

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ANÁLISE DA PROPAGAÇÃO DE CHAMAS PRÉ-MISTURADAS EM REATOR DE
VOLUME CONSTANTE**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

**Para a obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

RICARDO MOREL HARTMANN

Florianópolis, outubro de 2009.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ANÁLISE DA PROPAGAÇÃO DE CHAMAS PRÉ-MISTURADAS EM REATOR DE
VOLUME CONSTANTE**

RICARDO MOREL HARTMANN

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final pelo programa de pós-graduação
em engenharia mecânica.**

AMIR ANTONIO MARTINS DE OLIVEIRA Jr., Ph.D
orientador

EDUARDO ALBERTO FANCELLO, Dr.
Coordenador do curso

Banca Examinadora

Prof. Antônio Fábio Carvalho da Silva, Dr. – Presidente

Prof. César José Deschamps, Dr.

Prof. Horácio Antonio Vielmo, Dr.

Aos meus pais
Elio e Viviana pelo apoio,
estímulo e carinho indispensáveis
à realização deste trabalho.

AGRADECIMENTO

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro;

Ao Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmico – LabCET/UFSC pelo apoio logístico e material;

Ao prof. Amir Oliveira, orientador deste trabalho, e ao Prof. Edson Bazzo, coordenador do LabCET, pelo contínuo estímulo à conclusão desta dissertação e também pela postura intelectual digna de mestres do saber;

Ao prof. Mohamad Metghalchi da Northeastern University em Boston-EUA pelo auxílio e discussão de resultados experimentais;

Ao engenheiro Walter Zanchet do laboratório de motores da Petrobrás Canoas/RS pela contribuição na seleção e desenvolvimento inicial do tema da dissertação;

Ao tecnologista mecânico Gilson Maia pelo companheirismo e discussões imprescindíveis sobre motores e combustão interna;

Aos amigos colombianos do LabCET: Renzo pelo seu presente entusiasmo e otimismo, Luis Evelio pela companhia nas aulas e ao Leonel pelo sua colaboração para realização deste trabalho;

Aos demais companheiros do LabCET, que sejam do futebol semanal ou das rodadas acadêmicas em horas de descontração. Em especial ao Cirilo Bresolin pela colaboração na aplicação de algoritmos computacionais;

Aos amigos dos tempos de graduação e de pós-graduação. Ao Eduardo Kami, companheiro nas discussões no Centro Acadêmico e fortemente no LabCET, nas aplicações em combustão e máquinas térmicas. Ao Adriano Boaron, pela sua constante amizade, companheirismo e força de vontade, presentes desde o primeiro dia de nossa graduação. Agradeço também a todos que direta ou indiretamente colaboraram ou torceram para o sucesso deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA.....	20
1.2 JUSTIFICATIVA.....	21
1.3 OBJETIVOS.....	22
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO.....	23
2. FUNDAMENTOS.....	23
2.1 REAÇÕES QUÍMICAS E 1ª LEI DA TERMODINÂMICA.....	23
2.2 ONDAS DE COMBUSTÃO.....	26
2.2.1 TEORIA DE MALLARD E LE CHATELIER.....	29
2.2.2 RELAÇÕES DE HUGONIOT.....	31
2.2.3 ONDAS DE DEFLAGRAÇÃO.....	37
2.2.4 ONDAS DE DETONAÇÃO.....	39
2.3 CINÉTICA QUÍMICA.....	43
2.3.1 A EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A CONSTANTE CINÉTICA DE REAÇÃO.....	45
2.4 COMBUSTÃO TURBULENTA EM REAGENTES PRÉ-MISTURADOS....	48
3. MODELAGEM DE CHAMA EM REATOR DE VOLUME CONSTANTE.....	51
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	51
3.2 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA FÍSICO E MODELAGEM MATEMÁTICA.	53
3.3 ESTIRAMENTO DE CHAMA.....	57
3.4 OBTENÇÃO DE VELOCIDADE DE QUEIMA.....	58
3.5 OBTENÇÃO DE VELOCIDADE DE CHAMA.....	63
3.6 VELOCIDADES DE COMBUSTÃO PARA SISTEMAS REAGENTES DE INTERESSE.....	71
4. MODELO TERMODINÂMICO PARA CÁLCULO DE VELOCIDADE DE QUEIMA	76
4.1 MÉTODO DE RESOLUÇÃO DE SISTEMAS DE EQUAÇÕES NÃO LINEARES.....	77
4.2 MODELO TERMODINÂMICO SIMPLIFICADO.....	80
4.2.1 ALGORITMO COMPUTACIONAL PARA O MODELO TERMODINÂMICO SIMPLIFICADO.....	85

4.3 MÉTODO DAS CASCAS.....	87
4.3.1 ALGORITMO COMPUTACIONAL PARA O MÉTODO DAS CASCAS.....	89
5. RESULTADOS.....	91
5.1 RESULTADOS MODELO TERMODINÂMICO SIMPLIFICADO.....	92
5.2 RESULTADOS MÉTODO DAS CASCAS.....	96
5.3 ANÁLISE NUMÉRICA MODELO TERMODINÂMICO SIMPLIFICADO.....	100
5.4 ANÁLISE NUMÉRICA PARA O MÉTODO DAS CASCAS.....	106
5.4.1 ANÁLISE DO NÚMERO DE CASCAS NECESSÁRIAS.....	114
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	118
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
APÊNDICE A: EXPERIMENTO PARA OBTENÇÃO DE VELOCIDADES DE COMBUSTÃO.....	127
APÊNDICE B: NOMENCLATURA PARA VELOCIDADES DE COMBUSTÃO.....	136
APÊNDICE C: CÓDIGOS NUMÉRICOS.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Chamas em queimadores planos. As diversas chamas são para diferentes relações mássicas entre combustível e comburente.....	21
Figura 2.1 – Cinemática da propagação da onda de combustão.....	28
Figura 2.2 – Fotografia Shadowgraph da propagação da chama na combustão pré-misturada entre o combustível JP10 e ar atmosférico. Podem-se visualizar também os dois eletrodos responsáveis pela deposição da centelha no centro do reator. Adaptado de Parsinejad (2005).....	28
Figura 2.3 – Descrição da região da chama proposta por Mallard e Le Chatelier. Adaptado de Glassman (1996).....	29
Figura 2.4 – Onda com velocidade relativa em relação ao tubo.....	32
Figura 2.5 – Curva de Hugoniot (adaptado de Glassman, 1996).....	35
Figura 2.6 – Linha de Rayleigh para escoamentos com adição de calor.....	39
Figura 2.7 – Curva de Hugoniot para análise de ondas de detonação.....	40
Figura 2.8 – Curva de Hugoniot: regiões possíveis para os gases queimados.....	42
Figura 2.9 – Gráfico de Arrhenius. Adaptado de Glassman (1996).....	47
Figura 2.10 – Diagrama de Borghi mostrando as regiões de queima laminar e turbulenta. Adaptada de Glassman (1996).....	51
Figura 3.1 – Representação da distribuição aproximada de temperatura no interior de um reator de volume constante esférico.....	54
Figura 3.2 – Regiões dentro de um reator esférico em um experimento típico descrito por Parsinejad. Adaptado de Parsinejad (2005).....	62
Figura 3.3 – Velocidade de chama estirada em função da taxa de estiramento da chama. São mostradas curvas para várias razões de equivalência, compreendendo misturas pobres e ricas. Adaptado de Bradley (1996).....	67
Figura 3.4 – Velocidade de queima estirada em função da taxa de estiramento da chama. São mostradas curvas para várias razões de equivalência, compreendendo misturas pobres e ricas entre isoctano e ar a temperatura de 358 K e pressão de 1 bar. Adaptado de Bradley (1998).....	68
Figura 3.5 – Velocidade de queima estirada em função da taxa de estiramento da chama. São mostradas curvas para várias razões de equivalência, compreendendo misturas pobres e ricas entre isoctano e ar a temperatura de 358 K e pressão de 1 bar. Adaptado de Bradley (1998).....	69
Figura 3.6 – Velocidades de queima estirada em função da taxa de estiramento da chama. São mostradas curvas para várias formas de cálculo da velocidade de queima. Mistura estequiométrica de metano e ar a 1 atm e 298 K. Adaptado de Bradley (1996).....	71
Figura 3.7 – Velocidades de queima laminar em função do raio da chama. São mostradas curvas para resultados obtidos utilizando dois métodos distintos de medição. Mistura estequiométrica de metano e ar a 298 K e 1 bar. Adaptado de Parsinejad (2005).....	72

Figura 3.8 – Velocidades de queima não estirada em função da temperatura inicial dos reagentes. São mostradas curvas para diferentes pressões iniciais e razões de equivalência das misturas reagentes de metano e ar. Lembrando que a velocidades de queima não estirada é a própria velocidade de queima laminar. Os símbolos representam os pontos obtidos nos experimentos. Adaptado de Gu et al (2000).....	73
Figura 3.9 – Velocidades de queima não estirada em função da razão de equivalência dos reagentes metano e ar pré-misturados. Além dos resultados obtidos por Gu e através da aplicação do esquema de cinética química GRI Mech, são mostradas curvas com resultados obtidos por diferentes autores: (b) D. Bradley et AL (1996), (c) J. Göttgens et AL (1992), (d) M. Bui-Pham (1994), (e) M. Frenklach et AL (1992), (f) J. Warnatz et AL (1996). Adaptado de Gu et al (2000)...	74
Figura 3.10 – Velocidades de queima não estirada em função da razão de equivalência dos reagentes metano e ar pré misturados a 298 K e 1 atm. Adaptado de Rahim et al (2001).....	75
Figura 4.1 – Esquema do funcionamento do método de Newton-Raphson (obtido no sítio http://en.wikipedia.org/wiki/Newton%27s_method).....	78
Figura 4.2 – Esquema da divisão interna do reator proposta com o método das cascas.....	88
Figura 4.3 – Compressão isentrópica para uma determinada casca que será queimada no tempo normalizado de 0,5. O tempo foi normalizado com relação ao tempo total de combustão.....	89
Figura 5.1 – Variação da pressão no interior de uma câmara esférica durante a combustão de uma mistura estequiométrica de metano e ar sob condições iniciais de 1 atm e 298 K. Adaptado de Parsinejad (2005).....	91
Figura 5.2 – Temperatura dos produtos em função da pressão no reator utilizando o modelo simplificado. É mostrada também a temperatura calculada utilizando o aplicativo STANJAN. Deve-se notar que o aplicativo STANJAN não calcula o andamento da combustão, mas somente o estado de equilíbrio final para a combustão a volume constante.....	93
Figura 5.3 – Pressão em função do tempo da combustão para uma função polinomial, a mesma utilizada para a construção da figura (5.1), e para uma função exponencial. As duas funções tem topologia parecida, porém a função polinomial foi obtida em experimento e a função exponencial é uma aproximação para teste de desempenho de código do método simplificado.....	93
Figura 5.4 – Fração de massa dos produtos em função da pressão no reator utilizando o modelo simplificado. É mostrada também a fração de massa unitária...	94
Figura 5.5 – Temperatura dos produtos em função da pressão no reator para pressões finais mais elevadas utilizando o modelo simplificado. É mostrada também a temperatura calculada utilizando o aplicativo STANJAN. Deve-se notar que o aplicativo STANJAN não calcula o andamento da combustão, mas somente o estado de equilíbrio final para a combustão a volume constante.....	95
Figura 5.6 – Fração de massa dos produtos em função da pressão no reator para pressões finais mais elevadas utilizando o modelo simplificado. É mostrada também a fração de massa unitária.....	95
Figura 5.7 – Energia interna dos reagentes e produtos calculada utilizando o	

modelo termodinâmico simplificado e o método das cascas.....	97
Figura 5.8 – Temperatura da casca n que está sendo queimada em função da pressão no reator utilizando o método das cascas.....	97
Figura 5.9 – Fração de massa dos produtos em função da pressão no reator utilizando o método das cascas.....	98
Figura 5.10 – Raio da chama em função da pressão no reator utilizando o método das cascas.....	98
Figura 5.11 – Velocidade de queima laminar obtida utilizando o modelo termodinâmico de Parsinejad (2005). Os números percentuais representam a diluição dos reagentes com a mistura entre nitrogênio e dióxido de carbono. Mistura estequiométrica de metano e ar a 298 K e 1 atm. Adaptado de Rahim & Parsinejad et al (2008).....	99
Figura 5.12 – Velocidade de queima obtida utilizando o método das cascas. Mistura estequiométrica de metano e ar a 298 K e 1 atm. Os resultados foram sobrepostos aos resultados de interesse da figura (5.11).....	100
Figura 5.13 – Temperatura dos produtos em função da fração de massa dos produtos. Observa-se um mínimo local para a temperatura.....	101
Figura 5.14 – Temperatura dos produtos com o tempo da combustão para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado. Observa-se a presença de um mínimo local em todas as curvas.....	103
Figura 5.15 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à fração de massa dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado.....	103
Figura 5.16 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à temperatura dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado.....	104
Figura 5.17 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à fração de massa dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado.....	104
Figura 5.18 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à temperatura dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado.....	105
Figura 5.19 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à fração de massa dos produtos utilizando o modelo simplificado e o método das cascas.....	106
Figura 5.20 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à temperatura dos produtos utilizando o modelo simplificado e o método das cascas.....	107
Figura 5.21 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à fração de massa dos produtos utilizando o modelo simplificado e o método das cascas.....	107
Figura 5.22 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à temperatura dos produtos utilizando o modelo simplificado e o	

método das cascas.....	108
Figura 5.23 – Variação com o tempo da temperatura da primeira casca queimada utilizando o método das cascas para diversas discretizações temporais da combustão. A temperatura é mostrada somente a partir da segunda iteração.....	110
Figura 5.24 – Variação com o tempo da razão entre calores específicos da primeira casca queimada utilizando o método das cascas para diversas discretizações temporais da combustão. A razão é mostrada somente a partir da segunda iteração.....	110
Figura 5.25 – Variação com o tempo da energia interna da primeira casca queimada utilizando o método das cascas para diversas discretizações temporais da combustão. A energia interna é mostrada somente a partir da segunda iteração.....	111
Figura 5.26 – Variação com o tempo do somatório do produto entre a energia interna e a respectiva fração de massa para as cascas queimadas utilizando o método das cascas para diversas discretizações temporais da combustão. O somatório é mostrado somente a partir da segunda iteração.....	112
Figura 5.27 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à fração de massa dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.....	112
Figura 5.28 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à temperatura dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.....	113
Figura 5.29 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à fração de massa dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.....	113
Figura 5.30 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à temperatura dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.....	114
Figura 5.31 – Variação da fração de massa dos gases queimados com o tempo para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.....	115
Figura 5.32 – Variação do raio da chama com o tempo para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.....	115
Figura 5.33 – Variação com o tempo da taxa de aparecimento de gases queimados para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.....	117
Figura 5.34 – Variação com o tempo da fração de massa de gases queimados obtidos com o código numérico para o método das cascas e através da equação (6.5).....	117
Figura 5.35 – Variação com a pressão da temperatura da casca n para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores de limite de inflamabilidade para alguns combustíveis. Os valores representam fração volumétrica de combustível (%). Adaptado de Glassman (1996).....	25
Tabela 2.2 – Diferenças quantitativas entre ondas de detonação e deflagração em gases. Adaptada de Glassman (1996).....	35
Tabela 2.3 – Valores para velocidade de chama laminar de alguns combustíveis. Temperatura dos reagentes de 25°C e umidade de 0,31 mol%. Dados retirados de Glassman (1996).....	39
Tabela 2.4 – Velocidade de detonação de algumas misturas para pressão e temperatura iniciais de 1 atm e 298 K . Adaptado de Glassman (1996).....	43
Tabela 3.1 – Definições para velocidade de chama, velocidade de queima e velocidade dos gases a frente da chama.....	57
Tabela 3.2 – Coeficientes para aplicação na equação (3.32) para temperatura e pressão de referência de 450 K e 1 atm respectivamente. Adaptado de Parsinejad (2005).....	75
Tabela 4.1 – Coeficientes dos polinômios para calculo de calor específico a pressão constante. A faixa de temperatura é de 200 a 1.000 K. Fonte: www.grc.cea.nasa.gov	83
Tabela 4.2 – Coeficientes dos polinômios para calculo de calor específico a pressão constante. A faixa de temperatura é de 200 a 1.000 K. Fonte: www.grc.cea.nasa.gov	84
Tabela 4.3 – Coeficientes dos polinômios para calculo de calor específico a pressão constante. A faixa de temperatura é de 1.000 a 6.000 K. Fonte: www.grc.cea.nasa.gov	84
Tabela 4.4 – Parâmetros iniciais de interesse termodinâmico para a mistura estequiométrica de metano e ar seco padrão simplificado. Pressão 1 atm e temperatura 298 K.....	85
Tabela 5.1 – Comparação entre os valores de energia interna obtidos através de consulta ao sítio cea.grc.nasa.gov e os obtidos através do código numérico do método termodinâmico simplificado.....	92
Tabela 5.2 – Comparação entre resultados obtidos utilizando o aplicativo STANJAN e os obtidos através do código numérico do método termodinâmico simplificado.....	94
Tabela 5.3 – Valores da fração de massa da primeira casca queimada para diferentes discretizações temporais utilizando o método das cascas.....	109
Tabela 5.4 – Valores da fração de massa da primeira casca queimada para diferentes discretizações temporais utilizando o método das cascas.....	116

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
A	Área.	m^2
A_B	Área da chama avaliada pelo lado dos gases queimados.	m^2
A_C	Área de chama.	m^2
A_L	Área de chama laminar.	m^2
A_T	Área de chama turbulenta.	m^2
A_U	Área da chama avaliada pelo lado dos gases não queimados.	m^2
b	Altura de raio de luz incidente	m
$c_{p,k}$	Calor específico a volume constante da espécie química k da mistura.	J/kg-K
$c_{v,i}$	Calor específico a volume constante da espécie química i da mistura.	J/kg-K
c_i	Velocidade do som de um gás i em uma mistura de gases.	m/s
D	Diâmetro.	m
Da	Número de Damkohler	Adim.
E	Energia.	J
ΔH_r	Entalpia de reação	J
h_f^0	Entalpia específica de formação à temperatura de referência.	J/kg

Símbolo	Descrição	Unidade
h_i	Entalpia específica da espécie i .	J/kg
k	Coefficiente específico de taxa de reação.	$\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$
k_B	Constante de Boltzmann.	J/mol-K
Ka	Número de Karlovich.	Adim.
L	Comprimento.	m
M	Número de Mach.	Adim.
m	Massa.	kg
\dot{m}	Vazão mássica.	kg/s
\dot{m}_B	Vazão mássica de entrada dos gases não queimados na chama.	kg/s
\dot{m}_{GQ}	Vazão de gases queimados que deixam a zona de reação.	kg/s
n	Número relativo à iteração do código numérico.	Adim.
$n_{\text{máximo}}$	Número máximo de iterações para o código numérico.	Adim.
p	Pressão.	Pa
Q	Calor.	J
R_i	Constante de um gás particular i .	J/kg-K
R_u	Constante universal dos gases.	J/kmol-K
Re	Número de Reynolds.	Adim.
Re_T	Número de Reynolds turbulento.	Adim.

Símbolo	Descrição	Unidade
RR	Taxa de reação.	mol/s
S_B	Velocidade de queima laminar.	m/s
S_{B-n}	Velocidade de queima não estirada.	m/s
S_{B-p}	Velocidade de queima avaliada através da taxa de aparecimento dos gases queimados.	m/s
S_L	Velocidade de chama laminar.	m/s
S_{L-n}	Velocidade de chama não estirada.	m/s
S_T	Velocidade de chama turbulenta.	m/s
T	Temperatura.	K
T_0	Temperatura de reagentes.	K
T_i	Temperatura de ignição.	K
T_f	Temperatura de produtos de combustão.	K
u_f^0	Energia interna específica de formação à temperatura de referência	J/kg
u_i	Energia interna específica da espécie i .	J/kg
U	Módulo do vetor velocidade.	m/s
u_g	Velocidade dos gases não queimados à frente da chama.	m/s
u'	Flutuação de velocidade.	m/s
V	Vetor velocidade.	m/s

Símbolo	Descrição	Unidade
$V_{GNQ/Reator}$	Velocidade dos gases não queimados em relação ao reator.	m/s
$V_{GQ/Reator}$	Velocidade dos gases queimados em relação ao reator.	m/s
$V_{GNQ/Onda}$	Velocidade dos gases não queimados em relação à onda.	m/s
$V_{GQ/Onda}$	Velocidade dos gases queimados em relação à onda.	m/s
$V_{Onda/Reator}$	Velocidade da onda em relação ao reator.	m/s
x_i	Fração de massa da espécie química i ou da mistura i.	Adim.
X	Coordenada cartesiana.	m
Y	Coordenada cartesiana.	m
Z_{AB}	Freqüência de colisão entre as espécies A e B.	1/s
Alfabeto Grego:		
α	Taxa de estiramento de chama.	1/s
α_j	Ângulo característicos dentro do Diagrama de Hugoniot.	rad
α_t	Difusividade térmica.	m ² /s
∂	Operador para derivada parcial.	Adim.
δ	Espessura de zona de reação.	m
δ_L	Espessura de zona da chama.	m

Símbolo	Descrição	Unidade
γ	Razão entre calor específico a pressão constante e a volume constante.	Adim.
ϕ	Razão de equivalência.	Adim.
ℓ	Comprimento de Markstein.	m
μ	Viscosidade dinâmica.	Pa.s
μ_m	Massa reduzida.	kg
σ_{AB}	Diâmetro de colisão entre as espécies químicas A e B.	m
λ	Coefficiente de transferência de calor.	W/m-K
λ_T	Coefficiente turbulento de transferência de calor por condução.	W/m-K
ρ	Massa específica.	kg/m ³
Σ	Operador somatório.	Adim.
Π	Operador produtivo.	Adim.
τ_c	Escala de tempo característica da combustão.	s
τ_η	Escala de tempo característica da menor escala de turbulência.	s
τ_T	Escala de tempo característica da escala integral de turbulência.	s
ν	Viscosidade cinemática do fluido, ou difusividade de quantidade de movimento.	m ² /s

Símbolo	Descrição	Unidade
ν	Coeficiente estequiométrico	mol
g	Coeficiente turbulento de transferência.	m ² /s

RESUMO

O conhecimento das propriedades físico químicas das misturas combustíveis é de extrema importância para a evolução dos motores a combustão interna. Dentre os parâmetros de combustão que dependem das várias características físicas e químicas de um processo de combustão em reagentes pré-misturados está a velocidade de queima. Esta tem influência direta na taxa de liberação de energia e, portanto, no desempenho dos motores a combustão interna de ignição por centelha.

A velocidade de queima pode ser medida e estes resultados são utilizados tanto diretamente como referência para o desenvolvimento de câmaras de combustão como para desenvolver modelos de simulação numérica de baixo custo computacional. Em particular, os métodos numéricos devem envolver o acoplamento entre cinética química, equações de transporte e turbulência. Este acoplamento usualmente demanda um grande esforço computacional. Assim, procura-se aplicar modelos físicos e matemáticos que capturem os eventos físicos e/ou químicos de interesse com um custo computacional condizente com os recursos disponíveis. O foco deste trabalho é a combustão de misturas de ar e combustíveis em câmara de volume constante. Esta proporciona a possibilidade da medição da velocidade de queima em regime laminar e turbulento além de possibilitar a validação de modelos numéricos em uma situação mais controlada do ponto de vista de variáveis do problema. Nestes experimentos, a combustão, originada por centelha, pode ser realizada na mistura quiescente ou com diferentes níveis de turbulência inicial. Neste trabalho, analisam-se dois métodos alternativos de determinação da velocidade de queima, um método ótico e outro baseado na evolução temporal da pressão. A análise é baseada em modelos de propagação de chama em uma mistura compressível. Estes métodos são discutidos e as suas capacidades preditivas são comparadas. O método termodinâmico é então aplicado a dados disponíveis na literatura empregando dois algoritmos. Os resultados de cada algoritmo são analisados e recomendações são feitas com relação à sua utilização. **Palavras Chave:** *Velocidade de queima, Combustíveis, Chamas Pré Misturadas, Reator de Volume Constante.*

ABSTRACT

The knowledge of the physical chemical properties of combustible mixtures is a key concern for the evolution of the internal combustion engines. There are several combustion parameters that depend on physical chemical characteristics of a premixed combustion process, such one is the burning velocity. It has direct influence in the energy release rate and, therefore, in the performance of the spark ignition internal combustion engines.

The burning velocity can be measured and these results are use either directly as reference for the development of combustion chamber as to the development of models of numerical simulations with low computational costs. Particularly, the numerical methods should allow the coupling among chemical kinetics, transport equations and turbulence. This coupling usually demands a great computational effort. So, tries to apply physical and mathematical models that capture the physical and/or chemical events of interest with a computational cost that is feasible with the available resources. This work focuses on the combustion of mixtures of air and combustibles in a constant volume reactor. This provides the possibility of the measuring of the burning velocity in the laminar and turbulent regimes as far provides the validation of numerical models in a better controlled situation in terms of the problems variables. In these experiments, the combustion, originated by a spark, can be performed in the quiescent mixture or with different levels of initial turbulence. In this work, it is analyzed two alternative methods for the determination of the burning velocity, one optical method and another based in a temporal profile of the pressure in the reator. The analysis is based in models of flame propagation in a compressible mixture. These methods are discussed and their predictive capabilities are discussed. The thermodynamic method is then aplied to experimental data obtained in the literature, using two algorithms. The results of each algorithm are analysed and recommendations are made related to their using.

Keywords: *Burning Velocity, fuels, premixtures flames, constant volume reactor.*

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA

Em vários processos de combustão a mistura reagente de combustível e comburente é fornecida pré-misturada, ou seja, existe mistura molecular do combustível e do comburente antes que estes entrem na região onde ocorre a combustão. Um exemplo é a combustão em motores a combustão interna com ignição por centelha com carga homogênea. A região na mistura onde a combustão se processa é normalmente uma frente muito fina quando comparada com as dimensões da câmara de combustão, possuindo uma espessura típica da ordem de décimo de milímetro. A velocidade com que a mistura é queimada é denominada de velocidade de queima e este é um importante parâmetro físico-químico característico deste modo de combustão. Pode-se obter a velocidade de queima de uma determinada mistura combustível-comburente em determinada pressão e temperatura inicial por meio de abordagens experimentais e por simulações numéricas. Este trabalho enfoca as abordagens experimentais.

Os métodos experimentais são projetados para fornecer resultados diretos. Nestes, pode-se utilizar tanto configurações com chamas estáticas como métodos que empregam chamas que se propagam sobre o meio reagente. A medição utilizando chamas estáticas baseia-se na estabilização de uma chama, em um bico de Bunsen ou na superfície de um queimador poroso. Através de relações geométricas que dependem da forma da chama, pode-se relacionar a vazão de reagentes que atravessa a superfície da chama com a velocidade de queima desta mistura. Quando a chama estabilizada possui um formato plano, como chamas estabilizadas na superfície de um queimador poroso, a velocidade de queima é igual à velocidade média do escoamento na seção transversal do queimador.

Os métodos que empregam chamas que se propagam sobre o meio reagente necessitam de análise mais complexa e em geral dependem de equipamentos mais caros. No entanto os resultados podem ser obtidos em condições próximas à aplicação, incluindo temperaturas, pressões e níveis de turbulência típicos. Estes experimentos podem ser realizados a pressão constante ou a volume constante. Os métodos que utilizam reatores de volume constante podem ser classificados conforme a metodologia

utilizada para a obtenção da velocidade de queima a partir das medições, em métodos óticos e métodos termodinâmicos.



Figura 1.1 – Chamas em queimadores planos. As diversas chamas são para diferentes relações mássicas entre combustível e comburente.

1.2 JUSTIFICATIVA

A utilização prática dos resultados experimentais medidos em diversas configurações de reatores não é uma tarefa trivial. Existem várias configurações possíveis e as condições iniciais da mistura, como nível de turbulência inicial, podem induzir a diferentes interpretações dos resultados medidos.

Existem diversos grupos de pesquisa que realizam trabalhos sobre medição de velocidade de queima de reagentes pré-misturados. Os métodos de medição e de tratamento de dados muitas vezes diferem de grupo para grupo. Além disso, muitas vezes o mesmo parâmetro físico, como velocidade de queima, é nomeado de forma diferente por diferentes autores. Isto dificulta a organização e comparação de resultados.

O conhecimento dos mecanismos físicos e químicos que ocorrem na propagação de chamas pré-misturadas é de fundamental importância na sua aplicação tecnológica. As legislações ambientais cada vez mais restritivas bem como a busca por aumento de desempenho colocam os estudos sobre propriedades fundamentais de combustíveis

como primordiais. Complementar a isto, a vanguarda do Brasil na utilização de combustíveis renováveis é um fator de incentivo nos estudos para o desenvolvimento de métodos experimentais para análise e projeto de combustíveis. O aprofundamento da utilização dos combustíveis renováveis necessita de ferramentas de pesquisa que por sua vez têm o poder de melhorar a aplicação dos primeiros, estabelecendo uma relação simbiótica. O mesmo vale para os combustíveis fósseis.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação de mestrado é:

Contribuir para o desenvolvimento do estudo de propagação de chama de reagentes pré-misturados em reator de volume constante. O trabalho objetiva desenvolver as condições teóricas necessárias para a obtenção de velocidade de queima de combustíveis de interesse utilizando reatores de volume constante.

Como objetivos específicos têm-se:

- Fornecer subsídios físicos e matemáticos para o entendimento e modelamento do fenômeno da propagação de chamas pré-misturadas;
- Descrever e comparar as principais metodologias para a obtenção de velocidade de queima de reagentes pré-misturados em reator de volume constante;
- Estabelecer de forma inequívoca definições para velocidades de queima e de chama;
- Propor ferramentas de análise termodinâmicas para o estudo da propagação de chama de reagentes pré-misturados em reator de volume constante que possam ser comparadas com dados disponíveis na literatura;
- Propor um pré-projeto de uma bancada experimental para medições de velocidade de queima de reagentes pré-misturados em reator de volume constante.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

O texto desta dissertação é organizado como segue. No capítulo 2 apresentam-se os fundamentos da combustão que controlam a propagação de chamas em reagentes pré-misturados. Estes fundamentos são de termodinâmica e termoquímica, com ênfase na primeira e segunda leis, levando aos conceitos de chama adiabática e equilíbrio químico, a propagação de ondas de combustão, separando as ondas em deflagrações e detonações, os fundamentos de cinética química e a dependência da taxa de reação com a temperatura e composição da mistura, e finalmente a interação entre a turbulência e a estrutura e velocidade de propagação de chamas. Dentro deste cenário, o enfoque deste trabalho recai sobre as deflagrações em regime laminar. No entanto, as chamas nos problemas de interesse podem sofrer transição para turbulência e para a detonação e é importante explicar e delimitar a ocorrência destes fenômenos.

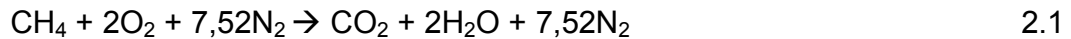
A seguir, no capítulo 3, aborda-se a modelagem da propagação de chama em reator com volume constante, que é o foco deste trabalho. O capítulo 4 apresenta os modelos termodinâmicos desenvolvidos e o capítulo 5 apresenta a aplicação destes modelos às medições disponíveis na literatura. O capítulo 6 apresenta as conclusões e recomendações finais. Finalmente em apêndice apresenta-se a definição de um experimento para determinação de velocidade de queima em um reator de volume constante.

2 FUNDAMENTOS

2.1 REAÇÕES QUÍMICAS E 1ª LEI DA TERMODINÂMICA

Um sistema reagente quando submetido a determinadas condições termodinâmicas de temperatura e pressão pode sofrer reações químicas. A diferença de energia antes e após a reação é medida através da entalpia ΔH_r , conhecida como *entalpia de reação*. No entanto para que a reação ocorra é necessário que a barreira energética conhecida como energia de ativação E_a seja vencida. Este é um valor característico de cada reação.

Cada sistema reagente apresenta uma relação estequiométrica entre os reagentes. Tomemos a mistura entre metano e ar atmosférico seco com composição simplificada contendo 21% de O₂ e 79% de N₂ em volume. Para este sistema a reação química estequiométrica é descrita pela equação abaixo:



A equação acima já está balanceada, assim há a mesma quantidade de átomos dos elementos químicos carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio presentes, tanto no lado esquerdo como no lado direito da equação. A equação (2.1) mostra que são necessários dois moles de oxigênio, o oxidante, para reagir com um mol de metano, o combustível. Nesta equação, o nitrogênio permanece como inerte.

Como o combustível e o oxidante foram todos consumidos, ocorreu uma *reação estequiométrica*. Os coeficientes (números de moles de cada molécula) desta reação são chamados de *coeficientes estequiométricos*.

O parâmetro conhecido por relação *combustível-ar* é o quociente entre as massas do combustível e do comburente. O quociente entre a relação combustível/ar de um determinado sistema e a relação combustível/ar estequiométrica deste sistema é conhecida como razão de equivalência dada por,

$$\phi = \frac{\left(\frac{m_{\text{combustível}}}{m_{\text{ar}}} \right)}{\left(\frac{m_{\text{combustível}}}{m_{\text{ar}}} \right)_{\text{estequiométrico}}} \quad 2.2$$

onde m representa a massa.

Se $\phi < 1$ há menos combustível do que no caso estequiométrico, e o sistema reagente, a mistura, será dita pobre. Caso $\phi > 1$ haverá mais combustível do que no caso estequiométrico e a mistura será dita rica.

Para os casos de mistura pobre, quanto menor o valor de ϕ mais próximo chega-se do *limite inferior de inflamabilidade* da mistura. Neste limite há uma quantidade mínima de moléculas de combustível para a combustão, abaixo deste limite

não há combustão. Para o caso de misturas ricas há o *limite superior de inflamabilidade*. Nele, há muito combustível e conseqüentemente há moléculas de oxigênio em quantidade insuficiente para a reação em cadeia ocorrer. Acima deste limite também não há combustão.

Tabela 2.1 – Valores de limite de inflamabilidade para alguns combustíveis. Os valores representam fração volumétrica de combustível (%). Adaptado de Glassman (1996).

	Limite Inferior (mistura pobre)	Limite Superior (mistura rica)	Mistura estequiométrica
Metano	5	15	9,47
Heptano	1	6,7	1,87
Hidrogênio	4	75	29,2
Monóxido de carbono	12,5	74,2	29,5
Acetaldeído	4,0	60	7,7
Acetileno	2,5	100	7,7

O saldo energético da reação é equacionado através do balanço da energia interna de reagentes e produtos, para o caso de reações a volume constante, e balanço de entalpia para reações a pressão constante. A equação que descreve essa metodologia para reações a volume constante envolvendo gases ideais, derivada da 1ª lei da termodinâmica, assumindo regime permanente, sistema adiabático, energias potencial e cinética negligenciáveis e com trabalho nulo realizado pelo ou sobre o volume de controle na superfície do reator, e inexistência de outros tipos de trabalho é,

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{reagentes}}} \left(x_i \left[(u_f^0)_i + \Delta u_i \right] \right) = \sum_{k=1}^{N_{\text{produtos}}} \left(x_k \left[(u_f^0)_k + \Delta u_k \right] \right) \quad 2.3$$

$$\text{com } \sum_{i=1}^{N_{\text{reagentes}}} x_i = 1 \quad ; \quad \sum_{k=1}^{N_{\text{produtos}}} x_k = 1$$

ou

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{reagentes}}} \left(x_i \left[(u_f^0)_i + \int_{T_{\text{referência}}}^{T_{\text{reagentes}}} c_{v,i} dT \right] \right) = \sum_{k=1}^{N_{\text{produtos}}} \left(x_k \left[(u_f^0)_k + \int_{T_{\text{referência}}}^{T_{\text{produtos}}} c_{v,k} dT \right] \right) \quad 2.4$$

onde u_f^0 é a energia interna específica de formação da substância à temperatura de referência, Δu é a variação de energia interna específica, x é a fração mássica, c_v é o calor específico a volume constante, i representa cada espécie de reagentes, k representa cada espécie de produtos e N representa o número total de espécies químicas nos reagentes e nos produtos. Os limites das integrais têm a mesma referência inferior $T_{\text{referência}}$, que vale 298 K. O valor de $T_{\text{reagentes}}$ é o valor inicial da temperatura dos reagentes. Esta equação é complementada por uma equação de estado dos gases ideais, relacionando a pressão, a temperatura e a composição da mistura. Assim T_{produtos} e p_{produtos} serão as incógnitas das equações. A temperatura T_{produtos} será a temperatura dos produtos devido à absorção de todo calor liberado na combustão e p_{produtos} é obtida da equação de estado. Os valores dos respectivos x_i são obtidos pela solução do problema do equilíbrio químico.

Dinamicamente, este processo termodinâmico desenvolve-se na forma de uma onda de combustão. Imagine-se um reator de volume constante preenchido com a mistura sugerida acima, a pressão atmosférica e temperatura de 298 K, com uma relação estequiométrica ($\phi = 1$). Se no centro deste reator for depositada a densidade de energia suficiente, por um par de eletrodos, a energia de ativação da mistura naquele ponto será alcançada e a combustão irá iniciar-se. Como a reação ocorreu num ponto fixo do reator e, o restante do mesmo ainda está preenchido pela mistura reagente, o local da reação química irá se deslocar em direção aos reagentes. Este deslocamento do sítio de reações químicas em direção aos reagentes é um exemplo de *onda de combustão*.

2.2 ONDAS DE COMBUSTÃO

O conceito de onda é o de uma perturbação em um meio qualquer. A onda é um vetor de transferência de energia neste meio, a partir da fonte da perturbação. No

nosso sistema reativo compressivo, a perturbação é a centelha depositada pelo par de eletrodos, no centro do reator.

Uma vez iniciada a combustão, os reagentes serão consumidos localmente em uma frente de reação. Através de mecanismos físicos que serão explanados a frente, o local da reação se desloca. A figura (2.1) ilustra um corte simétrico de uma onda de combustão se propagando em reagentes pré-misturados no interior de um reator de volume constante. O local onde ocorrem as reações químicas da combustão é também chamado de *chama*. Na figura (2.1) a chama é considerada com espessura infinitesimal. Um dos parâmetros mais importantes no estudo das ondas é a sua velocidade, para a qual existem diversos modelos de cálculo. A velocidade da chama é uma propriedade físico química da mistura reagente e pode ser modelada em função de sua temperatura e pressão iniciais bem como do parâmetro ϕ .

Para facilitar a compreensão do fenômeno da propagação da onda de combustão por meio da definição de sua velocidade, será abordado agora um método experimental para medição da velocidade de chama. Utilizando um referencial fixo em relação ao laboratório e ao reator de volume constante, a velocidade de chama pode ser definida como:

$$S_L = \frac{dr}{dt} \quad 2.5$$

onde S_L é a velocidade de chama laminar (quando a chama se propaga no regime laminar), dr é a variação do raio da chama e dt é a variação do tempo. A variação do raio da chama pode ser obtida através de métodos óticos de medição. Um destes é o método de Shadowgraph. A figura (2.2) ilustra uma foto shadowgraph obtida por Parsinejad (2005). O combustível sob análise era o combustível de aviação JP10.

Uma análise mais apurada do deslocamento da chama deve levar em consideração os eventos que ocorrem no interior da mesma. Internamente à espessura da chama ocorrem as reações em cadeia típicas da combustão. Além disso, ocorrem fenômenos difusivos e para elevados números de Reynolds, fenômenos de turbulência. Estes fenômenos serão levados em consideração em formulações mais adiante.



Figura 2.1 – Cinemática da propagação da onda de combustão.

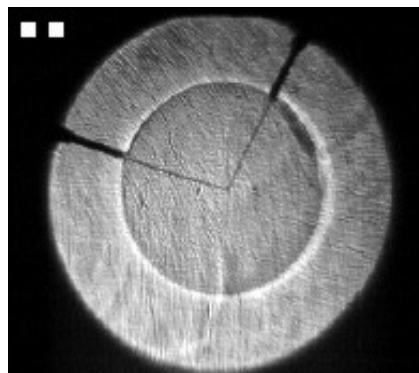


Figura 2.2 – Fotografia Shadowgraph da propagação da chama na combustão pré-misturada entre o combustível JP10 e ar atmosférico. Podem-se visualizar também os dois eletrodos responsáveis pela deposição da centelha no centro do reator. Adaptado de Pasinejad (2005).

A energia absorvida pelas espécies químicas queimadas é transferida para os reagentes, principalmente por difusão de calor. Similar a difusão de calor, ocorre também na região da chama, difusão de massa através do transporte de espécies químicas e radicais. A relação entre a difusividade de calor e a difusividade mássica, o

número adimensional de *Lewis*, será um importante parâmetro para os estudos com a propagação de chamas.

A seguir é abordada a teoria térmica, proposta por Mallard e Le Chatelier, que permite identificar os principais mecanismos físicos que controlam a propagação de chamas pré-misturadas.

2.2.1 Teoria de Mallard e Le Chatelier

Mallard e Le Chatelier estabeleceram uma teoria que divide a região da chama em duas zonas e que permite o cálculo da velocidade da onda de combustão. Em cada zona aplicam-se a conservação de massa e de energia. A figura (2.3) mostra um esquema da distribuição de temperatura através da chama e as regiões modeladas por Mallard e Le Chatelier.

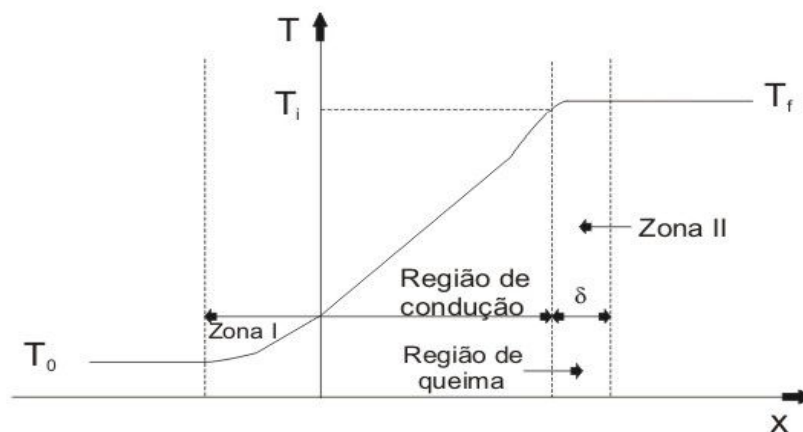


Figura 2.3 – Descrição da região da chama proposta por Mallard e Le Chatelier. Adaptado de Glassman (1996).

onde T_0 é a temperatura inicial dos reagentes, T_i é a temperatura de ignição, T_f é a temperatura final dos produtos e δ corresponde à espessura da região de queima da chama.

A teoria de Mallard e Le Chatelier propõe que a quantidade de calor gerado na zona II será integralmente transferida à zona I por condução. Se assumirmos um aumento linear para a temperatura na zona II, um balanço entre convecção e difusão de calor fornece,

$$\dot{m} c_p (T_i - T_0) = \lambda \frac{(T_f - T_i)}{\delta} A \quad 2.6$$

onde \dot{m} representa a vazão mássica dos reagentes (gases não queimados) que entram na onda de combustão, c_p é o calor específico a pressão constante dos reagentes, λ é condutividade térmica dos gases na zona II e A é a área da seção transversal na interface entre as zonas I e II.

Como o problema é analisado de forma unidimensional, a vazão mássica dos reagentes é dada por

$$\dot{m} = \rho A u \quad 2.7$$

onde u é a velocidade dos reagentes e ρ é a massa específica avaliada na temperatura T_0 . Devido à análise unidimensional, os reagentes entram pela direção normal à onda de combustão. Desta forma, definiu-se a velocidade de chama laminar S_L como,

$$S_L = u \quad 2.8$$

Nesta chama plana nota-se que a velocidade de queima S_B é então definida como,

$$S_B = S_L = u \quad 2.9$$

Observa-se que embora S_L seja a denominação normalmente usada, aqui usaremos S_B para concordância de nomenclatura, padronizada logo à frente. Das equações (2.6), (2.7) e (2.9) chega-se a

$$\delta \sim \alpha / S_B \quad 2.10$$

A equação (2.10) permite obter-se uma estimativa inicial para o cálculo da espessura da região de queima. Observa-se que o modelo de Mallard e Le Chatelier indica que o mecanismo físico da propagação de chama pré-misturada é a condução de calor dos gases queimados para os gases não queimados (reagentes). A taxa de liberação de calor na zona de queima, por sua vez, depende da cinética química, conforme será visto mais tarde.

Complementando a análise de Mallard e Le Chatelier, as relações de Hugoniot permitem estabelecer relações termodinâmicas entre a energia liberada e a velocidade de propagação da onda de combustão, conforme mostrado a seguir.

2.2.2 Relações de Hugoniot

Tome-se um tubo com o comprimento muito maior do que seu diâmetro. No interior deste, há uma mistura de combustível e comburente dentro dos limites de inflamabilidade. Se introduzirmos uma fonte de ignição no interior do tubo a combustão irá iniciar-se. A velocidade da onda de combustão irá situar-se entre 20 e 200 cm/s, sendo que para a maioria dos hidrocarbonetos o valor estará em torno de 50 cm/s. Esta velocidade está bem abaixo da velocidade do som nos reagentes e esta onda de combustão será denominada de *onda de deflagração*.

Se, no entanto, o mesmo tubo com a mesma composição gasosa tiver uma das extremidades fechadas, outro comportamento será verificado. Após a fonte de ignição ser introduzida a onda de deflagração irá iniciar-se. Se o tubo for suficientemente longo, a onda de deflagração poderá evoluir para uma onda de detonação.

No caso da detonação, a velocidade da onda poderá assumir valores mais elevados do que o valor da velocidade do som nos reagentes. A característica supersônica da detonação faz com que surja uma onda de choque a frente da zona de reação. Esta onda de choque provoca a compressão adiabática dos reagentes que, por conta disto, alcançam o nível energético necessário ao surgimento da combustão. Com isso, energia é liberada, alimentando a onda de choque.

Nesta seção, as ondas de combustão serão analisadas como uma descontinuidade entre os reagentes e os produtos, de modo que as propriedades dos gases não queimados e queimados sejam diferentes.

O tubo com uma das extremidades fechada (a extremidade da esquerda é fechada) é mostrado na figura (2.4). Os gases não queimados recebem a denominação 1 e os gases queimados a denominação 2. O volume de controle onde ocorre a reação de combustão é também mostrado. Este volume de controle envolve a onda de combustão. As propriedades calculadas para os pontos 1 e 2, nas adjacências do volume de controle são válidas para toda a extensão de gases não queimados e queimados respectivamente.

Neste modelo os gases não queimados a frente da onda estão em repouso com relação ao sistema de coordenadas. A onda é que se propaga em direção aos gases não queimados, tendo assim uma velocidade característica. Têm-se então a velocidade u_1 da onda em relação ao sistema de coordenadas, a velocidade u_2 dos gases queimados em relação à onda e a velocidade $(u_1 - u_2)$ dos gases queimados em relação ao sistema de coordenadas. A velocidade da onda em relação aos gases não queimados é a própria velocidade da onda em relação ao sistema de coordenadas.

