reação elementar
I	Total de reações elementares

Sumário

	Introdução	25
1	REFERENCIAL TEÓRICO	27
1.1	Termodinâmica	27
1.1.1	1ª Lei da Termodinâmica	27
1.1.2	2ª Lei da Termodinâmica	29
1.1.3	Equações de Gibbs e Relações de Maxwell	30
1.1.4	Calor Específico	32
1.1.5	Função de Estado	32
1.1.6	Funções para as Propriedades Termodinâmicas C_p^0 , H^0 e S^0	32
1.1.6.1	Calor específico a pressão constante em relação ao estado de referência $C_p^0(T)$	33
1.1.6.2	Entalpia em relação ao estado de referência $H^0(T)$	33
1.1.6.3	Entropia no estado de referência $S^0(T)$	34
1.2	Cinética Química Detalhada	34
1.2.1	Reação Elementar	35
1.2.2	Constante de Velocidade Direta	37
1.2.2.1	Modelo sem Dependência da Pressão	38
1.2.2.2	Modelo com Dependência da Pressão	38
1.2.2.2.1	O Carácter Reservado M	38
1.2.2.2.2	LOW	39
1.2.2.2.3	HIGH	39
1.2.2.2.4	Lindemann	39
1.2.2.2.5	Troe	40
1.2.2.2.6	SRI	40
1.2.2.2.7	PLOG	41
1.2.3	Constante de Velocidade Reversa	41
1.2.3.1	Constante de Equilíbrio K_{C_i}	41
1.3	Problemas Stiff	42
2	MOTOR À COMBUSTÃO INTERNA ALTERNATIVO	43
2.1	Motor à Combustão Interna Alternativo HCCI	47
3	O MODELO	49
3.1	Relações Geométricas para os Motores Alternativos com Excentricidade	49
3.2	Transferência de Calor	52

3.3	Balanço de Energia	52
3.4	GRI-Mech 3.0	55
4	A IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	57
4.1	UFRRJcin	57
4.2	Simulador	58
5	RESULTADOS	61
6	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS	67
	ANEXOS	75
	ANEXO A – UFRRJCIN	77
	ANEXO B – SIMULADOR	97

Introdução

As questões relacionadas ao meio ambiente e ao desenvolvimento sustentável são atuais e importantes. Observa-se que 28,8% do consumo mundial anual de combustível (equivalente a 113.2×10^{18} J) do consumo mundial anual de combustível¹ tem a função de propelar os meios de transporte² [10], o que pode ser observado, por exemplo, entre os países membros da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico)³ que empregam 30.5% das suas fontes de energia no setor de transporte rodoviário (somando 46.4×10^{18} J) [10][11], observa-se que o Brasil segue alinhado com o resto do mundo quando se considera o consumo de energia, pois 30.3% de todo o consumo no país (totalizando 3.2×10^{18} J) [12] é destinado ao setor de transporte rodoviário.

Motores HCCI⁴ tem provado em testes experimentais e numéricos que são motores com o processo de combustão favorável. Possuem alta eficiência e menor formação de (NO_x) e material particulado, quando comparado a motores de ignição por centelha (i.e., Otto) e por compressão (i.e., Diesel)[14], [15]. No entanto, os motores HCCI precisam de sistemas de controle mais eficazes, com o objetivo de aumentar a faixa de operação para diminuir suas emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono[14]. Para superar essas desvantagens, 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 podem ir escalando de multi-zona[15] para quasi-dimensionais[20] a simulações dimensionais por fluidodinâmica computacional com fluxo reativo [21].

Os códigos computacionais, CHEMKINPRO[®][22], CANTERA[23] e KINTECUS[®] [24], a pesar de amplamente utilizados[25] em problemas zero dimensional, apresentam respectivamente as restrições, totalmente pago e o código é fechado, código aberto, mas por ser altamente orientado a objeto não permite fácil acesso e customização de suas aplicações, ainda gratuita no nível acadêmico mas o código é fechado.

Levando em consideração as informações relatadas, o presente trabalho propõe uma

¹ Carvão, Óleo cru, Gás natural, Biocombustível e outros.

² Inclui dados da aviação internacional e navios cargueiros

³ 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.

⁴ em português, combustão por autoignição controlada[13]

ferramenta computacional em código aberto, expansível, com saída multilinguagem, que transforma uma entrada padrão CHEMKIN[1] em funções executáveis, o UFRRJcin⁵. 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 de um motor HCCI movido a metano. Uma promissora fonte propulsora para os meios de transporte rodoviário. Assim podendo contribuir para a utilização mais racional de uma boa parcela dos recursos energéticos disponíveis.

O trabalho está organizado como segue:

Capítulo 1, fornece a base teórica para o entendimento do equacionamento do modelo proposto.

Capítulo 2, 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 3, discorre sob o desenvolvimento teórico do modelo, desenvolvendo as equações, relacionando as hipóteses de validade com os argumentos expostos nos capítulos 1 e 2.

Capítulo 4, ressalta detalhes relevantes sob o funcionamento do código UFRRJcin, escolhas tomadas pelo desenvolvedor e indica quais linhas alterar para mudar a saída para outra linguagem de programação.

Capítulo 5, reúne os resultados e reflexões relativos a simulação.

Capítulo 6, comentários sob a simulação, considerações finais sob o trabalho e pontos a se desenvolver no futuro.

⁵ Seção 4.1

1 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[26]) que participam das reações elementares.

1.1 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], [27], [28] e [29].

1.1.1 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.

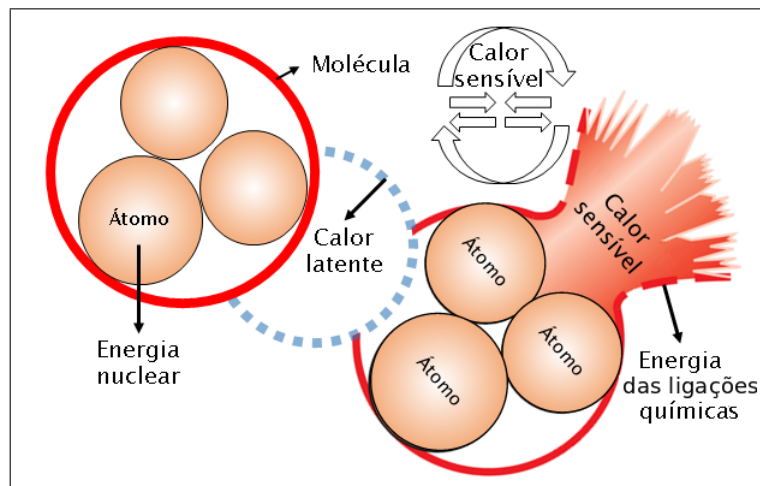


Figura 1 – Representação da Energia Interna [2].

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 (1.1) 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.

$$dU = m_0 \hat{E}_0 - m_1 \hat{E}_1 + \delta Q - \delta W \quad (1.1)$$

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 (1.2), onde H , U , P , V são respectivamente, a Entalpia, a Energia Interna, a pressão e o volume.

$$H = U + P V \quad (1.2)$$

1.1.2 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) [27].

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 a seguinte inequação (1.3) [30]:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \leq 0 \quad (1.3)$$

A inequação (1.3) 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 equação que dá a variação da propriedade entropia é (1.4):

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{int rev} \quad (1.4)$$

1.1.3 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 [28]. 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 (1.5), 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.

$$dU = T dS - P dV \quad (1.5)$$

- Entalpia com a relação TdS (1.6), 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.

$$dH = T dS + V dP \quad (1.6)$$

- Função de Helmholtz (1.7), 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.

$$dA = dU - T dS - S dT \quad (1.7)$$

- Função de Gibbs (1.8), 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.

$$dG = dH - T dS - S dT \quad (1.8)$$

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 (1.9), 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.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (1.9)$$

- Relação da entalpia (1.10), 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.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1.10)$$

- Relação da função de Helmholtz (1.11), 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.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1.11)$$

- Relação da função de Gibbs (1.12), 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.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.12)$$

1.1.4 Calor Específico

O Calor Específico é definido como a quantidade de energia necessária para se elevar a temperatura de uma unidade de massa em 01 (um) grau [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.

1.1.5 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[31] em todo desenvolvimento teórico. Nesse modelo, as forças intermoleculares são desprezadas, o que gera grandes simplificações. Assim, as variáveis de estado estão relacionadas segundo a equação (1.13), 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 [27].

$$P V = n R T \quad (1.13)$$

1.1.6 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 [32].

Uma forma amplamente utilizada nos modelos cinéticos [25] para relacionar as informações contidas nas bases de dados termodinâmicas com a temperatura, é o uso de polinômios é encontrada na referência [33]. 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 [34]. São quatorze coeficientes pois, sete são usados para o

intervalo de baixa temperatura T_l para T_c , que nas equações são antecidas 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'.

1.1.6.1 Calor específico 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 (1.14) [33]:

$$\begin{cases} (T_l \leq T < T_c) \rightarrow \frac{C_{p,j}^0(T)}{R} = la_{1,j} + la_{2,j} T + la_{3,j} T^2 + la_{4,j} T^3 + la_{5,j} T^4 \\ (T_c \leq T \leq T_h) \rightarrow \frac{C_{p,j}^0(T)}{R} = ha_{1,j} + ha_{2,j} T + ha_{3,j} T^2 + ha_{4,j} T^3 + ha_{5,j} T^4 \end{cases} \quad (1.14)$$

1.1.6.2 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 (1.15) [33] [2]:

$$\frac{H_j^0(T)}{R T} = \frac{a_{6,j}}{T} + \int \frac{C_{p,j}^0(T)}{R} dT \quad (1.15)$$

A equação (1.15) em função da constante $a_{6,j}$, pode representar a entalpia de formação em alguma temperatura. Nos polinômios da NASA [33] é utilizada como condição padrão para os gases [35]. Então, as constantes $a_{1,j}$ até $a_{5,j}$ são as mesmas da referência (1.14), e $a_{6,j}$ é o valor da constante de integração ajustada em função da temperatura da referência [33]. Levando-se em conta os dois intervalos de temperaturas, temos:

$$\begin{cases} (T_l \leq T < T_c) \rightarrow \frac{H_j^0(T)}{R T} = la_{1,j} + \frac{la_{2,j}}{2} T + \frac{la_{3,j}}{3} T^2 + \frac{la_{4,j}}{4} T^3 + \frac{la_{5,j}}{5} T^4 + \frac{la_{6,j}}{T} \\ (T_c \leq T \leq T_h) \rightarrow \frac{H_j^0(T)}{R T} = ha_{1,j} + \frac{ha_{2,j}}{2} T + \frac{ha_{3,j}}{3} T^2 + \frac{ha_{4,j}}{4} T^3 + \frac{ha_{5,j}}{5} T^4 + \frac{ha_{6,j}}{T} \end{cases} \quad (1.16)$$

1.1.6.3 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(1.17)[33][27]:

$$\frac{S_j^0(T)}{R} = a_{7,j} + \int \frac{C_{P,j}^0(T)dT}{R T} \quad (1.17)$$

A equação (1.17) 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 de (1.14) e $a_{7,j}$ é o valor da constante de integração ajustada em função da temperatura de referência[33], então levando em conta os dois intervalos de temperatura temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} (T_l \leq T < T_c) \rightarrow \frac{S_j^0(T)}{R} = la_{1,j}\ln(T) + la_{2,j}T + \frac{la_{3,j}}{2}T^2 + \frac{la_{4,j}}{3}T^3 + \frac{la_{5,j}}{4}T^4 + la_{7,j} \\ (T_c \leq T \leq T_h) \rightarrow \frac{S_j^0(T)}{R} = ha_{1,j}\ln(T) + ha_{2,j}T + \frac{ha_{3,j}}{2}T^2 + \frac{ha_{4,j}}{3}T^3 + \frac{ha_{5,j}}{4}T^4 + ha_{7,j} \end{array} \right. \quad (1.18)$$

1.2 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 (1.1) que considera apenas a contribuição provocada pela reação química, que é a transformação dos tipos de espécies que formam os reagentes [36] em produtos [37], 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 [32], [38], [39]. 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 [40], [16], [41], [17], [3], [42]. Tais conceitos serão

brevemente apresentados, com enfoque no balanço de energia de um sistema fechado², para explicações detalhadas consultar [32], [29], [25], [43], [44], [45] e [46].

