

FABIANO GALDINO DA COSTA

**Elaboração de uma rotina computacional para cálculo numérico da velocidade de
detonação: método da teoria unidimensional de Chapman-Jouguet**

Fabiano Galdino da Costa

**Elaboração de uma rotina computacional para cálculo numérico da velocidade de
detonação: método da teoria unidimensional de Chapman-Jouguet**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Guaratinguetá - SP
2019

C837e	Costa, Fabiano Galdino da Elaboração de uma rotina computacional para cálculo numérico da velocidade de detonação: método da teoria unidimensional de Chapman-Jouguet / Fabiano Galdino da Costa – Guaratinguetá, 2019. 73 f : il. Bibliografia: f. 59-60 Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019. Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior Co-orientador: Prof. Dr. Andrés Armando Mendiburu Zevallos 1. Combustão. 2. Detonações. 3. Sistemas de controle inteligentes. I. Título. CDU 662.611
-------	--

Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

FABIANO GALDINO DA COSTA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM NOME DO CURSO


Prof. Dr. MARCELO SAMPAIO MARTINS
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR
Orientador/UNESP-FEG


Profa. Dra. ELIANA VIEIRA CANETTIERI
UNESP-FEG


Prof. Dr. MARCELO SAMPAIO MARTINS
UNESP-FEG

DEZEMBRO
2019

dedico este trabalho,
de modo especial, à minha filha, *Marina Silva da Costa*, e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que ele pudesse se concretizar.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Jeová, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha saúde, minha família e meus amigos;

ao meu orientador, *Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior* o qual jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível;

ao meu coorientador, *Prof. Dr. Andres Armando Mendiburu Zevallos* que sempre se mostrou apto e disposto a me auxiliar;

aos meus pais *José Éder Galdino da Costa e Regina Gomes dos Santos Costa*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos;

às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar;

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento;

à minha esposa, *Yaran Ticiane Toledo da Silva Costa*, por estar ao meu lado me apoiando em todos os momentos;

à minha amada filha, *Marina Silva da Costa*, por ser a razão da minha vida e ser minha inspiração para vencer todos os dias.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

O conhecimento e o controle do processo de combustão são de vital importância para a nossa existência, pois grande parte da energia consumida no planeta é gerada por processos de combustão. O presente trabalho foi desenvolvido com a finalidade de se elaborar um programa que determinasse numericamente a velocidade de detonação de diversos combustíveis em ar como, por exemplo, hidrocarbonetos e álcoois, para diferentes condições iniciais, utilizando-se a teoria de Chapman-Jouguet. Entretanto, para se calcular a velocidade de detonação de um determinado composto é necessário calcular-se previamente outros parâmetros, tais como: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A primeira etapa consistiu de um estudo aprofundado sobre combustão e equilíbrio químico, seguido de um estudo sobre a teoria básica de detonação. Paralelo a isso, foi desenvolvida uma rotina no software MATLAB para o cálculo da entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e temperatura de chama adiabática para misturas estequiométricas e não-estequiométricas. Por fim, aprofundou-se no estudo sobre a teoria de detonações e programou-se uma rotina para cálculo dos parâmetros de detonações como, por exemplo, temperatura e velocidade de detonação. Os resultados teóricos obtidos foram bem próximos aos experimentais encontrados em artigos e na literatura, com temperaturas de detonação por volta de 2900K e velocidades de detonação em torno de 1800 m/s. Tais resultados comprovaram a eficiência e precisão tanto da teoria de Chapman-Jouguet, quanto da rotina computacional, que se utiliza de inúmeras iterações para chegar num valor que satisfaça as equações não lineares.

PALAVRAS-CHAVE: Velocidade de detonação. Temperatura de detonação. Velocidade de deflagração. Chapman-Jouguet. Temperatura adiabática.

ABSTRACT

Knowledge and control of the combustion process is of vital importance to our existence, as much of the energy consumed on the planet is generated by combustion processes. The present work was developed with the purpose of elaborating a program that determined numerically the velocity of detonation of several fuels in air, such as hydrocarbons and alcohols, for different initial conditions, using the theory of Chapman-Jouguet. However, in order to calculate the velocity of detonation of a given compound it is necessary to previously calculate other parameters, such as: enthalpy, entropy and Gibbs free energy. The first step consisted of an in-depth study on combustion and chemical equilibrium, followed by a study on the basic theory of detonation. Parallel to this, a routine was developed in the MATLAB software for the calculation of enthalpy, entropy, Gibbs-free energy and adiabatic flame temperature for stoichiometric and non-stoichiometric mixtures. Finally, the study on the theory of detonations was deepened and a routine was programmed to calculate the parameters of detonations such as, for example, temperature and velocity of detonation. The theoretical results obtained were very close to the experimental results found in articles and in the literature, with detonation temperatures around 2900K and detonation velocities around 1800 m/s. These results proved the efficiency and precision of both the Chapman-Jouguet theory and the computational routine, which uses numerous iterations to arrive at a value that satisfies the nonlinear equations.

KEYWORDS: Detonation speed. Detonation temperature. Deflagration speed. Chapman-Jouguet. Adiabatic temperature.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Interpretação gráfica das entalpias absoluta, de formação e sensível	22
Figura 2 – Ilustração da temperatura de chama adiabática à pressão constante.....	23
Figura 3 – Modelo unidimensional de Chapman-Jouguet.....	24
Figura 4 – Curva de Hugoniot	26
Figura 5 – Lógica de programação para cálculo da entalpia dos produtos	29
Figura 6 – Lógica de programação para cálculo da entalpia dos reagentes	31
Figura 7 – Coeficientes dos produtos de combustão para misturas pobres e estequiométricas	32
Figura 8 – Lógica de programação para cálculo da temperatura de chama adiabática	34
Figura 9 – Parâmetros de entrada	42
Figura 10 – Primeira parte da função de cálculo dos parâmetros de detonação	43
Figura 11 – Segunda parte da função de cálculo dos parâmetros de detonação.....	44
Figura 12 – Terceira parte da função de cálculo dos parâmetros de detonação	44
Figura 13 – Condição inicial e chamada da função steady	45
Figura 14 – Vetor com os resultados finais	45
Figura 15 – Variação da temperatura de chama adiabática com a razão de equivalência	48
Figura 16 – Velocidade de detonação para mistura de ar-etanol usando placa de orifício e gas driver à 330K	52
Figura 17 – Velocidade de detonação para mistura ar-etanol usando placa de orifício e gas driver à 373K	53
Figura 18 – Velocidade de detonação para mistura de ar-metanol usando placa de orifício e gas driver à 330K	54
Figura 19 – Velocidade de detonação para mistura de ar-metanol usando placa de orifício e gas driver a 373K.....	55
Figura 20 – Velocidade de detonação para mistura de ar-dimetil éter usando placa de orifício e gas driver à 298K	56
Figura 21 – Velocidade de detonação para mistura de ar-dimetil éter usando placa de orifício e gas driver à 298K.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variação das propriedades do etanol com a razão de equivalência	47
Tabela 2 – Temperatura de chama adiabática e concentrações dos componentes dos produtos no equilíbrio para a combustão de metano com ar	48
Tabela 3 – Temperatura de chama adiabática e concentrações dos componentes dos produtos no equilíbrio para a combustão de metano com ar	49

LISTA DE SÍMBOLOS

ϕ	razão de equivalência
ν_{ar}	coeficiente multiplicador do ar
ν_{ar}^s	coeficiente estequiométrico multiplicador do ar
A/F	razão ar-combustível da mistura
$\bar{h}^0(T)$	entalpia absoluta na temperatura T
$c_{p,i}^0(T)$	capacidade calorífica à pressão constante na temperatura T da substância i
$c_{v,i}^0(T)$	capacidade calorífica à volume constante na temperatura T da substância i
$\bar{h}_f^0$	entalpia de formação
$\Delta \bar{h}^0$	entalpia sensível
H_{prod}	entalpia dos produtos
H_{reag}	entalpia dos reagentes
ρ_1	massa específica dos reagentes
ρ_2	massa específica dos produtos de combustão
u_1	velocidade de detonação
u_2	velocidade do som nos produtos de combustão
p_1	pressão dos reagentes
p_2	pressão de detonação
h_1	entalpia dos reagentes na base massa
h_2	entalpia dos produtos de combustão na base massa
R	constante dos gases ideais
$\bar{g}_{T,i}^0$	energia livre de Gibbs da espécie i
λ_i	multiplicador de Lagrange para o elemento i
$\mu_{T,i}^0$	potencial químico da espécie i
M_i	massa molar dos reagentes ou dos produtos
p_i	pressão dos reagentes ou dos produtos
T_i	temperatura dos reagentes ou dos produtos
M_F	massa molar do combustível
M_{ar}	massa molar do ar
M_p	massa molar dos produtos de combustão
γ_2	razão entre as capacidades caloríficas a pressão constante e a volume constante
$\bar{h}_R$	entalpias dos reagentes
$a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, b_1, b_2$	coeficientes NASA-Glenn

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	ESTEQUIOMETRIA	19
2.2	ENTALPIA SENSÍVEL	20
2.3	ENTALPIA DE FORMAÇÃO	21
2.4	ENTALPIA ABSOLUTA	21
2.5	ENTALPIA DE COMBUSTÃO.....	22
2.6	TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA	23
2.7	DETONAÇÃO E MODELO UNIDIMENSIONAL DE CHAPMAN-JOUGUET ..	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1	DETERMINAÇÃO DAS ENTALPIAS.....	28
3.2	DETERMINAÇÃO DAS ENTALPIAS DOS REAGENTES	29
3.3	DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA À PRESSÃO	32
3.3.1	Misturas pobres e estequiométricas	32
3.3.2	Misturas ricas	34
3.4	DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE DETONAÇÃO.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1	TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA VS RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA	47
4.2	DADOS DE PUBLICAÇÕES VS DADOS OBTIDOS	48
4.3	PARÂMETROS DE DETONAÇÃO	50
4.3.1	Mistura ar-etanol à 303K.....	51
4.3.2	Mistura ar-etanol à 373K.....	53
4.3.3	Mistura ar-metanol à 303K	54
4.3.4	Mistura ar-metanol à 373K	55
4.3.5	Mistura ar-dimetil éter à 298K	56

4.3.6	Mistura ar-etanol à 303K.....	56
5	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICES.....	61

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Carvalho (2004), pode-se definir o processo de combustão como uma reação exotérmica extremamente rápida entre combustível e oxidante, com liberação de energia na forma de calor.

O dicionário Webster define combustão como a oxidação rápida gerando calor, ou ambos, calor e luz; também, a oxidação lenta acompanhada por pequena liberação de calor e sem emissão de luz. Para os nossos propósitos, restringiremos a definição para incluir somente a primeira parte, a rápida oxidação, pois muitos dos equipamentos de combustão usados nas aplicações pertencem a esse domínio. Essa definição enfatiza a importância intrínseca das reações químicas para a combustão. Ela também enfatiza que a combustão converte a energia armazenada em ligações químicas em energia térmica que pode ser utilizada de várias formas (TURNS, 2000).

Os elementos envolvidos na combustão são o combustível, o oxidante e os produtos de combustão.

- **Combustível:** substância química que pode produzir uma reação exotérmica com liberação de grande quantidade de calor quando na presença de um oxidante. São formados majoritariamente por hidrogênio e carbono e por outros elementos em menores proporções, tais como: oxigênio, enxofre, nitrogênio, metais, etc. (FURMER e ZAITSEV, 1985).

- **Oxidante:** substância química que oxida os elementos do combustível, sendo o ar atmosférico o mais comum. Tal oxidante é composto por diversos gases como, por exemplo, oxigênio (20,95%) e argônio (0,93%). Mas, com o objetivo de se simplificar os cálculos, utilizar-se-á o ar atmosférico como sendo composto, em volume, por 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio (PERRY e CHILTON, 1973).

- **Produtos de Combustão:** substâncias químicas resultantes da combustão dos reagentes (combustível + oxidante). Os produtos de combustão podem variar de acordo com a quantidade de combustível e oxidante.

O estudo de fenômenos de detonação é aplicado a diversos campos de atuação das ciências físicas e da engenharia, como explosivos, segurança de ambientes com material particulado inflamável e até fenômenos físicos no interior de corpos celestes. Reações de combustão transformam reagentes em produtos por meio de uma frente de onda em um meio adequado.

As ondas de combustão propagam-se para longe da fonte de ignição, em processos que são sustentados pelos gradientes físicos e químicos gerados pelas reações em questão.

Existem dois tipos de ondas de combustão autossustentadas: as ondas de deflagração e as de detonação. Ondas de deflagração propagam-se a velocidades subsônicas, dependendo de sua estrutura. As deflagrações laminares movem-se a velocidades mais baixas, da ordem de 1 m/s, enquanto deflagrações turbulentas podem atingir velocidades de propagação maiores que 5 m/s (LEFEBVRE; BALLAL, 2010).

Já as ondas de detonação são supersônicas, apresentando velocidades acima de 1000 m/s. Por causa de sua velocidade, os reagentes à frente da onda não são perturbados por esta. A ignição dos reagentes se realiza por compressão adiabática, e as partículas dos produtos de reação têm seu vetor de velocidade na mesma direção e sentido da frente de onda.

Embora a onda de detonação seja outra classe da onda de combustão, em geral a onda de combustão é considerada como uma deflagração apenas. A onda de detonação é, em outras palavras, uma onda de choque que é sustentada pela energia da reação química no meio explosivo altamente comprimido existente na onda.

É um erro muito comum confundir uma explosão pura com uma detonação. Segundo Glassman et al. (1996) uma explosão não requer necessariamente a passagem de uma onda de combustão através do meio explosivo, enquanto uma mistura de gases explosivos deve existir para ter uma deflagração ou uma detonação. Ou seja, tanto as deflagrações como as detonações requerem uma rápida liberação de energia; mas as explosões, embora também exijam uma rápida liberação de energia, não requerem a presença de uma forma de onda.

Dependendo de várias condições, um meio explosivo pode suportar uma deflagração ou uma onda de detonação. As condições mais óbvias são o isolamento, a proporção da mistura e a fonte de ignição. Estudos originais de detonações gasosas mostraram que nenhuma sequência única de eventos leva ao que agora é conhecido como a estrutura celular complexa de uma onda de detonação. O resultado primário de uma iniciação térmica comum sempre parece ser uma chama que se propaga com velocidade subsônica. Quando as condições são tais que a chama causa compressão adiabática da mistura ainda não reagida à sua frente, a velocidade aumenta. De acordo com algumas observações anteriores, a velocidade da chama parece aumentar gradualmente até se igualar à de uma onda de detonação. Normalmente, uma mudança descontínua de velocidade é observada desde a baixa velocidade da chama até a alta velocidade de detonação (LEFEBVRE; BALLAL, 2010).

Como é sabido, velocidades de deflagrações são ordens de grandeza inferiores às da detonação. A solução simples para a velocidade de chama laminar foi obtida essencialmente a partir das equações integradas de conservação e estado. No entanto, ao estabelecer as relações

e desenvolver um gráfico de Hugoniot, é possível observar que ondas de deflagração estão no regime de número Mach muito baixo

Para obter uma solução de deflagração é necessário ter algum conhecimento da estrutura da onda e das taxas de reação química que afetaram esta estrutura. Entretanto, a solução estável para a velocidade de detonação não envolve qualquer conhecimento da estrutura da onda. O gráfico de Hugoniot estabelece que a detonação é um fenômeno de elevado número Mach (LEE, 2008)

É aparente, então, que a equação de momento integrada está incluída na obtenção de uma solução para a velocidade de detonação. No entanto, também foi observado que existem quatro equações integradas de conservação e estado e cinco incógnitas. Assim, outras considerações são necessárias para resolver para a velocidade. Conceitos propostos por Chapman e Jouguet forneceram os conhecimentos adicionais que permitem a solução matemática para o problema da velocidade de detonação. A solução das equações de conservação integradas é obtida assumindo que a onda de detonação é estável, plana e unidimensional (1D); esta abordagem é chamada de teoria de Chapman Jouguet.

Chapman e Jouguet estabeleceram, para estas condições, que o fluxo por trás da detonação supersônica é sônico. O ponto na curva de Hugoniot que representa esta condição é chamado de ponto Chapman Jouguet, e as outras condições físicas deste estado são chamadas de condições Chapman Jouguet. O que é incomum sobre a solução Chapman Jouguet é que, ao contrário do problema de deflagração, ela não requer conhecimento da estrutura da onda de detonação e cálculos termodinâmicos de equilíbrio para o estado de Chapman Jouguet (KUO, 2005).

Como será mostrado, as velocidades de detonação que resultam desta teoria concordam muito bem com as observações experimentais, mesmo em condições próximas do limite, quando a estrutura do fluxo perto da frente da chama é altamente tridimensional (3D).

1.1 OBJETIVOS

O principal objetivo é determinar numericamente a velocidade da onda de detonação de misturas de combustíveis-ar para diferentes condições iniciais, aplicando-se a teoria de Chapman-Jouguet.

Os objetivos específicos deste trabalho de graduação são:

- Realizar uma revisão da teoria básica de combustão, detonações e equilíbrio químico.

- Realizar uma revisão de resultados experimentais disponíveis em artigos científicos, referentes a velocidade de detonação.
- Programar uma rotina de solução no software MATLAB.
- Validar os resultados numéricos com os resultados experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo da teoria básica de detonações e equilíbrio químico forneceu uma visão sobre os fenômenos termodinâmicos e sobre a própria termodinâmica em si que seriam incapazes de se obter somente na graduação. Durante o estudo surgiram algumas dificuldades, sendo a falta de livros e artigos científicos em português a principal delas, em especial sobre a parte de detonações.

Após a ignição, uma onda de combustão propaga-se para longe da fonte. As ondas de combustão transformam os reagentes em produtos, liberando a energia potencial armazenada nas ligações químicas das moléculas reativas, que é então convertida em energia interna (térmica) e cinética dos produtos de combustão. Grandes mudanças nos estados termodinâmicos e gasodinâmicos ocorrem em toda a onda de combustão como resultado da energia liberada. O gradiente através da onda gera processos físicos e químicos que resultam na propagação autossustentada da onda de combustão (LEE, 2008).

Como ondas subsônicas, as perturbações a jusante das deflagrações podem propagar-se a montante e influenciar o estado inicial dos reagentes. Assim, a velocidade de propagação de uma onda de deflagração depende não só das propriedades e estado inicial da mistura explosiva, mas também da condição de contorno da onda (por exemplo, de um tubo fechado ou um tubo aberto). A deflagração é uma onda de expansão onde a pressão cai através da frente de reação, e os produtos de combustão são acelerados para longe da onda em uma direção oposta à sua propagação (LEE, 2008).

Ondas de compressão (ou choques) também são formadas na frente da reação como resultado do fluxo de deslocamento. Assim, uma deflagração geralmente consiste de um choque precursor seguido pela frente de reação. A força do choque precursor depende da velocidade do fluxo de deslocamento e, portanto, da condição de contorno da parte de trás.

O mecanismo pelo qual a deflagração se propaga para os reagentes à sua frente é através da difusão de calor e massa. A temperatura elevada e os gradientes de concentração de espécies químicas em toda a frente de reação resultam no transporte de calor e espécies radicais da zona de reação para os reagentes à frente para efetuar a ignição. Portanto, uma deflagração é essencialmente uma onda de difusão e, como tal, tem uma velocidade proporcional à raiz quadrada da difusividade e da taxa de reação (que governa os gradientes).