A figura (2.4) é uma imagem de um instante da propagação da onda de combustão. Esta onda tanto poderia ser uma onda de deflagração como de detonação.

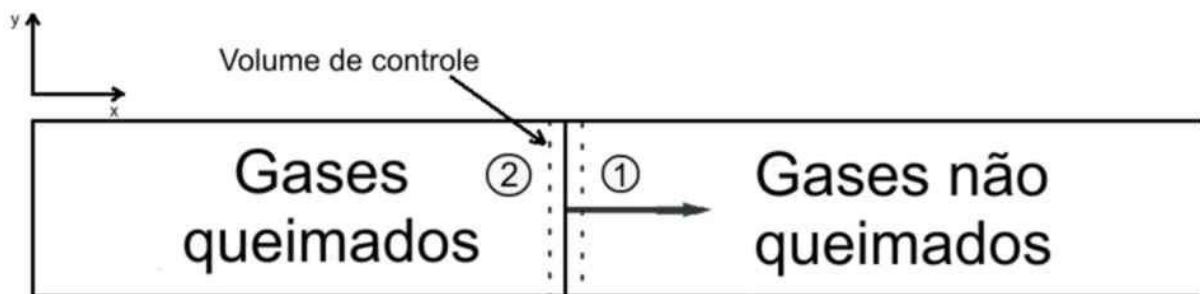


Figura 2.4 – Onda com velocidade relativa em relação ao tubo.

Para se determinar o regime ao qual a onda estará classificada utiliza-se uma análise fluidodinâmica para o volume de controle. Para isso propõe-se o seguinte conjunto de equações de conservação e de estado:

$$\begin{array}{lll} \rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 & \text{Continuidade} & 2.11 \\ p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 & \text{Conservação da quantidade de} & \end{array}$$

Momento linear 2.12

$$c_p T_1 + \frac{1}{2} u_1^2 + q = c_p T_2 + \frac{1}{2} u_2^2 \quad \text{Conservação de Energia} \quad 2.13$$

$$p_1 = \rho_1 R_{\text{reagentes}} T_1 \quad \text{Equação de estado para reagentes} \quad 2.14$$

$$p_2 = \rho_2 R_{\text{produtos}} T_2 \quad \text{Equação de estado para produtos} \quad 2.15$$

Inserindo os valores iniciais na equação (2.14), o sistema fica com quatro equações e 5 incógnitas. Uma manipulação algébrica do sistema composto pelas equações (2.11), (2.12), (2.13) e (2.15) fornece (Glassman, 1996)

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \right) - \frac{1}{2} (p_2 - p_1) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) = q \quad 2.16$$

onde γ é a quociente entre os calores específicos a pressão constante e a volume constante, p é a pressão, ρ é a massa específica e q é o calor liberado na combustão. Os índices 1 e 2 foram estabelecidos na figura (2.4). A equação acima é conhecida como *relação de Hugoniot*.

De posse dos valores das propriedades do estado 1 pode-se calcular o valor para o estado 2. Considerando o valor de γ constante podemos arbitrar valores para ρ_2 obtendo então os respectivos valores para p_2 , ou vice-versa. Desse modo pode-se construir um gráfico da pressão em função do inverso da massa específica como mostrado na figura (2.5). O gráfico foi dividido utilizando os valores do ponto "1" $(P_1, 1/\rho_1)$, que representa o estado inicial dos reagentes. Divide-se o gráfico em quatro quadrantes, onde dois serão de interesse: o quadrante da detonação e o quadrante da deflagração. Maiores informações sobre a construção da curva de Hugoniot podem ser obtidos em Glassman (1996) e Law (2006).

Percebe-se que no quadrante da detonação há uma maior variação da pressão comparativamente com o volume específico. Já para o quadrante da deflagração, o quadro é inverso, há uma maior variação do volume específico e menor para a pressão.

A tabela (2.2) traz alguns dados comparativos entre as ondas de detonação e deflagração.

Na tabela (2.2) o subscrito “u” representa os gases não queimados e o subscrito “b” representa os gases queimados. Com relação à notação da figura (2.4) “b” está para “2” e “u” está para “1”. É interessante notar as relações entre as pressões e entre velocidades. Para a detonação há um quociente elevado para a pressão e quociente menor para a velocidade. Já para o caso da deflagração o quociente entre velocidades é maior do que o quociente de pressões.

Uma relação importante para a análise das ondas de combustão é o *número de Mach*. Este é o quociente entre a velocidade do gás (queimado ou não queimado) e a velocidade do som no mesmo gás. A velocidade do som em um gás ideal pode ser calculada através da seguinte equação:

$$c_1^2 = \gamma R T_1 = \gamma P_1 (1/\rho_1) \quad 2.17$$

onde c_1 é a velocidade do som nos gases não queimados. Caso tivessem sendo analisados os gases queimados, os subscritos “1” seriam substituídos por “2”.

Rearranjando o conjunto de equações 2.11 – 2.15 de forma que tenha-se a velocidade dos gases como variável dependente fica-se com:

$$u_1^2 = \frac{1}{\rho_1^2} \left[(p_2 - p_1) / \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \right] \quad 2.18$$

e

$$\gamma M_1^2 = \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) / \left[1 - \frac{(1/\rho_2)}{(1/\rho_1)} \right] \quad 2.19$$

onde M é o número de Mach.

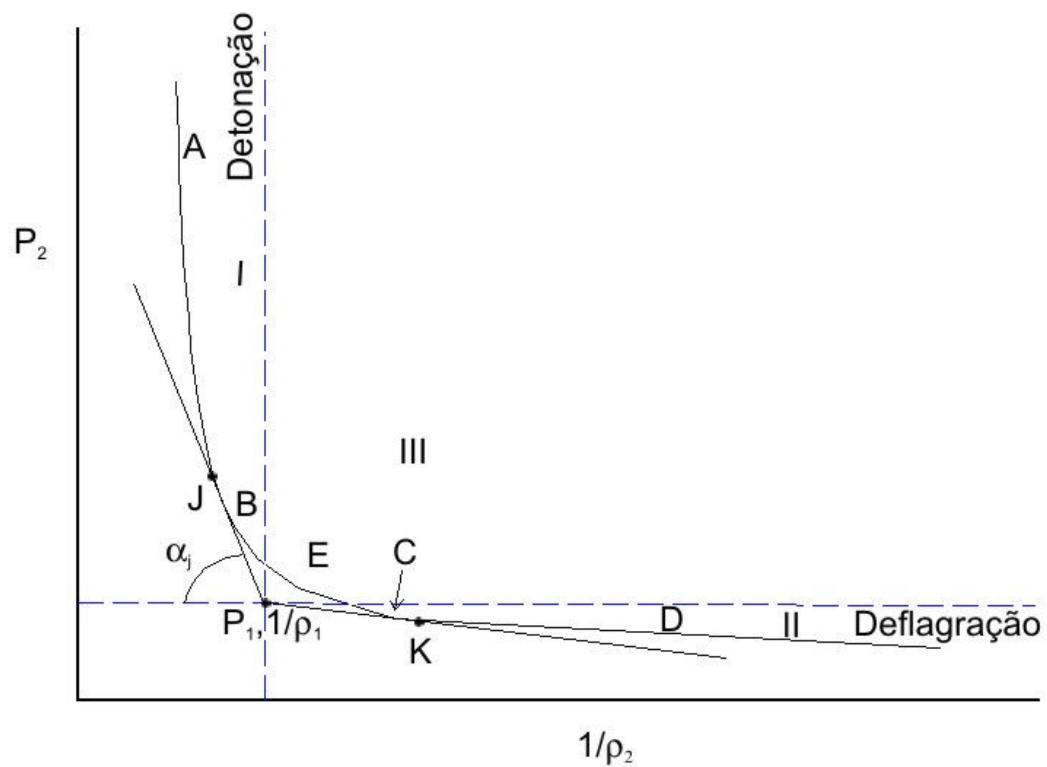


Figura 2.5 – Curva de Hugoniot (adaptado de Glassman, 1996).

Tabela 2.2 – Diferenças quantitativas entre ondas de detonação e deflagração em gases. Adaptada de Glassman (1996).

Razão	Magnitude típica	
	Detonação	Deflagração
u_u / c_u^*	5 - 10	0,0001 – 0,03
u_b / u_u	0,4 - 0,7	4 – 16
P_b / P_u	13 - 55	0,98 – 0,976
T_b / T_u	8 - 21	4 – 16
ρ_b / ρ_u	1,4 - 2,6	0,06 – 0,25

* c_u é a velocidade do som nos gases não queimados. u_u / c_u é o número de Mach da onda.

Caso o foco da análise fossem os gases queimados as equações ficariam:

$$u_2^2 = \frac{1}{\rho_2^2} \left[(p_2 - p_1) / \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \right] \quad 2.20$$

e

$$\gamma M_2^2 = \left(1 - \frac{P_1}{P_2} \right) / \left[\frac{(1/\rho_1)}{(1/\rho_2)} - 1 \right] \quad 2.21$$

O cálculo das velocidades e do número de Mach para gases queimados e não queimados fornece subsídios para o melhor entendimento dos fenômenos descritos pela curva de Hugoniot.

A utilização de alguns parâmetros introduzidos anteriormente permite a localização de segmentos na curva de Hugoniot que sejam possíveis de ocorrer, bem como segmentos fisicamente impossíveis. Um subsídio importante pode ainda ser obtido da figura 2.5, o ângulo α_j , e ele pode ser calculado da seguinte forma:

$$\tan \alpha_j = \frac{(P_2 - P_1)}{(1/\rho_1) - (1/\rho_2)} \quad 2.22$$

Comparando as equações 2.18 e 2.20 obtém-se:

$$u_1 = (1/\rho_1)(\tan \alpha_j)^{1/2} \quad 2.23$$

A equação (2.22) pode ser utilizada para a exclusão de um segmento na curva de Hugoniot. Para o segmento "E" da curva teríamos o valor de $\tan \alpha_j$ negativo e conseqüentemente um resultado imaginário para a equação 2.23 o que é fisicamente inconsistente, excluindo, portanto o segmento "E".

As diferenças de comportamento das ondas de deflagração e de detonação são de especial interesse no estudo da propagação de chama de reagentes pré-misturados. Nos itens subseqüentes serão abordadas as particularidades das ondas de deflagração e detonação, aprofundando a utilização das relações e do gráfico de Hugoniot, como importantes ferramentas de apoio.

2.2.3 Ondas de Deflagração

As ondas de deflagração estão localizadas no quadrante II do gráfico de Hugoniot. Nesta região existem dois segmentos distintos, o segmento "C" e o segmento "D".

Analisando-se a equação (2.21) pode-se mostrar que para o quadrante da deflagração os gases queimados terão uma velocidade subsônica.

Deve-se ponderar, no entanto, que existem dois pontos de tangência na curva de Hugoniot. Estes pontos foram obtidos através de duas retas que partem do estado inicial $(P_1, 1/\rho_1)$ e correspondem aos pontos J e K na figura (2.5).

Para os pontos J e K,

$$\left[\frac{(P_2 - P_1)}{(1/\rho_1) - (1/\rho_2)} \right]_J = - \left\{ \left[\frac{\partial P_2}{\partial (1/\rho_2)} \right]_S \right\} \quad 2.24$$

onde J é relativo ao ponto J e S é relativo a um processo isentrópico (adiabático).

A velocidade do som nos gases queimados pode ser calculada pela equação:

$$c_2^2 = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \rho_2} \right)_S = - \frac{1}{\rho_2^2} \left[\frac{\partial P_2}{\partial (1/\rho_2)} \right]_S \quad 2.25$$

Comparando as equações (2.24) e (2.25):

$$\rho_2^2 c_2^2 = - \left[\frac{\partial P_2}{\partial (1/\rho_2)} \right]_S = \left[\frac{(P_2 - P_1)}{(1/\rho_1) - (1/\rho_2)} \right]_J$$

Comparando com a equação (2.20):

$$[c_2^2]_J = \frac{1}{\rho_2^2} \left[\frac{(P_2 - P_1)}{(1/\rho_1) - (1/\rho_2)} \right]_J = [u_2^2]_J$$

Finalmente,

$$[u_2]_J = [c_2]_J \quad \text{ou} \quad [M_2]_J = 1$$

Ou seja, no ponto J a velocidade dos gases queimados é igual à velocidade do som nos mesmos. Aplicando similar raciocínio ao ponto K chega-se à mesma conclusão. Assim:

$$[M_2]_K = 1$$

Com isto posto pode-se verificar duas regiões distintas para a deflagração:

Segmento "C": deflagração fraca, $P_2 > P_K$, $\rho_2 < \rho_K$, $M_2 < 1$;

Segmento "D": deflagração forte, $P_2 < P_K$, $\rho_2 > \rho_K$, $M_2 > 1$;

No entanto, a análise da figura (2.6) mostra que para um tubo de seção constante é impossível haver adição de calor, aumento da temperatura, e um conseqüente aumento no número de Mach. Com isso a região D é fisicamente impossível e corresponde a mais uma zona proibida do diagrama de Hugoniot.

Com isso para o quadrante da deflagração o único segmento possível é o "C", que vai desde a interceptação da linha vertical (de pressão constante) até o ponto K. Este segmento representa as ondas de deflagração que ocorrem nas aplicações práticas da combustão e que resultam na velocidade de chama laminar. A tabela (2.3) apresenta velocidades típicas para ondas de deflagração de alguns combustíveis de interesse em aplicações com reagentes pré-misturados.

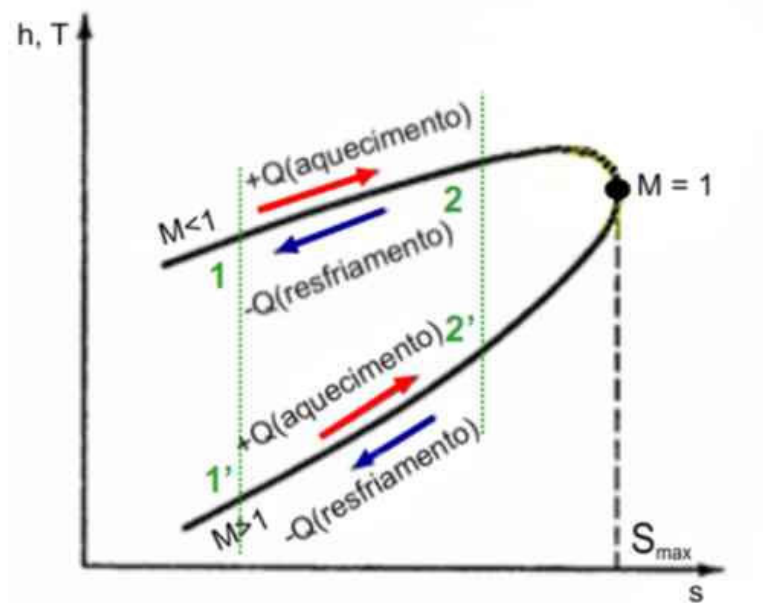


Figura 2.6 – Linha de Rayleigh para escoamentos com adição de calor.

Tabela 2.3 – Valores para velocidade de chama laminar de alguns combustíveis. Temperatura dos reagentes de 25°C e umidade de 0,31 mol%. Dados retirados de Glassman (1996).

Velocidade de chama laminar (cm/s)	
Metano	43,4
Heptano	42,2
Hidrogênio	170
Monóxido de carbono*	28,5
Acetaldeído	41,4
Acetileno	144

* Valor para $\phi = 1,1$.

2.2.4 Ondas de Detonação

A onda de detonação pode surgir através de duas formas: pela aceleração de uma onda de deflagração até se tornar uma onda de detonação ou através de uma forte onda de choque provocada por uma fonte externa ou pontual. A primeira forma é denominada de auto-iniciação e a segunda de iniciação induzida. Na figura (2.7) a curva de Rankine-Hugoniot é mostrada novamente identificando os pontos x, z e w ao longo de uma linha de Rayleigh

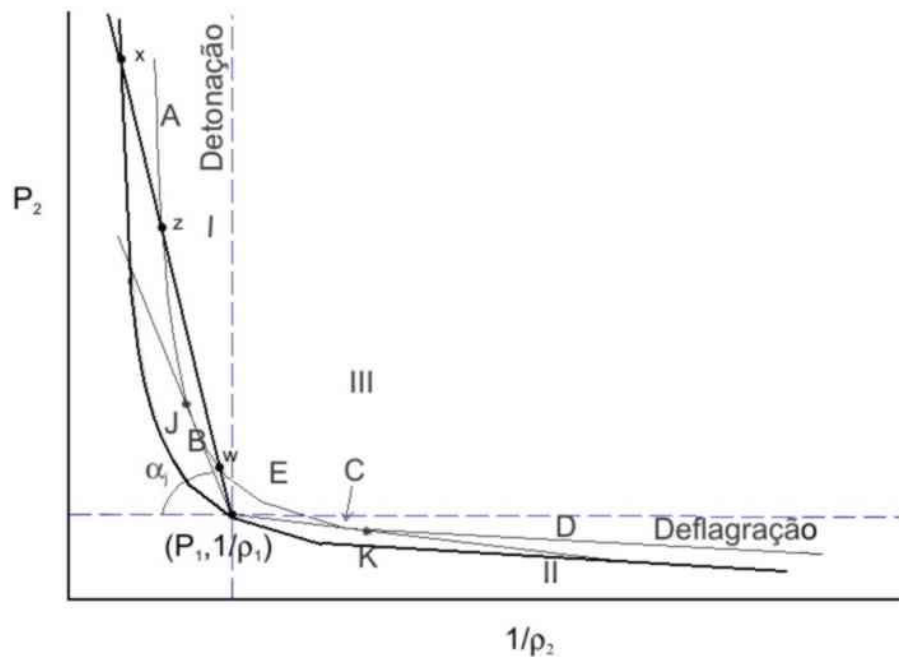


Figura 2.7 – Curva de Hugoniot para análise de ondas de detonação.

A auto-iniciação, ou seja, a transição entre deflagração e detonação pode ser explicada examinando a propagação de uma deflagração em um tubo com uma das extremidades fechada e preenchido com reagentes pré-misturados dentro de seus limites de inflamabilidade. Iniciando uma onda de deflagração na extremidade fechada, aquela irá se propagar dentro do tubo em direção a outra extremidade. Conforme proceda essa deflagração calor é liberado, causando expansão dos gases. Conforme a tabela 2.2 o quociente entre o volume específico dos gases queimados e não queimados situa-se entre 4 e 15. Assim, os gases queimados tendem a se expandir empurrando a onda de deflagração e gerando uma onda de compressão sobre os gases não queimados. Esta onda de compressão vai aumentar a temperatura dos gases não queimados a sua frente, aumentando a respectiva velocidade do som como uma das consequências. Com o aumento da temperatura dos gases a frente da onda de combustão, a velocidade da chama nestes gases também será maior, o que irá acelerar ainda mais os gases não queimados a frente, iniciando um escoamento turbulento. A turbulência fortalecerá ainda mais a combustão, aumentando a velocidade de queima e a onda de compressão. A sucessão e auto-alimentação destes processos fará com que surja uma onda de choque capaz de promover a ignição da mistura a

frente. E, a zona de reação iniciada pela ignição irá produzir uma contínua onda de compressão que irá alimentar a onda de choque.

Conforme a figura (2.7) o quadrante I representa a região de ocorrência da detonação. Neste quadrante a curva de Hugoniot apresenta dois segmentos: o segmento “B”, que vai desde a intersecção da linha vertical de massa específica constante até o ponto “J”, e o segmento “A”, que vai desde o ponto “J” até o final da curva. Há também uma nova curva de Hugoniot, afastada da original em direção ao ponto “1” ($P_1, 1/\rho_1$). Esta nova curva passa pelo ponto “1” e representa o caso de um processo sem adição de calor, a chamada *curva de choque*.

De modo similar ao quadrante da detonação tem-se:

Segmento “A”: detonação forte, $P_2 > P_J$, $\rho_2 > \rho_J$, $M_2 > 1$;

Segmento “B”: detonação fraca, $P_2 < P_J$, $\rho_2 < \rho_J$, $M_2 < 1$;

Para a região “A” tem-se que a curva segue além do ponto J, onde os gases queimados têm $M_2 = 1$. A análise do diagrama de Rayleigh mostra que no caso do segmento “A” tem-se $M < 1$ (maiores detalhes em Glassman 1996). Isto faz com que u_2 neste segmento seja menor do que u_2 no ponto J, ou seja, no segmento “A” a velocidade dos gases queimados com relação à onda de detonação é menor do que a velocidade do som nos gases queimados. Assim uma onda de rarefação que surja atrás da onda de choque poderá alcançá-la, pois ela viaja a velocidade do som. Isto irá alterar os valores de pressão fazendo com que os valores de P_2 e ρ_2 retornem ao ponto “J”. A rarefação pode ser introduzida por transferência de calor, turbulência, atrito, o que faz com que a região “A” seja um estado transitório. São poucos os trabalhos que conseguem obter ondas de detonação na região “A”. Assim a existência de ondas nesta região é fisicamente possível, mas é observada somente em regimes transientes.

Para a análise da região “B” inseriu-se uma reta no diagrama de Hugoniot. Esta reta está na figura (2.7). Ela parte do ponto “1” ($P_1, 1/\rho_1$) passando pelos pontos “w”, “z” e “x”. Esta reta possui um ângulo alfa, que é proporcional a u_2 . Assim os pontos “w”, “z” de detonação fraca e forte respectivamente, teriam a mesma velocidade para seus gases queimados em relação à onda de detonação.

O ponto “x” corresponde à onda de choque. Por definição, a onda de detonação é uma onda de choque seguida de reações químicas. Assim conforme a estrutura da onda de detonação, ocorreria um processo desde o ponto “1” até o ponto “x”, e então a liberação da energia química, levando até o ponto “z”. Para que o ponto “w” fosse alcançado mais energia química deveria ser liberada. Esta liberação é impossível de ocorrer, pelo fato de que todo o calor possível já foi liberado na combustão. Assim o segmento “B” é fisicamente impossível sendo mais uma zona proibida na curva de Hugoniot.

Assim para o quadrante da detonação haverá um único ponto possível, o ponto “J”. As condições no ponto “J” são conhecidas como condições de Chapman-Jouguet e, o ponto leva o mesmo nome. A figura (2.8) mostra os pontos de Chapman-Jouguet superior J e inferior K e as respectivas regiões de detonação e deflagração.

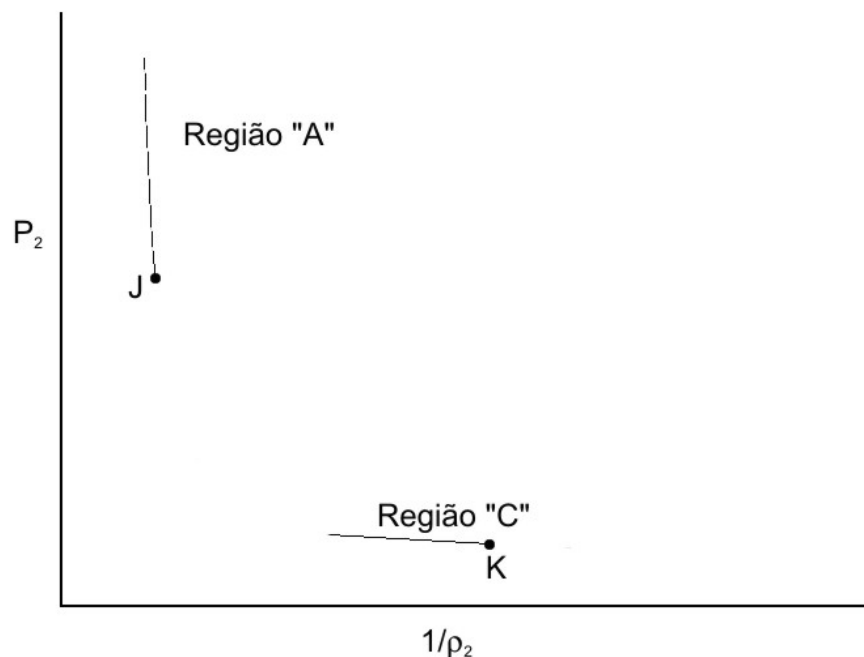


Figura 2.8 – Curva de Hugoniot: regiões possíveis para os gases queimados.

Não será demonstrada nesta seção a metodologia de obtenção da velocidade de detonação. No entanto sabe-se que a velocidade comum para uma onda de detonação é muito superior à velocidade encontrada para uma onda de deflagração. A tabela (2.4) mostra alguns valores característicos de condições de detonação e para algumas misturas O_2 -combustível.

Tabela 2.4 – Velocidade de detonação de algumas misturas para pressão e temperatura iniciais de 1 atm e 298 K . Adaptado de Glassman (1996).

	Velocidade medida (m/s)	Valores Medidos		
		Velocidade (m/s)	P ₂ (atm)	T ₂ (K)
4H ₂ + O ₂	3390	3408	17,77	3439
2H ₂ + O ₂	2825	2841	18,56	3679
H ₂ + 3O ₂	1663	1737	14,02	2667
CH ₄ + O ₂	2528	2639	31,19	3332
CH ₄ + 1,5O ₂	2470	2535	31,19	3725
0,7C ₂ N ₂ + O ₂	2570	2525	45,60	5210

P₀ = 1 atm, T₀ = 298 K.

2.3 CINÉTICA QUÍMICA

A cinética química descreve a velocidade das reações químicas e os fatores que nela interferem. Como exemplo cita-se a reação entre o hidrogênio H₂ e gás bromo Br₂ formando duas moléculas de brometo de hidrogênio, segundo

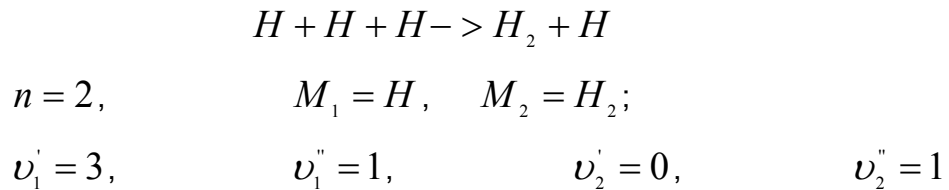


Esta equação é uma representação onde a reação ocorre em uma etapa somente, uma reação global. Assim, à medida que os reagentes são consumidos, os produtos aparecem. Com isto pode-se relacionar a velocidade da reação com a taxa de desaparecimento dos reagentes ou aparecimento dos produtos. Ou ainda, a taxa de reação será proporcional à concentração de reagentes ou dos produtos.

Uma forma genérica de representação de uma reação química é,

$$\sum_{j=1}^n \nu'_j (M_j) = \sum_{j=1}^n \nu''_j (M_j) \quad 2.27$$

onde ν_j' é o coeficiente estequiométricos para reagentes, ν_j'' é o coeficiente estequiométricos para produtos, M é uma denominação arbitrária para cada espécie química e n é o número de espécies químicas envolvidas. Como exemplo, considere a reação de recombinação de átomos de hidrogênio na presença de hidrogênio. Para esta reação,



A lei da ação das massas estabelece que a taxa de reação (RR) de um sistema reagente é proporcional ao produtório da concentração de cada espécie elevada ao seu respectivo coeficiente estequiométrico:

$$RR \sim \prod_{j=1}^n (M_j)^{\nu_j'}, \quad \text{ou} \quad RR = k \prod_{j=1}^n (M_j)^{\nu_j'} \quad 2.28$$

onde k é uma constante de proporcionalidade denominada de coeficiente específico de taxa de reação. Na equação acima a quantidade $\sum \nu_j'$ é também denominada n , a ordem da reação. Assim para um sistema reagente, a taxa de variação da concentração de uma dada espécie química j é dada por:

$$\frac{d(M_j)}{dt} = [\nu_j'' - \nu_j'] RR = [\nu_j'' - \nu_j'] k \prod_{j=1}^n (M_j)^{\nu_j'} \quad 2.29$$

pois para cada ν_j'' moles de M_j formados são consumidos ν_j' moles de M_j . Para o exemplo de recombinação do hidrogênio resultaria $d(H)/dt = -2k(H)^3$.

2.3.1 A equação de Arrhenius para a constante cinética de reação

Muitas reações químicas ocorrem devido à colisão de duas moléculas. Estas são denominadas reações bimoleculares e apresentam taxa de reação de 2ª ordem. Uma reação bimolecular genérica pode ser expressa como,



Como exemplo, cita-se a formação de NO por colisão de O e N_2 ,



Para a reação genérica, a taxa de reação elementar é,

$$-RR = \frac{d(A)}{dt} = -k(A)(B) = -\frac{d(C)}{dt} = -\frac{d(D)}{dt} \quad 2.32$$

a utilização da notação das espécies químicas entre parênteses significa concentração dada em moles por metro cúbico.

A utilização desta metodologia não implica que a cada choque molecular tem-se consumo de reagentes ou aparecimento de produtos. Arrhenius (1889) propôs uma teoria na qual somente moléculas com energia cinética acima de um valor E possuem a probabilidade diferente de zero de reagir. A energia cinética é relacionada à condição termodinâmica a que estão submetidas. Após a colisão das duas moléculas reagentes forma-se um complexo ativado que tanto pode avançar na direção da formação dos produtos como decair novamente na direção dos reagentes. Portanto, existe uma probabilidade de que uma colisão bimolecular resulte em formação de produtos. Arrhenius modelou esta probabilidade como proporcional a $\exp(-E/RT)$. Considerando o número de colisões bimoleculares por unidade de tempo e volume, o número de choques bimoleculares que resultam em reação química pode ser expresso como,

$$RR = Z_{AB} \exp(-E/RT) \quad 2.33$$

onde Z_{AB} é frequência de colisão dos reagentes e $\exp(-E/RT)$ é o fator de Boltzmann. A teoria cinética dos gases mostra que o fator de Boltzmann é a fração das colisões que possui energia maior do que E .

Da teoria cinética dos gases idéias, o termo Z_{AB} pode ser escrito como

$$Z_{AB} = (A)(B)\sigma_{AB}^2 [8\pi k_B T / \mu_m]^{1/2} \quad 2.34$$

onde σ_{AB} é o diâmetro de colisão entre as espécies A e B, k_B é a constante de Boltzmann, μ_m é massa reduzida $[m_A m_B / (m_A + m_B)]$ e m é a massa das espécies químicas. Z_{AB} pode ser representado também como

$$Z_{AB} = Z'_{AB} (A)(B) \quad 2.35$$

onde $Z'_{AB} = \sigma_{AB}^2 [8\pi k_B T / \mu]^{1/2}$. Assim, a equação de Arrhenius para a taxa de reação fica:

$$RR = Z'_{AB} (A)(B) \exp(-E/RT)$$

Quando se compara esta equação de Arrhenius com a taxa de reação segundo a lei da ação das massas equação (2.27), segue-se que:

$$k = Z'_{AB} \exp(-E/RT) = Z''_{AB} T^{1/2} \exp(-E/RT) \quad 2.36$$

Uma importante conclusão a partir da equação (2.36) é que o coeficiente específico de taxa de reação é diretamente proporcional à temperatura. Além disso, será independente da concentração das espécies químicas.

Um refinamento da equação (2.36) ainda é possível, levando em consideração que, para moléculas complexas, nem todos os choques tem orientação correta para

resultar em reação química. Assim pode-se inserir um fator que leve em consideração a orientação entre as moléculas por meio de um fator probabilístico.

De forma a englobar os fatores envolvidos, a forma de Arrhenius para o coeficiente específico de taxa de reação fica:

$$k = A_0 T^{1/2} \exp(-E / RT) = A \exp(-E / RT) \quad 2.37$$

onde A é o fator pré-exponencial que engloba os fatores acima citados e, é independente da concentração das espécies. Além disso, apresenta uma dependência proporcional à $T^{1/2}$, que muitas vezes permite que o fator seja considerado constante com T .

A equação (2.37) é um bom modelo para muitas reações. Se isto for verdade diz-se que esta reação segue a cinética de Arrhenius. Construindo um gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ para este tipo de reação obtêm-se uma reta, cuja inclinação vale $-E_a / R$. Assim através do gráfico de Arrhenius, obtido experimentalmente, pode-se obter a energia de ativação de uma dada reação.

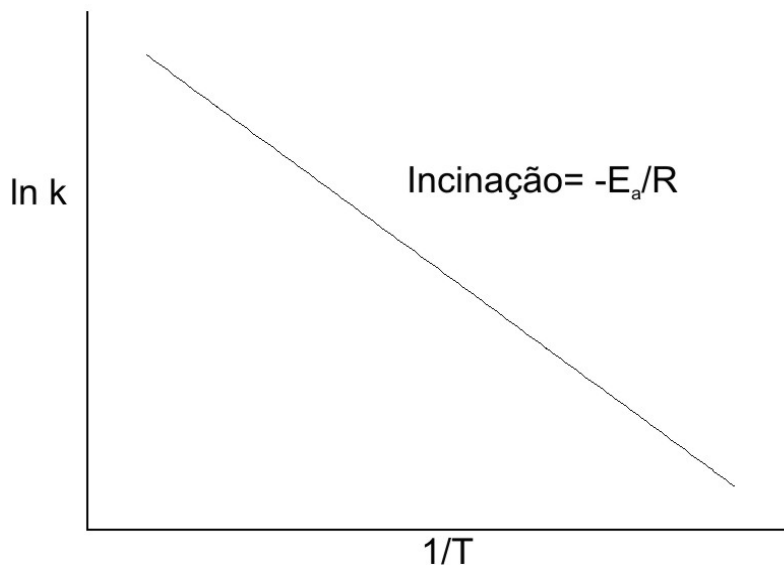


Figura 2.9 – Gráfico de Arrhenius. Adaptado de Glassman (1996).

2.4 COMBUSTÃO TURBULENTA EM REAGENTES PRÉ-MISTURADOS

A natureza de escoamento reativo da combustão pode induzir o surgimento da turbulência. Com a combustão turbulenta haverá alterações nas taxas difusivas, na superfície da chama e na velocidade de queima.

As taxas difusivas de calor e massa estão relacionadas a coeficientes de transporte molecular. Uma vez no regime turbulento, a transferência de massa, calor e quantidade de movimento aumenta. A velocidade de queima turbulenta, segundo Glassman (1996), é a taxa de consumo de massa por unidade de área dividida pela densidade dos gases não queimados. Assim a velocidade turbulenta depende do campo de turbulência presente e da configuração do escoamento, sendo portanto, à similitude da difusão turbulenta, uma propriedade do escoamento.

Para baixos números de Reynolds quando a dimensão característica das menores escalas da turbulência é maior que a espessura da chama laminar, um balanço de massa através da chama fornece:

$$(S_T/S_L) = (A_L/A_T) \quad 2.38$$

onde S_T é a velocidade de chama turbulenta, S_L é a velocidade de chama laminar, A_L é a área total de superfície laminar contida numa área de chama turbulenta cuja área média ponderada no tempo vale A_T . Para esse regime com baixo número de Reynolds foi postulado que a turbulência apenas alteraria a área da chama como foi quantizado acima, sem interferir nas taxas difusivas e na estrutura laminar da mesma.

Damkohler (1940) propôs uma relação para quantificar o quociente entre as áreas de queima laminar e turbulenta na forma,:

$$(A_L/A_T) = 1 + (u'_0/S_L) \quad 2.39$$

onde u'_0 é a intensidade turbulenta dos gases não queimados a frente da chama.

Substituindo a equação (2.38) na equação (2.39) resulta em

$$S_T = S_L + u_0' \quad 2.40$$

ou

$$(S_T/S_L) = (u_0'/S_L) + 1 \quad 2.41$$

A medida que a dimensão característica das pequenas escalas de turbulência torna-se menor que a espessura da chama laminar, Damkohler propôs que a turbulência alteraria as propriedades difusivas da chama, de forma que a viscosidade cinemática molecular ν seria alterada para o coeficiente turbulento de transferência \mathcal{G} . Estes se relacionariam da seguinte forma:

$$(S_T/S_L) = (\mathcal{G}/\nu)^{1/2} \quad 2.42$$

Esta equação foi obtida levando em consideração que $S_L \sim \alpha^{1/2} \sim \nu^{1/2}$ para gases com número de Prandtl próximo à unidade. Através de análise dimensional supondo, que $\mathcal{G} \sim u' l_0$, chega-se a:

$$S_T \sim S_L [1 + (\lambda_T/\lambda)]^{1/2} \quad 2.43$$

onde λ é o coeficiente de transferência de calor por difusão e λ_T é o coeficiente turbulento de transferência de calor.

O estabelecimento destas diferentes relações para diferentes escalas de turbulência é um indício de que haja diferentes regimes de combustão turbulenta. Borghi (1985) propôs um diagrama que mostra os diferentes regimes de combustão turbulenta. A figura (2.10) mostra o diagrama de Borghi.

O diagrama de Borghi é baseado em números adimensionais característicos da combustão turbulenta. Inicialmente, $Re_T = 1$ marca a transição do regime laminar para o turbulento e isto é mostrado como a linha tracejada na figura (2.10).

Além da divisão entre regimes laminar e turbulento o diagrama de Borghi traz subdivisões dentro do regime turbulento, quais são:

1ª região: $Re_T < 1$. Regime laminar de combustão quando a superfície da onda é totalmente lisa;

2ª região: $Re_T > 1$, $Ka < 1$, $u'/S_L < 1$. Nesta região o tempo característico de reação química (ou da chama laminar) é menor do que o tempo característico de Kolmogorov. Assim a velocidade característica da reação química é superior à velocidade característica dos fenômenos turbulentos. A região é então caracterizada por uma cinética química rápida e por uma estrutura da chama laminar não alterada. No entanto a presença da turbulência fará com que a superfície da chama fique enrugada. Esta região muitas vezes é chamada de *região de flamelets enrugados*;

3ª região: $Re_T > 1$, $Ka < 1$, $u'/S_L > 1$. Região similar a região descrita acima. No entanto a intensidade turbulenta é maior, o que irá gerar interações chama/chama. Neste regime bolsões contendo reagentes podem ser arrancados da chama e penetrarem na região de gás queimados e vice-versa. Esta região muitas vezes é chamada de *região de flamelets corrugados*;

4ª região: $Re_T > 1$, $Ka > 1$, $Da > 1$. Nesta região o valor do tempo característico da chama laminar situa-se entre os valores para as escalas características da turbulência: $\tau_\eta < \tau_c < \tau_T$. Neste caso as pequenas escalas de Kolmogorov podem dominar a estrutura destruindo a estrutura dos flamelets corrugados originando uma região de reação distribuída. Pode ocorrer extinção local da chama;

5ª região: $Re_T > 1$, $Da < 1$. Esta região caracteriza-se por um tempo característico da turbulência maior do que o tempo característico para reação química. A turbulência irá promover a mistura molecular entre reagentes e produtos o que irá criar um reator perfeitamente misturado. Para este caso a cinética química domina a combustão.

Maiores informações sobre a construção do diagrama de Borghi podem ser obtidos em Glassman (1996) e Law (2006).

Os fundamentos descritos neste capítulo permitem uma visão geral dos fenômenos relacionados com a propagação de chamas em reagentes pré-misturados. A seguir, enfoca-se nas chamas que se desenvolvem em reator de volume constante. Com referência aos assuntos tratados neste capítulo, será considerado que as ondas de interesse serão ondas de deflagração laminares. Os efeitos de cinética química,

embora sejam fatores fundamentais para a ocorrência da propagação da chama não serão tratados explicitamente. O tratamento que se segue é puramente cinemático e termodinâmico.

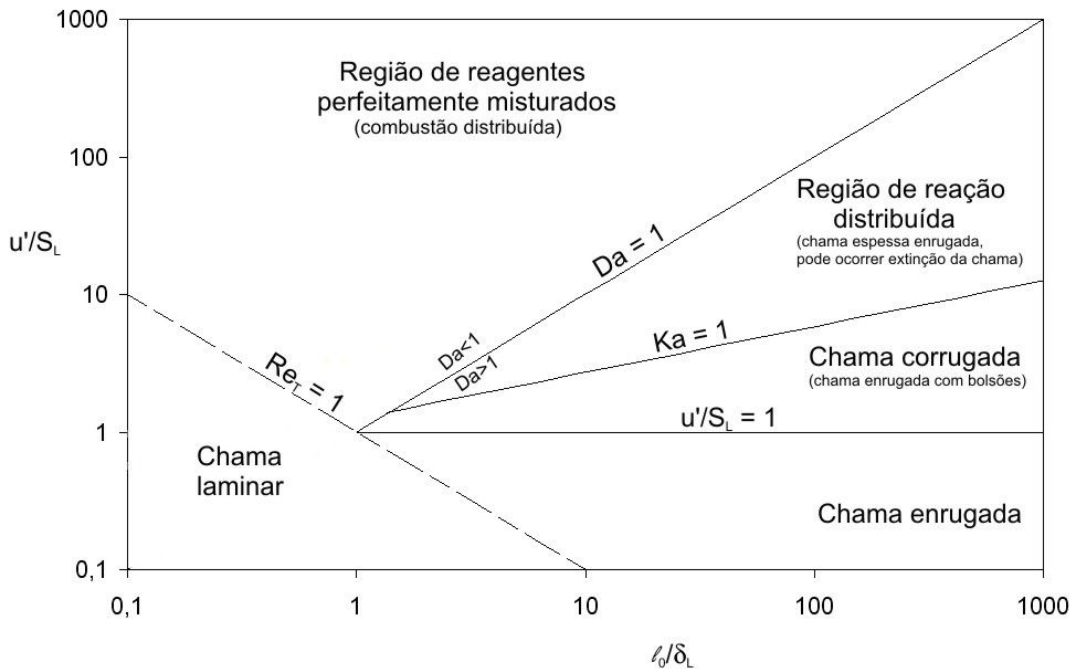


Figura 2.10 – Diagrama de Borghi mostrando as regiões de queima laminar e turbulenta. Adaptada de Glassman (1996).

3 MODELAGEM DE CHAMA EM REATOR DE VOLUME CONSTANTE

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As taxa de combustão, velocidades de chama e de queima em reator de volume constante, foram estudadas por diversos pesquisadores. Elas foram medidas para diversas misturas entre as quais metano, propano, hidrogênio e gás natural com ar (Checkel and Ting, 1993; Cashdolar et al., 2000; Huang et al., 2006), dimetil-éter (Huang et al., 2007) e etanol (Nomura et al., 2003; Liao et al., 2007).

Experimentos de Metghalchi e Keck (1980, 1982), Bradley et al. (1996), Bradley et al. (1998) e Aung et al. (1997) trouxeram resultados para hidrogênio, metano, isoctano, n-heptano, metanol, indoleno pré-misturados com ar, para diferentes razões de equivalência, temperatura e pressões iniciais em reatores de volume constante com atmosfera quiescente. Eles apresentaram o potencial dos métodos experimentais e

modelos para interpretação dos resultados. Checkel e Ting (1993) analisaram a combustão de misturas de propano e metano com ar em um reator de volume constante para diferentes razões de equivalência e níveis de turbulência iniciais gerados por uma placa perfurada. A propagação da chama é afetada pelas flutuações turbulentas. Os resultados mostraram uma relação proporcional entre a velocidade da chama e a intensidade turbulenta. O coeficiente, no entanto, aumenta linearmente com o aumento do raio da chama, mais pronunciadamente quando a turbulência inicial tem um pequeno comprimento característico para as grandes escalas da turbulência. Cashdollar et al. (2000) apresentaram um estudo sobre limites de inflamabilidade para misturas entre metano, propano, hidrogênio e deutério com ar utilizando reatores de volume constante com 20 e 120 litros. Eles mediram os limites inferiores e superiores de inflamabilidade, taxas de aumento de pressão e a máxima pressão relacionados com riscos de explosão para as misturas entre combustíveis e comburente. Song e Sunwoo (2000) estudaram o desenvolvimento inicial da combustão em função da energia da centelha para misturas entre indoleno e ar. Eles desenvolveram um modelo teórico para a ignição e crescimento da esfera composta pelos gases queimados e compararam com resultados obtidos em um reator de volume constante. Nomura et al. (2003) estudaram a propagação de chama em um reator de volume constante para misturas de etanol atomizado em ar em regime pré-misturado. Os resultados mostraram a influência de combustível líquido na velocidade da chama. A velocidade de chama e a máxima pressão aumentaram para razões de equivalência menores do que a unidade e diminuíram para razões de equivalência superiores à unidade. Este efeito se mostrou dependente também do tamanho das gotas. Smallbone et al. (2006) mediram a velocidade de queima para misturas entre hidrogênio e ar pré-misturados em um reator de volume constante equipado com um ventilador para agitação da mistura para diferentes pressões e razões de equivalência iniciais. Foram propostas funções corretivas para aplicações nos resultados obtidos. Huang et al. (2006) mediram velocidades de chama para misturas entre gás natural e hidrogênio com ar para diferentes frações de hidrogênio e razões de equivalência. Foram propostas correlações para a velocidade de chama não estirada. Huang et al. (2007) mediram velocidades de chama em um reator de volume constante para misturas entre dimetil éter com ar para diferentes pressões e razões de equivalência. Liao et al. (2007) mediram a velocidade de chama de misturas entre etanol e ar pré-misturadas em um

reator de volume constante e propuseram correlações em função da razão de equivalência e da temperatura e pressão dos reagentes.

Estendendo os resultados iniciais e métodos de medição apresentados por Metghalchi e Keck (1980, 1982), Bradley et al. (1996) e Bradley et al. (1998), Gu et al. (2000) e Rahim et al. (2001) publicaram resultados para reatores cilíndricos e esféricos aplicados a misturas entre metano/ar e metano/oxigênio/argônio para diferentes temperaturas, pressões, razões de equivalência e concentração de diluentes. Parsinejad (2005) apresentou medições utilizando os mesmos reatores de Metghalchi, para os combustíveis JP-8, JP-10 e combustível de reforma (gás pobre) submetidos a altas temperaturas e pressões. Rahim et al. (2008) re-analizaram o modelo termodinâmico de Metghalchi e colaboradores e propuseram novos fatores de correção para aplicação sobre os valores medidos. Estas medições e modelamentos serão analisadas nas seções que seguem.

3.2 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA FÍSICO E MODELAGEM CINEMÁTICA

Considere um reator de volume constante preenchido com reagentes pré-misturados em condições de inflamabilidade. Uma vez iniciada a onda de combustão ela irá se propagar com uma velocidade em relação ao reator, a já definida velocidade de propagação da chama.

Os gases queimados saem da zona de reação no interior da onda, ou são “abandonados” pela mesma, a uma temperatura T_f que é aproximadamente a temperatura da chama. Já à frente da zona de reação, os gases não queimados estão a uma temperatura T_0 abaixo de T_f . Assim haverá difusão de calor entre T_f e T_0 numa região de comprimento δ que é a espessura da chama e que contém a zona de reação. A figura (3.1) ilustra o fenômeno no contexto de um reator de volume constante, conforme o estabelecido pela figura (2.1) sobre propagação da chama e figura (2.3) sobre a teoria de Mallard e Le Chatellier.

