



Pedro Coelho
Mário Costa

Combustão

EDIÇÕES ORION

Combustão

Massa molar de elementos químicos (kg/kmol)

Hidrogénio (H)	1,008
Hélio (He)	4,003
Carbono (C)	12,011
Azoto (N)	14,007
Oxigénio (O)	15,999
Enxofre (S)	32,066
Árgon (Ar)	39,948

Massa molar de compostos químicos (kg/kmol)

Hidrogénio (H ₂)	2,016
Hidróxilo (OH)	17,007
Vapor de água (H ₂ O)	18,016
Monóxido de carbono (CO)	28,010
Azoto (N ₂)	28,013
Monóxido de azoto (NO)	30,006
Oxigénio (O ₂)	31,999
Dióxido de carbono (CO ₂)	44,010
Óxido nítrico (N ₂ O)	44,012
Dióxido de azoto (NO ₂)	46,005
Dióxido de enxofre (SO ₂)	64,065
Hidrocarbonetos	ver Tabela A3.4

Propriedades do ar

Composição química	O ₂	N ₂	Ar	CO ₂
Fracções mássicas	0,7553	0,2314	0,0128	0,0005
Aproximação	0,767	0,233	0	0
Fracções molares	0,7809	0,2095	0,0093	0,0003
Aproximação	0,79	0,21	0	0

Massa molar	28,964 kg/kmol
Constante do gás (ar)	287 J/(kg K)
Condições PTP	25 °C, 1 atm
Condições PTN	0 °C, 1 atm

COM O APOIO DE:



Pedro Coelho
Mário Costa

Combustão

COMBUSTÃO

Pedro Coelho, Mário Costa

Edições Orion
Apartado 7501
Alfragide
2611-901 Amadora

Depósito Legal: 264 534/07
ISBN: 978-972-8620-10-3

Arranjo gráfico e Fotocomposição: A. Faria - Edição Electrónica Lda.
Ilustrações: Jorge Coelho
Foto da capa: A. Faria
Capa: A. Faria - Edição Electrónica Lda.
Impressão e Acabamentos: Rolo & Filhos II, S.A., Mafra

Reservados todos os direitos. É proibida a reprodução desta obra por qualquer meio (fotocópia, fotografia, offset, etc.) sem o consentimento escrito do Editor, abrangendo esta proibição o texto, a ilustração e o arranjo gráfico. A violação destas regras será passível de procedimento judicial, de acordo com o estipulado no Código do Direito de Autor e dos Direitos Conexos.

1.ª Edição - Outubro de 2007

Edições Orion



Índice

PREFÁCIO	xiii
INTRODUÇÃO	xv
SIMBOLOGIA	xix
CAPÍTULO 1 A COMBUSTÃO NO MUNDO ACTUAL	1
1.1 O âmbito da combustão	1
1.1.1 Definição de combustão	1
1.1.2 Campos de aplicação	2
1.2 Combustíveis e equipamentos de combustão	7
1.2.1 Combustíveis	7
1.2.2 Equipamentos de combustão	11
1.3 Combustão, energia e ambiente	14
1.3.1 Combustão e energia	14
1.3.2 Combustão e ambiente	16
1.4 Objectivos da combustão como ciência aplicada à engenharia	21
1.5 Teoria, computação e experimentação	22
CAPÍTULO 2 TERMOQUÍMICA	25
2.1 Introdução	25
2.2 Composição química. Estequiometria	26
2.2.1 Fracções mássicas e molares	26
2.2.2 Concentrações mássicas e molares	28
2.2.3 Estequiometria	29
2.3 Entalpia de formação, entalpia de combustão e poder calorífico	31
2.3.1 Entalpia de formação	31
2.3.2 Entalpia absoluta	36
2.3.3 Entalpia de reacção e entalpia de combustão	37

2.3.4	Energias internas de formação, reacção e combustão	42
2.3.5	Poder calorífico	43
2.4	Temperatura adiabática de chama	44
2.4.1	Evolução a pressão constante	44
2.4.2	Evolução a volume constante.....	46
2.4.3	Sistema reactivo quimicamente simplificado	48
2.5	Equilíbrio químico	49
2.5.1	Dissociação	49
2.5.2	Crítérios de equilíbrio.....	50
2.5.3	Potencial químico.....	53
2.6	Constantes de equilíbrio	55
2.6.1	Energia livre de Gibbs	55
2.6.2	Aplicação da condição de equilíbrio	56
2.6.3	Significado físico da constante de equilíbrio	58
2.6.4	Influência da temperatura na constante de equilíbrio	62
2.6.5	Princípio de Le Châtelier	62
2.6.6	Expressões alternativas das constantes de equilíbrio	63
2.7	Composição de equilíbrio e temperatura adiabática de chama em sistemas reactivos com dissociação.....	64
2.7.1	Formulação do problema de equilíbrio	64
2.7.2	Programas de equilíbrio químico. Exemplos de aplicação.....	66
	Questionário	75
	Problemas	77
CAPÍTULO 3	CINÉTICA QUÍMICA.....	81
3.1	Introdução.....	81
3.2	Reacção global e reacções elementares.....	82
3.3	Taxa de reacção.....	83
3.3.1	Taxa de uma reacção global.....	83
3.3.2	Taxa de uma reacção elementar.....	84
3.3.3	Taxa de reacção num sistema com volume variável	86
3.3.4	Evolução temporal da concentração de uma espécie numa reacção elementar.....	87
3.4	Constante de reacção	89
3.4.1	Frequência de colisão	89
3.4.2	Energia de activação.....	92

3.4.3	Equação de Arrhenius.....	93
3.4.4	Taxa de reacção em unidades do sistema internacional	96
3.5	Taxas de reacção para mecanismos de reacção genéricos	99
3.5.1	Aplicação a um mecanismo simples	99
3.5.2	Aplicação a um mecanismo de reacção genérico....	100
3.5.3	Relação entre as constantes de reacção e a constante de equilíbrio	104
3.6	Influência da pressão na constante de reacção..	104
3.7	Conceitos elementares de mecanismos de reacção	109
3.7.1	Aproximação de estado estacionário	109
3.7.2	Aproximação de equilíbrio parcial.....	112
3.7.3	Reacções em cadeia	118
	Questionário	120
	Problemas	121
CAPÍTULO 4	EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO PARA SISTEMAS REACTIVOS.....	123
4.1	Introdução.....	123
4.2	Forma geral das equações de conservação.....	124
4.3	Equação de conservação da massa.....	125
4.4	Equação de conservação da massa de uma espécie química.....	126
4.5	Equação de conservação da quantidade de movimento	130
4.6	Equação de conservação da energia	132
4.7	Equação de conservação da fracção de mistura.....	143
4.7.1	Escalares conservados	143
4.7.2	Fracção de mistura	144
4.8	Equações de conservação em coordenadas cartesianas, cilíndricas e esféricas.....	147
4.8.1	Equações de conservação em coordenadas cartesianas	147
4.8.2	Equações de conservação em coordenadas cilíndricas (para o caso de $\partial/\partial\theta = 0$ e $u_\theta = 0$).....	151
4.8.3	Equações de conservação em coordenadas esféricas (para o caso de $\partial/\partial\theta = \partial/\partial\varphi = 0$ e $u_\theta = u_\varphi = 0$).....	153
	Questionário	158
	Problemas	159

CAPÍTULO 5	COMBUSTÍVEIS	163
5.1	Introdução	163
5.2	Combustíveis gasosos	164
5.2.1	Gás natural	164
5.2.2	Gases do petróleo liquefeitos (GPL)	166
5.2.3	Gases manufacturados	169
5.2.4	Propriedades dos combustíveis gasosos	175
5.3	Combustíveis líquidos	179
5.3.1	Petróleo bruto e seus derivados	181
5.3.2	Combustíveis líquidos sintéticos	187
5.3.3	Combustíveis líquidos alternativos	191
5.3.4	Propriedades dos combustíveis líquidos	192
5.4	Combustíveis sólidos	197
5.4.1	Carvão	201
5.4.2	Biomassa	203
5.4.3	Propriedades dos combustíveis sólidos	206
	Questionário	210
	Problemas	212
CAPÍTULO 6	IGNIÇÃO	215
6.1	Introdução	215
6.2	Ignição espontânea	217
6.2.1	Análise simplificada para um sistema homogéneo e adiabático	217
6.2.2	Análise de Semenov para sistemas homogéneos, não adiabáticos	225
6.2.3	Análise de Frank-Kamenetskii para sistemas não homogéneos e não adiabáticos	232
6.2.4	Explosão por ramificação em cadeia de radicais	237
6.2.5	Tempo de atraso à ignição	239
6.3	Ignição forçada	241
6.3.1	Ignição por faísca	241
6.3.2	Ignição por contacto com uma superfície quente	247
	Questionário	257
	Problemas	258
CAPÍTULO 7	CHAMAS DE PRÉ-MISTURA LAMINARES	261
7.1	Introdução	261
7.2	Tipos de chamas	262
7.3	Estrutura de uma chama de pré-mistura	263
7.4	Métodos de medição da velocidade de propagação de chama laminar	265
7.4.1	Método do queimador de Bunsen	265
7.4.2	Tubo cilíndrico transparente	270

7.4.3	Método da bolha de sabão	271
7.4.4	Método do reservatório esférico fechado	271
7.4.5	Método do queimador de chama plana	272
7.5	Métodos de cálculo da velocidade de propagação de chama laminar	273
7.5.1	Teoria térmica de Mallard e Le Châtelier	274
7.5.2	Teoria de difusão de Tanford e Pease	277
7.5.3	Teoria de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov	278
7.5.4	Cálculo da velocidade de propagação de chama laminar a partir das equações de conservação	285
7.5.5	Correlações empíricas	288
7.6	Factores que influenciam a velocidade de propagação de chama	288
7.6.1	Temperatura dos reagentes	288
7.6.2	Temperatura da chama	290
7.6.3	Pressão	295
7.6.4	Difusibilidade térmica e calor específico	296
7.6.5	Razão de equivalência	297
7.6.6	Tipo de combustível	299
7.6.7	Concentração de oxigénio no oxidante	299
7.7	Limites de flamabilidade	300
7.8	Retorno de chama e "quenching"	308
7.9	Estabilização de chama	310
	Questionário	316
	Problemas	318
CAPÍTULO 8	CHAMAS DE DIFUSÃO LAMINARES	321
8.1	Introdução	321
8.2	Jacto laminar isotérmico	322
8.2.1	Estrutura de um jacto laminar	322
8.2.2	Formulação matemática	323
8.2.3	Solução analítica e análise física	324
8.3	Jacto laminar com combustão	327
8.3.1	Estrutura da chama	327
8.3.2	Formulação matemática	330
8.3.3	Solução das equações e análise física	341
8.4	Análise dos factores que influenciam o comprimento de chama de um jacto laminar com combustão	346
8.4.1	Caudal volumico	346
8.4.2	Estequiometria	346
	Questionário	355
	Problemas	356

CAPÍTULO 9	CHAMAS TURBULENTAS.....	359
9.1	Introdução.....	359
9.2	Estrutura das chamas de pré-mistura turbulentas.....	360
9.2.1	Decomposição de Reynolds.....	360
9.2.2	Escalas de comprimento, velocidade e tempo.....	361
9.2.3	Regimes de combustão.....	363
9.3	Velocidade de propagação de chamas turbulentas.....	369
9.4	Reactor de mistura perfeita.....	372
9.4.1	Conceito de rector de mistura perfeita.....	372
9.4.2	Modelo matemático detalhado do rector de mistura perfeita.....	376
9.4.3	Modelo matemático simplificado do rector de mistura perfeita.....	377
9.4.4	Condições de funcionamento e de estabilidade de um rector de mistura perfeita.....	380
9.5	Estabilização de chama.....	384
9.5.1	Métodos de estabilização de chama.....	384
9.5.2	Estabilização de chama por corpos não fuselados.....	390
9.6	Chamas de difusão turbulentas.....	402
9.6.1	Jacto turbulento isotérmico.....	402
9.6.2	Jacto turbulento com combustão.....	406
9.6.3	Comprimento de chama.....	410
9.6.4	Descolamento e extinção de chama.....	413
9.6.5	Radiação emitida pela chama.....	416
9.6.6	Outros tipos de chamas de difusão.....	419
	Questionário.....	424
	Problemas.....	425
CAPÍTULO 10	CHAMAS DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS.....	431
10.1	Introdução.....	431
10.2	Evaporação e combustão de uma gota de combustível.....	432
10.2.1	Modelo simplificado de evaporação da gota.....	432
10.2.2	Modelo simplificado de combustão da gota.....	438
10.2.3	Modelos avançados.....	462
10.3	Atomização e sprays.....	463
10.3.1	Mecanismos básicos de atomização.....	463
10.3.2	Atomizadores.....	475
10.3.3	Distribuição dos diâmetros das gotas em sprays.....	480

10.3.4	Caracterização de sprays. Estudos experimentais.....	482
10.4	Combustão de sprays.....	487
10.4.1	Combustão de sprays em geometrias simples.....	491
10.4.2	Modelos de combustão em grupo.....	492
10.4.3	Fuel-óleos residuais.....	497
	Questionário.....	508
	Problemas.....	510
CAPÍTULO 11	CHAMAS DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS.....	513
11.1	Introdução.....	513
11.2	Processo de combustão de sólidos.....	514
11.3	Reacções heterogéneas.....	522
11.4	Combustão de uma partícula de carbono.....	523
11.4.1	Modelo teórico simplificado de uma camada.....	524
11.4.2	Modelo teórico simplificado de duas camadas.....	536
11.5	Combustão de partículas em suspensão.....	544
11.6	Combustão de partículas em grelha.....	556
11.7	Combustão de partículas em leito fluidizado.....	557
	Questionário.....	561
	Problemas.....	562
CAPÍTULO 12	POLUENTES.....	565
12.1	Introdução.....	565
12.2	Fontes e efeitos nocivos.....	566
12.3	Quantificação das emissões.....	572
12.4	Mecanismos de formação e métodos de controlo das emissões de poluentes.....	575
12.4.1	Hidrocarbonetos e monóxido de carbono.....	575
12.4.2	Óxidos de enxofre.....	578
12.4.3	Óxidos de azoto.....	581
12.4.4	Partículas.....	607
	Questionário.....	611
	Problemas.....	612
APÊNDICE 1	Entalpias de formação padrão.....	613
APÊNDICE 2	Propriedades termoquímicas de espécies químicas relevantes em combustão.....	614
APÊNDICE 3	Propriedades termofísicas do ar, azoto, oxigénio e alguns combustíveis.....	641
APÊNDICE 4	Constantes de equilíbrio.....	645
APÊNDICE 5	Dedução da equação de conservação da energia expressa em termos da energia interna específica.....	647

APÊNDICE 6	Dedução da equação de conservação da energia expressa em termos da entalpia específica	649
APÊNDICE 7	Dedução da equação de conservação da energia expressa em termos da temperatura	651
APÊNDICE 8	Dedução da equação de conservação da fracção de mistura	653
APÊNDICE 9	Operadores diferenciais: definições e propriedades	656
APÊNDICE 10	Dedução da relação entre a temperatura e a fracção de mistura para um sistema reactivo quimicamente simplificado	660
APÊNDICE 11	Equações de conservação e simulação computacional de escoamentos turbulentos reactivos	663
REFERÊNCIAS	671
ÍNDICE REMISSIVO	693
CRÉDITOS	711



Prefácio

Os autores, Professores do Instituto Superior Técnico, investigadores com obra publicada, apresentam Combustão, onde tratam os aspectos fundamentais desta ciência com crescente importância; mencionam-se os processos de combustão que suportam os transportes, a geração de electricidade, a indústria em geral, a do cimento e do vidro em especial, os biocombustíveis (biomassa, etanol, biodiesel, biogás), entre outros.

A combustão fornece cerca de 90% da energia primária global e esta utilização intensa tem grande impacto ambiental, não só pela poluição que pode gerar localmente como pelo seu efeito na alteração da composição da atmosfera global. A combustão é também responsável por numerosos acidentes que ocorrem todos os anos, com graves consequências para pessoas e para o ambiente, tais como fogos florestais, explosões, incêndios urbanos e industriais.

A publicação de Combustão é da maior relevância para a formação dos engenheiros mecânicos, químicos, do ambiente, assim como para todos os profissionais que lidam com energia e segurança dos combustíveis, que passam a dispor de um texto em português, abrangente, rigoroso, actualizado, com um grande número de referências bibliográficas, que lhes permitirá iniciarem-se ou avançar em áreas especializadas e melhorar o conhecimento numa matéria científica e tecnológica da maior relevância e que constitui um dos pilares do modelo da civilização humana.

Mário Nery R. Nina
Professor Associado do IST (Aposentado)

Introdução

O consumo de energia a nível mundial tem aumentado de forma contínua e crescente a partir da revolução industrial e todas as projecções para este século são unânimes na previsão da manutenção dessa tendência. A queima de combustíveis fósseis tem sido o principal processo para obter a energia requerida para consumo final, com contribuições menores da energia nuclear e da energia hidroeléctrica, e uma fracção residual, mas crescente, das energias renováveis. Contudo, há motivos imperativos para que uma fracção crescente das necessidades energéticas seja satisfeita recorrendo a energias renováveis e a novas tecnologias de energia. Esses motivos são essencialmente as reservas limitadas de combustíveis fósseis, especialmente do petróleo, e os poluentes emitidos na queima desses combustíveis, incluindo as emissões de dióxido de carbono. O dióxido de carbono, apesar de não ser um poluente no sentido clássico do termo, provoca o chamado efeito de estufa, cujas consequências no clima se começam a fazer sentir e poderão atingir proporções dramáticas se não forem alteradas as actuais políticas energéticas. Apesar disso, é consensual que os processos de combustão continuarão, nas décadas mais próximas, a ser imprescindíveis para assegurar a procura de energia final a um ritmo compatível com os actuais níveis de desenvolvimento a nível mundial. Consequentemente, é necessário compreender esses processos para atingir elevadas eficiências de combustão, sem comprometer a segurança, fiabilidade e o tempo de vida dos equipamentos, bem como limitar, tanto quanto possível, as emissões de poluentes para a atmosfera.

A compreensão do fenómeno de combustão é também necessária na tomada de medidas preventivas de incêndios ou explosões e, no caso da sua ocorrência, no modo de controlo e de minimização das suas consequências.

Em face do acima exposto, é compreensível que a combustão seja uma matéria importante na formação de engenheiros na área de especialização de energia. Todavia, não há presentemente qualquer livro técnico em língua portuguesa sobre este assunto. Mesmo a nível mundial, a grande maioria dos livros sobre combustão são demasiado avançados ou especializados e, por conseguinte, inadequados para engenheiros interessados em aprender ou rever matérias gerais do âmbito da combustão e para uma disciplina de um curso universitário conducente ao grau de mestre (designado por licenciatura antes da reestruturação resultante do acordo de Bolonha). Assim, a única possibilidade que até agora estava disponível como elemento de consulta ou de estudo desta disciplina era o recurso a um dos poucos livros publicados em língua inglesa sobre este assunto a um nível compatível com o de um curso de graduação universitário. O presente livro pretende colmatar esta lacuna.