Uma onda de detonação é uma onda de combustão supersônica através da qual os estados termodinâmicos (por exemplo, pressão e temperatura) aumentam acentuadamente. Ela pode ser considerada como uma onda de choque que reage quando os reagentes se

transformam em produtos, acompanhados por uma liberação de energia através dela. Como a onda é supersônica, os reagentes à frente não são perturbados antes da chegada da detonação; portanto, eles permanecem em seu estado inicial. Por se tratar de uma onda de choque de compressão, a densidade aumenta ao longo da detonação, e a velocidade da partícula dos produtos estão na mesma direção que a do movimento da onda. A conservação da massa requer então um pistão ou ondas de expansão para seguir a frente de detonação (KUO, 2005).

Para uma detonação suportada por pistão (conhecida como detonação forte ou excessivamente acionada), o fluxo pode ser subsônico por trás da detonação, já que nenhuma onda de expansão fica atrás dela. No entanto, para uma detonação de propagação livre (sem um movimento de pistão de apoio atrás dela), as ondas de expansão atrás da frente de detonação reduzirão a pressão e a velocidade da partícula para corresponder à condição de contorno posterior. Como o fluxo é subsônico atrás de uma forte detonação, qualquer onda de expansão penetrará na zona de reação e atenuará a detonação.

Assim, uma detonação de propagação livre deve ter uma condição sônica ou supersônica por trás dela. As detonações com uma condição sônica atrás de si são chamadas detonações Chapman-Jouguet (CJ); as detonações com uma condição supersônica são chamadas detonações fracas. As detonações fracas requerem propriedades especiais da curva de Hugoniot (ou seja, curvas que representam o lugar dos estados de equilíbrio dos produtos de detonação para diferentes velocidades de detonação) e não são comumente realizadas.

Por conseguinte, as detonações de propagação livre são geralmente detonações CJ com uma condição sônica subjacente. A ignição dos reagentes é efetuada pela compressão adiabática da frente de choque que precede a zona de reação da onda de detonação. Uma zona de indução geralmente segue o choque principal onde ocorre a dissociação dos reagentes e a geração de espécies de radicais livres.

A variação do estado termodinâmico na zona de indução é geralmente pequena. Após a zona de indução, ocorrem reações rápidas de recombinação com um aumento de temperatura acompanhando das reações exotérmicas. A pressão e a queda de densidade ocorrem através da zona de reação. Assim, a zona de reação de uma detonação é semelhante a uma onda de deflagração, exceto que a ignição é devida ao aquecimento adiabático pelo choque principal (LEFEBVRE; BALLAL, 2010).

A rápida queda de pressão na zona de reação, juntamente com uma nova diminuição da pressão nas ondas de expansão que se seguem a uma detonação de propagação livre, fornece o impulso para a frente que suporta a frente de choque principal. Assim, o mecanismo clássico de propagação de uma detonação não suportada é a autoignição pela frente de choque

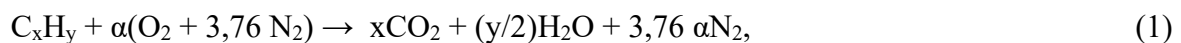
principal, que por sua vez é impulsionado pelo impulso dos produtos em expansão na retaguarda.

A auto propagação de deflagrações é intrinsecamente instável, e existem numerosos mecanismos de instabilidade que tornam a frente de reação turbulenta, aumentando assim a sua velocidade de propagação. Assim, a auto propagação de deflagrações acelera, e quando as condições de contorno permitem, eles passam por uma transição abrupta para detonações. Antes da transição para a detonação, a deflagração turbulenta pode atingir altas velocidades supersônicas.

Por velocidades de deflagrações altas, entendemos geralmente essa aceleração durante o período de transição. Quando as detonações se propagam em tubos com paredes muito rugosas, suas velocidades de propagação podem ser substancialmente menores do que a velocidade normal do CJ. Estas detonações de baixa velocidade são referidas como "quase-detonações". Os espectros de velocidade de deflagrações de alta velocidade e quase-detonações se sobrepõem. A complexa estrutura turbulenta destas ondas é semelhante, sugerindo que seus mecanismos de propagação também podem ser semelhantes. Assim, é difícil para fazer uma distinção clara entre eles (LEFEBVRE; BALLAL, 2010).

2.1 ESTEQUIOMETRIA

Para um hidrocarboneto simples, dado pela fórmula química genérica C_xH_y , tendo o ar atmosférico como oxidante, a reação estequiométrica pode ser expressa conforme a equação (1):



onde:

$$\alpha = x + y/4. \quad (2)$$

A razão estequiométrica ar-combustível pode ser calculada através da equação (3):

$$(A/F)_{esteq} = \frac{4,76\alpha M_{ar}}{M_F} \quad (3)$$

Os tipos de reações possíveis são: pobres, estequiométricas ou ricas. Reações pobres são aquelas nas quais se tem falta de combustível (ou excesso de ar). Nas reações estequiométricas o número de mols do oxidante é o estritamente necessário para conseguir a combustão completa do combustível. Por fim, nas reações ricas tem-se combustível em excesso (ou ar em falta).

Para se quantificar as reações de acordo com a divisão feita acima, utiliza-se o critério da razão de equivalência, simbolizada pela letra grega Φ (TURNES, 2000), conforme equação (4).

$$\Phi = \frac{(A/F)_{esteq}}{(A/F)}, \quad (4)$$

Deste modo, observamos que para $\Phi < 1$ a mistura é pobre e para $\Phi > 1$ diz-se que a mistura é rica. Para uma mistura estequiométrica, $\Phi = 1$. Em muitas aplicações, a razão de equivalência é o fator mais importante na determinação do desempenho do sistema (TURNES, 2000).

Para misturas ricas, as quantidades de produtos de combustão não são as mesmas mostradas acima, devido à presença de outras substâncias químicas no lado dos produtos. O cálculo de tais quantidades é feito resolvendo-se equações não-lineares. Como se trata de mais produtos de combustão além do dióxido de carbono, água e nitrogênio, a resolução das equações não-lineares demandaria muito tempo. Deste modo, desenvolveu-se uma rotina no MATLAB que calcula as quantidades dos produtos de combustão para uma mistura rica.

2.2 ENTALPIA SENSÍVEL

Num processo termodinâmico à pressão constante, a variação da entalpia sensível depende unicamente da temperatura. O estado de referência padrão possui $T_{ref} = 25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$ e $P_{ref} = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$, de acordo com as tabelas termodinâmicas da NASA e do programa CHEMKIN. Ademais, define-se a entalpia sensível como sendo zero quando a substância se encontra na temperatura de referência. O superíndice “0” denota a condição de pressão no estado padrão. A equação (5) mostra como a entalpia sensível pode ser calculada.

$$\Delta \bar{h}(T) = \bar{h}(T) - \bar{h}^0(T_{ref}) \quad (5)$$

2.3 ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Fisicamente, a entalpia de formação é interpretada como sendo a diferença líquida entre a entalpia associada com a quebra de ligações químicas do estado de ocorrência natural dos elementos e com a formação de novas ligações para criar a substância de interesse no estado padrão de referência. Isto é, a entalpia de formação está relacionada com as ligações químicas da substância. Convencionou-se que as entalpias de formação são iguais a zero para o estado de ocorrência natural dos elementos na temperatura e pressão do estado de referência (TURNS, 2000).

É importante apontar o fato de que as reações de formação são consideradas isotérmicas; portanto, a reação pode acontecer em uma pressão de 1 atm e diferentes valores de temperatura, produzindo assim diferentes valores da entalpia de formação.

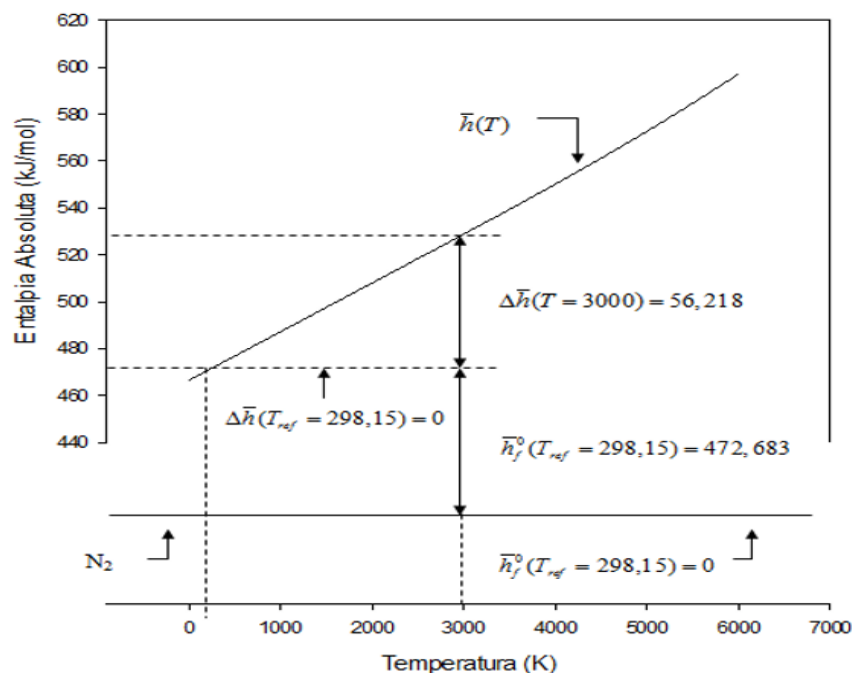
2.4 ENTALPIA ABSOLUTA

A entalpia absoluta, também conhecida como entalpia padrão, é o resultado da soma das entalpias de formação e sensível, mostrada na equação (6):

$$\bar{h}(T) = \bar{h}_f^0(T_{ref}) + \Delta \bar{h}(T) \quad (6)$$

A Figura 1 ilustra o conceito apresentado acima sobre entalpias sensível, de formação e absoluta para o nitrogênio.

Figura 1 – Interpretação gráfica das entalpias absoluta, de formação e sensível



Fonte: Carvalho et al., (2018)

2.5 ENTALPIA DE COMBUSTÃO

Para se definir entalpia de combustão, ou também conhecida como entalpia de reação, considere um sistema aberto com uma entrada na qual se ingressa uma mistura estequiométrica de combustível e ar e uma saída na qual se libera uma mistura de produtos de combustão. Assume-se combustão completa, isto é, todo o carbono do combustível reage formando dióxido de carbono e todo o hidrogênio do combustível reage formando água. Além disso, assume-se também que a reação ocorre a pressão e temperatura constantes de 1 atm e 298,15K, respectivamente. Desta forma, para se manter a temperatura constante, uma quantidade de calor Q_{12} deve ser removida do sistema, por se tratar de uma reação exotérmica. Tal quantidade de calor é conhecida como entalpia de combustão ou entalpia de reação (TURNS, 2000), a qual é calculada conforme a equação (7):

$$Q_{12} = H_{\text{prod}} - H_{\text{reag}} \quad (7)$$

Para o cálculo da entalpia de combustão deve-se considerar o estado da água e o combustível. Ou seja, deve-se levar em conta se tais substâncias estão no estado líquido ou

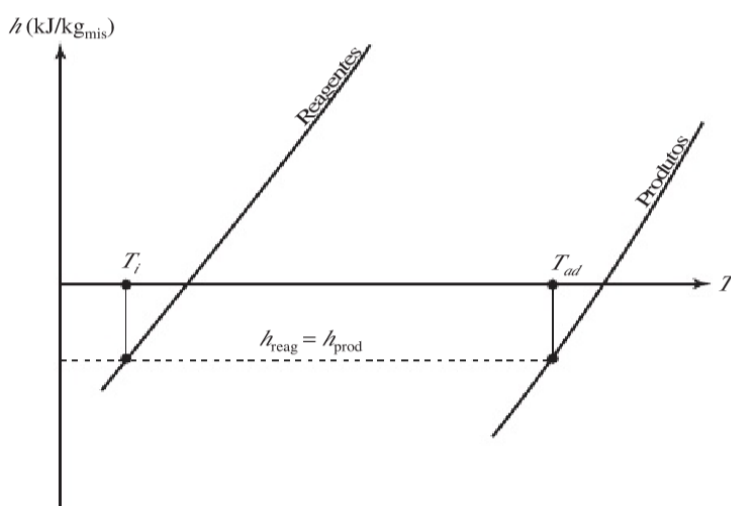
gasoso. Ao se considerar a água nos produtos no estado líquido obter-se-á o poder calorífico superior (PCS), no qual há a maior liberação de energia. Já, ao se considerar a água nos produtos no estado gasoso obter-se-á o poder calorífico inferior (PCI) (KUO, 2005).

2.6 TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA

Define-se duas temperaturas de chamas adiabáticas: uma para combustão a pressão constante e outra para a combustão a volume constante. Para o primeiro caso, se a mistura combustível-ar queima adiabaticamente, a entalpia dos produtos no estado inicial é igual a entalpia dos reagentes no estado final. Para o segundo caso, se a mistura combustível-ar queima adiabaticamente, a energia interna no estado inicial é igual a energia interna no estado final (TURNS, 2000).

Para que isso ocorra, há um aumento na temperatura, resultando numa temperatura do estado final da ordem de milhares de Kelvins, conhecida como temperatura de chama adiabática. Conceitualmente, a temperatura de chama adiabática é simples, entretanto, calcular o seu valor requer o conhecimento da composição dos produtos de combustão. Nos valores típicos de temperatura de chama, os produtos dissociam-se e forma-se uma mistura com muitas espécies químicas diferentes. A Figura 2 ilustra a temperatura de chama adiabática para o caso de pressão constante.

Figura 2 – Ilustração da temperatura de chama adiabática à pressão constante



Fonte: Turns (2000)

2.7 DETONAÇÃO E MODELO UNIDIMENSIONAL DE CHAPMAN-JOUGUET

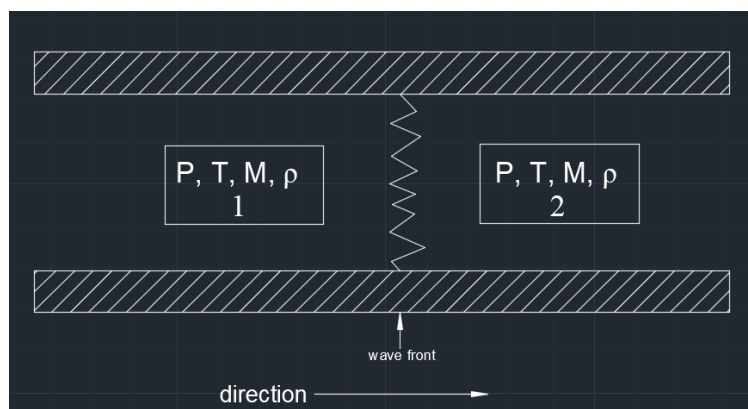
Uma onda de detonação é uma onda de combustão supersônica, consistindo de uma onda de choque suportada pela liberação de energia em uma reação à direita (DIAKOW, 2013). A onda de choque aumenta a pressão e a temperatura da mistura, de tal modo que uma onda de detonação numa mistura ar-combustível normalmente se propaga a uma velocidade na ordem de 2000 m/s, tem um aumento de pressão associado de aproximadamente 2,0 MPa e temperatura que ultrapassam 2500K.

Entretanto, as características de uma onda de detonação podem variar muito, uma vez que dependem das condições termodinâmicas iniciais e da liberação de energia dos reagentes.

As relações entre reagentes e produtos de uma frente de onda de combustão podem ser descritas por meio do modelo unidimensional proposto por CJ (Figura 3). De acordo com esse modelo, a onda de detonação não possui uma estrutura de espessura finita, isto é, toda a liberação de energia das reações químicas ocorre instantaneamente na onda de choque.

Para um conjunto de condições iniciais e de contorno, as ondas de combustão possíveis de acontecer são dadas pela solução das equações contínuas unidimensionais por meio da frente de reação, sendo estas equações de conservação de massa, de quantidade de movimento, de energia e a equação de estado dos gases (LEE, 2008).

Figura 3 – Modelo unidimensional de Chapman-Jouguet



Fonte: Produção do próprio autor

Aplicando as leis de conservação ao modelo unidimensional de Chapman-Jouguet obtêm-se as equações (8), (9), (10) e (11):

Conservação da massa

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \dot{m} \quad (8)$$

Conservação da quantidade de movimento

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (9)$$

Conservação da energia

$$h_1 + \frac{u_1^2}{2} = h_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (10)$$

Equação dos gases perfeitos

$$p = \rho RT \quad (11)$$

Assim, é possível observar que existem 5 incógnitas ($u_1, u_2, p_2, \rho_2, T_2$) e apenas 4 equações. Ou seja, para se determinar as velocidades dos reagentes e produtos, bem como o estado termodinâmico dos produtos, é necessária uma equação ou uma consideração adicional. Tal consideração é a de Chapman-Jouguet, a qual possibilita resolver o problema.

A curva de Hugoniot, mostrada na Figura 4, descreve as diferentes condições termodinâmicas possíveis para os produtos de uma reação, na geometria descrita na Figura 3. Embora todas as regiões descritas sejam matematicamente possíveis, nem todas as condições ocorrem na realidade. A análise da curva de Hugoniot mostra que existem dois processos de combustão possíveis: aqueles cuja pressão e densidade dos reagentes aumenta (detonação) e aqueles em que a pressão e densidade dos reagentes diminui (deflagração) após a passagem da onda.

A curva de Hugoniot é um gráfico da pressão (P_2) versus o volume específico ($1/\rho_2$) correspondente aos produtos da reação de uma dada massa reativa, q , e esta equação pode ser derivada combinando as equações de conservação de quantidade de movimento, conservação de energia e a equação de estado dos gases ideais, obtendo-se a equação (12):

Equação de Hugoniot

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot \left(\frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \right) - \frac{1}{2} \cdot (p_2 - p_1) \cdot \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) = q \quad (12)$$

A inclinação da curva de Hugoniot indica a velocidade da onda de combustão. A linha

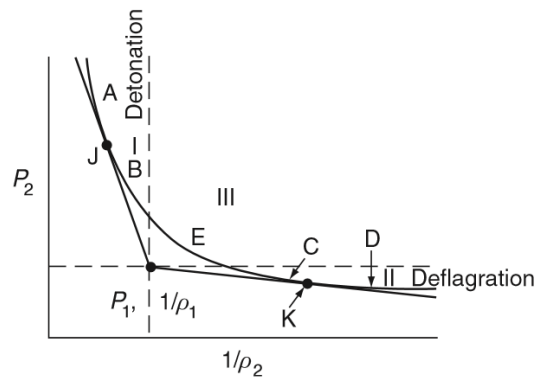
de Rayleigh é obtida unindo as equações de conservação de massa e conservação de quantidade de movimento, de acordo com a equação (13):

Equação da linha de Rayleigh

$$\rho_1^2 \cdot \mu_1^2 = \left(\frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}} \right) \quad (13)$$

A curva de Hugoniot é ilustrada na Figura 4. Na figura pode-se notar a origem, que representa a pressão (P_1) e o volume específico ($1/\rho_1$) dos reagentes. Os dois pontos tangenciais das linhas que partem da origem são definidos como pontos de CJ superior e inferior (pontos J e K, respectivamente).