Inicialmente, será analisado o que ocorre nos instantes iniciais de propagação, quando a pressão do reator mantém-se essencialmente constante. Com o aquecimento dos gases não queimados à frente da onda de combustão eles sofrerão um aumento em seu volume específico. Com isso ocorrerá uma expansão, com um conseqüente

deslocamento destes gases em relação ao reator, sob uma determinada velocidade. Já os gases queimados, saem da região da chama, ou são abandonados por ela, sem que haja mudança de temperatura, não ocorrendo então esta expansão. Assim a velocidade dos gases queimados em relação à onda será a própria velocidade de chama, em sentido contrário ($V_{GQ/onda} = -S_L$).

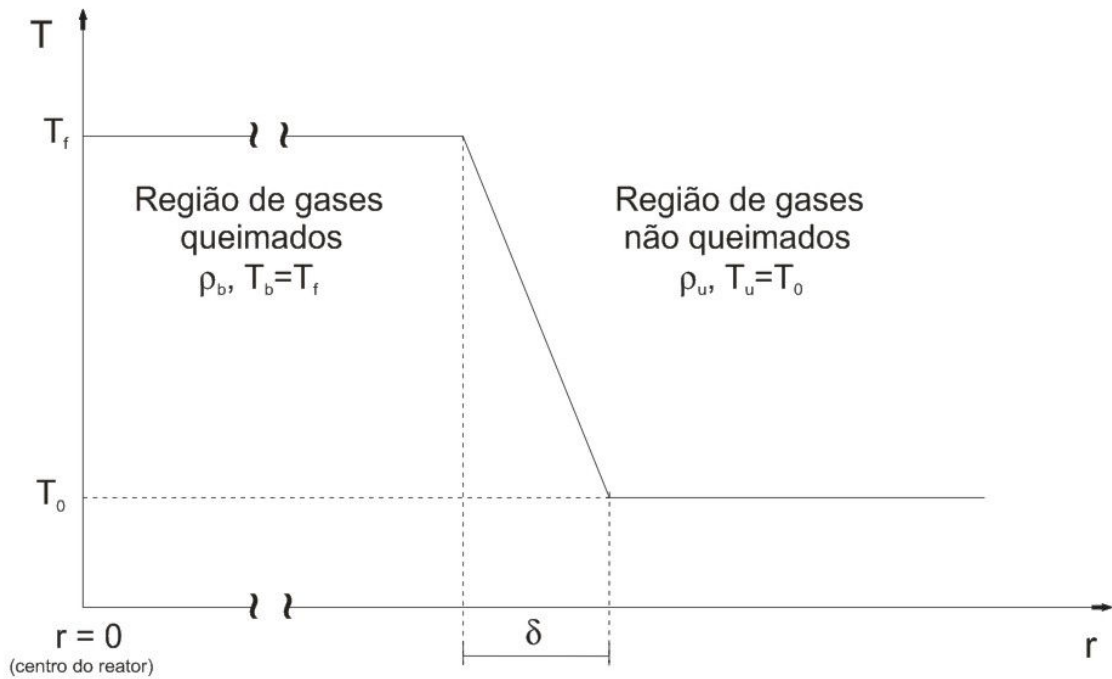


Figura 3.1 – Representação da distribuição aproximada de temperatura no interior de um reator de volume constante esférico.

A velocidade da chama foi definida como a velocidade da onda de combustão com relação ao reator, ou seja, a variação do raio da onda com o tempo. A velocidade dos gases queimados em relação ao reator é definida pela equação (3.1):

$$V_{GQ/Reator} = V_{GQ/Onda} + V_{Onda/Reator} \quad 3.1$$

Sendo:

$$V_{Onda/Reator} = S_L \text{ e } V_{GQ/onda} = -S_L$$

Chega-se a,

$$V_{GQ/Reator} = 0 \quad 3.2$$

que era de se esperar já que não há nem expansão nem compressão dos gases queimados quando estes são abandonados pela chama.

Já a velocidade de queima é definida como (Glassman, 1996) “o volume de gases não queimados consumidos por unidade de tempo, dividido pela respectiva área formada pelo raio do volume dos reagentes já consumidos”. Neste sentido pode-se definir

$$\dot{m}_B = \rho_u A_U S_B \quad 3.3$$

E a velocidade de queima como:

$$S_B = \dot{m}_B / \rho_u A_U \quad 3.4$$

onde \dot{m}_B é a vazão mássica dos reagentes através da chama, ρ_u é a massa específica dos gases não queimados (reagentes), A_U é a área da esfera definida pelo raio da chama medido pelo lado dos gases não queimados. De forma cinemática complementar, pode-se definir a velocidade de queima como a velocidade da onda em relação aos gases não queimados $V_{Onda/GNQ} = -V_{GNQ/Onda}$.

A vazão dos gases que deixam a zona de reação será proporcional à velocidade com que a zona de reação se propaga em relação ao reator, ou seja, proporcional à velocidade de chama. Assim:

$$\dot{m}_{GQ} = \rho_b A_B S_L \quad 3.5$$

onde \dot{m}_{GQ} é a vazão mássica dos gases queimados que deixam a zona de reação, ρ_b é a massa específica dos gases queimados, A_B é a área da esfera definida na interface dos gases queimados com a zona de reação e S_L é a velocidade de chama.

Considerando a espessura de chama nula num determinado instante de tempo, sendo então A_U e A_B iguais e aplicando-se o princípio da conservação da massa tem-se que

$$S_B = \left(\frac{\rho_b}{\rho_u} \right) S_L \quad 3.6$$

O fato de assumir-se que A_U e A_B são iguais imputa erros à equação (3.6), isto por que esta consideração traz consigo a necessidade de se ter uma chama plana com espessura nula, o que não ocorre. Assim são necessárias correções à equação. Algumas proposições para estas correções serão mostradas mais adiante.

A velocidade de queima será sempre menor do que a velocidade de chama para uma onda de deflagração. Esta diferença será proporcional ao quociente entre a massa específica dos gases queimados ρ_b e não queimados ρ_u e também à espessura da chama δ . A difusão de calor que provoca a expansão dos gases a frente da chama é responsável pelo deslocamento dos respectivos gases, dificultando o consumo dos reagentes. Assim a existência de uma velocidade dos gases a frente da chama faz com que haja diferença entre a velocidade de chama e a velocidade de queima.

A velocidade dos gases a frente da zona de reação em relação ao reator será chamada de velocidade dos gases (u_g) e é calculada, com o sentido positivo conforme a figura (3.1), como:

$$V_{GNQ/Reator} = V_{GNQ/Onda} + V_{Onda/Reator} \quad 3.7$$

$$u_g = -S_B + S_L = S_L - S_B \quad 3.8$$

Um caso especial de chama a pressão constante são as chamas estacionárias, como em um queimador plano. Neste caso a chama está estacionária sendo então a velocidade de chama nula e a velocidade de queima igual a velocidade dos gases, que será a própria velocidade média do escoamento dos reagentes.

A relação entre a velocidade de chama e a velocidade de queima é importante nos métodos experimentais que se baseiam em medições óticas de deslocamento da frente de chama. A tabela (3.1) traz as definições adotadas neste trabalho.

Tabela 3.1 – Definições para velocidade de chama, velocidade de queima e velocidade dos gases a frente da chama.

	Nomenclatura	Fórmula para o cálculo	Origem teórica
Velocidade de chama	S_L	$S_L = dr/dt$	Cinemática: propagação da onda.
Velocidade de queima	S_B	$S_B = \dot{m}_{reagentes} / \rho_{reagentes} A_{chama}$	Química: taxa de consumo de reagentes.
Velocidade dos gases a frente da chama	u_g	$u_g = S_L - S_B$	Termodinâmica: expansão de gases.

3.3 ESTIRAMENTO DE CHAMA

O estiramento da chama é um fenômeno hidrodinâmico que influencia a superfície da mesma alterando características de interesse como as velocidades de chama e de queima. Segundo Law (2006) o estiramento da chama é consequência de um conjunto de fatores como a não uniformidade do escoamento, ou dos escoamentos interno e externo na vizinhança da chama, da curvatura da chama e da transitoriedade da chama e do escoamento. Ainda, segundo Law, é possível computar todas estas influências através da equação (3.9):

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} \quad 3.9$$

Onde α é a taxa de estiramento da chama em unidade de $(1/s)$, A é a área da chama e t é o tempo. O estiramento de chama será um parâmetro importante no cálculo de sua velocidade de propagação. Isto é válido principalmente para os instantes iniciais de propagação, onde os métodos óticos são aplicados. Este trabalho enfoca principalmente os métodos termodinâmicos, como será explicado a seguir.

Maiores informações sobre teoria hidrodinâmica de chama podem ser obtidas em Law (2006).

3.4 OBTENÇÃO DA VELOCIDADE DE QUEIMA

A taxa de queima dos reagentes \dot{m}_B e conseqüentemente a velocidade de queima laminar S_B , está diretamente relacionada com a taxa de liberação de energia do sistema reagente.

Metghalchi e Keck (1982) propuseram um modelo termodinâmico que permite o cálculo da velocidade de queima através de valores de pressão medidos em reatores de volume constante com mistura ignitada por eletrodos. O modelo baseia-se no conceito de conservação de volume para obter uma solução analítica para a velocidade de queima. Metghalchi trabalhou com as seguintes hipóteses simplificativas como base de seu modelo:

- Os reagentes estão inicialmente em repouso e possuem distribuição de temperatura e concentração uniformes;
- A espessura da zona de reação é negligenciável e o gás dentro do reator consiste de uma fração de massa x de gases queimados somada a uma fração de massa $(1 - x)$ de gases não queimados em equilíbrio termodinâmico local e composição química fixa;
- A pressão é uniforme no interior do reator, porém é função do tempo;
- A frente da reação é lisa e esférica.

Com estas hipóteses, os autores desenvolveram um método semi-analítico cuja solução resulta na taxa de variação de x com o tempo, denotada \dot{x} . Para o cálculo da velocidade de queima utilizaram então a equação (3.4)

$$S_B = \dot{m} / \rho A = m \dot{x} v_u / A_c \quad 3.4$$

onde S_B é a velocidade de queima laminar, m é a massa inicial dos reagentes, \dot{x} é taxa de aparecimento dos gases queimados, v_u é o volume específico dos gases não

queimados e A_c é a área da chama. Para o cálculo da área da chama o raio foi calculado conforme com a equação (3.10)

$$V_b = x v_b m = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \quad 3.10$$

onde V_b é o volume dos gases queimados e r_c é o raio da chama.

O modelo proposto por Metghalchi e Keck considera apenas duas regiões no interior do reator. Rahim et al. (2001) propôs um modelo parecido com o modelo de Metghalchi e Keck. Rahim utilizou um reator cilíndrico e um reator esférico para os experimentos. As hipóteses utilizadas, complementando as utilizadas por Metghalchi e Keck (1982), foram:

- A espessura da chama é negligenciável para chamas com raio superior a dois ou três centímetros;
- A frente de chama é lisa e esférica. Esta hipótese foi verificada por Rahim em observações experimentais por meios óticos, utilizando o reator cilíndrico;
- Os gases queimados e não queimados são considerados ideais;
- Os gases não queimados são comprimidos isentropicamente, desde sua condição inicial, durante o processo de combustão;
- Os gases queimados são divididos em cascas com temperatura uniforme. No entanto a temperatura varia de casca para casca. Os gases no interior de cada casca estão em equilíbrio químico e são comprimidos isentropicamente conforme a pressão aumenta no reator;
- Os autores dividem os gases queimados em duas partes: o núcleo (em inglês *core*) dos gases queimados e a camada limite δ junto à parede do reator.

A fração de massa dos gases queimados e a temperatura dos gases queimados são obtidas através da resolução do sistema de equações do modelo termodinâmico proposto.

Conservação do volume:

$$\frac{V}{m} - \frac{A\delta}{m} = \int_0^x v_b dx' + \int_x^1 v_u dx' \quad 3.11$$

Conservação de energia:

$$\frac{E}{m} - \frac{A}{m} \int_0^\delta pd\delta' = \int_0^x e_b dx' + \int_x^1 e_u dx' \quad 3.12$$

onde A é a área do reator, e é a energia interna específica, E é a energia inicial total dos gases no reator, δ é a espessura da camada limite junto às paredes do reator, x é fração dos gases queimados, x' é variável de integração, v é o volume específico, V é o volume do reator. Os subscritos b e u referem-se aos gases queimados e não queimados respectivamente.

As equações (3.11) e (3.12) então, são resolvidas utilizando o método das cascas (em inglês, *Shells Method*). Este método propõe que a cada nova interação surja uma nova casca somada às cascas anteriores que compõe os gases queimados, conforme a penúltima hipótese listada para o modelo proposto por Rahim. O objetivo do método então é calcular as propriedades da última casca. As equações (3.11) e (3.12) tornam-se:

$$\frac{V}{m} + \frac{A\delta}{m} = \sum_{i=0}^{n-1} v_{bi} x_i + v_{bn} x_n + \left(1 - \sum_{i=0}^{n-1} x_i - x_n\right) v_u \quad 3.13$$

$$\frac{E}{m} - \frac{A}{m} \int_0^\delta pd\delta' = \sum_{i=0}^{n-1} e_{bi} x_i + e_{bn} x_n + \left(1 - \sum_{i=0}^{n-1} x_i - x_n\right) e_u \quad 3.14$$

onde x_n , e_{bn} e v_{bn} são a fração de massa, a energia interna específica e o volume específico da última casca e x_i , e_{bi} e v_{bi} são a fração de massa, a energia interna específica e o volume específico das cascas surgidas em instantes anteriores. O sistema de equações acima foi resolvido por Rahim utilizando o método de *Newton Raphson*. A velocidade de queima é então calculada com a equação (3.4).

O modelo de Rahim levou em consideração somente as perdas de energia devido ao gradiente térmico da camada limite junto à parede do reator. O tratamento da camada limite térmica é um artifício termodinâmico utilizado para aproximar o modelo com as perdas de energia, que se supõem influir nos experimentos. Além disso, o método das cascas permite calcular a compressão isentrópica dos gases queimados, que irá consumir uma parte da energia liberada na combustão.

Parsinejad (2005) propôs alguns adendos ao modelo de Rahim. A exemplo do que já havia sido proposto por Metghalchi em 1982, Parsinejad em sua tese de doutoramento, inseriu uma camada limite, entre a chama e os gases não queimados, zona de pré aquecimento (em inglês, *pre heat zone*). Foi introduzido também um fator de perda de energia associada à transferência de calor por radiação entre a superfície da chama e a parede reator. A figura (3.2) mostra a distribuição das regiões dentro de um reator esférico de um experimento típico de Parsinejad.

Na figura (3.2) R_{CA} é o raio da câmara esférica, R_c é o raio da chama, V_b é o volume dos gases queimados, V_u é o volume dos gases não queimados, T_c é a temperatura da chama, T_p é a temperatura da parede do reator, δ_{zp} é a espessura da zona de pré-aquecimento e δ_{cl} é a espessura da camada limite junto à parede do reator. Deve-se atentar à variação radial da distribuição de temperatura no interior dos gases queimados devido às sucessivas compressões isentrópicas de cada casca bem como variação radial da distribuição da temperatura no interior das camadas limites. Além das perdas de energia através de radiação de calor Parsinejad levou em consideração a perda de calor por condução para os eletrodos no interior do reator bem como as perdas por condução para a parede do reator. Estas duas últimas relacionadas com as respectivas camadas limite.

Quanto às camadas limites na zona de pré aquecimento e na parede do reator, Parsinejad considera que ali existe um “consumo” energético (*energy defect*) relacionado com o gradiente térmico em seu interior. O sistema de equações utilizado por Parsinejad é similar ao utilizado por Rahim: uma equação de conservação de volume e outra de conservação de energia, escritas na forma,

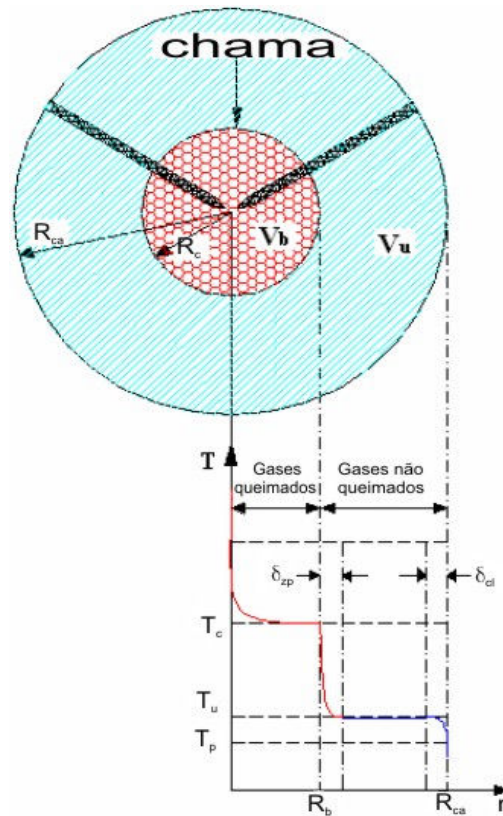


Figura 3.2 – Regiões dentro de um reator esférico em um experimento típico descrito por Parsinejad. Adaptado de Parsinejad (2005).

$$\int_0^{x_b} (\nu_{bs}(T', p) - \nu_{us}) dx' = \nu_i - \nu_{us} + (V_{cle} + V_{cl} + V_{zp}) / m \quad 3.15$$

$$\int_0^{x_b} (e_{bs}(T', p) - e_{us}) dx' = e_i - e_{us} + (pV_{zp} / (\gamma_u - 1) - Q_r) / m \quad 3.16$$

onde $\nu_{bs}(T', p)$ é o volume específico dos gases queimados comprimidos isentropicamente, ν_{us} é o volume específico dos gases não queimados comprimidos isentropicamente e dx' é a variável de integração em termos da fração de massa dos gases queimados, ν_i representa o volume específico inicial dos reagentes, V_{cle} é o volume da camada limite que envolve os eletrodos de ignição, V_{cl} é o volume da

camada limite junto à parede do reator, V_{zp} é o volume de pré-aquecimento e m é a massa inicial dos reagentes. Com relação à equação para energia os subscritos seguem o mesmo padrão descrito acima. A exceção é Q_r que é o calor transferido por radiação da chama até a parede do reator.

As correções podem ser importantes para obter-se um modelo mais exato. No entanto, deve-se ter ponderar a influência de cada uma delas em termos da relação custo benefício de cada abordagem experimental.

Segundo Parsinejad apud Metghalchi (1982) as perdas por condução de calor para a parede do reator induzem em menos de 4% de erro no valor da velocidade de queima. Parsinejad mostra que os efeitos de transferência de calor radiativa, radiação da superfície da chama, são inferiores a 2%. Já com relação à influência da perda de calor para os eletrodos Parsinejad mostra que ela se torna negligenciável para chamas com raios superiores a 2 mm. Para o cálculo da velocidade de queima, Parsinejad usou dados onde a chama possuía raio acima de 38 mm. Ainda com relação aos eletrodos, há correções devido à centelha dos eletrodos. Parsinejad cita trabalhos de Bradley (1996) e seus colaboradores para tomar os efeitos da centelha como desprezíveis para chamas com raio superior a 5 mm, bem abaixo do valor de 38 mm.

O estiramento da chama foi negligenciado tanto por Rahim como Parsinejad. Segundo Rahim (2001), a partir de um raio de chama normalizado, pelo raio do reator, com valor de 0,5, a necessidade de correção para a velocidade de chama torna-se negligenciável. Parsinejad adotou o mesmo valor.

3.5 OBTENÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA

A medição da velocidade de chama permite o cálculo da velocidade de queima. Bradley et al. (1998) apresentaram um trabalho com resultados de velocidade de chama para misturas de isoctano-ar e isoctano-heptano-ar. Os experimentos foram realizados em um reator esférico de volume constante com 380 mm de diâmetro. Para efeito de comparação, os trabalhos de Metghalchi e colaboradores foram realizados em um reator esférico com 152,4 mm de diâmetro.

Bradley utilizou o método ótico de medição. O reator esférico possuía 3 pares de janelas opostas de quartzo. A visualização foi feita pelo método de Schlieren. Bradley realizou medições do raio da chama em função do tempo. O equipamento ótico utilizado tem a capacidade de realizar 5000 fotos por segundo, similares à figura (2.2). Com isso foi obtida a evolução da frente de chama com o tempo, possibilitam o cálculo da velocidade de chama usando

$$S_L = \frac{dr_u}{dt} \quad 3.17$$

onde r_u é o raio da chama avaliado pelo lado dos gases não queimados. Este raio foi definido por Bradley como o local da isoterma de 305 K, 5 K acima da temperatura dos reagentes.

No método utilizado por Bradley, deve-se ter cuidado com o cálculo e definição do raio da chama. No caso do método Schlieren utilizado por Bradley, a medição se baseia na variação da trajetória da luz no interior da mistura, devido à mudança da massa específica da mesma. O método Schlieren fornece uma imagem cuja variação da intensidade de brilho relaciona-se com a magnitude da primeira derivada da massa específica com relação ao raio. O valor máximo desta derivada estaria próximo à temperatura de ignição da mistura, bem próxima a interface entre a chama e os gases queimados, ou seja, uma isoterma muito acima de 305 K. Bradley (1996) propôs uma forma de corrigir o valor do raio das imagens Schlieren por:

$$r_u = r_{sch} + 1,95\delta_l \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} \right)^{0,5} \quad 3.18$$

onde r_{sch} é o raio da chama medido pelo método Schlieren e δ_l é a espessura da chama calculada como $\delta_l = \nu/S_L$ onde ν é a viscosidade cinemática linear dos gases não queimados para número de Lewis unitário.

Com o valor de S_L calculado pode-se obter o valor da velocidade de queima utilizando a equação (3.6). No entanto a equação (3.6) foi obtida considerando-se que

as áreas avaliadas pelo lado dos gases queimados e pelo lado dos gases não queimados são iguais, de modo que a chama tenha espessura nula. Isto de fato não ocorre e Bradley (1996) propôs uma equação que leva a espessura da chama em consideração:

$$S_B = S_L \left(\frac{\rho_b}{\rho_u} \right) S \quad 3.19$$

onde S é uma função generalizada que depende da espessura da chama, do raio da chama e da razão entre as massas específicas de reagentes e produtos:

$$S = 1 + 1,2 \left[\frac{\delta_l}{r_u} \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} \right)^{2,2} \right] - 0,15 \left[\frac{\delta_l}{r_u} \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} \right)^{2,2} \right]^2 \quad 3.20$$

Os resultados experimentais apresentados por Bradley et al. (1998) foram baseados em relações propostas pelo mesmo Bradley em 1996. Este trabalho de 1996 consistia em uma gama de resultados computacionais obtidos através de alguns interessantes modelos propostos no mesmo trabalho. Bradley discutiu as diferenças encontradas nos resultados experimentais obtidos por diversos autores. Foram analisados alguns métodos experimentais e seus respectivos tratamentos matemáticos através de modelos físicos.

Uma das análises realizadas por Bradley foi com relação à taxa de estiramento de chama. Ao encontro do definido por Law (2006), porém anterior a ele, Bradley trata o estiramento da chama como composto por dois fatores principais: estiramento devido à curvatura da chama e estiramento devido à deformação imposta à superfície da chama por fatores hidrodinâmicos. Assim:

$$\alpha = \alpha_c + \alpha_s \quad 3.21$$

onde α_C é a taxa de estiramento devido aos efeitos de curvatura e α_S a taxa de estiramento devido aos efeitos de deformação superficial (subscrito s relativo à palavra inglesa *strain*). Maiores informações sobre o tratamento matemático para o estiramento de chama proposto por Bradley podem ser encontrados em Bradley (1996).

Bradley mostrou resultados para a velocidade de queima estirada em função da taxa de estiramento. Para a taxa de estiramento zero foi definida a velocidade de queima não estirada S_{B-n} . As velocidades de queima estirada S_B e não estirada S_{B-n} , as taxas de estiramento e o comprimento de Markstein se relacionam da seguinte forma:

$$S_{B-n} - S_B = (\ell_C \alpha_C + \ell_S \alpha_S) \quad 3.22$$

onde ℓ_C e ℓ_S são os comprimentos de Markstein relativos aos efeitos de curvatura e deformação respectivamente e S_{B-n} é a velocidade de queima não estirada.

Este modelo é semelhante à expressão proposta por Clavin

$$S_{L-n} - S_L = \ell_b \alpha \quad 3.23$$

onde S_{L-n} é a velocidade de chama não estirada e ℓ_b é comprimento de Markstein para os gases queimados. Percebe-se uma semelhança entre os dois modelos

Com relação à equação (3.23), o comprimento de Markstein está relacionado à influência da taxa de estiramento na respectiva velocidade de chama, isto é, se a velocidade aumentará ou diminuirá com a variação na taxa de estiramento. A figura (3.3) ilustra um exemplo onde pode-se aplicar a expressão de Clavin.

Através da figura (3.3) pode-se obter a velocidade de chama não estirada, que é a velocidade de chama laminar. Para isso basta extrapolar a curva de S_L em função de α até o valor da taxa de estiramento zero.

O valor da velocidade de chama não estirada é um parâmetro que é utilizado para a obtenção da velocidade de queima não estirada por,

$$S_{B-n} = S_{L-n} \left(\frac{\rho_b}{\rho_u} \right) \quad 3.24$$

Gu et al. (2000) realizaram um trabalho experimental utilizando o mesmo aparato de Bradley (1998). Eles apresentaram resultados de velocidade de queima e velocidade de chama em função da taxa de estiramento para misturas de metano e ar. Nos resultados experimentais de Gu, a influência da taxa de estiramento sobre a velocidade de queima altera-se com a razão de equivalência. Isto pode ser devido à difusão preferencial de moléculas de combustível ou comburente em cada estequiometria. Alterações locais de concentração devido ao estiramento da chama podem acentuar o fenômeno da difusão preferencial. Maiores informações podem ser encontradas em Kido (2001).

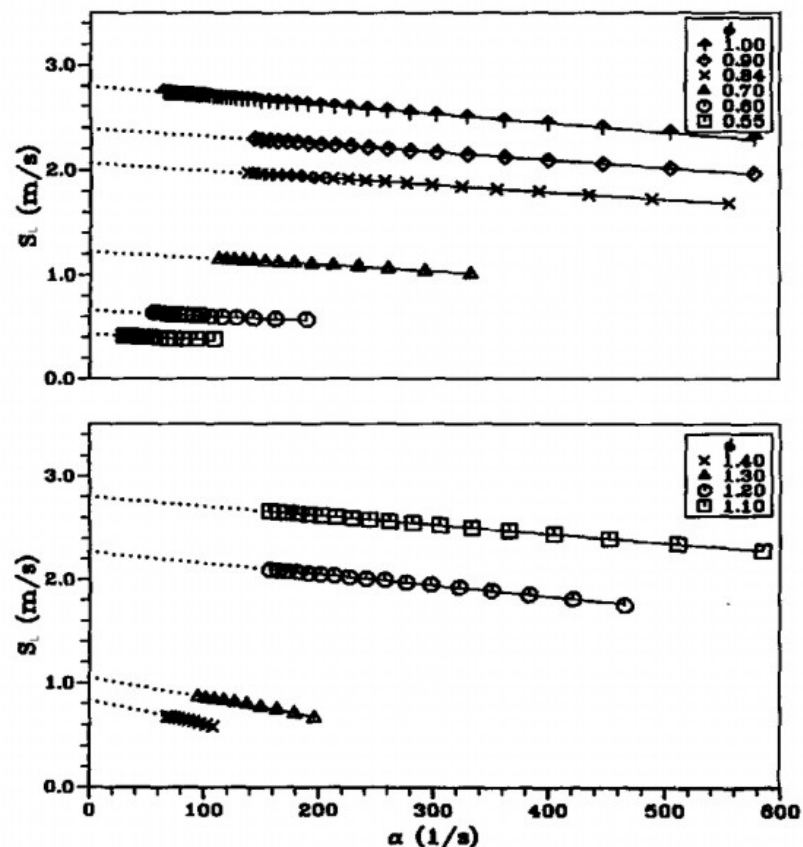


Figura 3.3 – Velocidade de chama estirada S_L em função da taxa de estiramento da chama. São mostradas curvas para várias razões de equivalência, compreendendo misturas pobres e ricas. Adaptado de Bradley (1996).

Bradley (1998) apresentou resultados para a velocidade de queima estirada em função da taxa de estiramento da chama para várias razões de equivalência de misturas entre isoctano e ar.

A figura (3.4) mostra que há uma mudança no comportamento da mistura quando esta deixa de ser pobre e passa a ser rica em combustível. A tendência das misturas pobres é de diminuição da velocidade de queima com o aumento da taxa de estiramento. Já para as misturas ricas o aumento na taxa de estiramento causa aumento na velocidade de queima. Este aumento acentua-se com o aumento da razão de equivalência da mistura.

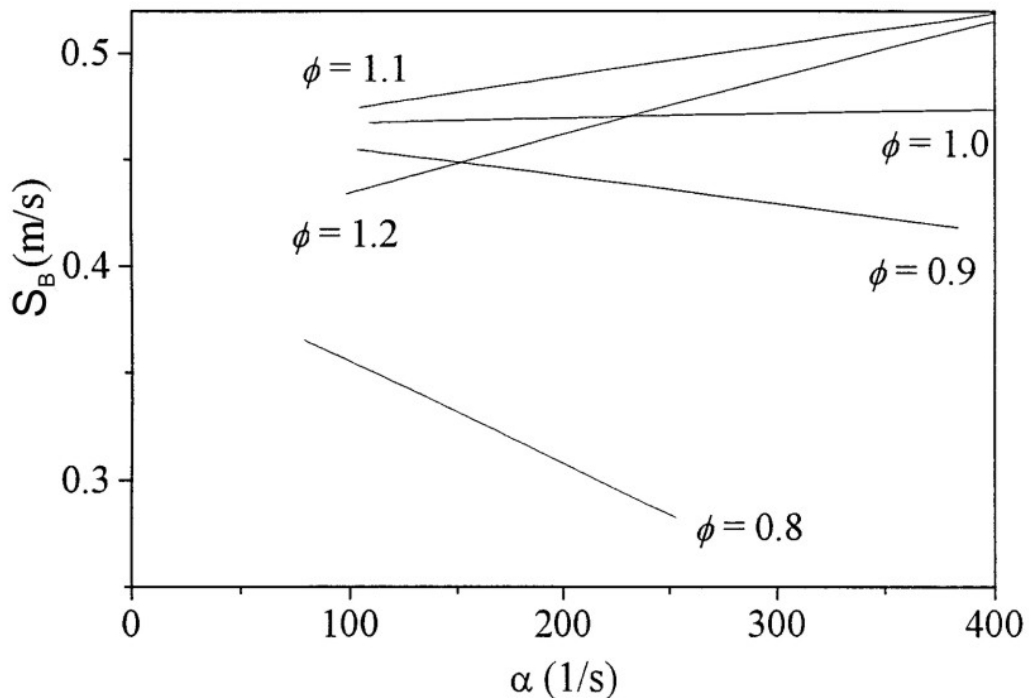


Figura 3.4 – Velocidade de queima estirada S_B em função da taxa de estiramento da chama. São mostradas curvas para várias razões de equivalência, compreendendo misturas pobres e ricas entre isoctano e ar a temperatura de 358 k e pressão de 1 bar. Adaptado de Bradley (1998).

No mesmo trabalho Bradley mostra uma curva que ilustra resultados de velocidade de queima em função da taxa de estiramento para diversas razões de equivalência de misturas de ar e isoctano. Esta curva é reproduzida na figura (3.5). No entanto a velocidade de queima mostrada na figura (3.5) é uma velocidade de queima

avaliada através da taxa de aparecimento de gases queimados S_{B-P} , enquanto que S_B é a velocidade de queima avaliada através do consumo de gases não queimados.

A análise da figura (3.5) mostra que a velocidade de queima avaliada através dos gases queimados, no intervalo de razões de equivalência mostrado, diminui com o aumento da taxa de estiramento.

A comparação das figuras (3.4) e (3.5) mostra que para a mesma mistura reagente, o comportamento da velocidade de queima muda, conforme sua base de análise: o consumo dos gases não queimados ou o aparecimento dos gases queimados. No entanto é interessante observar que em ambos os gráficos há dois grupos de retas que convergem: um grupo que compreende as retas para $\phi = 0,8$ e $\phi = 1,2$ e outro grupo que compreende as retas para $\phi = 0,9$, $\phi = 1,0$ e $\phi = 1,1$. Para o primeiro grupo a velocidade de queima não estirada vale aproximadamente 0,405 m/s e para o segundo grupo 0,46 m/s, válido para ambos os gráficos.

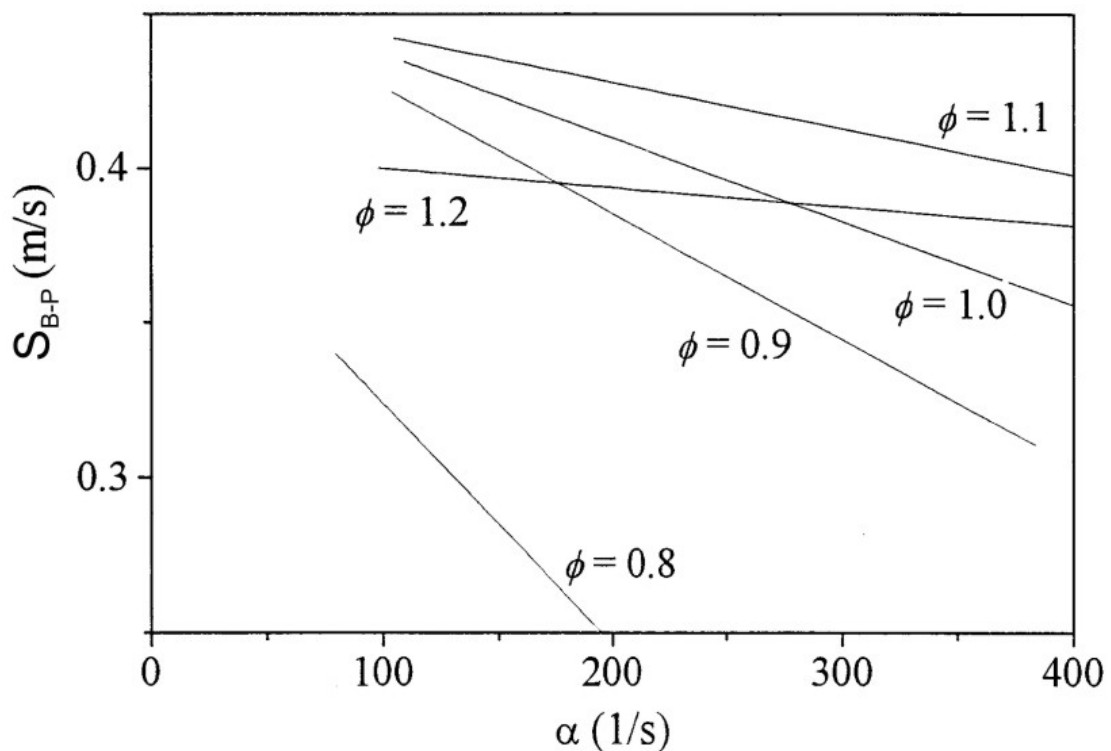


Figura 3.5 – Velocidade de queima estirada S_{B-P} em função da taxa de estiramento da chama. São mostradas curvas para várias razões de equivalência, compreendendo misturas pobres e ricas entre isoctano e ar a temperatura de 358 k e pressão de 1 bar. Adaptado de Bradley (1998).

Bradley (1996) obteve as expressões para as velocidades de queima em questão, partindo do equacionamento para a taxa de consumo de gases não queimados, na forma

$$\frac{dm_u}{dt} = -4\pi r_u^2 \rho_u S_B \quad 3.25$$

chegando a:

$$S_B = \frac{1}{3r_u^2 \rho_u} \frac{d}{dt} (r_u^3 \bar{\rho}_b) = \frac{\bar{\rho}_b}{\rho_u} S_L + \frac{r_u}{3\rho_u} \frac{d\bar{\rho}_b}{dt} \quad 3.26$$

e

$$S_B = \frac{1}{r_u^2 \rho_u} \frac{d}{dt} \int_0^{r_u} r^2 \rho_b \left(\frac{\rho - \rho_u}{\rho_b - \rho_u} \right) dr + \frac{1}{r_u^2 \rho_u} \frac{d}{dt} \left[\int_0^{r_u} r^2 \rho_u \left(\frac{\rho_b - \rho}{\rho_b - \rho_u} \right) dr \right] \quad 3.27$$

onde ρ é a massa específica avaliada em r e $\bar{\rho}$ é a massa específica média. O primeiro termo do lado direito da equação é a velocidade de queima avaliada pelo aparecimento dos produtos e o segundo termo é a velocidade de queima avaliada pelo consumo dos reagentes. O primeiro termo torna-se então a equação (3.28):

$$S_{B-P} = \frac{1}{r_u^2 \rho_u} \frac{d}{dt} \int_0^{r_u} r^2 \rho_b \left(\frac{\rho - \rho_u}{\rho_b - \rho_u} \right) dr \quad 3.28$$

Segundo Bradley a equação (3.28) descreve resultados como os medidos pelo método termodinâmico utilizado por Metghalchi e Keck (1982), que estão diretamente relacionados com o aumento de pressão no reator. A relação entre as velocidades de queima avaliada pelo aparecimento de gases queimados, velocidade de queima avaliada pelo consumo dos reagentes e a velocidade de chama fica então:

$$S_{B-P} = \frac{\rho_b}{\rho_b - \rho_u} (S_B - S_L) \quad 3.29$$

Bradley chama a atenção para o fato de que conforme a taxa de estiramento tende a zero com o aumento do raio da chama, as velocidades de queima avaliadas pelo aparecimento de gases queimados e a velocidade de queima avaliada pelo consumo dos reagentes tendem ao mesmo valor, a velocidade de queima laminar não estirada. A figura (3.6) mostra este fato. Cabe lembrar que Metghalchi e colaboradores realizaram os cálculos para a velocidade de queima em uma região onde a taxa de estiramento da chama é considerada desprezível e $S_{B-P} = S_B$. O apêndice B traz uma comparação entre as velocidades apresentadas neste trabalho.

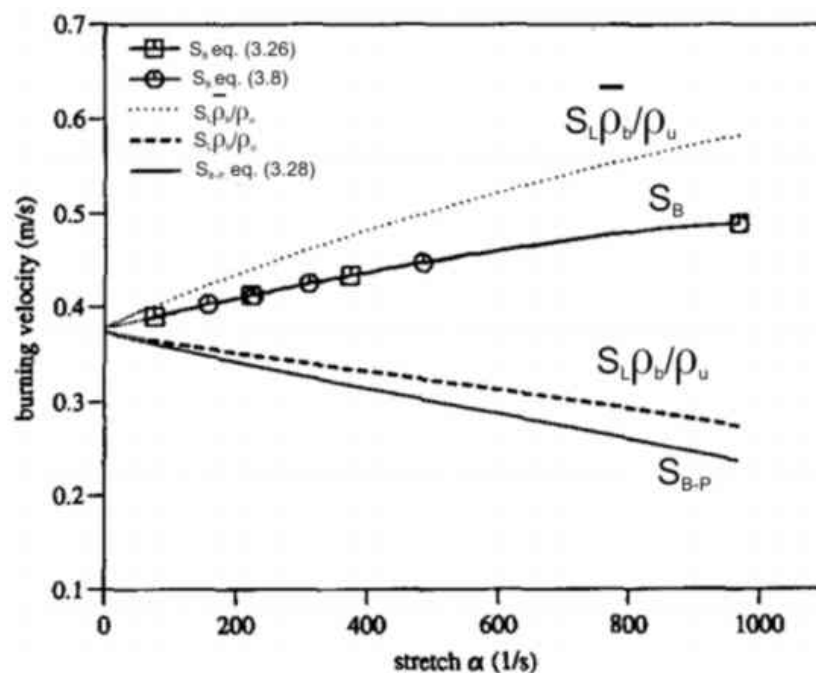


Figura 3.6 – Velocidades de queima estirada S_B em função da taxa de estiramento da chama. São mostradas curvas para várias formas de cálculo da velocidade de queima. Mistura estequiométrica de metano e ar a 1 atm e 298 K. Adaptado de Bradley (1996).

3.6 VELOCIDADES DE COMBUSTÃO PARA SISTEMAS REAGENTES DE INTERESSE

As discussões a respeito das formas de cálculo para as taxas de combustão, seja por método ótico ou termodinâmico, são importantes para definir meios de comparação. Cada método tem suas aplicações, particularidades, limitações e domínio de aplicação. A figura (3.7) mostra os intervalos para a aplicação do método ótico,

utilizados por Bradley e colaboradores, e do método termodinâmico utilizado por Metghalchi e colaboradores.

Observa-se que os métodos óticos e termodinâmicos são complementares. A razão disto é que grande parte da propagação da chama, ou seja, aumento do raio observado no método ótico ocorre com pequena variação de pressão, muitas vezes da ordem da sensibilidade do sensor de pressão. Quando a pressão aumenta tornando possível a aplicação do método termodinâmico, a chama já se encontra próxima ao raio do reator e no limite do campo de visão do método ótico, como pode ser observado em Parsinejad (2005) e Rahim et al. (2008). Gu et al. (2000) apresentaram resultados para misturas de metano/ar utilizando os materiais e métodos de Bradley e colaboradores. A figura (3.8) mostra alguns resultados para diferentes razões de equivalência obtidos por Gu et al. (2000).

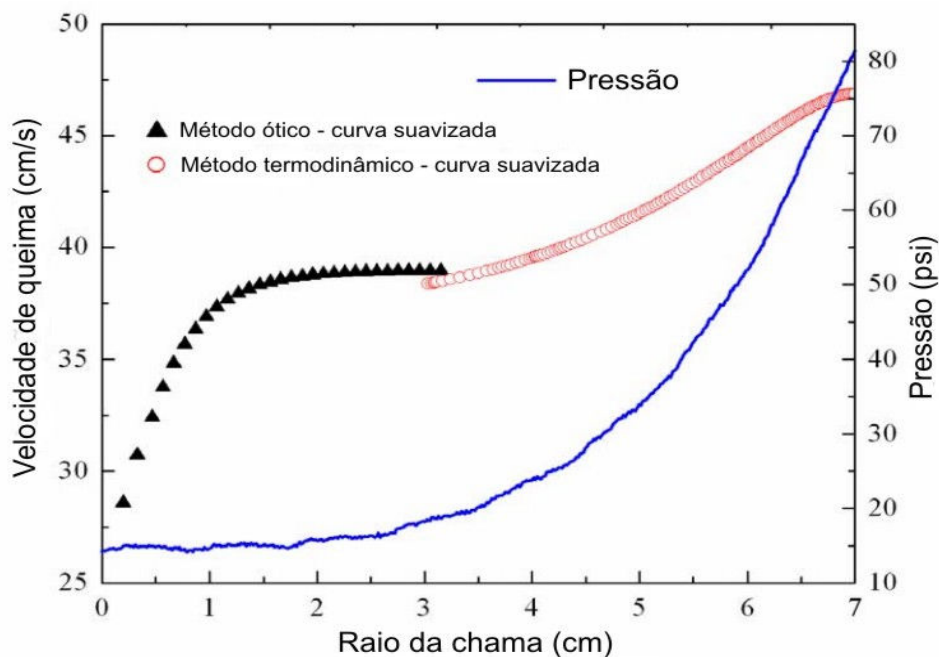


Figura 3.7 – Velocidades de queima laminar S_b em função do raio da chama. São mostradas curvas para resultados obtidos utilizando dois métodos distintos de medição. Mistura estequiométrica de metano e ar a 298 K e 1 bar. Adaptado de Parsinejad (2005).

As três curvas da figura (3.8) trazem, além dos pontos experimentais, linhas contínuas e tracejadas. As linhas contínuas representam o ajuste dos pontos experimentais utilizando relações do tipo

$$S_{B-n} = S_{B-n,0} \left(\frac{T_u}{T_0} \right)^{\alpha_T} \left(\frac{P_u}{P_0} \right)^{\beta_P} \quad 3.30$$

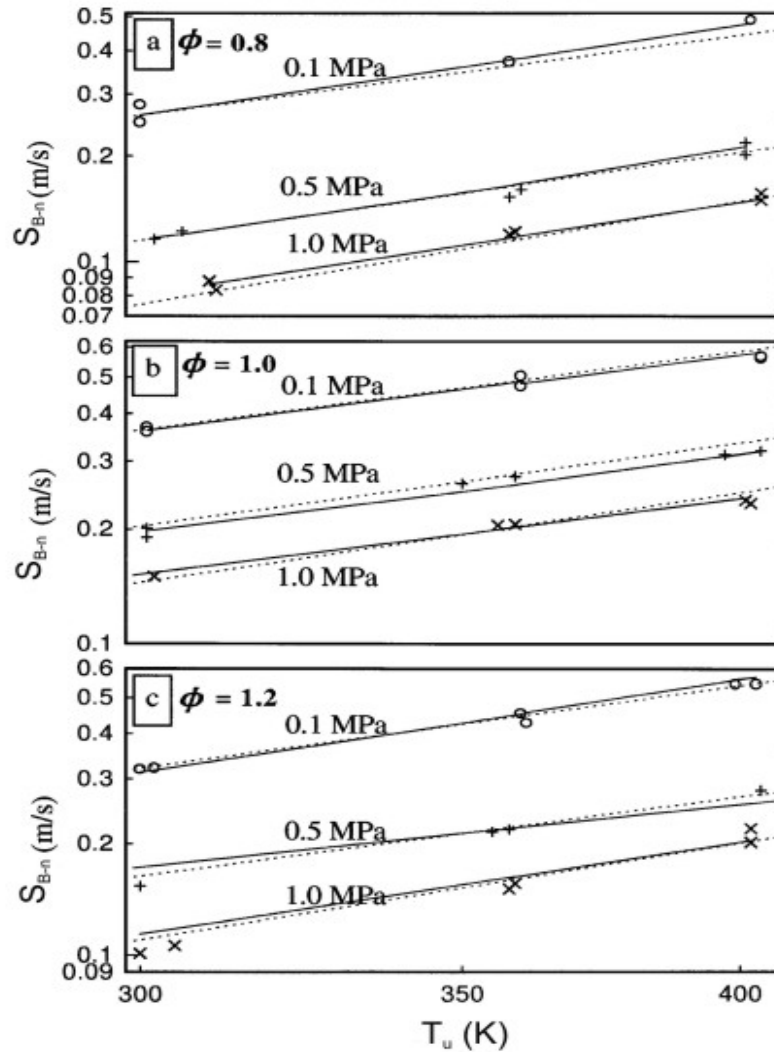


Figura 3.8 – Velocidades de queima não estirada S_{B-n} em função da temperatura inicial dos reagentes. São mostradas curvas para diferentes pressões iniciais e razões de equivalência das misturas de metano e ar. Lembrando que a velocidades de queima não estirada é a própria velocidade de queima laminar. Os símbolos representam os pontos obtidos nos experimentos. Adaptado de Gu et al (2000).

onde $S_{B-n,0}$ é a velocidade de queima não estirada para T_0 e P_0 , α_T e β_P são constantes obtidas no processo de ajuste. Já as linhas pontilhadas representam os valores calculados utilizando a equação:

$$S_{B-n} = \frac{\exp[0,5(C)_p]}{\rho_u} \exp\left[-\frac{E}{2RT_b}\right] \quad 3.31$$

onde $(C)_p$ é uma constante que depende da pressão e da temperatura iniciais dos reagentes. Tanto valores para a constante $(C)_p$ como valores da energia de ativação reduzida E estão mostrados em forma tabular no trabalho de Gu. A formulação proposta por Gu permite calcular a energia de ativação de reagentes sob condições de interesse a partir de valores da velocidade de queima não estirada. Gu apresentou também resultados da velocidade de queima não estirada em função da razão de equivalência, conforme mostrada na figura (3.9). Rahim et al. (2001) apresentaram também resultados da velocidade de queima não estirada da razão de equivalência, comparados com resultados de outros autores, conforme mostrado na figura (3.10). No seu trabalho original, Rahim apresenta seus resultados sob a forma de velocidade de queima laminar, que na prática é a mesma velocidade de queima não estirada apresentada por Gu et al.