1.2.1 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 [47]. 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 Figura (2).

Table I Revised H ₂ /O ₂ Reaction Mechanism (units: cm ³ , mol, s, kcal, K)					
	Reaction	A	n	E _a	Ref.
H₂/O₂ chain reactions					
1	$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$	1.91×10^{14}	0.00	16.44	[39]
2	$\dot{\text{O}} + \text{H}_2 = \dot{\text{H}} + \dot{\text{O}}\text{H}$	5.08×10^4	2.67	6.292	[40]
3	$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2 = \dot{\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$	2.16×10^8	1.51	3.43	[41]
4	$\dot{\text{O}} + \text{H}_2\text{O} = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}\text{H}$	2.97×10^6	2.02	13.4	[42]
H₂/O₂ dissociation/recombination reactions					
5 ^a	$\text{H}_2 + \text{M} = \dot{\text{H}} + \dot{\text{H}} + \text{M}$	4.57×10^{19}	-1.40	105.1	[43]
6 ^b	$\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	6.17×10^{15}	-0.50	0.00	[43]
7 ^c	$\dot{\text{O}} + \dot{\text{H}} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$	4.72×10^{18}	-1.00	0.00	[43]
8 ^{d,e}	$\dot{\text{H}} + \dot{\text{O}}\text{H} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	4.50×10^{22}	-2.00	0.00	[43] × 2.0
Formation and consumption of HO₂					
9 ^{f,g}	$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	3.48×10^{16}	-0.41	-1.12	[44]
	$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$	1.48×10^{12}	0.60	0.00	[45]
10	$\text{HO}_2 + \dot{\text{H}} = \text{H}_2 + \text{O}_2$	1.66×10^{13}	0.00	0.82	[6]
11	$\text{HO}_2 + \dot{\text{H}} = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}\text{H}$	7.08×10^{13}	0.00	0.30	[6]
12	$\text{HO}_2 + \dot{\text{O}} = \dot{\text{O}}\text{H} + \text{O}_2$	3.25×10^{13}	0.00	0.00	[46]
13	$\text{HO}_2 + \dot{\text{O}}\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.89×10^{13}	0.00	-0.50	[46]
Formation and consumption of H₂O₂					
14 ^h	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4.2×10^{14}	0.00	11.98	[47]
	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.3×10^{11}	0.00	-1.629	[47]
15 ^{i,f}	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \dot{\text{O}}\text{H} + \text{OH} + \text{M}$	1.27×10^{17}	0.00	45.5	[48]
	$\text{H}_2\text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \text{OH}$	2.95×10^{14}	0.00	48.4	[49]
16	$\text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{H}} = \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{O}}\text{H}$	2.41×10^{13}	0.00	3.97	[43]
17	$\text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{H}} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	6.03×10^{13}	0.00	7.95	[43] × 1.25
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{O}} = \dot{\text{O}}\text{H} + \text{HO}_2$	9.55×10^{06}	2.00	3.97	[43]
19 ^h	$\text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{O}}\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.0×10^{12}	0.00	0.00	[50]
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{O}}\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	5.8×10^{14}	0.00	9.56	[50]

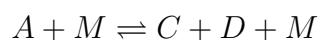
^a Efficiency factors are H₂O = 12.0; H₂ = 2.5.
^b Efficiency factors are H₂O = 12; H₂ = 2.5; Ar = 0.83; He = 0.83.
^c Efficiency factors are H₂O = 12; H₂ = 2.5; Ar = 0.75; He = 0.75.
^d Original pre-exponential A factor is multiplied by 2 here.
^e Efficiency factors are H₂O = 12; H₂ = 0.73; Ar = 0.38; He = 0.38.
^f Troe parameters: reaction 9, $a = 0.5$, $T^{**} = 1.0 \times 10^{-30}$, $T^* = 1.0 \times 10^{+30}$, $T^{**} = 1.0 \times 10^{+100}$; reaction 15, $a = 0.5$, $T^{**} = 1.0 \times 10^{-30}$, $T^* = 1.0 \times 10^{+30}$.
^g Efficiency factors are H₂ = 1.3; H₂O = 14; Ar = 0.67; He = 0.67.
^h Reactions 14 and 19 are expressed as the sum of the two rate expressions.
ⁱ Efficiency factors are H₂O = 12; H₂ = 2.5; Ar = 0.45; He = 0.45;

Figura 2 – Conjunto de reações elementares presentes no modelo cinético químico detalhado da oxidação do hidrogênio [3].

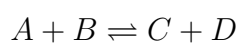
² Reatores químicos de batelada, são um bom modelo para o interior do cilindro do motor a combustão interna alternativo

Existem três tipos [48] de reação química elementar [45]:

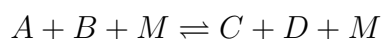
- Unimolecular, onde a espécie A^3 colide com alguma molécula M^4 , provocando sua ruptura e consequente formação de outras espécies [50], tem a forma:



- 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 ($\rightarrow$) [25].

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 [49] de todas as espécies do modelo para a reação que à contém, ou seja M não é espécie (1.2.2.2.1).

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 [51], e nesse caso, a ordem de reação [52] é o coeficiente estequiométrico. Assim, a taxa de reação respeita a equação (1.19) [53]. 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 espécie, concentração da j -ésima espécie, volume do sistema e por fim, total de reações elementares do modelo cinético.

$$\nu_i = kd_i \prod_{j_r=1}^{J_r} [X_{j_r}]^{v_{j_r,i}} - kr_i \prod_{j_p=1}^{J_p} [X_{j_p}]^{v_{j_p,i}} \quad (1.19)$$

$$v_{j,i} = v_{j_p,i} - v_{j_r,i} \quad (1.20)$$

$$\frac{d(C_j V)}{dt} = V \sum_{i=1}^I v_{j,i} \nu_i \quad (i, \dots, I) \quad (1.21)$$

Combinando as equações (1.19) e (1.20) [53] em (1.21)⁶ [44], 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 (1.21), é necessário, primeiramente, determinar cada kd_i e kr_i . O restante do tópico, traz os modelos mais usados para esse fim [24], [53], [23]. Tais modelos são divididos nos subtópicos (1.2.2) e (1.2.3), pelo fato da teoria utilizada para sua obtenção ser diferente. Nota-se que kr_i é função de kd_i . 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 [53].

1.2.2 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 (4.1).

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

1.2.2.1 Modelo sem Dependência da Pressão

É o modelo mais simples, onde a constante de velocidade depende apenas da temperatura. O modelo foi proposto em [54], [55], e é descrito pela equação (1.22) [56]. 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.

$$kd_i = A \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^\beta \exp\left(\frac{-E}{R_c T}\right) \quad (1.22)$$

1.2.2.2 Modelo com Dependência da Pressão

Do modelo de gás ideal, desenvolvendo a equação (1.13), temos (1.23). Assim, enquanto a hipótese de solução de gases ideais for válida, a pressão é função da concentração e da temperatura [27].

$$P_j V = n_j RT \rightarrow P_j = \left(\frac{n_j}{V} \right) RT \xrightarrow{\left(\frac{n_j}{V} \right) = C_j} P_j = C_j RT \xrightarrow{\sum P_j = P} P = \sum_{j=1}^j C_j RT \quad (1.23)$$

1.2.2.2.1 O Carácter Reservado M

Como exposto em (1.2.1), algumas reações elementares são ativadas somente quando recebem energia de um segundo ou terceiro corpo [58]. Assim, a forma mais simples de equacionar a dependência da constante de velocidade direta com a pressão é fazer o produto de (1.24) por (1.22), formando assim (1.25) [53], [24], [23]. Em (3.1) $a_{j,i}$ 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.

$$[M] = \sum_{j=1}^J a_{j,i} X_j \quad (1.24)$$

$$kd_i = [M] \left(A_i \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_c T}\right) \right) \quad (1.25)$$

⁷ Normalmente 1K, tanto é que na referência [56] T_{ref} não fica explícito.

⁸ Em geral, a unidade é diferente da usada nas funções termodinâmicas, por isso a distinção [53], uma boa base de dados para checar as unidades das constantes do modelo cinético é [57].

1.2.2.2.2 LOW

O nome do sub-tópico vem do termo usado na padronização do formato do CHEM-KIN [1], a Key-Word "LOW", indica que é uma reação unimolecular de recombinação, e que deve ser usado o seguinte equacionamento [53], [24], [23]:

$$k_0 = A_0 \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\beta_0} \exp\left(\frac{-E_0}{R_c T}\right) \quad (1.26)$$

$$k_\infty = A_\infty \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\beta_\infty} \exp\left(\frac{-E_\infty}{R_c T}\right) \quad (1.27)$$

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \quad (1.28)$$

$$kd_i = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F \quad (1.29)$$

As definições de A_0 , β_0 , T , E_0 , T_{ref} e R_c , A_∞ , β_∞ , E_∞ , são análogas as encontradas em (1.22), 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 único parâmetro que falta é F , que ainda não foi estabelecido, pois tem uma modelagem para cada Key-Word. Nos sub-tópicos(1.2.2.2.4), (1.2.2.2.5) e (1.2.2.2.6) o equacionamento será exposto.