Figura 4 – Curva de Hugoniot.



Fonte: Glassman et al. (1996)

A teoria de Chapman-Jouguet determina com excelente aproximação a pressão e a velocidade de detonação. No entanto, por não levar em conta as reações químicas dependentes do tempo, ela não pode prever a estrutura interna da onda de detonação.

Para pontos da curva de Hugoniot mais altos que J, a velocidade do som nos gases queimados é maior que a velocidade da onda de detonação relativa aos gases queimados. Consequentemente, em qualquer situação física real em um tubo, os efeitos da parede causam uma rarefação. Esta onda de rarefação alcançará a frente de detonação, reduzirá a pressão e fará com que os valores de P_2 e $1/\rho_2$ caiam para o ponto J, o chamado ponto Chapman-Jouguet (GLASSMAN, 1996).

Os pontos entre A e B são eliminados por considerações da estrutura da onda de detonação ou por entropia. Assim, a única solução em estado estacionário na região I é dada pelo ponto J. Esta solução única foi encontrada estritamente por considerações dinâmicas e

termodinâmicas de fluido. Além disso, a velocidade dos gases queimados em J e K pode ser mostrada como igual à velocidade do som; assim, $M_2 = 1$ é uma condição em J e K. Uma expressão semelhante à equação (13) para M_2 revela que M_2 é maior que 1, já que valores passados por K são assumidos. Tal condição não pode ser real, pois significaria que a velocidade dos gases queimados aumentaria pela adição de calor, o que é impossível. É bem sabido que a adição de calor não pode aumentar o fluxo de gases em um duto de área constante além da velocidade sônica.

Assim, a região KD é descartada. Infelizmente, não há meios para reduzir a gama de soluções que é dada pela região CK. Para achar uma velocidade de deflagração única para um determinado conjunto de condições iniciais, outra equação deve ser obtida. Esta equação, que vem do exame da estrutura da onda de deflagração, trata da taxa de reação química ou, mais especificamente, da taxa de liberação de energia. A curva de Hugoniot mostra que na região de deflagração a mudança de pressão é muito pequena. De fato, as abordagens que buscam a única velocidade de deflagração assumem que a pressão é constante e eliminam a equação de momento (GLASSMAN, 1996).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DETERMINAÇÃO DAS ENTALPIAS

Existem três métodos geralmente utilizados para se determinar as entalpias de uma substância química: tabelas de propriedades termodinâmicas, polinômios para a entalpia sensível ou para o calor específico a pressão constante, e coeficientes NASA-Glenn para a entalpia absoluta. Para o nosso caso, será utilizado este último método.

McBride et al. (2012) apresentam os coeficientes NASA-Glenn para a determinação de propriedades termodinâmicas. Eles constituem uma poderosa ferramenta, tanto pela quantidade de substâncias para as quais existem tais coeficientes, como pela relativa facilidade de programação com os mesmos. Os coeficientes NASA-Glenn são utilizados para determinar diretamente a entalpia absoluta utilizando como referência a temperatura de 298,15K para a entalpia sensível e para a entalpia de formação. A fórmula funcional utilizada é apresentada na equação (14).

$$\frac{\bar{h}^0(T)}{RT} = -\frac{a_1}{T^2} + a_2 \frac{\ln T}{T} + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T}, \quad (14)$$

Para fins de programação, todos os coeficientes NASA-Glenn de cada produto de combustão, para cada faixa de temperatura, foram colocados dentro de uma matriz chamada “coef”. Desta forma, por exemplo, para o dióxido de carbono com $T < 1000\text{K}$, a_1 é igual ao elemento da linha 1 e coluna 1, a_2 é o elemento da linha 1 e coluna 2 e assim sucessivamente até b_1 . Para o mesmo produto (dióxido de carbono) com $1000\text{K} \leq T < 6000\text{K}$, a_1 corresponde ao elemento da linha 2 e coluna 1, a_2 é o elemento da linha 2 e coluna 2 e assim por diante.

Para que o valor da entalpia pudesse ser utilizado em outra aba no software MATLAB, foi usado o comando *function* e deu-se o nome de “entf” para esta função. Para o nosso caso, foi definido que tal comando necessitará de duas variáveis para realizar as iterações, sendo elas, respectivamente, o código do produto de combustão e a temperatura. Dessa forma, a função iterará repetidas vezes para diferentes temperaturas e guardará o último valor recebido. Além disso, foi utilizado o comando *switch* para selecionar o produto que terá sua entalpia calculada. Desta forma, a codificação utilizada foi a seguinte: $\text{CO}_2 = 1$, $\text{CH}_4 = 2$, $\text{CO} = 3$, $\text{H}_2\text{O} = 4$, $\text{H}_2 = 5$, $\text{O}_2 = 6$ e $\text{N}_2 = 7$. Assim, por exemplo, para se calcular a entalpia do dióxido de carbono a 1000K deve-se chamar a função da seguinte forma: entf(1,1000).

Para o cálculo da Energia Livre de Gibbs (egibbs) e da Entropia (ents) foi utilizado o mesmo procedimento, como é possível observar na Figura 5.

Figura 5 – lógica de programação para cálculo da entalpia dos produtos

```
function h = entf (n,T)

R = 8.3144598e-3; % constante dos gases ideais;

i = 1; %Para verificar a existencia ou nao da entalpia para uma dada temperatura

coef = [4.943650540e4 -6.264116010e02 5.301725240 2.503813816e-03 -2.127308728e-7 -7.689988780e-10 2.849677801e-13 -4.528198460e4;
1.176962419e5 -1.788791477e03 8.291523190 -9.223156780e-05 4.863676880e-09 -1.891053312e-12 6.330036590e-16 -3.908350590e4;
-1.544423287e9 1.016847056e6 -2.561405230e2 3.369401080e-2 -2.181184337e-6 6.991420840e-11 -8.842351500e-16 -8.043214510e6;
-1.766850998e5 2.786181020e3 -1.202577850e1 3.917619290e-2 -3.619054430e-5 2.026853043e-08 -4.976705490e-12 -2.331314360e4;
3.730042760e6 -1.383501485e4 2.049107091e1 -1.961974759e-3 4.727313040e-7 -3.728814690e-11 1.623737207e-15 7.532066910e4;
1.489045326e4 -2.922285939e2 5.724527170 -8.176235030e-3 1.456903469e-05 -1.087746302e-08 3.027941827e-12 -1.303131878e4;
4.619197250e5 -1.944704863e3 5.916714180 -5.664282830e-4 1.398814540e-7 -1.787680361e-11 9.620935570e-16 -2.466261084e3;
8.868662960e8 -7.500377840e5 2.495474979e2 -3.956351100e-2 3.297772080e-6 -1.318409933e-10 1.998937948e-15 5.701421130e6;
-3.947960830e4 5.755731020e2 9.317826530e-1 7.222712860e-3 -7.342557370e-6 4.955043490e-9 -1.336933246e-12 -3.303974310e4;
1.034972096e6 -2.412698562e3 4.646110780 2.291998307e-03 -6.836830480e-07 9.426468930e-11 -4.822380530e-15 -1.384286509e4;
4.078323210e4 -8.009186040e2 8.214702010 -1.269714457e-02 1.753605076e-05 -1.202860270e-08 3.368093490e-12 2.682484665e3;
5.608128010e5 -8.371504740e2 2.975364532 1.252249124e-3 -3.740716190e-7 5.936625200e-11 -3.606994100e-15 5.339824410e3;
4.966884120e8 -3.147547149e5 7.984121880e1 -8.414789210e-3 4.753248350e-7 -1.371873492e-11 1.605461756e-16 2.488433516e6;
-3.425563420e4 4.847000970e2 1.119010961 4.293889240e-3 -6.836300520e-7 -2.023372700e-9 1.039040018e-12 -3.391454870e3;
-1.037939022e6 2.344830282e3 1.819732036 1.267847582e-3 -2.188067988e-7 2.053719572e-11 -8.193467050e-16 -1.689010929e4;
4.975294300e8 -2.866106874e5 6.690352250e1 -6.169959020e-3 3.016396027e-7 -7.421416600e-12 7.278175770e-17 2.293554027e6;
2.210371497e4 -3.818461820e2 6.082738360 -8.530914410e-3 1.384646189e-05 -9.625793620e-9 2.519705809e-12 7.108460860e2;
5.877124060e5 -2.239249073e3 6.066949220 -6.139685500e-4 1.491806679e-7 -1.923105485e-11 1.061954386e-15 1.283210415e4;
8.310139160e8 -6.420733540e5 2.020264635e2 -3.065092046e-2 2.486903333D-6 -9.705954110e-11 1.437538881e-15 4.938707040e6];

switch n
case 1 %CO2 linhas 1-3
if (T < 1000)
a = coef(3*n-2,:);
elseif (T >= 1000 && T < 6000)
a=coef(3*n-1,:);
else %T >= 6000)
a=coef(3*n,:);
end
h = R*T*(-a(1,1)*T^(-2)+a(1,2)*log(T)/T + a(1,3) + a(1,4)*T/2 + a(1,5)*...
T^2/3 + a(1,6)*T^3/4 + a(1,7)*T^4/5 + a(1,8)/T);
```

Fonte: Produção do próprio autor

3.2 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DOS REAGENTES

A entalpia dos reagentes é determinada somando-se as entalpias absolutas do combustível e do ar na temperatura em que tais componentes entram no sistema. Na maioria dos casos o combustível entra na temperatura do estado padrão (298,15K) e o ar entra numa temperatura superior à esta.

Considere a equação (15), onde $\bar{h}_{f,i}^0$ é a entalpia de formação do combustível i, $\Delta \bar{h}_i^0$ é a variação de entalpia de T_{ref} até T e $\bar{h}_{T,i}^0$ é a entalpia absoluta.

$$\bar{h}_{T,i}^0 = \bar{h}_{f,i}^0 + \Delta \bar{h}_i^0 \quad (15)$$

A entalpia de formação é um valor fixo e pode ser encontrada nas tabelas termodinâmicas. Para o nosso caso, os valores serão obtidos do NIST Chemistry Webbook. Já

a variação de entalpia é determinada integrando a função $f = c_p^0(T)$ desde a temperatura de referência até a temperatura desejada, conforme equação (16).

$$\Delta \bar{h}_i^0 = \int_{T_{ref}}^T c_p^0 dT, \quad (16)$$

A partir de uma tabela de propriedades termodinâmicas determinou-se os polinômios de grau adequado para calcular a variação de entalpia dos combustíveis de interesse. Mahallawy e Habik (2002) apresentam polinômios de graus variados e até mesmo funções hiperbólicas para determinar-se a entalpia ou o poder calorífico em função da temperatura.

O mesmo raciocínio de utilização de matriz para guardar os coeficientes dos polinômios foi utilizado aqui. Isto é, criou-se uma matriz chamada “Cp” que guarda por linha os coeficientes dos combustíveis. Entretanto, para este caso não foi utilizada codificação para identificar o combustível, de modo que o usuário precisa digitar o nome do combustível desejado, apresentado na Figura 6.

Caso queira-se adicionar algum combustível ao programa, basta saber a fórmula molecular (necessária para se calcular o peso molecular), entalpia de formação e coeficientes do polinômio do calor específico. Para o nosso caso, o programa conta com os seguintes combustíveis já programados; Etanol, Metano, isoButano, Etileno, Metil Formate, Propano, Propileno, Tolueno, Etano, Metanol, Dimetil Éter, 1-Propanol, Benzeno, n-Butano, Acetileno e n-Pentano.

É importante ressaltar que para este caso não foi criado uma função específica, mas o cálculo se dá no próprio corpo do programa. Isto porque o comando *function* não permite que o usuário digite os valores de entrada das variáveis.

Figura 6 – lógica de programação para cálculo da entalpia dos reagentes

```

Cp = [-0.000051637060716 0.173791669220312 20.663794938058400;
      -0.000005241771044 0.054846535612178 22.40018737348170;
      -0.000097675852487 0.312952254764360 14.518288070295700;
      -0.000027768447326 0.103651420561735 17.357387906284700;
      -0.000044131946008 0.150289896314795 26.119555900812600;
      -0.000066305246525 0.226117435975808 14.916132365487300;
      -0.000052610525044 0.179360151112621 17.757889247339600;
      -0.000138527604714 0.406650381610932 -3.388876031903350;
      -0.000037406265581 0.142857723627414 16.277946896567100;
      -0.000018125350555 0.082228359500051 24.118561729294300;
      -0.000042930810423085 0.154002618075413 25.2468811775874;
      -0.000073877598643 0.244831098187515 22.440218230399900;
      -0.000114427990734 0.332086725999933 -3.466871049570070;
      -0.000087033682882 0.291926360578771 22.801861115619400;
      -0.000022883021291 0.067245740388432 24.949088245563900;
      -0.000117343725661 0.380736691455726 19.423966861954400;];

switch nome
case 'etanol' % Etanol
    hc = -234.95 + (Cp(1,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(1,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(1,3)*(T-298.15))/1000;
    x = 2;
    y = 6;
    z = 1;
case 'metano' % Metano
    hc = -74.5 + (Cp(2,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(2,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(2,3)*(T-298.15))/1000;
    x = 1;
    y = 4;
    z = 0;
case 'isobutano' % isoButano
    hc = -134.2 + (Cp(3,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(3,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(3,3)*(T-298.15))/1000;
    x = 4;
    y = 10;

```

Fonte: Produção do próprio autor

Como é possível observar na fórmula, há no final uma divisão por 1000 (um mil). Essa divisão é feita pura e simplesmente por questões de transformação de unidade, ou seja, transformar de J/kmol para kJ/kmol.

A entalpia do ar é determinada de acordo com a seção 3.1. Assim, a entalpia dos reagentes, H_R , é determinada conforme a equação (17).

$$H_R = \bar{h}_{T,i}^0 + \frac{v_{ar}^s}{\phi} (\bar{h}_{T,O_2}^0 + 3,76\bar{h}_{T,N_2}^0) \quad (17)$$

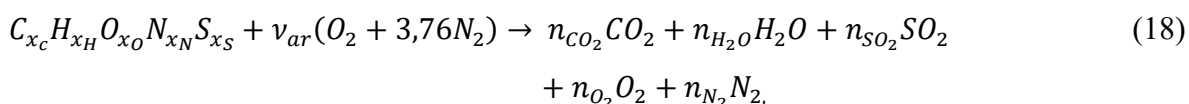
A razão de equivalência e a temperatura de entrada do ar são parâmetros digitados pelo usuário. Note que para o ar entrando à temperatura padrão, a entalpia dos reagentes é a própria entalpia do combustível.

3.3 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA À PRESSÃO CONSTANTE

Os passos abaixo demonstram os procedimentos feitos para se determinar a temperatura de chama adiabática para diferentes tipos de misturas à diferentes condições iniciais.

3.3.1 Misturas Pobres e Estequiométricas

Para se determinar o valor da temperatura de chama adiabática de misturas pobres e estequiométricas deve-se conhecer primeiro os produtos de combustão e seus coeficientes. Para tais misturas, os coeficientes são determinados facilmente conhecendo-se o combustível e o valor da razão de equivalência Φ . Considere a equação global de combustão (18).



$$v_{ar} = \frac{v_{ar}^s}{\phi} \quad (19)$$

A Figura 7 ilustra os coeficientes dos produtos de combustão para misturas estequiométricas e pobres.

Figura 7 – Coeficientes dos produtos de combustão para misturas pobres e estequiométricas

ELEMENTOS	TIPO DE MISTURA	
	ESTEQUIOMÉTRICA	POBRE
CARBONO	$n_{CO_2} = x_c$	$n_{CO_2} = x_c$
HIDROGÊNIO	$n_{H_2O} = \frac{x_H}{2}$	$n_{H_2O} = \frac{x_H}{2}$
OXIGÊNIO	$v_{ar}^s = x_c + \frac{x_H}{4} + x_S - \frac{x_O}{2}$	$n_{O_2} = \left(\frac{1}{\Phi} - 1\right) v_{ar}^s$
NITROGÊNIO	$n_{N_2} = 3,76v_{ar}^s + \frac{x_N}{2}$	$n_{N_2} = 3,76v_{ar} + \frac{x_N}{2}$
ENXOFRE	$n_{SO_2} = x_S$	$n_{SO_2} = x_S$

Fonte: Adaptado de Carvalho et al. (2018)

Obs.: Para o caso de mistura estequiométrica, observa-se que o coeficiente do oxigênio no lado dos produtos é zero. Isto é, não há oxigênio excedente da combustão.

Após a determinação dos coeficientes dos produtos de combustão, é possível determinar-se a entalpia dos produtos, sendo esta calculada pela seguinte fórmula:

$$H_{prod} = n_{CO_2} \cdot \bar{h}_{CO_2}(T) + n_{H_2O} \cdot \bar{h}_{H_2O}(T) + n_{O_2} \cdot \bar{h}_{O_2}(T) + n_{N_2} \cdot \bar{h}_{N_2}(T) + n_{SO_2} \cdot \bar{h}_{SO_2}(T) \quad (20)$$

Neste ponto, basta aplicarmos a lei de conservação de energia ($H_{prod} = H_{reag}$) e iterarmos quantas vezes forem necessárias até encontrarmos a temperatura de chama adiabática, T_{ad} . Caso a diferença $H_{prod} - H_{reag}$ seja negativa, deve-se adotar uma temperatura maior. O inverso também é válido, isto é, caso a diferença seja positiva, adota-se uma temperatura menor.

Desta forma, conforme é possível observar na Figura 8, foi utilizado o comando *while* para que o programa fosse iterado quantas vezes necessário, até que a diferença $H_{prod} - H_{reag}$ fosse menor que um valor especificado. Para o nosso caso, o erro considerado foi de 0,01.

Os parâmetros calculados, M_{ar} e $M_{metanol}$, são a massa molar do ar e do combustível, respectivamente.

Figura 8 – lógica de programação para cálculo da temperatura de chama adiabática

```

Var = Varest/fi;

Mar = 4.76*Var*28.84;

Metanol = x*C + y*H + z*O;

AFs = Mar/Metanol;

har = entf(6,T) + 3.76*entf(7,T);

hr = hc + Var * har;

hp = x*h1 + (y/2)*h2 + 3.76*Var*h3;

erro = 0.01;

dif = hp - hr;

while abs(dif)>erro
    T=T+0.01;

    h1 = entf(1,T);
    h2 = entf(4,T);
    h3 = entf(7,T);
    hp = x*h1 + (y/2)*h2 + 3.76*Varest*h3;
    dif = hp-hr;
end

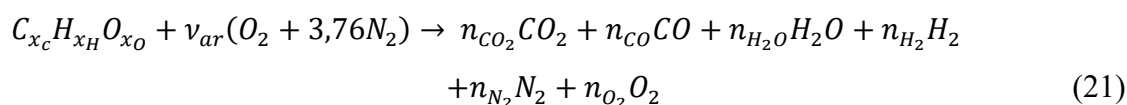
fprintf ('A temperatura de chama adiabática é: %.2f', T);

```

Fonte: Produção do próprio autor

3.3.2 Misturas Ricas

O cálculo dos coeficientes dos produtos de combustão para misturas ricas é mais complexo, uma vez que é necessário resolver-se um sistema de equações não-lineares. Considere a reação global de combustão para uma mistura rica representada pela equação 21.