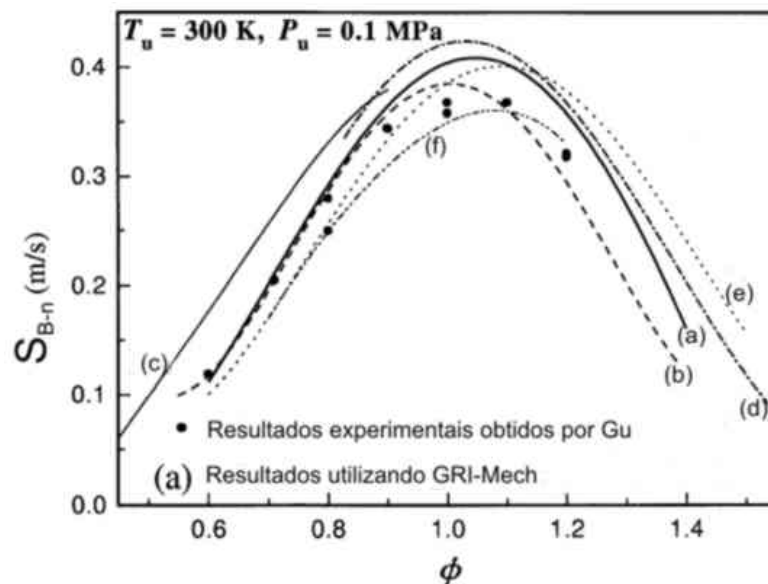


Figura 3.9 – Velocidades de queima não estirada S_{B-n} em função da razão de equivalência dos reagentes metano e ar pré misturados. Além dos resultados obtidos por Gu e através da aplicação do esquema de cinética química GRI Mech, são mostradas curvas com resultados obtidos por diferentes autores: (b) D. Bradley et al. (1996), (c) J. Göttgens et al. (1992), (d) M. Bui-Pham (1994), (e) M. Frenklach et al. (1992), (f) J. Warnatz et al. (1996). Adaptado de Gu et al. (2000).

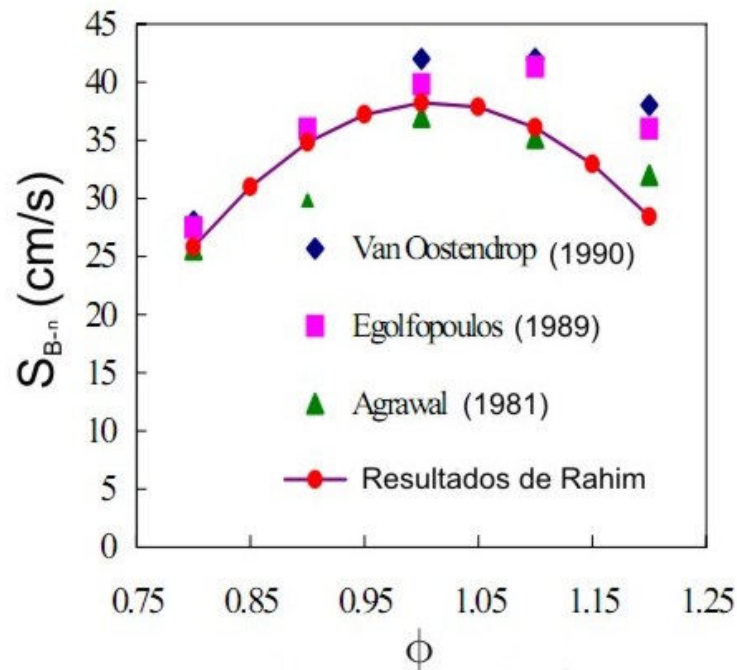


Figura 3.10 – Velocidades de queima não estirada S_{B-n} em função da razão de equivalência dos reagentes metano e ar pré misturados a 298 K e 1 atm. Adaptado de Rahim et al. (2001).

Parsinejad (2005) apresentou uma equação similar à equação (3.30) para o cálculo da velocidade de queima não estirada em função da temperatura e pressão iniciais dos reagentes. A tabela (3.2) mostra os coeficientes α e β para diversos combustíveis. Segundo a formulação,

$$S_{B-n} = S_{B-n,0} \left(\frac{T_u}{T_0} \right)^\alpha \left(\frac{P_u}{P_0} \right)^\beta \quad 3.32$$

Tabela 3.2 – Coeficientes para aplicação na equação (3.32) para temperatura e pressão de referência de 450 K e 1 atm respectivamente. Adaptado de Parsinejad (2005).

Combustível	$S_{B-n,0}$	α	β
Metano	38,6	2,01	-0,24
Metanol	32,69	2,11	-0,13
Propano	31,9	2,13	-0,17
Isoctano	27	2,26	-0,18
Indoleno	25,21	2,26	-0,13

Pesquisadores da Xi'an Jiaotong University na China têm utilizado o método ótico para medição de velocidade de queima de combustíveis de interesse, incluindo combustíveis alternativos como etanol. Liao et al. (2006) publicaram resultados para etanol e Huang et al. (2007) publicaram resultados para dimetil éter. Em ambos os trabalhos foi utilizada a mesma metodologia descrita na seção (3.5) utilizando um reator com geometria de um paralelepípedo reto com dimensões de 108 x 108 x 135 mm. Bradely et al. (2009) apresentaram resultados para etanol utilizando os materiais e métodos descritos na seção (3.5). Os resultados obtidos por Liao et al. (2006) utilizando o reator de geometria retangular e os resultados obtidos por Bradley et al. (2009) utilizando o reator esférico são semelhantes.

4 MODELO TERMODINÂMICO PARA CÁLCULO DE VELOCIDADE DE QUEIMA

Neste trabalho, propõe-se um modelo termodinâmico para o cálculo da velocidade de queima de reagentes pré-misturados em reator de volume contante. O modelo será aplicado à medições de pressão versus tempo para experimentos disponíveis na literatura. Este modelo é composto de duas equações principais, uma para energia interna e outra para volume específico, com as seguintes hipóteses simplificativas:

- O volume de controle é a própria fronteira do reator. No caso de um reator esférico a fronteira do reator é a superfície descrita pelo seu raio interno;
- A combustão no interior do reator ocorre a volume constante;
- Não há transferência de calor pela fronteira do volume de controle;
- Os efeitos viscosos e difusivos no interior do volume de controle são negligenciáveis;
- Não há variação de energia cinética e potencial no interior do volume de controle;
- Não há realização de trabalho sobre ou pela fronteira do volume de controle;
- O volume de controle é preenchido por gases que estão divididos em reagentes e produtos, ou gases não queimados e queimados. Ambos são considerados gases ideais;

- Os reagentes são uma mistura entre ar seco padrão e o combustível de interesse;
- Os produtos são compostos por dióxido de carbono, água e nitrogênio molecular em equilíbrio químico;
- A interface entre os gases queimados e não queimados é a própria chama que será considerada lisa, perfeitamente esférica, com espessura nula e livre de efeitos de estiramento;
- A pressão é uniforme no interior do reator;
- Os gases queimados e não queimados são comprimidos isentropicamente durante o processo de combustão;

A velocidade de queima é proporcional à taxa de aparecimento da fração de massa dos gases queimados. O sistema de equações utilizado no modelo proposto tem como incógnitas a fração de massa e a temperatura dos gases queimados. Como equações complementares utilizam-se as equações de conservação da massa no interior do volume de controle, compressão isentrópica e variação de pressão no interior do reator durante um experimento de interesse. Neste trabalho desenvolveram-se dois modelos. O primeiro, denominado modelo simplificado, negligencia a compressão dos produtos. O segundo, denominado método das cascas, calcula a compressão dos produtos em cada passo de tempo. Para a resolução do sistema de equações não-lineares utilizou-se o método de Newton-Raphson.

4.1 Método de Resolução de Sistemas de Equações Não-Lineares

Um dos principais métodos para resolução de sistemas de equações não-lineares é o método de Newton-Raphson. Ele foi desenvolvido no século XVII e é amplamente utilizado em aplicações de engenharia (Hildebrand, 1974).

A figura (4.1) mostra a utilização do método de Newton-Raphson para encontrar a raiz de uma equação unidimensional. O valor inicial estimado é x_1 e o valor encontrado como raiz pelo método é x_3 . A fórmula geral para o método de Newton-Raphson unidimensional é:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad 4.1$$

onde x_n é o valor inicial estimado para a raiz da equação $f(x)$, x_{n+1} é um valor mais próximo da raiz da equação, $f(x_n)$ é o valor da função avaliada em x_n e $f'(x_n)$ é a derivada da função avaliada em x_n . O cálculo da equação (3.74) prossegue até que $f(x)$ atinja zero.

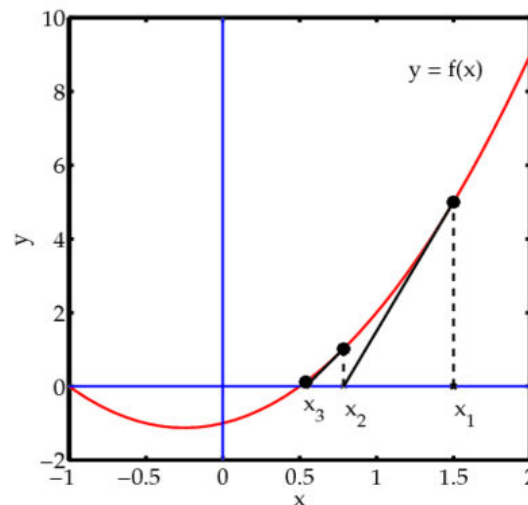


Figura 4.1 – Esquema do funcionamento do método de Newton-Raphson (obtido no sítio http://en.wikipedia.org/wiki/Newton%27s_method).

O método de Newton-Raphson converge rapidamente para a raiz da equação desde que o valor inicial estimado esteja suficientemente próximo a esta raiz.

Para um sistema de equação com duas ou mais incógnitas o método de Newton-Raphson é também indicado. Dado um sistema com duas equações e duas incógnitas e aplicando série de Taylor às equações $f(x, y)$ e $g(x, y)$ temos que:

$$f(x_{n+1}, y_{n+1}) = f(x_n, y_n) + \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y + f(O) \quad 4.2$$

$$g(x_{n+1}, y_{n+1}) = g(x_n, y_n) + \frac{\partial g}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial g}{\partial y} \Delta y + g(O) \quad 4.3$$

onde os subscritos para x e y seguem o mesmo padrão utilizado na equação (4.1), $\partial(\)/\partial x$ e $\partial(\)/\partial y$ são as derivadas parciais de uma função de interesse em relação à x e à y respectivamente e $f(O)$ e $g(O)$ são termos relacionados à derivadas parciais com ordem igual ou superior à 2. Com a aplicação da série de Taylor obtêm-se valores das funções para os pontos x_{n+1} e y_{n+1} , que estão na vizinhança dos valores das funções em x_n e y_n . Assim se deseja-se encontrar as raízes das equações $f(x, y)$ e $g(x, y)$ deve-se ter que $f(x_{n+1}, y_{n+1})$ e $g(x_{n+1}, y_{n+1})$ sejam nulas. Desprezando os termos de ordem superior tem-se:

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y = -f(x_n, y_n) \quad 4.4$$

$$\frac{\partial g}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial g}{\partial y} \Delta y = -g(x_n, y_n) \quad 4.5$$

Aplicando a regra de Cramer ao sistema de equações composto pelas equações (4.4) e (4.5) obtém-se:

$$\Delta x = \left(-f \frac{\partial g}{\partial y} + g \frac{\partial f}{\partial y} \right) / \left(\frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial g}{\partial x} \right) \quad 4.6$$

$$\Delta y = \left(f \frac{\partial g}{\partial x} - g \frac{\partial f}{\partial x} \right) / \left(\frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial g}{\partial x} \right) \quad 4.7$$

E de forma similar à equação (4.1) tem-se o método de Newton-Raphson 2D:

$$x_{n+1} = x_n + \Delta x \quad 4.8$$

$$y_{n+1} = y_n + \Delta y \quad 4.9$$

4.2 MODELO TERMODINÂMICO SIMPLIFICADO

Para simplificação adicional do modelo descrito acima a compressão isentrópica dos produtos será negligenciada. Somente os reagentes são comprimidos isentropicamente e o estado de referência será o estado inicial determinado pela temperatura e pressão iniciais dos reagentes. As equações componentes do sistema termodinâmico simplificado são:

$$V = V_{reagentes} + V_{produtos} \quad 4.10$$

$$m = m_{reagentes} + m_{produtos} \quad 4.11$$

Em termos de volume específico:

$$\frac{V}{m} = \frac{V_{reagentes}}{m} + \frac{V_{produtos}}{m} = \frac{V_{reagentes}}{m_{reagentes}} \frac{m_{reagentes}}{m} + \frac{V_{produtos}}{m_{produtos}} \frac{m_{produtos}}{m} \quad 4.12$$

ou seja,

$$v = v_{reagentes} x_{reagentes} + v_{produtos} x_{produtos} \quad 4.13$$

Aplicando a equação dos gases perfeitos, $pv = R_g T$, à equação (4.13):

$$v = \frac{R_{g, reagentes} T_{reagentes}}{p} x_{reagentes} + \frac{R_{g, produtos} T_{produtos}}{p} x_{produtos} \quad 4.14$$

onde $R_{g, reagentes}$ e $R_{g, produtos}$ são as constantes particulares dos gases para a mistura reagente e produto respectivamente e p é a pressão no interior do reator.

Para a equação de conservação de energia interna, conforme as hipóteses simplificativas têm-se:

$$\frac{U}{m} = \frac{U_{reagentes}}{m} + \frac{U_{produtos}}{m} = \frac{U_{reagentes}}{m_{reagentes}} \frac{m_{reagentes}}{m} + \frac{U_{produtos}}{m_{produtos}} \frac{m_{produtos}}{m} \quad 4.15$$

ou,

$$u = u_{reagentes} x_{reagentes} + u_{produtos} x_{produtos} \quad 4.16$$

Com a hipótese de gás ideal, a energia interna da mistura pode ser calculada por,

$$u_{reagentes} = u_{f,reagentes}^o + \int c_{v,reagentes} dT \quad 4.17$$

$$u_{produtos} = u_{f,produtos}^o + \int c_{v,produtos} dT \quad 4.18$$

onde

$$c_{v,mistura} = \sum_{i=1}^{N_{componentes}} x_i c_{v,i} \quad 4.19$$

$$u_{f,mistura}^o = \sum_{i=1}^{N_{componentes}} x_i u_{f,i}^o \quad 4.20$$

onde $u_{f,reagentes}^o$ e $u_{f,produtos}^o$ são as energias internas específicas de formação à temperatura de referência dos reagentes e produtos respectivamente e c_v é o calor específico a volume constante. O valor de u_f^o , assumindo comportamento de gás ideal, é calculado como:

$$u_f^o = h_f^0 - p_0 v_0 = h_f^0 - R_g T_0 \quad 4.21$$

Assim a equação (4.16) torna-se:

$$u = x_{reagentes} h_{f,reagentes}^0 + x_{produtos} h_{f,produtos}^0 - R_g T_0 + x_{reagentes} \int_{T_0}^{T_{reagentes}} c_{v,reagentes} dT + x_{produtos} \int_{T_0}^{T_{ad}} c_{v,produtos} dT \quad 4.22$$

Para o cálculo da compressão isentrópica dos reagentes utiliza-se,

$$T_{reagentes} = T_{inicial} \left(\frac{P_{inicial}}{p} \right)^{\frac{1-\gamma_{reagentes}}{\gamma_{reagentes}}} \quad 4.23$$

onde γ é a razão de calores específicos (c_p/c_v).

Neste sistema de equações as incógnitas são: p , $x_{reagentes}$, $x_{produtos}$, $T_{reagentes}$ e $T_{produtos}$. A equação derivada da conservação da massa,

$$x_{reagentes} + x_{produtos} = 1 \quad 4.24$$

completa o sistema.

Com as equações (4.14), (4.22), (4.23) e (4.24) juntamente com o histórico da variação da pressão no interior do reator obtida nos experimentos, pode-se calcular a velocidade de queima de determinada mistura reagente. Para o cálculo da velocidade de queima são utilizadas as equações (3.4) e (3.10) que já foram descritas na seção 3.4 (são repetidas aqui para maior clareza na apresentação do modelo).

$$S_B = m\dot{x}v_u / A_c \quad 3.4$$

$$V_b = xv_b m = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \quad 3.10$$

As propriedades iniciais dos reagentes foram obtidas através do código em FORTRAN *CEA/NASA – Chemical Equilibrium with Applications*. Alguns parâmetros e propriedades iniciais de interesse são mostrados na tabela (4.4). Para o cálculo de c_v foram utilizados polinômios obtidos do sítio do *Glenn Research Center* da NASA, através da ferramenta iterativa *Chemical Equilibrium with Applications*. Os polinômios possuem a forma geral

$$c_p = R_u \sum_{i=1}^7 a_i T^{i-3} \quad \text{e} \quad c_v = c_p - R_u \quad 4.25$$

onde R_u é a constante universal dos gases, T é a temperatura e a_i é o respectivo coeficiente do polinômio. A equação (4.25) tem a unidade de $[kJ/kmol - K]$. Os polinômios são divididos em faixas de temperatura, que geralmente variam de 200 a 1000 K, 1.000 a 6.000 K e 6.000 a 20.000 K. Para o caso da mistura reagente a temperatura varia desde a temperatura ambiente, 298 K, até a temperatura da compressão isentrópica causada pela propagação da chama. Esta temperatura não alcança 1.000 K, dadas as dimensões do reator. A tabela (4.1) traz os coeficientes para a mistura reagente. Ressalta-se que a utilização do código em Fortran e a consulta no sítio na internet trazem os mesmos resultados. De posse do polinômio para o cálculo de calor específico procedeu-se a integração de $\int c_v dT$.

Tabela 4.1 – Coeficientes dos polinômios para cálculo de calor específico a pressão constante. A faixa de temperatura é de 200 a 1.000 K. Fonte: www.grc.cea.nasa.gov.

Coeficiente	Metano	Oxigênio	Nitrogênio
a_1	-1,7668E+05	-3,4255E+04	2,2103E+04
a_2	2,7861E+03	4,8470E+02	-3,81840E+02
a_3	-1,2025E+01	1,1990E+00	6,0827E+00
a_4	3,9176E-02	4,2938E-03	-8,5309E-03
a_5	-3,6191E-05	-6,8363E-07	1,3846E-05
a_6	2,0268E-08	-2,0234E-09	-9,6257E-09
a_7	-4,9767E-11	1,0390E-12	2,5197E-12

Para os produtos a temperatura pode alcançar valores em torno de 3.000 K. Assim são necessários polinômios específicos para cada faixa de temperatura. As tabelas (4.2) e (4.3) trazem os coeficientes para a mistura produto. As propriedades iniciais para os reagentes estão listadas na tabela (6.4).

A entalpia é então obtida da integração analítica do polinômio de calor específico na forma

$$c_p = R_u (a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 T + a_4 T^1 + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4) \quad 4.26$$

Tabela 4.2 – Coeficientes dos polinômios para cálculo de calor específico a pressão constante. A faixa de temperatura é de 200 a 1.000 K. Fonte: www.grc.cea.nasa.gov.

Coeficiente	Dióxido de carbono	Água	Nitrogênio
a_1	4,9436E+04	-3,9479E+04	2,2103E+04
a_2	-6,2641E+02	5,7557E+02	-3,81840E+02
a_3	5,3017E+00	9,3187E-01	6,0827E+00
a_4	2,5038E-03	7,2227E-03	-8,5309E-03
a_5	-2,1273E-07	-7,3425E-06	1,3846E-05
a_6	-7,6899E-10	4,9550E-09	-9,6257E-09
a_7	2,8496E-13	-1,3369E-12	2,5197E-12

Tabela 4.3 – Coeficientes dos polinômios para cálculo de calor específico a pressão constante. A faixa de temperatura é de 1.000 a 6.000 K. Fonte: www.grc.cea.nasa.gov.

Coeficiente	Dióxido de carbono	Água	Nitrogênio
a_1	1,1769E+05	1,0349E+06	5,8771E+05
a_2	-1,7887E+03	-2,4126E+03	-2,2392E+03
a_3	8,2915E+00	4,6461E+00	6,0669E+00
a_4	-9,2231E-05	2,2919E-03	-6,1396E-04
a_5	4,8636E-09	-6,8368E-07	1,4918E-07
a_6	-1,8910E-12	9,4264E-11	-1,9231E-11
a_7	6,3300E-16	-4,8223E-15	1,0619E-15

Finalmente, a energia interna é obtida de

$$u_i = u_{f,i}^0 + \frac{R_u}{MM_i} \left(-a_1 (T - T_0)^{-1} + a_2 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{a_3 (T - T_0)^2}{2} + \frac{a_4 (T - T_0)^3}{3} + \frac{a_5 (T - T_0)^4}{4} + \frac{a_6 (T - T_0)^5}{5} + \frac{a_7 (T - T_0)^6}{6} \right) - \frac{R_u}{MM_i} (T - T_0) \quad 4.27$$

Tabela 4.4 – Parâmetros iniciais de interesse termodinâmico para a mistura estequiométrica de metano e ar seco padrão simplificado. Pressão 1 atm e temperatura 298 K.

Propriedade	Valor	Unidade	Comentário
R	0,077	m	Reator
V	0,001912	m ³	Reator
m	0,00216	kg	reagentes
x _{CH4}	0,05519	adimensional	Fração de massa
x _{O2}	0,2202	adimensional	Fração de massa
x _{N2}	0,7247	adimensional	Fração de massa
u _j	-345,02	kJ/kg	Energia interna inicial
v _j	0,8909	m ³ /kg	Volume específico inicial
γ	1,3559	adimensional	c_p/c_v
h_{f,CH_4}^0	-17,895	kcal/mol	Entalpia de formação
h_{f,H_2O}^0	-98,054	kcal/mol	Entalpia de formação
h_{f,CO_2}^0	-57,798	kcal/mol	Entalpia de formação

4.2.1 Algoritmo computacional para o modelo termodinâmico simplificado

O código computacional para o cálculo da velocidade de queima utilizando o modelo termodinâmico simplificado foi escrito em linguagem FORTRAN. O algoritmo pode ser descrito como:

- i. Lê as propriedades termodinâmicas iniciais listadas na tabela (4.4);
- ii. Lê o valor de pressão obtido em experimento (conforme a função ajustada para pressão versus tempo);
- iii. Calcula os valores de calor específico e razão de calores específicos γ para os reagentes utilizando a temperatura dos reagentes da iteração anterior;
- iv. Calcula a compressão isentrópica para os reagentes utilizando a pressão obtida em experimento;
- v. Armazena os valores iniciais estimados para a temperatura e fração de massa dos produtos;

- vi. Inicia a rotina Newton-Raphson;
 - vi-a. Lê os valores para temperatura e fração de massa dos produtos armazenados no passo (v) caso seja o primeiro passo ou lê os valores calculados no passo vi-f;
 - vi-b. Calcula os valores de calor específico e razão de calores específicos γ para os produtos utilizando a temperatura dos produtos lida em (vi-a);
 - vi-c. Calcula os valores das equações para energia interna e volume específico;
 - vi-d. Calcula os valores das quatro derivadas parciais das equações para energia interna e volume específico;
 - vi-e. Calcula os valores dos incrementos para fração de massa e temperatura dos produtos;
 - vi-f. Calcula os novos valores para fração de massa e temperatura dos produtos utilizando os incrementos calculados;
 - vi-g. Volta ao passo (vi-a) caso o número de iterações programadas para a rotina de Newton-Raphson não tenha sido atingido;
- vii. Calcula o valor da velocidade de queima;
- viii. Incrementa o tempo;
- ix. Volta ao passo (ii) caso o número de iterações n não tenha atingido o número de iterações $n_{\text{máximo}}$ programadas;
- x. Fim do algoritmo.

Deve-se tomar cuidado com os valores iniciais estimados para a fração de massa e temperatura dos produtos. Eles podem ter uma grande influência na convergência do código.

Com relação ao item (ix), as iterações mencionadas estão relacionadas à discretização temporal proposta pelo usuário. Divide-se o tempo total de reação pelo número de iterações desejado obtendo-se então a discretização temporal. Para cada iteração o respectivo tempo em segundos é então inserido na equação da pressão em função do tempo obtida em experimento, retornando então o valor da pressão para aquela iteração.

4.3 MÉTODO DAS CASCAS

O método das cascas é utilizado para que se possa calcular a compressão isentrópica dos gases queimados utilizando um estado de referência conhecido, após a sua respectiva combustão. No método termodinâmico simplificado os reagentes são comprimidos isentropicamente com relação ao estado termodinâmico definido pela temperatura e pressão iniciais.

No método das cascas, a compressão isentrópica dos reagentes continua sendo calculada da mesma forma, utilizando o mesmo referencial. A diferença principal é o referencial para o cálculo da compressão isentrópica das cascas que vão se formando conforme a combustão se processa.

As hipóteses simplificativas utilizadas no método das cascas são as mesmas utilizadas no método simplificado. Há uma alteração com relação à hipótese de que:

o volume de controle é preenchido por gases que estão divididos em reagentes e produtos, ou gases não queimados e queimados. Ambos são considerados gases ideais.

No método das cascas os produtos ou gases queimados são divididos em cascas e o número de cascas será proporcional à duração da combustão. Conforme a combustão se processa vão surgindo novas cascas. A figura (4.2) mostra o esquema do método das cascas. Uma última hipótese simplificativa é de que não há difusão de calor ou massa entre as cascas.

Imagine uma casca intermediária no interior do reator. No início da combustão esta casca ainda não existe para o código computacional. Conforme a combustão se processa ela será acrescentada, no seu respectivo tempo, conforme a discretização temporal. No interior desta casca existem reagentes que estão sendo comprimidos isentropicamente, com relação ao estado inicial dos mesmos. Quando na casca em questão ocorre a combustão, a sua temperatura sofrerá um aumento abrupto, saltando para a respectiva temperatura de combustão. Após isto esta casca passará a existir para o código numérico como produto e passará a ser comprimida isentropicamente com relação a um novo referencial. Este novo referencial será a temperatura de combustão calculada para esta casca. A figura (4.3) mostra este processo para uma casca que será queimada no tempo, normalizado com relação ao tempo total de

combustão, de 0,5. Até o tempo 0,45, a casca é composta de reagentes. Após o tempo 0,5, a casca é composta de produtos.

O sistema de equações utilizado no método das cascas é muito parecido com o utilizado no método simplificado. No entanto as equações para a energia interna e volume específico são alteradas para:

$$\theta_i = \sum_{s=1}^{n-1} (\theta_s x_s) + \theta_n x_n + \theta_{reagentes} \left(1 - \sum_{casca=1}^{n-1} x_{casca} - x_n \right) \quad 4.28$$

onde θ representa a propriedade de interesse, energia interna ou volume específico e s é um contador que varia de 1 até $(n-1)$, onde n é o número total de cascas. O primeiro termo do lado direito da equação representa o somatório do produto entre as propriedades de interesse e as respectivas frações de massas para as cascas já queimadas. O segundo termo representa a casca que está sendo queimada no instante n . O terceiro termo representa as propriedades relacionadas aos reagentes. As incógnitas do sistema de equações, temperatura e fração de massa, são então as relativas ao segundo termo do lado direito da equação (4.28).



Figura 4.2 – Esquema da divisão interna do reator proposta com o método das cascas.

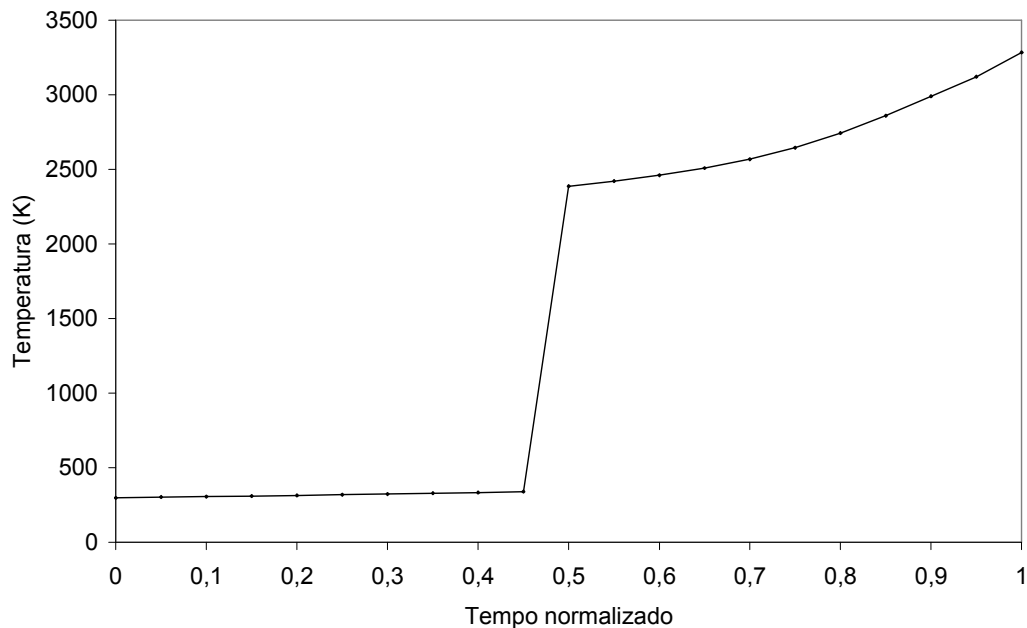


Figura 4.3 – Compressão isentrópica para uma determinada casca que será queimada no tempo normalizado de 0,5. O tempo foi normalizado com relação ao tempo total de combustão.

4.3.1 Algoritmo computacional para o método das cascas

O algoritmo computacional para o cálculo da velocidade de queima utilizando o método das cascas é muito parecido com o algoritmo utilizado no método termodinâmico simplificado. (Observe as diferenças, com relação ao algoritmo utilizado no método simplificado, a partir do item v):

- i. Lê as propriedades termodinâmicas iniciais listadas na tabela (4.4);
- ii. Lê o valor de pressão obtido em experimento (conforme a função ajustada para pressão versus tempo);
- iii. Calcula os valores de calor específico e razão de calores específicos γ para os reagentes utilizando a temperatura dos reagentes da iteração anterior;
- iv. Calcula a compressão isentrópica para os reagentes utilizando a pressão obtida em experimento;
- v. Se $n > 2$ inicia tratamento das cascas já queimadas;
 - v-a. Calcula os valores de calor específico e razão de calores específicos γ para a casca queimada 1 até a casca queimada $n - 1$;

- v-b. Calcula a compressão isentrópica para a casca queimada 1 até a casca queimada $n - 1$;
- v-c. Calcula os valores de energia interna e volume específico da casca queimada 1 até a casca queimada $n - 1$;
- v-d. Calcula o somatório do produto entre a energia interna e volume específico com as respectivas frações de massa de cada casca, da casca queimada 1 até a casca queimada $n - 1$;
- vi. Armazena os valores iniciais estimados para a temperatura e fração de massa da camada n ;
- vii. Inicia a rotina Newton-Raphson;
 - vii-a. Lê os valores para temperatura e fração de massa dos produtos armazenados no passo (vi) caso seja o primeiro passo da rotina Newton-Raphson ou lê os valores calculados no passo vii-f;
 - vii-b. Calcula os valores de calor específico e razão de calores específicos γ para a camada n utilizando temperatura lida e (vii-a);
 - vii-c. Calcula os valores das equações para energia interna e volume específico, na forma da equação (4.28);
 - vii-d. Calcula os valores das quatro derivadas parciais das equações para energia interna e volume específico;
 - vii-e. Calcula os valores para os incrementos relativos à fração de massa e temperatura da camada n ;
 - vii-f. Calcula os novos valores para fração de massa e temperatura da camada n utilizando os incrementos calculados em (vii-e);
 - vii-g. Volta ao passo (vi-a) caso o número de iterações programadas para a rotina de Newton-Raphson não tenha sido atingido;
- viii. Calcula a velocidade de queima;
- ix. Incrementa o tempo;
- x. Volta ao passo (ii) caso o número de iterações n não tenha atingido o número de iterações $n_{\text{máximo}}$ programadas.
- xi. Fim do algoritmo.

O apêndice C traz os códigos numéricos para o modelo simplificado e para o método das cascas.

5 RESULTADOS

A fim de testar o modelo termodinâmico simplificado e o método das cascas utilizou-se uma curva de pressão adaptada de Parsinejad (2005). A figura (5.1) mostra a curva da pressão em função do tempo construída a partir dos valores medidos por Parsinejad.

Para a aplicação dos modelos foi considerada uma câmara esférica com 7,6 cm de raio conforme Parsinejad (2005). Os reagentes são compostos pela mistura estequiométrica entre metano e ar seco padrão, a 1 atm e 298 K. Assumiu-se combustão completa para dióxido de carbono, água e nitrogênio molecular.

Foi realizada uma simulação com o aplicativo STANJAN para o cálculo da combustão a volume constante para o sistema descrito acima. Para a combustão a volume constante o aplicativo retornou a temperatura adiabática de 2.822 K e pressão de 9,47 atm. Utilizando o mesmo aplicativo, com os mesmos reagentes para as mesmas condições iniciais, porém considerando dissociação para os produtos compostos de uma mistura de CO_2 , CO , H_2O , H , O , HO , H_2O_2 , NO , NO_2 e N_2 obteve-se a temperatura adiabática de 2.632 K e pressão de 8,92 atm. Comparando com a figura (5.1) observa-se que a pressão final do experimento relatado por Parsinejad está abaixo do previsto pelo aplicativo STANJAN.

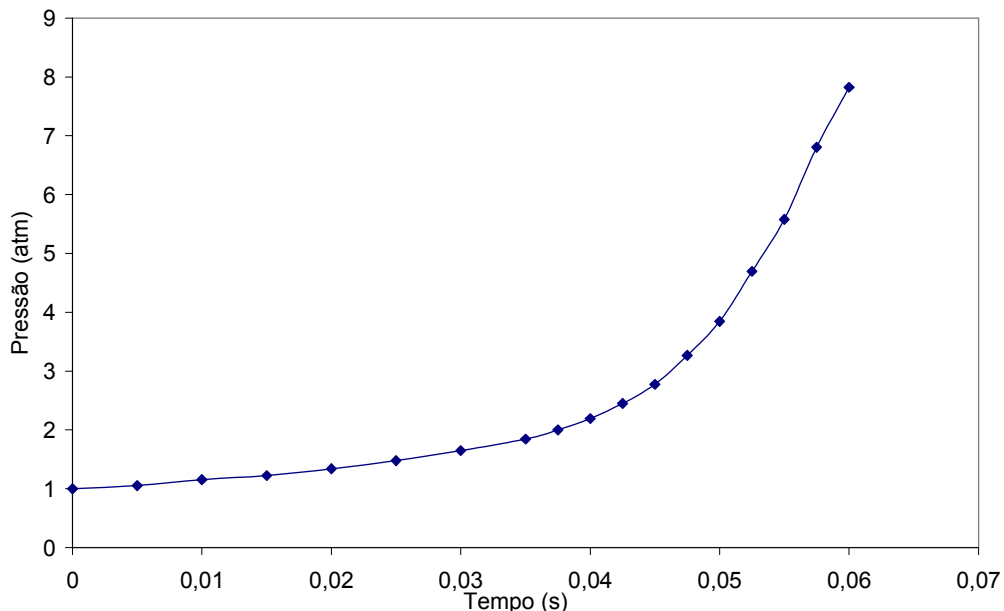


Figura 5.1 – Variação da pressão no interior de uma câmara esférica durante a combustão de uma mistura estequiométrica de metano e ar sob condições iniciais de 1 atm e 298 K. Adaptado de Parsinejad (2005).

5.1 RESULTADOS PARA O MODELO TERMODINÂMICO SIMPLIFICADO

Para que se possam utilizar os resultados fornecidos pelo modelo termodinâmico é necessário verificar o sentido físico destes resultados. Para isso efetuou-se algumas comparações com valores de referência. A primeira comparação foi para valores de energia interna. Elegeram-se um valor de temperatura representativo para os reagentes e outro para os produtos, valores estes próximos aos respectivos limites superiores de temperatura. A tabela (5.1) traz a comparação entre os resultados obtidos através de consulta ao sítio do Glenn Research Center da NASA (cea.grc.nasa.gov) e os valores retornados pelo código numérico simplificado.

Tabela 5.1 – Comparação entre os valores de energia interna obtidos através de consulta ao sítio cea.grc.nasa.gov e os obtidos através do código numérico do método termodinâmico simplificado.

Temperatura (K)	$u_{reagentes} [kJ/kg]$		$u_{produtos} [kJ/kg]$	
	GRC/NASA	Código	GRC/NASA	Código
500	-184,60	-183,50	-	-
2800	-	-	-369,00	-367,89

Depois de verificados os resultados para energia interna, a curva da figura (5.1) foi aplicada no código simplificado através de um polinômio de grau oito. A figura (5.2) mostra a variação da temperatura dos produtos com o aumento da pressão no interior do reator quando comparado com o resultado fornecido pelo STANJAN para produtos sem dissociação. A figura (5.4) mostra a variação da fração de massa dos produtos com o aumento da pressão no interior do reator. Observa-se que utilizando a curva de pressão adaptada de Parsinejad os resultados com o modelo simplificado para temperatura e fração de massa não alcançaram os valores esperados, a temperatura calculada pelo aplicativo STANJAN e a fração de massa unitária respectivamente.

A fim de verificar o comportamento do código simplificado para pressões acima de 800 kPa, mais próximas ao valor fornecido pelo STANJAN, foi utilizado outra equação para pressão em função do tempo. Foi construída uma função exponencial com a topologia similar a curva mostrada na figura (5.1), porém com valores mais elevados de pressão. A figura (5.3) mostra a curva exponencial comparada com a curva da figura (5.1). As figuras (5.5) e (5.6) mostram a variação da temperatura e da fração de massa dos produtos para este caso.

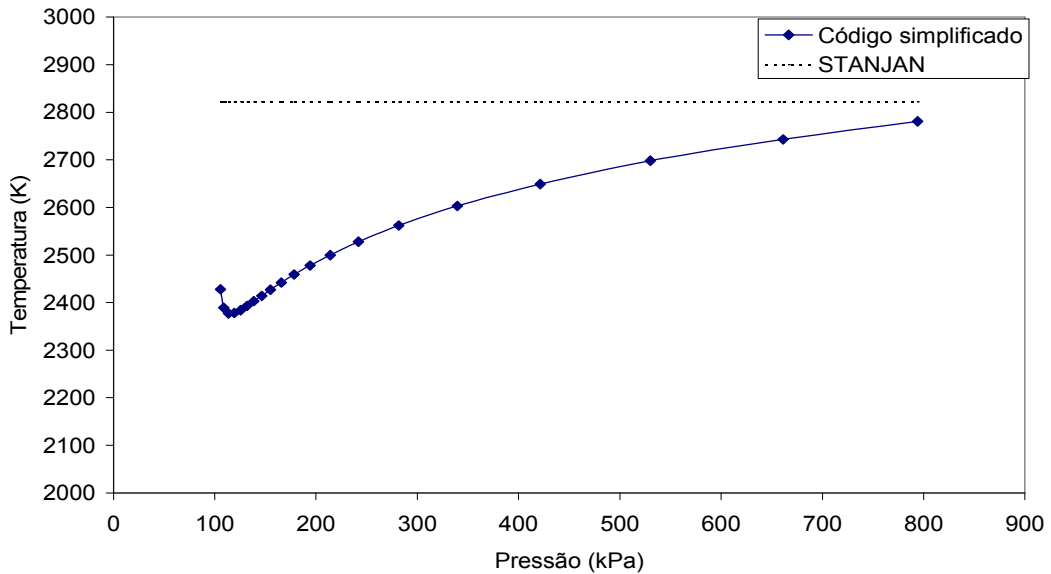


Figura 5.2 – Temperatura dos produtos em função da pressão no reator utilizando o modelo simplificado. É mostrada também a temperatura calculada utilizando o aplicativo STANJAN. Deve-se notar que o aplicativo STANJAN não calcula o andamento da combustão, mas somente o estado de equilíbrio final para a combustão a volume constante.

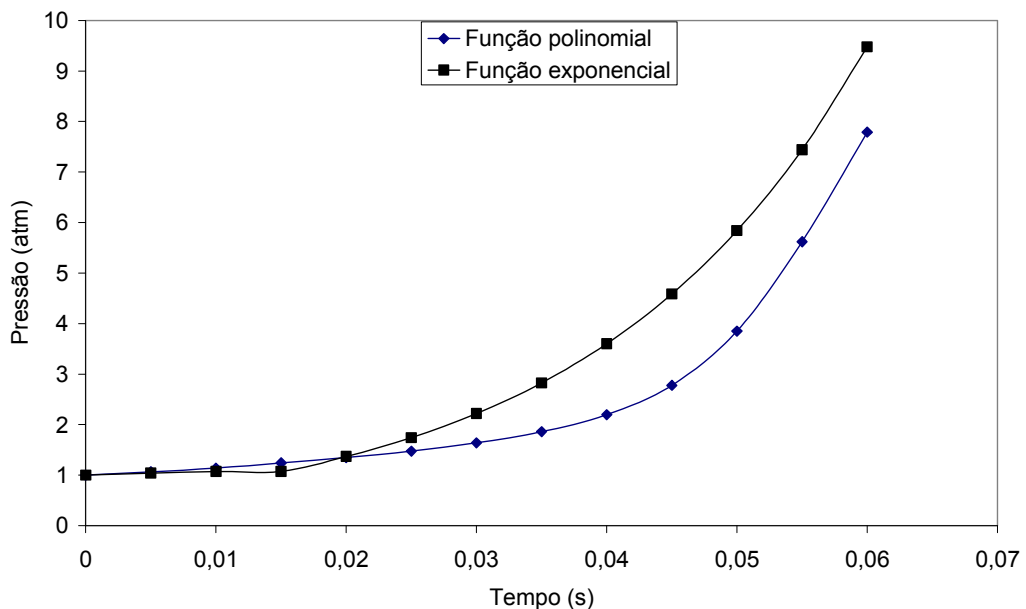


Figura 5.3 – Pressão em função do tempo da combustão para uma função polinomial, a mesma utilizada para a construção da figura (5.1), e para uma função exponencial. As duas funções tem topologia parecida, porém a função polinomial foi obtida em experimento e a função exponencial é uma aproximação para teste de desempenho de código do método simplificado.

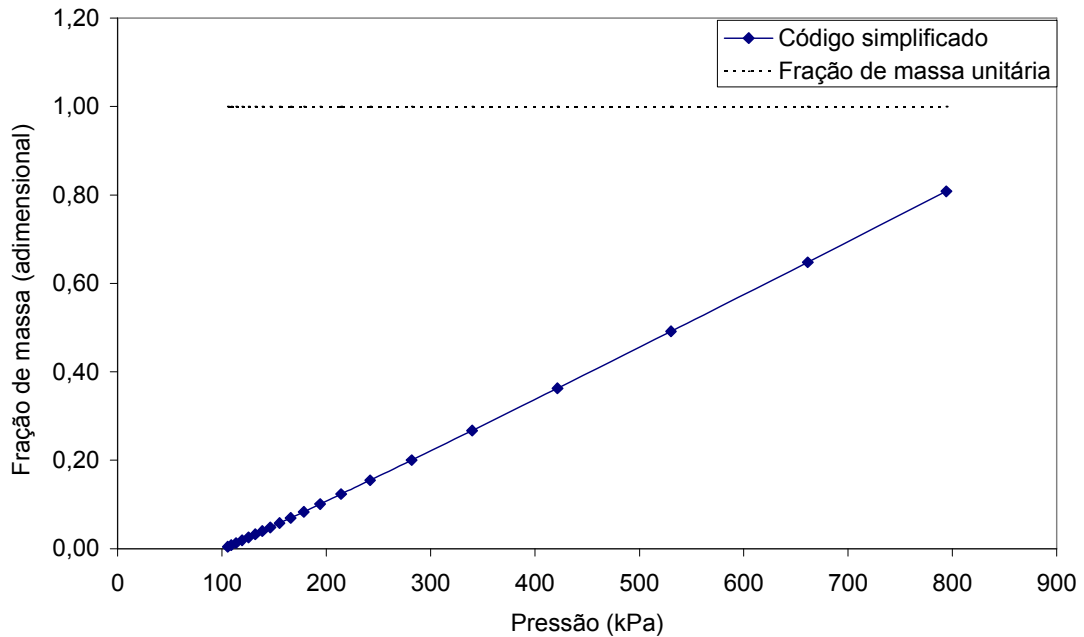


Figura 5.4 – Fração de massa dos produtos em função da pressão no reator utilizando o modelo simplificado. É mostrada também a fração de massa unitária.

A topologia das curvas utilizando-se a equação polinomial e a equação exponencial é muito parecida, diferindo somente nos valores finais. Os valores calculados utilizando o aplicativo STANJAN e os retornados pelo código simplificado, quando alimentado com a equação exponencial estão bem próximos. A tabela (5.2) traz a comparação dos resultados.

Tabela 5.2 – Comparação entre resultados obtidos utilizando o aplicativo STANJAN e os obtidos através do código numérico do método termodinâmico simplificado.

	STANJAN	Código
Temperatura (K)	2822	2819
Pressão (kPa)	959,54	960,4
Fração de massa	1,00*	1,01
Raio de chama (m)	0,076*	0,0764

*Valores não fornecidos pelo STANJAN.

Da tabela (5.2) nota-se que quando a pressão atinge o valor previsto pelo STANJAN, a fração de massa calculada converge para 1 indicando que o código em FORTRAN reproduz resultados coerentes. A seguir descreve-se os resultados do método das cascas.