1.2.2.2.3 HIGH

O nome do sub-tópico vem do termo usado na padronização do formato do CHEM-KIN [1], a Key-Word "HIGH", indica que é uma reação bimolecular ativada quimicamente. A única parte que difere de (1.2.2.2.2) é a que esta se encontra descrita a baixo [53], [24], [23]:

$$kd_i = k_0 \left(\frac{1}{1 + P_r} \right) F \quad (1.30)$$

1.2.2.2.4 Lindemann

Quando não se tem nenhuma Key-Word, significa que o modelo utilizado é o proposto em [59], e o valor de F é o que segue [53].

$$F = 1.0 \quad (1.31)$$

1.2.2.2.5 Troe

Uma vez que a Key-Word "TROE"[60] é usada, significa que o modelo utilizado é o proposto em [61] e o valor de F é o que segue [53], 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 [62]. Já os parâmetros c , n são calculados pelas equações, respectivamente, (efeq:ctroe) e (1.34).

$$\log_{10}(F) = \left[1 + \left[\frac{\log_{10}(P_r) + c}{n - 0.14(\log_{10}(P_r) + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log_{10}(F_{cent}) \quad (1.32)$$

$$c = -0.4 - 0.67 \log_{10}(F_{cent}) \quad (1.33)$$

$$n = 0.75 - 1.27 \log_{10}(F_{cent}) \quad (1.34)$$

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

1.2.2.2.6 SRI

Ao usar a Key-Word "SRI", o modelador está propondo para F a seguinte função [63], [53], onde os parâmetros já definidos são os mesmos já citados. A função X é calculada por (1.36), aa , bb , cc correspondem ao ajuste de F para a equação elementar em questão. Os parâmetros z , e foram inseridos por [53] para dar mais flexibilidade ao modelo,

$$F = z \left[aa \exp\left(\frac{-bb}{T}\right) + \exp\left(\frac{-T}{cc}\right) \right]^X T^e \quad (1.35)$$

$$X = \frac{1}{1 + (\log_{10}(P_r))^2} \quad (1.36)$$

1.2.2.2.7 PLOG

Com a Key-Word "PLOG", o modelador está informando que será usado o modelo de interpolação logarítmica proposto em [53], onde o valor da constante de velocidade direta é interpolada entre as constantes de velocidade de cada faixa de pressão. Então na equação (1.37), k_{fa} é computado da mesma forma que (1.22), 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 (1.22).

$$\ln(kd_i) = \ln(k_{fa}) + (\ln(k_{fp}) - \ln(k_{fa})) \frac{\ln(P) - \ln(P_{fa})}{\ln(P_{fp}) - \ln(P_{fa})} \quad (1.37)$$

1.2.3 Constante de Velocidade Reversa

O cálculo da constante de velocidade reversa é baseado no equilíbrio termodinâmico, onde vale a relação (1.38) [25]. Nesse cociente 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.

$$kr_i = \frac{kd_i}{K_{C_i}} \quad (1.38)$$

1.2.3.1 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 (1.41) [27], que pode ser obtida, pois já definimos a entalpia (1.16) e a entropia (1.18), ambas no estado de referência. Assim, em (1.39) temos a diferença entre as somas das entalpias em relação ao estado de referência, dos produtos e dos reagentes, situação análoga em (1.40) com os cálculos feitos à partir da entropia.

⁹ As taxas de variação são em termos de concentração.

$$\frac{\Delta H_{j,i}^0}{RT} = \sum_{j=1}^J v_{j,i} \frac{H_{j,i}^0}{RT} \quad (1.39)$$

$$\frac{\Delta S_{j,i}^0}{R} = \sum_{j=1}^J v_{j,i} \frac{S_{j,i}^0}{R} \quad (1.40)$$

$$K_{P_i} = \exp \left(\frac{\Delta S_{j,i}^0}{R} - \frac{\Delta H_{j,i}^0}{RT} \right) \quad (1.41)$$

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 (1.42) [25]. 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 em (1.20).

$$K_{C_i} = K_{P_i} \left(\frac{P_{ref}}{R_{kc} T} \right)^{\sum_{j=1}^J v_{j,i}} \quad (1.42)$$

1.3 Problemas Stiff

O sistema de equações diferenciais gerado por (1.21) 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 [64], [65], [66]. Esse tipo de problema se denomina "Stiff"¹¹, onde a definição matemática formal não é consensual na academia [67], [64]. 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 (VODE)¹².

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 (DVIDE), nesse caso o "D" (double) significa precisão dupla no ponto flutuante [68], [69], [70], [71], [72], [73], [24], [74].

2 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 (6). 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] e [75].

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 (6), 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 (6), 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 (6) 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 (6);
- Ponto morto superior (PMS): É o angulo em que a manivela se encontra quando o pistão está no máximo de sua trajetória (3.8) [13];
- Ponto morto inferior (PMI): É o angulo em que a manivela se encontra quando o pistão está no mínimo de sua trajetória (3.9) [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 (6) 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, como pode ser visto nas Figuras (5) e (4). As ações tomadas nas etapas de admissão e expansão são responsáveis por dividir em dois tipos a maioria dos motores à

¹ Válvula de Admissão.

² Válvula de Descarga.

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

combustão interna alternativos, e os tornam tecnologias com diferenças profundas, que são, admitir a mistura ar-combustível e ignita-la através de uma centelha⁴ e admitir apenas ar e em função do calor gerado na compressão, inflamar o combustível injetado posteriormente⁵ [13].

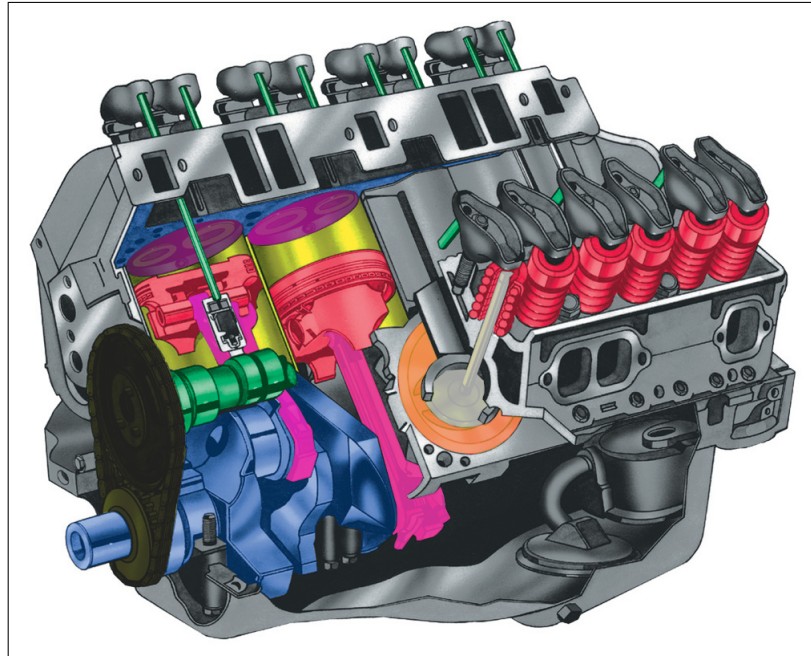


Figura 3 – Superfícies de Troca Térmica[4].

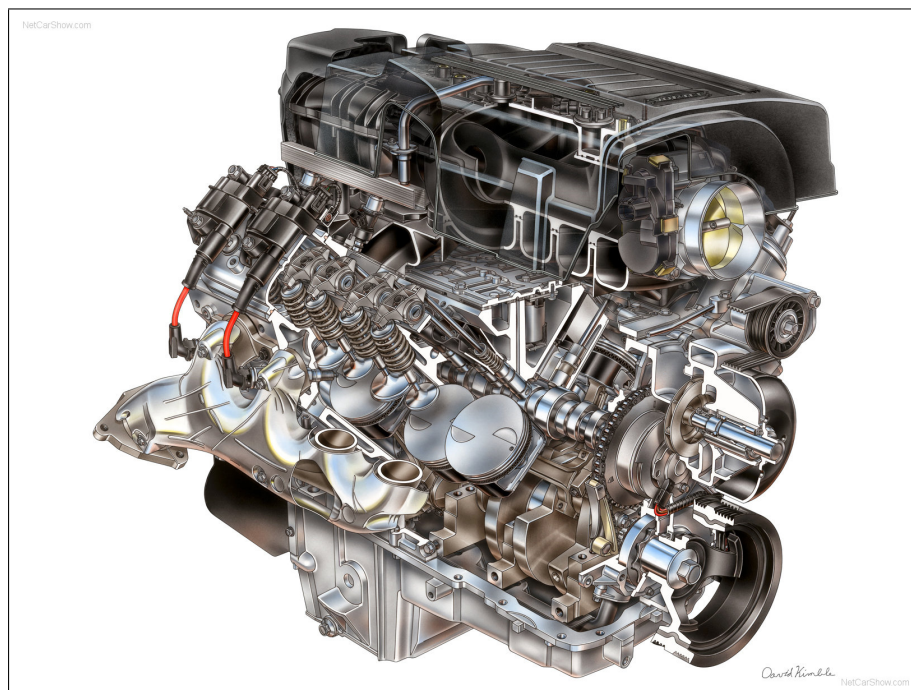


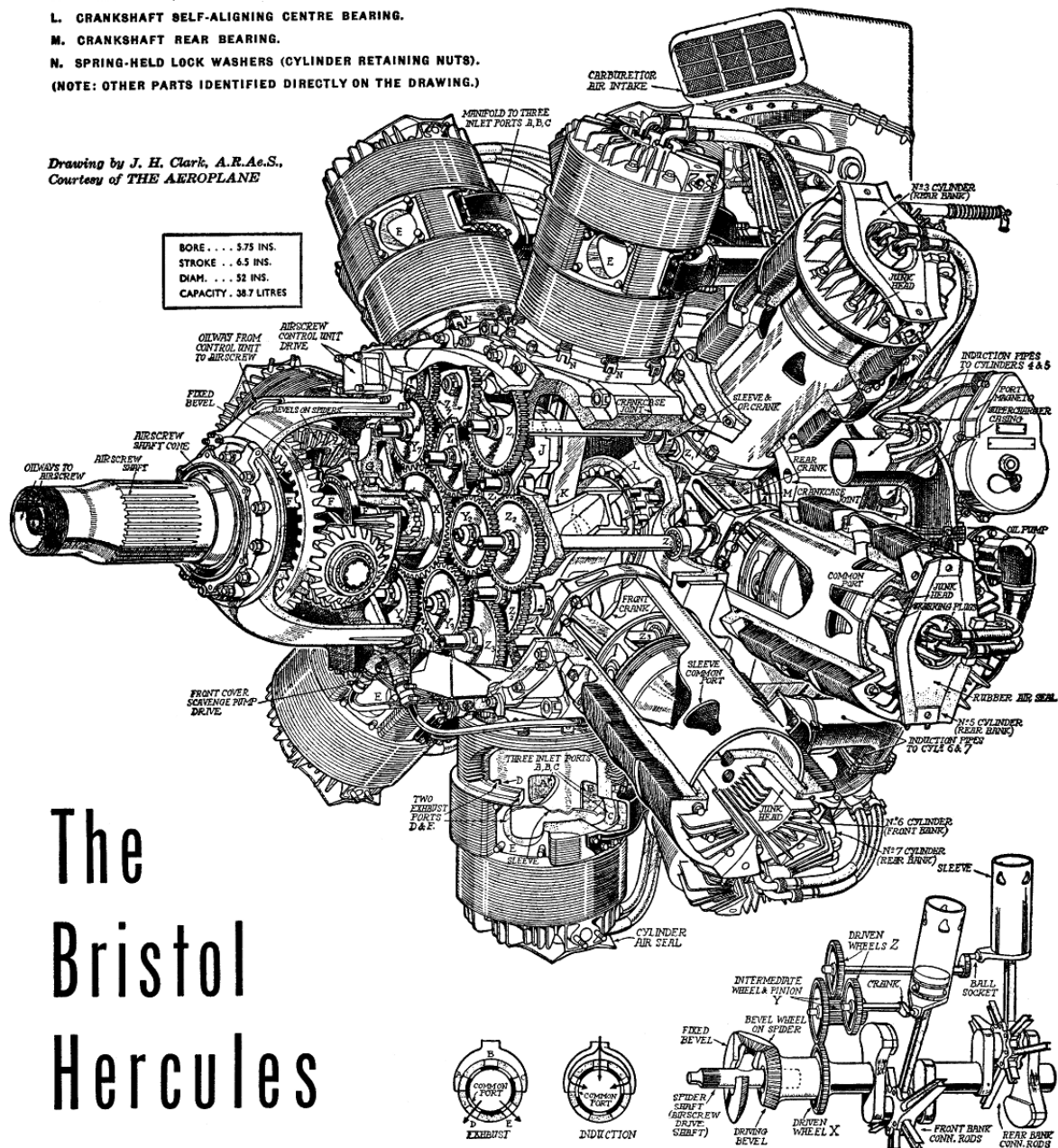
Figura 4 – Motor moderno[5].