A elaboração deste texto foi, por um lado, motivada pela experiência de ambos os autores como docentes da disciplina de combustão da Licenciatura em Engenharia Mecânica (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica a partir do ano lectivo de 2007/08) do Instituto Superior Técnico e, por outro lado, reflecte, de alguma forma, a sua experiência de investigadores na área da combustão nos últimos 20 anos. Assim, os assuntos aqui abordados reforçam e complementam o ensino das matérias tratadas na disciplina de combustão e, sem perder de vista o que deve ser o ensino no âmbito de um mestrado integrado, o texto tem também em linha de conta os recentes desenvolvimentos verificados na área da combustão, em particular no que respeita à combustão de combustíveis líquidos e sólidos e poluentes.

A vastidão dos assuntos do âmbito da combustão leva a que alguns assuntos tenham sido excluídos ou tratados com brevidade. Trata-se de uma selecção subjectiva, mas inevitável. Por exemplo, com excepção de pequenas referências, os métodos experimentais e numéricos não são abordados neste texto, que privilegia uma abordagem dos fenómenos físicos através de modelos simplificados, mas que ilustram os factores que influenciam tais fenómenos. Apesar disso, a matéria apresentada é demasiado extensa para uma disciplina semestral. Isto permite, por um lado, alguma liberdade do docente na escolha dos tópicos julgados mais adequados a uma disciplina semestral e possibilita, por outro lado, que a matéria mais avançada seja leccionada numa disciplina da parte curricular de programas de doutoramento.

O livro encontra-se estruturado em 12 capítulos. O primeiro descreve o âmbito e os objectivos da combustão como ciência aplicada à engenharia e fornece uma panorâmica global sobre os combustíveis e equipamentos de combustão; compara a contribuição actual e as tendências futuras dos processos de combustão para obtenção de energia para consumo final com ou-

tras tecnologias de conversão de energia e aborda de forma sucinta as emissões de poluentes. Nos Capítulos 2 a 5 são abordados tópicos fundamentais para a compreensão dos fenómenos de combustão. Assim, os Capítulos 2 e 3 são dedicados à termoquímica e à cinética química, respectivamente. O Capítulo 4 apresenta as equações fundamentais que regem os princípios de conservação em fenómenos de transporte e que servem de base quer a métodos numéricos para simulação de processos de combustão, os quais transcendem o âmbito deste livro, quer a modelos simplificados, usados sobretudo para análises qualitativas ou estimativas de ordens de grandeza, que são apresentadas em capítulos posteriores. O Capítulo 5, em que são analisados os principais combustíveis, tem um carácter predominantemente descritivo. O Capítulo 6 é dedicado à ignição, espontânea ou forçada, de combustíveis gasosos, enquanto a queima de combustíveis gasosos é tratada nos Capítulos 7 a 9, que abrangem as chamas de pré-mistura laminares, as chamas de difusão laminares e as chamas turbulentas, respectivamente. É dada especial ênfase à análise qualitativa dos fenómenos em estudo, apoiada geralmente em expressões deduzidas a partir de modelos físicos simplificados desses fenómenos. Uma boa parte dos assuntos descritos nestes capítulos é extensível à queima de combustíveis líquidos e sólidos. Porém, os aspectos particulares relevantes na queima destes combustíveis são apresentados nos Capítulos 10 e 11, respectivamente. Estes capítulos, para além dos conceitos básicos, incluem uma descrição relativamente detalhada dos processos de atomização e combustão de sprays, bem como de tecnologias de queima de carvão. O último capítulo é dedicado à formação e emissão de poluentes em processos de combustão, que tem sido um dos aspectos de investigação mais em foco desde há duas a três décadas.

O livro inclui 11 apêndices, os 4 primeiros com tabelas de propriedades termodinâmicas e termoquímicas de espécies químicas importantes em combustão e os restantes com deduções de equações ou desenvolvimentos teóricos complementares que sobrecarregariam o leitor com detalhes matemáticos se inseridos nos respectivos capítulos. O livro contém também problemas resolvidos e inclui no término de cada capítulo (excepto no Capítulo 1) questões de revisão da matéria e problemas propostos, que permitem uma maior familiarização com a matéria exposta. Finalmente, como complemento ao texto principal, apresentam-se diversas biografias de investigadores que contribuíram de modo relevante para o progresso científico na disciplina, bem como breves referências a tecnologias de combustão ou a temas intimamente relacionados com a matéria exposta.

A despeito do esforço desenvolvido, é praticamente impossível evitar o aparecimento de galhas de que nos desculpamos antecipadamente. No sítio da editora serão disponibilizadas actualizações e correcções que se venham a tornar necessárias. A prazo, as soluções dos problemas propostos serão também colocadas nesse sítio. Os autores agradecem que quaisquer erros que

venham a ser encontrados pelo leitor, bem como sugestões para clarificação do texto numa futura edição, lhes sejam comunicados.

Ao Instituto Superior Técnico, parte integrante da Universidade Técnica de Lisboa, e ao Departamento de Engenharia Mecânica em particular, onde os autores têm desenvolvido a sua actividade docente fica uma palavra de apreço pelo apoio institucional recebido. Este reconhecimento é extensivo ao IDMEC - Instituto de Engenharia Mecânica, centro de investigação onde a sua actividade de investigação tem decorrido.

Os autores gostariam de agradecer aos Professores Mário Nina, Fred Lockwood e Maria da Graça Carvalho que, por diferentes motivos, tiveram um papel importante na concretização do presente texto. O Professor Mário Nina foi responsável pela disciplina de combustão no Instituto Superior Técnico durante mais de 15 anos, nos últimos dos quais contou com a colaboração de Mário Costa, e foi professor de Pedro Coelho na licenciatura. O Professor Fred Lockwood, do Imperial College, em Londres, foi o orientador da tese de doutoramento de Mário Costa e grande impulsionador do trabalho de investigação por ele realizado desde o regresso a Portugal. A Professora Maria da Graça Carvalho foi orientadora da tese de doutoramento de Pedro Coelho e desempenhou um papel essencial na instalação do laboratório de combustão onde Mário Costa tem desenvolvido a sua actividade. O Professor José Maria André, que leu parte do texto, contribuiu de forma importante para a eliminação de algumas imprecisões. Por fim, fica o agradecimento ao Jorge Coelho, que foi responsável pela execução gráfica de quase todas as figuras.

Pedro Coelho
Mário Costa

Simbologia

CARACTERES LATINOS

a, b	Coefficientes estequiométricos [-]. Parâmetros da função densidade de probabilidade beta [-]. Parâmetros que especificam o diâmetro médio das gotas de um spray [-].
A	Área [m ²]. Massa [kg] ou volume [m ³] de ar.
A_c	Área da secção transversal [m ²].
A_f	Área da chama [m ²].
A_r	Área da superfície da zona de recirculação [m ²].
A_t	Área da secção transversal de um tubo [m ²].
A_L	Área da chama laminar [m ²].
A_T	Área da chama turbulenta [m ²].
B	Constante no modelo de ignição [K/s].
	Número de transferência [-].
$B_{o,m}$	Número de transferência para o modelo de uma camada [-].
B_q, B_{aq}	Número de transferência [-].
$B_{CO_2,m}$	Número de transferência para o modelo de duas camadas [-].
c_p	Calor específico a pressão constante [J/(kg K)].
\bar{c}_p	Calor molar a pressão constante [J/(kmol K)].
c_v	Calor específico a volume constante [J/(kg K)].
\bar{c}_v	Calor molar a volume constante [J/(kmol K)].
C_D	Coefficiente de resistência [-].
C_μ	Constante do modelo $k-\epsilon$ [-].

C_x	Constante na modelação da taxa de dissipação escalar [-].
C_1, C_2	Constantes do modelo $k-\epsilon$ [-].
d	Diâmetro do disco (ou copo) rotativo [m]. Distância média entre duas gotas [m].
d_o	Diâmetro do orifício de descarga do atomizador [m]. Diâmetro do queimador [m].
d_q	Distância de "quenching" [m].
d_s	Varição de entropia resultante da troca de calor entre um sistema fechado e a vizinhança [J/K].
dS	Varição de entropia associada às irreversibilidades no interior de um sistema [J/K].
D	Diâmetro [m]. Dimensão característica [m].
D_{ab}	Diâmetro médio das gotas de um spray [m].
D_i	Diâmetro médio das gotas do intervalo de diâmetros i [m].
D_i^M	Coefficiente de difusão médio da espécie i numa mistura [m ² /s].
D_{ij}	Coefficientes de difusão binária [m ² /s].
D^T	Coefficiente de difusão térmica [kg/(m s)].
$D_{0,5}$	Diâmetro médio mássico [m].
D_{ij}^p	Coefficientes de difusão ordinária multicomponente [m ² /s].
Da	Número de Damköhler [-].
e	Energia total específica [J/kg]. Porcentagem de excesso de ar [-].
E_a	Energia de activação [J/kmol].
f	Variável genérica que satisfaz um princípio de conservação, definida por unidade de volume [unidades diversas].
F	Função de Helmholtz [J]. Massa [kg] ou volume [m ³] de combustível. Variável genérica que satisfaz um princípio de conservação [unidades diversas].
F_c	Fracção de combustível secundário [-].
F_d	Força de resistência [N].
FN	Número do escoamento [m ²].
Fr	Número de Froude [-].
g	Aceleração da gravidade [m/s ²].
g_b	Gradiente de velocidade do escoamento num queimador de Bunsen acima do qual ocorre "blowout"/"blowoff" [1/s].
g_F	Gradiente de velocidade do escoamento num queimador de Bunsen abaixo do qual ocorre retorno de chama [1/s].
G	Energia livre de Gibbs [J]. Número de combustão em grupo [-]. Potencial gravítico [J/kg].

h	Altura de descolamento de chama [m]. Entalpia específica [J/kg].
h_c	Coefficiente de transmissão de calor por convecção [W/(m ² K)].
h_f	Entalpia de formação [J/kg].
h_{fg}	Calor latente de vaporização a pressão constante [J/kg].
h_f^o	Entalpia de formação padrão [J/kg].
H	Dimensão característica [m]. Entalpia [J].
$H()$	Função de Heaviside [-].
I	Parâmetro definido pela equação (8.62) [-].
\bar{I}	Tensor identidade [-].
IE	Índice de emissão [-].
\bar{j}_i	Fluxo de difusão de massa da espécie i [kg/(m ² s)].
\bar{j}_i^d	Componente do fluxo de difusão de massa da espécie i devido ao gradiente de concentração dessa espécie [kg/(m ² s)].
\bar{j}_i^p	Componente do fluxo de difusão de massa da espécie i devido ao gradiente de pressão [kg/(m ² s)].
\bar{j}_i^T	Componente do fluxo de difusão de massa da espécie i devido ao gradiente de temperatura [kg/(m ² s)].
\bar{j}_q	Fluxo de calor total [W/m ²].
\bar{j}_q^c	Fluxo de calor devido ao gradiente de temperatura [W/m ²].
\bar{j}_q^d	Fluxo de calor devido à difusão de massa [W/m ²].
\bar{j}_q^p	Fluxo de calor devido ao gradiente de concentração [W/m ²].
J_c	Quantidade de movimento de um jacto [kg m/s ²].
$J_\nu(x)$	Função de Bessel de primeira espécie de ordem ν [-].
k	Energia cinética turbulenta [m ² /s ²].
k, k'	Constantes de reacção [unidades diversas].
k_b	Constante da reacção inversa [unidades diversas].
k_B	Constante de Boltzmann [J/K].
k_{diss}	Constante de reacção aparente, função das constantes de reacção e da concentração da espécie inerte [unidades diversas].
k_f	Constante da reacção directa [unidades diversas].
K	Constante da taxa de queima da gota [m ² /s]. Constante de evaporação da gota [m ² /s].
K_{ap}	Constante da taxa de queima equivalente [m ² /s].
K_b	Constante da taxa de queima da partícula de carbono [m ² /s].
K_2, K_n	Constantes de equilíbrio [unidades diversas].
K_{kin}	Inverso da resistência associada à cinética química [kg/s].
K_p	Constante de equilíbrio [-].
Ka	Número de Karlovitz [-].
l_k	Escala de comprimento de Kolmogorov [m].

l_m	Comprimento de mistura [m].
l_o	Escala integral de comprimento [m].
lf	Limite de flamabilidade [-].
L	Carga química de um reactor de mistura perfeita [-]. Escala de comprimento global [m].
L_b	Carga de um corpo não fuselado [-].
L_c	Dimensão característica do atomizador [m].
L_d	Dimensão característica do atomizador na zona onde o líquido contacta pela primeira vez com o fluido de atomização [m].
Le	Número de Lewis [-].
m	Massa [kg].
$m_{cen,td,ext}$	Massa da cenosfera na altura da extinção da chama [kg].
$m_{fu,in}$	Massa de inertes no combustível [kg].
$m_{ox,in}$	Massa de inertes no oxidante [kg].
\dot{m}	Caudal mássico [kg/s].
M	Massa molar [kg/kmol].
MMD	Diâmetro médio mássico [m].
MV	Matéria volátil fornecida pela análise imediata de um combustível sólido [kg].
MVE	Matéria volátil efectivamente libertada por um combustível sólido no processo de combustão [kg].
n	Número de moles [kmol]. Ordem de uma reacção [-].
\bar{n}	Vector unitário normal a uma superfície [-].
n_i	Número de moles da espécie i [kmol].
N	Número total de espécies químicas na mistura [-]. Número total de gotas [-]. Parâmetro que caracteriza a distribuição de diâmetros das gotas num spray [-]. Velocidade de rotação em atomizadores rotativos [rad/s].
N_{AV}	Número de Avogadro [1/kmol].
N_i	Número de gotas de um spray no intervalo de diâmetros i [-].
Nu	Número de Nusselt [-].
Oh	Número de Ohnesorge [-].
p	Pressão total [N/m ²].
p_i	Pressão parcial da espécie i [N/m ²].
Pr	Número de Prandtl [-].
q	Taxa de transmissão de calor [W].
q_l	Potência calorífica perdida para o exterior [W].
q_m	Taxa de progresso da m -ésima reacção [kmol/(m ³ s)].
q_r	Potência calorífica libertada numa reacção química [W].
\dot{q}_R'''	Taxa de transmissão de calor por radiação por unidade de volume [W/m ³].

Q	Poder calorífico [J/kg]. Quantidade de calor [J].
r	Coordenada radial [m].
\bar{r}	Vector de posição [m].
r_{ei}	Raio exterior do tubo interior (equação 11.67) [m].
r_{ie}	Raio interior do tubo exterior (equação 11.67) [m].
r_s	Raio da gota ou partícula [m].
$r_{1/2}$	Semi-espessura de um jacto [m].
R	Constante do gás ou mistura gasosa [J/(kg K)]. Raio [m]. Taxa de reacção [kg/(m ³ s)].
R_{fu}^*	Taxa de reacção do combustível normalizada pelo seu valor máximo [-].
R_o	Constante universal dos gases perfeitos [J/(kmol K)].
R_{diff}	Resistência associada à difusão [s/kg].
R_{kin}	Resistência associada à cinética química [s/kg].
R_m	Razão entre as quantidades de movimento axial do jacto central (carvão pulverizado + ar de transporte) e do ar de combustão [-].
R_{pc}	Taxa de recirculação de produtos de combustão [-].
Re	Número de Reynolds [-].
s	Massa de oxigénio por unidade de massa de combustível (puro) em condições estequiométricas [-].
\dot{s}_f	Fonte/poço da variável genérica f [unidades diversas].
s_s	Massa de oxigénio por unidade de massa de carbono em condições estequiométricas [-].
s_s	Massa de dióxido de carbono por unidade de massa de combustível (puro) [-].
S	Entropia [J/K]. Factor geométrico [-]. Quociente entre o número de moles de oxidante e o número de moles de combustível para uma mistura estequiométrica [-]. Separação adimensional entre gotas [-].
S_s	Número de rotação do ar de combustão [-].
S_L	Velocidade de propagação de chama laminar [m/s].
S_T	Velocidade de propagação de chama turbulenta [m/s].
Sc	Número de Schmidt [-].
Sh	Número de Sherwood [-].
SMD	Diâmetro médio de Sauter [m].
t	Espessura [m]. Tempo [s].
t_c	Tempo de queima da partícula de carbono [s].

t_d	Tempo de vida da gota [s].
$t_{d,ext}$	Tempo ao fim do qual ocorre a extinção da chama em torno de uma cenosfera [s].
t_k	Escala de tempo de Kolmogorov [s].
t_{t_0}	Escala de tempo característica dos grandes turbilhões [s].
t_r	Escala de tempo característica da reacção química [s].
T	Temperatura [K].
T_{ad}	Temperatura adiabática de chama [K].
T_{BP}	Temperatura de ebulição do combustível [K].
T_i	Temperatura na interface entre a zona de pré-aquecimento e a zona de reacção numa chama de pré-mistura [K].
T_{ig}	Temperatura de ignição [K].
T_s	Temperatura da gota ou partícula [K].
T_{∞}	Temperatura do meio ambiente [K].
u	Componente da velocidade na direcção axial [m/s]. Energia interna específica [J/kg].
u_o	Velocidade de um jacto na secção de saída do injector [m/s].
u_{fg}	Calor latente de vaporização a volume constante [J/kg].
u_i	Componente da velocidade na direcção i [m/s].
u_r	Componente da velocidade na direcção radial [m/s].
u_x	Componente da velocidade na direcção axial [m/s].
u_{x_0}	Velocidade axial na linha central de um jacto [m/s].
U	Energia interna [J].
v	Componente da velocidade na direcção radial [m/s]. Velocidade de uma molécula [m/s]. Volume específico [m ³ /kg].
\vec{v}	Vector velocidade (absoluta) [m/s].
\vec{v}_i	Vector velocidade (absoluta) da espécie i [m/s].
v_k	Escala de velocidade de Kolmogorov [m/s].
$v_{n,u}$	Componente da velocidade dos reagentes normal à frente de chama [m/s].
v'_{rms}	Escala de velocidade característica dos grandes turbilhões [m/s].
v_u	Velocidade dos reagentes [m/s].
V	Escala de velocidade global [m/s]. Fracção volumica de gotas num spray com diâmetro inferior a um dado valor [-]. Volume [m ³].
\vec{V}_i	Vector velocidade (relativa) de difusão da espécie i [m/s].
\bar{V}	Caudal volumico [m ³ /s].
w	Componente da velocidade na direcção tangencial [m/s].
We	Número de Weber [-].
WI	Índice de Wobbe [J/m ³].

x	Coordenada axial [m]. Fracção molar [-].
x_i	Fracção molar da espécie i [-].
X	Parâmetro que caracteriza a distribuição de diâmetros das gotas num spray [m].
y	Fracção mássica [-].
y_i	Fracção mássica da espécie i [-].
z_i	Eficiência catalítica da espécie i [-].
Z	Fracção de mistura [-]. Frequência de colisão [1/s]. Parâmetro nas equações (10.6) e (11.40), $Z = c_{pg}/(4\pi\lambda_g)$ [m s/kg].
Z_{fu}	Parâmetro definido pela equação (10.33) [m s/kg].
Z_i	Fracção mássica de um elemento i [-].
Z_T	Parâmetro na equação (10.48), $Z_T = c_{pg}/(4\pi\lambda_g)$ [m s/kg].