Temos seis incógnitas das espécies geradas (CO₂, CO, H₂O, H₂, N₂ e O₂).

Existem diversos métodos para determinar-se a temperatura de chama adiabática e a composição dos gases de combustão para uma mistura rica. Para o nosso estudo, utilizaremos

a metodologia da minimização da energia livre de Gibbs. Tal metodologia é utilizada quando o processo acontece à pressão e temperatura constantes. O fato de a temperatura ser constante não significa uma igualdade entre as temperaturas dos reagentes e dos produtos.

Considere uma mistura de gases ideais, produtos de uma reação química. Assim, por exemplo, uma molécula de H₂O é formada pelos elementos hidrogênio (H) e oxigênio (O₂), de acordo com a equação (22).



Desta forma, a energia livre de formação de Gibbs da molécula de H₂O, $\bar{g}_{f,T,\text{H}_2\text{O}}$, é calculada pela equação (23). Assim como para a entalpia, o superíndice “0” indica pressão no estado padrão (1 atm).

$$\bar{g}_{f,T,\text{H}_2\text{O}} = \bar{g}_{T,\text{H}_2\text{O}}^0 - \bar{g}_{T,\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} \bar{g}_{T,\text{O}_2}^0 \quad (23)$$

O cálculo da energia livre de Gibbs para as substâncias de interesse será feito utilizando-se a equação (24) e os coeficientes disponibilizados pela NASA-Glenn.

$$\frac{\bar{g}_{T,i}^0}{RT} = -\frac{a_1}{2} T^{-2} + a_2 T^{-1} \ln(eT) - a_3 \ln\left(\frac{T}{e}\right) - \frac{a_4}{2} T - \frac{a_5}{6} T^2 - \frac{a_6}{12} T^3 - \frac{a_7}{20} T^4 + b_1 T^{-1} - b_2 \quad (24)$$

Através de cálculos, os quais não serão demonstrados nesse relatório uma vez que fogem do escopo do presente trabalho, é possível provar que o potencial químico na pressão normal, $\mu_{T,i}^0$, é igual à energia livre de formação de Gibbs em base molar também na pressão normal, de acordo com a equação (15):

$$\mu_{T,i}^0 = \bar{g}_{T,i}^0 \quad (25)$$

Ao se calcular o potencial químico das espécies de interesse é possível montar-se o sistema de equações não-lineares, de acordo com as equações (26) a (30).

$$\frac{\mu_{T,\text{CO}_2}^0}{RT} + \ln \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_T} + \ln \frac{p}{p^0} + 1 - \lambda_c - \lambda_{\text{O}_2} = 0 \quad (26)$$

$$\frac{\mu_{T,CO}^0}{RT} + \ln \frac{n_{CO}}{n_T} + \ln \frac{p}{p^0} + 1 - \lambda_c - \frac{\lambda_{O_2}}{2} = 0 \quad (27)$$

$$\frac{\mu_{T,H_2O}^0}{RT} + \ln \frac{n_{H_2O}}{n_T} + \ln \frac{p}{p^0} + 1 - \lambda_{H_2} - \frac{\lambda_{O_2}}{2} = 0 \quad (28)$$

$$\frac{\mu_{T,H_2}^0}{RT} + \ln \frac{n_{H_2}}{n_T} + \ln \frac{p}{p^0} + 1 - \lambda_{H_2} = 0 \quad (29)$$

$$\frac{\mu_{T,O_2}^0}{RT} + \ln \frac{n_{O_2}}{n_T} + \ln \frac{p}{p^0} + 1 - \lambda_{O_2} = 0 \quad (30)$$

Obs.: A incógnita n_T é a soma dos coeficientes dos produtos, incluindo o N_2 .

Sendo o processo à pressão constante, o termo $\ln \frac{p}{p^0}$ será igual a 0.

É importante lembrar que as incógnitas λ_c , λ_{O_2} e λ_{H_2} são, respectivamente, os multiplicadores de Lagrange para o Carbono, Oxigênio e Hidrogênio. Eles aparecem devido à utilização do método de minimização da energia livre de Gibbs.

Como é possível observar, temos 9 incógnitas ($n_{CO_2}, n_{CO}, n_{H_2O}, n_{H_2}, n_{O_2}, \lambda_c, \lambda_{O_2}, \lambda_{H_2}$ e T) e apenas 5 equações. Para se completar o sistema deve-se aplicar a lei de conservação de massas, que nos dará 3 equações, e a lei de conservação de energia, que nos dará a última equação. O cálculo do coeficiente do nitrogênio (n_{N_2}) pode ser feito diretamente pelo balanço de massa, visto que foi considerado que este elemento não reage, conforme a equação (31).

$$n_{N_2} = 3,76 \frac{v_{ar}^s}{\phi} \quad (31)$$

Conservação de massa, apresentada nas equações (32) a (34)

$$x_c - n_{CO_2} - n_{CO} = 0 \quad (32)$$

$$\frac{x_H}{2} - n_{H_2O} - n_{H_2} = 0 \quad (33)$$

$$n_{CO_2} + \frac{n_{CO}}{2} + \frac{n_{H_2O}}{2} + n_{O_2} - \frac{x_O}{2} - \frac{v_{ar}^s}{\phi} = 0 \quad (34)$$

Conservação de energia, mostrada na equação (35)

$$H_{reag} = H_{prod} \quad (35)$$

3.4 DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE DETONAÇÃO

Assim como foi feito para determinar-se a temperatura de chama adiabática e os coeficientes dos produtos de combustão, a determinação da velocidade de detonação de hidrocarbonetos e álcoois em ar depende da resolução de equações não lineares. O número de equações dependerá de quais serão os produtos gerados na combustão. Para o nosso estudo, considerar-se-ão a presença de 5 produtos de combustão mais o nitrogênio não reagente, sendo eles: dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), água (H_2O), hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2).

Por meio das equações, determinar-se-ão não somente a velocidade de detonação, mas também os coeficientes dos produtos de combustão, a temperatura de detonação e a pressão de detonação. Nota-se para este caso que não se trata mais de um processo à pressão constante, assim como foi considerado para o cálculo da temperatura de chama adiabática.

Utilizando-se o método de minimização da energia livre de Gibbs e considerando-se a equação (21), obtém-se as equações (26) a (30).

Porém, para o cálculo dos parâmetros de detonação, diferentemente de como considerou-se para o cálculo da temperatura de chama adiabática, não considera-se que o processo ocorreu à pressão constante, de tal modo que o termo $\ln \frac{p_2}{p^0}$ será diferente de 0. A incógnita p_2 representa a pressão no lado dos produtos, isto é, a pressão de detonação. Já p^0 é a pressão no estado padrão (1 atm).

Da lei de conservação de massa obtém-se as equações (32) a (34), as quais também farão parte do nosso sistema de equações.

Como é possível observar, as 8 equações acima ((26) a (30) e (32) a (34)) são idênticas às equações utilizadas anteriormente, diferindo-se apenas no fato de que o processo não é isobárico. Somando à essas equações, as equações de conservação de massa, de quantidade de movimento e de energia, equações (8) a (10), obtidas do modelo de CJ é possível resolver o problema.

Para resolver o problema será necessário determinar as massas específicas dos reagentes e dos produtos, estas são calculadas utilizando a equação (26) dos gases ideais.

$$\rho_i = \frac{p_i M_i}{RT_i} \quad (36)$$

A massa molar dos reagentes é determinada somando-se a massa molar em termos proporcionais do combustível e do ar, conforme as equações (37) a (41).

$$M_r = M'_F + M'_{ar} \quad (37)$$

$$M'_F = \frac{M_F}{1 + 4,76 \frac{v_{ar}^S}{\phi}} \quad (38)$$

$$M'_{ar} = \frac{\frac{v_{ar}^S}{\phi} M_{ar}}{1 + 4,76 \frac{v_{ar}^S}{\phi}} \quad (39)$$

$$M_F = 12x_C + x_H + 16x_O + 14x_N + 32x_S \quad (40)$$

$$M_{ar} = 32 + 3,76 \times 28 = 137,28 \text{ g/mol} \quad (41)$$

Como a maioria dos combustíveis considerados são formados apenas por carbono, hidrogênio e oxigênio, a equação se reduz a equação (42):

$$M_F = 12x_C + x_H + 16x_O \quad (42)$$

Obtemos então a massa específica dos reagentes, equação (43):

$$\rho_1 = \frac{p_{atm} M_r}{RT_1} \quad (43)$$

É de extrema importância observa-se as unidades de entrada dos valores, de tal modo a obter-se a massa específica nas unidades do sistema internacional de medidas, isto é, $\frac{kg}{m^3}$. A maneira empregada foi utilizar a pressão em kPa e a constante dos gases em $J/mol.K$. Além disso, nota-se que a massa específica dos reagentes (ρ_1) é facilmente calculada conhecendo-se o combustível, a temperatura e a pressão de entrada que, na maioria dos casos, são iguais a temperatura e pressão ambientes.

Todavia, o cálculo da massa específica dos produtos (ρ_2) depende da temperatura de detonação (T_2), das quantidades de cada produto da combustão e da pressão de detonação, de acordo com a equação (44).

$$\rho_2 = \frac{p_2 M_p}{RT_2} \quad (44)$$

Para fins de simplificação, denotaremos como n_T a soma dos coeficientes dos produtos de combustão, como é possível observar nas equações (45) e (46):

$$n_T = n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{O_2} + n_{N_2} \quad (45)$$

$$M_p = \frac{44 n_{CO_2} + 28 n_{CO} + 18 n_{H_2O} + 2 n_{H_2} + 32 n_{O_2} + 28 n_{N_2}}{n_T} \quad (46)$$

A unidade da pressão de detonação será o kPa.

Dando continuidade, a velocidade u_2 é calculada utilizando-se a equação da velocidade do som, mostrada na figura (47):

$$u_2 = \sqrt{\frac{\gamma_2 p_2}{\rho_2}} \quad (47)$$

Neste ponto abre-se um parêntese para o cálculo da capacidade calorífica a pressão constante. Entretanto, o método utilizado não foram os polinômios apresentados em tabelas termodinâmicas como feito anteriormente, mas os coeficientes NASA-Glenn. Este polinômio é semelhante ao utilizado para o cálculo da entalpia e é de fácil programação, além de apresentar grande quantidade de substâncias. Ademais, a mudança de método serviu para verificar que ambos os resultados são muito próximos. A fórmula apresentada na tabela NASA-Glenn é apresentada na equação (48):

$$\frac{c_{p,i}^0(T)}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (48)$$

Aplicando-se a equação acima obter-se-ão 6 valores de capacidades caloríficas, sendo uma para cada produto de combustão. Para o cálculo da capacidade calorífica dos produtos de combustão como um todo é necessário fazer-se uma média ponderada. Denotar-se-á a capacidade calorífica de cada substância sem o parêntese que indica a dependência da temperatura, já que essa dependência é implícita, conforme equação (49):

$$c_{p,i}^0 = c_{p,i}^0(T) \quad (49)$$

Assim, o calor específico global será igual a equação (50):

$$c_p^0(T) = \frac{n_{CO_2} c_{p,CO_2}^0 + n_{CO} c_{p,CO}^0 + n_{H_2O} c_{p,H_2O}^0 + n_{H_2} c_{p,H_2}^0 + n_{O_2} c_{p,O_2}^0 + n_{N_2} c_{p,N_2}^0}{n_T} \quad (50)$$

Voltando ao problema, agora é possível determinar-se o valor de γ_2 , conforme equações (51) e (52):

$$c_v^0(T) = c_p^0(T) - R \quad (51)$$

$$\gamma_2 = \frac{c_p^0(T)}{c_v^0(T)} \quad (52)$$

É importante lembrar que a temperatura T é a temperatura de detonação, uma das variáveis a serem determinadas no sistema de equações. Além das capacidades caloríficas, outras variáveis como, por exemplo, entalpia e energia livre de Gibbs, também dependem de variáveis que serão determinadas no sistema de equações. Isso torna o problema inviável de ser feito manualmente.

Outro parâmetro que se faz necessário determinar são as energias livres de Gibbs. Assim como foi determinado anteriormente, tal energia será determinada por meio dos coeficientes NASA-Glenn, de acordo com a fórmula 24. Ademais, lembramos que o potencial químico, $\mu_{T,i}^0$, é igual à energia livre de formação de Gibbs. Faz-se necessária a observação de que o potencial químico do oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2) são zero e por conveniência não foram calculados ao longo do programa.

Por último, mas não menos importante, determinam-se as entalpias dos reagentes e dos produtos. Primeiro determinaremos a entalpia dos reagentes.

Como já foi dito, num processo em que ar e combustível entram a temperatura ambiente (25°C ou $298,15\text{K}$), a entalpia dos reagentes é a própria entalpia de formação do combustível, uma vez que as entalpias de formação das substâncias que formam o ar são zero. Isso pode ocorrer para muitos casos, mas não para todos. Existem situações nas quais o ar é pré-aquecido antes de sofrer combustão, de tal modo que a entalpia dos reagentes deverá levar em conta também a entalpia sensível do ar. Deste modo, temos que a entalpia dos reagentes pode ser representada pela equação (53):

$$\bar{h}_R = (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}^0)_{\text{combustível}} + \frac{v_{ar}^s}{\phi} (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}^0)_{ar} \quad (53)$$

Entretanto, o cálculo separado das entalpias de formação e sensível não são necessários, uma vez que o polinômio NASA-Glenn já fornece a entalpia total da substância. Denotaremos

esta entalpia por $\bar{h}_i$, sendo i a substância de interesse. Deste modo, a entalpia dos reagentes resume-se a equação (54):

$$\bar{h}_R = \bar{h}_{combustível} + \frac{v_{ar}^s}{\phi} (\bar{h}_{O_2} + 3,76 \bar{h}_{N_2}) \quad (54)$$

Por sua vez, e de modo similar à entalpia dos reagentes, a entalpia dos produtos é determinada somando-se a entalpia total de cada produto de combustão e pode ser representada pela equação (55):

$$\bar{h}_P = n_{CO_2} \bar{h}_{CO_2} + n_{CO} \bar{h}_{CO} + n_{H_2O} \bar{h}_{H_2O} + n_{H_2} \bar{h}_{H_2} + n_{O_2} \bar{h}_{O_2} + n_{N_2} \bar{h}_{N_2} \quad (55)$$

Outra observação sobre as unidades de medida faz-se necessário neste momento. A unidade que se obtém ao aplicar o polinômio NASA-Glenn para o cálculo de entalpias é a unidade da constante universal dos gases multiplicada pela temperatura. Como utilizou-se a constante universal dos gases em $kJ/mol \cdot K$ e a temperatura em Kelvin, a unidade de saída será o kJ/mol . Ao se multiplicar esta unidade pelo número de mols da respectiva substância nas fórmulas da entalpia dos produtos e da entalpia dos reagentes, obter-se-á apenas a unidade de kJ .

Entretanto, ao se fazer a análise dimensional da equação (10) observa-se que a unidade das entalpias dos produtos e dos reagentes não pode ser o kJ . Nesta equação velocidades ao quadrado e entalpias são somadas e subtraídas. Sabe-se que a unidade da velocidade ao quadrado é m^2/s^2 , que é a mesma coisa que kJ/kg . Desta forma, para igualar-se dimensionalmente ambas as variáveis, é necessário transformar a entalpia em kJ/kg . Isso é feito dividindo-se a entalpia dos reagentes e a entalpia dos produtos pela massa dos reagentes e massa dos produtos, respectivamente.

A massa dos reagentes é determinada somando-se o número de mols do combustível multiplicado pela massa molar do combustível ao número de mols do ar multiplicado pela massa molar do ar. Sabe-se que o número de mols do combustível é 1, de tal modo que reduz-se a equação (56):

$$m_r = M_F + \frac{v_{ar}^s}{\phi} M_{ar} \quad (56)$$

Já a massa dos produtos é calculada somando-se a multiplicação da massa molar de cada produto por seu respectivo número de mols (coeficientes), representada pela equação (57).

$$m_p = 44 n_{CO_2} + 28 n_{CO} + 18 n_{H_2O} + 2 n_{H_2} + 32 n_{O_2} + 28 n_{N_2} \quad (57)$$

Note que foi considerado um valor aproximado para o cálculo da massa molar, pois a variação na casa decimal acarreta uma diferença muito pequena nos resultados.

Por fim, determinam-se as entalpias dos reagentes e dos produtos como sendo as equações (58) e (59):

$$h_1 = \frac{\bar{h}_R}{m_r} \quad (58)$$

$$h_2 = \frac{\bar{h}_P}{m_p} \quad (59)$$

Para exemplificar a operacionalidade e eficiência do programa, serão calculados os parâmetros de detonação para o seguinte caso: mistura ar-metanol, temperatura inicial de 298,15K e razão de equivalência igual a 1,5. É importante ressaltar que o software Matlab utiliza o ponto (.) ao invés da vírgula (,). Ao rodar o programa, é necessário digitar os parâmetros sublinhados (temperatura de entrada do ar-combustível, nome do combustível e razão de equivalência), conforme a figura 9.

Figura 9 – parâmetros de entrada

```
Entre a Temperatura de entrada do combustível e do ar em Kelvin: 298.15
Digite o nome do combustível: metanol
Digite a razão de equivalência (?): 1.5
```

Fonte: produção do próprio autor

Deu-se o nome de *steady* à função que contém o roteiro de cálculo dos parâmetros para misturas ricas.

Obs.: As Figuras 10, 11 e 12 representam, nessa ordem, a sequência da função que calcula todas as variáveis. É importante observar tal sequenciamento, pois a iteração é feita de cima para baixo, isto é, respeitando-se a ordem de programação.

Figura 10 – Primeira parte da função de cálculo dos parâmetros de detonação

```
function y = steady(N)
load filename.mat xc xh xo hr Var Mreg;

R = 8.3144598e-3; % constante dos gases ideais
MF = 12*xc+1*xh+16*xo;
P1 = 101.325; %kPa
T1 = 298.15; %Kelvin

nco2 = N(1);
nco = N(2);
nh2o = N(3);
nh2 = N(4);
no2 = N(5);
lc = N(6);
lo = N(7);
lh = N(8);
T2 = N(9);
P2 = N(10);
w1 = N(11);

razaoP = N(10)/P1;
RT = R*N(9);

nn2 = 3.76*Var;
nt = N(1) + N(2) + N(3) + N(4) + N(5) + nn2;

utco2 = egibbs(1,N(9)) - egibbs(8,N(9)) - egibbs(6,N(9));
utco = egibbs(3,N(9)) - egibbs(8,N(9)) - egibbs(6,N(9))/2;
uth2o = egibbs(4,N(9)) - egibbs(5,N(9)) - egibbs(6,N(9))/2;
```

Fonte: produção do próprio autor

O software MATLAB, na versão utilizada, não permitia que se utilizasse o valor de uma variável que estivesse em outra aba do programa. Para solucionar isso, utilizou-se o comando *save* para salvar os valores das variáveis de interesse, como, por exemplo, a quantidade de carbono, oxigênio e hidrogênio, em um arquivo, de tal modo que esse arquivo pudesse ser lido, através do comando *load*, em outra aba.