⁴ Ciclo Otto.

⁵ Ciclo Diesel.

- 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



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].

2.1 Motor à 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 [76]. Os estudos com esse tipo de processo de combustão datam na literatura do ano de 1979 [77], com os artigos de [78] e [79].

Ao contrário dos motores convencionais, que tem condição de induzir um evento para desencadear o início da combustão⁶, 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 ignição⁷, pois o início da combustão depende, em última análise [80], das propriedades da mistura ar-combustível⁸, do EGR⁹, 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.

⁶ Injeção do combustível e centelha da vela de ignição, respectivamente, o motor a combustão por compressão e motor a combustão por centelha.

⁷ i.e. o momento em que a mistura explode.

⁸ Propensão à autoignição, concentração, temperatura de entrada, homogeneidade e calor latente de vaporização do combustível.

⁹ Sigla para Exhaust Gas Recirculation.

3 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 de metano, que é modelada segundo o mecanismo GRI-MECH 3.0 [8], 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 e a troca térmica entre o fluido e o motor. Assim, nas seções a seguir serão desenvolvidas as equações que representam essas considerações.

3.1 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 [81]. Assim o desenvolvimento se dá como segue.

No plano, as coordenadas do ponto M, B são orientadas, respectivamente, pelas equações (3.1) e (3.2).

$$M = \begin{Bmatrix} m \cos(\theta(t)) \\ m \sin(\theta(t)) \end{Bmatrix} \quad (3.1)$$

$$B = \begin{Bmatrix} ex \\ y \end{Bmatrix} \quad (3.2)$$

Na equação (3.1), temos $\theta(t)$ segundo a equação (3.3), 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.

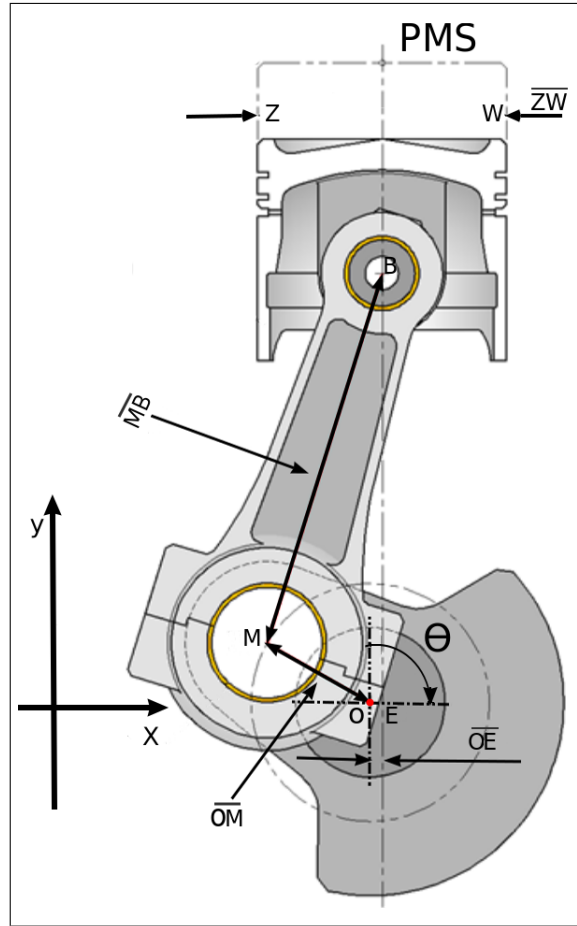


Figura 6 – Mecanismo Biela Manivela [7].

$$\theta(t) = \theta_0 + \omega t \quad (3.3)$$

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \omega \quad (3.4)$$

A restrição imposta ao mecanismo é: $b = \overline{MB}$ (2), então vale:

$$(B - M) \cdot (B - M) = b^2 \quad (3.5)$$

Substituindo (3.1) e (3.2) em (3.5):

$$y^2 - (2m \operatorname{sen}(\theta(t)))y + (m^2 + ex^2 - 2exm \cos(\theta(t)) - b^2) = 0 \quad (3.6)$$

A única solução possível para a equação quadrática (3.6), segundo a definição das posições na Figura (6) é (3.7):

$$y(t) = m \operatorname{sen}(\theta(t)) + \sqrt{b^2 - ex^2 + 2exm \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2} \quad (3.7)$$

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 (2). Quando estas se alinham de modo a terem seus comprimentos subtraídos, temos o mínimo PMI . Assim, valem as equações, respectivamente, (3.8), (3.10) e (3.9).

$$\theta_{PMS} = \arctan \left(\frac{\sqrt{(b+m)^2 - ex^2}}{O} \right) \quad (3.8)$$

$$\theta_{PMI} = \pi + \arctan \left(\frac{\sqrt{(b-m)^2 - ex^2}}{O} \right) \quad (3.9)$$

$$y_{max} = \sqrt{(m+b)^2 - ex^2} \quad (3.10)$$

As equações (3.11) e (3.12), foram estabelecidas considerando que o mecanismo parte de $\theta(0) = \theta_{PMI}$, então valem as relações a cima, onde A_{cc} é a área da camisa em contato com o fluido de trabalho, definida em (2).

$$V(t) = V_m + \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \left(y_{max} - m \text{sen}(\theta(t)) - \sqrt{b^2 - ex^2 + 2exm \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2} \right) \quad (3.11)$$

$$A_{ccg}(t) = (\pi d) \left(y_{max} - m \text{sen}(\theta(t)) - \sqrt{b^2 - ex^2 + 2exm \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2} \right) \quad (3.12)$$

As equações (3.13) e (3.14), são as derivadas em relação ao tempo de (3.11) e (3.7), respectivamente.

$$\frac{dV(t)}{dt} = \omega \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \left(- \frac{2m^2 \text{sen}(\theta(t)) \cos(\theta(t)) - 2mex \text{sen}(\theta(t))}{2\sqrt{b^2 - ex^2 + 2mex \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2}} - m \cos(\theta(t)) \right) \quad (3.13)$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = \omega \left(- \frac{2m^2 \text{sen}(\theta(t)) \cos(\theta(t)) - 2mex \text{sen}(\theta(t))}{2\sqrt{b^2 - ex^2 + 2mex \cos(\theta(t)) - (m \cos(\theta(t)))^2}} - m \cos(\theta(t)) \right) \quad (3.14)$$

3.2 Transferência de Calor

O modelo de transferência de calor foi escolhido com base na análise dos resultados obtidos por [82] e [83], que fazem a comparação entre os consagrados modelos de transferência de calor do gás para o motor de [84], [85] e [86]. O primeiro, destaca o modelo de Hohenberg [84] como tendo a melhor correlação com o experimento prático. O segundo, propõe um novo modelo [87] 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 [84] 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.

$$h = C_1 V^{-0.06} P^{0.8} T^{-0.4} (v_p + C_2)^{0.8} \quad (3.15)$$

Tendo o coeficiente de convecção definido na equação (3.15) o fluxo de calor $\frac{dQ(t)}{dt}$ [82] fica definido pela equação (3.16), onde h é definido na equação (3.15), A_{cc} é a área da câmara de combustão (2), T é a temperatura do gás, T_{cc} é a temperatura da câmara de combustão, A_p é a área da superfície do pistão (2), T_p é a temperatura da superfície do pistão, A_{ccg} é a área da camisa exposta ao gás (2) e T_{ccg} é a temperatura da camisa.

$$\frac{dQ(t)}{dt} = h (A_{cc} (T_{cc} - T) + A_p (T_p - T) + A_{ccg} (T_{ccg} - T)) \quad (3.16)$$

3.3 Balanço de Energia

Pelas considerações feitas no início do capítulo, o balanço de energia é desenvolvido como segue. Recapitulando a equação (1.1), os dois primeiros termos são iguais a zero, pois não existe fluxo de massa³. Combinando-se a equação (1.2) na forma diferencial, e reconhecendo que a única interação de trabalho é a compressão do sistema temos:

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$dU = dH - V dP - P dV$$

$$dU + P dV - dQ = 0$$

$$dH - V dP - P dV + P dV - dQ = 0$$

³ As válvulas de admissão e descarga se encontram fechadas.

$$dH - V dP - dQ = 0 \quad (3.17)$$

A Entalpia, na forma diferencial, quando expressa como função da temperatura, pressão e composição é representada pela equação (3.18) abaixo [2, 28], 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.

$$dH_j = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_j, n_j} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P_j}\right)_{T, n_j} dP_j + \left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{T, P_j} dn_j \quad (3.18)$$

Pela definição temos a equação (3.19), 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.

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_{P_j, n_j} dT = n_j C_{P,j} dT \quad (3.19)$$

O segundo termo pode ser desenvolvido como segue:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P_j}\right)_{T, n_j} dP_j &\xrightarrow{eq.1.6} \left(V + T \left(\frac{dS}{dP_j}\right)\right)_{T, n_j} dP_j \\ \left(V + T \left(\frac{dS}{dP_j}\right)\right)_{T, n_j} dP_j &\xrightarrow{eq.1.12} \left(V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)\right)_{P_j, n_j} dP_j \\ \left(V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)\right)_{P_j, n_j} dP_j &\xrightarrow{eq.1.13} \left(\left(\frac{T n_j R}{P_j}\right) - T \left(\frac{n_j R}{P_j}\right)\right)_{P_j, n_j} dP_j \\ \left(\left(\frac{T n_j R}{P_j}\right) - T \left(\frac{n_j R}{P_j}\right)\right)_{P_j, n_j} dP_j &= 0 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P_j}\right)_{T,n_j} dP_j \rightarrow 0 \quad (3.20)$$

O terceiro termo é a entalpia molar parcial [44], [88], assim:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{T,n_{x(x \neq j)}} dn_j \rightarrow \bar{H}_j dn_j \quad (3.21)$$

Combinando as equações (3.19), (3.20) e (3.21) em (3.18) temos:

$$dH_j = n_j C_{P,j} dT + \bar{H}_j dn_j \quad (3.22)$$

Até agora temos a equação (3.17) 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 (1.13). Assim, $-V dP$ fica:

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

$$-V dP_j = -R \left[(T dn_j + n_j dT) - \frac{1}{V} n_j T dV \right] \quad (3.23)$$

Substituindo as equações (3.22) e (3.23) na equação (3.17), e ainda, modelando o sistema como sendo uma mistura ideal [89] de J gases e multiplicando ambos os lados por $\frac{1}{V}$, temos a equação (3.24), onde C_j é a concentração da j -ésima espécie.

$$\sum_j^J \left[(C_j C_{P_j} - R C_j) dT + \frac{R}{V} C_j T dV + (\bar{H}_j - R T) dC_j \right] - \frac{1}{V} dQ = 0 \quad (3.24)$$

Finalmente, podemos fazer a derivada temporal da equação (3.24) e teremos:

$$\sum_j^J \left[(C_j C_{P_j} - R C_j) \frac{dT}{dt} + \frac{R}{V} C_j T \frac{dV}{dt} + (\bar{H}_j - R T) \frac{dC_j}{dt} \right] - \frac{1}{V} \frac{dQ}{dt} = 0 \quad (3.25)$$

A equação (3.25) 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.