CARACTERES GREGOS

α	Ângulo de abertura do cone de um spray [rad]. Difusibilidade térmica [m ² /s].
α_o	Difusibilidade térmica com a massa volúmica calculada à temperatura T_o [m ² /s].
β	Escalar conservado [-]. Parâmetro definido pela equação (8.61) [-].
γ	Quociente entre c_p e c_v [-].
$\Gamma()$	Função gama [-].
δ	Espessura da camada de corte [m]. Variável definida pela equação (6.37) [-].
$\delta()$	Função de Dirac [-].
δ_{ij}	Símbolo de Kronecker [-].
δ_r	Espessura da zona de reacção [m].
δ_L	Espessura de chama laminar [m].
δ_M	Distância mínima ao centro de uma gota para a qual a fracção mássica de oxidante é unitária [m].
δ_T	Distância mínima ao centro de uma gota para a qual a temperatura é igual à temperatura ambiente [m].
Δh_R	Entalpia (específica) de combustão [J/kg].
Δh_s	Varição de entalpia sensível [J/kg].
ΔH_R	Entalpia total de combustão [J].
Δp	Perda de carga [N/m ²].
ΔU_R	Energia interna de combustão [J].
ϵ	Emissividade [-]. Taxa de dissipação de energia cinética turbulenta [m ² /s ³].

θ	Ângulo polar [rad].
λ	Coefficiente de excesso de ar [-]. Comprimento de onda [m]. Condutibilidade térmica [W/(m K)].
μ	Valor médio da distribuição de Gauss não truncada [-]. Viscosidade dinâmica [kg/(m s)].
μ_i	Potencial químico de uma espécie i [J/kmol].
μ_{ij}	Quociente entre a massa do elemento i na espécie j e a massa da espécie j [-].
μ_t	Viscosidade turbulenta [kg/(m s)].
μ_{AB}	Massa reduzida (equação 3.36) [kg].
ν	Viscosidade cinemática [m ² /s].
ν_{im}	Diferença entre o coeficiente estequiométrico da espécie i no lado dos reagentes e o coeficiente estequiométrico dessa mesma espécie i no lado dos produtos na m -ésima reacção [-].
ν'_{im}	Coefficiente estequiométrico da espécie i (reagente) na m -ésima reacção [-].
ν''_{im}	Coefficiente estequiométrico da espécie i (produto) na m -ésima reacção [-].
ξ	Variável definida pela equação (8.9) [-].
ρ	Massa volúmica [kg/m ³].
ρ_i	Concentração mássica da espécie i [kg/m ³].
σ	Constante de Stefan-Boltzmann [W/(m ² K ⁴)]. Diâmetro de uma molécula [m]. Tensão superficial [N/m].
σ	Variância da distribuição de Gauss não truncada [-].
σ	Tensor das tensões [N/m ²].
σ_k	Constante do modelo k - ϵ [-].
σ_t	Número de Prandtl turbulento [-].
σ_ϵ	Constante do modelo k - ϵ [-].
σ_ϕ	Número de Prandtl turbulento da variável escalar ϕ [-].
τ	Parâmetro adimensional para um reactor de mistura perfeita [-].
τ	Tensor desviador das tensões [N/m ²].
τ_r	Tensão de corte na zona de recirculação [N/m ²].
φ	Ângulo azimutal [rad].
$\bar{\varphi}_f$	Fluxo convectivo ou difusivo da variável genérica f [unidades diversas].
ϕ	Razão de equivalência [-]. Variável escalar [unidades diversas].
χ	Taxa de dissipação escalar [1/s].
χ_r	Fracção de energia radiativa perdida por uma chama [-].
$\dot{\omega}_i^R$	Taxa de reacção molar da espécie i [kmol/(m ³ s)].

EXPOENTES

(\prime)	Flutuação na decomposição de Reynolds.
($\prime\prime$)	Flutuação na decomposição de Favre.
($\bar{}$)	Média de Favre.
α_p, α_T	Expoentes na correlação de Metghalchi e Keck [-].
\circ	Pressão atmosférica.
($\bar{}$)	Valor médio.
\cdot	Base molar.

ÍNDICES

<i>ad</i>	Adiabático.
<i>ar</i>	Ar.
<i>BP</i>	Ponto de ebulição.
<i>cen</i>	Cenosfera.
<i>crit</i>	Valor crítico.
<i>C</i>	Carbono.
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono.
<i>d</i>	Gota.
<i>e</i>	Saída.
<i>esteq</i>	Mistura estequiométrica.
<i>ext</i>	Extinção. Zona exterior.
<i>f</i>	Chama.
<i>fu</i>	Combustível. Vapor de combustível.
<i>g</i>	Gás.
(<i>g</i>)	Estado físico gasoso dos elementos.
<i>H</i>	Hidrogénio.
<i>i</i>	Espécie química i .
<i>in</i>	Inertes.
<i>inf</i>	Inferior.
<i>int</i>	Zona interior.
<i>j</i>	Espécie química j .
<i>l, liq</i>	Líquido.
(<i>l</i>)	Estado físico líquido dos elementos.
<i>max</i>	Máximo.
<i>min</i>	Mínimo.
<i>mist</i>	Mistura.
<i>n</i>	Normal.
<i>N₂</i>	Azoto.
<i>o</i>	Estado inicial. Relativo aos reagentes.

<i>opt</i>	Ótimo.
<i>ox</i>	Oxidante.
O_2	Oxigénio.
<i>p</i>	Pressão constante.
<i>pcr</i>	Produtos de combustão recirculados.
<i>prod</i>	Produtos.
<i>q</i>	"Quenching".
<i>r</i>	Radial.
<i>rad</i>	Radiação.
<i>reag</i>	Reagentes.
<i>ref</i>	Estado ou valor de referência.
<i>rel</i>	Relativa.
<i>rms</i>	Raiz quadrada do valor médio ("root mean square").
<i>s</i>	Superfície da gota ou partícula.
<i>sup</i>	Superior.
<i>(s)</i>	Estado físico sólido dos elementos.
<i>t</i>	Tangencial.
	Turbulento.
<i>tot</i>	Total.
<i>u</i>	Reagentes.
<i>v</i>	Volume constante.
<i>vap</i>	Vapor de combustível.
<i>viz</i>	Meio envolvente.
<i>w</i>	Parede.
<i>x</i>	Axial.
<i>zp</i>	Zona primária.
θ	Polar.
φ	Azimutal.
1	Relativo a condições no combustível.
2	Relativo a condições no oxidante.
∞	Atmosfera não perturbada.

ABREVIATURAS

GPL	Gases do petróleo liquefeitos.
PCI	Poder calorífico inferior.
PCS	Poder calorífico superior.
PTN	Pressão e temperatura normais ($T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1\text{ atm}$).
PTP	Estado de referência padrão ($T_{ref} = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{ref} = p^\circ = 1\text{ atm}$).

Capítulo 1

A combustão no mundo actual

1.1 O ÂMBITO DA COMBUSTÃO**1.1.1 Definição de combustão**

A combustão é um fenómeno tão comum que, para a maioria das pessoas, dispensará definição. Não é fácil, todavia, exprimir exactamente, em poucas palavras, o que é a combustão. Assim, é comum encontrar livros de combustão em que a definição é omitida (Spalding, 1979, Kuo, 1986, Glassman, 1996, Warnatz *et al.*, 1996). De acordo com Chomiak (1990), a combustão é geralmente uma reacção química rápida, acompanhada pela libertação de calor e pela emissão de luz. Esta definição não esclarece que a reacção química global é constituída por um conjunto de reacções elementares, as quais têm taxas de reacção diferentes. Keating (1993) define combustão como qualquer reacção química na fase gasosa, relativamente rápida, que liberta uma quantidade significativa de energia sob a forma de calor. Esta definição não contempla de forma adequada as reacções em que os reagentes não se encontram todos na fase gasosa. Borman e Ragland (1998) definem combustão como reacções que ocorrem rapidamente com significativa conversão de energia química em energia sensível. Como os próprios autores referem, esta definição não é precisa porque o ponto a partir do qual uma reacção é caracterizada como reacção de combustão é um tanto arbitrário. Turns (2000) define combustão como uma oxidação rápida que liberta calor, ou simultaneamente luz e calor. Novamente, o adjectivo rápida introduz uma certa subjectividade na definição. Por fim, Liñán e Williams

(1993), naquela que é talvez a mais abrangente das definições, referem-se à combustão como a ciência das reacções químicas exotérmicas em escoamentos com transmissão de calor e massa.

1.1.2 Campos de aplicação

Presentemente, inúmeras aplicações relevantes em engenharia atestam a importância da combustão (Figura 1.1). As mais importantes são referidas em seguida, sem a preocupação de mencioná-las exaustivamente.

A combustão é o principal processo de produção de energia¹, trave mestra da sociedade tecnológica contemporânea. Actualmente, 90% da energia utilizada nos transportes, na produção de energia eléctrica e de energia térmica resulta da queima de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Embora a tendência aponte no sentido de uma diminuição desta percentagem, prevê-se que a combustão continue a dominar largamente o sector de produção de energia nas próximas décadas. Este aspecto será abordado em maior pormenor na secção 1.3.

A combustão desempenha um papel primordial na produção e no tratamento térmico de materiais essenciais à indústria tais como, por exemplo, o ferro, o aço, metais não ferrosos, vidro, materiais cerâmicos e cimento. A energia requerida para o fabrico ou tratamento térmico destes materiais é fornecida através da queima de combustíveis em fornos apropriados.

O tratamento de resíduos industriais e sólidos urbanos envolve, com frequência, processos de incineração ou co-incineração, ou seja processos de combustão que visam a eliminação desses resíduos.

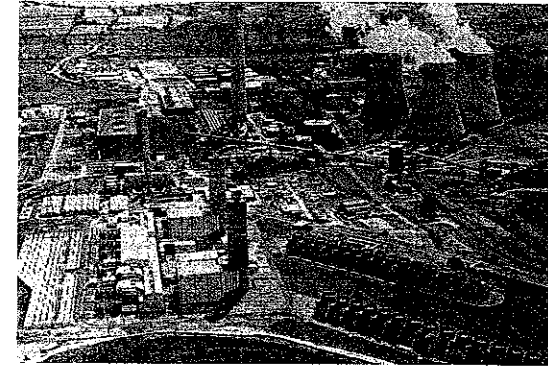
A generalidade dos transportes aéreos e a grande maioria dos transportes marítimos e dos veículos automóveis deslocam-se à custa da energia libertada na queima de combustíveis líquidos em motores de combustão interna ou turbinas a gás. Mesmo os comboios, embora muitos sejam eléctricos, estão também dependentes da combustão, na medida em que a electricidade é frequentemente produzida através da queima de combustíveis em centrais termoelectricas.

O aquecimento, quer em residências particulares quer, especialmente, em instituições públicas e privadas (escritórios, fábricas, hospitais, etc.) passa, frequentemente, pela combustão em caldeiras.

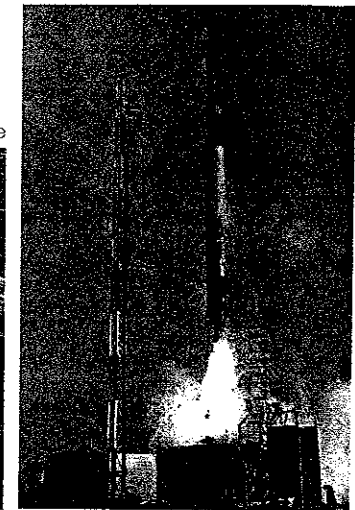
Diversos tipos de equipamento doméstico e industrial utilizam também processos de combustão, por exemplo, fogões, esquentadores e equipamentos de soldadura.

1 Sublinhe-se que a expressão "produção de energia", apesar do seu uso corrente, é em rigor um abuso de linguagem, dado que a energia não é produzida em processos de combustão, mas sim convertida de energia química em energia térmica, podendo esta ser posteriormente convertida em energia mecânica e/ou em energia eléctrica.

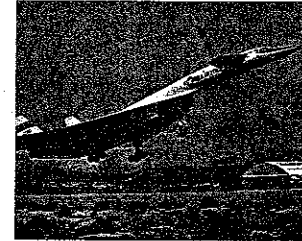
Central termoelectrica



Foguete



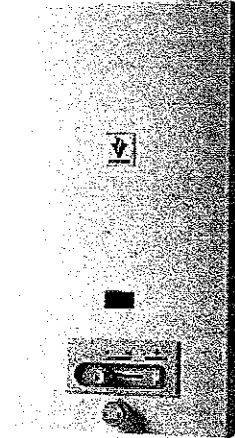
Avião – turbina de gás



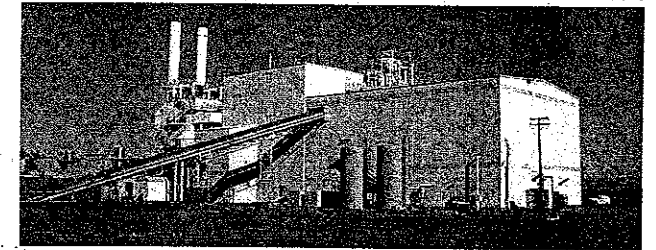
Incêndio florestal



Esquentador



Grupo de produção de energia eléctrica de uma central termoelectrica – caldeira



Veículo automóvel – motor de combustão interna



Soldadura

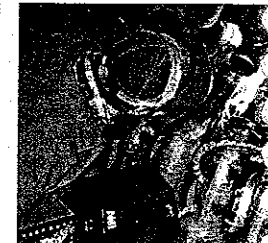


Figura 1.1
Aplicações típicas de processos de combustão.

Tecnologia e ciência da combustão - uma perspectiva histórica



Prometeu - Escultura de Lambert Simon Adam, data da de 1757, e exposta no Museu de Louvre, em Paris.

De acordo com a mitologia grega foi o titã Prometeu, o maior e amigo da humanidade, quem ensinou os homens a usar o fogo que furtara aos deuses. Como punição foi mandado acorrentar por Zeus e rei dos deuses, no topo de uma montanha, no Cáucaso. Diariamente, durante muitos anos, uma águia devorava-lhe o fígado, durante o dia, o qual crescia novamente durante a noite. Por fim, Hercules matou a águia e libertou Prometeu.

A combustão é a mais antiga tecnologia utilizada pelo homem, há cerca de 500.000 anos, que o homem utiliza o fogo e, portanto, lida com fenómenos do âmbito da combustão. Porém, só muito mais recentemente, há não mais de 30.000 anos, teria aprendido a provocar o fogo, por fricção e a usá-lo para seu benefício, nomeadamente para aquecimento, protecção contra

animais selvagens e, mais recentemente, na preparação de alimentos. A importância desta descoberta é atestada pelo papel central que o fogo desempenha na mitologia e religiões primitivas.

Na antiga Grécia, o fogo era considerado um dos quatro constituintes fundamentais da matéria, juntamente com a água, terra e o ar. Esta longa história que precede, em muito, o aparecimento das ciências, não significa, porém, que a combustão seja uma ciência antiga. Na verdade, a alquimia, que surgiu no início da era cristã e que adquiriu grande vitalidade na idade média, não pode ser considerada como uma época da combustão. Até a Renascença, a natureza da



A descoberta do fogo.

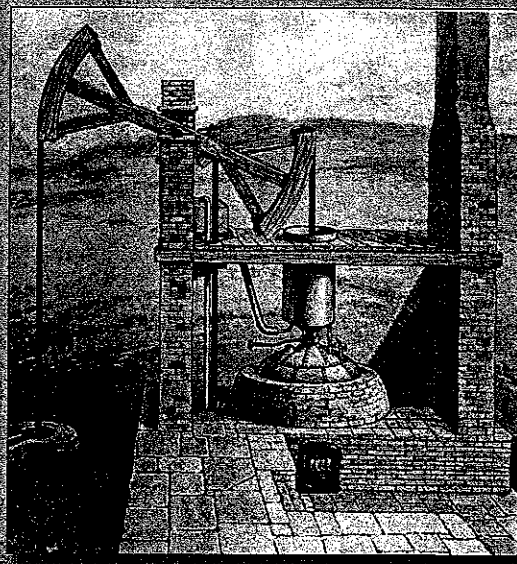
combustão era desconhecida. Apesar disso, para além das aplicações pré-históricas, o fogo era utilizado para iluminação, no tratamento de matérias (metalurgia) em fornalhas e em lâmpas de fogo.

Em 1600, Boyle e Hooker (conduzirão) observações experimentais sobre a estrutura de oximas, mas os seus trabalhos foram rapidamente esquecidos. Alguns anos do século XVIII prevaleceu uma teoria defendida pelo cientista alemão Georg Stahl, segundo a qual o fogo era uma substância fluida. Imediatamente durante a combustão, um material perdia essa substância, quando tivesse perdido toda essa substância, extinguía-se a combustão. Contudo, à medida que foram feitas novas medições das massas dos materiais durante processos de combustão, com destaque para a contribuição de Lavoisier, essa teoria encontrou dificuldades crescentes e acabou por ser abandonada. Na sequência dos trabalhos de Lavoisier, avançaram os conhecimentos sobre a estrutura da matéria, que com Dalton e, posteriormente, Mendeleiev, culminaram na teoria atómica da matéria e na tabela periódica dos elementos.

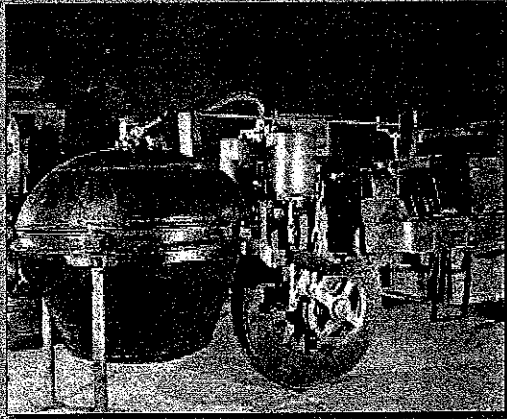


A alquimia primitiva do alquimista Símeon, com um alambique destilado, do fim do século VIII.

A emergência da combustão como ciência temtonaria segundo metade do século XV, princípio do século XX, e deve-se, entre outros, aos trabalhos de Davy, que inventou a lâmpada de Davy usada pelos mineiros. Berzelius (ver pag. 270), Berthelot, que trabalhou em termquímica, bem colaboração com Vieille, realizou amplos trabalhos de observação de explosões e ronda da década de 1840. Malard, Le Page, Z. e de Berthelot (ver pag. 62) e os estudos de Berthelot, de Milner, de Chapman e Jouquet sobre desterações (Williams, 1992).



Maquina a vapor de Newcomen.



Máquina a vapor, símbolo da Revolução Industrial.

Durante o século XX registaram-se enormes progressos na ciência da combustão, destacando-se, entre outros, durante a primeira metade do século, os trabalhos de Burke e Schumann sobre a estrutura de chamas de difusão laminares e os de Zeldovich, Semenov e Frank-Kamenetski sobre ignição, detonação, deflagração e propagação de chamas de mistura laminares. Na segunda metade do século passado destacam-se sobretudo os progressos a nível

de modelos matemáticos complexos baseados em equações diferenciais que são resolvidas numericamente graças ao aparecimento e ao aumento exponencial da capacidade de cálculo dos computadores, os métodos gráficos baseados na tecnologia do laser para investigação experimental e os métodos assintóticos para análises teóricas.

Em contraste com as dificuldades encontradas no conhecimento da verdadeira natureza do fenómeno da combustão, a tecnologia da combustão registou grande desenvolvimento nos séculos XVIII e XIX, o qual esteve na base da revolução industrial. A máquina a vapor e a sua utilização nos transportes (barcos e locomotivas a vapor) surge na altura em que a teoria de Stahl era aceite. As primeiras caldeiras para produção de vapor de água surgem nos primórdios do século XVIII. O conceito do motor de combustão interna aparece no final do século XVII, enquanto o antepassado da actual turbina a gás remonta ao fim do século XVIII (Boorman e Ragland, 1998).