Figura 11 – Segunda parte da função de cálculo dos parâmetros de detonação

```

cpco2 = cpf(1,N(9));
cpco = cpf(3,N(9));
cph2o = cpf(4,N(9));
cph2 = cpf(5,N(9));
cpo2 = cpf(6,N(9));
cpn2 = cpf(7,N(9));
cp = (N(1)*cpco2 + N(2)*cpco + N(3)*cph2o + N(4)*cph2 + N(5)*cpo2 + nn2*cpn2)/nt;
cv = cp - 8.3144598e-3;

hreag = hr; %kJ
nreag = 1+4.76*Var; %mol
mreag = 1*MF+4.76*Var*28.84; %g
hR = 1000*(hreag/mreag); %kJ/kg

hprod = N(1)*entf(1,N(9))+N(2)*entf(3,N(9))+N(3)*entf(4,N(9))+N(4)*entf(5,N(9))+N(5)*entf(6,N(9))+nn2*entf(7,N(9)); %kJ
mprod = N(1)*44+N(2)*28+N(3)*18+N(4)*2+N(5)*32+nn2*28; %g
hprod = 1000*(hprod/mprod); %kJ/kg

RR = 1000*R/(mreag/nreag); %J/g-K (kJ/kg-K)
RP = 1000*R/(mprod/nt); %J/g-K (kJ/kg-K)

ro1 = P1/(RR*T1); %kg/m^3
ro2 = N(10)/(RP*N(9)); %kg/m^3

cv = cp-R; %kJ/mol-K
y2 = cp/cv; %adimensional

w2 = (y2*1000*N(10)*(1/ro2))^0.5; %m/s

```

Fonte: produção do próprio autor

Figura 12 – Terceira parte da função de cálculo dos parâmetros de detonação

```

y(1) = N(1)+N(2)-xc;
y(2) = 2*N(3)+2*N(4)+-xh;
y(3) = N(1) + N(2)/2 + N(3)/2 + N(5) - xo/2 - Var;

y(4) = (razaoP*N(1)/nt)-exp(-utco2/RT-1+N(7)+N(6));
y(5) = (razaoP*N(2)/nt)-exp(-utco/RT-1+N(7)/2+N(6));
y(6) = (razaoP*N(3)/nt)-exp(-uth2o/RT-1+N(8)+N(7)/2);
y(7) = (razaoP*N(4)/nt)-exp(-1+N(8));
y(8) = (razaoP*N(5)/nt)-exp(-1+N(7));

y(9) = (N(10)-P1)+(1/1000)*(ro1^2/ro2-ro1)*N(11)^2;
y(10) = (hprod-hR)+(1/1000)*0.5*((ro1/ro2)^2-1)*N(11)^2;
y(11) = (ro1/ro2)*N(11)-w2;
end

```

Fonte: produção do próprio autor

Neste ponto é possível calcular todas as variáveis. Basta estimar uma condição inicial, substituir esses valores nas equações acima e iterar-se quantas vezes necessário para achar a solução. Para o nosso caso, o vetor *N0* será utilizado para guardar os valores da condição inicial. A partir destes valores, o programa fará as iterações.

As equações são facilmente resolvidas utilizando-se o comando *fsolve*, que implementa o método de Newton-Raphson para resolver sistemas de equações não lineares. Para isso, criou-se um vetor chamado *ncoef* que, através do comando *fsolve*, chama a função *steady* utilizando o vetor *N0* como parâmetro inicial e guarda os valores a cada iteração, até que a solução final seja obtida. Isto é, o vetor *ncoef*, ao final, apresentará os valores das variáveis. Essa lógica é mostrada na Figura 13.

Figura 13 – Condição inicial e chamada da função *steady*

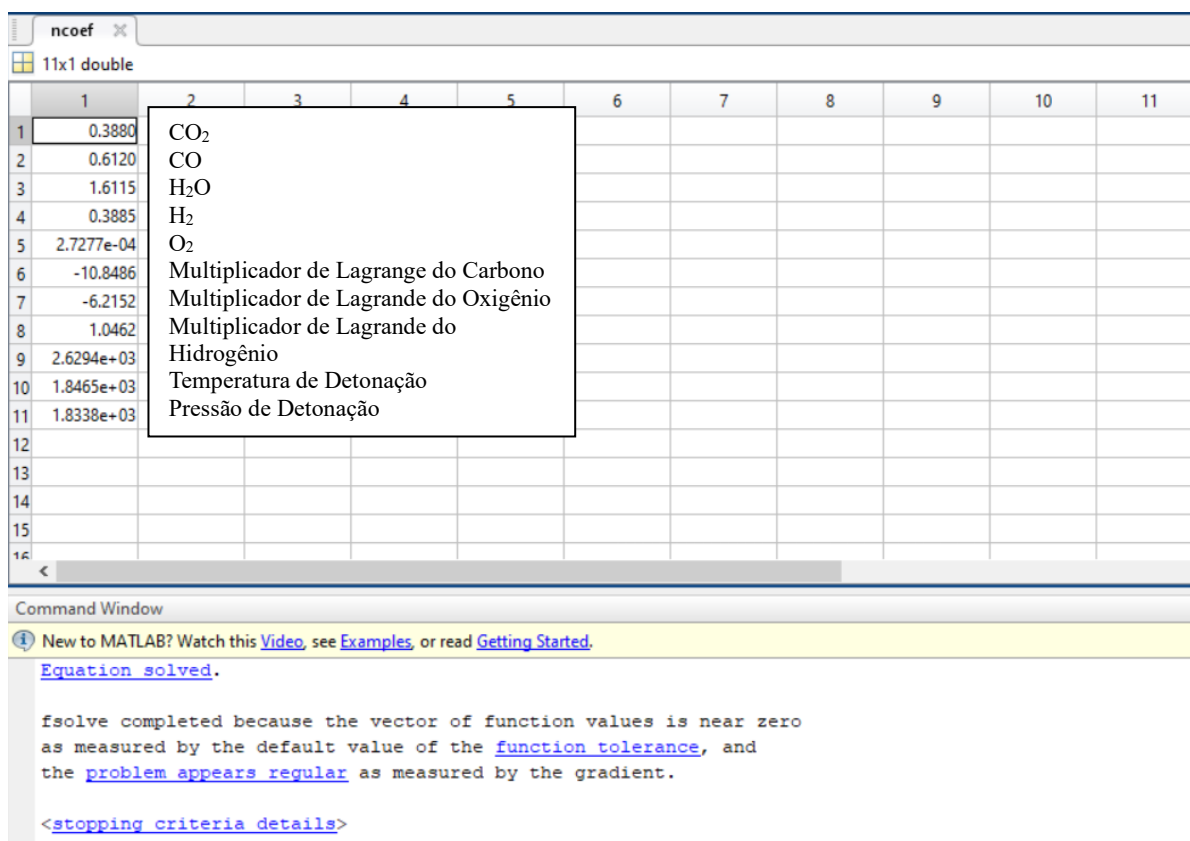
```
N0 = [1; 1; 1; 1; 1; -5; -0.5; -0.5; 2500; 1800; 1800];

[ncoef] = fsolve(@steady,N0);
```

Fonte: produção do próprio autor

Utilizando o exemplo da figura 13, obtém-se o vetor *ncoef* com os valores mostrados na Figura 14.

Figura 14 – Vetor com os resultados finais



Fonte: produção do próprio autor

Ao final das iterações, o programa apresenta a mensagem que a equação foi resolvida, respeitando-se a tolerância do próprio software. Isto é, o valor encontrado é o mais próximo possível do real, uma vez que, analiticamente, não é possível encontrar uma solução que zere o vetor da função valor. Para esse caso, os valores obtidos foram:

- Quantidade de $\text{CO}_2 = 0,388 \text{ mol}$;
- Quantidade de $\text{CO}_2 = 0,612 \text{ mol}$;
- Quantidade de $\text{H}_2\text{O} = 1,6115 \text{ mol}$;
- Quantidade de $\text{H}_2 = 0,3885 \text{ mol}$;
- Quantidade de $\text{O}_2 = 0,00027277 \text{ mol}$;
- Multiplicador de Lagrange do Carbono = -10,8486;
- Multiplicador de Lagrange do Oxigênio = -6,2152;
- Multiplicador de Lagrange do Hidrogênio = 1,0462;
- Temperatura de Detonação = 2.629,4 K;
- Pressão de Detonação = 1.846,5 kPa;
- Velocidade de Detonação = 1833,8 m/s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, foram plotados e discutidos os gráficos que contém os resultados teóricos obtidos pelo presente trabalho e os valores experimentais encontrados em publicações.

4.1 TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA VS RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA

Para fins de análise, calculou-se a temperatura de chama adiabática e os coeficientes dos produtos de combustão para diferentes razões de equivalência para o etanol e ar entrando a 298,15K. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 – Variação das propriedades do etanol com a razão de equivalência

ϕ	$T_F(K)$	$CO_2(mols)$	$CO(mols)$	$H_2O(mols)$	$H_2(mols)$	$O_2(mols)$	$N_2(mols)$
0,5	1518,4	2	2,49E-5	3	1,40E-5	3	22,56
0,6	1706,8	2	3,23E-4	3	1,41E-7	2	18,8
0,7	1882,3	1,9977	0,0023	2,9992	0,0008	1,2873	16,11
0,8	2043,6	1,9884	0,0116	2,9963	0,0037	0,7577	14,1
0,9	2183,6	1,9553	0,0447	2,9869	0,0131	0,3622	12,53
1,0	2277,3	1,8521	0,1479	2,9573	0,0427	0,0953	11,28
1,1	2258,2	1,5807	0,4193	2,8612	0,1388	0,0063	10,25
1,2	2179,7	1,2872	0,7128	2,7118	0,2882	4,71E-4	9,4
1,3	2101,2	1,0666	0,9334	2,5487	0,4513	5,72E-5	8,68
1,4	2026,5	0,9036	1,0964	2,3821	0,6179	8,80E-6	8,06
1,5	1955,4	0,7821	1,2179	2,2179	0,7821	1,54E-6	7,52

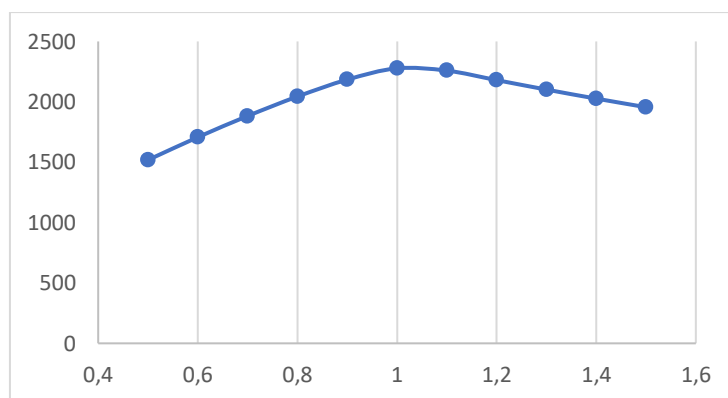
Fonte: Produção do próprio autor

Por meio da Tabela 2 é possível observar que, quanto mais pobre é uma mistura é, menores são as quantidades de CO e H₂ formados, de modo que, respeitando-se a lei de conservação de massa, maiores são as quantidades de CO₂ e H₂O. O inverso também é válido, ou seja, quanto maior é a razão de equivalência, maiores são as quantidades de CO e H₂. Por conseguinte, menores são as quantidades de CO₂ e H₂O.

Além disso, nota-se também que a quantidade de O₂ aumenta à medida que a razão de equivalência diminui. Isso já era esperado, uma vez que, para misturas pobres, grande parte do oxigênio não reage, aparecendo em excesso no lado dos produtos.

Outro fator de extrema importância é a variação da temperatura de chama adiabática (TF). Através da tabela e, mais visivelmente por meio do Figura 15, constata-se que TF cresce à medida que se aumenta a razão de equivalência, até atingir o seu máximo para $\phi = 1$. A partir deste ponto, ela diminui novamente. Em outras palavras, a temperatura de chama adiabática é máxima para combustão estequiométrica e decresce conforme se aumenta ou diminui a razão de equivalência. Isso ocorre porque combustões incompletas reduzem a temperatura de chama adiabática. Esse decrescimento é mais acentuado para a diminuição da razão de equivalência do que para o aumento.

Figura 15 – Variação da temperatura de chama adiabática com a razão de equivalência.



Fonte: Produção do próprio autor

4.2 DADOS DE PUBLICAÇÕES VS DADOS OBTIDOS

Carvalho (2004), no capítulo 5 do seu livro, calcula a combustão do metano em ar a 1 atm e 298,15K para diferentes razões de equivalência. Para tanto, o método de cálculo utilizado é o da constante de equilíbrio. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3. É importante ressaltar que o autor utiliza a sigla TF para indicar temperatura de chama adiabática e α como sendo o inverso da razão de equivalência, isto é, $\alpha = \frac{1}{\phi}$.

Tabela 2 – Temperatura de chama adiabática e concentrações dos componentes dos produtos no equilíbrio para a combustão de metano com ar.

A	T _f (K)	[CO ₂](%)	[CO](%)	[H ₂ O](%)	[H ₂](%)	[N ₂](%)	[O ₂](%)
0,75	2050	5,03	6,55	18,12	5,03	65,28	0,00
0,80	2117	5,74	5,35	18,66	3,53	66,73	0,00
0,85	2176	6,56	4,09	18,98	2,31	68,05	0,01
0,90	2228	7,43	2,81	19,10	1,36	69,26	0,04
0,93	2251	7,92	2,08	19,06	0,93	69,91	0,11
0,94	2257	8,06	1,80	19,03	0,82	70,14	0,15
0,95	2260	8,18	1,66	18,96	0,71	70,28	0,20
0,96	2262	8,28	1,47	18,90	0,62	70,45	0,27
0,97	2262	8,37	1,31	18,82	0,55	70,61	0,35
0,98	2260	8,44	1,16	18,72	0,48	70,76	0,44
0,99	2258	8,49	1,04	18,62	0,42	70,89	0,54
1,00	2253	8,52	0,92	18,52	0,37	71,02	0,65
1,05	2221	8,53	0,53	17,91	0,21	71,54	1,28
1,10	2249	8,39	0,31	17,27	0,12	71,95	1,96
1,15	2129	8,18	0,18	16,64	0,08	72,29	2,64
1,20	2080	7,93	0,11	16,64	0,05	72,58	3,29
1,30	1985	7,43	0,04	14,93	0,02	73,06	4,51
1,40	1896	6,96	0,02	13,95	0,01	73,47	5,59
1,50	1815	6,54	0,01	13,09	0,00	73,82	6,55
1,60	1741	6,16	0,00	12,32	0,00	74,12	7,39

Fonte: Adaptado de Carvalho (2004).

Para o mesmo exemplo e, lembrando que o método utilizado no presente trabalho é o da minimização da energia livre de Gibbs, obteve-se os seguintes resultados:

Tabela 3 - Temperatura de chama adiabática e concentrações dos componentes dos produtos no equilíbrio para a combustão de metano com ar

(continua)

α	T _F (K)	[CO ₂](%)	[CO](%)	[H ₂ O](%)	[H ₂](%)	[N ₂](%)	[O ₂](%)
0,75	2037	5,06	6,52	18,18	4,97	65,28	0,00
0,80	2102	5,74	5,35	18,66	3,52	66,73	0,00
0,85	2165	6,55	4,09	18,99	2,30	68,06	0,00
0,90	2222	7,47	2,76	19,15	1,32	69,28	0,01
0,93	2250	8,00	2,00	19,12	0,88	69,95	0,04
0,94	2258	8,17	1,76	19,10	0,75	70,16	0,06
0,95	2264	8,33	1,52	19,06	0,64	70,36	0,09
0,96	2268	8,46	1,31	19,01	0,53	70,55	0,14
0,97	2271	8,58	1,12	18,94	0,45	70,72	0,20
0,98	2270	8,66	0,95	18,86	0,38	70,87	0,28
0,99	2268	8,72	0,82	18,76	0,32	71,01	0,38

Tabela 3 - Temperatura de chama adiabática e concentrações dos componentes dos produtos no equilíbrio para a combustão de metano com ar

(conclusão)

α	T_F (K)	$[CO_2](\%)$	$[CO](\%)$	$[H_2O](\%)$	$[H_2](\%)$	$[N_2](\%)$	$[O_2](\%)$
1,00	2263	8,76	0,70	18,65	0,27	71,14	0,49
1,05	2223	8,72	0,35	18,01	0,13	71,63	1,15
1,10	2172	8,52	0,19	17,34	0,07	72,01	1,87
1,15	2117	8,26	0,10	16,69	0,04	72,33	2,58
1,20	2064	7,99	0,06	16,07	0,02	72,60	3,26
1,30	1962	7,45	0,02	14,94	0,01	73,08	4,50
1,40	1871	6,97	0,01	13,95	0,00	73,47	5,59
1,50	1789	6,54	0,00	13,09	0,00	73,82	6,35
1,60	1715	6,1	0,00	12,32	0,00	74,12	7,39

Fonte: Produção do próprio autor

Observamos, portanto, que os resultados foram bem parecidos e, para alguns casos, idênticos, mesmo utilizando métodos diferentes para o cálculo. Assim como ocorreu na tabela 4, as quantidades de CO e H_2 diminuem (chegando a praticamente zero para razões menores que 0,65) e as quantidades de CO_2 e H_2O aumentam conforme a mistura fica mais pobre. O inverso também é válido.

A temperatura de chama adiabática (T_F) é máxima para valores de razões próximos de 1 (um), o que já era esperado conforme o exemplo anterior mostrou. Além disso, nota-se um aumento significativo no percentual de oxigênio para ϕ maiores do que 1. Para valores menores que esse, o percentual cresce lentamente. Entretanto, para misturas pobres e, até mesmo para misturas estequiométricas, existe oxigênio no lado dos produtos. Isso ocorre porque a reação de combustão não é completa, ou seja, nem todo o oxigênio reage formando CO_2 , CO ou H_2O .

Por fim, observa-se a presença majoritária do nitrogênio no lado dos produtos, contribuindo com aproximadamente 70% do número de mols independentemente do valor da razão de equivalência. Tal fato acontece por dois fatores. Primeiro, a presença predominante do nitrogênio no ar atmosférico. Segundo, o nitrogênio do ar não reage com o combustível, de modo que, se tivermos 10 mols de nitrogênio nos reagentes, formar-se-á 10 mols de nitrogênio nos produtos.

4.3 PARÂMETROS DE DETONAÇÃO

Comparar-se os resultados experimentais e teóricos sobre parâmetros de detonações obtidos em literaturas é, sem dúvidas, uma etapa essencial para o presente trabalho. Por meio desses resultados é possível verificar a precisão da rotina programada e das considerações feitas.

Diakow (2013) em sua tese intitulada “Detonation Characteristics of Dimethyl Ether, Methanol and Ethanol Air Mixtures”, obtém, dentre outras coisas, resultados experimentais para a detonação de Etanol e Metanol em ar à 303K e 373K e para o Dimetil Éter em ar à 298K e 373K utilizando Placa de Orifício e Gas Driver e resultados teóricos através do método de Chapman-Jouguet. Para nós interessarão os dados obtidos experimentalmente, uma vez que os teóricos utilizam o mesmo método do presente trabalho.