3.4 GRI-Mech 3.0

O GRI-Mech é o modelo cinético escolhido para simular a combustão do metano. 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], [90], [91] e [92].

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 [93] 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[8].

O GRI-Mech 3.0 foi otimizado para metano e o gás natural combustível⁷. Como tal, inclui reações que estão envolvidas na combustão de outros constituintes do gás natural⁸. 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 [8]. A Figura 7 ilustra um trecho do GRI-Mech 3.0.

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 A mistura de gases comercializada como gás natural.

⁸ Por exemplo, etano e propano.

H+CH2(S)<=>CH+H2	3.000E+13	.000	.00
H+CH3(+M)<=>CH4(+M)	13.90E+15	-.534	536.00
LOW / 2.620E+33 -4.760 2440.00/			
TR0E/ .7830 74.00 2941.00 6964.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/3.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+CH4<=>CH3+H2	6.600E+08	1.620	10840.00
H+HCO(+M)<=>CH2O(+M)	1.090E+12	.480	-260.00
LOW / 2.470E+24 -2.570 425.00/			
TR0E/ .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/			
TR0E/ .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/			
TR0E/ .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
H+CH2OH(+M)<=>CH3OH(+M)	1.055E+12	.500	86.00
LOW / 4.360E+31 -4.650 5080.00/			
TR0E/ .600 100.00 90000.0 10000.0 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2OH<=>H2+CH2O	2.000E+13	.000	.00
H+CH2OH<=>OH+CH3	1.650E+11	.650	-284.00
H+CH2OH<=>CH2(S)+H2O	3.280E+13	-.090	610.00
H+CH3O(+M)<=>CH3OH(+M)	2.430E+12	.515	50.00
LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.00/			
TR0E/ .700 100.00 90000.0 10000.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH3O<=>H+CH2OH	4.150E+07	1.630	1924.00
H+CH3O<=>H2+CH2O	2.000E+13	.000	.00
H+CH3O<=>OH+CH3	1.500E+12	.500	-110.00

Figura 7 – Trecho do GRI-Mech 3.0 [8].

4 A Implementação Computacional

4.1 UFRRJcin

O código, que encontra-se anexo no apêndice-A, foi desenvolvido com base na linguagem Python [94]. 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 strings², 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.

- 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 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 (1.14, 1.16 e 1.18).
- Linhas 141 a 169: São levantados os dados da equação (1.22).
- 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 (1.2.2.2.1, 1.2.2.2.2, 1.2.2.2.3, 1.2.2.2.4, 1.2.2.2.5 e 1.2.2.2.6).
- Linhas 378 a 408: Caso seja apenas o modelo descrito em (1.2.2.2.1).
- Linhas 410 a 469: Quando o modelo é descrito por (1.2.2.2.7).
- Linhas 470 a 472: Quando o modelo é descrito por (1.22).
- 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 (1.19 e 1.20).

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.

- 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 (1.19 e 1.20).
- Linhas 493 a 500: Para calcular (1.20).
- Linhas 540 a 574: Montam a equação (1.19).
- Linhas 580 a 585: Reiniciam as variáveis relevantes ao laço e atualizam o contador de linha.
- Linhas 591 a 594: Montam, testa³ e grava a função (1.14).
- Linhas 596 a 599: Montam, testam e gravam a função (1.16).
- Linhas 601 a 604: Montam, testam e gravam a função (1.18).
- Linhas 606 a 609: Montam, testam e gravam a função que calcula a pressão do sistema (1.23).
- Linhas 611 a 615: Montam, testam e gravam a função que atualiza o vetor com as constantes de velocidade direta de cada reação elementar (??).
- Linhas 617 a 620: Montam, testam e gravam a função que atualiza o vetor com as constantes de velocidade reversa de cada reação elementar (1.2.3).
- Linhas 626 a 640: Montam, testam e gravam a função (1.21).
- Linhas 642 a 644: Criam o arquivo .txt que guarda o nome das espécies.

4.2 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 [95] e Assimulo [96], que são responsáveis, respectivamente, por fornecer as funções matemáticas gerais e opera-las nos vetores, e viabilizar em Python o integrador CVODE, descrito em (1.3).

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

- Linhas 9 e 10: Carregam os pacotes Pandas [97] e Matplotlib [98], 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 [99] 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.

5 Resultados

A primeira etapa de validação do UFRRJcin junto do simulador, foi testa-los em relação ao cálculo de tempo de ignição¹ nos próprios alvos de otimização do GRI-Mech 3.0 [9]. Assim, os dados estão ordenados na tabela (1), e podem ser visualizados na Figura (8).

T [K]	P [atm]	CH4 [%]	C2H6 [%]	C3H8 [%]	O2 [%]	Ar [%]	EXPERIMENTO [μ s]	KINTECUS [μ s]	CANTERA [μ s]	UFRRJcin [μ s]	GRI-Mech [μ s]
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

Tabela 1 – Comparação UFRRJcin, KINTECUS, CANTERA e GRI-Mech3.0.

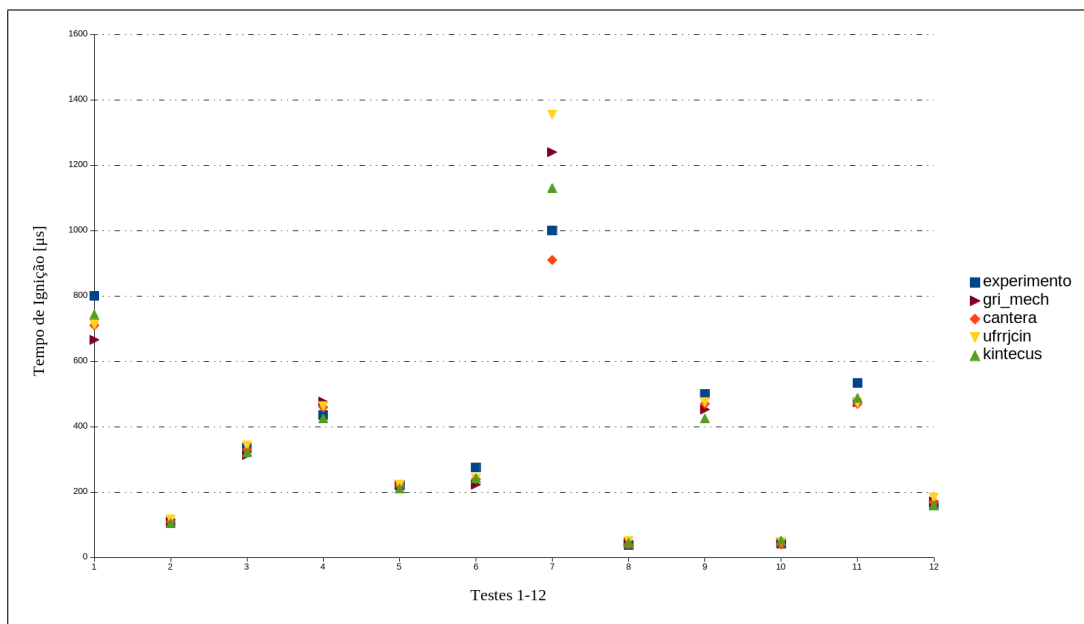


Figura 8 – Gráfico Correspondente à Tabela 1.

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.

Cada linha da Tabela (1) 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.

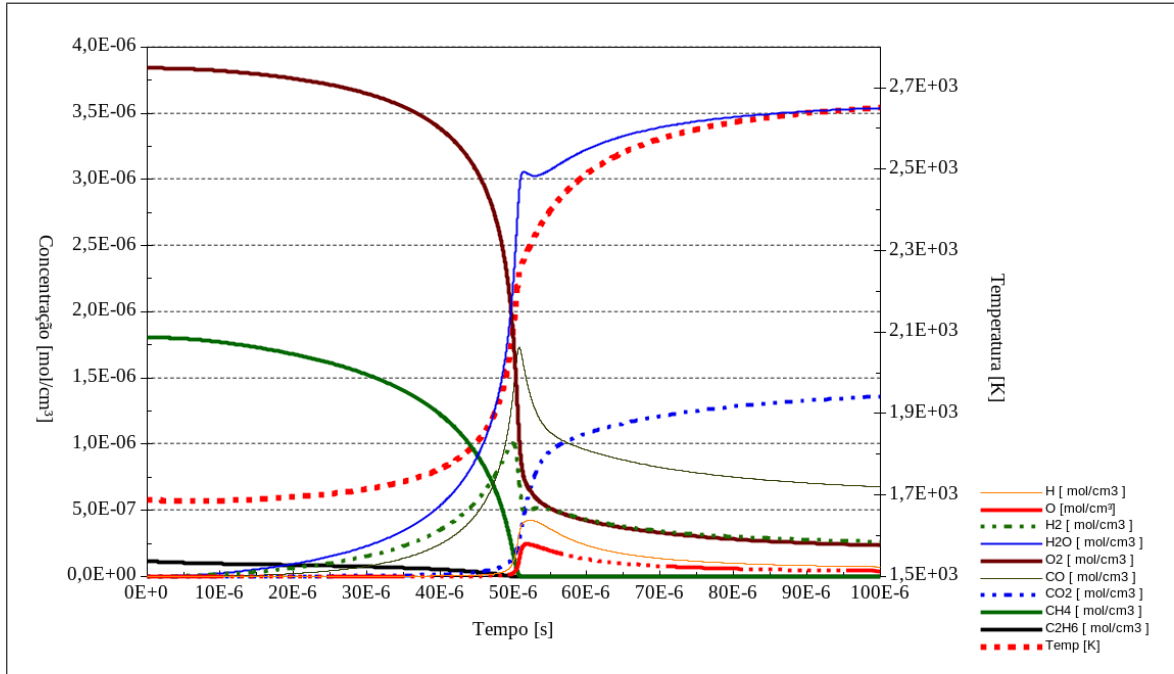


Figura 9 – Concentrações e Temperaturas - Condição Inicial Linha 8.