Na segunda metade do século XIX tiveram lugar importantes avanços tecnológicos. A ideia de usar caldeiras com aquecimento interior de tubos, permitindo um aumento da potência e da segurança de funcionamento, foi implementada com sucesso por Wilcox, tendo revolucionado o sector de produção de energia. A companhia que Wilcox fundou, juntamente com Babcock, fundou nos Estados Unidos, e ainda hoje, uma das mais importantes a nível mundial no seu sector de actividade. Os motores Otto e Diesel remontam a este período, o mesmo sucedendo com a primeira turbina a gás com uma câmara de combustão a pressão constante. Contudo, só em 1930 foi patenteado o uso de turbinas a gás em aviação e só a partir da meados do século XX foram usadas turbinas a gás para produção de energia eléctrica, numa altura em que a utilização de foguetes, precursores dos modernos foguetes e mísseis, tinha atingido a maioridade.

Uma perspectiva histórica mais desenvolvida da ciência e tecnologia da combustão pode ser encontrada em Weinberg (1975), Williams (1992) e Boorman e Ragland (1998).

Nas aplicações acima mencionadas, a combustão é deliberadamente provocada para se atingir determinados benefícios – produção de energia, fabrico de um produto, aquecimento, transporte, etc. Um problema de grande importância em que a combustão se inicia, geralmente, de forma não premeditada é o dos incêndios, seja em florestas, áreas agrícolas, edifícios, instalações industriais ou meios de transporte. Nestes casos, a combustão é indesejada e o problema consiste em actuar a nível da prevenção e da minimização das consequências.

1.2 COMBUSTÍVEIS E EQUIPAMENTOS DE COMBUSTÃO

1.2.1 Combustíveis

Os combustíveis são as substâncias que, quando aquecidas, sofrem uma reacção química de oxidação, utilizando na maioria dos casos o oxigénio constituinte do ar, com libertação de calor. Os combustíveis podem ser classificados em sólidos, líquidos e gasosos. Podem também ser classificados como combustíveis fósseis e biomassa. Ao contrário da biomassa, os combustíveis fósseis não são renováveis. Os principais combustíveis fósseis são os derivados do petróleo bruto (gasolina, gasóleo, querosene, fuel-óleo), o carvão e o gás natural. Subentende-se aqui, bem como na sequência, que quando nos referimos ao petróleo como combustível estamos a referir-nos, em rigor, aos combustíveis líquidos derivados do petróleo bruto. A biomassa consiste principalmente na madeira, resíduos vegetais e lixo municipal e industrial. Uma descrição dos principais combustíveis e das suas propriedades é apresentada no Capítulo 5. De seguida, apresentamos alguns dados relevantes sobre a utilização actual dos combustíveis fósseis, bem como a tendência de evolução previsível para os próximos anos.

As reservas de carvão conhecidas são bastante grandes, comparativamente às dos restantes combustíveis fósseis. Considerando apenas aquelas cuja exploração é, presentemente, economicamente rentável, mantendo-se constante a actual tendência de evolução do consumo, o carvão pode satisfazer as necessidades energéticas mundiais durante 200 anos. Contudo, tal como para os outros combustíveis fósseis, mais importante do que o valor absoluto das reservas existentes é a sua distribuição geográfica, a economia da extracção e transporte do combustível e a política internacional. As reservas encontram-se bastante disseminadas pelo planeta, conforme se mostra na Figura 1.2. O consumo de carvão a nível mundial tem vindo a crescer ligeiramente desde 1980 e prevê-se que essa tendência se mantenha num futuro próximo. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA – International Energy Agency, 2004), a taxa de crescimento anual do consumo de carvão prevista até 2030 é de 1,4%. Este valor é inferior ao previsto mais recentemente pela Administração para a Informação em Energia (EIA – Energy Information

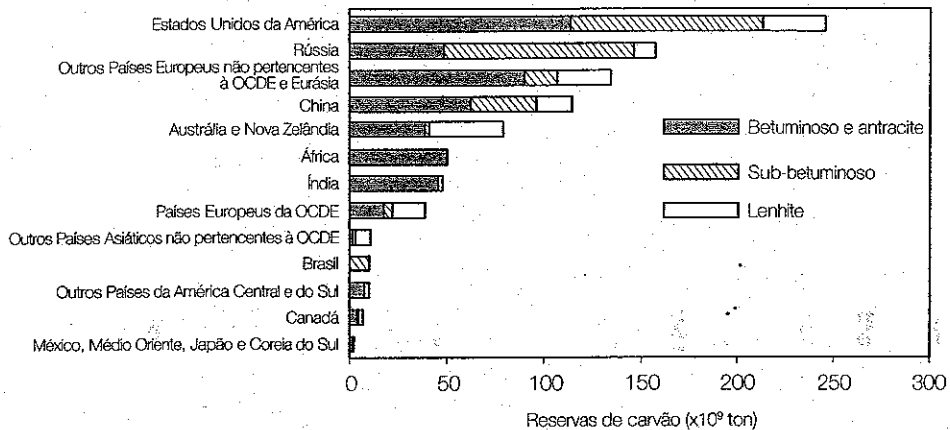


Figura 1.2
Distribuição geográfica das reservas comprovadas de carvão. (Dados da EIA, 2006.)

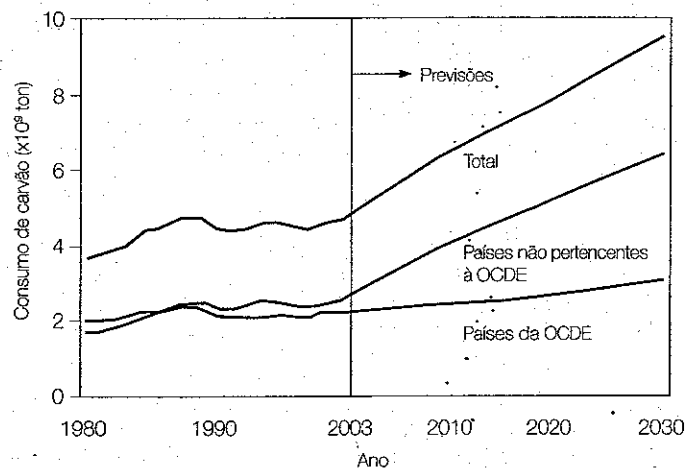


Figura 1.3
Consumo de carvão a nível mundial. (Dados da EIA, 2006.)

Administration, 2006), que é de 3% entre 2003 e 2015, decrescendo para 2% entre 2015 e 2030 (Figura 1.3). Contudo, nos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE)² prevê-se um acréscimo reduzido no consumo de carvão (EIA), quase sem variação nos países europeus da OCDE, compensado pelo aumento substancial nos restantes países.

² Os dados estatísticos da EIA agrupam os 30 países da OCDE em OCDE – Europa (Europa Ocidental, países nórdicos, República Checa, Eslováquia, Hungria, Polónia, Grécia e Turquia), OCDE – América (Estados Unidos da América, Canadá e México) e OCDE – Ásia (Japão, Coreia do Sul, Austrália e Nova Zelândia). A Eurásia engloba os países europeus que não pertencem à OCDE e os países da antiga União Soviética.

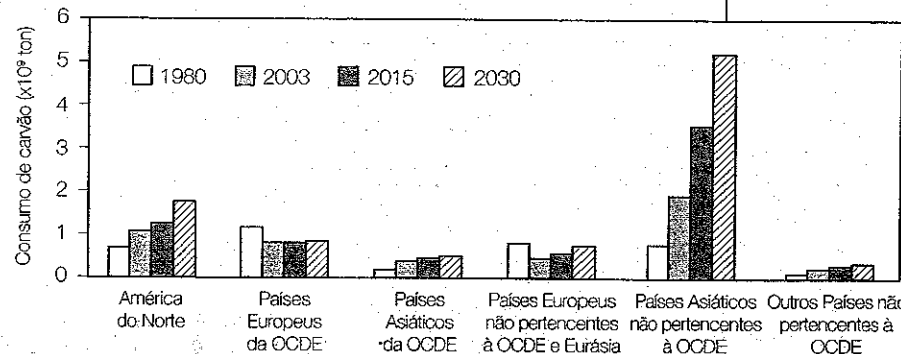


Figura 1.4
Consumo de carvão por região. (Dados da EIA, 2006.)

O aumento mais significativo no consumo é devido aos países asiáticos não pertencentes à OCDE, especialmente a China e a Índia (Figura 1.4). A Figura 1.5 mostra a distribuição do consumo de carvão por sector de actividade. Verifica-se que dois terços do consumo global ocorre no sector de produção de energia, prevendo-se um aumento do peso deste sector nos anos vindouros. Estas previsões para as próximas duas ou três décadas, bem como as outras que são referidas ao longo deste capítulo, deverão ser encaradas com alguma prudência, sobretudo no que diz respeito aos valores numéricos. De facto, apesar de serem provenientes de instituições competentes e credíveis, estão sujeitas às incertezas inerentes à evolução da situação política e económica, bem como aos avanços científicos e tecnológicos.

As reservas conhecidas de petróleo bruto são bastante mais limitadas do que as de carvão e encontram-se geograficamente mais concentradas, como mostra a Figura 1.6. No entanto, prevê-se que durante as próximas duas décadas o petróleo continue a ser o principal combustível a nível mundial, com uma taxa de crescimento de consumo anual de 1,4% entre 2003 e 2030 (EIA, 2006). Este aumento deve-se sobretudo aos Estados Unidos da América e aos países da Ásia não pertencentes à OCDE, dado que, nos restantes países, o crescimento previsto é bastante inferior, conforme indica a Figura 1.7. Em

Figura 1.5
Distribuição do consumo de carvão por sector de actividade a nível mundial – estatísticas de 2002 e projecção para 2030. (Dados da IEA, 2004.)

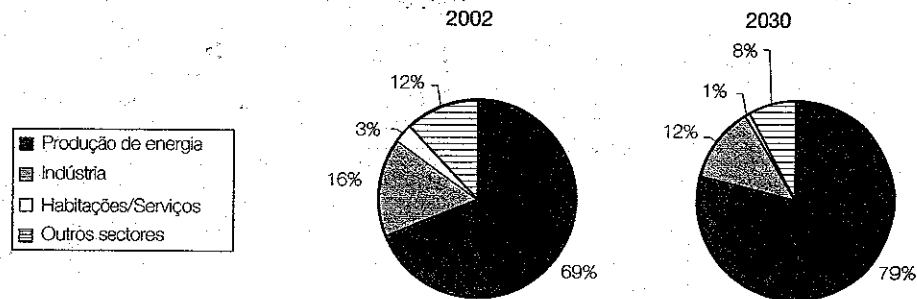


Figura 1.6
Distribuição geográfica das reservas comprovadas de petróleo. O valor indicado para o Canadá inclui areias asfálticas, consideradas uma reserva convencional pela Associação Canadiana dos Produtores de Petróleo. Um barril corresponde a 159 litros. (Dados da EIA, 2006.)

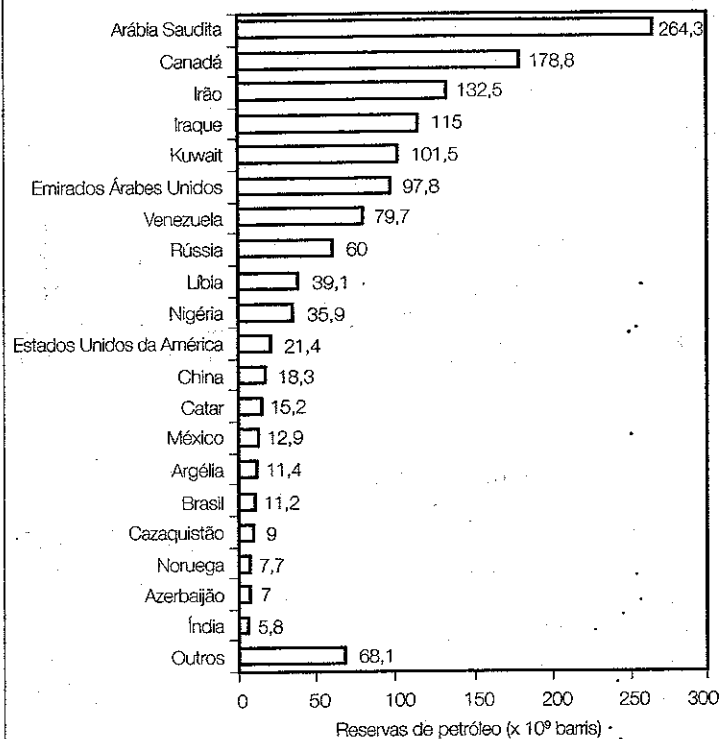
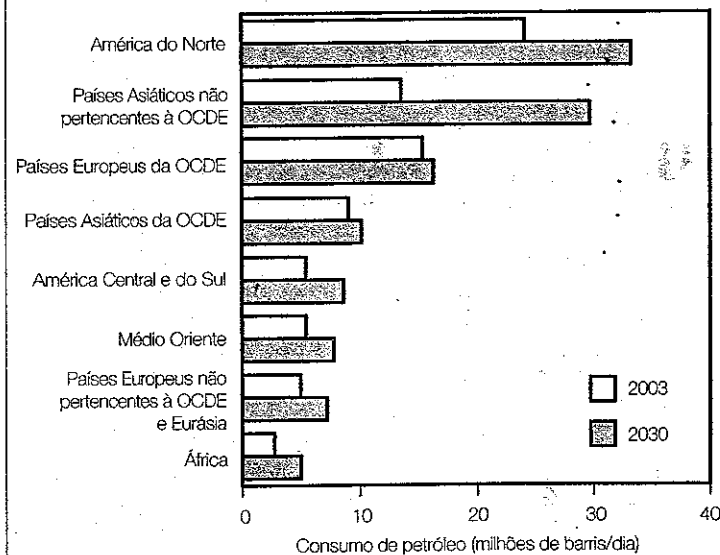


Figura 1.7
Consumo de petróleo por região. Um barril corresponde a 159 litros. (Dados da EIA, 2006.)



particular, na Europa ocidental o incremento no consumo deverá ser reduzido e significativamente inferior ao da América do Norte. A Figura 1.8 mostra a distribuição do consumo de petróleo por sector de actividade. O aumento previsto para o consumo até 2030 advém, em grande parte, do sector dos transportes, onde há actualmente poucas alternativas competitivas relativamente ao petróleo. No sector industrial deverá ocorrer também um aumento do consumo, principalmente nas indústrias química e petroquímica.

As reservas conhecidas de gás natural, em termos energéticos, excedem ligeiramente as reservas de petróleo. Mais de metade das reservas de gás natural encontram-se na Rússia, no Irão e no Catar (Figura 1.9). Mas o número de países com reservas de gás natural significativas é cerca de 90. Tal como o carvão, o gás natural apresenta uma elevada taxa de crescimento no consumo, prevendo-se que este quase duplique entre 2003 e 2030 (Figura 1.10). Este crescimento será particularmente notório nos países não pertencentes à OCDE, com uma taxa de crescimento anual de 3,3%, comparativamente a uma taxa de 1,5% nos países da OCDE e a uma taxa a nível mundial de 2,4% (EIA, 2006). Em Portugal, o consumo de gás natural é recente, tendo-se iniciado com a construção do gasoduto que transporta o gás natural da Argélia para o nosso país. A Figura 1.11 mostra a distribuição do consumo de gás natural por sector de actividade e permite verificar que o incremento no consumo se estende a todos os sectores, sendo particularmente acentuado no sector de produção de energia (eléctrica e térmica).

1.2.2 Equipamentos de combustão

Os principais equipamentos de combustão são os motores de combustão interna, as câmaras de combustão de turbinas a gás, os fornos, as caldeiras

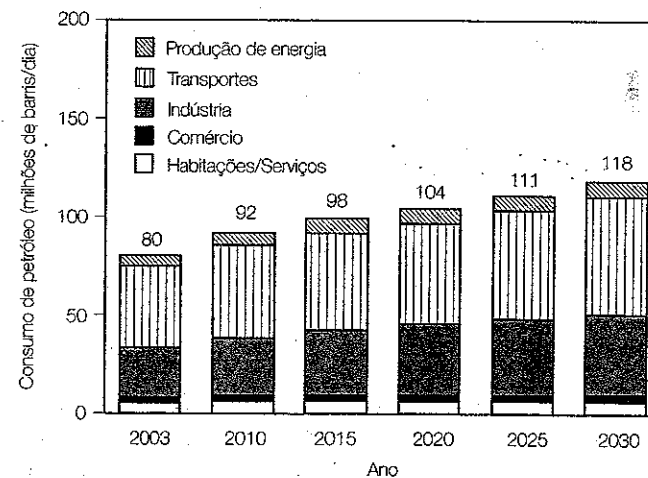


Figura 1.8
Distribuição do consumo de petróleo por sector de actividade a nível mundial. Um barril corresponde a 159 litros. (Dados da EIA, 2006.)

Figura 1.9
Distribuição geográfica das reservas comprovadas de gás natural. (Dados da IEA, 2006.)