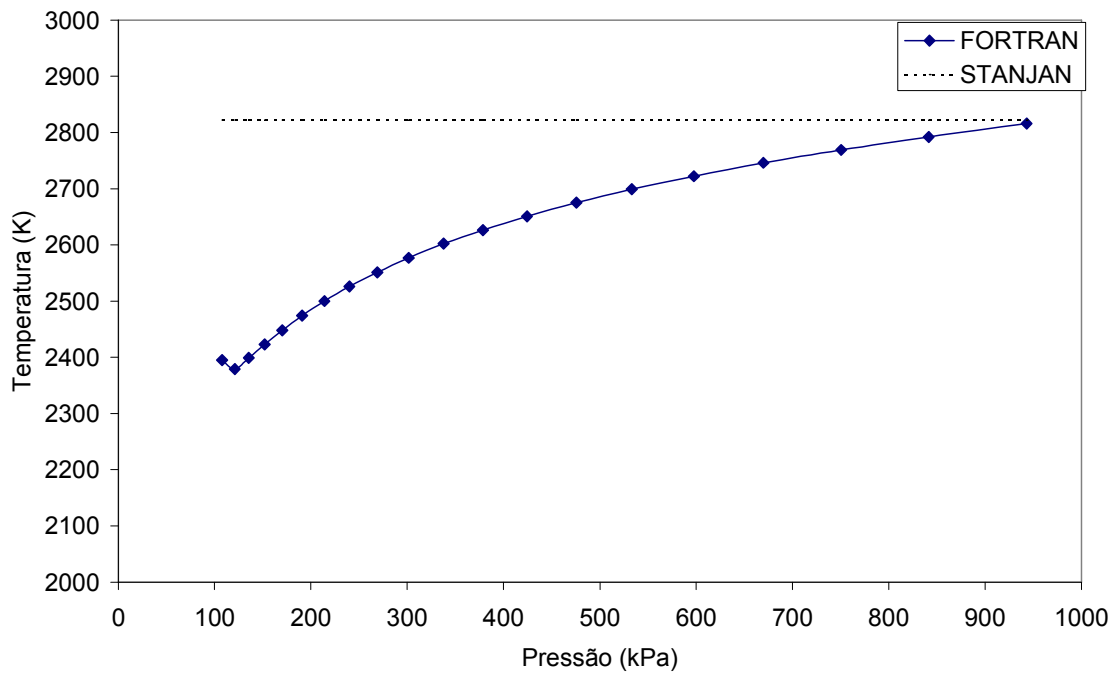


Figura 5.5 – Temperatura dos produtos em função da pressão no reator para pressões finais mais elevadas utilizando o modelo simplificado. É mostrada também a temperatura calculada utilizando o aplicativo STANJAN. Deve-se notar que o aplicativo STANJAN não calcula o andamento da combustão, mas somente o estado de equilíbrio final para a combustão a volume constante.

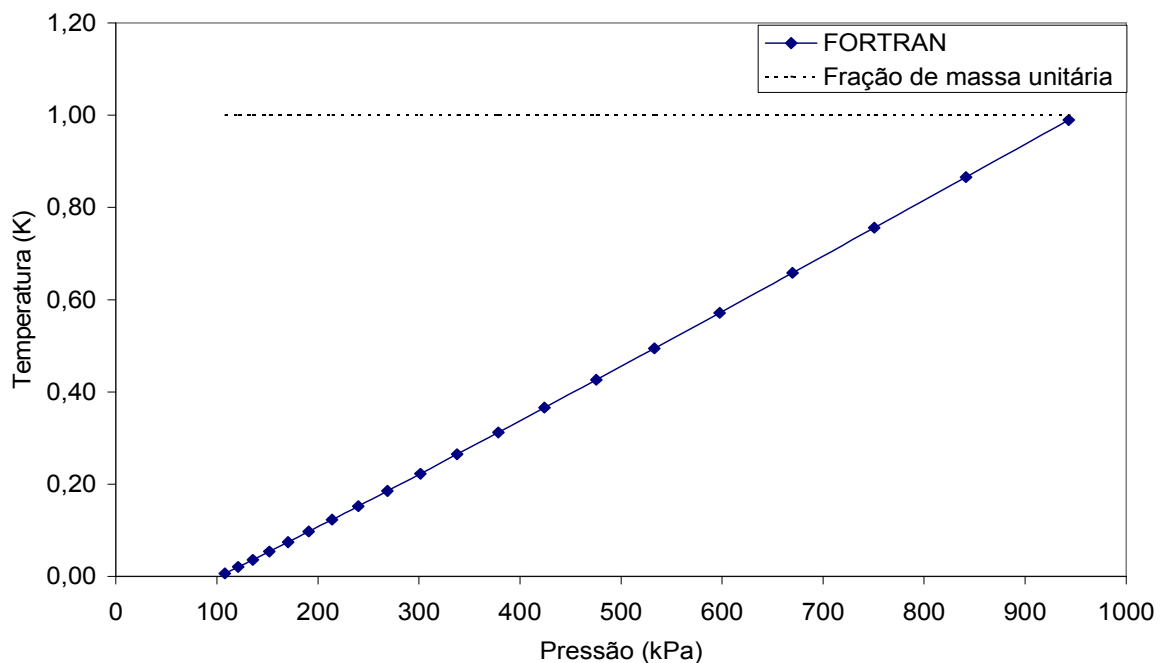


Figura 5.6 – Fração de massa dos produtos em função da pressão no reator para pressões finais mais elevadas utilizando o modelo simplificado. É mostrada também a fração de massa unitária.

5.2 RESULTADOS PARA O MÉTODO DAS CASCAS

Com o método das cascas pode-se calcular a compressão isentrópica dos gases queimados para cada passo da discretização temporal proposta, que é o número de cascas ao final da combustão. As primeiras cascas que vão surgindo sofrem um maior número de compressões isentrópicas e assim sua temperatura vai se elevando mais, conforme a distribuição de temperatura mostrada na figura (4.2). Com isso a energia interna associada a cada casca também aumenta, fazendo com que a energia total, o somatório de todas as cascas, associada aos produtos aumente com relação ao calculado utilizando o modelo termodinâmico simplificado. A figura (5.7) mostra a comparação entre a energia interna dos reagentes para o modelo simplificado e para o método das cascas. É mostrada também a energia interna para os produtos utilizando o modelo simplificado e para a 1ª casca queimada utilizando o método das cascas.

Há uma grande diferença entre a energia interna associada à primeira casca e a energia interna dos produtos calculada utilizando o método simplificado. No entanto a primeira casca queimada está associada à uma pequena fração de massa, aproximadamente 5 milésimos da massa total. Assim a sua parcela numérica na equação (4.28) não será tão discrepante como o observado na figura (5.7).

Esta diferença entre a energia interna dos gases queimados utilizando o modelo simplificado e o método das cascas influencia os valores finais de fração de massa, fazendo com que o método das cascas reflita o experimento com maior exatidão.

A figura (5.8) mostra a temperatura de cada casca que vai sendo queimada conforme a combustão avança e n tende a $n_{\text{máximo}}$. A temperatura de cada casca que vai sendo queimada, a temperatura de queima, vai aumentando de forma que seu valor tende ao valor calculado pelo aplicativo STANJAN. A oscilação observada para os pontos iniciais será discutida mais tarde.

A figura (5.9) mostra a fração de massa dos produtos em função da pressão no reator. A figura (5.10) mostra o raio da chama em função da pressão no reator. São mostrados também os valores esperados para o final da combustão, fração de massa unitária e o raio do reator respectivamente, como uma linha pontilhada. Nota-se que os resultados tendem a estes valores finais esperados.

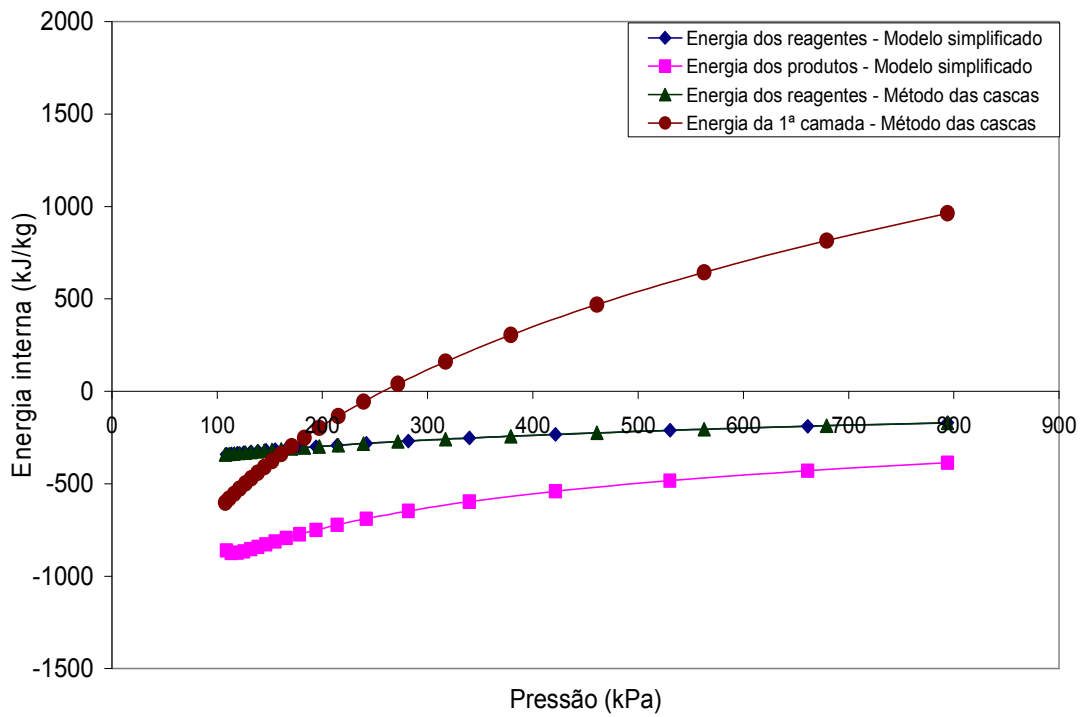


Figura 5.7 – Energia interna dos reagentes e produtos calculada utilizando o modelo termodinâmico simplificado e o método das cascas.

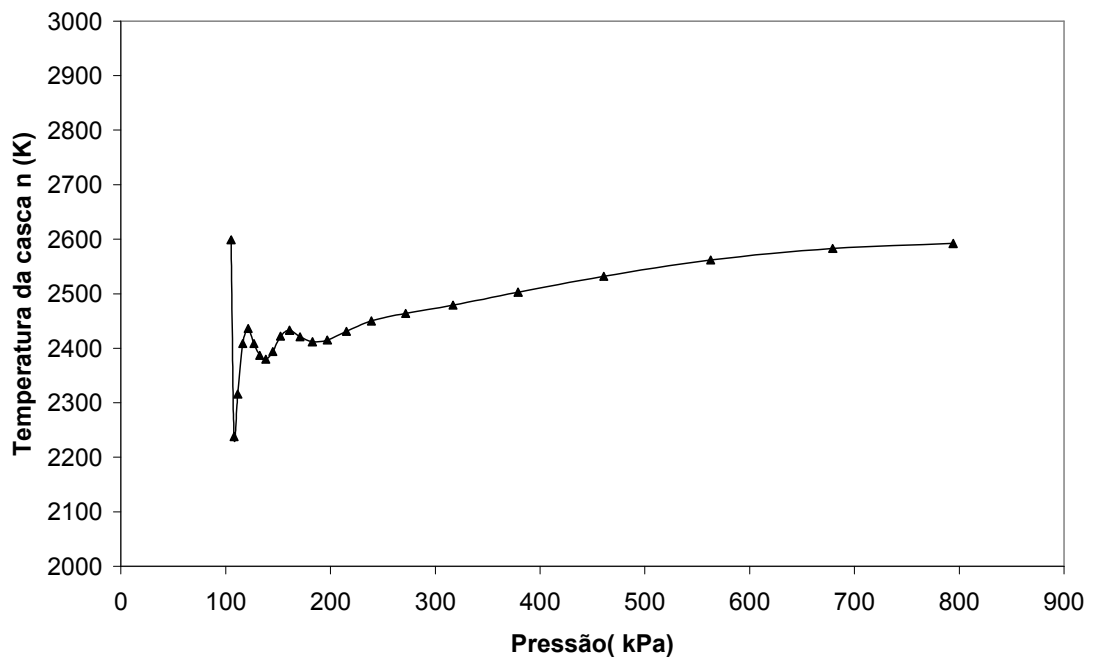


Figura 5.8 – Temperatura da casca n que está sendo queimada em função da pressão no reator utilizando o método das cascas.

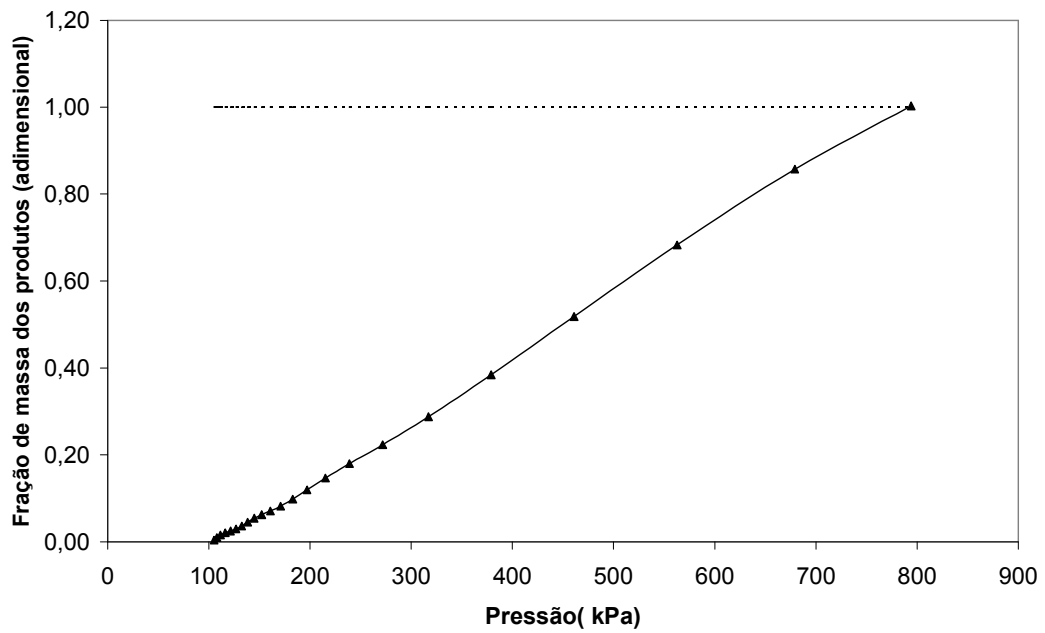


Figura 5.9 – Fração de massa dos produtos em função da pressão no reator utilizando o método das cascas.

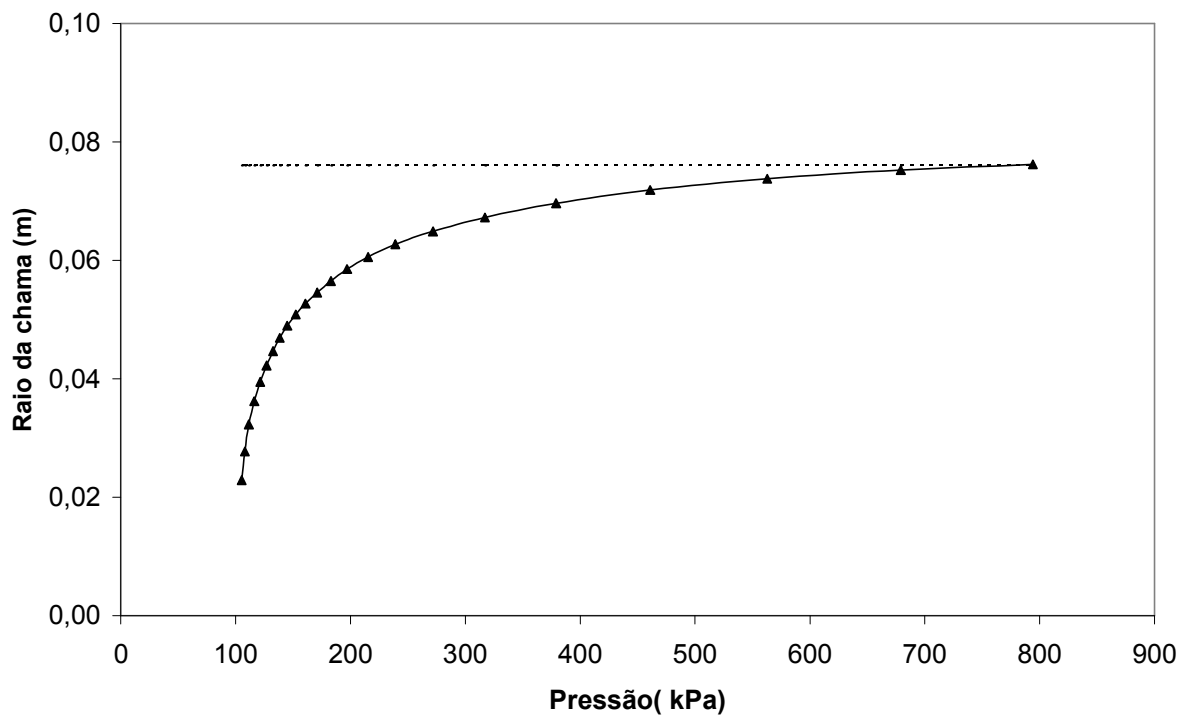


Figura 5.10 – Raio da chama em função da pressão no reator utilizando o método das cascas.

Os resultados de velocidade de queima calculados utilizando o método das cascas foram comparados com os resultados obtidos por Rahim et al. (2008). Os

resultados publicados são para uma mistura estequiométrica entre metano e ar a 298 K e 1 atm. Neste trabalho os autores compararam também os resultados numéricos obtidos utilizando o código Chemkin com o mecanismo *GRIMECH 3*, para diversas condições de diluição dos reagentes com uma mistura de 86% de N_2 e 14% de CO_2 . A figura (5.11) mostra os resultados obtidos para quatro condições de diluição comparadas com as previsões do código Chemkin. A figura (5.12) mostra os resultados obtidos utilizando o método das cascas, sobrepostos à figura (5.11) para a condição de diluição de 0%. Observa-se que para pressões acima de 200 kPa os resultados obtidos utilizando o método das cascas são muito parecidos com o resultados obtidos por Rahim. As previsões obtidas por Parsinejad usando Chemkin superestimaram os valores de velocidade de queima.

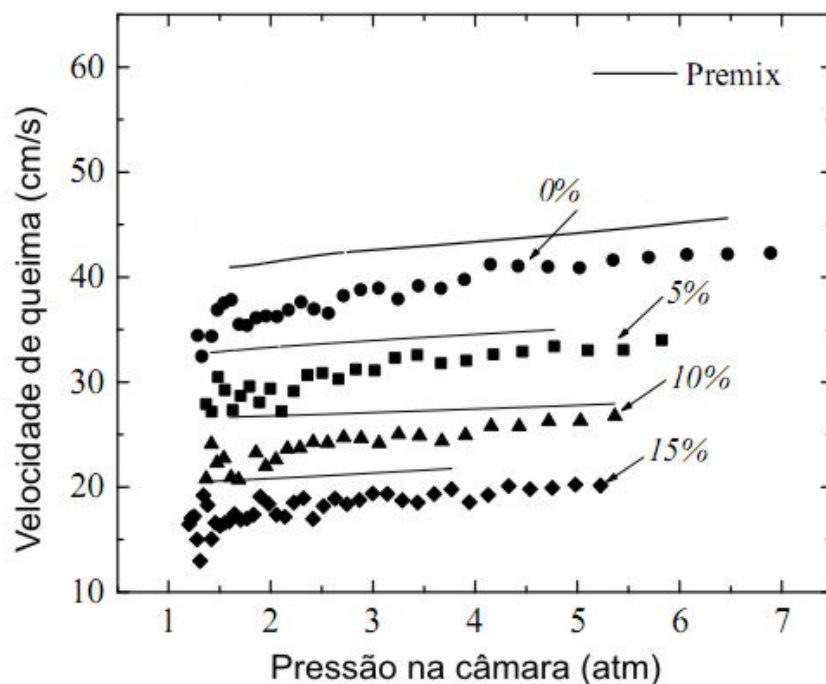


Figura 5.11 – Velocidade de queima laminar obtida utilizando o modelo termodinâmico de Parsinejad (2005). Os números percentuais representam a diluição dos reagentes com a mistura entre nitrogênio e dióxido de carbono. Mistura estequiométrica de metano e ar a 298 K e 1 atm. Adaptado de Rahim & Parsinejad et al (2008).

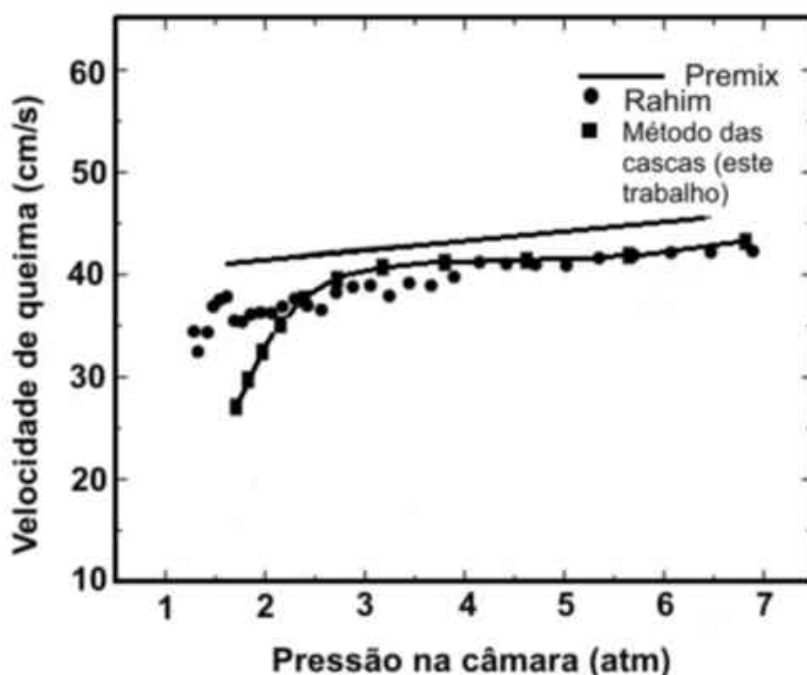


Figura 5.12 – Velocidades de queima prevista neste trabalho utilizando o método das cascas. Mistura estequiométrica de metano e ar a 298 K e 1 atm. Os resultados foram sobrepostos aos resultados de interesse da figura (5.11).

A ocorrência de oscilações nos valores de temperatura calculada para baixas pressões é analisada a seguir.

5.3 ANÁLISE NUMÉRICA PARA O MODELO TERMODINÂMICO SIMPLIFICADO

O método de Newton-Raphson é conhecido por apresentar rápida convergência (Hildebrand, 1974). No entanto, a solução pode divergir se o valor inicial estimado para as variáveis de interesse não estiver suficientemente próximo da raiz da equação. Ainda, caso a função não seja monotônica, o método pode convergir para um mínimo local.

Verificou-se que tanto para o modelo simplificado como para o método das cascas o valor inicial arbitrado para o início da iteração de temperatura tem pouca influência nos resultados finais. Valores iniciais entre 1.000 K e 3.500 K não provocaram alterações nos resultados finais. Já para a fração de massa há maior sensibilidade. Assim, para promover a convergência do método de Newton-Raphson, a cada nova iteração foram utilizados como valores iniciais, tanto para temperatura como para fração de massa, os valores calculados na iteração anterior.

Para se estudar o comportamento do sistema de equações, isolando a influência do método de convergência, utilizou-se o software *EES – Engineering Equation Solver* 6.883 3D para o cálculo do sistema de equações do modelo simplificado. A energia interna foi obtida através de biblioteca interna ao software, ao invés de integração de polinômios. Utilizou-se a mesma função polinomial para a variação de pressão com o tempo, adaptada de Parsinejad (2005).

Os resultados obtidos com o software EES permitiram a visualização do comportamento do sistema de equações. A figura (5.13) mostra a temperatura dos produtos em função da fração de massa dos produtos. A fração de massa tem um aumento praticamente linear com o aumento de pressão. A topologia da figura (5.13) é muito parecida com a da figura (5.2), obtida com o código simplificado em FORTRAN, sendo que nas duas observa-se a presença de um mínimo local. A fração de massa não atinge o valor unitário devido às mesmas limitações do modelo simplificado expostas na seção (5.2).

O mínimo local corresponde a um valor de fração de massa de aproximadamente 0,02. Os valores de temperatura crescem para valores de fração de massa menores que 0,02. Iste deve-se ao fato de que para pequenos valores de fração de massa, as magnitudes dos termos do lado direito das equações (4.14) e (4.22) são muito próximas. Quanto menor for a fração de massa maior se torna a temperatura dos produtos para que a energia total permaneça constante (isto pode ser observado aplicando o limite para a equação (4.22)). No limite, quando $x_{\text{produtos}} \rightarrow 0$, $T_{\text{produtos}} \rightarrow \infty$.

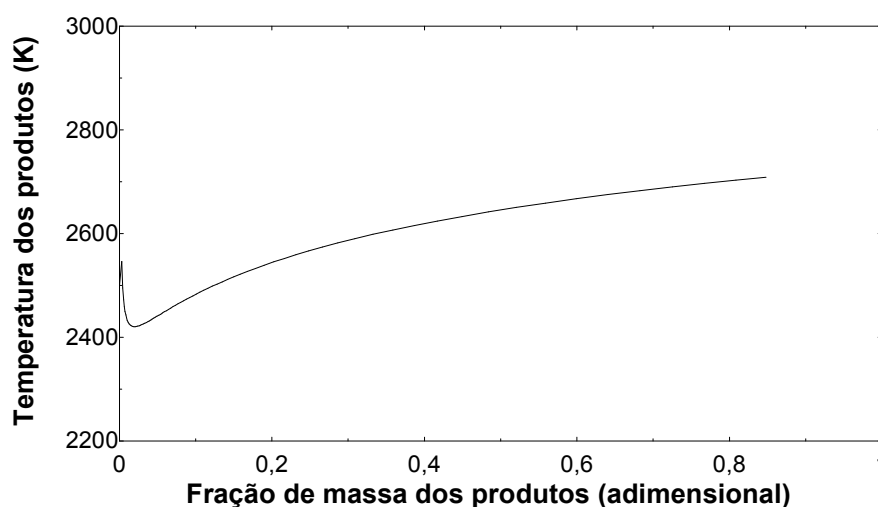


Figura 5.13 – Temperatura dos produtos em função da fração de massa dos produtos. Observa-se um mínimo local para a temperatura.

Assim, se a discretização temporal é muito refinada, podem ocorrer instabilidades na solução para os instantes iniciais,

A fim de se verificar a influência da discretização temporal na convergência do modelo simplificado, o código foi testado utilizando $n_{\text{máximo}}$ com os valores de 20, 50 e 90. A figura (5.14) mostra a variação da temperatura dos produtos com o tempo da combustão para os três valores de $n_{\text{máximo}}$. Em todos os casos há a presença do mínimo local e a topologia das três curvas é igual.

Outro fator importante no código numérico é o mecanismo de convergência do método de Newton-Raphson. Dentro deste mecanismo as derivadas parciais das funções de interesse são muito importantes. Para o caso do modelo simplificado as derivadas parciais das equações (4.14) e (4.23) são:

$$\frac{\partial v(x, T)}{\partial x_{\text{produtos}}} = -\frac{R_{g, \text{produtos}} T_{\text{produtos}}}{p} + \frac{R_{g, \text{reagentes}} T_{\text{reagentes}}}{p} \quad 5.1$$

$$\frac{\partial v(x, T)}{\partial T_{\text{produtos}}} = -\frac{R_{g, \text{produtos}} x_{\text{produtos}}}{p} \quad 5.2$$

$$\frac{\partial u(x, T)}{\partial x_{\text{produtos}}} = -u_{\text{produtos}}(T_{\text{produtos}}) + u_{\text{reagentes}}(T_{\text{reagentes}}) \quad 5.3$$

$$\frac{\partial u(x, T)}{\partial T_{\text{produtos}}} = -x_{\text{produtos}} c_{v, \text{produtos}}(T_{\text{produtos}}) \quad 5.4$$

Estas derivadas expressam a sensibilidade das variáveis intensivas v e u com relação a x_{produtos} e T_{produtos} .

As figuras (5.15), (5.16), (5.17) e (5.18) mostram o comportamento das equações (5.1), (5.2), (5.3) e (5.4) utilizando $n_{\text{máximo}}$ com os valores de 20, 50 e 90. A duração da combustão é de 60 ms conforme a figura (5.1). Para todas as equações mostradas o comportamento das derivadas parciais não sofreu alteração com o aumento da discretização temporal da combustão.

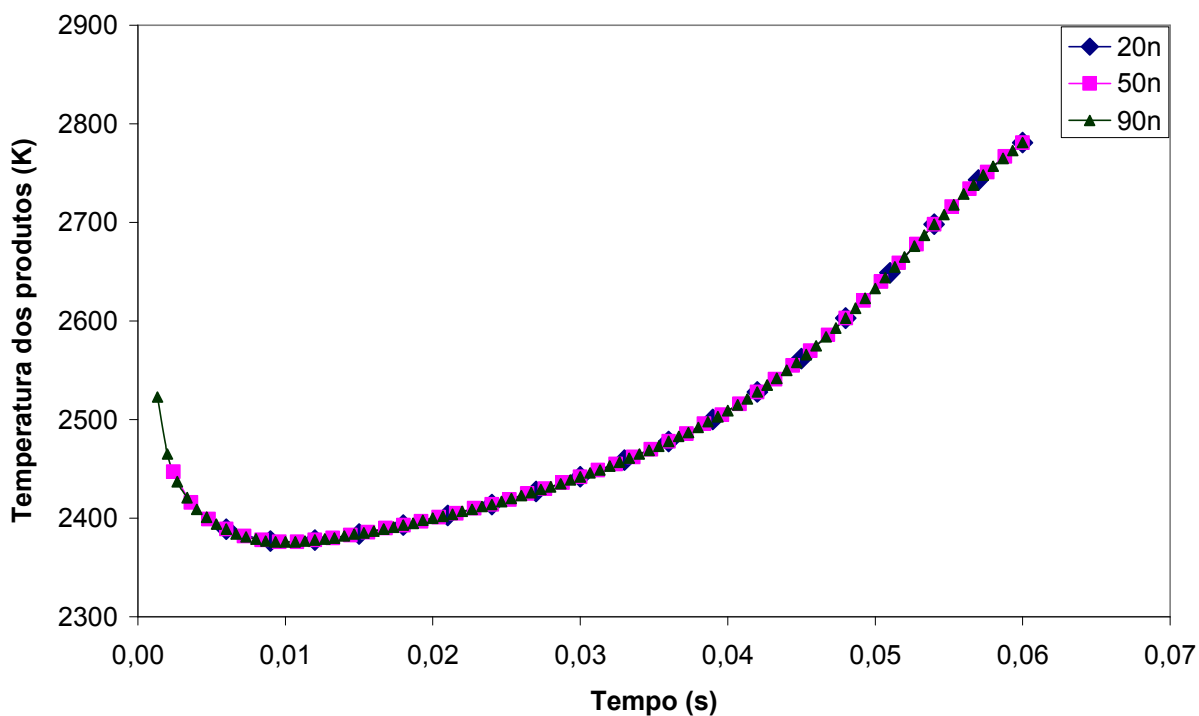


Figura 5.14 – Temperatura dos produtos com o tempo da combustão para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado. Observa-se a presença de um mínimo local em todas as curvas.

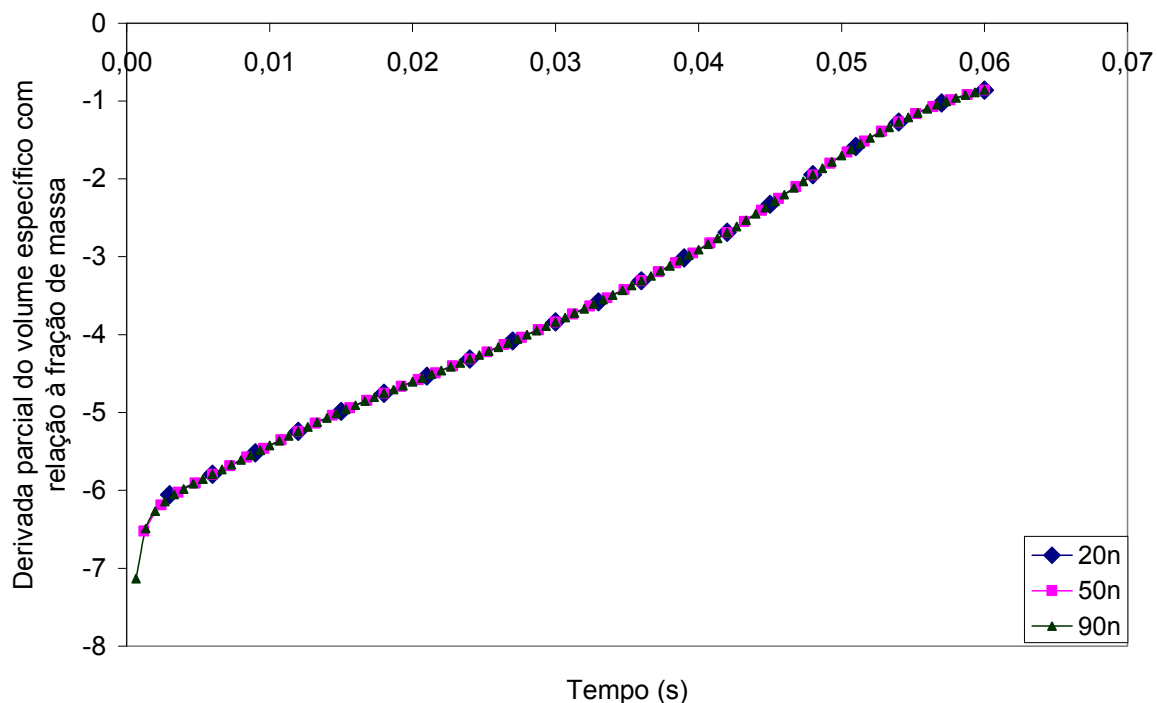


Figura 5.15 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à fração de massa dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado.

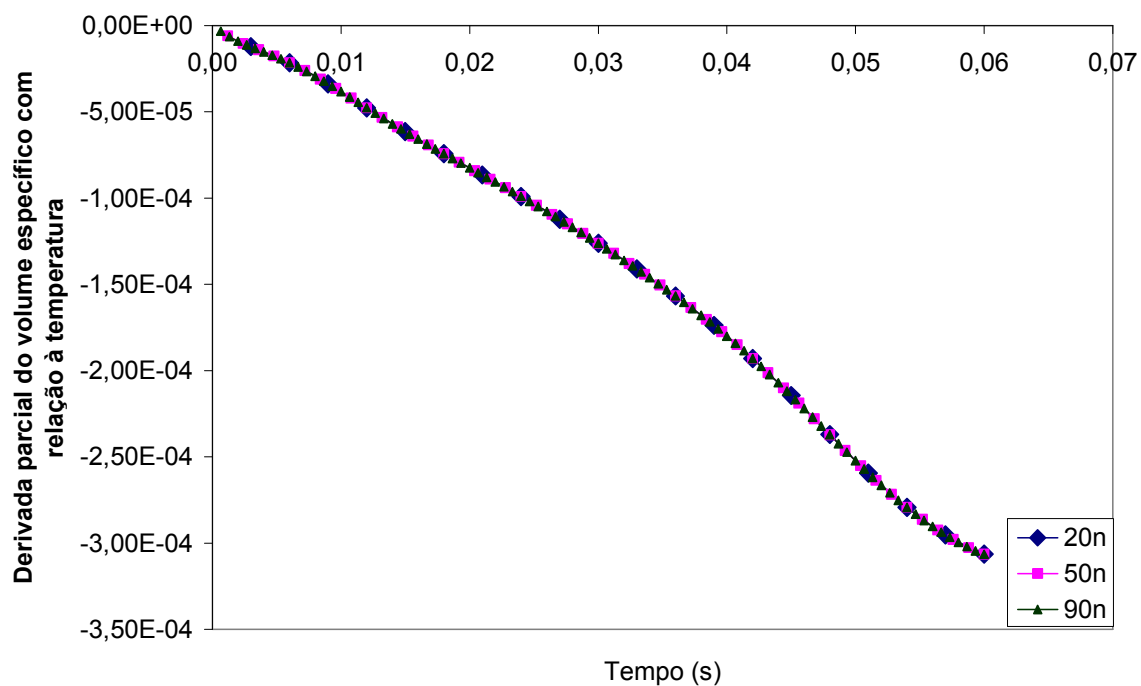


Figura 5.16 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à temperatura dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado.

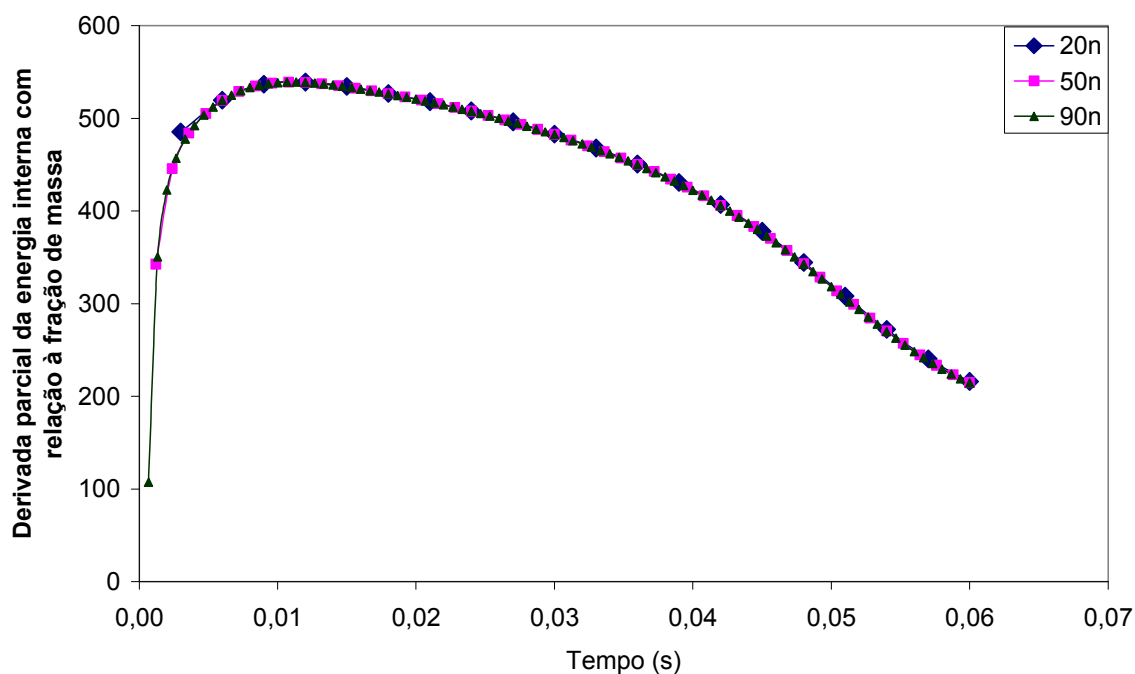


Figura 5.17 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à fração de massa dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado.

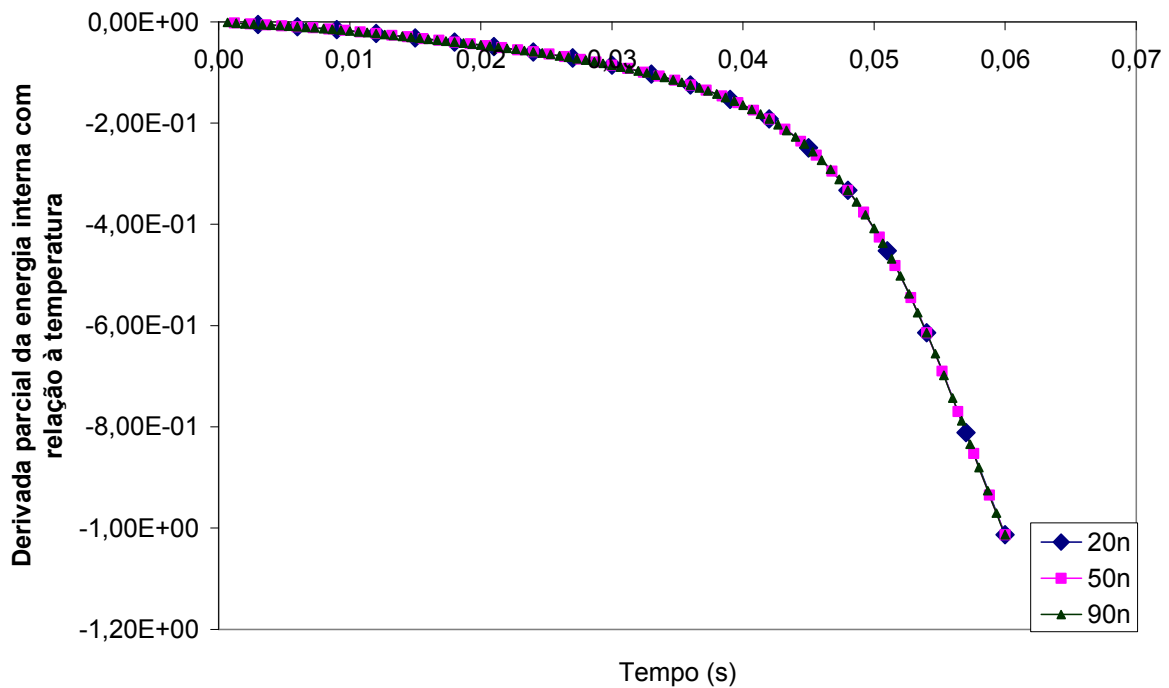


Figura 5.18 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à temperatura dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o modelo simplificado.

Na figura (5.15), observa-se que existe maior sensibilidade, expressa pela magnitude da derivada parcial, do volume específico em relação à fração de massa dos produtos nos instantes iniciais da combustão. Este efeito é originado dos altos valores de $T_{produtos}$ quando $x_{produtos}$ tende a zero, conforme a equação (5.1).

A energia interna apresenta uma sensibilidade à fração mássica que tende a $-\infty$ quando $x_{produtos}$ tende a zero (não mostrado na figura (5.17)). Quando $x_{produtos}$ cresce, a sensibilidade torna-se positiva e atinge um valor positivo máximo em algum valor intermediário de tempo (próximo a 0,01 s na figura (5.17)).

Este crescimento da sensibilidade na direção de um valor máximo positivo se deve ao crescimento do termo correspondente aos reagentes com a compressão isentrópica destes, superando em módulo o valor do primeiro termo.

As sensibilidades de v e u com relação a $T_{produtos}$ aumentam (em módulo) monotonicamente com o tempo da combustão, conforme as equações (5.2) e (5.4).

5.4 ANÁLISE NUMÉRICA PARA O MÉTODO DAS CASCAS

Conforme discutido na seção (4.3), as funções para energia interna e volume específico são calculadas de forma diferente no método das cascas relativamente ao modelo simplificado. Isto é devido à compressão isentrópica das cascas que constituem os produtos. Com isto as raízes das equações, temperatura e fração de massa da camada n a ser queimada, se alteram. Para que estas raízes se alterem as derivadas parciais das funções devem também se alterar. As figuras (5.19), (5.20), (5.21) e (5.22) mostram os valores das derivadas parciais (sensibilidades) utilizando $n_{\text{máximo}}$ com os valores de 20 para o modelo simplificado e para o método das cascas. A duração da combustão é de 60 ms conforme a figura (5.1). As derivadas parciais para o método das cascas são calculadas com as mesmas equações utilizadas no modelo simplificado porém, utilizando os valores calculados pelo método das cascas.

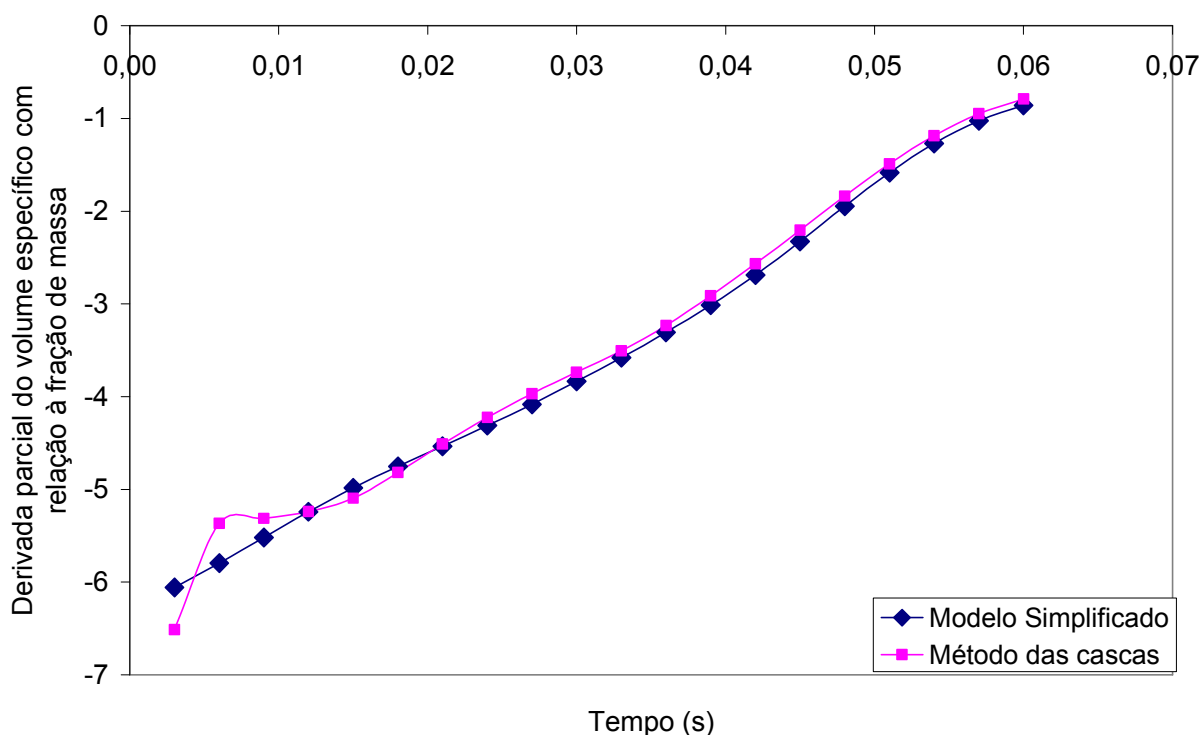


Figura 5.19 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à fração de massa dos produtos utilizando o modelo simplificado e o método das cascas.