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 (2), 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).

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.

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

Tabela 2 – Comparação UFRRJcin e GRI-Mech 3.0.

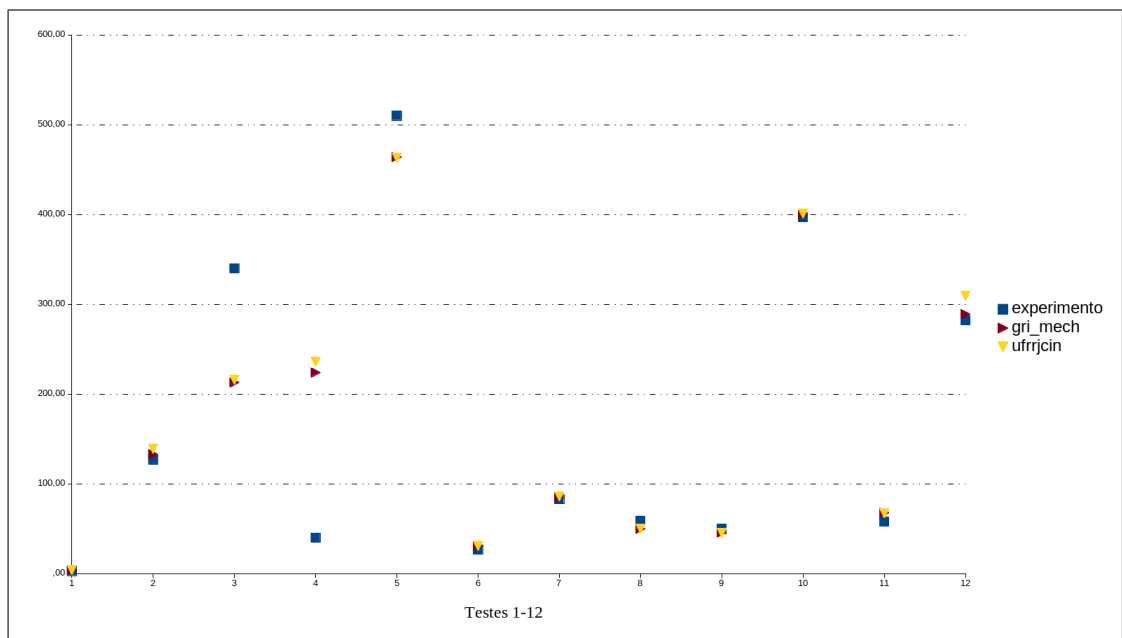


Figura 10 – Gráfico Correspondente à Tabela 2.

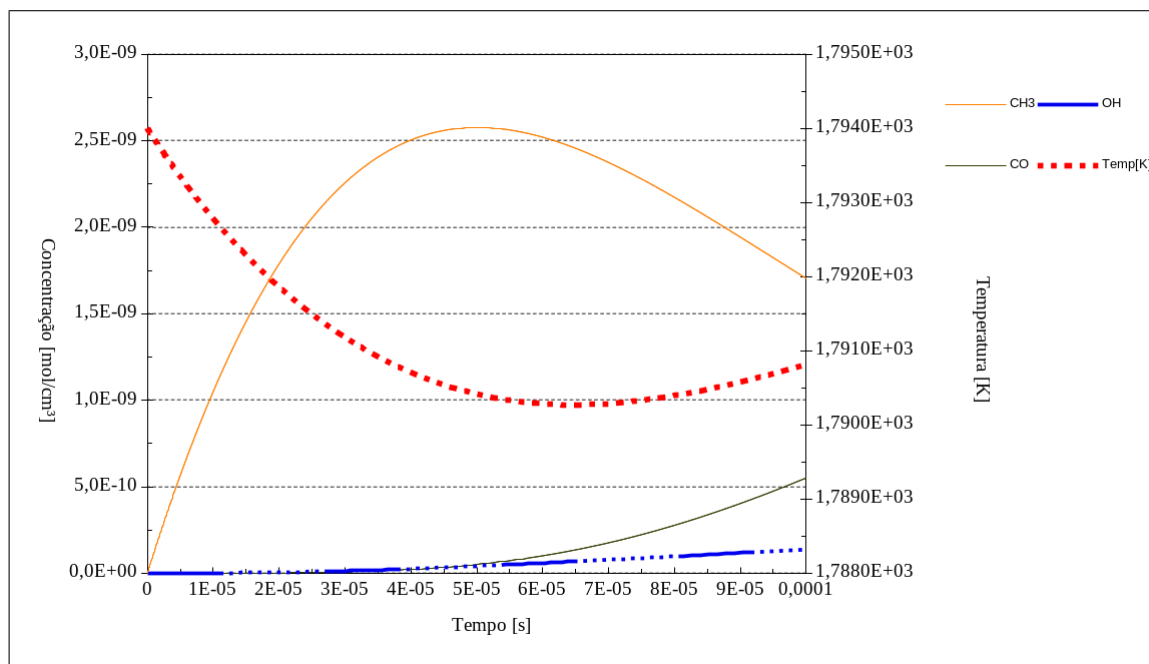


Figura 11 – Concentrações e Temperaturas - Condição Inicial da linha 8.

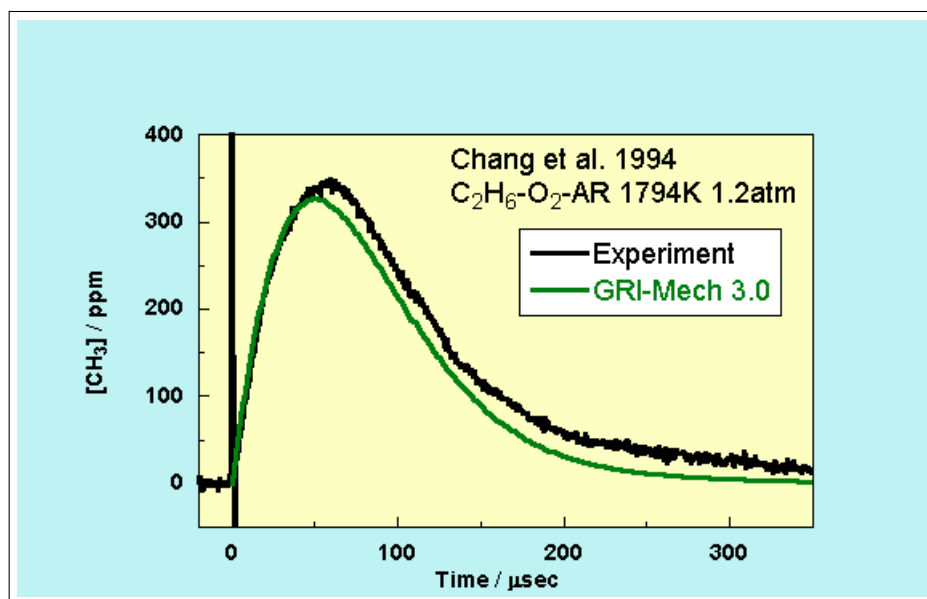


Figura 12 – Resultados GRI-Mech 3.0 [9].

6 Conclusões

O presente trabalho, que tem como foco o motor HCCI, que é caracterizado por admitir a mistura ar-combustível e ignita-la através de sua compressão, propôs uma modelagem que inclui a cinética química do problema. Pelo estudo executado, e os resultados alcançados, pode-se dizer que o UFRRJcin junto do Simulador são válidos como ferramentas computacionais para estudos de cinética química detalhada. A principal vantagem da abordagem aqui utilizada é a produção de uma ferramenta computacional, em código aberto, diferentemente das que hoje se encontram disponíveis à comunidade.

Entendemos que, pesar de todos os esforços para testar o UFRRJcin em vários modelos cinéticos, é possível que algum detalhe tenha sido esquecido. Então, possivelmente futuras melhorias devem ser implementadas para sanar esses problemas. Ainda, como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante testar a aplicação em modelos não isocóricos e adiabáticos.

Referências

- 1 KEE, R.; RUPLEY, F.; MILLER, J. Chemkin-ii: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. 9 1989. Citado 7 vezes nas páginas 11, 13, 26, 37, 38, 39 e 57.
- 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 15, 27, 28, 30, 32, 33, 34, 44 e 53.
- 3 CONAIRE, M. Ó. et al. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley, v. 36, n. 11, p. 603–622, aug 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/kin.20036>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 34 e 35.
- 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 15 e 45.
- 5 CARRO híbrido. 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 15 e 45.
- 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 15 e 46.
- 7 MECANISMO biela manivela. Disponível em: <<https://biztechbrz.wordpress.com/2012/03/11/determinacao-da-rotacao/>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 50.
- 8 SMITH, G. P. et al. *GRI-Mech 3.0*. Disponível em: <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 49, 55 e 56.
- 9 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 15, 61 e 64.
- 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 25.
- 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 25.
- 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 25.
- 13 BRUNETTI, F. *Motores de Combustão Interna*. 3. ed. [S.l.]: Edgard Blucher, 2012. v. 1. ISBN 9788521207085. Citado 3 vezes nas páginas 25, 43 e 45.
- 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, oct 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.05.001>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 47.
- 15 ACEVES, S. M. et al. 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>>. Citado na página 25.
- 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, jan 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.09.005>>. Citado 3 vezes nas páginas 25, 34 e 55.
- 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, sep 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.15282/ijame.13.2.2016.3.0275>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 34.
- 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>>. Citado na página 25.
- 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, mar 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.104>>. Citado na página 25.
- 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>>. Citado na página 25.
- 21 MAURO, S. et al. 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, feb 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40095-018-0265-9>>. Citado na página 25.

- 22 CHEMKIN-PRO. [S.l.]: Reaction Design, 2013. Citado na página 25.
- 23 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>>. Citado 4 vezes nas páginas 25, 37, 38 e 39.
- 24 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>>. Citado 5 vezes nas páginas 25, 37, 38, 39 e 42.
- 25 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 25, 32, 35, 36, 41 e 42.
- 26 CHEMICAL species. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.ct01038>>. Citado na página 27.
- 27 MORAN, M. J. et al. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 8. ed. [S.l.]: Wiley, 2014. ISBN 1118412931, 9781118412930. Citado 6 vezes nas páginas 27, 29, 32, 34, 38 e 41.
- 28 BEJAN, A. *Advanced engineering thermodynamics*. 4. ed. [S.l.]: Wiley, 2016. ISBN 9781119245964, 1119245966, 9781119281030, 1119281032. Citado 3 vezes nas páginas 27, 30 e 53.
- 29 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 27 e 35.
- 30 CLAUSIUS, R. J. E. *The Mechanical Theory of Heat*. [S.l.]: Cornell University Library, 1879. ISBN 1112488170. Citado na página 30.
- 31 IDEAL gas. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.i02935>>. Citado na página 32.
- 32 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 3 vezes nas páginas 32, 34 e 35.
- 33 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 32, 33 e 34.
- 34 BURCAT, A. et al. *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 32.
- 35 STANDARD conditions for gases. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.s05910>>. Citado na página 33.