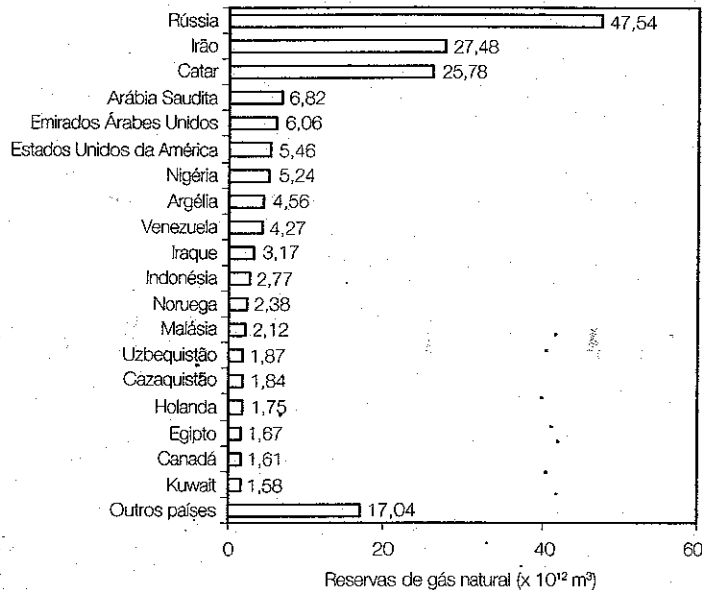
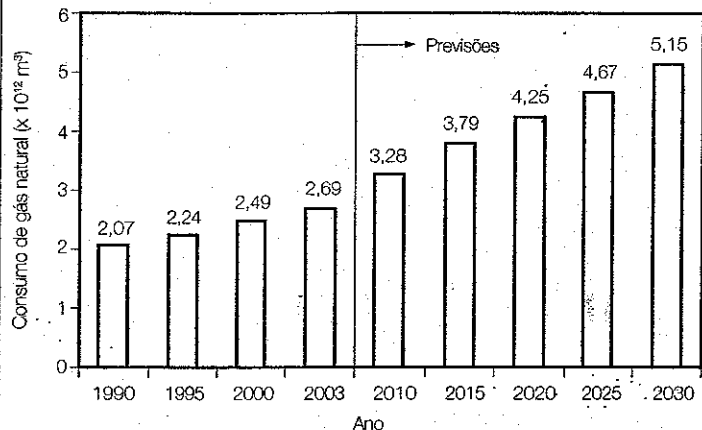
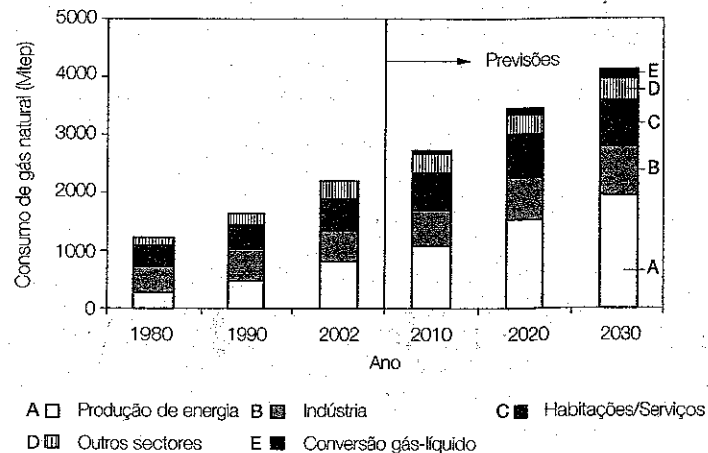


Figura 1.10
Consumo de gás natural a nível mundial. (Dados da IEA, 2006.)



e as incineradoras. Nos motores de combustão interna podem distinguir-se os motores de explosão, usados em grande parte dos veículos automóveis ligeiros, alimentados a gasolina, e os motores Diesel, alimentados a gasóleo, usados em veículos automóveis ligeiros e pesados, transportes marítimos e aplicações industriais. Nos motores de explosão mais antigos, a gasolina mistura-se com o ar no carburador, que fornece uma mistura de pequenas gotas de combustível dispersas no seio do ar e que vaporizam

Figura 1.11
Distribuição do consumo de gás natural por sector de actividade a nível mundial. Mtep designa 10⁶ × tep e tep é uma tonelada equivalente de petróleo, correspondente a 4,1868 × 10¹⁰ Jou ou 11,63 MWh. (Dados da IEA, 2004.)



rapidamente, formando uma mistura de vapor de combustível e ar. Nos motores Diesel, o gasóleo é introduzido no seio do ar comprimido sob a forma de um spray formado pela injeção de combustível através de pequenos orifícios.

As turbinas a gás são usadas na aviação e na produção de energia. Utilizam sobretudo combustíveis líquidos destilados, nomeadamente querosene e gás natural (no caso de turbinas a gás industriais). No primeiro caso, o combustível é fornecido sob a forma de um spray de pequenas gotas originadas num atomizador, enquanto no segundo caso o combustível não requer preparação especial.

Os fornos são usados em múltiplas aplicações industriais, por exemplo, em processos de fabrico e tratamento térmico de materiais, tais como o aço, alumínio, vidro, materiais cerâmicos, cimento, em processos de secagem, etc. Utilizam uma vasta gama de combustíveis, incluindo gás natural, querosene, fuel-óleo e carvão.

As caldeiras produzem vapor de água, utilizado para produção de energia eléctrica, aquecimento de água e processos industriais. As caldeiras de pequena dimensão, para utilização doméstica, comercial e industrial, queimam gás ou querosene, enquanto as caldeiras de maiores dimensões são alimentadas a fuel-óleo ou carvão, sendo o carvão progressivamente mais utilizado em detrimento do fuel-óleo. No caso do carvão, este pode ser queimado sob a forma de pequenas partículas em suspensão numa corrente de ar (carvão pulverizado), em grelha ou em leito fluidizado.

Finalmente, as incineradoras são equipamentos utilizados para queima de resíduos urbanos e industriais. Ao contrário dos restantes equipamentos, o objectivo principal das incineradoras é precisamente a queima do combustível, ou seja, dos resíduos. A energia libertada nessa queima é utilizada para

produção de energia eléctrica e/ou térmica. A incineração é usada desde há muitos anos, mas apresenta renovado interesse devido à escassez de terrenos para construção de aterros sanitários em áreas densamente povoadas e às poucas alternativas para a eliminação de resíduos e lixos tóxicos.

1.3 COMBUSTÃO, ENERGIA E AMBIENTE

1.3.1 Combustão e energia

O consumo de energia a nível mundial aumentou de forma dramática durante o século XX, prevendo-se que essa tendência se traduza num aumento de cerca de 2% ao ano entre 2003 e 2030, de acordo com a IEA (2006), como mostra a Figura 1.12. Uma evolução semelhante, com uma taxa de crescimento anual de 1,7% desde 2002 até 2030, é prevista pela IEA (2004). Esta taxa de crescimento representa, todavia, um pequeno decréscimo em relação ao que se verificou nos últimos 30 anos, que foi de 2% por ano. Nos países não pertencentes à OCDE prevê-se que o consumo em 2030 seja mais de duas vezes superior ao actual, enquanto nos países da OCDE o crescimento não será tão acentuado (Figura 1.13). Grande parte destas necessidades energéticas têm sido, e continuarão a ser, supridas através de processos de combustão, conforme revelam os dados e projecções apresentados em seguida.

A Figura 1.14 mostra a percentagem das necessidades energéticas satisfeitas pelos combustíveis e pelas outras fontes de energia primária desde meados do século XIX. Até meados do século XIX, a madeira era o principal combustível utilizado pelo homem. Com o desenvolvimento da tecnologia, assistiu-se

Figura 1.12
Consumo de energia a nível mundial. (Dados da IEA, 2006.)

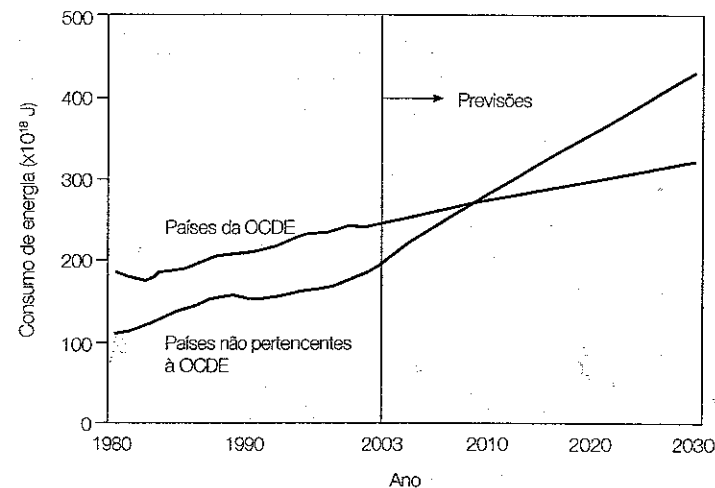
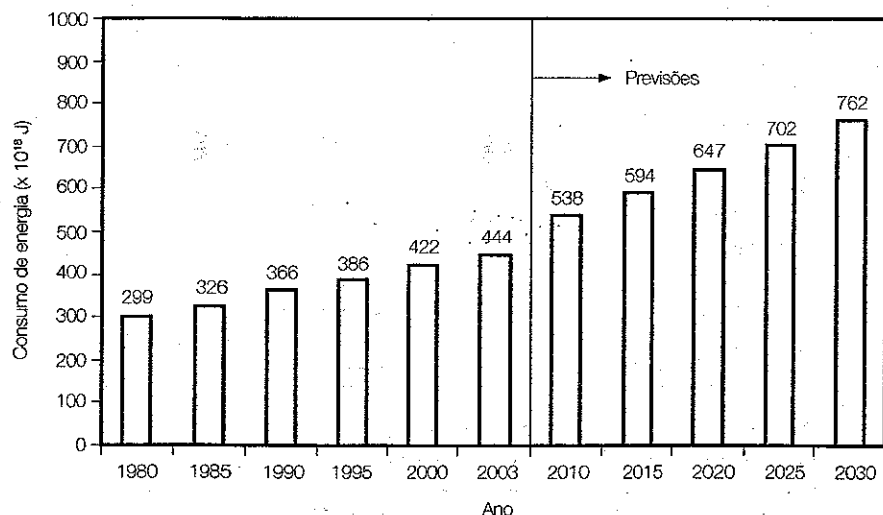


Figura 1.13
Consumo de energia por região. (Dados da IEA, 2006.)

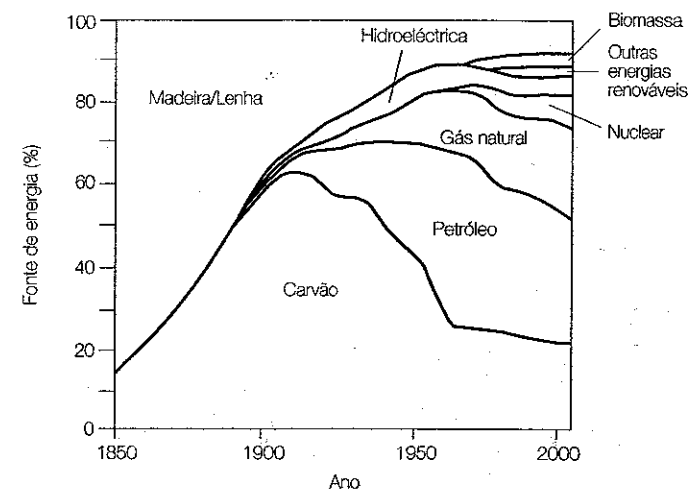


Figura 1.14
Contribuição das diferentes fontes de energia primária para o consumo energético a nível mundial desde 1850. (Extraído de WEC & IIASA, 1998.)

a um aumento progressivo da utilização do carvão, de tal modo que, por volta de 1900, cerca de metade das necessidades energéticas eram satisfeitas pelo carvão e a outra metade pela madeira, começando a haver uma pequena contribuição do petróleo. O desenvolvimento do automóvel, e posteriormente do avião, conduziu, ao longo do século XX, a um aumento progressivo na contribuição do petróleo, em detrimento da madeira. A contribuição do carvão, embora crescente em termos absolutos, diminuiu em termos percentuais a partir de 1920. A utilização do gás natural só começou a ser relevante em meados do século XX. A energia hidroeléctrica, cuja contribuição é visível a partir de

1910, e a energia nuclear, importante a partir de 1970, mantiveram um papel secundário comparativamente ao dos combustíveis fósseis. A contribuição de outras energias renováveis (eólica, solar, biocombustíveis, geotérmica, ondas e marés) só muito recentemente se torna visível.

A tendência de evolução prevista pela IEA para o consumo de energia até 2030, que é semelhante à da EIA, mostra um aumento no consumo dos principais combustíveis fósseis – carvão, petróleo e gás natural (Figura 1.15), como já referido anteriormente. O petróleo continuará a ser o principal combustível neste horizonte temporal, mas o gás natural registrará a maior taxa de crescimento, tornando-se o segundo combustível mais consumido em detrimento do carvão por volta de 2010. A energia nuclear irá crescer até 2010, mas diminuirá a partir daí, de tal modo que a variação prevista entre 2000 e 2030 é muito diminuta. Tanto a energia hidroeléctrica como as energias renováveis terão um acréscimo, que será particularmente significativo em termos relativos, mas não em termos absolutos, para as energias renováveis na União Europeia.

A Figura 1.16 mostra a contribuição actual e futura das fontes energéticas primárias no sector de produção de energia eléctrica e térmica e o consumo de energia final em diferentes sectores de actividade. Verifica-se que o carvão é o principal combustível utilizado na produção de energia, e embora a sua contribuição venha a aumentar em valor absoluto, terá um peso menor em termos relativos em 2030. Pelo contrário, o gás natural terá um aumento muito significativo. O petróleo e a energia nuclear terão uma variação diminuta em termos absolutos e uma queda acentuada em termos relativos. As energias renováveis aumentarão de forma significativa, mas a percentagem global prevista para 2030 é apenas de 6% para a energia hidroeléctrica e de 7% para as outras energias renováveis. No sector industrial, que inclui o fabrico de materiais, a construção civil e a indústria mineira, não se prevêem variações muito significativas nas contribuições percentuais das diversas fontes de energia final, mantendo-se o petróleo, o gás e a energia eléctrica como dominantes, com um aumento relativo do gás e da energia eléctrica à custa do carvão e do petróleo. No sector dos transportes não se prevê evolução digna de registo, enquanto noutros sectores de actividade (agricultura, edifícios, comércio e serviços públicos) haverá um aumento acentuado no consumo de energia eléctrica, acompanhado por um decréscimo ou estabilização em todos os combustíveis fósseis, conforme revelado pela Figura 1.16. Comparando a evolução prevista a nível mundial com a da União Europeia, nota-se que nesta o peso do gás e das energias renováveis é maior do que a nível mundial, para a generalidade dos sectores de actividade.

1.3.2 Combustão e ambiente

A diminuição da contribuição relativa do carvão e do petróleo no consumo energético mundial deve-se, por um lado, à consciencialização de que

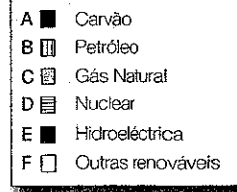
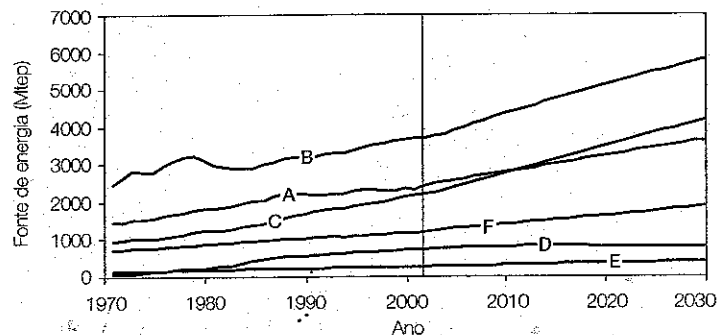
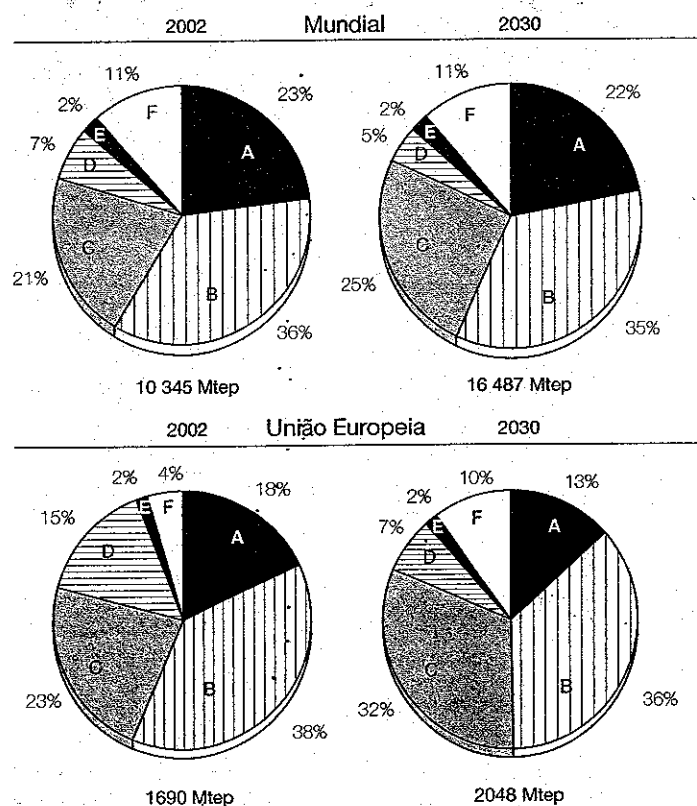


Figura 1.15
Contribuição das diferentes fontes de energia primária para o consumo energético a nível mundial e na União Europeia – estatísticas de 2002 e projecção até 2030. (Dados da IEA, 2004.)



as reservas destes combustíveis são limitadas e, por outro lado, a serem os combustíveis fósseis os principais responsáveis pela emissão de poluentes, resultantes da combustão. De facto, o impacto ambiental é indissociável da combustão. Apesar de já no século XIX ser reconhecido o perigo para a