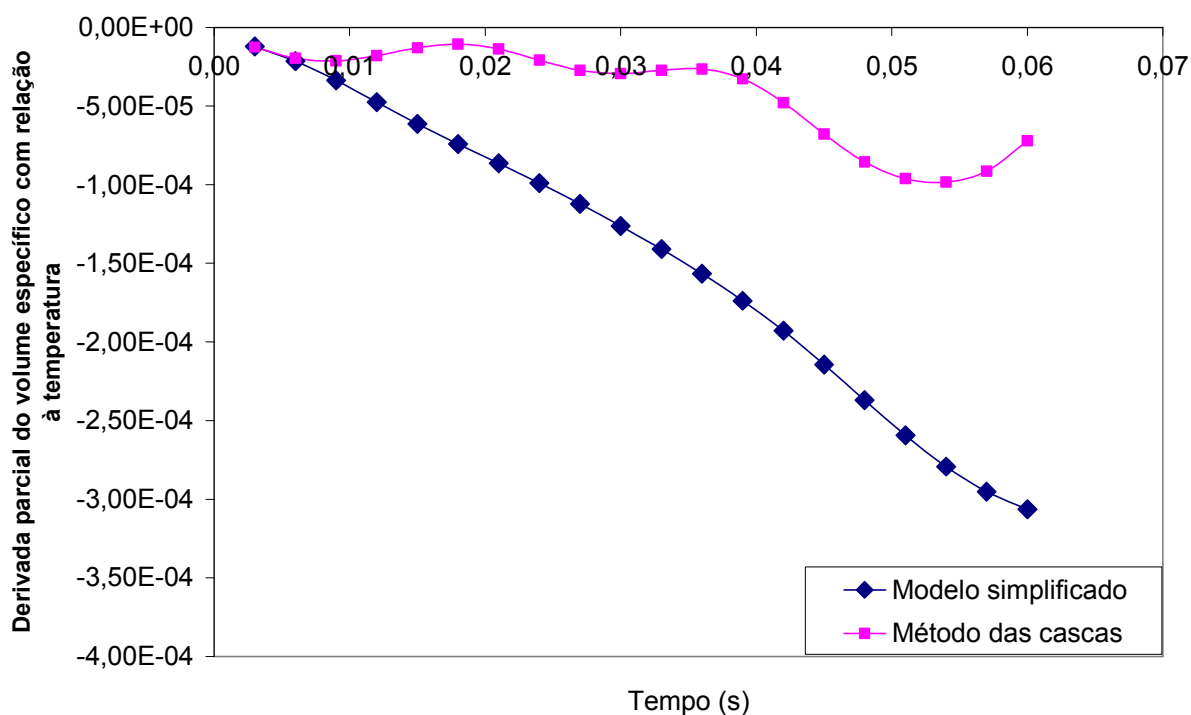


Figura 5.20 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à temperatura dos produtos utilizando o modelo simplificado e o método das cascas.

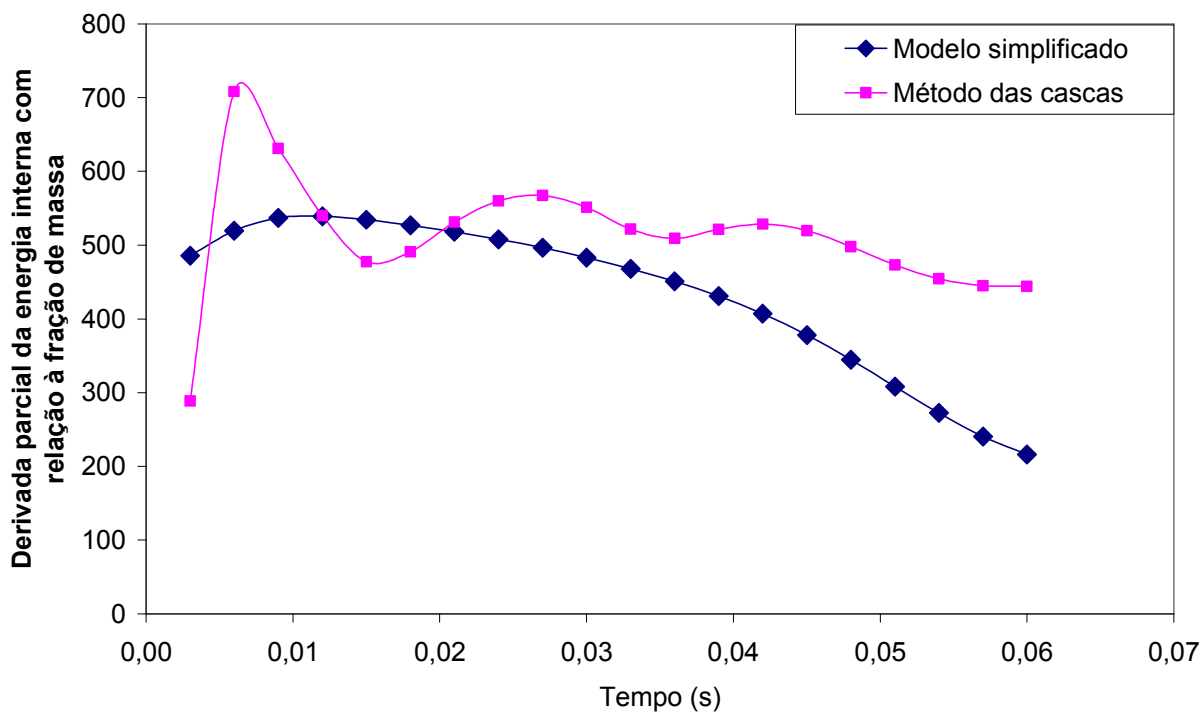


Figura 5.21 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à fração de massa dos produtos utilizando o modelo simplificado e o método das cascas.

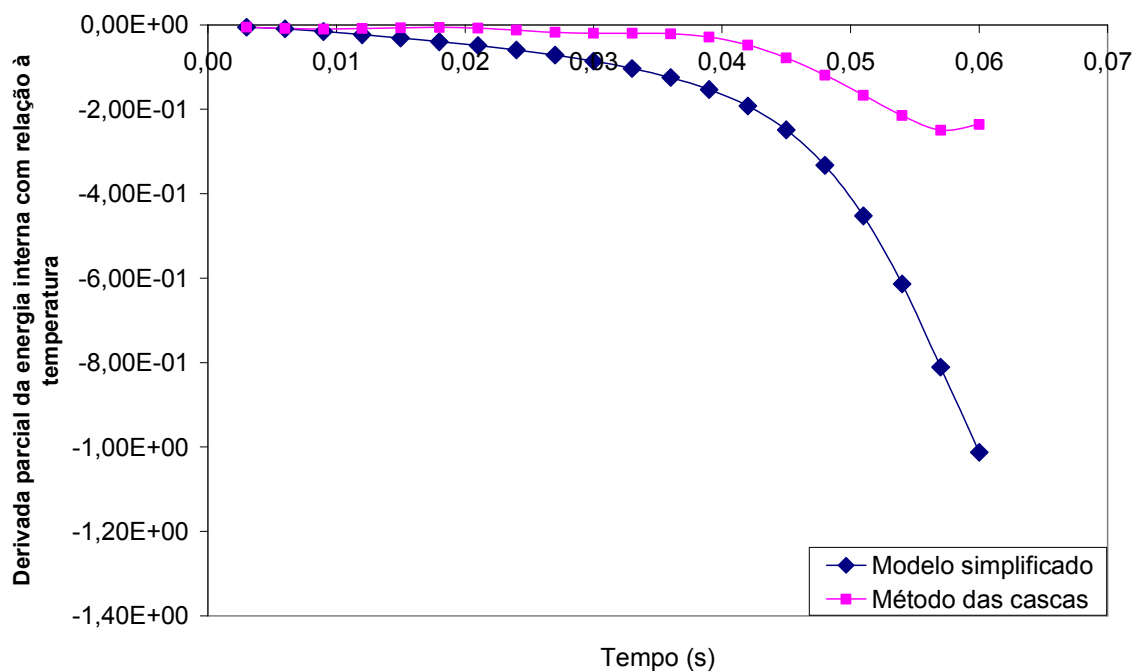


Figura 5.22 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à temperatura dos produtos utilizando o modelo simplificado e o método das cascas.

Observa-se uma oscilação dos valores das sensibilidades que se refletirão em uma oscilação dos valores calculados com o modelo de cascas para os tempos iniciais da combustão.

É interessante notar que as derivadas parciais que requerem a fração de massa para o seu cálculo apresentam a maior diferença entre os cálculos utilizando o modelo simplificado e o método das cascas. Esta diferença está em torno de uma ordem de grandeza, conforme pode ser verificado nas figuras (5.20) e (5.22).

Conforme a figura (5.4) obtida utilizando-se o modelo simplificado, a fração de massa dos produtos cresce linearmente com o aumento da pressão. Este resultado será considerado como representativo do fenômeno físico, embora já se tenha demonstrado que o método simplificado apresenta deficiência para descrever o experimento de referência. Estas deficiências, no entanto não alteram a relação linear entre o aumento de pressão e a fração de massa, alteram apenas o coeficiente desta relação. Quanto maior a discretização da curva de pressão versus tempo, menor é a variação de massa observada entre dois instantes consecutivos.

A tabela (5.3) mostra os valores de fração de massa da primeira casca queimada para diferentes discretizações temporais.

Tabela 5.3 – Valores da fração de massa da primeira casca queimada para diferentes discretizações temporais utilizando o método das cascas.

$n_{\text{máximo}}$ (número total de	Fração de massa da primeira casca queimada (n=1)
10	0,008013
20	0,004033
30	0,003214

Como foi discutido na seção (5.3) quando $x_{\text{produtos}} \rightarrow 0$, $T_{\text{produtos}} \rightarrow \infty$. Assim a discretização temporal irá afetar os resultados em termos de fração de massa e de temperatura. Se na mesma seção (5.3) mostrou-se que os resultados para o modelo simplificado não são afetados pela discretização temporal o mesmo não pode ser afirmado para o método das cascas. A figura (5.23) mostra a variação da temperatura da primeira casca queimada para diversas discretizações temporais utilizando o método das cascas. Cada curva representa uma linha isentrópica diferente.

Cada casca será comprimida isentropicamente com relação à temperatura de sua respectiva combustão, conforme descrito na seção (4.3). Assim se a temperatura de referência é diferente, a temperatura resultante da compressão isentrópica também será outra. A curva isentrópica será diferente. Além disso, como a razão entre calores específicos γ é função da temperatura este será mais um fator que irá interferir no cálculo da compressão isentrópica das cascas queimadas, já que estará sendo calculada utilizando as temperaturas de uma determinada linha isentrópica conforme a temperatura de referência. A figura (5.24) mostra a variação da razão entre calores específicos da primeira casca queimada para diversas discretizações temporais utilizando o método das cascas.

A figura (5.25) mostra a variação da energia interna da primeira casca queimada para diversas discretizações temporais utilizando o método das cascas. A energia interna é avaliada utilizando as temperaturas mostradas na figura (5.26). A figura (5.27)

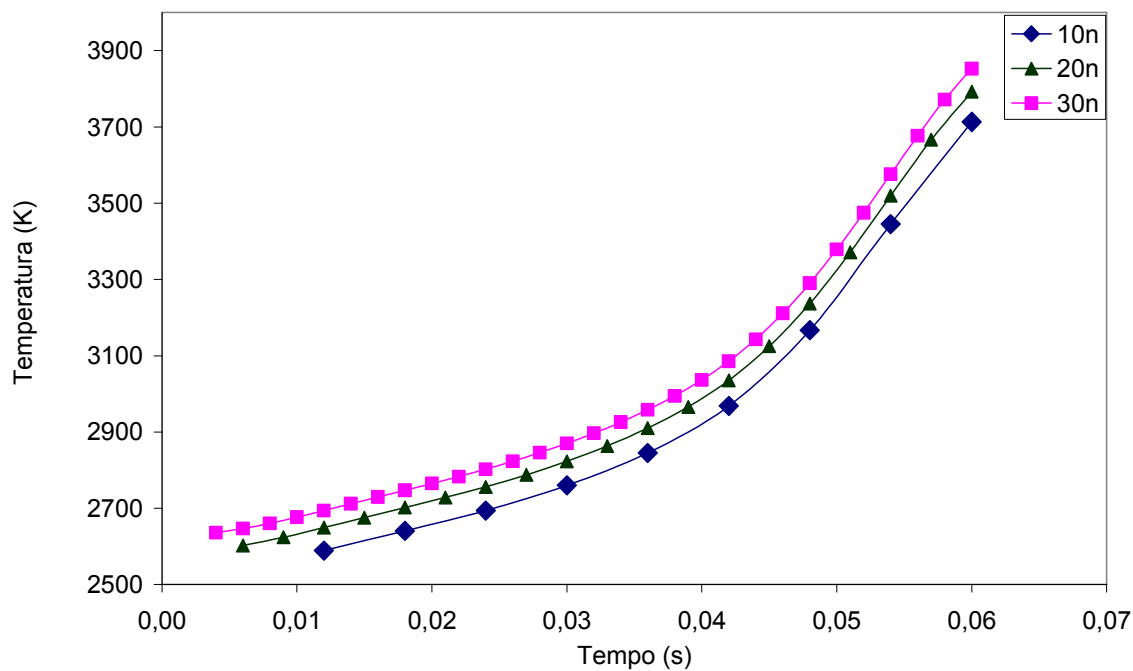


Figura 5.23 – Variação com o tempo da temperatura da primeira casca queimada utilizando o método das cascas para diversas discretizações temporais da combustão. A temperatura é mostrada somente a partir da segunda iteração.

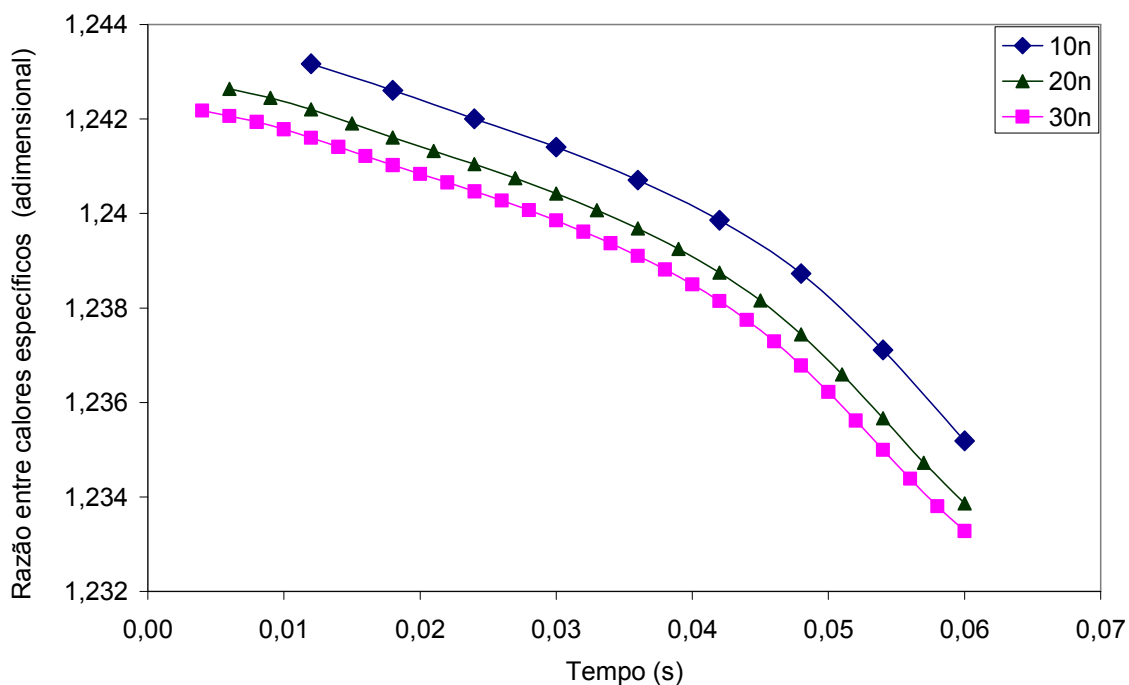


Figura 5.24 – Variação com o tempo da razão entre calores específicos da primeira casca queimada utilizando o método das cascas para diversas discretizações temporais da combustão. A razão é mostrada somente a partir da segunda iteração.

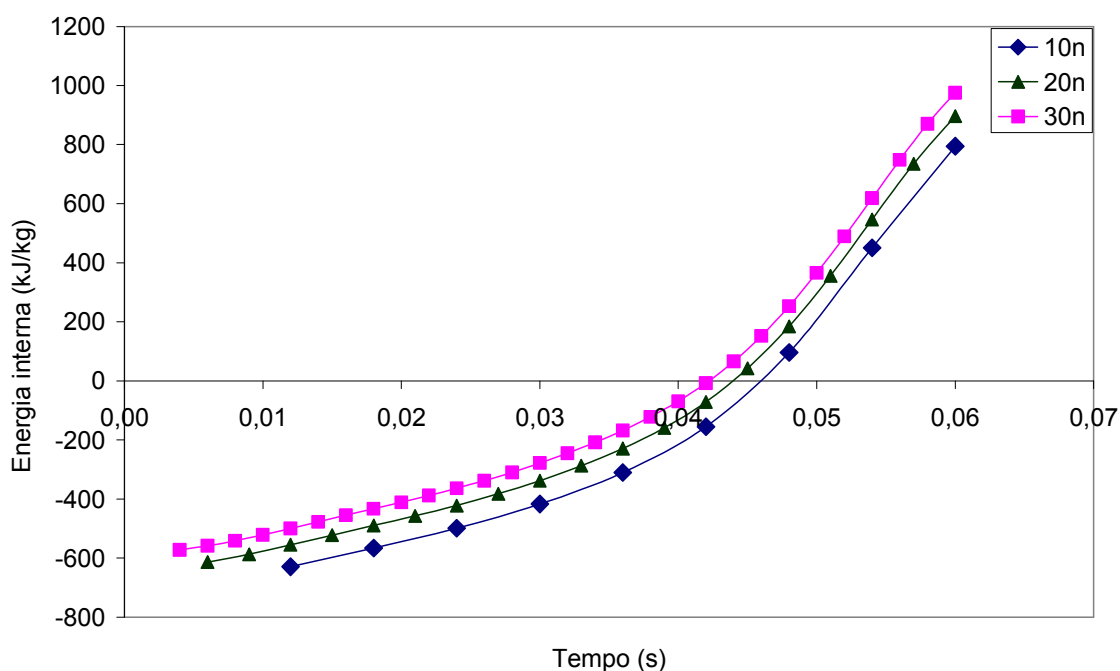


Figura 5.25 – Variação com o tempo da energia interna da primeira casca queimada utilizando o método das cascas para diversas discretizações temporais da combustão. A energia interna é mostrada somente a partir da segunda iteração.

mostra o somatório do produto entre a energia interna e sua respectiva fração de massa para as cascas queimadas. Este somatório corresponde ao primeiro termo do lado direito da equação (4.28). Observa-se que embora a variação de T e u sejam monotônicas, a variação de x não é, resultando na oscilação observada em (5.25).

As figuras (5.26), (5.27), (5.28) e (5.29) mostram a variação das derivadas parciais (sensibilidades) calculadas com as equações (5.1), (5.2), (5.3) e (5.4) utilizando $n_{\text{máximo}}$ com os valores de 10, 20 e 30 para o método das cascas.

Observa-se que conforme $n_{\text{máximo}}$ cresce, aumentam as oscilações nos valores das derivadas parciais. Pode-se também observar que as derivadas parciais que utilizam a fração de massa em seu cálculo apresentam as maiores diferenças nos valores finais. Estas diferenças nos valores das derivadas parciais mostram que a função de interesse, energia interna ou volume específico, terá raízes diferentes conforme se altere a discretização temporal.

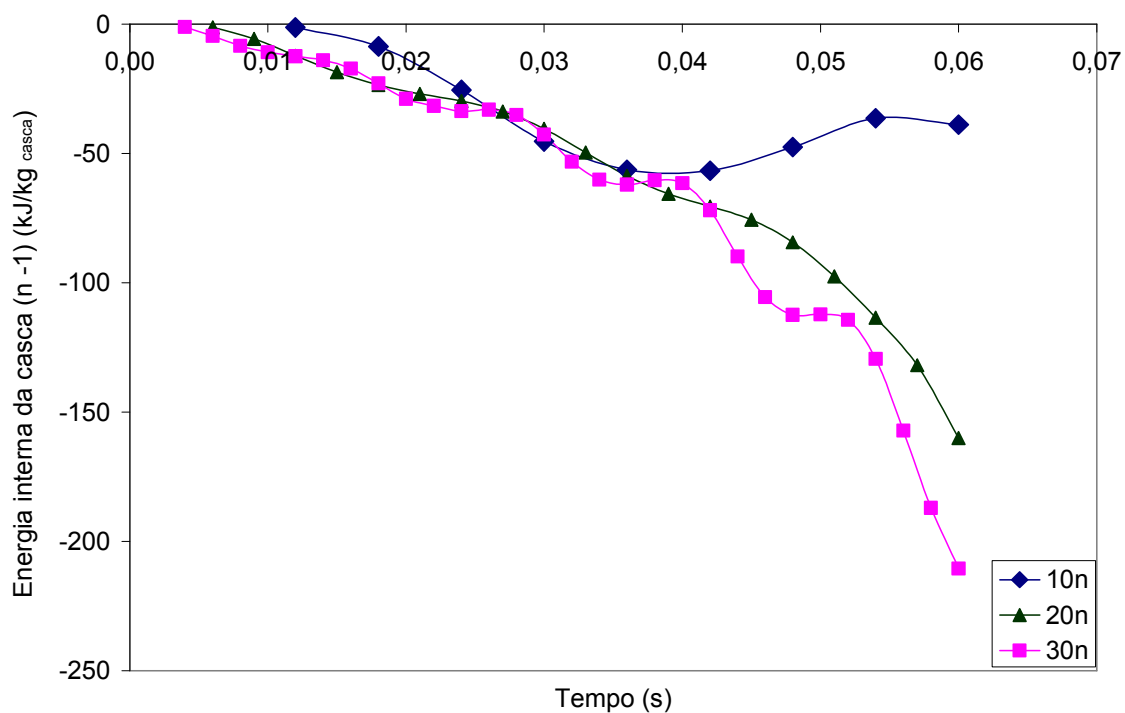


Figura 5.26 – Variação com o tempo do somatório do produto entre a energia interna e a respectiva fração de massa para as cascas queimadas utilizando o método das cascas para diversas discretizações temporais da combustão. O somatório é mostrado somente a partir da segunda iteração.

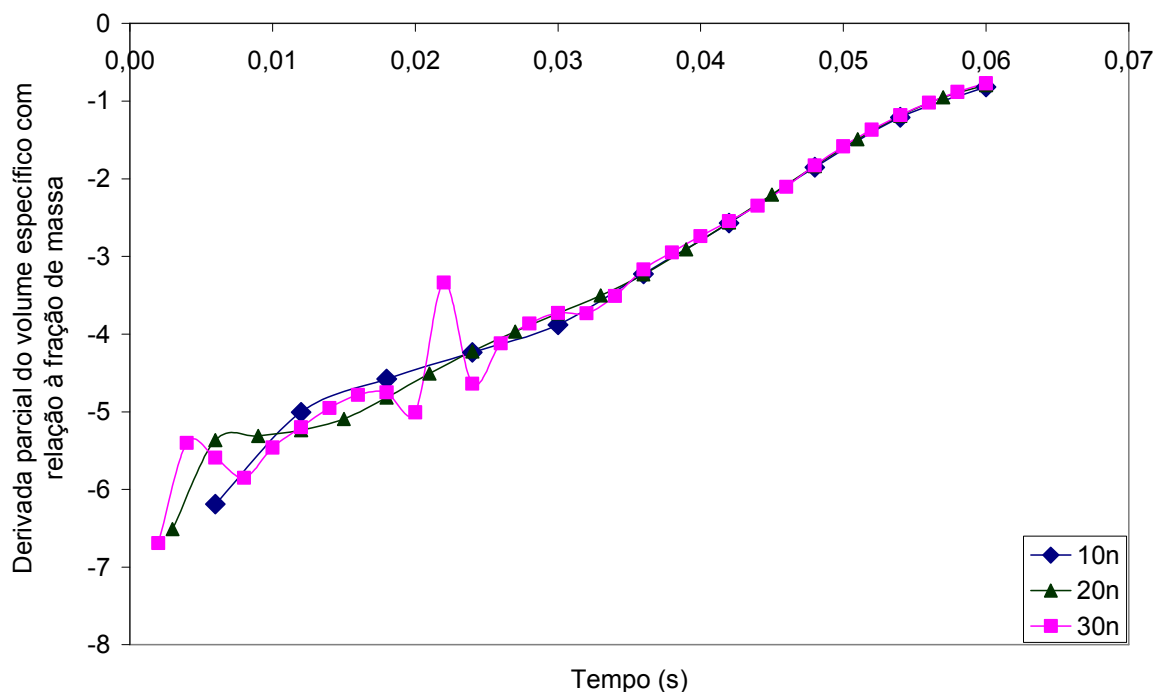


Figura 5.27 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à fração de massa dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.

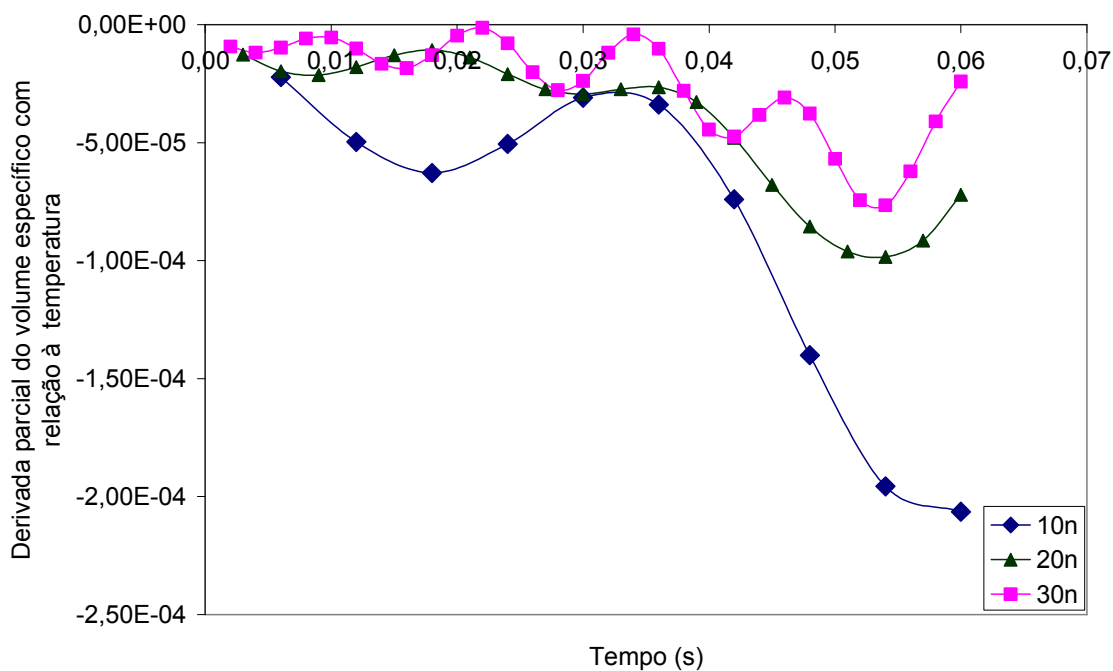


Figura 5.28 – Variação com o tempo da derivada parcial da função volume específico em relação à temperatura dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.

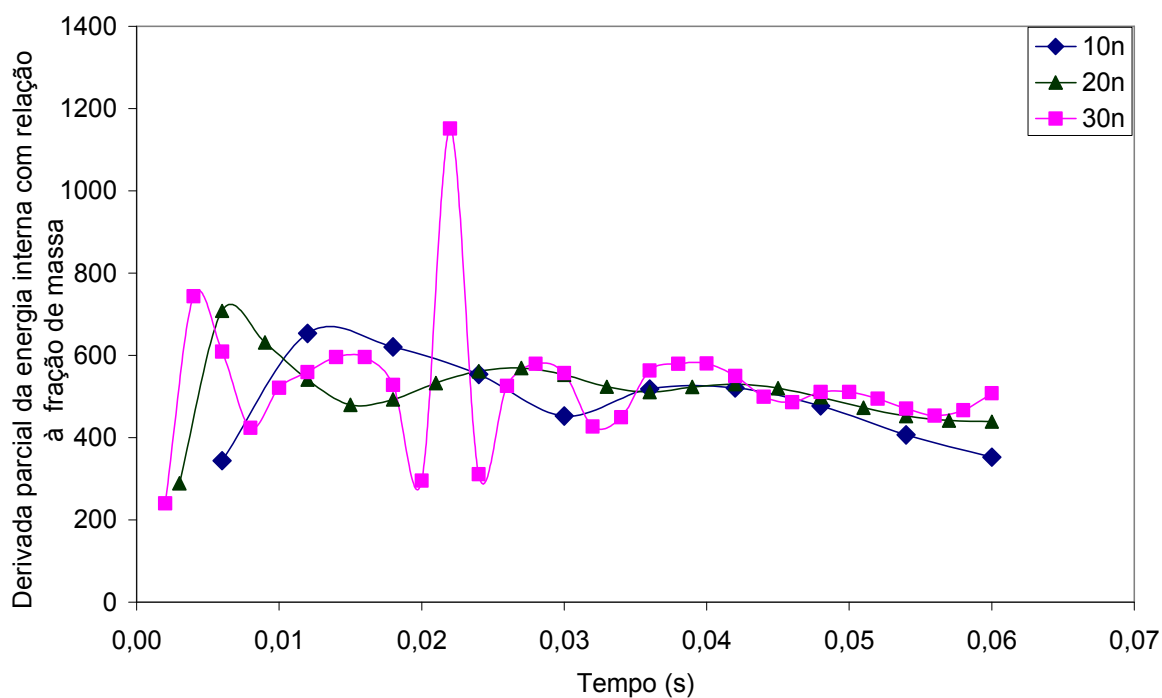


Figura 5.29 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à fração de massa dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.

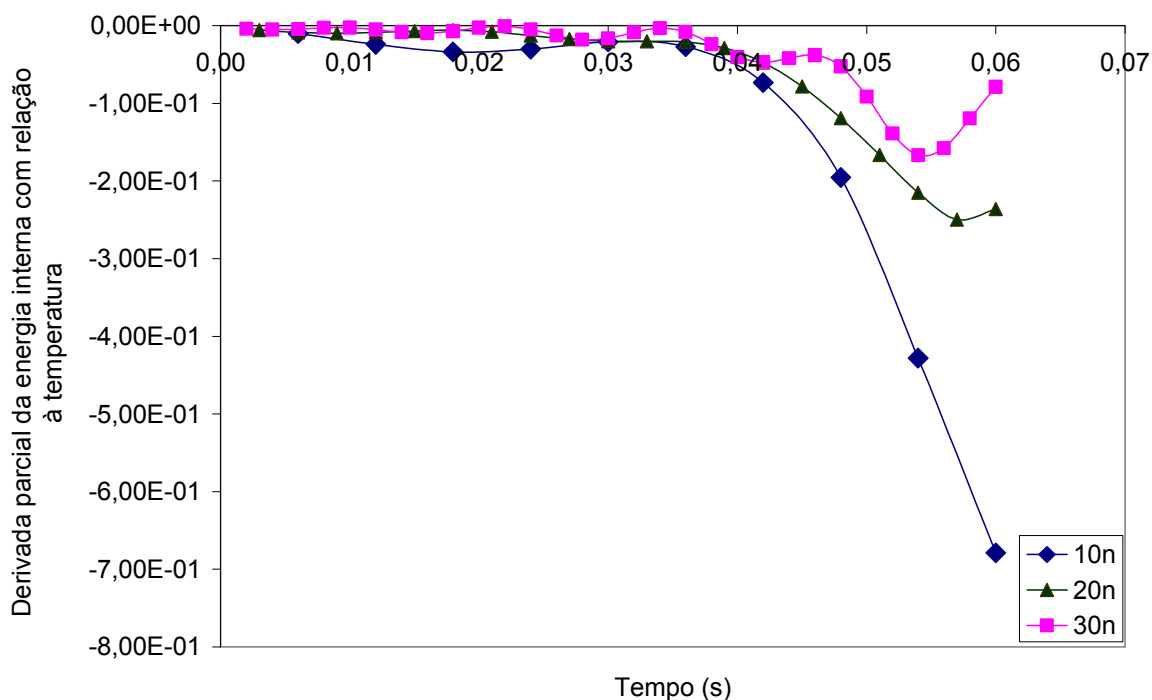


Figura 5.30 – Variação com o tempo da derivada parcial da função energia interna em relação à temperatura dos produtos para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.

É possível que uma mudança no método numérico utilizado pudesse levar à melhores características de convergência. Outros métodos não foram explorados neste trabalho.

5.4.1 Análise do Número de Cascas Necessárias

Como foi discutido na seção (5.4) a discretização temporal altera o resultado final do método das cascas, o que não ocorreu para o modelo simplificado. No entanto o modelo simplificado mostrou não ser exato na descrição do experimento de interesse. Assim se faz necessário que se encontre o ponto de operação, em termos de discretização temporal, para o método das cascas.

Os parâmetros principais de comparação para a determinação do ponto de operação do método das cascas são a temperatura dos produtos, a fração de massa dos produtos e o raio do reator. A fração de massa e o raio da chama ao final da combustão devem ter o valor unitário e o valor do raio do reator respectivamente. Estes serão usados como parâmetros para checar se a solução do método das cascas converge para valores finais coerentes.

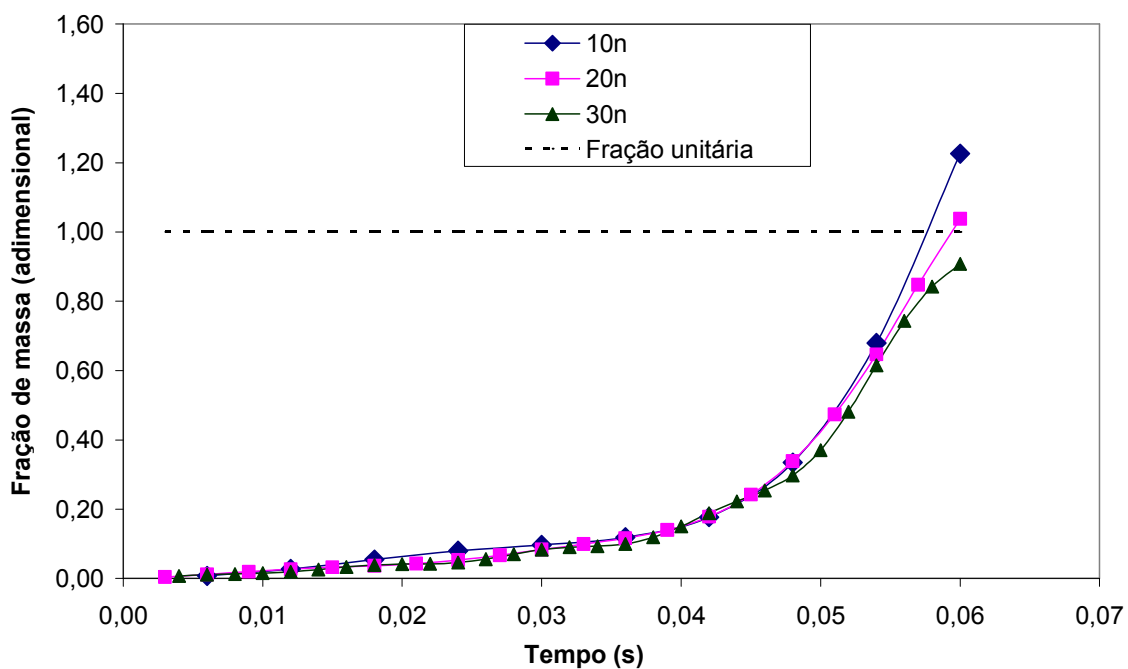


Figura 5.31 – Variação da fração de massa dos gases queimados com o tempo para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.

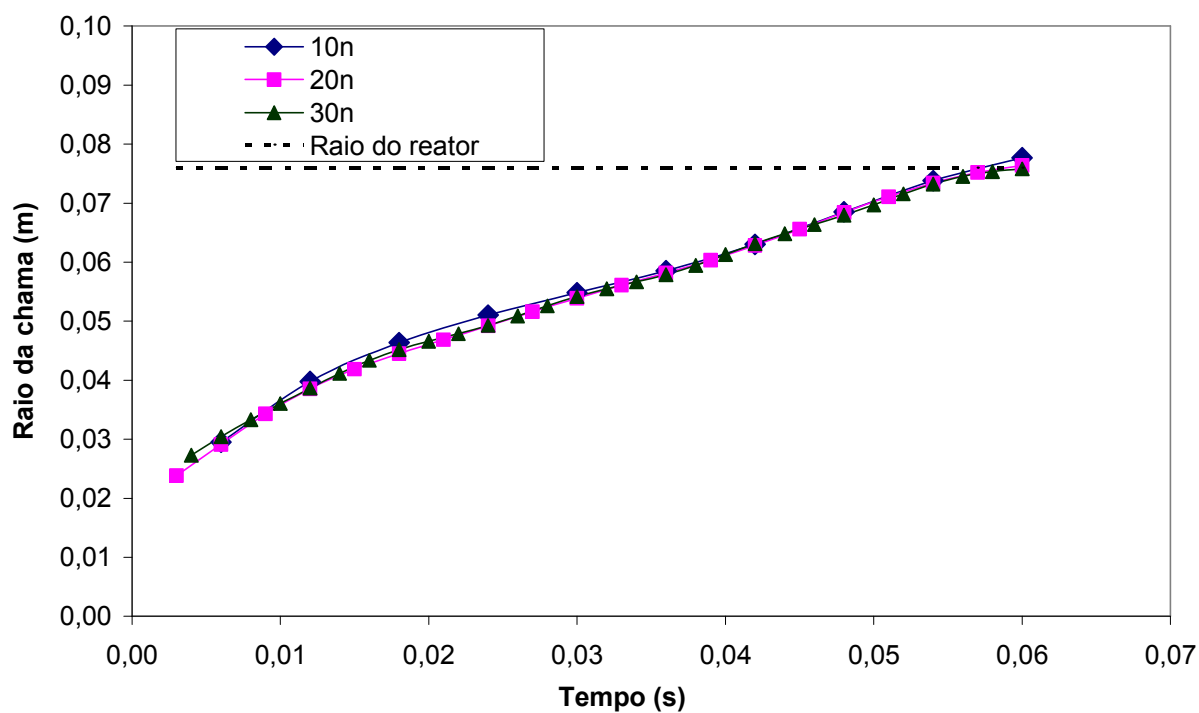


Figura 5.32 – Variação do raio da chama com o tempo para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.

As figuras (5.31) e (5.32) mostram a variação da fração de massa e raio da chama calculados em função do tempo para diferentes discretizações da curva de pressão.

Para a o raio da chama a diferença entre os valores calculados com diferentes $n_{\text{máximo}}$ é pequena. Já para a fração de massa ela é maior em termo percentuais. Observa-se na figura (5.31) que um valor de $n_{\text{máximo}}$ entre 20 e 30 fornece valores finais adequados. A tabela (5.4) mostra os valores finais de fração de massa e raio da chama para diferentes discretizações temporais.

Tabela 5.4 – Valores da fração de massa da primeira casca queimada para diferentes discretizações temporais utilizando o método das cascas.

$n_{\text{máximo}}$ (número total de cascas)	Fração de massa (adim)	Raio da chama (m)
22	1,02285	0,076319
23	1,00312	0,076210
24	0,97619	0,076057

Deve-se também considerar o efeito do número de cascas na taxa de aparecimento de gases queimados que aparece na fórmula para o calculo da velocidade de queima. Esta taxa é expressa como o quociente entre a variação da fração de massa dos produtos com a variação do tempo (dx/dt). A figura (5.33) mostra a variação da taxa de aparecimento dos gases queimados com o tempo da combustão para diversas discretizações temporais utilizando o método das cascas. Como era de se esperar, existem elevadas oscilações.

A fim de amortecer as oscilações mostradas na figura (5.33) construiu-se uma função exponencial para a fração de massa dos gases queimados em função do tempo. Para se obter a taxa de aparecimento de gases queimados basta que se derive a função polinomial em relação ao tempo. A função foi construída utilizando-se os dados obtidos com o método da casca para uma discretização temporal com 23 cascas, o ponto de operação selecionado. A figura (5.34) mostra os resultados de fração de massa obtidos com o código computacional e a curva exponencial ajustada a estes valores. A equação (5.5) é a equação ajustada. A equação (5.5) foi utilizada para a obtenção dos resultados mostrados na figura (5.12).

$$x_{\text{produtos}}(t) = 0,0074 * \exp(81,75 * t) \quad 5.5$$

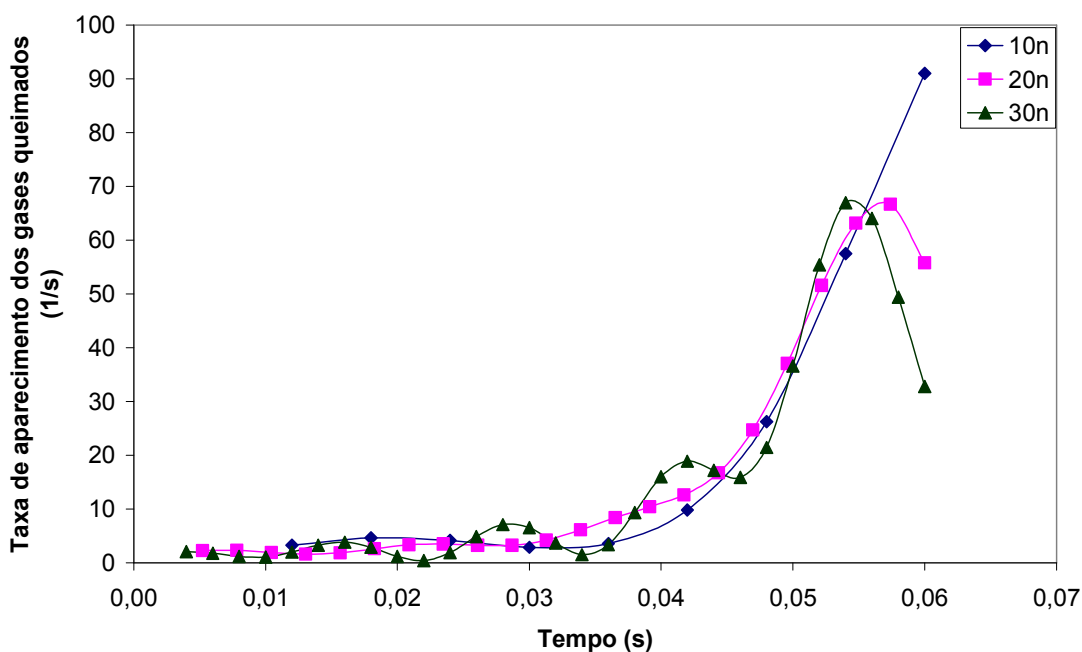


Figura 5.33 – Variação com o tempo da taxa de aparecimento de gases queimados para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.

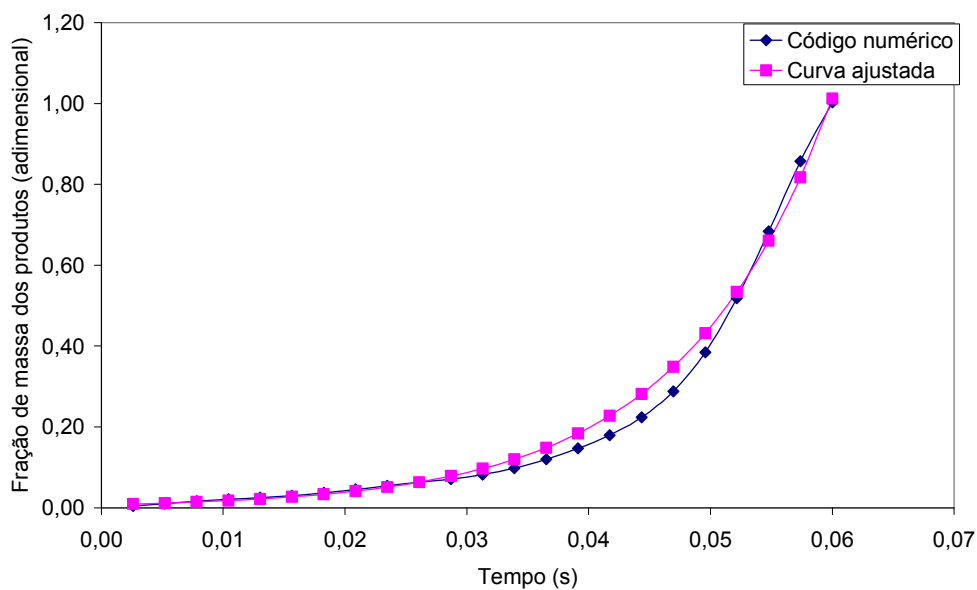


Figura 5.34 – Variação com o tempo da fração de massa de gases queimados obtidos com o código numérico para o método das cascas e através da equação (6.5).

A figura (5.35) mostra a variação da temperatura da camada n conforme a combustão avança para diversas discretizações temporais. Os instantes iniciais da

combustão são marcados por grandes oscilações que são mais acentuadas para maiores discretizações temporais.

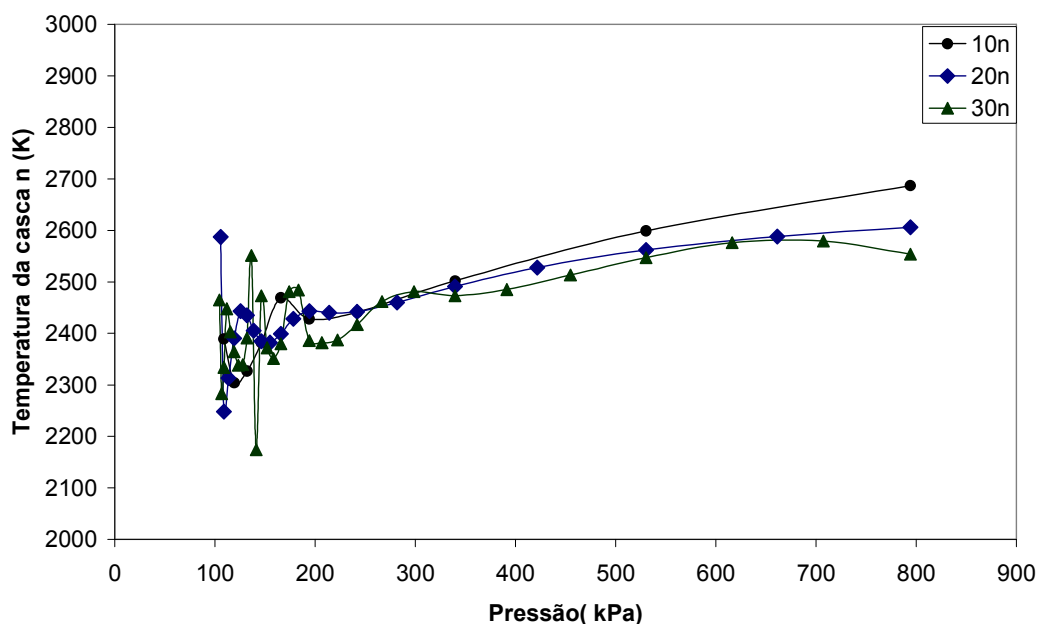


Figura 5.35 – Variação com a pressão da temperatura da casca n para diversas discretizações temporais da combustão utilizando o método das cascas.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho contribuiu-se para o desenvolvimento do estudo da propagação de chamas pré-misturadas em reator de volume constante. Desenvolveram-se as condições teóricas necessárias para a obtenção de velocidade de queima de combustíveis de interesse utilizando reatores de volume constante bem como para o entendimento físico do fenômeno da propagação da chama. Estabeleceram-se de forma clara e consistente definições para velocidades de queima e de chama. Descreveram-se as principais metodologias para a obtenção de velocidade de queima de reagentes pré-misturados em reator de volume constante. Propuseram-se ferramentas de análise termodinâmicas para o estudo da propagação de chama de reagentes pré-misturados em reator de volume constante que pudessem ser comparadas com dados disponíveis na literatura.