- 36 REACTANT. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.r05163>>. Citado na página 34.
- 37 PRODUCT. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.p04861>>. Citado na página 34.
- 38 SEMENOFF, N. Kinetics of chain reactions. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 3, p. 347–379, oct 1929. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr60023a003>>. Citado na página 34.
- 39 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 34.
- 40 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, dec 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s1678-58782011000400013>>. Citado na página 34.
- 41 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, jun 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.10.002>>. Citado na página 34.
- 42 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, feb 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.07.016>>. Citado na página 34.
- 43 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 35.
- 44 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 35, 37 e 54.
- 45 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 35 e 36.
- 46 KONDRAT'EV, V. N. *Chemical Kinetics of Gas Reactions*. [S.l.: s.n.], 1964. ISBN 978-1-4832-0015-6. Citado na página 35.
- 47 ELEMENTARY reaction. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.e02035>>. Citado na página 35.
- 48 MOLECULARITY. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.m03989>>. Citado na página 36.
- 49 AMOUNT concentration, c. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.a00295>>. Citado na página 36.

- 50 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, feb 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.5b11938>>. Citado na página 36.
- 51 WAAGE, P.; GULBERG, C. M. Studies concerning affinity. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 63, n. 12, p. 1044, dec 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed063p1044>>. Citado na página 37.
- 52 ORDER of reaction, n. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.o04322>>. Citado na página 37.
- 53 ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0. [S.l.]: Reaction Design, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 37, 38, 39, 40 e 41.
- 54 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, apr 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed059p279>>. Citado na página 38.
- 55 LAIDLER, K. J. The development of the arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 61, n. 6, p. 494, jun 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed061p494>>. Citado na página 38.
- 56 MODIFIED Arrhenius equation. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.m03963>>. Citado na página 38.
- 57 MANION, J. A. et al. *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 38.
- 58 THIRD body. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.t06361>>. Citado na página 38.
- 59 LINDEMANN, F. A. et al. 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>>. Citado na página 39.
- 60 TROE expression. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.t06517>>. Citado na página 40.
- 61 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, feb 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bbpc.19830870218>>. Citado na página 40.
- 62 MODELING Chemical Reactions in Cantera. Disponível em: <<https://cantera.org/science/reactions.html#gilbert1983>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 40.
- 63 STEWART, P.; LARSON, C.; GOLDEN, D. Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. application to $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 75, n. 1, p. 25–31, jan 1989. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(89\)90084-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90084-9)>. Citado na página 40.

- 64 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>>. Citado na página 42.
- 65 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, may 1970. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/i160034a013>>. Citado na página 42.
- 66 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 42.
- 67 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>>. Citado na página 42.
- 68 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, sep 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0097-8485\(93\)80011-2](https://doi.org/10.1016/0097-8485(93)80011-2)>. Citado na página 42.
- 69 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, sep 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10509-005-2100-z>>. Citado na página 42.
- 70 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, may 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.005>>. Citado na página 42.
- 71 HINDMARSH, A. C. et al. SUNDIALS. *ACM Transactions on Mathematical Software*, Association for Computing Machinery (ACM), v. 31, n. 3, p. 363–396, sep 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1145/1089014.1089020>>. Citado na página 42.
- 72 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>>. Citado na página 42.
- 73 ANSYS Chemkin Tutorials Manual. [S.l.]: Reaction Design, 2015. Citado na página 42.
- 74 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 42.
- 75 HEYWOOD, J. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. 1. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1988. ISBN 9780070286375. Citado na página 43.

- 76 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, dec 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s1678-58782012000400003>>. Citado na página 47.
- 77 ZHAO, H. *HCCI and CAI engines for the automotive industry*. [S.l.]: Woodhead Publishing Ltd, 2007. ISBN 1845691288,9781845691288,184569354X,9781845693541. Citado na página 47.
- 78 ONISHI, S. et al. 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>>. Citado na página 47.
- 79 NOGUCHI, M. et al. 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 47.
- 80 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 47.
- 81 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 49.
- 82 SOYHAN, H. et al. Evaluation of heat transfer correlations for HCCI engine modeling. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier BV, v. 29, n. 2-3, p. 541–549, feb 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.03.014>>. Citado na página 52.
- 83 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, dec 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.075>>. Citado na página 52.
- 84 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>>. Citado na página 52.
- 85 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>>. Citado na página 52.
- 86 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, jun 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1243/pime_proc_1963_177_069_02>. Citado na página 52.

- 87 CHANG, J. et al. 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>>. Citado na página 52.
- 88 WILLIAMS, F. A. *Combustion Theory: Second Edition (Combustion Science and Engineering)*. [S.l.]: Westview Press, 1994. ISBN 9780201407778. Citado na página 54.
- 89 IDEAL mixture. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.i02938>>. Citado na página 54.
- 90 KARAKAYA, C. et al. A detailed reaction mechanism for oxidative coupling of methane over Mn₂O₄/SiO₂ catalyst for non-isothermal conditions. *Catalysis Today*, v. 312, 08 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.023>>. Citado na página 55.
- 91 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, 11 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.088>>. Citado na página 55.
- 92 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, p. to, 10 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.233>>. Citado na página 55.
- 93 STOICHIOMETRY. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. IUPAC. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook.s06026>>. Citado na página 55.
- 94 WELCOME to Python.org. Disponível em: <<https://www.python.org/>>. Acesso em: 11 nov. 2018. Citado na página 57.
- 95 E, O. T. *A guide to NumPy*. 2006. 11 nov. 2018. Disponível em: <<http://www.numpy.org/>>. Citado na página 58.
- 96 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 58.
- 97 MCKINNEY, W. Data structures for statistical computing in python. *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, p. 51–56, 2010. Citado na página 59.
- 98 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 59.
- 99 CVODE. 11 nov. 2018. Disponível em: <https://jmodelica.org/assimulo/ODE_CVode.html>. Citado na página 59.

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 vecODEerp=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 #####strr=[]\n# varivel criada e resetada em cada laço com a função de
    armazenar a informação útil da linha
141 #####if (line.find('=>'))!=0-1:
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*
155                     T))'
156             elif float(strr[2])==0:
157                 if float(strr[3])==0:
158                     k_inf=strr[1]
159                 else:
160                     k_inf=strr[1]+'*numpy.exp(-'+strr[3]+'/(R_fk*T))'
161             elif float(strr[2])==1:
162                 if float(strr[3])==0:
163                     k_inf=strr[1]+'*(T/T_ref)'
164                 else:
165                     k_inf=strr[1]+'*(T/T_ref)*numpy.exp(-'+strr[3]+'/(R_fk*
166                         T))'
167             else:
168                 if float(strr[3])==0:
169                     k_inf=strr[1]+'*numpy.float_power((T/T_ref),'+strr[2]+'
170                         )'
171                 else:
172                     k_inf=strr[1]+'*numpy.float_power((T/T_ref),'+strr[2]+'
173                         )*numpy.exp(-'+strr[3]+'/(R_fk*T))'
174             k_inf='(' +k_inf+')'
175             #
176
177         #Bloco para tratar do sentido de reação
178
179         if strr[0].find('<')!=-1:
180             vecODErp=1##<=>(reversível)
181             strr[0]=strr[0].split('<=>')
182         else:
183             vecODErp=2##=>(direta)
184             strr[0]=strr[0].split('=>')
185             #
186             #Bloco para tratar as informações contidas na reação
187             #esquerda é strr[0][0]
188             strr[0][0]=strr[0][0].split('+(+')
```

```

184 ##### if len(strr[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 ##### strr[0][0][0]=strr[0][0][0].split('+')
186 ##### for elem in strr[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 strr[0][0][1][: -1]!='M': #para tratar OBS da pag 46 (
      ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf)
200 #####     M='+ev['+str(en.index(strr[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

```

```

se_é_ 'SRI' ou 'TROE' ou 'Lindemann' no caso de 'Lindemann' ela contém a
informação se M=M_pl( todos os pesos são 1) ou M=M_pev( alguns pesos são
diferentes de 1)
121 sl[0]=sl[0].replace( ' ', '' )
122 try: #Para lidar
123     if en.index( sl[0] ) != -1: #Se após a divisão em '/' a
124         posição for uma espécie significa que essa linha contém os pesos de M
125         for p in range( 0, len( sl ) ):
126             sl[p]=sl[p].replace( ' ', '' )
127     except:
128         sl[1]=sl[1].split( ' ' ) #Nesse ponto spl[1] tem a
129         informação dos coeficientes de 'TROE' ou 'SRI'
130     #
131     #Bloco para trabalhar com a 3ª linha a baixo da linha da
132     equação aqui vai ter a informação de M=M_pev
133     tl=inp[ c+4]
134     tl=tl.replace( ' ', '' )
135     tl=tl.split( '/' )[:-1] #Nesse ponto tl[0] tem a informação
136     da espécie que vai ter o peso em tl[1]
137     #
138     A0=[]
139     for e in pl[1]: #pode gerar erro quando tiver inteiro
140         na linha como #LOW tanto faz a quantidade de espaços/ 5.2669E
141         +019 -1.37367 1 /
142         if e != ' ':
143             A0.append( e )
144             if float( A0[1] ) == -1:
145                 if float( A0[2] ) == 0:
146                     k_0=A0[0] + '*(T_ref/T) '
147                 else:
148                     k_0=A0[0] + '*(T_ref/T)*numpy.exp(-'+A0[2]+'/(R_fk*T)
149                     ) '
150             elif float( A0[1] ) == 0:
151                 if float( A0[2] ) == 0:
152                     k_0=A0[0]
153                 else:
154                     k_0=A0[0] + '*numpy.exp(-'+A0[2]+'/(R_fk*T) ) '
155             elif float( A0[1] ) == 1:
156                 if float( A0[2] ) == 0:
157                     k_0=A0[0] + '*(T/T_ref) '
158                 else:
159                     k_0=A0[0] + '*(T/T_ref)*numpy.exp(-'+A0[2]+'/(R_fk*T)
160                     ) '
161             else:
162                 if float( A0[2] ) == 0:
163                     k_0=A0[0] + '*numpy.float_power((T/T_ref),'+A0[1]+' )

```

```

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+019-1.37367/1/ 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]:#####tanto 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='Troe'
287 #####if len(tl)==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(tl[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 tl.index(en[p])!=-1:
299 #####if float(tl[g])!=0:##exclui os que
    tem peso 0
300 #####M=M+'+'+str(float(tl[g]))+'*ev[
    '+'str(en.index(tl[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=='Troe':
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_pag45
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== 'Troie':
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

```