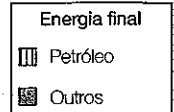
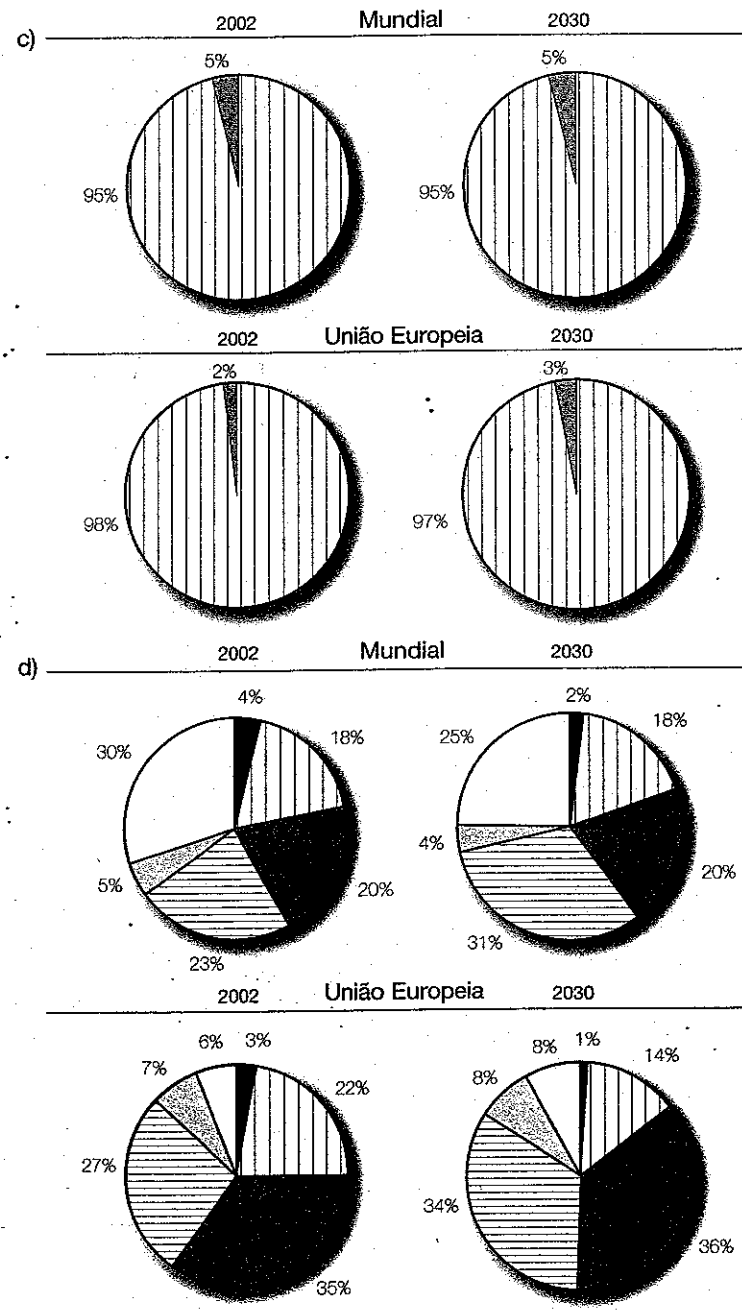
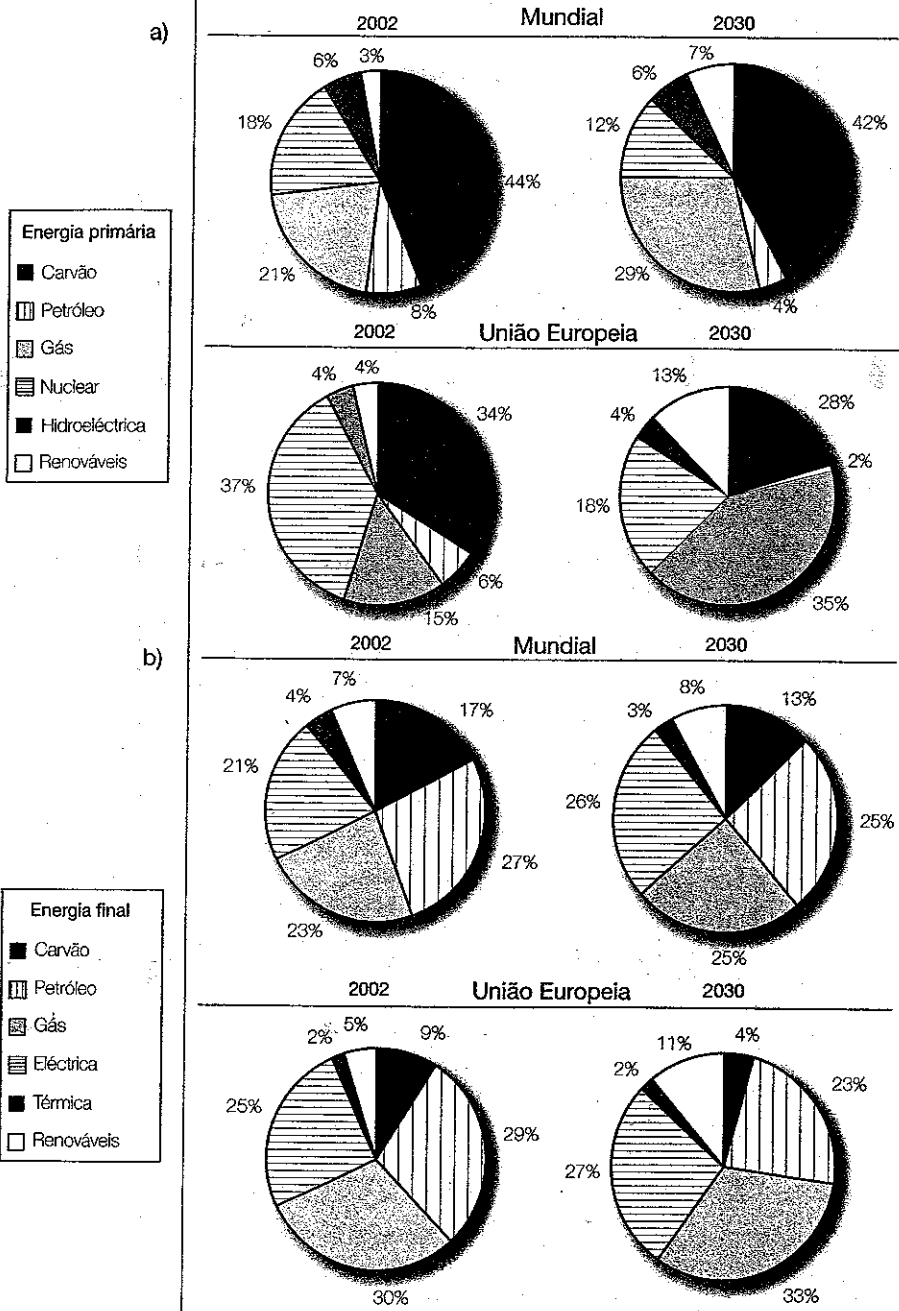
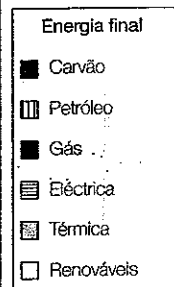


Figura 1.16
Contribuição das diferentes fontes de energia para o sector de produção de energia eléctrica e térmica e para o consumo energético, à nível mundial e na União Europeia, por sector de actividade - estatísticas de 2002 e projecção para 2030.
a) Sector de produção de energia eléctrica e térmica; b) Indústria; c) Transportes; d) Outros sectores de actividade. (Dados da IEA, 2004.)



saúde pública dos fumos emitidos pelas máquinas a vapor e fornalhas, só muito mais recentemente foi seriamente encarado o problema da poluição atmosférica em geral e dos poluentes resultantes da combustão em particular. Apresentam-se em seguida alguns conceitos gerais e dados estatísticos relativos aos poluentes emitidos em processos de combustão, sendo uma análise mais aprofundada reservada para o Capítulo 12, dedicado a este assunto.

Os principais poluentes resultantes da combustão são o CO, os hidrocarbonetos não queimados, o NO_x (inclui NO e NO₂), o SO₂ e as partículas sólidas. Estes poluentes podem causar problemas de saúde, "smog", chuva ácida, a destruição da camada de ozono e o efeito de estufa. Consequentemente, nas décadas mais recentes tem sido publicada legislação que limita os níveis máximos de emissões, o que por sua vez tem obrigado a tomar diversas medidas para diminuir as emissões, de modo a satisfazer os requisitos legais. Assim, as emissões dos poluentes gerados em processos de combustão têm diminuído nos últimos anos em muitos países industrializados, devido à introdução de medidas de controlo da poluição, quer a nível de modificações durante o processo de combustão quer após a combustão.

Na União Europeia, dados relativos ao período 1990-1999 revelam uma diminuição de 25% nas emissões de NO_x, 60% nas de SO₂, 32% nas de CO e 34% nas de partículas sólidas (EEA - European Environment Agency, 2002). Os principais responsáveis pelas emissões de SO₂ em processos de combustão são o sector de produção de energia eléctrica e a indústria, responsáveis por 61 e 24% das emissões, respectivamente. Estes valores estatísticos, tal como os referidos em seguida, referem-se à União Europeia e ao ano de 1999 (EEA, 2002). As emissões de NO_x devem-se, sobretudo, aos sectores dos transportes, produção de energia eléctrica e indústria, responsáveis por 64, 16 e 13% das emissões, respectivamente. As emissões de CO são mais elevadas nos transportes, os quais contribuem para 57% dessas emissões. As emissões de partículas sólidas são maiores nos transportes e no sector de produção de energia (28 e 24%, respectivamente).

As emissões de SO₂ resultam da queima de combustíveis com enxofre na sua composição, sendo o decréscimo nas emissões conseguido principalmente à custa do tratamento pós-combustão dos gases de exaustão e à substituição de combustíveis por outros com menor teor em enxofre. A diminuição das emissões de NO_x é fundamentalmente conseguida através da introdução de conversores catalíticos nos veículos automóveis, à mudança de combustíveis para outros com menor teor em azoto no sector de produção de energia e a modificações no processo de combustão. As emissões de CO são devidas à combustão incompleta dos combustíveis e a sua redução

deve-se ao melhoramento no controlo da combustão nos veículos automóveis e ao aumento relativo dos veículos com motores Diesel. A redução das emissões de partículas sólidas é conseguida à custa de mudanças de combustível e da implementação de medidas específicas na produção de energia eléctrica e na indústria.

Mais recentemente, foi reconhecido que o CO₂, tradicionalmente considerado como não poluente, tem também efeitos nefastos, na medida em que provoca o efeito de estufa que se presume poder conduzir a um aquecimento global da atmosfera. Contrariamente aos poluentes acima referidos, as emissões de CO₂ resultantes da combustão têm aumentado e prevê-se que essa tendência se mantenha até 2030, com uma taxa de crescimento anual de 2,1% (EIA, 2006). Para esse aumento contribuirão principalmente os países em vias de desenvolvimento (Figura 1.17).

1.4 OBJECTIVOS DA COMBUSTÃO COMO CIÊNCIA APLICADA À ENGENHARIA

Os dados estatísticos apresentados nas secções anteriores demonstram, de forma inequívoca, que, a despeito do papel progressivamente mais importante desempenhado pelas energias renováveis na satisfação das necessidades energéticas globais, a combustão é, e continuará a ser nas próximas décadas, o principal processo de produção de energia para consumo. Por conseguinte, é importante compreender os fenómenos físicos envolvidos em processos de combustão. De modo a fazer face aos múltiplos desafios tecnológicos que se podem colocar, os principais problemas que se deparam ao engenheiro, e que o estudo da combustão tem por objectivo resolver, são os seguintes:

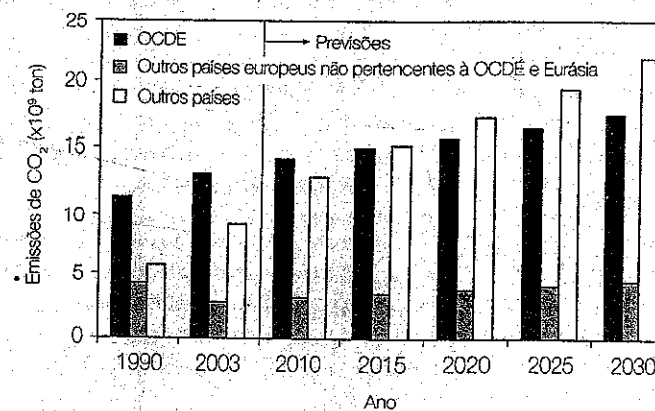


Figura 1.17
Emissões de CO₂
em processos de
combustão. (Dados
da EIA, 2006.)

- Projecto, operação e controlo dos equipamentos de combustão, de modo a atingir uma elevada eficiência energética.
- Actuação, durante ou após o processo de combustão, de modo a reduzir as emissões de poluentes.
- Procura e avaliação das consequências do uso de combustíveis alternativos.
- Redução dos custos de fabrico e operação por unidade de energia produzida.
- Redução do ruído de funcionamento dos equipamentos.
- Armazenamento, transporte e preparação dos combustíveis.
- Controlo da temperatura e composição química dos produtos da combustão na produção ou tratamento térmico de materiais que requerem uma temperatura ou composição particular.
- Optimização da relação peso/potência para turbinas a gás na indústria aeronáutica.
- Prevenção de incêndios e explosões e minimização das suas consequências.

1.5 TEORIA, COMPUTAÇÃO E EXPERIMENTAÇÃO

A combustão, para resolver os problemas acima discriminados, recorre a três vertentes fundamentais, comuns à maioria das ciências fundamentais e aplicadas: a teoria, a experimentação e a computação. Qualquer destas três vertentes, complementares entre si, assenta em quatro ciências básicas da engenharia: a termodinâmica, a mecânica dos fluidos, a transmissão de calor e massa e a cinética química. Estas, por sua vez, apoiam-se na matemática, na física e na química. A teoria recorre à experimentação e às leis fundamentais da natureza (por exemplo, às leis de conservação da massa e energia), aplicadas a sistemas termodinâmicos onde têm lugar escoamentos reactivos com transmissão de calor e massa, para desenvolver modelos matemáticos, explicativos dos fenómenos observados em combustão. À experimentação cabe o papel de fornecer os dados que permitem comprovar ou refutar a validade desses modelos. Frequentemente, os modelos matemáticos desenvolvidos pela teoria são formulados em termos de equações cuja resolução por via analítica não é viável. Estas equações têm de ser resolvidas por métodos numéricos, cabendo então à computação fornecer os resultados, ou seja as previsões do modelo, que novamente deverão ser sujeitos à comparação com resultados experimentais para validação, ou não, da teoria. À semelhança das outras ciências, é a interacção destas três facetas complementares – a teoria, a experimentação e a computação – que permite o avanço no conhecimento e a resposta aos desafios científicos e tecnológicos que a combustão coloca.

Apesar da interacção entre a teoria, a experimentação e a computação ser essencial ao avanço do conhecimento, neste texto é abordada quase exclusivamente a teoria. Isso deve-se ao facto de o presente texto ter um carácter introdutório, não sendo viável num texto desta natureza abordar as três vertentes da combustão. Os métodos experimentais e a computação, que como referido são essenciais ao avanço do conhecimento, não são essenciais à compreensão da teoria. Deste modo, à semelhança do que acontece com a maioria dos livros de combustão com um carácter introdutório (por exemplo, Spalding, 1979, Glassman, 1996, Turns, 2000), não serão aqui abordados nem os métodos numéricos nem os métodos experimentais aplicados à combustão, devendo, para esse efeito, ser consultados livros especializados (por exemplo, Eckbreth, 1996, Chigier, 1991, Durão *et al.*, 1992, para métodos experimentais e Chung, 1993, Libby e Williams, 1994, Oran e Boris, 2001, Poinot e Veynante, 2001, para modelos físico-matemáticos e métodos computacionais).



Capítulo 2

Termoquímica

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados diversos conceitos de termodinâmica química – termoquímica – relevantes no estudo da combustão. Na secção 2.2 são abordados conceitos básicos, nomeadamente a caracterização da composição química de uma mistura em termos de fracções mássicas, fracções molares, concentrações mássicas e concentrações molares, bem como parâmetros que quantificam a proporção de combustível e de oxidante numa mistura reactiva, designadamente a razão de equivalência, o excesso de ar e o coeficiente de excesso de ar. Na secção 2.3, a 1ª lei da termodinâmica é aplicada a problemas de combustão. A entalpia absoluta de uma mistura é definida como a soma da entalpia de formação e da variação de entalpia sensível. A libertação de energia numa reacção de combustão é quantificada com base na entalpia de combustão ou na energia interna de combustão, as quais são depois relacionadas com o poder calorífico do combustível. O conceito de temperatura adiabática de chama, que estabelece a temperatura máxima que poderá ser atingida numa reacção química, é introduzido na secção 2.4. O cálculo da temperatura adiabática de chama é exemplificado para problemas sem dissociação. Na secção seguinte é introduzido o conceito de equilíbrio químico, que permite abordar problemas com dissociação, e são deduzidos diversos critérios de equilíbrio, resultantes da conjugação da 1ª e 2ª leis da termodinâmica. Esses critérios de equilíbrio aplicados a uma mistura reactiva conduzem ao aparecimento das constantes de equilíbrio, que constituem o tópico central da secção 2.6. A determinação

da composição química de equilíbrio e da temperatura adiabática de chama em problemas com dissociação, usando constantes de equilíbrio, é o assunto da secção 2.7. As equações que regem o problema são formuladas para a combustão de um hidrocarboneto. São apresentados diversos exemplos de aplicação de um programa computacional à resolução dessas equações, evidenciando a influência da razão de equivalência e da pressão na composição química de equilíbrio e na temperatura adiabática de chama.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA. ESTEQUIOMETRIA

2.2.1 Frações mássicas e molares

Qualquer processo de combustão requer a existência de uma mistura constituída por, pelo menos, duas espécies químicas: um combustível e um oxidante. A composição química de uma mistura pode ser caracterizada através das frações mássicas ou das frações molares das espécies químicas que constituem essa mistura.

A fração mássica de uma espécie química i , que representaremos por y_i , é definida como o quociente entre a massa da espécie i , m_i , e a massa total da mistura, m_{tot} :

$$y_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^N m_j} \quad (2.1)$$

em que N é o número total de espécies químicas na mistura. De modo análogo, a fração molar de uma espécie química i , representada por x_i , é o quociente entre o número de moles da espécie i , n_i , e o número total de moles da mistura, n_{tot} :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} \quad (2.2)$$

De acordo com as definições de fração mássica e de fração molar de uma espécie química, facilmente se conclui que a soma das frações mássicas de todas as espécies químicas de uma mistura é igual a 1. O mesmo se verifica em relação à soma das frações molares de todas as espécies:

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (2.3)$$

É frequente a necessidade de converter frações molares em frações mássicas e vice-versa. Para esse efeito é necessário relacionar a massa de uma espécie química com o número de moles dessa mesma espécie:

$$m_i = n_i M_i \quad (2.4a)$$

em que M_i [kg/kmol] é a massa molar da espécie i . De modo análogo, para a mistura tem-se:

$$m_{tot} = n_{tot} M_{mist} \quad (2.4b)$$

sendo M_{mist} a massa molar média da mistura. A massa molar média da mistura pode ser expressa em termos de frações molares, recorrendo às equações (2.2) e (2.4):

$$M_{mist} = \frac{m_{tot}}{n_{tot}} = \frac{\sum_{j=1}^N n_j M_j}{n_{tot}} = \sum_{j=1}^N \frac{n_j}{n_{tot}} M_j = \sum_{j=1}^N x_j M_j \quad (2.5)$$

ou em termos de frações mássicas, recorrendo às equações (2.1) e (2.4):

$$M_{mist} = \frac{m_{tot}}{n_{tot}} = \frac{m_{tot}}{\sum_{j=1}^N n_j} = \frac{m_{tot}}{\sum_{j=1}^N \frac{m_j}{M_j}} = \frac{1}{\sum_{j=1}^N \frac{y_j}{M_j}} \quad (2.6)$$

Podem, assim, estabelecer-se as seguintes relações entre frações mássicas e frações molares:

$$y_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \frac{n_i M_i}{n_{tot} M_{mist}} = x_i \frac{M_i}{M_{mist}} = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^N x_j M_j} \quad (2.7)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_{tot}}{M_{mist}}} = \frac{y_i}{M_i} \frac{M_{mist}}{1} = \frac{y_i}{\sum_{j=1}^N \frac{y_j}{M_j}} \quad (2.8)$$

2.2.2 Concentrações mássicas e molares

A concentração molar de uma espécie química i , cuja fórmula química seja X_i , e que representaremos por $[X_i]$ [kmol/m³], é também frequentemente utilizada para caracterizar a composição química de uma mistura, especialmente no âmbito da cinética química. É definida por

$$[X_i] = \frac{n_i}{V} \quad (2.9)$$

em que V designa o volume da mistura.

Em problemas de combustão, as espécies químicas no estado gasoso podem, geralmente, ser tratadas como gases perfeitos. Para uma mistura gasosa tem-se então, pela equação dos gases perfeitos,

$$pV = nR_o T \quad (2.10a)$$

ou

$$p_i V = n_i R_o T \quad (2.10b)$$

em que p_i é a pressão parcial da espécie i , p a pressão total, T a temperatura e R_o a constante universal dos gases perfeitos [$R_o = 8314$ J/(kmol K)]. Combinando esta relação com a equação (2.4), a equação dos gases perfeitos pode também exprimir-se na seguinte forma alternativa:

$$pv = RT \quad (2.11a)$$

ou

$$p_i v = R_i T \quad (2.11b)$$

em que v é o volume específico. A constante do gás (mistura gasosa), R , e da espécie i , R_i , são dadas por

$$R = R_o / M_{mist} \quad (2.12a)$$

$$R_i = R_o / M_i \quad (2.12b)$$

Da equação (2.10) obtém-se ainda

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (2.13)$$

Combinando as equações (2.9), (2.10b) e (2.13) pode relacionar-se a concentração molar de uma espécie com a fracção molar dessa espécie:

$$[X_i] = x_i \frac{p}{R_o T} \quad (2.14)$$

$$x_i = [X_i] \frac{R_o T}{p} = \frac{[X_i]}{\sum_{j=1}^N [X_j]} \quad (2.15)$$

→ relações entre concentrações molar e fracção molar

A relação entre a concentração molar de uma espécie e a fracção mássica dessa espécie pode obter-se substituindo (2.8) em (2.14):

$$[X_i] = \frac{p}{R_o T} \frac{y_i M_i}{\sum_{j=1}^N y_j M_j} = \rho \frac{y_i}{M_i} \quad (2.16)$$

ou, substituindo (2.14) em (2.7),

$$y_i = \frac{[X_i] M_i}{\sum_{j=1}^N [X_j] M_j} \quad (2.17)$$

Por vezes, usa-se também a concentração mássica de uma espécie química, que é igual à massa volúmica dessa espécie, ρ_i , [kg/m³]:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{m_i / m_{tot}}{V / m_{tot}} = y_i \rho \quad (2.18)$$

→ concentração mássica (igual a massa específica)

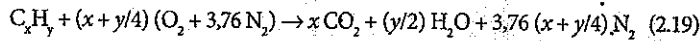
2.2.3 Estequiometria

Num processo de combustão, a composição química da mistura reactiva varia ao longo do tempo. As espécies químicas constituintes da mistura no início do processo de combustão são designadas por reagentes. As espécies químicas constituintes da mistura no final do processo de combustão são designadas por produtos. O número total de átomos de cada elemento permanece constante. Um processo de combustão pode ser descrito por uma reacção química global expressa na forma

combustível + oxidante → produtos

O combustível é, frequentemente, um hidrocarboneto, cuja fórmula química é C_xH_y . O oxidante mais comum é o ar, que pode ser aproximado por uma mistura ideal com 21% O_2 e 79% N_2 (composição volumétrica), o que corresponde a $79/21 = 3,76$ moles de N_2 por cada mole de O_2 .