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho pode-se concluir que:

- Há dois métodos principais para obtenção da velocidade de queima de reagentes pré-misturados em reator de volume constante. São eles o método ótico e o método termodinâmico;
- O método ótico é aplicável no início da combustão e tem seus resultados influenciados pela espessura da chama, pelo fenômeno do estiramento da chama e pode ainda sofrer influência da energia depositada pelos eletrodos. Já o método termodinâmico é aplicável para raios de chama com valores superiores a 50% do raio do reator e seus resultados são pouco influenciados pela espessura e estiramento da chama bem como pela energia depositada pelos eletrodos;
- O método ótico permite o estudo de instabilidades hidrodinâmicas na superfície da chama enquanto o método termodinâmico não leva em consideração a topologia da superfície da chama;
- O método ótico fornece resultados de velocidade de chama que devem ser transformados para a respectiva velocidade de queima. O método termodinâmico fornece diretamente resultados de velocidade de queima;
- O método ótico permite a determinação, por experimento, de um **ponto** de velocidade de chama, e conseqüentemente de queima, ou seja, um ponto de velocidade de queima versus pressão e temperatura dos reagentes a cada experimento. Já o método termodinâmico fornece uma **curva**, uma coleção de pontos, de velocidade de queima versus pressão e temperatura dos reagentes a cada experimento;
- Pode-se construir uma bancada experimental que utilize tanto o método ótico como o método termodinâmico, inclusive, permitindo o uso dos dois simultaneamente;
- Os modelos termodinâmicos propostos neste trabalho construídos com base nas conclusões anteriores e em conceitos termodinâmicos se mostraram aplicáveis para o cálculo da velocidade de queima de reagentes pré-misturados em reator de volume constante;
- O método simplificado forneceu resultados coerentes de pressão e temperatura finais dos produtos, apresenta boa estabilidade numérica (não há oscilação dos resultados para os instantes iniciais da combustão) e não é afetado pela discretização temporal da combustão. No entanto o método simplificado fornece

resultados de fração de massa dos produtos defasados em relação ao observado no experimento de referência, o que inviabiliza a obtenção de resultados de velocidade de queima;

- O método das cascas forneceu resultados coerentes de pressão e temperatura finais dos produtos, apresentou instabilidades numéricas para os instantes iniciais da combustão e seus resultados foram diferentes conforme a discretização temporal da combustão (número de cascas). Foi necessário uma metodologia para encontrar um ponto de operação em termos do número de cascas para a combustão. O cálculo no ponto de operação forneceu resultados de velocidade de queima semelhantes aos resultados de referência obtidos na literatura;
- O modelo simplificado foi importante para o acoplamento entre os mecanismo físicos da propagação da chama e sua descrição matemática. Isto se deu através da verificação dos polinômios para o cálculo de calor específico a pressão constante e para o cálculo de energia interna, do estudo do comportamento da temperatura e fração de massa dos produtos com o desenvolvimento da combustão além do estudo do comportamento do método de Newton-Raphson. O método das cascas foi o método efetivamente utilizado para o cálculo da velocidade de queima de interesse no trabalho;

Com base nas conclusões acima listadas recomenda-se que:

- Iniciar a utilização do método das cascas para frações de massa com valor de no mínimo 10 centésimos do total de modo a evitar instabilidades numéricas nos instantes iniciais da combustão;
- Testar outros métodos de solução de sistemas não lineares, incluindo métodos de procura, de forma a utilizar algum algoritmo mais estável para as iterações, principalmente para os instantes iniciais da combustão;
- Acoplar o código numérico do método das cascas com o código numérico *CEA/NASA – Chemical Equilibrium with Applications*. Este último código calcula as propriedades termodinâmicas de equilíbrio para cada casca sob determinada temperatura e pressão. A casca poderia então ser composta por uma mistura de

gases com a presença de CO e NO entre outras espécies químicas, aproximando o código das condições reais do experimento;

- Projetar e construir um reator de volume constante para geração de dados experimentais de velocidade de chama e de queima;

Com relação ao projeto de um **reator** de volume constante recomendado acima, deve-se levar em consideração:

- Dimensões mínimas de chama para medições óticas, afetadas pela quantidade de energia depositada pelos eletrodos de ignição;
- Dimensões máximas de chama para medições óticas, limitadas pelo aumento de pressão no interior do reator que resulta no aumento da complexidade matemática da relação entre velocidade de chama e de queima;
- Dimensões mínimas de chama para medições termodinâmicas de forma que exista sensibilidade para medições de acréscimo de pressão;
- Dimensões de início de instabilidade superficiais de chama quando esta cresce até um certo valor crítico;
- Relações entre dimensões de chama e dimensões do reator com surgimento de instabilidades hidrodinâmicas na superfície da chama;
- Relações entre as dimensões do reator, da chama e transição para o regime de combustão turbulenta;
- Relação entre medições termodinâmicas e superfície da chama (esfericidade, instabilidades superficiais, combustão turbulenta);
- Relações entre as dimensões e geometria do reator afetando a esfericidade da chama;

Assim, sugere-se uma geometria cilíndrica para um reator experimental, onde o diâmetro seja levemente diferente do comprimento, para que se atenue um possível fenômeno de ressonância acústica. O reator cilíndrico é de mais construção fácil, considerando a utilização do método ótico e termodinâmico em um único aparato. Além disso pode-se estudar o efeito de uma geometria não esférica na propagação da chama.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agrawal, D., *Combustion and Flame*, Vol. 42, pp. 243-252, 1981.

Aung, K. T., Hassan, M. I., Faeth, G. M., "Flame Stretch Interactions of Laminar Premixed Hydrogen/Air Flames at Normal Temperatures and Pressure", *Combustion and Flame*, Vol. 109, pp. 1-24, 1997.

Bertoldi, D., "Simulação Numérica em Motores a Combustão Interna à Gás Natural", Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

Bradley, D., Gaskell, P. H., and Gu, X. J., "Burning Velocities, Markstein Numbers and flame quenching for Spherical Methane-Air Mixtures: A Computational Study", *Combustion and Flame*, Vol. 104, pp. 176-198, 1996.

Bradley, D., Hicks, R. A., Lawes, M., Sheppard, C. G. W., and Woolley, R., "The Measurement of Laminar Burning Velocities and Markstein Numbers for Iso-octane-Air and Iso-octane-n-Heptane-Air Mixtures at High Temperatures and Pressures in an Explosion Bomb", *Combustion and Flame*, Vol. 115, pp. 126-144, 1998.

Bradley, D., Lawes, M., and Mansour, M. S., "Explosion Bomb Measurements of Ethanol-Air Laminar Gaseous Flame Characteristics at Pressures up to 1,4 MPA", *Combustion and Flame*, Vol. 156, pp. 1462-1470, 2009.

Borghi, R., em "Recent Advances in the Aerospace Sciences" (C. Bruno e C. Casci, eds), Plenum, New York, 1985.

Bui-Pham, M., Miller, J. A., Peters, N., Twentieth-Fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1309, 1994.

Cashdollar, K. L., Zlochower, I. A., Green, G. M., Thomas, R. A., Hertzberg, M, "Flammability of Methane, Propane, and Hydrogen Gases", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 13, pp. 327-340, 2000.

Checkel, M. D., Ting, D. S.-K., "Turbulence Effects on Developing Turbulent Flames in a Constant Volume Combustion Chamber", *Proceedings of the International Congress and Exposition of SAE*, Technical Paper #930867, 1993.

Chen, Z., Yiguang, J., "On the Accurate Determination of Flame Speeds at Normal and Elevated Pressures by Using a Spherical Bomb: the Effects of Compression and Stretch", *Proceedings of the 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Technical Paper AIAA 2007-378, 2007.

Damkohler, G. Z., *Elektrochem.*, Vol. 46, p. 601, 1940.

Egolfopoulos, F. N., Cho, P., Law, C. K., *Combustion and Flame*, Vol. 76, pp. 375-391, 1989.

Frenklach, M., Wang, H., Rabinowitz, M. J., *Prog. Energy Combust. Sci.*, pp. 18-47, 1992.

Glassman, I., "Combustion", Third Edition, Academic Press, London, U. K., 630 p, 1996.

Göttgens, J., Mauss, F., Peters, N., *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, p. 129, 1992.

Gu, X. J., Haq, M. Z., Lawes, M., Woolley, R., "Laminar Burning Velocity and Markstein Lengths of Methane-Air Mixtures", *Combustion and Flame*, Vol. 121, pp. 41-58, 2000.

Halter, F., Foucher, F., Landry, L., Mounaïm-Rousselle, C., "Effects of dilution by Exhaust Gases on the flame Reactivity", *Proceedings of the 21st ICDERS*, 2007.

Heywood, J. B., *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, 1988.

Hildebrand, F. B., Introduction to Numerical Analysis, 3rd ed, Dover Publications INC, 1974.

Huang, Z., Zhang, Y., Zeng, K., Liu, B., Wang, Q, Deming, J., "Measurements of Laminar Burning Velocities for Natural Gas-Hydrogen-Air Mixtures", Combustion and Flame, Vol. 146, pp. 302-311, 2006.

Kido, H., Nakashima, K, Masaya, N., Hashimoto, J., "Experimental Study on the Configuration and Propagation Characteristics of Premixed Turbulent Flame", JSAE Review, Vol. 22, pp. 131-138, 2001.

Huang, Z., Wang, Q, Yu, J., Zhang, Y., Zeng, K., Haiyan, M., Deming, J., "Measurements of Laminar Burning Velocities for Dimethyl Ether-Air Premixed Mixtures", Fuel, Vol. 86, pp. 2360-2366, 2007.

Law, C. K., "Combustion Physics", Cambridge University Press, Cambridge U. K., 742 p. , 2006.

Liao, S. Y., Jiang, D. M., Huang, Z,H., Zeng, K., , Cheng, Q., "Determination of Laminar Burning Velocities for Mixtures of Ethanol and Air at Elevated Temperatures", Applied Thermal Engineering, Vol. 27, pp. 374-380, 2007.

Metghalchi, M., Keck, J. C., "Laminar Burning Velocity of Propane-air Mixtures at High Temperature and Pressure" Combustion and Flame, Vol. 38, pp. 143-154, 1980.

Metghalchi, M., Keck, J. C., "Burning Velocities of Mixtures of Air with Methanol, Isooctane, and Indolene at High Pressure and Temperature", Combustion and Flame, Vol. 48, pp. 191-210, 1982.

Nomura, H., Hamasaki, T., Kawasumi, I., Yasushige, U., Sato, J., "Fundamental Study on Effects of Residual Fuel Droplets on Flame Propagation in SI Engines", Proceedings

of the International Congress and Exposition of SAE, Technical Paper #2003-01-0628, 2003.

Parsinejad, F., "Experimental and Theoretical Studies on Flame Propagation and Burning Speeds of JP-8, JP-10 and Reformed Fuels at High Temperatures and Pressures", In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, Northeastern University, Boston, 2005.

Poinsot, T., Veynante, D., "Theoretical and Numerical Combustion", Edwards, Philadelphia, 421 p., 2001.

Rahim, F., Ulinski, M. and Metghalchi, M., "Burning Velocity Measurements in Spherical and Cylindrical Vessels", Proceedings of the 5th International Conference of ISME, Bombaim, India, 2001.

Rahim, F., Far, K. E., Parsinejad, F., Andrews, R. J., and Metghalchi, M., "A Thermodynamic Model to Calculate Burning Speed of Methane-Air-Diluent Mixtures", Int. J. of Thermodynamics, Vol. 11 (no. 4), pp. 151-160, 2008.

Shepherd, J. E., Krok, J. C., Kitagawa, Lee, J. J., "Spark Ignition Energy Measurements in Jet A", Explosion Dynamics Laboratory Report FM97-9, Graduate Aeronautical Laboratories, California Institute of Technology, 2000.

Smallbone, A., Tsuneyoshi, K., Kitagawa, T., "Turbulent and Stable/Unstable Laminar Burning Velocity Measurements from Outwardly Propagating Spherical Hydrogen-Air Flames at Elevated Pressures", Journal of Thermal Science and Technology, Vol. 1, pp. 31-41, 2006.

Song, J., Sunwoo, M., "Modeling and Experimental Study of Initial Kernel Development and Propagation in SI Engines", Proceedings of the International Congress and Exposition of SAE, Technical Paper #2000-01-0960, 2000.

Tse, S. D., Zhu, D. L. e Law, C. K., "Morphology and burning rates of expanding spherical flames in H₂/O₂/inert mixtures up to 60 atmospheres", Proc. Of the Combustion Institute, Vol. 28, pp. 1793-1800, 2000.

Van Oostendrop, D. L., Levinsky, H. B., Journal of the Institute of Energy, Vol. 63, pp. 160-166, 1990.

Van Wylen and Sonntag, Fundamentals of Classical Thermodynamics, 3rd ed, John Wiley and Sons, 1986.

Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R. W., "Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation", Springer-Verlanger, Berlin, 299 p, 1996.

APÊNDICE A: EXPERIMENTO PARA OBTENÇÃO DE VELOCIDADES DE COMBUSTÃO

Para o projeto e fabricação de um reator experimental deve-se prever as cargas máximas a que ele estará sujeito, em termos de temperatura e pressão. Dada as características do ensaio, descritas a frente, o fenômeno da fadiga não foi considerado. A figura (A.1) mostra a temperatura de chama adiabática da mistura entre metano e ar seco padrão. A legenda refere-se à temperatura e pressão dos reagentes. Observa-se que os valores para os grupos com as mesmas temperaturas iniciais não variam com a pressão. Já a figura (A.2) mostra a pressão correspondente à combustão adiabática da mesma mistura. Os valores foram obtidos utilizando o aplicativo STANJAN considerando combustão completa para razão de equivalência unitária, sendo os produtos considerados com presença de oxigênio para mistura pobre e monóxido de carbono e metano para mistura rica.

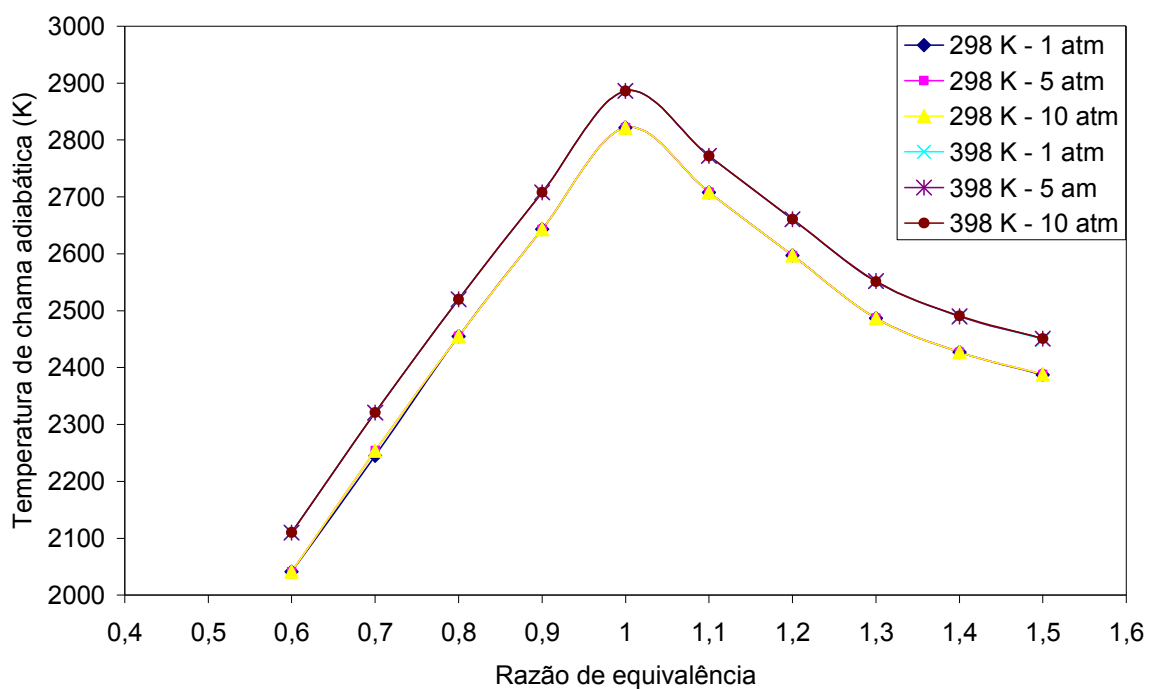


Figura A.1 – Temperatura da chama adiabática a volume constante em função da razão de equivalência para a mistura entre metano e ar seco padrão.

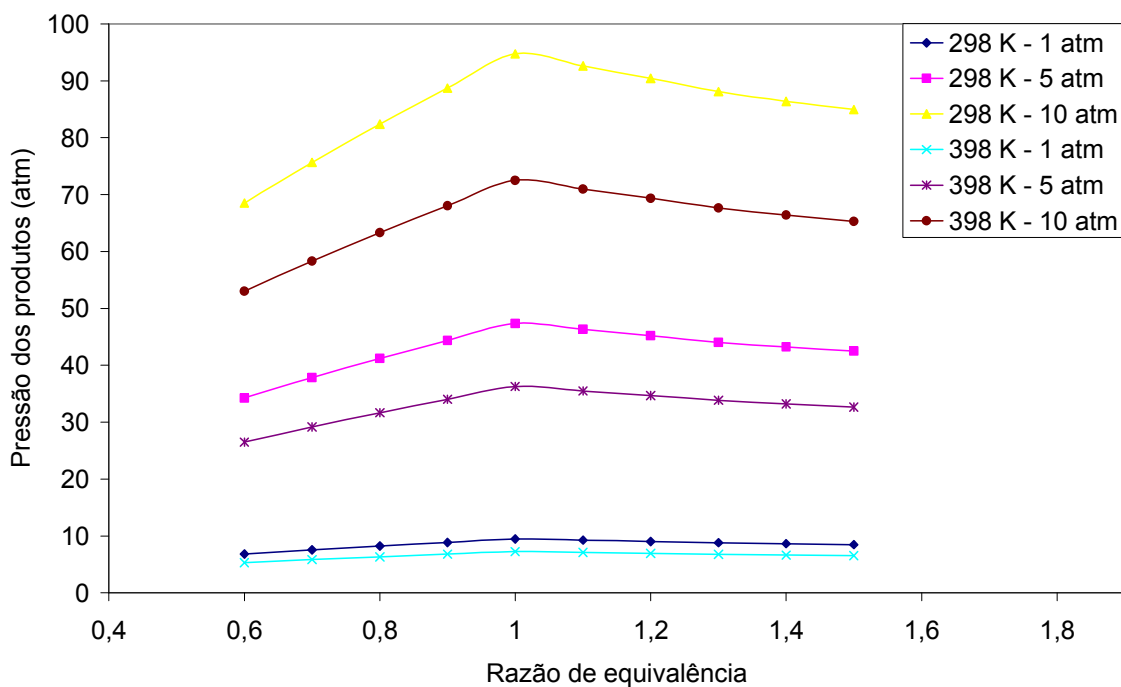


Figura A.2 – Pressão para combustão adiabática a volume constante em função da razão de equivalência para a mistura entre metano e ar seco padrão.

A combustão tem duração aproximada de 60 ms, de forma que a sensibilização térmica da estrutura de aço do reator tem pequena chance de ocorrer. O parâmetro mais importante em termos de projeto mecânico é a pressão máxima a qual o reator estará submetido. A figura (A.2) mostra que para o caso do metano com os reagentes inicialmente a 10 atm a pressão máxima atingirá, teoricamente, 95 atm. Cuidado especial deve ser dedicado ao projeto da janela de visualização (Tse et al. 2000).

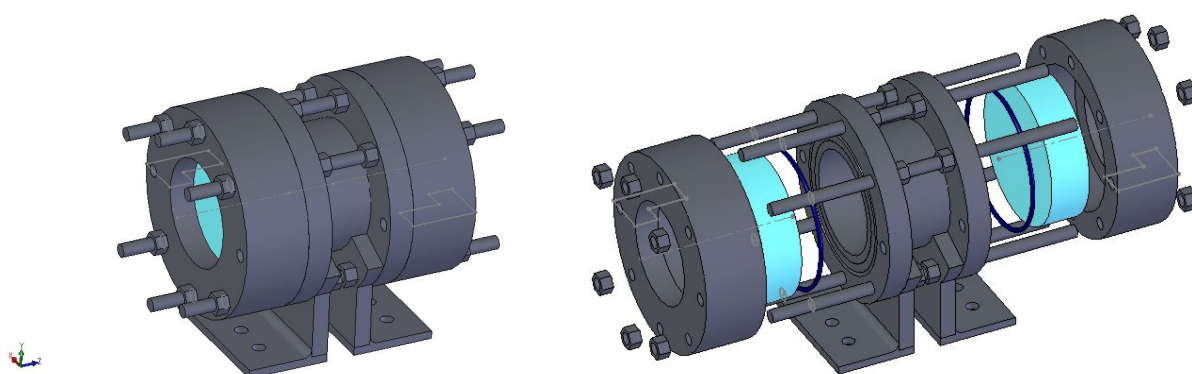
A presença da janela é fundamental para:

- Medição de velocidade de queima para os momentos iniciais de aumento de pressão quando o método termodinâmico é limitado;
- Medir diretamente a taxa de estiramento que ocorre especialmente para pequenos valores de raio de chama;
- Verificar a existência e desenvolvimento de estruturas superficiais celulares (enrugamento) típico de instabilidades hidrodinâmicas e com origem em difusividades térmicas e mássicas. A instabilidade é intensificada quando a frente se torna fina em alta pressão.

- Verificar distorções causadas por efeitos de flutuação sobre a chama, especialmente para misturas que levam à baixa velocidade de chama (misturas pobres e diluídas);

A.1 Projeto do Reator

Basicamente, o experimento proposto consiste em pressurizar e pré-aquecer uma mistura reagente de composição desejada, provocar a ignição por uma faísca e, durante a propagação da chama, medir o aumento transiente da pressão e temperatura na câmara de combustão, além da filmagem com câmara de alta velocidade da frente de chama. Para isto precisa-se de um reator robusto para suportar as pressões dos testes e com acesso ótico ao campo onde ocorrerá a combustão. A análise de combustão em regime turbulento requer meios de provocar-se turbulência inicial conhecida. Para isto, deve-se prever dois tipos de reatores. O primeiro é um reator bipartido, conforme mostrado na Figura (A.3). Este reator permite experimentos que visam estabelecer os métodos de medição e permite pressão máxima até 50 bar. O volume interno é na forma de um cilindro com 13,14 cm de diâmetro e 13 cm de comprimento. Será munido de janelas de quartzo para acesso ótico. Estas janelas permitirão uma excelente qualidade de acesso ótico, tornando este conceito o mais adequado para medições detalhadas no estudo de propagação de chamas em volume constante.



(a)

(b)

Figura A.3: Reator de volume constante bi-partido, para os ensaios iniciais, limitado a baixas pressões: (a) Vista do reator montado e (b) Vista explodida.

O segundo reator é tri-partido, conforme mostrado na Figura A.4. Este reator permite os experimentos com níveis variados de turbulência e permite testes com pressão máxima até 150 bar. Tem um volume interno ligeiramente maior que o volume do reator bipartido. Será munido de janelas de safira para acesso ótico, capazes de resistir às pressões mais elevadas. Estas janelas permitirão uma razoável qualidade de acesso ótico. A seção intermediária do reator permitirá a injeção da mistura comburente/combustível gerando um escoamento turbilhonado (*swirl*) com elevado nível de turbulência.

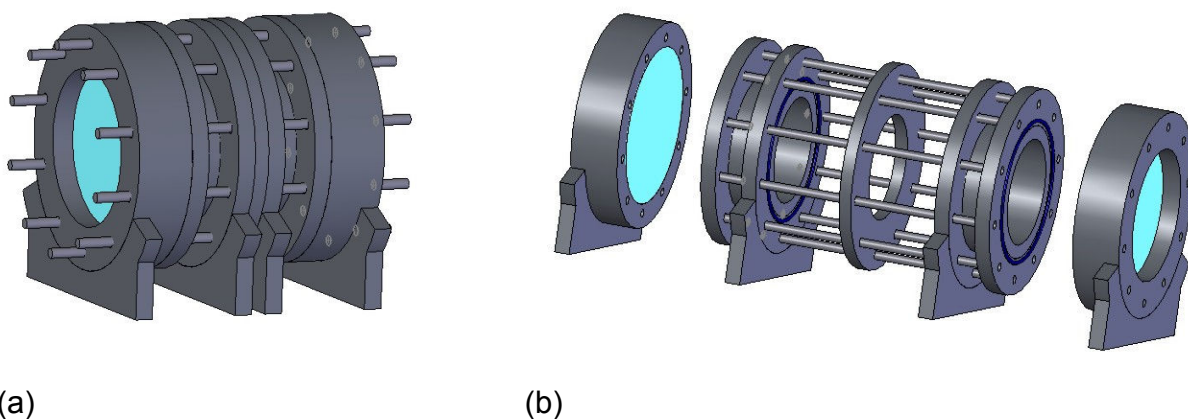


Figura A.4: Reator de volume constante tri-partido, para realização dos testes com alta turbulência e em pressões elevadas: (a) Vista do reator montado e (b) Vista explodida.

Com relação à construção e operação do experimento observa-se que o projeto atenderá às restrições de resistência mecânica do cilindro e de qualidade ótica das janelas (as janelas de quartzo e safira são transparentes nos comprimentos de onda de luz visível e ultravioleta), as necessidades de vedação (usando anéis tipo o´ring) admissão controlada de combustível e comburente, evaporação do combustível antes do teste, coleta de amostras para cromatografia; uso do método Schlieren para “fotografar” a propagação da frente de chama e sincronização entre centelha, início de aquisição de pressão e temperatura, e início da seqüência de fotografias.

A.2 Metodologia

A mistura reagente (mistura combustível-comburente) selecionada será inserida no reator a determinadas condições de relação combustível-comburente, pressão e temperatura. O sistema de alimentação será composto por uma pré-câmara de mistura e os acessórios necessários para dosar os reagentes. A alimentação será regulada por válvulas com abertura proporcional, do tipo solenóide acionadas eletronicamente. Da pré-câmara, a mistura reagente será alimentada no reator. A figura (A.5) mostra um esquema do sistema de alimentação. Para a medição da pressão deve-se atentar para o fato de que o reator deverá ser alimentado com combustíveis que podem estar inicialmente no estado líquido ou gasoso, mas que no instante de teste deverão estar no estado gasoso. Além disso, haverá a alimentação dos comburentes que estarão no estado gasoso. Por isso serão inseridos quatro transdutores de pressão no sistema: um na linha dos gases, outro na saída da pré-câmara, outro logo após a pré-câmara na tubulação entre esta e o reator e o último imediatamente antes da válvula de alimentação do reator. Para o controle de temperatura serão utilizados aquecedores e isolantes térmicos do tipo manta. A potência elétrica dos aquecedores também será controlada eletronicamente. Para acompanhar a temperatura dos fluidos serão instalados termopares do tipo K dentro do evaporador de combustíveis líquidos e na linha de alimentação do reator.

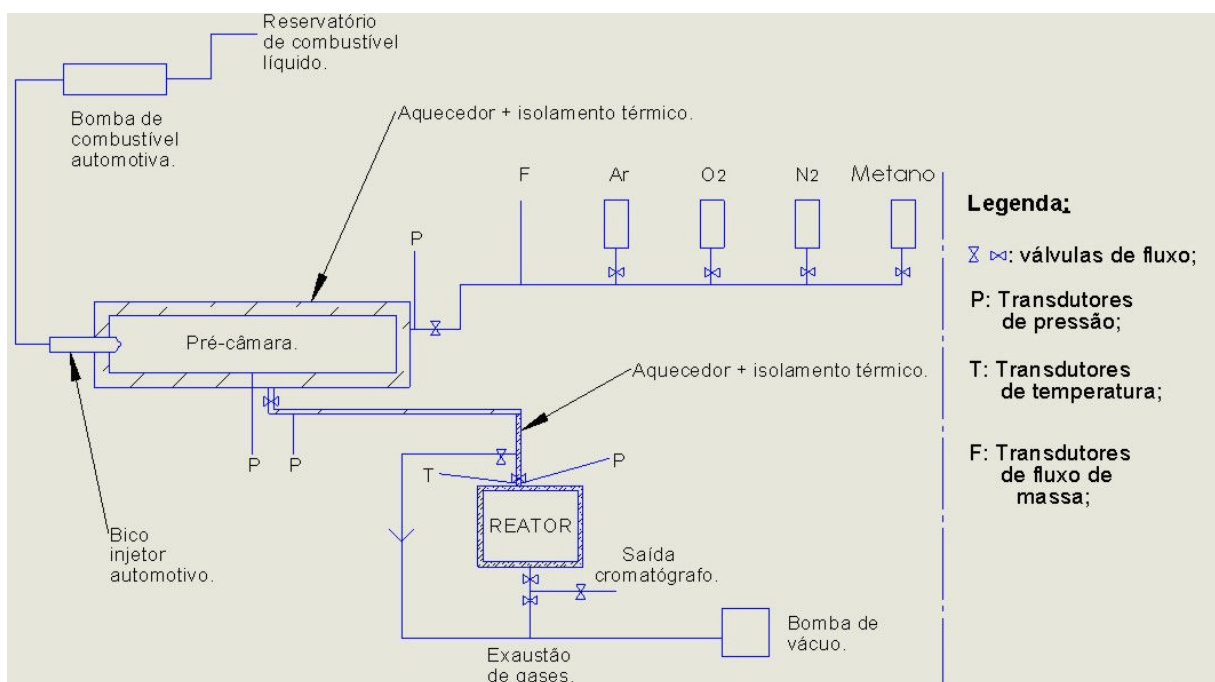


Figura A.5: Esquema do sistema de alimentação do reator. As siglas Ar, O₂ e N₂ significam os gases argônio, oxigênio e nitrogênio respectivamente.

Para a tarefa de controle e sincronização dos ensaios será concebido um sistema de controle eletrônico que deverá receber os sinais de temperatura e pressão enviados pelos respectivos transdutores, enviar sinais de abertura e fechamento para as válvulas do tipo solenóide, controlar a potência de aquecimento do sistema de alimentação e controlar a ignição do reator e início de operação da câmera de alta velocidade. Para realizar tais funções o sistema será composto por um sistema de aquisição de dados mais placa tipo *slot*, uma placa de processamento munido de microprocessador tipo “PIC” e um microcomputador com software supervisor (tipo Labview). Com o sistema proposto o operador irá controlar e monitorar todo o experimento a partir do microcomputador: poderá controlar outros parâmetros de ensaio e outros sistemas de medição, como, transdutor de pressão dinâmica do reator, câmera de alta velocidade e eletrodos de ignição. A figura (A.6) apresenta um diagrama de blocos e de fluxos entre o sistema de controle eletrônico, sistema de alimentação, reator de volume constante e câmera de alta velocidade.

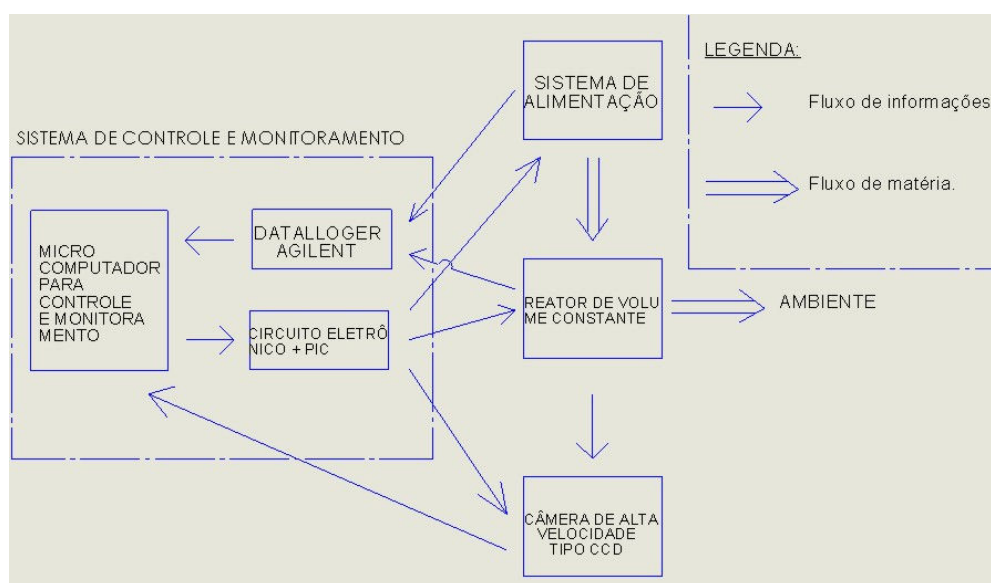


Figura A.6: Diagrama de blocos e de fluxos entre o sistema de controle eletrônico, sistema de alimentação, reator de volume constante e câmera de alta velocidade.

Para cada ensaio serão adquiridos dados experimentais de temperatura e pressão em função do tempo. Com os dados de pressão será possível alimentar o modelo termodinâmico apresentado na seção (5) e prever a taxa de liberação de

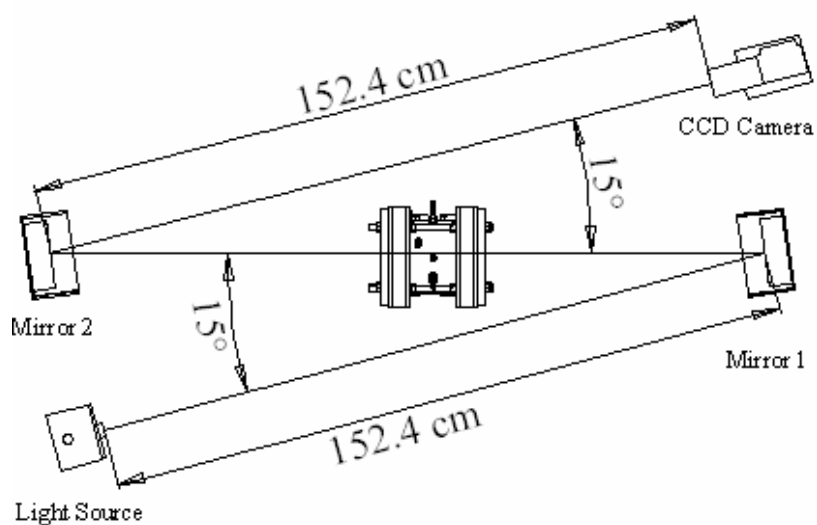
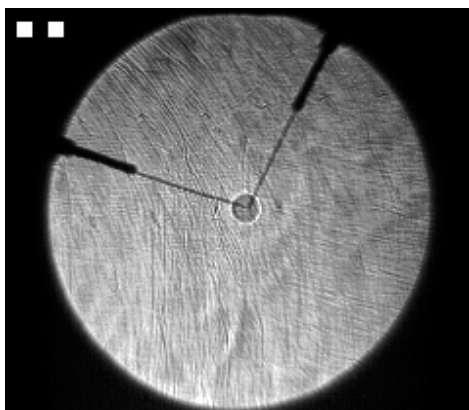
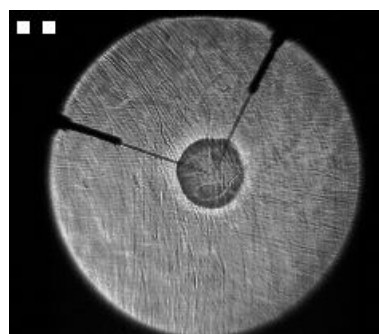


Figura A.7: Sistema *Schlieren/Shadowgraph* tipo Z (Z-type) (Parsinejad, 2005).

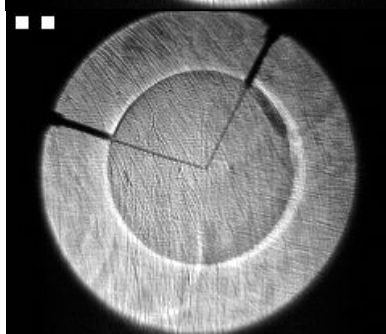
Pi = 1 atm



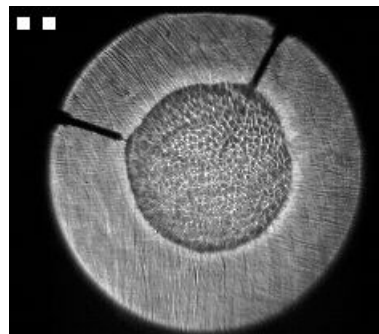
Pi = 5 atm



6 ms



18 ms



15 ms

Figura A.8: Evolução da frente de combustão esférica para uma mistura de combustível de aviação e ar a 1 atm e a 5 atm de pressão inicial, obtidas pela técnica de *Shadowgraph* tipo Z (Z-type). A legenda em cada quadro indica o tempo decorrido após a ignição. As duas hastes que aparecem no campo de visão são os eletrodos de ignição (Parsinejad, 2005).

energia e com os dados de temperatura, pode-se validar alguma modelagem para a taxa de liberação de energia. O tempo de deslocamento da frente de chama até uma determinada posição dentro do reator será determinado a partir da análise de imagem das medições com Schlieren. A figura A.7 mostra um esquema de medição típico para *Schlieren/Shadowgraph* tipo Z (Parsinejad, 2005).

A visualização e análise de imagem também permitirão verificar se o formato da frente de combustão evolui de forma esférica, até que esta interaja com as paredes cilíndricas do reator, e o instante e magnitude do enrugamento da superfície da frente de combustão. Por exemplo, a figura (A.8) mostra a evolução da frente de combustão esférica para uma mistura de combustível de aviação e ar a 1 atm e a 5 atm de pressão inicial, obtidas pela técnica de *Shadowgraph* tipo Z (Z-type) Parsinejad (2005). A legenda em cada quadro indica o tempo decorrido após a ignição. Nota-se que, embora a mistura esteja quiescente no momento da ignição e que a chama se propague de forma laminar, no tempo de 15 ms a 5 atm surge um enrugamento da superfície da chama, típico do desenvolvimento de instabilidades que levam à uma propagação turbulenta. Cada lote de comburentes/combustíveis será ensaiado em condições idênticas por um número mínimo de 5 até 8 vezes, conforme a repetibilidade apresentada pelos experimentos, de forma a ter representatividade estatística de cada resultado.

A.3 Procedimento

Um ensaio típico consistiria de:

1. Limpeza de gases da pré-câmara e reator utilizando fluxo de nitrogênio seguido por aplicação de vácuo.
2. Admissão da mistura comburente (argônio e oxigênio, ou ar sintético): liga-se o pré-aquecimento da pré-câmara e do reator. Promove-se um escoamento em baixa vazão através da pré-câmara e do reator saindo para o ambiente externo. Após certo tempo de escoamento, a válvula de saída da pré-câmara é fechada e tanto a pressão interna como a temperatura são estabilizados nos valores iniciais desejados.
3. Injeção na pré-câmara de uma quantidade calibrada de combustível líquido ou gasoso de forma a obter a proporção combustível-comburente desejada. Parte do combustível injetado não evaporará imediatamente, havendo deposição nas paredes e

evaporação por efeito de transferência de calor com as paredes do reator. A pressão final será alterada de acordo com a quantidade de combustível injetada. Isto será previsto na regulagem da pressão do comburente. A composição da mistura é então verificada por cromatografia.

4. Retiram-se os gases da tubulação de alimentação e do reator com a bomba do vácuo. Abertura da válvula solenóide ligando a pré-câmara com o reator causando o enchimento do reator. Se forem desejadas condições laminares, espera-se que haja a dissipação do escoamento e que a mistura torne-se estacionária. Se forem desejadas condições turbulentas, a ignição é realizada imediatamente.

5. Realização da ignição através da deposição local de energia nos eletrodos.

6. Observação da propagação da chama e armazenamento dos dados de pressão e temperatura.

7. Imediatamente após o final da propagação da chama, coleta-se nova amostra de gases para a cromatografia.

8. Abertura da válvula de alívio, descarregando a mistura na atmosfera.

9. Espera-se tempo suficiente para resfriamento da câmara. Checa-se novamente a distância entre eletrodos e a câmara está pronta para novo teste.

Prevê-se que cada teste com cada mistura reagente demore cerca de 4 horas para se finalizado. Pode-se obter com isto, provavelmente, 2 testes por dia.

APÊNDICE B: NOMENCLATURA PARA VELOCIDADES DE COMBUSTÃO

A tabela B.1 mostra a relação entre a simbologia utilizada por Bradley e colaboradores (grupo de Leeds), Metghalchi e colaboradores (grupo de Northeastern) e a adotada neste trabalho. No contexto da tabela B.1 os parâmetros de interesse para a comparação são a velocidade de queima laminar apresentada neste trabalho como S_B , apresentado por Rahim et al. (2008) como S_b e a velocidade de queima laminar não estirada apresentada por Gu et al. (2000) como u_l .

Tabela B.1 – Definições para velocidade de chama, velocidade de queima e velocidade dos gases a frente da chama.

	Nomenclatura deste trabalho.	Nomenclatura de Bradley e colaboradores.	Nomenclatura de Metghalchi e colaboradores.
Velocidade de chama laminar	S_L	u_l	S_f
Velocidade de chama estirada	S_L	S_n	-
Velocidade de chama não estirada	$S_{L-n} = S_L$	S_S	-
Velocidade de queima laminar	S_B	-	S_b
Velocidade de queima laminar estirada	-	u_n	S_u
Velocidade de queima laminar não estirada	$S_{B-n} = S_B$	u_l	S_L
Velocidade de queima mássica estirada	S_{B-P}	u_{nr}	-
Velocidade dos gases a frente da chama	u_g	u_g	u_g

!*** Quantidades Molares Estequiométricas

$N_{O_2} = 2.D0$
 $N_{N_2} = 7.52$
 $N_{CH_4} = 1.D0$
 $N_{CO_2} = 1.D0$
 $N_{H_2O} = 2.D0$
 $N_{N_2_prod} = 7.52$!N = número de moles
 $MM_{CH_4} = 16.D0$
 $MM_{O_2} = 32.D0$
 $MM_{N_2} = 28.D0$
 $MM_{CO_2} = 44.D0$
 $MM_{H_2O} = 18.D0$
 $Total_moles = N_{O_2} + N_{N_2} + N_{CH_4}$
 $fv_{CH_4} = N_{CH_4}/Total_moles$
 $fv_{O_2} = N_{O_2}/Total_moles$
 $fv_{N_2} = N_{N_2}/Total_moles$
 $fv_{CO_2} = N_{CO_2}/Total_moles$
 $fv_{H_2O} = N_{H_2O}/Total_moles$
 $MM_reagentes = fv_{CH_4}*MM_{CH_4} + fv_{O_2}*MM_{O_2} + fv_{N_2}*MM_{N_2}$
 $MM_produtos = fv_{CO_2}*MM_{CO_2} + fv_{H_2O}*MM_{H_2O} + fv_{N_2}*MM_{N_2}$

!*** Frações Mássicas Estequiométricas

$Total_massa = N_{CH_4}*MM_{CH_4} + N_{N_2}*MM_{N_2} + N_{O_2}*MM_{O_2}$
 $fm_{CH_4} = N_{CH_4}*MM_{CH_4}/Total_massa$
 $fm_{O_2} = N_{O_2}*MM_{O_2}/Total_massa$
 $fm_{N_2} = N_{N_2}*MM_{N_2}/Total_massa$
 $massa_prod = N_{CO_2}*MM_{CO_2} + N_{N_2_prod}*MM_{N_2} + N_{H_2O}*MM_{H_2O}$
 $fm_{CO_2} = N_{CO_2}*MM_{CO_2}/massa_prod$
 $fm_{H_2O} = N_{H_2O}*MM_{H_2O}/massa_prod$

!*** Quantidades de Energia

$\Delta H_{form_CH_4} = - 17.895$!Em unidades de kcal/mol. Fonte: Principles of
 combustion 1ª edição, Kuo, pg. 39."
 $\Delta H_{form_CO_2} = - 94.054$!Em unidades de kcal/mol. Fonte: Principles of
 combustion 1ª edição, Kuo, pg. 39."
 $\Delta H_{form_H_2O} = - 57.798$!Em unidades de kcal/mol. Fonte: Principles of
 combustion 1ª edição, Kuo, pg. 39."