É importante ressaltar que para todos os cálculos e experimentos, a pressão dos reagentes é igual a pressão atmosférica (1 atm).

4.3.1 Mistura ar-etanol à 303k

Plotou-se em gráficos os resultados obtidos por Diakow (2013) para a detonação do etanol, utilizando os métodos Gas Driver e Placa de Orifício, e os resultados obtidos pela rotina programada no software MATLAB, utilizando a teoria de Chapman-Jouguet, a fim de verificar se os resultados teóricos correspondem aos experimentais. Para este caso, resultados foram obtidos com a mistura ar-etanol entrando à uma temperatura de 303K, conforme Figura 16.

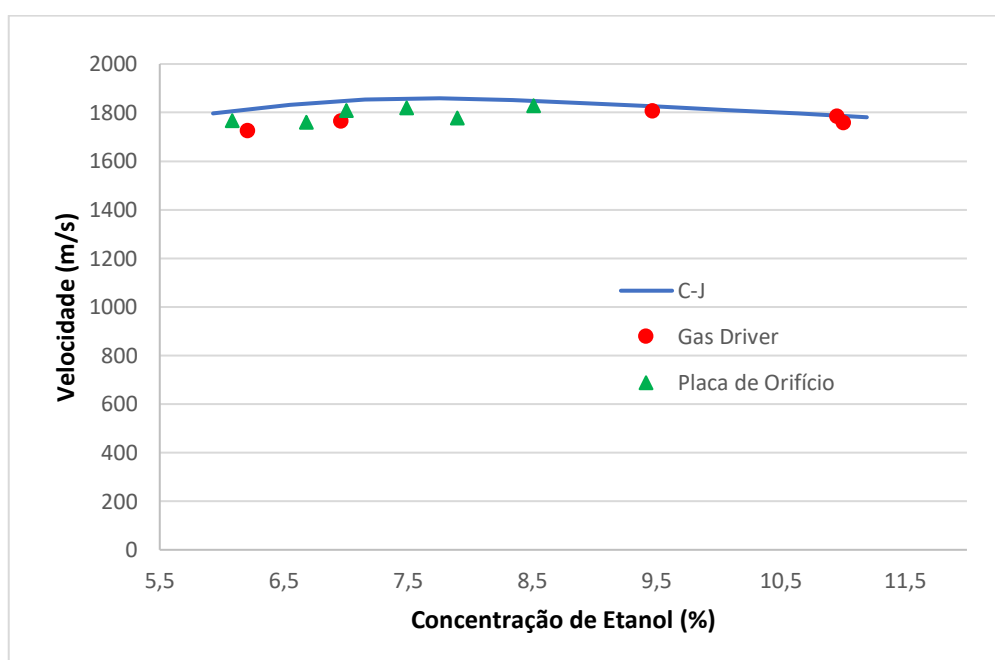
A concentração do combustível mostrada no eixo x está em base molar, ou seja, ela é igual ao número de mols do combustível dividido pelo número total de mols da mistura. Como o número de mols do combustível é 1 e o número de mols do ar é $4,76 \frac{v_{ar}^s}{\phi}$, temos que a concentração é dada pela equação (60):

$$Concentração = \frac{1}{1 + 4,76 \frac{v_{ar}^s}{\phi}} \times 100\% \quad (60)$$

Para o etanol, a concentração estequiométrica é de 6,54%.

Na figura original mostrada na tese de Diakow (2013), existem dados experimentais para misturas pobres (concentrações menores que 6,54%) e misturas muito ricas que ultrapassam a concentração de 11%. Todavia, para esses dados não se observa detonação, mas sim deflagração. O intervalo de valores para o qual se observa apenas detonação é chamado de limite de detonação. Como o nosso interesse não são as deflagrações, limitaremos nossa figura apenas aos dados que revelam o fenômeno de detonação.

Figura 16 – Velocidades de detonação para mistura de ar-etanol usando placa de orifício e gas driver à 303K.



Fonte: Adaptado de Diakow (2013).

É possível observar que os resultados experimentais e teóricos são muito próximos. Além disso, nota-se que os resultados experimentais abrangem uma faixa de valores que vão desde misturas pobres (concentrações menores que 6,54%) até misturas ricas.

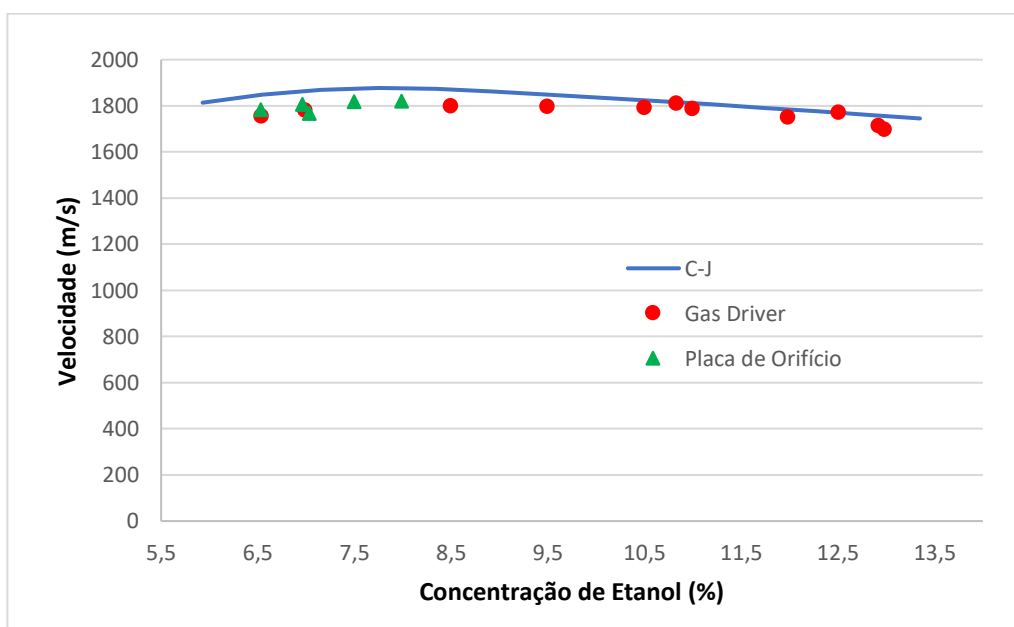
Para o método de placa de orifício observa-se detonação para valores de concentração entre 6,0 e 8,5%. Já para o método gas driver observa-se detonação para valores de concentração entre 6,2 e 11,0%. A diferença entre os limites de detonação dos dois métodos está no comprimento do tubo utilizado para se realizar os testes. Para um mesmo tubo, o método gas driver permite que se atinja detonações para misturas mais ricas. Por exemplo, utilizando-se os dados da figura acima, seria necessário aumentar o comprimento do tubo para se obter detonação para uma concentração de 9,5% utilizando-se o método placa de orifício. Em síntese, o limite superior de detonação dependerá da técnica de ensaio utilizada.

Observa-se também que a velocidade de detonação para o caso acima está em torno de 1800 m/s, obtendo-se um valor máximo de velocidade de aproximadamente 1860 m/s para uma concentração por volta de 7,5-8% (mistura rica, $\phi \cong 1,25$). Para praticamente todos os casos, a velocidade teórica obtida foi maior que a experimental. Isso se deve às perdas que existem no processo experimental e que não são levadas em conta no processo teórico. Essas perdas podem ser de diversas naturezas como, por exemplo, térmicas e mecânicas.

4.3.2 Mistura ar-etanol à 373k

O mesmo procedimento feito na seção anterior foi feito para uma mistura de ar-etanol entrando a 373K, obtendo-se a Figura 17.

Figura 17 – Velocidades de detonação para mistura de ar-etanol usando placa de orifício e gas driver à 373K.



Fonte: Adaptado de Diakow (2013).

Para este caso os resultados também estão muito próximos, apresentando uma diferença maior apenas para misturas pobres e levemente ricas. À medida que a mistura vai ficando mais rica, a curva teórica se aproxima da experimental. A maior diferença nos pontos iniciais talvez se deva a erros de aproximação e truncamento durante as iterações do programa.

Comparando-se os experimentos à 303K e à 373K, observa-se que este último apresenta velocidades de detonação levemente maiores. Isso revela que a temperatura de entrada da

mistura é diretamente proporcional à velocidade de detonação. Além disso, através de resultados teóricos, é possível observar que a temperatura de entrada também é diretamente proporcional à temperatura e à pressão de detonação.

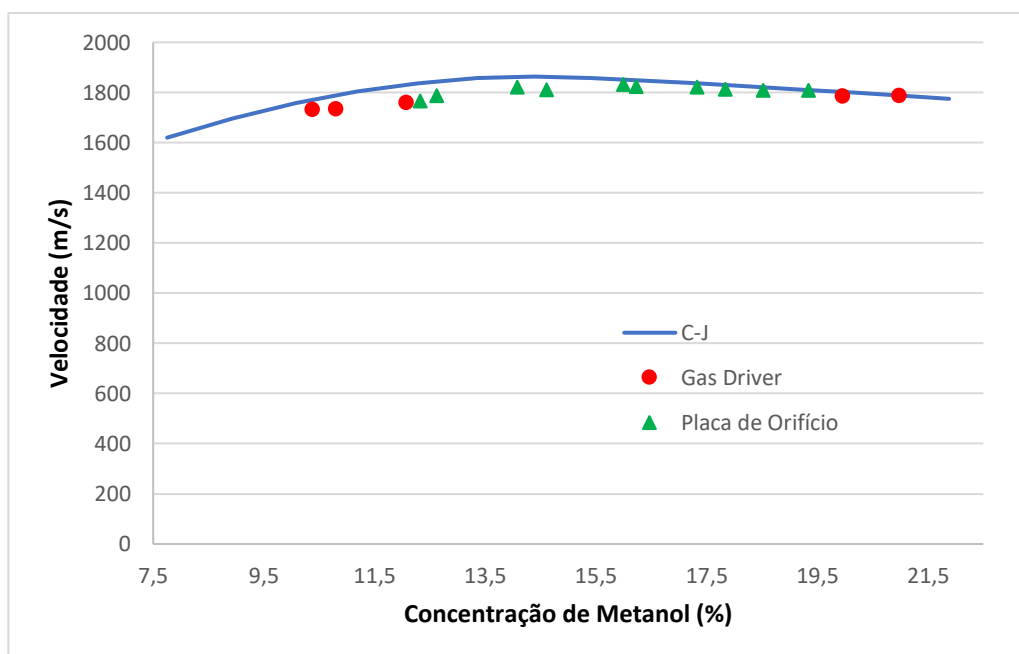
Para o segundo caso (mistura à 373K) nota-se que o intervalo de detonação para o gas driver é maior, enquanto que para a placa de orifício é menor. Para ambas temperaturas de entrada, o limite inferior de detonação está próximo à concentração estequiométrica para ambos os métodos.

4.3.3 Mistura ar-metanol à 303k

Para o metanol, os dados obtidos são semelhantes aos do etanol. Tais dados estão plotados na Figura 18.

A concentração estequiométrica para uma mistura ar-metanol é de 12,29%.

Figura 18 – Velocidades de detonação para mistura de ar-metanol usando placa de orifício e gas driver à 303K.



Fonte: Adaptado de Diakow (2013).

Por meio da figura é possível notar que a velocidade máxima de detonação teórica é semelhante à de uma mistura ar-etanol à mesma temperatura, com um valor por volta de 1870 m/s. Além disso, este valor é obtido para uma mistura com uma razão de equivalência também semelhante ($\phi \cong 1,20$). Essa semelhança pode ser estendida para os demais valores de

concentração e velocidade, revelando que a combustão desses dois hidrocarbonetos é semelhante.

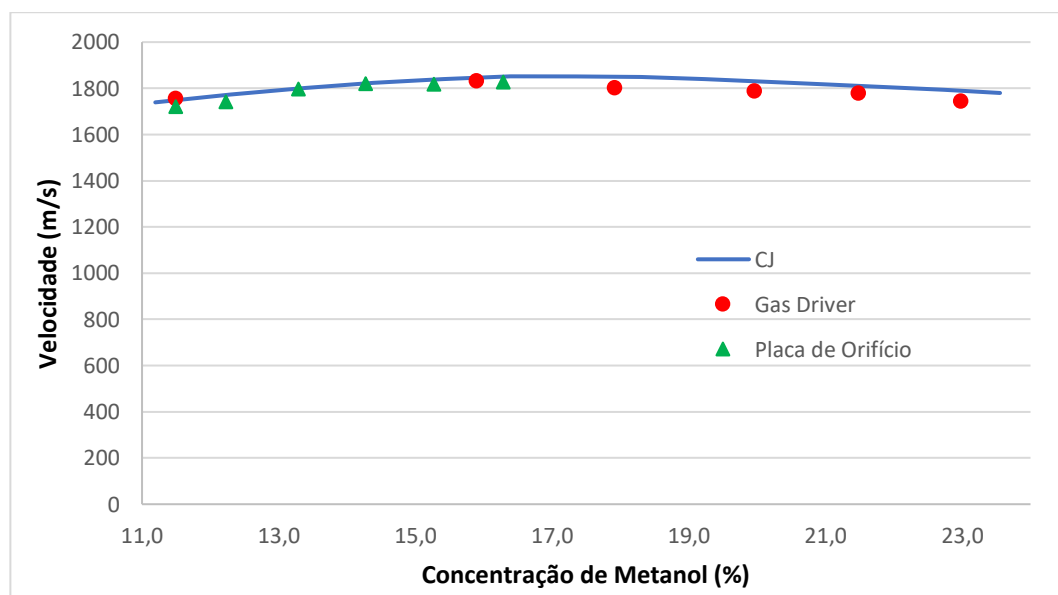
Para o método experimental Placa de Orifício não existe detonação para misturas pobres e o valor da velocidade para todas as concentrações fica em torno de 1800 m/s. Ademais, para este mesmo método o limite de detonação é maior para a combustão ar-metanol do que para ar-etanol. Isso ocorre porque às características do ensaio como, por exemplo, as dimensões do tubo, afetam diretamente esse limite.

Observa-se ainda que o limite de detonação para o gas driver é maior que para a placa de orifício, o que já era esperado pelos mesmos motivos explicados anteriormente.

4.3.4 Mistura ar-metanol à 373k

Analisaremos agora os dados da combustão de uma mistura ar-metanol à 373K, de acordo com a Figura 19.

Figura 19 – Velocidades de detonação para mistura de ar-metanol usando placa de orifício e gas driver à 373K.



Fonte: Adaptado de Diakow (2013).

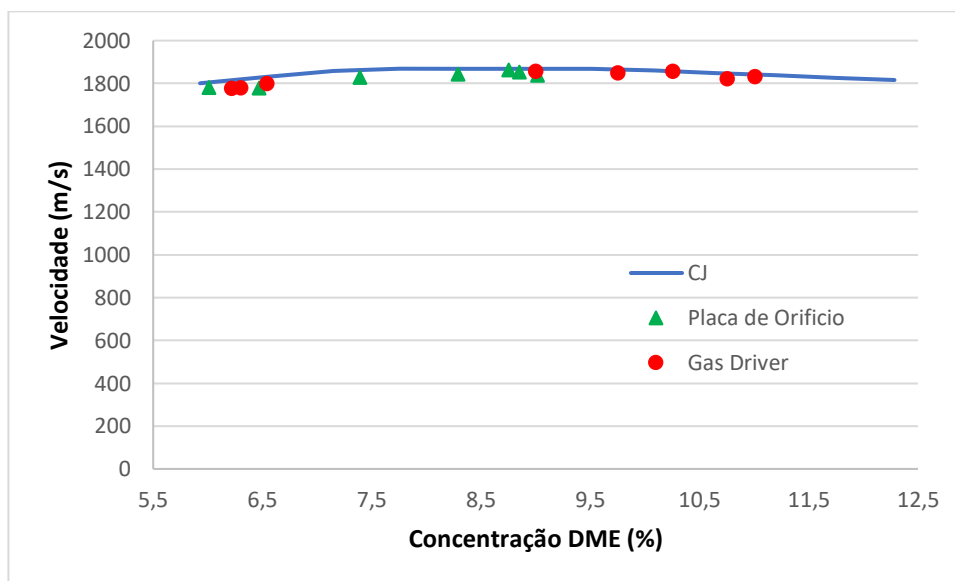
Para este caso, os dados experimentais e teóricos são muito próximos, principalmente para concentrações menores que 16,5%. Um fato interessante é que para ambas às combustões utilizando o método Placa de Orifício à 373K houve uma diminuição no limite de detonação quando comparado à mesma combustão à 303K. Já para o gas driver, esse limite aumenta.

A velocidade máxima de detonação é obtida para uma mistura rica ($\phi \cong 1,45$), sendo da ordem de 1850 m/s. Diferentemente da combustão ar-metanol à 303K, para este caso existe detonação para misturas pobres utilizando Placa de Orifício.

4.3.5 Mistura ar-dimetil éter à 298k

Para o Dimetil Éter, as temperaturas utilizadas foram de 298K e 373K, conforme Figuras 20 e 21. A concentração estequiométrica deste combustível é igual à do etanol, isto é, 6,54%.

Figura 20 – Velocidades de detonação para mistura de ar-dimetil éter usando placa de orifício e gas driver à 298K.



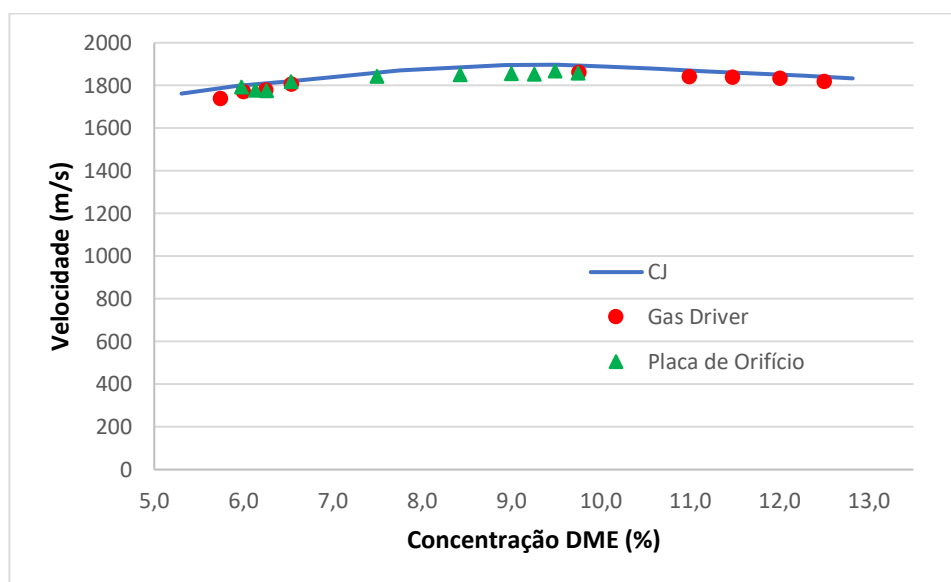
Fonte: Adaptado de Diakow (2013).