Uma mistura reactiva (combustível + oxidante) designa-se por estequiométrica quando a quantidade de oxidante nessa mistura é a teoricamente necessária e suficiente para queimar completamente todo o combustível num processo de combustão ideal. Um processo de combustão ideal pressupõe a formação de espécies químicas completamente oxidadas nos produtos da combustão. No caso da combustão de um hidrocarboneto em ar, essas espécies químicas são o CO_2 e o H_2O , pelo que a reacção estequiométrica se pode escrever do seguinte modo:



A razão estequiométrica ar/combustível para um hidrocarboneto é dada por

$$\left(\frac{m_{ar}}{m_{fu}}\right)_{esteq} = \frac{(x + y/4)(M_{O_2} + 3,76M_{N_2})}{M_{fu}} = 4,76(x + y/4)\frac{M_{ar}}{M_{fu}} \quad (2.20)$$

em que os índices *ar*, *fu* e *esteq* designam ar, combustível (*fuel*) e mistura estequiométrica, respectivamente. É importante realçar que, como veremos na secção 2.5, para uma mistura real de um hidrocarboneto e ar em proporções estequiométricas, não ocorre combustão completa, havendo a formação de espécies químicas adicionais, tais como CO. A reacção química (2.19) representa um processo de combustão ideal que é apenas uma aproximação de um processo de combustão real. Por isso, para garantir a combustão completa do combustível, a maioria dos equipamentos de combustão opera com excesso de ar. A proporção de oxidante e de combustível numa mistura arbitrária relativamente a uma mistura estequiométrica é quantificada através da razão de equivalência, ϕ , que se define como

$$\phi = \frac{\frac{m_{fu}}{m_{ox}}}{\left(\frac{m_{fu}}{m_{ox}}\right)_{esteq}} \quad (2.21)$$

em que o índice *ox* designa oxidante. Assim, $\phi = 1$ corresponde a uma mistura estequiométrica. No caso de $\phi < 1$, a quantidade de oxidante é maior do que a teoricamente necessária para queimar todo o combustível, designan-

do-se a mistura por pobre. Se, pelo contrário, $\phi > 1$, a quantidade de oxidante é inferior à requerida para queimar todo o combustível, designando-se a mistura por rica. A razão de equivalência também se designa por riqueza da mistura.

No caso de o oxidante ser o ar, uma grandeza intimamente relacionada com a razão de equivalência é o coeficiente de excesso de ar, λ . É igual ao inverso da razão de equivalência, sendo definido como o quociente entre a massa de ar e a massa de combustível normalizado pelo mesmo quociente numa mistura estequiométrica:

$$\lambda = \frac{1}{\phi} = \frac{m_{ar}}{m_{fu}} \left/ \left(\frac{m_{ar}}{m_{fu}}\right)_{esteq}\right. \quad (2.22)$$

Pode também definir-se o excesso de ar, em percentagem, do seguinte modo:

$$e[\%] = \frac{\frac{m_{ar}}{m_{fu}} - \left(\frac{m_{ar}}{m_{fu}}\right)_{esteq}}{\left(\frac{m_{ar}}{m_{fu}}\right)_{esteq}} \times 100\% = \frac{1 - \phi}{\phi} \times 100\% \quad (2.23)$$

2.3 ENTALPIA DE FORMAÇÃO, ENTALPIA DE COMBUSTÃO E PODER CALORÍFICO

2.3.1 Entalpia de formação

Todas as reacções químicas são acompanhadas pela absorção ou libertação de energia. A energia libertada em processos de combustão pode ser expressa em termos de variações de entalpia ou de energia interna das espécies químicas intervenientes, recorrendo ao princípio de conservação da energia expresso através da 1ª lei da termodinâmica. A fim de definir uma entalpia absoluta, começaremos por introduzir o conceito de entalpia de formação.

A entalpia de formação de uma substância, h_f [J/kg], é a energia associada à reacção de formação de uma unidade de massa dessa substância a partir dos seus elementos no estado natural. O estado natural de um elemento é o estado mais estável desse elemento, isto é, o estado em que ele geralmente se encontra na natureza. Por exemplo, à pressão e temperatura ambiente, o oxigénio encontra-se sob a forma de uma molécula com dois átomos, O_2 , no

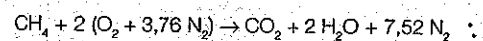
Exemplo 2.1

Considere a combustão do metano, CH₄, em ar. Determine:

- a) A razão estequiométrica ar/combustível.
- b) As frações molares dos produtos de combustão, considerando combustão completa com 15% de excesso de ar.

Resolução

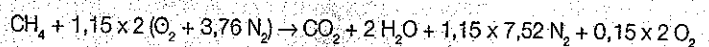
- a) A reação de combustão do metano, CH₄, em ar, em condições estequiométricas é (equação 2.19 com x = 1 e y = 4):



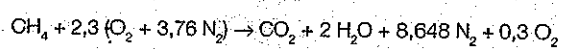
A razão estequiométrica ar/combustível pode-se determinar recorrendo à equação (2.20). Assim, tem-se:

$$\left(\frac{m_{ar}}{m_{fu}}\right)_{esteq} = \frac{2(M_{O_2} + 3,76M_{N_2})}{M_{fu}} = \frac{2(32 + 3,76 \times 28)}{16} = 17,16 \text{ kg de ar/kg de CH}_4$$

- b) Com 15% de excesso de ar, a reação de combustão completa do metano em ar é:



ou



As frações molares dos produtos de combustão (CO₂, H₂O, N₂ e O₂) podem-se determinar recorrendo à equação (2.2). Assim, tem-se:

Produto	Número de moles	Fração molar
CO ₂	1	$\frac{1}{1+2+8,648+0,3} = 0,0837$
H ₂ O	2	$\frac{2}{1+2+8,648+0,3} = 0,1674$
N ₂	8,648	$\frac{8,648}{1+2+8,648+0,3} = 0,7238$
O ₂	0,3	$\frac{0,3}{1+2+8,648+0,3} = 0,0251$
Total	11,948	1

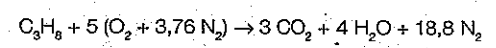
Exemplo 2.2

Uma câmara de combustão queima propano, C₃H₈, com excesso de ar. A análise volúmica seca (excluindo H₂O) dos produtos de combustão conduziu aos seguintes resultados: O₂: 2%, CO₂: 12,4% e N₂: 85,6%. Determine:

- a) O excesso de ar.
- b) A razão de equivalência da mistura de reagentes.
- c) O coeficiente de excesso de ar.

Resolução

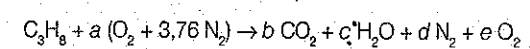
- a) O excesso de ar pode-se determinar recorrendo à equação (2.23). Começamos por determinar a razão estequiométrica ar/combustível. A reação de combustão do propano, C₃H₈, em ar, em condições estequiométricas é (equação 2.19 com x = 3 e y = 8):



Recorrendo agora à equação (2.20), a razão estequiométrica ar/combustível é:

$$\left(\frac{m_{ar}}{m_{fu}}\right)_{esteq} = \frac{5(M_{O_2} + 3,76M_{N_2})}{M_{fu}} = \frac{5(32 + 3,76 \times 28)}{44} = 15,6 \text{ kg de ar/kg de C}_3\text{H}_8$$

Calculemos agora a razão real ar/combustível. Como a soma das percentagens volúmicas secas dos produtos de combustão listados no enunciado (O₂, CO₂ e N₂) é 100%, pode-se concluir que ocorreu combustão completa, sem formação de espécies químicas adicionais, tais como o CO. Assim, a reação de combustão completa do propano, C₃H₈, com excesso de ar é:



em que a, b, c, d e e são os coeficientes estequiométricos desconhecidos - temos, portanto, 5 incógnitas. Os balanços de massa aos átomos presentes permitem estabelecer as seguintes quatro equações:

- Carbono: $3 = b$
- Hidrogénio: $8 = 2c$
- Oxigénio: $2a = 2b + c + 2e$
- Azoto: $2 \times 3,76 a = 2d$

Necessitamos ainda de outra equação: pode ser justamente a razão entre duas das frações volúmicas dos produtos de combustão dadas no enunciado. Por exemplo:

$$\frac{e}{b} = \frac{2}{12,4}$$

Azoto = Nitrogénio

que constitui a quinta equação (note que as razões entre frações volúmicas secas ou húmidas são iguais). Consequentemente, o sistema de equações é:

$$\begin{cases} b=3 \\ c=4 \\ 2a-2b-c-2e=0 \\ 3,76a-d=0 \\ b-6,2e=0 \end{cases}$$

Resolvendo agora este sistema de equações obtém-se:

$$\begin{aligned} a &= 5,48 \\ b &= 3 \\ c &= 4 \\ d &= 20,6 \\ e &= 0,48 \end{aligned}$$

A razão real ar/combustível é então:

$$\frac{m_{ar}}{m_{fu}} = \frac{5,48(M_{O_2} + 3,76M_{N_2})}{M_{fu}} = \frac{5,48(32 + 3,76 \times 28)}{44} = 17,1 \text{ kg de ar/kg de } C_3H_8$$

Finalmente, o excesso de ar, em percentagem, é:

$$e[\%] = \frac{\frac{m_{ar}}{m_{fu}} - \left(\frac{m_{ar}}{m_{fu}}\right)_{esteq}}{\left(\frac{m_{ar}}{m_{fu}}\right)_{esteq}} \times 100\% = \frac{17,1 - 15,6}{15,6} \times 100\% = 9,62\%$$

b) A partir da equação (2.23) podemos escrever

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{e[\%]}{100\%}} = \frac{1}{1 + \frac{9,62}{100}} = 0,912$$

c) O coeficiente de excesso de ar é o inverso da razão de equivalência, conforme mostra a equação (2.22). Assim, tem-se

$$\lambda = \frac{1}{\phi} = 1,0964$$

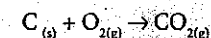
Note-se que o coeficiente de excesso de ar é também dado por

$$\lambda = 1 + e[\%]/100$$

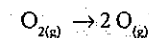
estado gasoso. A entalpia de formação pode também definir-se em termos molares como sendo a energia associada à reacção de formação de uma mole de uma substância a partir dos seus elementos no estado natural. Neste caso, utilizaremos uma barra sobre a variável para explicitar que nos estamos a referir a uma grandeza definida numa base molar: \bar{h}_f [J/kmol].

A entalpia de formação só fica especificada quando se define o estado de referência, caracterizado pela temperatura e pela pressão a que tem lugar a reacção de formação da substância a partir dos seus elementos no estado natural. Esse estado de referência, para o qual se encontram tabeladas as entalpias de formação das substâncias, é definido pela temperatura $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ e pela pressão $p_{ref} = p^\circ = 1 \text{ atm}$ - estado de referência padrão, doravante designado por condições de pressão e temperatura padrão (PTP). A entalpia de formação para este estado de referência é designada por entalpia de formação padrão e representa-se por $h_f^\circ(T_{ref})$ ou $\bar{h}_f^\circ(T_{ref})$, em que o símbolo $^\circ$ designa pressão atmosférica. Na Tabela A1.1, no Apêndice 1, são apresentadas as entalpias de formação de algumas substâncias mais comuns. Tabelas mais completas podem encontrar-se nas tabelas JANAF (1985), em Burcat (1984) e Kee *et al.* (1987).

A entalpia de formação dos elementos químicos no estado natural é, por convenção, igual a zero. É o caso, por exemplo, do $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$, $Hg_{(l)}$ e $C_{(s)}$, em que se explicitou o estado físico gasoso, (g), líquido, (l), ou sólido, (s), dos elementos. A entalpia de formação de uma substância é negativa quando a reacção de formação dessa substância a partir dos seus elementos no estado natural liberta energia. É o caso, por exemplo, do CO_2 , formado a partir da reacção



em que $\bar{h}_f^\circ(T_{ref} = 25^\circ\text{C}) = -393\,522 \text{ kJ/kmol}$ (ver Tabela A1.1 no Apêndice 1). Pelo contrário, a entalpia de formação duma substância é positiva quando a reacção de formação dessa substância é acompanhada de absorção de energia. A título de exemplo, pode considerar-se a reacção de formação do átomo de oxigénio, O, a partir da molécula de oxigénio, O_2 (o estado natural do oxigénio em condições PTP):



Neste caso tem-se $\bar{h}_f^\circ(T_{ref} = 25^\circ\text{C}) = 249\,173 \text{ kJ/kmol}$ (ver Tabela A1.1 no Apêndice 1). A formação dos átomos isolados de oxigénio requer o fornecimento de energia para quebrar a ligação química entre os dois átomos que constituem a molécula de O_2 . A entalpia de formação do átomo de oxigénio é igual a metade da energia química da ligação entre os dois átomos da molécula de oxigénio.

Uma substância com entalpia de formação elevada tende a ser quimicamente mais reactiva do que outra substância com menor entalpia de formação.

2.3.2 Entalpia absoluta

A entalpia absoluta de uma substância a uma dada temperatura T pode ser definida como a soma da entalpia de formação no estado de referência com a variação de entalpia sensível, Δh , entre a temperatura de referência e a temperatura T . Deste modo, a entalpia específica de uma espécie química i é dada por

$$h_i(T) = h_{f,i}^{\circ}(T_{ref}) + \Delta h_{s,i}(T) \quad (2.24a)$$

e a entalpia molar por

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^{\circ}(T_{ref}) + \Delta \bar{h}_{s,i}(T) \quad (2.24b)$$

Para um gás perfeito, a variação de entalpia sensível é dada por

$$\Delta h_{s,i}(T) = \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}(T^*) dT^* \quad (2.25a)$$

ou

$$\Delta \bar{h}_{s,i}(T) = \int_{T_{ref}}^T \bar{c}_{p,i}(T^*) dT^* \quad (2.25b)$$

em que $c_{p,i}$ [J/(kg K)] e $\bar{c}_{p,i}$ [J/(kmol K)] designam o calor específico e o calor molar a pressão constante, respectivamente, da espécie química i . Destas definições resulta que a entalpia absoluta de uma substância em condições PTP coincide com a entalpia de formação dessa substância.

Para misturas ideais, a entalpia específica (ou molar) é obtida através da soma das entalpias específicas (ou molares) das espécies constituintes da mistura ponderadas pelas fracções mássicas (ou molares), respectivamente:

$$h_{mist} = \sum_{i=1}^N y_i h_i \quad (2.26a)$$

$$\bar{h}_{mist} = \sum_{i=1}^N x_i \bar{h}_i \quad (2.26b)$$

2.3.3 Entalpia de reacção e entalpia de combustão

Em condições de pressão constante ou volume constante, a variação de energia resultante de uma reacção química depende apenas do estado inicial e do estado final do sistema, sendo independente do caminho percorrido pelo sistema desde o estado inicial até ao estado final. Assim, considerando uma mistura reactiva num sistema aberto, com variação desprezável de energia cinética e potencial, e considerando que só há trabalho realizado pelas forças de pressão, a 1ª lei da termodinâmica permite afirmar que, num processo a pressão constante, a energia libertada ou absorvida numa reacção química é igual à variação de entalpia da mistura. Quando os reagentes e os produtos estão no mesmo estado de referência, isto é, à mesma pressão e temperatura, a energia libertada ou absorvida na reacção química é designada por entalpia de reacção. No caso de reacções de combustão, a entalpia de reacção é designada por entalpia de combustão. Se o estado de referência for $T = 25^\circ\text{C}$ e $p = 1$ atm, então empregam-se as designações entalpia de reacção padrão e entalpia de combustão padrão. Uma vez que as reacções de combustão são exotérmicas, a entalpia de combustão é sempre negativa.

A entalpia de combustão por unidade de massa de mistura, ou entalpia específica, Δh_R [J/kg], é então dada por

$$\Delta h_R(T) = h_{prod}(T) - h_{reag}(T) \quad (2.27a)$$

De modo análogo, a entalpia de combustão molar, $\Delta \bar{h}_R$ [J/kmol], é dada por

$$\Delta \bar{h}_R(T) = \bar{h}_{prod}(T) - \bar{h}_{reag}(T) \quad (2.27b)$$

enquanto a entalpia (total) de combustão, ΔH_R [J], se pode exprimir como

$$\Delta H_R(T) = H_{prod}(T) - H_{reag}(T) \quad (2.27c)$$

Aqui, bem como ao longo deste texto, utilizamos a convenção de letras maiúsculas para propriedades extensivas, isto é, dependentes da massa ou, de modo equivalente, do número de moles da substância considerada, e letras minúsculas para as propriedades intensivas, isto é, propriedades cujo valor numérico é independente da massa (ou do número de moles) da substância. As propriedades intensivas são definidas por unidade de massa da substância, por exemplo, Δh_R , ou por mole da substância, tal como $\Delta \bar{h}_R$.

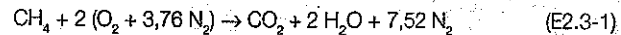
Se a entalpia de reacção, a uma dada temperatura, for conhecida para duas ou mais reacções químicas, a reacção química traduzida pela soma algébrica dessas reacções tem uma entalpia de reacção igual à soma algébrica

Exemplo 2.3

Determine a entalpia de combustão padrão para a reacção de combustão do metano, CH_4 , em ar, em condições estequiométricas.