```

371 F=(numpy.float_power(((Sc[0]+Sc[1]+Sc[2]+X)))**T)+numpy.exp(-T/Sc[1]+Sc[2]+X))
372 if F==1.0:
373     kf=kf+'kd'+str(cc)+'='+k_0+'*'+(1.0/(1+P_r+
    ))\n'
374     rkf=rkf+'kd'+str(cc)+' , '
375 else:
376     kf=kf+'kd'+str(cc)+'='+k_0+'*'+(1.0/(1+P_r+
    ))*F+'\n'
377     rkf=rkf+'kd'+str(cc)+' , '
378 else: #condição para que a reação seja dependente da pressão na
    forma Three-body Reactions pag 43 OU PLOG pag 51 pois não há nela (+M)
    ou (+en[p]) (ChemKin_Theory_Manual_ANSYS_17.pdf)
379 M='#M
380 pl='#vetor que guarda a próxima linha
381 g=1#usado para montar M i.e.o somatório ponderado ou não
    das concentrações
382 ca=1#contador da varedura das espécies ou seja se eu estou
    na 1 2 ou 3 espécie
383 str[0][0][0]=str[0][0][0].split('+')
384 for elem in str[0][0][0]:
385     if elem=='M': #M não é elemento, mas a modelagem
        preconiza kd=M*k_inf (M pode ser a soma das concentrações ou a soma
        ponderada)
386     pl=inp[c+2]
387     pl=pl.replace('_', '')
388     pl=pl.split('/')[:-1]
389     try:
390         if en.index(pl[0])!=-1: #caracteriza que na pr
            óxima linha temos os pesos para M
391         for p in range(0, len(en)): #somatório
            ponderado
392         try:
393             if pl.index(en[p])!=-1:
394                 if float(pl[g])!=0: #exclui os
                    que tem peso 0
395                 M=M+'+'+str(float(pl[g]))+'
                    *ev['+str(en.index(pl[g-1]))+']'
396                 g=g+2
397             except:
398                 M=M+'+ev['+str(p)+']'
399             except:
400                 for p in range(0, len(en)):
401                     M=M+'+ev['+str(p)+']'
402                 M='('+M+')'
403                 kf=kf+'kd'+str(cc)+'='+M+'*'+k_inf+'\n'
404                 rkf=rkf+'kd'+str(cc)+' , '

```

```

405 #####continue
406 #####if ca==len( strr[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_coeficent '* '=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'+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'+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 lnpiplmpl='(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+'/'+'
lnpiplmpl+'))\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 e não
é Me a 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 dígito, por isso só pega o 1 dígito
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 str[0][1]=str[0][1].split('+')
482 str[0][1][0]=str[0][1][0].split('+')
483 for elem in str[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 dígito
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(vecODEenrs)):
516 #####    if float(vecODEenrs[e]) == 1.0:
517 #####        sumGrs=sumGrs+'+(H['+str(en.index(vecODEenrs[e]))+']-S[
    '+str(en.index(vecODEenrs[e]))+'])'
518 #####    else:
519 #####        sumGrs=sumGrs+'+'+str(float(vecODEenrs[e]))+'*(H['+
    str(en.index(vecODEenrs[e]))+']-S['+str(en.index(vecODEenrs[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(vecODEenls)): #produto dos membros do
    lado esquerdo
544
545 #####    cont0=vecODEesls[e]*('*ev['+str(en.index(vecODEenls[e]))+']
    ')+cont0
546
547 #####    for e in range(0, len(vecODEenls)): #monta a variação das espé
    cies do lado esquerdo

```

```

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

```

```

582     vecODEesls=[]
583     vecODEenls=[]
584     vecODErp=0
585     c=c+1
586     #fim do bloco para montar as EDOs
587     #fim do 1º laço, acabou a leitura do arquivo
588
589     #início do bloco para montar as funções termodinamicas como função python e
        salvar no arquivo.txt
590
591     CpT='def Cp(T):\n'+Cpt+'    Cp=numpy.array([ '+rCp[:-1]+' ])\n    return Cp'
592     sal=open(folder+'CpT.txt', 'w')
593     sal.write(CpT)
594     exec(CpT)
595
596     HT='def fH(T):\n'+Ht+'    H=numpy.array([ '+rH[:-1]+' ])\n    return H'
597     sal=open(folder+'HT.txt', 'w')
598     sal.write(HT)
599     exec(HT)
600
601     ST='def fS(T):\n'+St+'    S=numpy.array([ '+rS[:-1]+' ])\n    return S'
602     sal=open(folder+'ST.txt', 'w')
603     sal.write(ST)
604     exec(ST)
605
606     fP='def fP(T, ev):\n    P=T*R_v*numpy.dot(ev, numpy.ones(len(ev)))\n
        return P'
607     sal=open(folder+'fP.txt', 'w')
608     sal.write(fP)
609     exec(fP)
610
611     kf=kf.replace('—', '+')
612     fkd='def fkd(T, ev, P):\n'+kf+'    kd=numpy.array([ '+rkf[:-1]+' ])\n    return
        kd'
613     sal=open(folder+'fkd.txt', 'w')
614     sal.write(fkd)
615     exec(fkd)
616
617     fkr='def fkr(T, kd, H, S):\n'+kb+'    kr=numpy.array([ '+rkb[:-1]+' ])\n
        return kr'
618     sal=open(folder+'fkr.txt', 'w')
619     sal.write(fkr)
620     exec(fkr)
621
622     #fim do bloco para montar as funções termodinamicas como função python e
        salvar no arquivo.txt
623

```

```

624
625 #início do bloco para montar o sistema de EDOs como função python e salvar
    no arquivo .txt
626 for n in en:
627     w = ''
628     for nn in range(0, len(vecODEp[:, 0])):
629         if n == vecODEp[nn][0]:
630             w = w + vecODEp[nn][1]
631
632         if w == '':
633             w = '0.0'
634         vecODE = vecODE + '    d'+n+'dt='+w+'\n'
635         rvecODE = rvecODE + 'd'+n+'dt, '
636
637 sisODEs = 'def ODE(ev, kd, kr):\n'+vecODE+'    dev_dt=numpy.array([ '+rvecODE
       [:-1]+' ])\n    return dev_dt'
638 sal = open(folder+'sistema_de_EDOs.txt', 'w')
639 sal.write(sisODEs)
640 exec(sisODEs)
641
642 sal = open(folder+'nomeespecies.txt', 'w')
643 sal.write(str(en))
644 sal.close()

```


ANEXO B – Simulador

```

1 # -*- coding: utf-8 -*-
2
3 #
4     $$$$$$$$$$$$$$$$$$____CARREGA_AS_BIBLIOTECAS_ADICIONAIS____$$$$$$$$$$$$$$$$$$$
5
6 import numpy
7 import pandas
8 import matplotlib.pyplot
9
10 from assimulo.solvers import CNode
11 from assimulo.problem import Explicit_Problem
12
13 #
14     $$$$$$$$$$$$$$$$$$____CARREGA_SADAS_DO_UFRRJcin$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$
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 HCCI 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 de (ev,t)
118

```

```

119 P=fP (evT [ len (en) ] ,evT [: -1])
120
121 V=fVt (Vm,D,B,M,ex ,O0,w, t )
122
123 dVdt=fdVdt (D,B,M,ex ,O0,w, t )
124
125 vp=abs (fvpt (B,M,ex ,O0,w, t ) )
126
127 Accg=fAccgt (D,B,M,ex ,O0,w, t )
128
129 kd=fkd (evT [ len (en) ] ,evT [: -1] ,P)
130
131 kr=fkr (evT [ len (en) ] ,kd ,fH (evT [ len (en) ] ) ,fS (evT [ len (en) ] ) )
132
133 dev_dt=ODE (evT [: -1] ,kd ,kr) -(1-Isoc) *(numpy.multiply ((evT [: -1]) ,((1/V) *(
    dVdt) ) ) )
134
135 t1=numpy.dot (evT [: -1] ,(R_v*fCp (evT [ len (en) ] ) ) -(1-Isoc) *R_v)
136 t2=(1-Isoc) *numpy.dot (evT [: -1] ,numpy.ones ( len (evT [: -1]) ) *((R_v)/(V) ) *
    evT [ len (en) ] *(dVdt) ) )
137 t3=numpy.dot (dev_dt ,((R_v*evT [ len (en) ] *fH (evT [ len (en) ] ) ) -(1-Isoc) *R_v*
    evT [ len (en) ] ) ) )
138 t4=(1-Adia) *(1.0/V) *fdQdt (V,P,evT [ len (en) ] ,vp ,Acc ,Ap, Accg ,Tcc ,Tp, Tccg)
139
140
141
142 dT_dt=(-t3-t2+t4) /t1
143
144 devT_dt=numpy.hstack ((dev_dt ,dT_dt) )
145
146 return devT_dt
147 #
    $$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$_____INTEGRADOR_____$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$
148
149 #Condição inicial
150 #inicializa as variáveis globais
151 global Isoc , Adia , R_fk ,R_v ,R , P_ref , T_ref ,Vm,D,B,M,ex ,O0,w, Acc ,Ap, Tcc ,Tp, Tccg
    , r
152 Isoc=1_#Se é isocórico Isoc=1_se não Isoc=0
153 Adia=1_#Se é adiabático Adia=1_se não Adia=0
154 R_fk=1.987207_#constante universal dos gases ideais para as constantes de
    velocidade [ cal (mol-1*K-1) ]
155 R_v=82.0574587_#constante universal dos gases ideais para o cálculo das
    concentrações [ atm*cm3 (mol-1*K-1) ]
156 #R_v=83.14472_#constante universal dos gases ideais para as constantes de
    velocidade reversa [ bar*cm3 (mol-1*K-1) ]_pois bar é a pressão de referê

```

```

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_bielas_[m]
165 ex=0_#excentricidade_[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

```

```

199 tempo=[]#vetor_do_tempo
200
201
202 #ref para rtol e atol chemkin3.6 pag 161
203 #ref THE NUMERICAL SOLUTION OF SOME KINETICS MODELS WITH VODE AND CHEMKIN_
    II.pdf
204 #Tolerancia absoluta ,foi inicializado assim ,pois há a opção de setar o
    valor por entrada do vetor
205 #solução
206 vatol=1.0e-20
207 vatol=vatol*numpy.ones(len(en)+1)
208
209 #O integrador
210 #ref https://jmodelica.org/assimulo/ODE_CVode.html
211 model=Explicit_Problem(wer,evT,t0)#Cria o problema na lógica do pacote
    assimulo
212 sim=CNode(model)
213 report_continuously=True
214 sim.atol=vatol
215 sim.rtol=1.0e-8
216 tempo,res=sim.simulate(tciclyng)
217
218
219 #
    $$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$PS_PROCESSAMENTO$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$
220 listaplot=['C2H6','CH4','O2','CO','CO2','H2O','CH3']
221 i=0
222 for c in range(0,len(en)):
223     if en[c] in listaplot:
224         if i==0:
225             lt=res[:,en.index(en[c])]
226             i=i+1
227         else:
228             lt=numpy.column_stack((lt,res[:,en.index(en[c])]))
229 #Pressão
230 Pressao=[]
231 for linha in range(0,len(res)):
232     Pressao.append(fP(res[linha,-1],res[linha,:-1]))
233
234 #Derivada
235 Deriv=[]
236 for linha in range(1,len(res)-1):
237     Deriv.append((res[linha+1,-1]-res[linha-1,-1])/(tempo[linha+1]-tempo[
        linha-1]))
238 Deriv.append(Deriv[len(Deriv)-1])
239 Deriv.append(Deriv[len(Deriv)-1])

```

```

240 # ngulo
241
242 #####TABELA#####
243 res=numpy.array(res)
244 tempo=numpy.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=plt.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)
```