A velocidade de detonação para o Dimetil Éter, assim como para os combustíveis anteriores, é da ordem de 1800 m/s tanto para os dados experimentais quanto para os teóricos. A velocidade máxima é aproximadamente 1880 m/s para uma concentração de 9%. Além disso, a maioria das detonações ocorreu para misturas ricas.

4.3.6 Mistura ar-dimetil éter à 373k

Como última comparação para validação dos dados de detonação obtidos pelo aluno desta iniciação, analisaremos a combustão do dimetil éter a 373K. Os dados são mostrados na Figura 21.

Figura 21 – Velocidades de detonação para mistura de ar-dimetil éter usando placa de orifício e gas driver à 298K.



Fonte: Adaptado de Diakow (2013).

Obteve-se, como é possível notar na figura, velocidades de detonação teóricas acima de 1900m/s, as maiores observadas até o momento. Tanto para os dados teóricos como para os experimentais, a temperatura apresenta uma boa variação, indo de 1760m/s a 1903m/s para os teóricos e de 1740m/s a 1870m/s para os experimentais, uma diferença considerável. Para este caso, conseguiu-se detonação com misturas mais pobres do que para o caso anterior.

Mais uma vez observamos grande divergência entre os limites de detonação do gas driver e placa de orifício, sendo o primeiro maior que o segundo.

5 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados comprova-se a eficiência e a precisão da rotina programada. Além disso, e talvez o ponto principal de se utilizar os recursos informáticos, observa-se a facilidade e rapidez na obtenção de resultados, visto que não é necessário iterar-se manualmente diversas vezes um sistema de equações.

Ademais, o programa pode ser estendido um número maior de espécies nos produtos de combustão, como, por exemplo, para o SO_2 e o NO . Para isso, basta adicionar-se as equações correspondentes à essas espécies e fazer-se as ressalvas necessárias.

A proximidade entre os resultados experimentais e teóricos para detonação revela a precisão da teoria de Chapman-Jouguet para a previsão da velocidade de detonação. Para se aproximar ainda mais o resultado teórico do experimental deve-se levar em conta os mecanismos de perda que ocorrem durante a combustão, tais como, vibrações, perdas por radiação e perdas térmicas.

Observa-se, ainda, que para os combustíveis citados acima (etanol, metanol e dimetil éter) as velocidades de detonação, tanto experimental como teórica, estão em torno de 1850m/s. Esses valores são também encontrados nas literaturas, as quais calculam para os gases velocidades de detonação entre 1800m/s e 3000m/s.

O limite inferior de detonação é próximo à concentração estequiométrica, fato que nos permite concluir que dificilmente obter-se-á detonação para misturas muito pobres. Para tais misturas, o fenômeno observado é o de deflagração, com velocidade bastante variadas, dependendo do combustível e dos parâmetros de combustão.

A pressão e a temperatura de detonação são da ordem de 2,0 MPa e 2900K, respectivamente. Tal temperatura é bem superior à temperatura de chama adiabática. Um dos motivos para esta diferença é que a detonação não é um processo isobárico, isto é, a detonação ocorre com aumento da pressão. Já a temperatura de chama adiabática é calculada considerando a pressão constante.

Por fim, nota-se que os objetivos do presente trabalho foram alcançados com sucesso. As velocidades teóricas calculadas, bem como as pressões e temperaturas, coincidem com os valores experimentais encontrados em artigos e na literatura, conforme se observa na seção de resultados. Nota-se, ainda, a importância de calcular esses parâmetros, uma vez que muitos processos industriais dependem do fenômeno de combustão. Tais cálculos são suportados por ferramentas computacionais, assim como ocorreu nesta iniciação. Sem elas, o cálculo das equações diferenciais não lineares seria inviável.

REFERÊNCIAS

BIDIA, F. C. F. D. *et al.* Diagnóstico da estrutura de frentes de detonação por meio de folhas com fuligem. **Ciencia y Engenharia**: Science and Engineering Journal, São José dos Campos, v. 23, n. 2, p. 91–100, dez. 2014.

BOECK, L. R. *et al.* Simultaneous OH-PLIF and schlieren imaging of flame acceleration in an obstacle-laden channel. **Proceedings of the Combustion Institute**, Lisboa, v. 0, p. 1–8, 2016.

BOECK, L. R. *et al.* Flame propagation across an obstacle: OH-PLIF and 2-D simulations with detailed chemistry. **Proceedings of the Combustion Institute**, Lisboa, p. 1-8, 2016.

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an introduction to themostatistics**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.

CARVALHO, J. A.; MCQUAY, M. Q. **Princípios de combustão aplicada**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2004.

DIAKOW, P.; CICCARELLI, G. **Detonation characteristics of dimethyl ether, methanol and ethanol air mixtures**, Queen's University, Kingston, p. 1–6, 2013.

MAHALLAWY, F.E.; HABIK, S.E. **Fundamentals and technology of combustion**, Elsevier Science, 1 ed., p. 1-53, 2002.

FURMER, I.; ZAITSEV, V. **General chemical engineering**. Moscow: Mir Publishers, 1985.

GLASSMAN, I. **Combustion**, California: Academic Press, 3. ed., p. 12-86, 1996.

JOHANSEN, C. T.; CICCARELLI, G. Visualization of the unburned gas flow field ahead of an accelerating flame in an obstructed square channel. **Combustion and Flame**, v. 156, n. 2, 2009. p. 405– 416.

KUO, K. K. **Principles of combustion**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

LEFEBVRE, A.; BALLAL, D. **Gas turbine combustion: alternative fuels and emissions**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

LEE, J. **The detonation phenomenon**. Cambridge: Cambridge Press, 2008.

PERRY, R.E.; CHILTON, C.H. (ed). **Chemical engineers' handbook**. United States: McGraw-Hill Book Company, 1973.

TURN, S. R. **An introduction to combustion: concepts and applications**. 2. ed. Nova Iorque: McGraw Hill, 2000.

APÊNDICES

A função abaixo calcula a entalpia absoluta utilizando a fórmula e os coeficientes NASA-Glenn:

```
function h = entf (n,T) %FUNÇÃO PARA CALCULO DA ENTALPIA ABSOLUTA

R = 8.3144598e-3; % constante dos gases ideais;

coef = [4.943650540e4 -6.264116010e02 5.301725240 2.503813816e-03 -2.127308728e-7 -7.689988780e-10 2.849677801e-13 -4.528198460e4;
1.176962419e5 -1.788791477e03 8.291523190 -9.223156780e-05 4.863676880e-09 -1.891053312e-12 6.330036590e-16 -3.908350590e4;
-1.544423287e9 1.016847056e6 -2.561405230e2 3.369401080e-2 -2.181184337e-6 6.991420840e-11 -8.842351500e-16 -8.043214510e6;
-1.766850998e5 2.786181020e3 -1.202577850e1 3.917619290e-2 -3.619054430e-5 2.026853043e-08 -4.976705490e-12 -2.331314360e4;
3.730042760e6 -1.383501485e4 2.049107091e1 -1.961974759e-3 4.727313040e-7 -3.728814690e-11 1.623737207e-15 7.532066910e4;
1.489045326e4 -2.922285939e2 5.724527170 -8.176235030e-3 1.456903469e-05 -1.087746302e-08 3.027941827e-12 -1.303131878e4;
4.619197250e5 -1.944704863e3 5.916714180 -5.664282830e-4 1.398814540e-7 -1.787680361e-11 9.620935570e-16 -2.466261084e3;
8.868662960e8 -7.500377840e5 2.495474979e2 -3.956351100e-2 3.297772080e-6 -1.318409933e-10 1.998937948e-15 5.701421130e6;
-3.947960830e4 5.755731020e2 9.317826530e-1 7.222712860e-3 -7.342557370e-6 4.955043490e-9 -1.336933246e-12 -3.303974310e4;
1.034972096e6 -2.412698562e3 4.646110780 2.291998307e-03 -6.836830480e-07 9.426468930e-11 -4.822380530e-15 -1.384286509e4;
4.078323210e4 -8.009186040e2 8.214702010 -1.269714457e-02 1.753605076e-05 -1.202860270e-08 3.368093490e-12 2.682484665e3;
5.608128010e5 -8.371504740e2 2.975364532 1.252249124e-3 -3.740716190e-7 5.936625200e-11 -3.606994100e-15 5.339824410e3;
4.966884120e8 -3.147547149e5 7.984121880e1 -8.414789210e-3 4.753248350e-7 -1.371873492e-11 1.605461756e-16 2.488433516e6;
-3.425563420e4 4.847000970e2 1.119010961 4.293889240e-3 -6.836300520e-7 -2.023372700e-9 1.039040018e-12 -3.391454870e3;
-1.037939022e6 2.344830282e3 1.819732036 1.267847582e-3 -2.188067988e-7 2.053719572e-11 -8.193467050e-16 -1.689010929e4;
4.975294300e8 -2.866106874e5 6.690352250e1 -6.169959020e-3 3.016396027e-7 -7.421416600e-12 7.278175770e-17 2.293554027e6;
2.210371497e4 -3.818461820e2 6.082738360 -8.530914410e-3 1.384646189e-05 -9.625793620e-9 2.519705809e-12 7.108460860e2;
5.877124060e5 -2.239249073e3 6.066949220 -6.139685500e-4 1.491806679e-7 -1.923105485e-11 1.061954386e-15 1.283210415e4;
8.310139160e8 -6.420733540e5 2.020264635e2 -3.065092046e-2 2.486903333D-6 -9.705954110e-11 1.437538881e-15 4.938707040e6];

switch n
case 1 %CO2 linhas 1-3
if (T < 1000)
a = coef(3*n-2,:);
elseif (T >= 1000 && T < 6000)
a=coef(3*n-1,:);
elseif (T >= 6000)
a=coef(3*n,:);
end
h = R*T*(-a(1,1)*T^(-2)+a(1,2)*log(T)/T + a(1,3) + a(1,4)*T/2 + a(1,5)*...
T^2/3 + a(1,6)*T^3/4 + a(1,7)*T^4/5 + a(1,8)/T);
```

```

case 2 %CH4 linhas 4-5
    if (T < 1000)
        a = coef(3*n-2,:);
    elseif (T >= 1000)
        a=coef(3*n-1,:);
    end
if (i==1)
h = R*T*(-a(1,1)*T^(-2)+a(1,2)*log(T)/T + a(1,3) + a(1,4)*T/2 + a(1,5)*...
    T^2/3 + a(1,6)*T^3/4 + a(1,7)*T^4/5 + a(1,8)/T);
end

case 3 %CO linhas 6-8
    if (T < 1000)
        a = coef(3*n-3,:);
    elseif (T >= 1000 && T < 6000)
        a=coef(3*n-2,:);
    elseif (T >= 6000)
        a=coef(3*n-1,:);
    end
h = R* T*(-a(1,1)*T^(-2)+a(1,2)*log(T)/T + a(1,3) + a(1,4)*T/2 +a(1,5)*...
    T^2/3 + a(1,6)*T^3/4 + a(1,7)*T^4/5 + a(1,8)/T);

case 4 %H2O linhas 9-10
    if (T < 1000)
        a = coef(3*n-3,:);
    elseif (T >= 1000)
        a=coef(3*n-2,:);
    end
h = R* T*(-a(1,1)*T^(-2)+a(1,2)*log(T)/T + a(1,3) + a(1,4)*T/2 + a(1,5)*...
    T^2/3 + a(1,6)*T^3/4 + a(1,7)*T^4/5 + a(1,8)/T);

case 5 %H2 linhas 11-13
    if (T < 1000)
        a = coef(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 && T < 6000)
        a=coef(3*n-3,:);
    elseif (T >= 6000)
        a=coef(3*n-2,:);
    end
h = R* T*(-a(1,1)*T^(-2)+a(1,2)*log(T)/T + a(1,3) + a(1,4)*T/2 + a(1,5)*...
    T^2/3 + a(1,6)*T^3/4 + a(1,7)*T^4/5 + a(1,8)/T);

case 6 %O2 linhas 14-16
    if (T < 1000)
        a = coef(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 && T < 6000)
        a=coef(3*n-3,:);
    elseif (T >= 6000)
        a=coef(3*n-2,:);
    end
h = R* T*(-a(1,1)*T^(-2)+a(1,2)*log(T)/T + a(1,3) + a(1,4)*T/2 + a(1,5)*...
    T^2/3 + a(1,6)*T^3/4 + a(1,7)*T^4/5 + a(1,8)/T);

case 7 %N2 linhas 17-19
    if (T < 1000)
        a = coef(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 && T < 6000)
        a=coef(3*n-3,:);
    elseif (T >= 6000)
        a=coef(3*n-2,:);
    end
h = R* T*(-a(1,1)*T^(-2)+a(1,2)*log(T)/T + a(1,3) + a(1,4)*T/2 + a(1,5)*...
    T^2/3 + a(1,6)*T^3/4 + a(1,7)*T^4/5 + a(1,8)/T);
end
end

```

A função abaixo calcula a entropia utilizando a fórmula e os coeficientes NASA-Glenn:

```
function s = ents(n,T) %FUNÇÃO PARA CALCULO DA ENTROPIA
    R = 8.3144598e-3; % Constante dos gases ideais

    coefentropia = [4.943650540e4 -6.264116010e2 5.301725240 2.5038138160e-03 -2.1273087280e-07 -7.6899887800e-10 2.849677801e-13 -7.048279440;
    1.1769624190e5 -1.7887914770e3 8.2915231900 -9.22315678e-5 4.8636768800e-9 -1.8910533120e-12 6.33003659e-16 -2.652669281e1;
    -1.544423287e9 1.016847056e6 -2.561405230e2 3.369401080e-2 -2.181184337e-6 6.991420840e-11 -8.8423515e-16 2.254177493e3;
    -1.766850998e5 2.786181020e3 -1.202577850e1 3.917619290e-2 -3.619054430e-5 2.026853043e-08 -4.976705490e-12 8.904322750e01;
    3.730042760e6 -1.383501485e4 2.049107091e1 -1.961974759e-3 4.727313040e-7 -3.728814690e-11 1.623737207e-15 -1.219124889e2;
    1.489045326e4 -2.922285939e2 5.724527170 -8.176235030e-3 1.456903469e-05 -1.087746302e-08 3.027941827e-12 -7.859241350;
    4.619197250e5 -1.944704863e3 5.916714180 -5.664282830e-4 1.398814540e-7 -1.787680361e-11 9.620935570e-16 -1.387413108e01;
    8.868662960e8 -7.500377840e5 2.495474979e2 -3.956351100e-2 3.297772080e-6 -1.318409933e-10 1.998937948e-15 -2.060704786e3;
    -3.947960830e4 5.755731020e2 9.317826530e-1 7.222712860e-3 -7.342557370e-6 4.955043490e-9 -1.336933246e-12 1.724205775e1;
    1.034972096e6 -2.412698562e3 4.646110780 2.291998307e-03 -6.836830480e-07 9.426468930e-11 -4.822380530e-15 -7.978148510;
    4.078323210e4 -8.009186040e2 8.214702010 -1.269714457e-02 1.753605076e-05 -1.202860270e-08 3.368093490e-12 -3.043788844e1;
    5.608129010e5 -8.371504740e2 2.975364532 1.252249124e-3 -3.740716190e-7 5.936625200e-11 -3.606994100e-15 -2.202774769;
    4.966884120e8 -3.147547149e5 7.984121880e1 -8.414789210e-3 4.753248350e-7 -1.371873492e-11 1.605461756e-16 -6.695728110e2;
    -3.425563420e4 4.847000970e2 1.119010961 4.293889240e-3 -6.836300520e-7 -2.023372700e-9 1.039040018e-12 1.849699470e1;
    -1.037939022e6 2.344830282e3 1.819732036 1.267847582e-3 -2.188067988e-7 2.053719572e-11 -8.193467050e-16 1.738716506e1;
    4.975294300e8 -2.866106874e5 6.690352250e1 -6.169959020e-3 3.016396027e-7 -7.421416600e-12 7.278175770e-17 -5.530626110e2;
    2.210371497e4 -3.818461820e2 6.082738360 -8.530914410e-3 1.384646189e-05 -9.625793620e-9 2.519705809e-12 -1.076003744e1;
    5.877124060e5 -2.239249073e3 6.066949220 -6.139685500e-4 1.491806679e-7 -1.923105485e-11 1.061954386e-15 -1.586640027e1;
    8.310139160e8 -6.420733540e5 2.020264635e2 -3.065092046e-2 2.486903333D-6 -9.705954110e-11 1.437538881e-15 -1.672099743e3;
    1.132856760e5 -1.980421677e3 1.365384188e1 -4.636096440e-2 1.021333011e-4 -1.082893179e-7 4.472258860e-11 -7.295824740e1;
    3.356004410e5 -2.596528368e3 6.948841910 -3.484836090e-03 1.844192445e-06 -5.055205960e-10 5.750639010e-14 -4.477183040e1;
    2.023105106e5 -1.138235908e3 3.700279500 -1.833807727e-04 6.343683250e-08 -7.068589480e-12 3.335435980e-16 -2.350925275e1];

    switch n
    case 1 %CO2 linhas 1-3
        if (T >= 200 & T < 1000)
            b = coefentropia(3*n-2,:);
        elseif (T >= 1000 & T < 6000)
            b = coefentropia(3*n-1,:);
        else (T >= 6000 & T < 20000)
            b = coefentropia(3*n,:);
        end
        s = R*((-b(1,1)/2)*T^(-2)-b(1,2)*T^(-1)+b(1,3)*log(T)+b(1,4)*T + b(1,5)*...
            T^2/2 + b(1,6)*T^3/3 + b(1,7)*T^4/4 + b(1,8));

    case 2 %CH4 linhas 4-5
        if (T >= 200 & T < 1000)
            b = coefentropia(3*n-2,:);
        elseif (T >= 1000 & T < 6000)
            b=coefentropia(3*n-1,:);
        else
            i = 0;
        end
        if (i==1)
            s = R*((-b(1,1)/2)*T^(-2)-b(1,2)*T^(-1)+b(1,3)*log(T)+b(1,4)*T + b(1,5)*...
                T^2/2 + b(1,6)*T^3/3 + b(1,7)*T^4/4 + b(1,8));
        end

    case 3 %CO linhas 6-8
        if (T >= 200 & T < 1000)
            b = coefentropia(3*n-3,:);
        elseif (T >= 1000 & T < 6000)
            b=coefentropia(3*n-2,:);
        else (T >= 6000 & T < 20000)
            b=coefentropia(3*n-1,:);
        end
        s = R*((-b(1,1)/2)*T^(-2)-b(1,2)*T^(-1)+b(1,3)*log(T)+b(1,4)*T + b(1,5)*...
            T^2/2 + b(1,6)*T^3/3 + b(1,7)*T^4/4 + b(1,8));
    end
```

```

case 4 %H2O linhas 9-10
    if (T >= 200 & T < 1000)
        b = coefentropia(3*n-3,:);
    elseif (T >= 1000 & T < 6000)
        b=coefentropia(3*n-2,:);
    else
        i=0;
    end
    if (i==1)
s =R*((-b(1,1)/2)*T^(-2)-b(1,2)*T^(-1)+b(1,3)*log(T)+b(1,4)*T + b(1,5)*...
    T^2/2 + b(1,6)*T^3/3 + b(1,7)*T^4/4 + b(1,8));
    end

case 5 %H2 linhas 11-13
    if (T >= 200 & T < 1000)
        b = coefentropia(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 & T < 6000)
        b=coefentropia(3*n-3,:);
    else (T >= 6000 & T < 20000)
        b=coefentropia(3*n-2,:);
    end
s =R*((-b(1,1)/2)*T^(-2)-b(1,2)*T^(-1)+b(1,3)*log(T)+b(1,4)*T + b(1,5)*...
    T^2/2 + b(1,6)*T^3/3 + b(1,7)*T^4/4 + b(1,8));

case 6 %O2 linhas 14-16
    if (T >= 200 & T < 1000)
        b = coefentropia(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 & T < 6000)
        b=coefentropia(3*n-3,:);
    else (T >= 6000 & T < 20000)
        b=coefentropia(3*n-2,:);
    end
s =R*((-b(1,1)/2)*T^(-2)-b(1,2)*T^(-1)+b(1,3)*log(T)+b(1,4)*T + b(1,5)*...
    T^2/2 + b(1,6)*T^3/3 + b(1,7)*T^4/4 + b(1,8));