$\Delta H_{CH_4} = \Delta H_{form_CH_4}*4.18/(0.001*MM_{CH_4})$!Em unidades de kJ/kg"
 $\Delta H_{CO_2} = \Delta H_{form_CO_2}*4.18/(0.001*MM_{CO_2})$!Em unidades de kJ/kg"
 $\Delta H_{H_2O} = \Delta H_{form_H_2O}*4.18/(0.001*MM_{H_2O})$!Em unidades de kJ/kg"
 $\Delta H_{reagentes} = fm_{CH_4}*\Delta H_{CH_4}$
 $\Delta H_{produtos} = fm_{CO_2}*\Delta H_{CO_2} + fm_{H_2O}*\Delta H_{H_2O}$

!*** Cálculo das propriedades iniciais dos reagentes

$V_{camara} = 1.3333*3.1415*r_c^{**3}$
 $A_{camara} = 4*3.1415*r_c^{**2}$
 $m = p_i*V_{camara}/(R_{reagentes}*T_0)$

!*** Valores iniciais

$x_b(0) = 0$
 $x_n(0,100) = 0.D0$
 $T_{bp}(0,100) = 300.D0$
 $T_n(0,100) = 2800.D0$
 $x_n(0,100) = 0.02$
 $p(0) = 101.3$
 $tempo(0) = 0.D0$

T_med = 1000.D0 !Valor de temperatura intermediário para cálculo das integrais de cp, cv e energia interna.

gama_reagentes(0) = 1.4

!*** Arquivos de saída

open(unit=40, file='Velo_ISE.csv')

open(unit=50, file='Velo_ISE.txt')

write(40,*) 'y_b,Pressão,Fração de Massa, Temperatura,V. Queima,Temp_nq,Raio'

!*** Início da rotina de cálculo

nmax = 90

!Local onde se propõem a segmentação temporal da combustão.

do n=1,nmax

tempo(n) = (0.06/nmax)*n

p(n) = 101.1885 + 2340.58115*tempo(n) - 483894.39828*tempo(n)**2 + 7.97122E7*tempo(n)**3 - 6.05393E9*tempo(n)**4 + 2.5037E11*tempo(n)**5 - 5.74913E12*tempo(n)**6 + 6.88518E13*tempo(n)**7 - 3.31395E14*tempo(n)**8

!----- Região para o cálculo das propriedade dos gases não queimados

T_nq(n) = T_i*(p_i/p(n))**((1 - gama_reagentes(n - 1))/gama_reagentes(n - 1))

cp_CH4(n) = R_u*(-1.76685E+5*(1/T_nq(n)**2) + 2.78618E+3*(1/T_nq(n)**1) - 1.20257E+1 + 3.91761E-2*T_nq(n) - 3.61905E-5*T_nq(n)**2 + 2.02685E-8*T_nq(n)**3 - 4.9767E-12*T_nq(n)**4)/MM_CH4

cp_O2(n) = R_u*(-3.42556E+4*(1/T_nq(n)**2) + 4.84700E+2*(1/T_nq(n)**1) + 1.11901E+0 + 4.29389E-3*T_nq(n) - 6.8363E-7*T_nq(n)**2 - 2.02337E-9*T_nq(n)**3 + 1.03904E-12*T_nq(n)**4)/MM_O2

cp_N2(n) = R_u*(2.21037E+4*(1/T_nq(n)**2) - 3.81846E+2*(1/T_nq(n)**1) + 6.08273E+0 - 8.530914E-3*T_nq(n) + 1.38464E-5*T_nq(n)**2 - 9.62579E-9*T_nq(n)**3 + 2.5197E-12*T_nq(n)**4)/MM_N2

!***** Polinômios válidos para o intervalo de 200 a 1000 K. Fonte: <http://cea.grc.nasa.gov>

!***** Os resultados deste algoritmo e dos valores do sítio referenciado foram iguais para o intervalo de interesse.

cv_CH4(n) = cp_CH4(n) - R_u/MM_CH4

cv_O2(n) = cp_O2(n) - R_u/MM_O2

cv_N2(n) = cp_N2(n) - R_u/MM_N2

cp_reagentes(n) = fm_CH4*cp_CH4(n) + fm_O2*cp_O2(n) + fm_N2*cp_N2(n)

cv_reagentes(n) = fm_CH4*cv_CH4(n) + fm_O2*cv_O2(n) + fm_N2*cv_N2(n)

gama_reagentes(n) = cp_reagentes(n)/cv_reagentes(n)

k_reag(n) = 1.99163E-4 + 9.82643E-5*T_nq(n) - 3.97507E-8*T_nq(n)**2 + 1.39945E-11*T_nq(n)**3 + 1.79678E-16*T_nq(n)**4

v_reag(n) = R_reagentes*T_nq(n)/p(n)

rho_reag(n) = 1/v_reag(n)

Dif_term_reag(n) = k_reag(n)/(cp_reagentes(n)*rho_reag(n))

end if

soma_vb(1) = 0

soma_ub(1) = 0

soma_xi(1) = 0

T_n(n,1) = T_n(n - 1,100)

!Chute inicial para o método de Newton-Raphson

x_n(n,1) = x_n(n - 1,100)

!----- Região para o cálculo da energia interna para a camada "n". Método de Newton-Raphson (NR)

do j = 1,99

$$cp_CO2_n(n,j) = R_u*(1.17696E+5*(1/T_n(n,j)**2) - 1.78879E+3*(1/T_n(n,j)**1) + 8.29152 - 9.22315E-5*T_n(n,j) + 4.86367E-9*T_n(n,j)**2 - 1.89105E-12*T_n(n,j)**3 + 6.330037E-16*T_n(n,j)**4)/MM_CO2$$

$$cp_H2O_n(n,j) = R_u*(1.034976E+6*(1/T_n(n,j)**2) - 2.41269E+3*(1/T_n(n,j)**1) + 4.64611E+0 + 2.29199E-3*T_n(n,j) - 6.83683E-7*T_n(n,j)**2 + 9.42646E-11*T_n(n,j)**3 - 4.82238E-15*T_n(n,j)**4)/MM_H2O$$

$$cp_N2_n(n,j) = R_u*(5.87712E+5*(1/T_n(n,j)**2) - 2.23924E+3*(1/T_n(n,j)**1) + 6.06694E+0 - & 6.13968E-4*T_n(n,j) + 1.49180E-7*T_n(n,j)**2 - 1.92310E-11*T_n(n,j)**3 + 1.061954E-15*T_n(n,j)**4)/MM_N2$$

!***** Polinômios válidos para o intervalo de 1000 a 6000 K. Fonte: <http://cea.grc.nasa.gov>

$$cv_CO2_n(n,j) = cp_CO2_n(n,j) - R_u/MM_CO2$$

$$cv_H2O_n(n,j) = cp_H2O_n(n,j) - R_u/MM_H2O$$

$$cv_N2_n(n,j) = cp_N2_n(n,j) - R_u/MM_N2$$

$$cv_produtos_n(n,j) = fm_CO2*cv_CO2_n(n,j) + fm_H2O*cv_H2O_n(n,j) + fm_N2*cv_N2_n(n,j)$$

$$f1(n,j) = v_i - R_produtos*T_n(n,j)*x_n(n,j)/p(n) - (1 - x_n(n,j))*R_reagentes*T_nq(n)/p(n)$$

$$\begin{aligned} \text{integral_reagentes}(n) = & (fv_CH4*R_u*(1.76685E+5*(1/T_nq(n) - 1/T_0) + \\ & 2.78618E+3*(\log(T_nq(n))/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282))) - 1.20257E+1*(T_nq(n) - T_0) + \\ & (3.91761E-2/2)*(T_nq(n)**2 - T_0**2) - (3.61905E-5/3)*(T_nq(n)**3 - T_0**3) + (2.02685E-8/4)* \\ & (T_nq(n)**4 - T_0**4) - (4.9767E-12/5)*(T_nq(n)**5 - T_0**5)) + fv_O2*R_u*(3.42556E+4* \\ & (1/T_nq(n) - 1/T_0) + 4.84700E+2*(\log(T_nq(n))/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282))) + \\ & 1.11901E+0*(T_nq(n) - T_0) + (4.29389E-3/2)*(T_nq(n)**2 - T_0**2) - (6.8363E-7/3)*(T_nq(n)**3 - \\ & T_0**3) - (2.02337E-9/4)*(T_nq(n)**4 - T_0**4) + (1.03904E-12/5)*(T_nq(n)**5 - T_0**5)) + fv_N2*R_u*(- \\ & 2.21037E+4*(1/T_nq(n) - 1/T_0) - 3.81846E+2*(\log(T_nq(n))/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282))) + \\ & 6.08273*(T_nq(n) - T_0) - (8.530914E-3/2)*(T_nq(n)**2 - T_0**2) + (1.38464E-5/3)*(T_nq(n)**3 - T_0**3) - \\ & (9.62579E-9/4)*(T_nq(n)**4 - T_0**4) + (2.5197E-12/5)*(T_nq(n)**5 - T_0**5)))/MM_reagentes - \\ & R_u*(T_nq(n) - T_0)/MM_reagentes \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{integral_produtos_inf}(n,j) = & (fv_CO2*R_u*(-4.9436E+4*(1/T_med - 1/T_0) - \\ & 6.26411E+2*(\log(T_med)/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282))) + 5.301725*(T_med - T_0) + \\ & (2.503813E-3/2)*(T_med**2 - T_0**2) - (2.127308E-7/3)*(T_med**3 - T_0**3) - (7.689988E- \\ & 10/4)*(T_med**4 - T_0**4) + (2.849677E-13/5)*(T_med**5 - T_0**5)) + \\ & fv_H2O*R_u*(3.94796E+4*(1/T_med - 1/T_0) + 5.75573E+2*(\log(T_med)/\log(2.718282)) - \\ & (\log(T_0)/\log(2.718282))) + 9.31782E-1*(T_med - T_0) + (7.222712E-3/2)*(T_med**2 - T_0**2) - \\ & (7.34557E-6/3)*(T_med**3 - T_0**3) + (4.95504E-9/4)*(T_med**4 - T_0**4) - (1.33693E-12/5)*(T_med**5 - \\ & T_0**5)) + fv_N2*R_u*(-2.210371E+4*(1/T_med - 1/T_0) - 3.818461E+2*(\log(T_med)/\log(2.718282)) - \\ & (\log(T_0)/\log(2.718282))) + 6.08274*(T_med - T_0) - 4.2654E-3*(T_med**2 - T_0**2) + 0.4615E- \\ & 5*(T_med**3 - T_0**3) - 2.4064E-9*(T_med**4 - T_0**4) + 0.5039E-12*(T_med**5 - \\ & T_0**5))/MM_produtos - R_u*(T_med - T_0)/MM_produtos \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{integral_produtos_sup}(n,j) = & (fv_CO2*R_u*(-1.17696E+5*(1/T_n(n,j) - 1/T_med) - \\ & 1.78879E+3*(\log(T_n(n,j))/\log(2.718282)) - (\log(T_med)/\log(2.718282))) + 8.29152*(T_n(n,j) - T_med) - \\ & (9.22315E-5/2)*(T_n(n,j)**2 - T_med**2) + (4.86367E-9/3)*(T_n(n,j)**3 - T_med**3) - (1.89105E- \\ & 12/4)*(T_n(n,j)**4 - T_med**4) + (6.330037E-16/5)*(T_n(n,j)**5 - T_med**5)) + fv_H2O*R_u*(- \\ & 1.034976E+6*(1/T_n(n,j) - 1/T_med) - 2.41269E+3*(\log(T_n(n,j))/\log(2.718282)) - \\ & (\log(T_med)/\log(2.718282))) + 4.64611*(T_n(n,j) - T_med) + (2.29199E-3/2)*(T_n(n,j)**2 - T_med**2) - \\ & (6.83683E-7/3)*(T_n(n,j)**3 - T_med**3) + (9.42646E-11/4)*(T_n(n,j)**4 - T_med**4) - (4.82238E- \\ & 15/5)*(T_n(n,j)**5 - T_med**5)) + fv_N2*R_u*(-5.87712E+5*(1/T_n(n,j) - 1/T_med) - \\ & 2.23924E+3*(\log(T_n(n,j))/\log(2.718282)) - (\log(T_med)/\log(2.718282))) + 6.06694*(T_n(n,j) - T_med) - \\ & 3.0698E-4*(T_n(n,j)**2 - T_med**2) + 0.49726E-7*(T_n(n,j)**3 - T_med**3) - 0.480775E-11*(T_n(n,j)**4 - \\ & T_med**4) + 0.21239E-15*(T_n(n,j)**5 - T_med**5)))/MM_produtos - R_u*(T_n(n,j) - \\ & T_med)/MM_produtos \end{aligned}$$

$$\text{integral_produtos}(n,j) = \text{integral_produtos_inf}(n,j) + \text{integral_produtos_sup}(n,j)$$

$$f2(n,j) = u_i + R_reagentes*T_0 - (\Delta H_produtos + \text{integral_produtos}(n,j))*x_n(n,j) - (\Delta H_reagentes + \text{integral_reagentes}(n))*(1 - x_n(n,j))$$

$$u_reagentes(n,j) = (\Delta H_reagentes - R_reagentes*T_0 + \text{integral_reagentes}(n))$$

```

u_n(n,j) = (DeltaH_produtos - R_produtos*T_0 + integral_produtos(n,j))

v_camada_n(n,j) = R_produtos*T_n(n,j)/p(n)
rho_n(n,j) = 1/v_camada_n(n,j)

f1_xn(n,j) = - R_produtos*T_n(n,j)/p(n) + R_reagentes*T_nq(n)/p(n)
f1_Tn(n,j) = - R_produtos*x_n(n,j)/p(n)
f2_xn(n,j) = - (DeltaH_produtos + integral_produtos(n,j)) + (DeltaH_reagentes +
integral_reagentes(n))
f2_Tn(n,j) = - x_n(n,j)*cv_produtos_n(n,j)      !Vamos utilizar a derivada com a função cp para
altas temperaturas pois a derivada é avaliada á temperatura alta (3500 K)

delta_xn(n,j) = (-f1(n,j)*f2_Tn(n,j) + f2(n,j)*f1_Tn(n,j)) / ( f1_xn(n,j)*f2_Tn(n,j) - f1_Tn(n,j)*f2_xn(n,j))
delta_Tn(n,j) = ( f1(n,j)*f2_xn(n,j) - f2(n,j)*f1_xn(n,j)) / ( f1_xn(n,j)*f2_Tn(n,j) - f1_Tn(n,j)*f2_xn(n,j) )

v_produtos(n,j) = R_produtos*T_n(n,j)/p(n)
rho_produtos(n,j) = 1/v_produtos(n,j)

T_n(n,j + 1) = T_n(n,j) + FR_T*delta_Tn(n,j)
x_n(n,j + 1) = x_n(n,j) + FR_x*delta_xn(n,j)
Erro_x(n,j) = x_n(n,j + 1) - x_n(n,j)
Erro_T(n,j) = T_n(n,j + 1) - T_n(n,j)

end do      !Fim do laço Newton Raphson.

!----- Região para o cálculo da taxas de combustão
x_b(n) = x_b(n - 1) + x_n(n,100)
r_chama(n) = (0.2387*x_n(n,100)*v_produtos(n,99)*m)**0.333
y_b(n) = (4.18*(r_chama(n)**3))/V_camara      !Fração volumétrica dos gases queimados

A_chama(n) = 4*3.1415*r_chama(n)**2
x_dot_dif(n) = 82.998*0.00558*exp(82.998*tempo(n))      !Válido para a curva de pressão de
Persinejad.

S_b(n) = m*v_reag(n)*x_dot_dif(n)/A_chama(n)
S_c(n) = (r_chama(n) - r_chama(n - 1))/(tempo(n) - tempo(n - 1))
u_g(n) = S_c(n) - S_b_2(n)
!Velocidade de queima calculada pelo lado dos gases queimados. Bradley 1996!
Sb_Bb(n) = (rho_produtos(n,99)/rho_reag(n))*( (rho_n(n,99) - rho_reag(n))/(rho_produtos(n,99) -
rho_reag(n)) )*r_chama(n)**3
!Velocidade de queima calculada pelo lado dos gases não queimados. Bradley 1996!
Sb_Bu(n) = ( (rho_produtos(n,99) - rho_n(n,99))/(rho_produtos(n,99) - rho_reag(n))
)*r_chama(n)**3
!Taxa de estiramento da chama
alfa(n) = (2/r_chama(n))*((r_chama(n) - r_chama(n - 1))/(tempo(n) - tempo(n - 1)))
!Fluxo de massa dos reagentes através da chaama
fluxo(n) = S_b(n)/v_reag(n)

!-----Amostragem de resultados
open(unit=40, file='Velo_ISE.csv')
write(40,'(7(G15.4,A1))')
tempo(n),',',p(n),',',T_n(n,100),',',x_n(n,100),',',r_chama(n),',',S_b(n),',',S_c(n)

End do      !Fim do laço para n.
End      !Fim do Programa

```

C.2 CÓDIGO NUMÉRICO PARA O MÉTODO DAS CASCAS

```
! UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
! DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
! PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
! LABORATÓRIO DE COMBUSTÃO E ENGENHARIA DE SISTEMAS TÉRMICOS

! Código Numérico para cálculo de velocidade de queima de reagentes pré-misturados em reator
! de volume constante
! Método das cascas
! Construído por: Engenheiro Ricardo Morel Hartmann
! ricardo@labcet.ufsc.br
! Florianópolis, outubro de 2009.
```

```
module var
implicit none
Real*8 R_u, R_reagentes, R_produtos, T_0, T_i, p_i, u_i, v_i, r_c, N_O2, N_N2, N_CH4, N_CO2,
N_H2O, N_N2_prod, MM_CH4, MM_O2, MM_N2, MM_CO2, MM_H2O, Total_moles, fv_CH4, fv_O2,
fv_N2, fv_CO2, fv_H2O, MM_reagentes, MM_produtos, Total_massa, fm_CH4, fm_O2, fm_N2,
massa_prod, fm_CO2, fm_H2O, DeltaH_form_CH4, DeltaH_form_CO2, DeltaH_form_H2O, DeltaH_CH4,
DeltaH_CO2, DeltaH_H2O, DeltaH_reagentes, DeltaH_produtos, V_camara, A_camara, m, FR_T, FR_x,
tempo(0:100), p(0:100), p_atm(0:100), T_nq(0:100), gama_reagentes(0:100), cp_CH4(0:100),
cp_O2(0:100), cp_N2(0:100), cv_CH4(0:100), cv_O2(0:100), cv_N2(0:100), cp_reagentes(0:100),
cv_reagentes(0:100), k_reag(0:100), v_reag(0:100), Dif_term_reag(0:100), rho_reag(0:100), Delta(0:100),
T_bp(0:100,0:100), cp_CO2_ise(0:100,0:100), cp_H2O_ise(0:100,0:100), cp_N2_ise(0:100,0:100),
cv_CO2_ise(0:100,0:100), cv_H2O_ise(0:100,0:100), cv_N2_ise(0:100,0:100),
cp_produtos_ise(0:100,0:100), cv_produtos_ise(0:100,0:100), gama_produtos_ise(0:100,0:100),
x_bi(0:100), integral_Produtos_ise(0:100,0:100), integral_produtos_ise_inf(0:100,0:100),
integral_produtos_ise_sup(0:100,0:100), u_bp(0:100,0:100), v_bp(0:100,0:100), soma_vb_k(0:100,0:100),
soma_ub_k(0:100,0:100), soma_vb(0:100), soma_ub(0:100), soma_xi(0:100), T_n(0:100,0:100),
x_n(0:100,0:100), cp_CO2_n(0:100,0:100), cp_H2O_n(0:100,0:100), cp_N2_n(0:100,0:100),
cv_CO2_n(0:100,0:100), cv_H2O_n(0:100,0:100), cv_N2_n(0:100,0:100), cv_produtos_n(0:100,0:100),
integral_reagentes(0:100), integral_produtos_sup(0:100,0:100), integral_produtos_inf(0:100,0:100),
Delta_energia(0:100), Delta_volume(0:100), f1(0:100,0:100), f2(0:100,0:100),
integral_produtos(0:100,0:100), u_reagentes(0:100), u_n(0:100,0:100), v_camada_n(0:100,0:100),
rho_n(0:100,0:100), f1_xn(0:100,0:100), f1_Tn(0:100,0:100), f2_xn(0:100,0:100), f2_Tn(0:100,0:100),
delta_xn(0:100,0:100), delta_Tn(0:100,0:100), Erro_x(0:100,0:100), Erro_T(0:100,0:100),
rho_produtos(0:100,0:100), v_produtos(0:100,0:100), y_n(0:100), x_b(0:100), r_chama(0:100),
y_b(0:100), A_chama(0:100), x_pol(0:100), R_pol(0:100), R_dot(0:100), x_dot(0:100), S_b(0:100),
S_c(0:100), S_b_produtos(0:100), Sb_Bb(0:100), Sb_Bu(0:100), alfa(0:100), Sb_Met(0:100), T_med,
u_g(0:100), fluxo(0:100), del_p_f1_xn(0:100,0:100), x_exp(0:100), Volume_reagentes(0:100),
Volume_produtos(0:100)
```

```
integer n, s, j, k, r, i, err, nmax
end module
```

```
Program Modelo_Ric
Use var
```

```
!*** Dados Termodinâmicos iniciais
```

```

R_u = 8.314                                !J/mol-K ou kJ/kmol-K
R_reagentes = 0.3009                       !Valor obtido do EES: R_u/MassaMolecular
R_produtos = 0.3009                        !Valor obtido do EES: R_u/MassaMolecular
T_0 = 298.15
T_i = 300.D0
p_i = 101.325                               !kPa
u_i = -345.02                               !Valor calculado através do algoritmo Cea2.f para a mistura
estequiométrica de metano e ar a 300 K e 1 bar.
```

$v_i = 0.8909$!Valor calculado através do algoritmo Cea2.f para a mistura estequiométrica de metano e ar a 300 K e 1 bar.
 $r_c = 0.076$!Raio da câmara de combustão

!*** Quantidades Molares Estequiométricas

$N_{O_2} = 2.D0$
 $N_{N_2} = 7.52$
 $N_{CH_4} = 1.D0$
 $N_{CO_2} = 1.D0$
 $N_{H_2O} = 2.D0$
 $N_{N_2_prod} = 7.52$!N = número de moles
 $MM_{CH_4} = 16.D0$
 $MM_{O_2} = 32.D0$
 $MM_{N_2} = 28.D0$
 $MM_{CO_2} = 44.D0$
 $MM_{H_2O} = 18.D0$
 $Total_moles = N_{O_2} + N_{N_2} + N_{CH_4}$
 $fv_{CH_4} = N_{CH_4}/Total_moles$
 $fv_{O_2} = N_{O_2}/Total_moles$
 $fv_{N_2} = N_{N_2}/Total_moles$
 $fv_{CO_2} = N_{CO_2}/Total_moles$
 $fv_{H_2O} = N_{H_2O}/Total_moles$
 $MM_reagentes = fv_{CH_4}*MM_{CH_4} + fv_{O_2}*MM_{O_2} + fv_{N_2}*MM_{N_2}$
 $MM_produtos = fv_{CO_2}*MM_{CO_2} + fv_{H_2O}*MM_{H_2O} + fv_{N_2}*MM_{N_2}$

!*** Frações Mássicas Estequiométricas

$Total_massa = N_{CH_4}*MM_{CH_4} + N_{N_2}*MM_{N_2} + N_{O_2}*MM_{O_2}$
 $fm_{CH_4} = N_{CH_4}*MM_{CH_4}/Total_massa$
 $fm_{O_2} = N_{O_2}*MM_{O_2}/Total_massa$
 $fm_{N_2} = N_{N_2}*MM_{N_2}/Total_massa$
 $massa_prod = N_{CO_2}*MM_{CO_2} + N_{N_2_prod}*MM_{N_2} + N_{H_2O}*MM_{H_2O}$
 $fm_{CO_2} = N_{CO_2}*MM_{CO_2}/massa_prod$
 $fm_{H_2O} = N_{H_2O}*MM_{H_2O}/massa_prod$

!*** Quantidades de Energia

$\Delta H_{form_CH_4} = - 17.895$!Em unidades de kcal/mol. Fonte: Principles of combustion 1ª edição, Kuo, pg. 39."
 $\Delta H_{form_CO_2} = - 94.054$!Em unidades de kcal/mol. Fonte: Principles of combustion 1ª edição, Kuo, pg. 39."
 $\Delta H_{form_H_2O} = - 57.798$!Em unidades de kcal/mol. Fonte: Principles of combustion 1ª edição, Kuo, pg. 39."

$\Delta H_{CH_4} = \Delta H_{form_CH_4}*4.18/(0.001*MM_{CH_4})$!Em unidades de kJ/kg"
 $\Delta H_{CO_2} = \Delta H_{form_CO_2}*4.18/(0.001*MM_{CO_2})$!Em unidades de kJ/kg"
 $\Delta H_{H_2O} = \Delta H_{form_H_2O}*4.18/(0.001*MM_{H_2O})$!Em unidades de kJ/kg"
 $\Delta H_{reagentes} = fm_{CH_4}*\Delta H_{CH_4}$
 $\Delta H_{produtos} = fm_{CO_2}*\Delta H_{CO_2} + fm_{H_2O}*\Delta H_{H_2O}$

!*** Cálculo das propriedades iniciais dos reagentes

$V_{camara} = 1.3333*3.1415*r_c^{**3}$
 $A_{camara} = 4*3.1415*r_c^{**2}$
 $m = p_i*V_{camara}/(R_{reagentes}*T_0)$

!*** Valores iniciais

$x_b(0) = 0$
 $x_n(0,100) = 0.D0$
 $T_{bp}(0,100) = 300.D0$
 $T_n(0,100) = 2800.D0$

```

x_n(0,100) = 0.02
p(0) = 101.3
tempo(0) = 0.D0
T_med = 1000.D0
cálculo das integrais de cp, cv e enrgia interna.
gama_reagentes(0) = 1.4
!Valor de temperatura intermediário para

!*** Arquivos de saída
open(unit=40, file='Velo_ISE.csv')
open(unit=50, file='Velo_ISE.txt')
write(40,*) 'y_b,Pressão,Fração de Massa, Temperatura,V. Queima,Temp_nq,Raio'

!*** Início da rotina de cálculo
nmax = 23
do n=1,nmax
!Local onde se propõem a segmentação temporal da combustão.

tempo(n) = (0.06/nmax)*n
p(n) = 101.1885 + 2340.58115*tempo(n) - 483894.39828*tempo(n)**2 + 7.97122E7*tempo(n)**3 -
6.05393E9*tempo(n)**4 + 2.5037E11*tempo(n)**5 - 5.74913E12*tempo(n)**6 + 6.88518E13*tempo(n)**7
- 3.31395E14*tempo(n)**8
!----- Região para o cálculo das propriedade dos gases não queimados

T_nq(n) = T_i*(p_i/p(n))**((1 - gama_reagentes(n - 1))/gama_reagentes(n - 1))
cp_CH4(n) = R_u*(-1.76685E+5*(1/T_nq(n)**2) + 2.78618E+3*(1/T_nq(n)**1) - 1.20257E+1 +
3.91761E-2*T_nq(n) - 3.61905E-5*T_nq(n)**2 + 2.02685E-8*T_nq(n)**3 - 4.9767E-
12*T_nq(n)**4)/MM_CH4
cp_O2(n) = R_u*(-3.42556E+4*(1/T_nq(n)**2) + 4.84700E+2*(1/T_nq(n)**1) + 1.11901E+0 +
4.29389E-3*T_nq(n) - 6.8363E-7*T_nq(n)**2 - 2.02337E-9*T_nq(n)**3 + 1.03904E-
12*T_nq(n)**4)/MM_O2
cp_N2(n) = R_u*(2.21037E+4*(1/T_nq(n)**2) - 3.81846E+2*(1/T_nq(n)**1) + 6.08273E+0 -
8.530914E-3*T_nq(n) + 1.38464E-5*T_nq(n)**2 - 9.62579E-9*T_nq(n)**3 + 2.5197E-
12*T_nq(n)**4)/MM_N2
!***** Polinômios válidos para o intervalo de 200 a 1000 K. Fonte: http://cea.grc.nasa.gov
!***** Os resultados deste algoritmo e dos valores do sitio referenciado foram iguais para o intervalo de
interesse.
cv_CH4(n) = cp_CH4(n) - R_u/MM_CH4
cv_O2(n) = cp_O2(n) - R_u/MM_O2
cv_N2(n) = cp_N2(n) - R_u/MM_N2

cp_reagentes(n) = fm_CH4*cp_CH4(n) + fm_O2*cp_O2(n) + fm_N2*cp_N2(n)
cv_reagentes(n) = fm_CH4*cv_CH4(n) + fm_O2*cv_O2(n) + fm_N2*cv_N2(n)
gama_reagentes(n) = cp_reagentes(n)/cv_reagentes(n)

k_reag(n) = 1.99163E-4 + 9.82643E-5*T_nq(n) - 3.97507E-8*T_nq(n)**2 + 1.39945E-
11*T_nq(n)**3 + 1.79678E-16*T_nq(n)**4
v_reag(n) = R_reagentes*T_nq(n)/p(n)
rho_reag(n) = 1/v_reag(n)
Dif_term_reag(n) = k_reag(n)/(cp_reagentes(n)*rho_reag(n))

! Região para o cálculo da energia interna dos gases comprimidos
! isentropicamente dentro das camadas dos gases queimados. MÉTODO DAS CASCAS

x_bi(n) = x_n(n - 1,100)
!x_bi por definição sempre será a camada
queimada anterior à camada n.
T_bp(n - 1,n - 1) = T_n(n - 1,100)

if (n.gt.1) then
do s = 1,n-1

```


$$cp_CO2_ise(s,n) = R_u*(1.17696E+5*(1/T_bp(s,n - 1)**2) - 1.78879E+3*(1/T_bp(s,n - 1)**1) + 8.29152E+0 - 9.22315E-5*T_bp(s,n - 1) + 4.86367E-9*T_bp(s,n - 1)**2 - 1.89105E-12*T_bp(s,n - 1)**3 + 6.330037E-16*T_bp(s,n - 1)**4)/MM_CO2$$

$$cp_H2O_ise(s,n) = R_u*(1.034976E+6*(1/T_bp(s,n - 1)**2) - 2.41269E+3*(1/T_bp(s,n - 1)**1) + 4.64611E+0 + 2.29199E-3*T_bp(s,n - 1) - 6.83683E-7*T_bp(s,n - 1)**2 + 9.42646E-11*T_bp(s,n - 1)**3 - 4.82238E-15*T_bp(s,n - 1)**4)/MM_H2O$$

$$cp_N2_ise(s,n) = R_u*(5.87712E+5*(1/T_bp(s,n - 1)**2) - 2.23924E+3*(1/T_bp(s,n - 1)**1) + 6.06694E+0 - 6.13968E-4*T_bp(s,n - 1) + 1.49180E-7*T_bp(s,n - 1)**2 - 1.92310E-11*T_bp(s,n - 1)**3 + 1.06954E-15*T_bp(s,n - 1)**4)/MM_N2$$

!***** Polinômios válidos para o intervalo de 1000 a 6000 K. Fonte: <http://cea.grc.nasa.gov>

$$cv_CO2_ise(s,n) = cp_CO2_ise(s,n) - R_u/MM_CO2$$

$$cv_H2O_ise(s,n) = cp_H2O_ise(s,n) - R_u/MM_H2O$$

$$cv_N2_ise(s,n) = cp_N2_ise(s,n) - R_u/MM_N2$$

$$cp_produtos_ise(s,n) = fm_CO2*cp_CO2_ise(s,n) + fm_H2O*cp_H2O_ise(s,n) + fm_N2*cp_N2_ise(s,n)$$

$$cv_produtos_ise(s,n) = fm_CO2*cv_CO2_ise(s,n) + fm_H2O*cv_H2O_ise(s,n) + fm_N2*cv_N2_ise(s,n)$$

$$gama_produtos_ise(s,n) = cp_produtos_ise(s,n)/cv_produtos_ise(s,n)$$

$$T_bp(s,n) = T_bp(s,s)*(p(n)/p(s))**((gama_produtos_ise(s,n) - 1)/gama_produtos_ise(s,n))$$

$$cp_CO2_ise(0,0) = R_u*(1.17696E+5*(1/T_n(0,100)**2) - 1.78879E+3*(1/T_n(0,100)**1) + 8.29152E+0 - 9.22315E-5*T_n(0,100) + 4.86367E-9*T_n(0,100)**2 - 1.89105E-12*T_n(0,100)**3 + 6.330037E-16*T_n(0,100)**4)/MM_CO2$$

$$cp_H2O_ise(0,0) = R_u*(1.034976E+6*(1/T_n(0,100)**2) - 2.41269E+3*(1/T_n(0,100)**1) + 4.64611E+0 + 2.29199E-3*T_n(0,100) - 6.83683E-7*T_n(0,100)**2 + 9.42646E-11*T_n(0,100)**3 - 4.82238E-15*T_n(0,100)**4)/MM_H2O$$

$$cp_N2_ise(0,0) = R_u*(5.87712E+5*(1/T_n(0,100)**2) - 2.23924E+3*(1/T_n(0,100)**1) + 6.06694E+0 - 6.13968E-4*T_n(0,100) + 1.49180E-7*T_n(0,100)**2 - 1.92310E-11*T_n(0,100)**3 + 1.06954E-15*T_n(0,100)**4)/MM_N2$$

!***** Polinômios válidos para o intervalo de 1000 a 6000 K. Fonte: <http://cea.grc.nasa.gov>

$$cv_CO2_ise(0,0) = cp_CO2_ise(0,0) - R_u/MM_CO2$$

$$cv_H2O_ise(0,0) = cp_H2O_ise(0,0) - R_u/MM_H2O$$

$$cv_N2_ise(0,0) = cp_N2_ise(0,0) - R_u/MM_N2$$

$$cp_produtos_ise(0,0) = fm_CO2*cp_CO2_ise(0,0) + fm_H2O*cp_H2O_ise(0,0) + fm_N2*cp_N2_ise(0,0)$$

$$cv_produtos_ise(0,0) = fm_CO2*cv_CO2_ise(0,0) + fm_H2O*cv_H2O_ise(0,0) + fm_N2*cv_N2_ise(0,0)$$

$$gama_produtos_ise(0,0) = cp_produtos_ise(0,0)/cv_produtos_ise(0,0)$$

$$\begin{aligned} integral_produtos_ise_inf(s,n) = & (fv_CO2*R_u*(-4.9436E+4*(1/T_med - 1/T_0) - \\ & 6.26411E+2*((\log(T_med)/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282)))) & \& \\ & + 5.301725*(T_med - T_0) + (2.503813E-3/2)*(T_med**2 - T_0**2) - (2.127308E-7/3)*(T_med**3 - \\ & T_0**3) - (7.689988E-10/4)*(T_med**4 - T_0**4) + (2.849677E-13/5)*(T_med**5 - T_0**5)) + \\ & fv_H2O*R_u*(3.94796E+4*(1/T_med - 1/T_0) + 5.75573E+2*((\log(T_med)/\log(2.718282)) - \\ & (\log(T_0)/\log(2.718282)))) + 9.31782E-1*(T_med - T_0) + (7.222712E-3/2)*(T_med**2 - T_0**2) - \\ & (7.34557E-6/3)*(T_med**3 - T_0**3) + (4.95504E-9/4)*(T_med**4 - T_0**4) - & \& \\ & (1.33693E-12/5)*(T_med**5 - T_0**5)) + fv_N2*R_u*(-2.210371E+4*(1/T_med - 1/T_0) - \\ & 3.818461E+2*((\log(T_med)/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282)))) + 6.08274*(T_med - T_0) - \\ & 4.2654E-3*(T_med**2 - T_0**2) + 0.4615E-5*(T_med**3 - T_0**3) - 2.4064E-9*(T_med**4 - T_0**4) + \\ & 0.5039E-12*(T_med**5 - T_0**5))/MM_produtos - R_u*(T_med - T_0)/MM_produtos \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} integral_produtos_ise_sup(s,n) = & (fv_CO2*R_u*(-1.17696E+5*(1/T_bp(s,n) - 1/T_med) - \\ & 1.78879E+3*((\log(T_bp(s,n))/\log(2.718282)) - (\log(T_med)/\log(2.718282)))) + 8.29152*(T_bp(s,n) - \\ & T_med) - (9.22315E-5/2)*(T_bp(s,n)**2 - T_med**2) + (4.86367E-9/3)*(T_bp(s,n)**3 - T_med**3) - \\ & (1.89105E-12/4)*(T_bp(s,n)**4 - T_med**4) + (6.330037E-16/5)*(T_bp(s,n)**5 - T_med**5)) + \\ & fv_H2O*R_u*(-1.034976E+6*(1/T_bp(s,n) - 1/T_med) - 2.41269E+3*((\log(T_bp(s,n))/\log(2.718282)) - \\ & (\log(T_med)/\log(2.718282)))) + 4.64611*(T_bp(s,n) - T_med) + (2.29199E-3/2)*(T_bp(s,n)**2 - T_med**2) \end{aligned}$$

```
- (6.83683E-7/3)*(T_bp(s,n)**3 - T_med**3) + (9.42646E-11/4)*(T_bp(s,n)**4 - T_med**4) - (4.82238E-15/5)*(T_bp(s,n)**5 - T_med**5) + fv_N2*R_u*(-5.87712E+5*(1/T_bp(s,n) - 1/T_med) - 2.23924E+3*((log(T_bp(s,n))/log(2.718282)) - (log(T_med)/log(2.718282)))) + 6.06694*(T_bp(s,n) - T_med) - 3.0698E-4*(T_bp(s,n)**2 - T_med**2) + 0.49726E-7*(T_bp(s,n)**3 - T_med**3) - 0.480775E-11*(T_bp(s,n)**4 - T_med**4) + 0.21239E-15*(T_bp(s,n)**5 - T_med**5) )/MM_produtos - R_u*(T_bp(s,n) - T_med)/MM_produtos
```

```
integral_Produtos_ise(s,n) = integral_produtos_ise_sup(s,n) + integral_produtos_ise_inf(s,n)
```

```
u_bp(s,n) = DeltaH_produtos - R_produtos*T_0 + integral_Produtos_ise(s,n)
```

```
v_bp(s,n) = R_produtos*T_bp(s,n)/p(n)
```

```
soma_vb_k(0,n) = 0
```

```
soma_ub_k(0,n) = 0
```

```
do k=1,s
```

```
soma_vb_k(k,n) = soma_vb_k(k - 1,n) + v_bp(k,n)*x_bi(k)
```

```
soma_ub_k(k,n) = soma_ub_k(k - 1,n) + u_bp(k,n)*x_bi(k)
```

```
soma_vb(n) = soma_vb_k(k,n)
```

```
soma_ub(n) = soma_ub_k(k,n)
```

```
end do ! Fim do loop de "k"
```

```
write(50,*) n,s,T_bp(s,n)
```

```
end do ! Fimdo loop "s"
```

```
soma_xi(n) = soma_xi(n - 1) + x_bi(n) !Discutir melhor se eu utilizo o somatório de xn ou simplesmente os últimos valores
```

```
end if
```

```
soma_vb(1) = 0
```

```
soma_ub(1) = 0
```

```
soma_xi(1) = 0
```

```
T_n(n,1) = T_n(n - 1,100) !Chute inicial para o método de Newton-Raphson
```

```
x_n(n,1) = x_n(n - 1,100) !Chute inicial para o método de Newton-Raphson
```

```
!----- Região para o cálculo da energia interna para a camada "n". Método de Newton-Raphson (NR)
```

```
do j = 1,99 !Rotina Newton-Raphson
```

```
cp_CO2_n(n,j) = R_u*(1.17696E+5*(1/T_n(n,j)**2) - 1.78879E+3*(1/T_n(n,j)**1) + 8.29152 - 9.22315E-5*T_n(n,j) + 4.86367E-9*T_n(n,j)**2 - 1.89105E-12*T_n(n,j)**3 + 6.330037E-16*T_n(n,j)**4)/MM_CO2
```

```
cp_H2O_n(n,j) = R_u*(1.034976E+6*(1/T_n(n,j)**2) - 2.41269E+3*(1/T_n(n,j)**1) + 4.64611E+0 + 2.29199E-3*T_n(n,j) - 6.83683E-7*T_n(n,j)**2 + 9.42646E-11*T_n(n,j)**3 - 4.82238E-15*T_n(n,j)**4)/MM_H2O
```

```
cp_N2_n(n,j) = R_u*(5.87712E+5*(1/T_n(n,j)**2) - 2.23924E+3*(1/T_n(n,j)**1) + 6.06694E+0 - 6.13968E-4*T_n(n,j) + 1.49180E-7*T_n(n,j)**2 - 1.92310E-11*T_n(n,j)**3 + 1.061954E-15*T_n(n,j)**4)/MM_N2
```

```
!***** Polinômios válidos para o intervalo de 1000 a 6000 K. Fonte: http://cea.grc.nasa.gov
```

```
cv_CO2_n(n,j) = cp_CO2_n(n,j) - R_u/MM_CO2
```

```
cv_H2O_n(n,j) = cp_H2O_n(n,j) - R_u/MM_H2O
```

```
cv_N2_n(n,j) = cp_N2_n(n,j) - R_u/MM_N2
```

```
cv_produtos_n(n,j) = fm_CO2*cv_CO2_n(n,j) + fm_H2O*cv_H2O_n(n,j) + fm_N2*cv_N2_n(n,j)
```

$$f1(n,j) = v_i - \text{soma_vb}(n) - R_produtos * T_n(n,j) * x_n(n,j) / p(n) - R_reagentes * T_nq(n) * (1 - \text{soma_xi}(n) - x_n(n,j)) / p(n)$$

$$\begin{aligned} \text{integral_reagentes}(n) = & (fv_CH4 * R_u * (1.76685E+5 * (1/T_nq(n) - 1/T_0) + \\ & 2.78618E+3 * ((\log(T_nq(n))/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282)))) - 1.20257E+1 * (T_nq(n) - T_0) + \\ & (3.91761E-2/2) * (T_nq(n)**2 - T_0**2) - (3.61905E-5/3) * (T_nq(n)**3 - T_0**3) + (2.02685E-8/4) * \\ & (T_nq(n)**4 - T_0**4) - (4.9767E-12/5) * (T_nq(n)**5 - T_0**5)) + fv_O2 * R_u * (3.42556E+4 * (1/T_nq(n) - \\ & 1/T_0) + 4.84700E+2 * ((\log(T_nq(n))/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282)))) + 1.11901E+0 * (T_nq(n) - \\ & T_0) + (4.29389E-3/2) * (T_nq(n)**2 - T_0**2) - (6.8363E-7/3) * (T_nq(n)**3 - T_0**3) - (2.02337E- \\ & 9/4) * (T_nq(n)**4 - T_0**4) + (1.03904E-12/5) * (T_nq(n)**5 - T_0**5)) + fv_N2 * R_u * (- \\ & 2.21037E+4 * (1/T_nq(n) - 1/T_0) - 3.81846E+2 * ((\log(T_nq(n))/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282)))) + \\ & 6.08273 * (T_nq(n) - T_0) - (8.530914E-3/2) * (T_nq(n)**2 - T_0**2) + (1.38464E-5/3) * (T_nq(n)**3 - T_0**3) \\ & - (9.62579E-9/4) * (T_nq(n)**4 - T_0**4) + (2.5197E-12/5) * (T_nq(n)**5 - T_0**5)) / MM_reagentes - \\ & R_u * (T_nq(n) - T_0) / MM_reagentes \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{integral_produtos_inf}(n,j) = & (fv_CO2 * R_u * (-4.9436E+4 * (1/T_med - 1/T_0) - \\ & 6.26411E+2 * ((\log(T_med)/\log(2.718282)) - (\log(T_0)/\log(2.718282)))) + 5.301725 * (T_med - T_0) + \\ & (2.503813E-3/2) * (T_med**2 - T_0**2) - (2.127308E-7/3) * (T_med**3 - T_0**3) - (7.689988E- \\ & 10/4) * (T_med**4 - T_0**4) + (2.849677E-13/5) * (T_med**5 - T_0**5)) + \\ & fv_H2O * R_u * (3.94796E+4 * (1/T_med - 1/T_0) + 5.75573E+2 * ((\log(T_med)/\log(2.718282)) - \\ & (\log(T_0)/\log(2.718282))) + 9.31782E-1 * (T_med - T_0) + (7.222712E-3/2) * (T_med**2 - T_0**2) - \\ & (7.34557E-6/3) * (T_med**3 - T_0**3) + (4.95504E-9/4) * (T_med**4 - T_0**4) - (1.33693E-12/5) * (T_med**5 \\ & - T_0**5)) + fv_N2 * R_u * (-2.210371E+4 * (1/T_med - 1/T_0) - 3.818461E+2 * ((\log(T_med)/\log(2.718282)) - \\ & (\log(T_0)/\log(2.718282)))) + 6.08274 * (T_med - T_0) - 4.2654E-3 * (T_med**2 - T_0**2) + 0.4615E- \\ & 5 * (T_med**3 - T_0**3) - 2.4064E-9 * (T_med**4 - T_0**4) + 0.5039E-12 * (T_med**5 - \\ & T_0**5)) / MM_produtos - R_u * (T_med - T_0) / MM_produtos \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{integral_produtos_sup}(n,j) = & (fv_CO2 * R_u * (-1.17696E+5 * (1/T_n(n,j) - 1/T_med) - \\ & 1.78879E+3 * ((\log(T_n(n,j))/\log(2.718282)) - (\log(T_med)/\log(2.718282)))) + 8.29152 * (T_n(n,j) - T_med) - \\ & (9.22315E-5/2) * (T_n(n,j)**2 - T_med**2) + (4.86367E-9/3) * (T_n(n,j)**3 - T_med**3) - (1.89105E- \\ & 12/4) * (T_n(n,j)**4 - T_med**4) + (6.330037E-16/5) * (T_n(n,j)**5 - T_med**5)) + fv_H2O * R_u * (- \\ & 1.034976E+6 * (1/T_n(n,j) - 1/T_med) - 2.41269E+3 * ((\log(T_n(n,j))/\log(2.718282)) - \\ & (\log(T_med)/\log(2.718282)))) + 4.64611 * (T_n(n,j) - T_med) + (2.29199E-3/2) * (T_n(n,j)**2 - T_med**2) - \\ & (6.83683E-7/3) * (T_n(n,j)**3 - T_med**3) + (9.42646E-11/4) * (T_n(n,j)**4 - T_med**4) - (4.82238E- \\ & 15/5) * (T_n(n,j)**5 - T_med**5)) + fv_N2 * R_u * (-5.87712E+5 * (1/T_n(n,j) - 1/T_med) - \\ & 2.23924E+3 * ((\log(T_n(n,j))/\log(2.718282)) - (\log(T_med)/\log(2.718282)))) + 6.06694 * (T_n(n,j) - T_med) - \\ & 3.0698E-4 * (T_n(n,j)**2 - T_med**2) + 0.49726E-7 * (T_n(n,j)**3 - T_med**3) - 0.480775E-11 * (T_n(n,j)**4 - \\ & T_med**4) + 0.21239E-15 * (T_n(n,j)**5 - T_med**5)) / MM_produtos - R_u * (T_n(n,j) - \\ & T_med) / MM_produtos \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{integral_produtos}(n,j) &= \text{integral_produtos_inf}(n,j) + \text{integral_produtos_sup}(n,j) \\ f2(n,j) &= u_i + R_reagentes * T_0 - \text{soma_ub}(n) - (\text{DeltaH_produtos} + \\ & \text{integral_produtos}(n,j)) * x_n(n,j) & \\ & - (\text{DeltaH_reagentes} + \text{integral_reagentes}(n)) * (1 - \text{soma_xi}(n) - x_n(n,j)) \end{aligned}$$

$$u_n(n,j) = (\text{DeltaH_produtos} + \text{integral_produtos}(n,j)) * x_n(n,j)$$

$$u_reagentes(n) = (\text{DeltaH_reagentes} + \text{integral_reagentes}(n)) * (1 - \text{soma_xi}(n) - x_n(n,j))$$

$$RT = R_reagentes * T_0$$

$$v_camada_n(n,j) = R_reagentes * T_n(n,j) / p(n)$$

$$\rho_n(n,j) = 1 / v_camada_n(n,j)$$

$$f1_xn(n,j) = - R_produtos * T_n(n,j) / p(n) + R_reagentes * T_nq(n) / p(n)$$

$$\text{del_p_f1_xn}(n,j) = + R_produtos * T_n(n,j) / p(n)**2 - R_reagentes * T_nq(n) / p(n)**2$$

$$f1_Tn(n,j) = - R_produtos * x_n(n,j) / p(n)$$

$$f2_xn(n,j) = - (\text{DeltaH_produtos} + \text{integral_produtos}(n,j)) + (\text{DeltaH_reagentes} + \text{integral_reagentes}(n))$$

$$f2_Tn(n,j) = - x_n(n,j) * cv_produtos_n(n,j) \quad \text{!Vamos utilizar a derivada com a função cp para altas temperaturas pois a derivada é avaliada á temperatura alta (~3500 K)}$$