```

```

case 7 %N2 linhas 17-19
    if (T >= 200 & T < 1000)
        b = coefentropia(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 & T < 6000)
        b=coefentropia(3*n-3,:);
    else (T >= 6000 & T < 20000)
        b=coefentropia(3*n-2,:);
    end
s =R*((-b(1,1)/2)*T^(-2)-b(1,2)*T^(-1)+b(1,3)*log(T)+b(1,4)*T + b(1,5)*...
    T^2/2 + b(1,6)*T^3/3 + b(1,7)*T^4/4 + b(1,8));

case 8 %C linhas 20-22
    if (T >= 200 & T < 600)
        b = coefentropia(3*n-4,:);
    elseif (T >= 600 & T < 2000)
        b = coefentropia(3*n-3,:);
    else (T >= 2000 & T < 6000)
        b = coefentropia(3*n-2,:);
    end
s =R*((-b(1,1)/2)*T^(-2)-b(1,2)*T^(-1)+b(1,3)*log(T)+b(1,4)*T + b(1,5)*...
    T^2/2 + b(1,6)*T^3/3 + b(1,7)*T^4/4 + b(1,8));
- end

```

A função abaixo calcula a energia livre de Gibbs utilizando a fórmula e os coeficientes NASA-Glenn:

```
function g = egibbs(n,T) %FUNÇÃO PARA CALCULO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

R = 8.3144598e-3; % constante dos gases ideais;

i = 1; %Para verificar a existencia ou nao da entalpia para uma dada temperatura

coefgibbs = [4.943650540e4 -6.264116010e02 5.301725240 2.503813916e-03 -2.127308728e-7 -7.689988780e-10 2.849677801e-13 -4.528198460e4 -7.048279440;
1.176962419e5 -1.788791477e03 8.291523190 -9.223156780e-05 4.863676880e-09 -1.891053312e-12 6.330036590e-16 -3.908350590e4 -2.652669281e1;
-1.544423287e9 1.016847056e6 -2.561405230e2 3.369401080e-2 -2.181184337e-6 6.991420840e-11 -8.842351500e-16 -8.043214510e6 2.254177493e3;
-1.766850998e5 2.786181020e3 -1.202577850e1 3.917619290e-2 -3.619054430e-5 2.026853043e-08 -4.976705490e-12 -2.331314360e4 8.904322750e01;
3.730042760e6 -1.383501485e4 2.049107091e1 -1.961974759e-3 4.727313040e-7 -3.728814690e-11 1.623737207e-15 7.532066910e4 -1.219124889e2;
1.489045326e4 -2.922285939e2 5.724527170 -8.176235030e-3 1.456903469e-05 -1.087746302e-08 3.027941827e-12 -1.303131878e4 -7.859241350;
4.619197250e5 -1.944704863e3 5.916714180 -5.664282830e-4 1.398814540e-7 -1.787680361e-11 9.620935570e-16 -2.466261084e3 -1.387413108e01;
8.868662960e8 -7.500377840e5 2.495474979e2 -3.956351100e-2 3.297772080e-6 -1.318409933e-10 1.998937948e-15 5.701421130e6 -2.060704786e3;
-3.947960830e4 5.755731020e2 9.317826530e-1 7.222712860e-3 -7.342557370e-6 4.955043490e-9 -1.336933324e-12 -3.303974310e4 1.724205775e1;
1.034972096e6 -2.412698562e3 4.646110780 2.291998307e-03 -6.836830480e-07 9.426468930e-11 -4.822380530e-15 -1.384286509e4 -7.978148510;
4.078323210e4 -8.009186040e2 8.214702010 -1.269714457e-02 1.753605076e-05 -1.202860270e-08 3.68093490e-12 2.682484665e3 -3.043788844e1;
5.608128010e5 -8.371504740e2 2.975364532 1.252249124e-3 -3.740716190e-7 5.936625200e-11 -3.606994100e-15 5.339824410e3 -2.202774769;
4.966884120e8 -3.147547149e5 7.984121880e1 -8.414789210e-3 4.753248350e-7 -1.371873492e-11 1.605461756e-16 2.488433516e6 -6.695728110e2;
-3.425563420e4 4.847000970e2 1.119010961 4.293889240e-3 -6.836300520e-7 -2.023372700e-9 1.039040018e-12 -3.391454870e3 1.849699470e1;
-1.037939022e6 2.344830282e3 1.819732036 1.267847582e-3 -2.188067988e-7 2.053719572e-11 -8.193467050e-16 -1.689010929e4 1.738716506e1;
4.975294300e8 -2.866106874e5 6.690352250e1 -6.169959020e-3 3.016396027e-7 -7.421416600e-12 7.278175770e-17 2.293554027e6 -5.530621610e2;
2.210371497e4 -3.818461820e2 6.082738360 -8.530914410e-3 1.384646189e-05 -9.625793620e-9 2.519705809e-12 7.108460860e2 -1.076003744e1;
5.877124060e5 -6.239249073e3 6.066949220 -6.139685500e-4 1.491806679e-7 -1.923105485e-11 1.061954396e-15 1.283210415e4 -1.586640027e1;
8.310139160e8 -6.420733540e5 2.020264635e2 -3.065092046e-2 2.486903333D-6 -9.705954110e-11 1.437538881e-15 4.938707040e6 -1.67209974e3;
1.132856760e5 -1.980421677e3 1.365384188e1 -4.636096440e-2 1.021333011e-4 -1.082893179e-7 4.472258860e-11 8.943859760e3 -7.295824740e1;
3.356004410e5 -2.596528368e3 6.948841910 -3.484836090e-03 1.844192445e-06 -5.055205960e-10 5.750639010e-14 1.398412456e4 -4.477183040e1;
2.023105106e5 -1.138235908e3 3.700279500 -1.833807727e-04 6.343683250e-08 -7.068589480e-12 3.335435980e-16 5.848134850e3 -2.350925275e1;
-1.143916503e4 1.536467592e2 3.431468730 -2.668592368e-03 8.481399120e-06 -7.685111050e-09 2.386797655e-12 9.098214410e03 6.728725490;
2.239018716e5 -1.289651623e3 5.433936030 -3.656034900e-04 9.880964450e-08 -1.416076856e-11 9.380184620e-16 1.750317656e4 -8.501669090;
-9.575303540e8 5.912434480e5 -1.384566826e2 1.694339403e-2 -1.007351096e-6 2.912584076e-11 -3.295109350e-16 -4.677501240e6 1.242081216e3];

switch n
case 1 %CO2 linhas 1-3
if (T < 1000)
c = coefgibbs(3*n-2,:);
elseif (T >= 1000 & T < 6000)
c=coefgibbs(3*n-1,:);
else %T >= 6000)
c=coefgibbs(3*n,:);
end
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));

case 2 %CH4 linhas 4-5
if (T < 1000)
c = coefgibbs(3*n-2,:);
elseif (T >= 1000)
c=coefgibbs(3*n-1,:);
else
i = 0;
end
if (i==1)
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));
end

case 3 %CO linhas 6-8
if (T < 1000)
c = coefgibbs(3*n-3,:);
elseif (T >= 1000 & T < 6000)
c=coefgibbs(3*n-2,:);
else %T >= 6000)
c=coefgibbs(3*n-1,:);
end
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));
```

```

case 4 %H2O linhas 9-10
    if (T < 1000)
        c = coefgibbs(3*n-3,:);
    elseif (T >= 1000)
        c=coefgibbs(3*n-2,:);
    else
        i=0;
    end
    end
    if (i==1)
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));
    end

case 5 %H2 linhas 11-13
    if (T < 1000)
        c = coefgibbs(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 & T < 6000)
        c=coefgibbs(3*n-3,:);
    else (T >= 6000)
        c=coefgibbs(3*n-2,:);
    end
    end
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));

case 6 %O2 linhas 14-16
    if (T < 1000)
        c = coefgibbs(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 & T < 6000)
        c=coefgibbs(3*n-3,:);
    else (T >= 6000)
        c=coefgibbs(3*n-2,:);
    end
    end
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));

case 7 %N2 linhas 17-19
    if (T < 1000)
        c = coefgibbs(3*n-4,:);
    elseif (T >= 1000 & T < 6000)
        c=coefgibbs(3*n-3,:);
    else (T >= 6000)
        c=coefgibbs(3*n-2,:);
    end
    end
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));

case 8 %C linhas 20-22
    if (T < 600)
        c = coefgibbs(3*n-4,:);
    elseif (T >= 600 & T < 2000)
        c = coefgibbs(3*n-3,:);
    else (T >= 2000)
        c = coefgibbs(3*n-2,:);
    end
    end
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));

case 9 %NO linhas 23-25
    if (T < 600)
        c = coefgibbs(3*n-4,:);
    elseif (T >= 600 & T < 2000)
        c = coefgibbs(3*n-3,:);
    else (T >= 2000)
        c = coefgibbs(3*n-2,:);
    end
    end
g = R*T*(-c(1,1)/2*T^(-2)+c(1,2)*log(exp(1)*T)/T - c(1,3)*log(T/exp(1)) - c(1,4)*T/2 - c(1,5)*T^2/6 - c(1,6)*T^3/12 - c(1,7)*T^4/20 + c(1,8)/T - c(1,9));
end
end

```

A função abaixo calcula a temperatura de chama adiabática e chama a função que calcula os parâmetros de detonação:

```

1
% Programa para calculo de Temperatura de Chama Adiabatica
% Criado em 30/10/2017
%
% *****
%
% n = indice do elemento;
% n = 1 CO2, n=2 CH4, n=3 CO, n=4 H2O, n=5 H2, n=6 O2, n=7 N2, n=8 C;
% T = Temperatura;
%
clear all;
clc;
% CALCULAR A TEMPERATURA DE CHAMA ADIBÁTICA DA COMBUSTAO NAO ESTEQUIOMETRICA DE
% ALGUM COMBUSTIVEL COM AR PARA O CASO DE PRESSÃO CONSTANTE

C = 12.0107;
H = 1.00794;
O = 15.999;
N = 14.0067;

T = input('Entre a Temperatura de entrada do combustivel e do ar em Kelvin: ');

nome = input ('Digite o nome do combustivel: ', 's');

Cp = [-0.000051637060716 0.173791669220312 20.663794938058400;
-0.000005241771044 0.054846535612178 22.40018737348170;
-0.000097675852487 0.312952254764360 14.518288070295700;
-0.000027768447326 0.103651420561735 17.357387906284700;
-0.000044131946008 0.150289896314795 26.119555900812600;
-0.000066305246525 0.226117435975808 14.916132365487300;
-0.000052610525044 0.179360151112621 17.757889247339600;
-0.000138527604714 0.406650381610932 -3.388876031903350;
-0.000037406265581 0.142857723627414 16.277946896567100;
-0.000018125350555 0.082228359500051 24.118561729294300;
-0.000042930810423085 0.154002618075413 25.2468811775874;
-0.000073877598643 0.244831098187515 22.440218230399900;
-0.000114427990734 0.332086725999933 -3.466871049570070;
-0.000087033682882 0.291926360578771 22.801861115619400;
-0.000022883021291 0.067245740388432 24.949088245563900;
-0.000117343725661 0.380736691455726 19.423966861954400;];

switch nome
case 'etanol' % Etanol
    hc = -234.95 + (Cp(1,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(1,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(1,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 2;
    xh = 6;
    xo = 1;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'metano' % Metano
    hc = -74.5 + (Cp(2,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(2,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(2,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 1;
    xh = 4;
    xo = 0;
    xn = 0;
    xs = 0;

```

```

case 'isobutano' % isoButano
    hc = -134.2 + (Cp(3,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(3,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(3,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 4;
    xh = 10;
    xo = 0;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'etileno' % Etileno
    hc = 52.47 + (Cp(4,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(4,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(4,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 2;
    xh = 4;
    xo = 0;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'formate' % Methyl Formate
    hc = -336.9 + (Cp(5,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(5,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(5,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 2;
    xh = 4;
    xo = 2;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'propano' % Propano
    hc = -104.7 + (Cp(6,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(6,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(6,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 3;
    xh = 8;
    xo = 0;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'propileno' % Propileno
    hc = 20.41 + (Cp(7,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(7,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(7,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 3;
    xh = 6;
    xo = 0;
    xn = 0;
    xs = 0;

```

```

case 'tolueno' % Tolueno
    hc = 50.1 + (Cp(8,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(8,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(8,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 7;
    xh = 8;
    xo = 0;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'etano' %Etano
    hc = -84 + (Cp(9,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(9,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(9,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 2;
    xh = 6;
    xo = 0;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'metanol' % Metanol
    hc = -205 + (Cp(10,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(11,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(11,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 1;
    xh = 4;
    xo = 1;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'eter' %Dimetil Eter
    hc = -184.1 + (Cp(11,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(12,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(15,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 2;
    xh = 6;
    xo = 1;
    xn = 0;
    xs = 0;
case 'propanol' % 1-Propanol
    hc = -256 + (Cp(12,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(13,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(13,3)*(T-298.15))/1000;
    xc = 3;
    xh = 8;
    xo = 1;
    xn = 0;
    xs = 0;
    case 'benzeno' % Benzeno
        hc = 82.9 + (Cp(13,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(14,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(14,3)*(T-298.15))/1000;
        xc = 6;
        xh = 6;
        xo = 0;
        xn = 0;
        xs = 0;
    case 'nbutano' % n-Butano
        hc = -125.6 + (Cp(14,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(15,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(15,3)*(T-298.15))/1000;
        xc = 4;
        xh = 10;
        xo = 0;
        xn = 0;
        xs = 0;
    case 'acetileno' % Acetileno
        hc = 226.73 + (Cp(15,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(16,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(16,3)*(T-298.15))/1000;
        xc = 2;
        xh = 2;
        xo = 0;
        xn = 0;
        xs = 0;
    case 'npentano' % n-Pentano
        hc = -146.8 + (Cp(16,1)/3*(T^3-298.15^3) + Cp(17,2)/2*(T^2 - 298.15^2) + Cp(17,3)*(T-298.15))/1000;
        xc = 5;
        xh = 12;
        xo = 0;
        xn = 0;
        xs = 0;
end

```

```

fi = input ('Digite a razão de equivalência (?): ');

Varest = xc + xh/4 - xo/2;

Var = Varest/fi;

Mar = 4.76*Var*28.84;

Mcombust = xc*C + xh*H + xo*O;

Mreg = Mar + Mcombust;

har = entf(6,T) + 3.76*entf(7,T);

hr = hc + Var * har; %kJ

save filename.mat xc xo xh hr Var Mreg Mcombust Mar;

N0 = [1; 1; 1; 1; 1; -5; -0.5; -0.5; 2500; 1800; 1800];

[ncoef] = fsolve(@steady2testando,N0);

```

A função abaixo calcula os parâmetros de detonação:

```
function y = steady2testando(N)
load filename.mat xc xh xo hr Var Mreg;

R = 8.3144598e-3; % constante dos gases ideais
MF = 12*xc+1*xh+16*xo;
P1 = 101.325; %kPa
T1 = 298.15; %Kelvin

nco2 = N(1);
nco = N(2);
nh2o = N(3);
nh2 = N(4);
no2 = N(5);
lc = N(6);
lo = N(7);
lh = N(8);
T2 = N(9);
P2 = N(10);
w1 = N(11);

razaoP = N(10)/P1;
RT = R*N(9);

nn2 = 3.76*Var;
nt = N(1) + N(2) + N(3) + N(4) + N(5) + nn2;

utco2 = egibbs(1,N(9)) - egibbs(8,N(9)) - egibbs(6,N(9));
utco = egibbs(3,N(9)) - egibbs(8,N(9)) - egibbs(6,N(9))/2;
uth2o = egibbs(4,N(9)) - egibbs(5,N(9)) - egibbs(6,N(9))/2;

cpco2 = cpf(1,N(9));
cpco = cpf(3,N(9));
cph2o = cpf(4,N(9));
cph2 = cpf(5,N(9));
cpo2 = cpf(6,N(9));
cpn2 = cpf(7,N(9));
cp = (N(1)*cpco2 + N(2)*cpco + N(3)*cph2o + N(4)*cph2 + N(5)*cpo2 + nn2*cpn2)/nt;
cv = cp - 8.3144598e-3;

hreag = hr; %kJ
nreag = 1+4.76*Var; %mol
mreag = 1*MF+4.76*Var*28.84; %g
hR = 1000*(hreag/mreag); %kJ/kg

hprod = N(1)*entf(1,N(9))+N(2)*entf(3,N(9))+N(3)*entf(4,N(9))+N(4)*entf(5,N(9))+N(5)*entf(6,N(9))+nn2*entf(7,N(9)); %kJ
mprod = N(1)*44+N(2)*28+N(3)*18+N(4)*2+N(5)*32+nn2*28; %g
hprod = 1000*(hprod/mprod); %kJ/kg

RR = 1000*R/(mreag/nreag); %J/g-K (kJ/kg-K)
RP = 1000*R/(mprod/nt); %J/g-K (kJ/kg-K)

ro1 = P1/(RR*T1); %kg/m^3
ro2 = N(10)/(RP*N(9)); %kg/m^3

cv = cp-R; %kJ/mol-K

y2 = cp/cv; %adimensional

w2 = (y2*1000*N(10)*(1/ro2))^0.5; %m/s
```

```

y(1) = N(1)+N(2)-xc;
y(2) = 2*N(3)+2*N(4)+-xh;
y(3) = N(1) + N(2)/2 + N(3)/2 + N(5) - xo/2 - Var;

y(4) = (razaoP*N(1)/nt)-exp(-utco2/RT-1+N(7)+N(6));
y(5) = (razaoP*N(2)/nt)-exp(-utco/RT-1+N(7)/2+N(6));
y(6) = (razaoP*N(3)/nt)-exp(-uth2o/RT-1+N(8)+N(7)/2);
y(7) = (razaoP*N(4)/nt)-exp(-1+N(8));
y(8) = (razaoP*N(5)/nt)-exp(-1+N(7));

y(9) = (N(10)-P1)+(1/1000)*(rol^2/ro2-rol)*N(11)^2;
y(10) = (hprod-hR)+(1/1000)*0.5*((rol/ro2)^2-1)*N(11)^2;
y(11) = (rol/ro2)*N(11)-w2;
end

```