Resolução

A reacção de combustão do metano, CH_4 , em ar, em condições estequiométricas é (equação 2.19 com $x = 1$ e $y = 4$):



Tomemos, para estado de referência, as condições PTP. A entalpia de reacção por kmol de metano pode ser determinada do seguinte modo:

$$\Delta \bar{h}_R(T) = \bar{h}_{\text{prod}}(T) - \bar{h}_{\text{reag}}(T) = \sum_{(\text{prod})} n_i \bar{h}_i(T) - \sum_{(\text{reag})} n_i \bar{h}_i(T)$$

ou, em condições PTP:

$$\Delta \bar{h}_R^\circ(T_{\text{ref}}) = \bar{h}_{\text{prod}}^\circ(T_{\text{ref}}) - \bar{h}_{\text{reag}}^\circ(T_{\text{ref}}) = \sum_{(\text{prod})} n_i \bar{h}_{i,i}^\circ(T_{\text{ref}}) - \sum_{(\text{reag})} n_i \bar{h}_{i,i}^\circ(T_{\text{ref}}) \quad (\text{E2.3-2})$$

Deve notar-se que n_i é o número de moles da espécie i por mole de CH_4 , ou seja, é o coeficiente estequiométrico da espécie i na equação (E2.3-1) e que $\bar{h}_{i,i}^\circ(T_{\text{ref}})$ é a entalpia da espécie i por mole da espécie i . Consequentemente, o termo $n_i \bar{h}_{i,i}^\circ(T_{\text{ref}})$ representa a entalpia da espécie i por mole de CH_4 .

Particularizando a equação (E2.3-2) para o caso da combustão do metano descrita pela equação (E2.3-1), tem-se:

$$\Delta \bar{h}_R^\circ(T_{\text{ref}}) = \left[\bar{h}_{\text{CO}_2}^\circ(T_{\text{ref}}) + 2 \bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T_{\text{ref}}) + (3,76 \times 2) \bar{h}_{\text{N}_2}^\circ(T_{\text{ref}}) \right] - \left[\bar{h}_{\text{CH}_4}^\circ(T_{\text{ref}}) + 2 \bar{h}_{\text{O}_2}^\circ(T_{\text{ref}}) + (3,76 \times 2) \bar{h}_{\text{N}_2}^\circ(T_{\text{ref}}) \right]$$

Atendendo a que:

$$\bar{h}_{\text{N}_2}^\circ(T_{\text{ref}}) = \bar{h}_{\text{O}_2}^\circ(T_{\text{ref}}) = 0$$

e a que, de acordo com a Tabela A1.1 do Apêndice 1, se tem:

$$\bar{h}_{\text{CO}_2}^\circ(T_{\text{ref}}) = -393\,522 \text{ kJ/kmol}$$

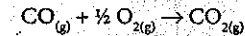
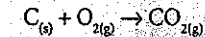
$$\bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T_{\text{ref}}) = -241\,826 \text{ kJ/kmol}$$

$$\bar{h}_{\text{CH}_4}^\circ(T_{\text{ref}}) = -74\,873 \text{ kJ/kmol}$$

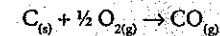
resulta:

$$\Delta \bar{h}_R^\circ(T_{\text{ref}}) = -802\,301 \text{ kJ/kmol}$$

das entalpias de reacção daquelas reacções. Esta lei, conhecida por lei de Hess ou lei da soma das energias, pode ser exemplificada considerando as duas reacções seguintes de formação de CO_2 :



A entalpia de reacção destas duas reacções é $-393\,522 \text{ kJ/kmol}$ e $-282\,995 \text{ kJ/kmol}$, respectivamente, em condições PTP. Subtraindo a segunda destas reacções à primeira, obtém-se a reacção seguinte



Esta reacção tem uma entalpia de reacção igual a $-393\,522 + 282\,995 = -110\,527 \text{ kJ/kmol}$. A lei de Hess pode também enunciar-se dizendo que a variação de energia de uma dada reacção química, a pressão ou volume constante, é a mesma independentemente de essa reacção ter lugar num ou mais passos. Isto é, a variação de energia só depende dos estados inicial e final.

De acordo com a definição, a entalpia de reacção depende da temperatura. A entalpia de reacção a uma temperatura T_1 pode ser relacionada com a entalpia de reacção a uma temperatura diferente T_2 . Para estabelecermos essa relação, podemos considerar as evoluções A e B esquematizadas na Figura 2.1. De acordo com a 1ª lei da termodinâmica, a variação de energia correspondente à evolução A, na qual a temperatura dos reagentes aumenta desde T_1 até T_2 e a conversão de reagentes em produtos se dá à temperatura T_2 , é igual à variação de energia correspondente à evolução B, na qual a conversão de reagentes em produtos se dá à temperatura T_1 , sendo depois os produtos aquecidos desde T_1 até T_2 . Matematicamente, esta igualdade pode exprimir-se do seguinte modo:

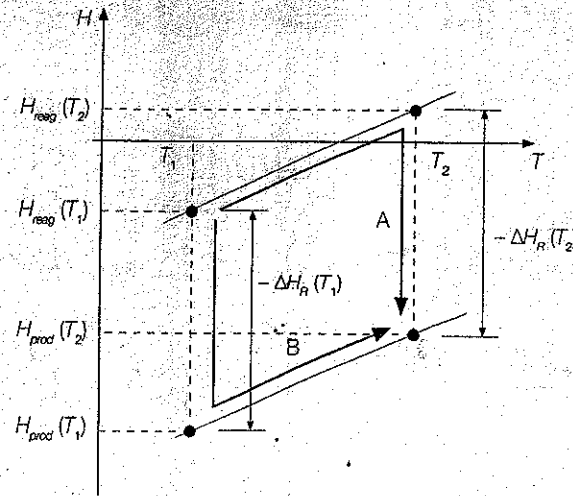
$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_2) + \sum_{(\text{reag})} m_i \int_{T_1}^{T_2} c_{p,i}(T) dT &= \\ &= \Delta H_R(T_1) + \sum_{(\text{prod})} m_j \int_{T_1}^{T_2} c_{p,j}(T) dT \end{aligned} \quad (2.28a)$$

ou, de modo equivalente:

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_2) + \sum_{(\text{reag})} n_i \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_{p,i}(T) dT &= \\ &= \Delta H_R(T_1) + \sum_{(\text{prod})} n_j \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_{p,j}(T) dT \end{aligned} \quad (2.28b)$$

Figura 2.1

Relação entre as entalpias de reacção a duas temperaturas diferentes.



Se a temperatura T_1 for a 25°C e a pressão for a atmosférica (condições PTP), então tem-se

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_1) &= \Delta H_R^\circ(T_{ref} = 25^\circ\text{C}) = \\ &= \sum_j m_j h_{f,j}^\circ(T_{ref}) - \sum_i m_i h_{f,i}^\circ(T_{ref}) \end{aligned} \quad (2.29a)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_1) &= \Delta H_R^\circ(T_{ref} = 25^\circ\text{C}) = \\ &= \sum_j n_j \bar{h}_{f,j}^\circ(T_{ref}) - \sum_i n_i \bar{h}_{f,i}^\circ(T_{ref}) \end{aligned} \quad (2.29b)$$

peço que a equação (2.28) se pode escrever na forma

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_2) &= \sum_j m_j \left(h_{f,j}^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_2} c_{p,j}(T) dT \right) - \\ &\quad - \sum_i m_i \left(h_{f,i}^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_2} c_{p,i}(T) dT \right) \\ &= \Delta H_R^\circ(T_{ref}) + \sum_j m_j \int_{T_{ref}}^{T_2} c_{p,j}(T) dT - \\ &\quad - \sum_i m_i \int_{T_{ref}}^{T_2} c_{p,i}(T) dT \end{aligned} \quad (2.30a)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_2) &= \sum_j n_j \left(\bar{h}_{f,j}^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_2} \bar{c}_{p,j}(T) dT \right) - \\ &\quad - \sum_i n_i \left(\bar{h}_{f,i}^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_2} \bar{c}_{p,i}(T) dT \right) \\ &= \Delta H_R^\circ(T_{ref}) + \sum_j n_j \int_{T_{ref}}^{T_2} \bar{c}_{p,j}(T) dT - \\ &\quad - \sum_i n_i \int_{T_{ref}}^{T_2} \bar{c}_{p,i}(T) dT \end{aligned} \quad (2.30b)$$

Verifica-se, portanto, que as entalpias de reacção a uma dada temperatura podem ser calculadas a partir das entalpias de reacção padrão (condições PTP), as quais, por sua vez, podem ser determinadas a partir das entalpias de formação das espécies químicas participantes na reacção e que se encontram tabeladas.

A variação de entalpia para uma reacção em que os reagentes se encontram a uma temperatura T_1 e os produtos a uma temperatura T_2 pode ser determinada através das seguintes relações:

$$\begin{aligned} H_{prod}(T_2) - H_{reag}(T_1) &= \\ &= \sum_j m_j \left(h_{f,j}^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_2} c_{p,j}(T) dT \right) - \\ &\quad - \sum_i m_i \left(h_{f,i}^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_1} c_{p,i}(T) dT \right) = \\ &= \Delta H_R^\circ(T_{ref}) + \sum_j m_j \int_{T_{ref}}^{T_2} c_{p,j}(T) dT - \sum_i m_i \int_{T_{ref}}^{T_1} c_{p,i}(T) dT \end{aligned} \quad (2.31a)$$

$$\begin{aligned} H_{prod}(T_2) - H_{reag}(T_1) &= \\ &= \sum_j n_j \left(\bar{h}_{f,j}^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_2} \bar{c}_{p,j}(T) dT \right) - \\ &\quad - \sum_i n_i \left(\bar{h}_{f,i}^\circ(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_1} \bar{c}_{p,i}(T) dT \right) = \\ &= \Delta H_R^\circ(T_{ref}) + \sum_j n_j \int_{T_{ref}}^{T_2} \bar{c}_{p,j}(T) dT - \sum_i n_i \int_{T_{ref}}^{T_1} \bar{c}_{p,i}(T) dT \end{aligned} \quad (2.31b)$$

entalpia de combustão
para duas temperaturas
diferentes

No caso mais geral em que cada um dos reagentes se encontra a uma temperatura diferente, a equação (2.31) é ainda aplicável desde que no somatório em i , para os reagentes, se tenha em conta que T_i é função de i .

2.3.4 Energias internas de formação, reacção e combustão

Os conceitos de entalpia de formação, entalpia de reacção e entalpia de combustão são utilizados para determinar variações de energia em evoluções a pressão constante. Nestas evoluções, de acordo com a 1.ª lei da termodinâmica, o calor trocado é igual à variação de entalpia (desprezando variações de energia cinética e potencial e supondo que não há trabalho realizado pelo sistema nem fornecido ao sistema, exceptuando o trabalho realizado pelas forças de pressão). As evoluções a pressão constante descrevem de forma adequada os processos de combustão em fornos, caldeiras, câmaras de combustão de turbinas a gás, etc. Em motores de combustão interna há processos de combustão que ocorrem a volume aproximadamente constante. No caso de uma evolução a volume constante, o calor trocado é igual à variação de energia interna. Podem, assim, definir-se a energia interna de formação, a energia interna de reacção e a energia interna de combustão, de modo análogo ao descrito para as respectivas entalpias.

A relação entre a entalpia e a energia interna específicas é obtida através da definição de entalpia específica:

$$h = u + pv \quad (2.32)$$

em que u designa a energia interna específica. Como referido anteriormente, na generalidade dos processos de combustão, as misturas gasosas podem ser tratadas como gases perfeitos. Daqui resulta que a entalpia de combustão e a energia interna de combustão podem ser relacionadas do seguinte modo:

$$\Delta H_R(T) = \Delta U_R(T) + \Delta(pV) = \Delta U_R(T) + R_0 T (n_{prod} - n_{reag}) \quad (2.33)$$

Assim, se o número de moles nos produtos de combustão for igual ao número de moles nos reagentes, então a entalpia de combustão é igual à energia interna de combustão. Se $n_{prod} > n_{reag}$ vem $\Delta H_R > \Delta U_R$ ou, como $\Delta H_R < 0$, $|\Delta H_R| < |\Delta U_R|$, e reciprocamente se $n_{prod} < n_{reag}$. A energia interna de reacção ou de combustão pode ser determinada do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \Delta U_R(T) &= U_{prod}(T) - U_{reag}(T) = \\ &= \sum_j^{(prod)} m_j \left(u_{f,j}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{v,j}(T) dT \right) - \\ &- \sum_i^{(reag)} m_i \left(u_{f,i}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{v,i}(T) dT \right) = \\ &= \Delta U_R^o(T_{ref}) + \sum_j^{(prod)} m_j \int_{T_{ref}}^T c_{v,j}(T) dT - \sum_i^{(reag)} m_i \int_{T_{ref}}^T c_{v,i}(T) dT \quad (2.34a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_R(T) &= U_{prod}(T) - U_{reag}(T) = \\ &= \sum_j^{(prod)} n_j \left(\bar{u}_{f,j}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \bar{c}_{v,j}(T) dT \right) - \\ &- \sum_i^{(reag)} n_i \left(\bar{u}_{f,i}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \bar{c}_{v,i}(T) dT \right) = \\ &= \Delta U_R^o(T_{ref}) + \sum_j^{(prod)} n_j \int_{T_{ref}}^T \bar{c}_{v,j}(T) dT - \sum_i^{(reag)} n_i \int_{T_{ref}}^T \bar{c}_{v,i}(T) dT \quad (2.34b) \end{aligned}$$

em que c_v [J/(kg K)] e \bar{c}_v [J/(kmol K)] designam o calor específico e o calor molar a volume constante, respectivamente.

2.3.5 Poder calorífico

Na prática, é frequente utilizar-se o conceito de poder calorífico de um combustível, Q [J/kg], em vez de entalpias ou energias internas de combustão. Podem definir-se diferentes tipos de poder calorífico, consoante a combustão se dá a pressão ou a volume constante e conforme nos produtos da combustão se tem vapor de água (fase gasosa) ou água no estado líquido. Temos então:

- Poder calorífico inferior a pressão constante – é igual ao simétrico da entalpia de combustão padrão por unidade de massa de combustível quando se tem vapor de água nos produtos da combustão.
- Poder calorífico inferior a volume constante – é igual ao simétrico da energia interna de combustão padrão por unidade de massa de combustível quando se tem vapor de água nos produtos da combustão.

- Poder calorífico superior a pressão constante – é igual ao simétrico da entalpia de combustão padrão por unidade de massa de combustível quando se tem água no estado líquido nos produtos da combustão.
- Poder calorífico superior a volume constante – é igual ao simétrico da energia interna de combustão padrão por unidade de massa de combustível quando se tem água no estado líquido nos produtos da combustão.

O poder calorífico, sendo definido como o simétrico da entalpia ou da energia interna de combustão, é sempre positivo. Como sugerido pelos termos superior ou inferior, a energia libertada na combustão é maior quando se tem água no estado líquido nos produtos da combustão do que quando se tem vapor de água. A diferença entre os poderes caloríficos superior e inferior é igual ao produto da massa de água (fase líquida ou gasosa) nos produtos da combustão, por unidade de massa de combustível, pelo calor latente de vaporização (h_g no caso do poder calorífico a pressão constante e u_g para o poder calorífico a volume constante).

2.4 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA

2.4.1 Evolução a pressão constante

Num processo de combustão adiabático, em que não haja trabalho fornecido ao sistema reactivo nem cedido por este, e em que a variação de energia cinética e potencial seja desprezável, a temperatura dos produtos de combustão é designada por temperatura adiabática de chama. A temperatura adiabática de chama é uma medida da temperatura máxima que poderia ocorrer num processo de combustão. A temperatura dos produtos de combustão é geralmente inferior à temperatura adiabática de chama em virtude das perdas de calor por condução, convecção ou radiação para o exterior do sistema reactivo.

No caso de uma evolução a pressão constante, em que os reagentes se encontram à temperatura T_1 , a temperatura adiabática de chama pode ser determinada através da equação (2.31), igualando a entalpia dos produtos para a temperatura adiabática de chama, T_{ad} , à entalpia dos reagentes:

$$H_{prod}(T_{ad}) = H_{reag}(T_1) \quad (2.35)$$

Exprimindo a entalpia total em termos das entalpias das espécies químicas, esta equação toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \sum_{j \text{ (prod)}} m_j \left(h_{f,j}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_{ad}} c_{p,j}(T) dT \right) = \\ & = \sum_{i \text{ (reag)}} m_i \left(h_{f,i}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_1} c_{p,i}(T) dT \right) \end{aligned} \quad (2.36a)$$

ou, de modo equivalente,

$$\begin{aligned} & \Delta H_R^o(T_{ref}) + \sum_{j \text{ (prod)}} m_j \int_{T_{ref}}^{T_{ad}} c_{p,j}(T) dT = \\ & = \sum_{i \text{ (reag)}} m_i \int_{T_{ref}}^{T_1} c_{p,i}(T) dT \end{aligned} \quad (2.36b)$$

Facilmente se poderão estabelecer as equações correspondentes numa base molar. No caso de a temperatura dos reagentes não ser uniforme, T_1 é função do índice i . A determinação da temperatura adiabática de chama requer o conhecimento da composição química dos produtos da combustão. Para temperaturas adiabáticas de chama típicas da combustão de hidrocarbonetos em ar, próximas de 2300 K, ocorre dissociação dos produtos da combustão, pelo que o problema do cálculo da temperatura adiabática de chama tem de ser resolvido em simultâneo com o do cálculo da composição química dos produtos. Esse assunto é abordado nas secções seguintes. Admitiremos, por agora, que não ocorre dissociação dos produtos da combustão.

Para calcular T_{ad} é necessário resolver iterativamente a equação (2.36). Num cálculo computacional, tomamos duas temperaturas $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ tais que $T^{(1)} < T_{ad}$ e $T^{(2)} > T_{ad}$ (os expoentes entre parêntesis identificam a iteração). Exprimindo a equação (2.36) na forma $f(T_{ad}) = 0$, então $f(T^{(1)})$ e $f(T^{(2)})$ terão sinais contrários, uma vez que a entalpia é uma função monótona da temperatura. Uma estimativa de T_{ad} que designaremos por $T^{(3)}$, pode ser obtida, por exemplo, pelo método da bissecção, que usa a média $T^{(3)} = (T^{(1)} + T^{(2)})/2$. Se $f(T^{(1)}) \times f(T^{(3)}) < 0$, então T_{ad} estará compreendida entre $T^{(1)}$ e $T^{(3)}$ e o processo pode ser repetido tomando $T^{(2)} = (T^{(1)} + T^{(3)})/2$. Caso contrário, T_{ad} estará compreendida entre $T^{(2)}$ e $T^{(3)}$, pelo que serão estas as duas temperaturas usadas para determinar $T^{(4)}$. O processo iterativo termina quando as duas temperaturas que delimitam T_{ad} estiverem suficientemente próximas uma da outra, de acordo com um critério de convergência pré-estabelecido. Num cálculo manual, em que não se exija grande precisão, pode ser mais rápi-

do arbitrar sucessivos valores de T_{ad} até que se obtenha aproximadamente o mesmo valor para os dois membros da equação (2.36).

A equação (2.36) envolve os calores específicos das espécies químicas, que são função da temperatura. Na literatura encontram-se aproximações polinomiais para as funções $c_p(T)$ das espécies químicas relevantes em combustão, bem como para a entalpia e a entropia (Kee *et al.*, 1987), que deverão ser utilizadas em cálculos computacionais. Na Tabela A2.1, no Apêndice 2, são apresentados esses polinômios para algumas espécies mais comuns. Contudo, para um cálculo manual, não é conveniente o uso dessas expressões, sendo preferível tomar, para cada espécie química, o valor de c_p para a temperatura média entre T_{ref} e o valor estimado para T_{ad} . Alternativamente, as Tabelas A2.2 a A2.13, no Apêndice 2, fornecem directamente as entalpias sensíveis, isto é, os valores dos integrais na equação (2.36), em função da temperatura e para $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$, para algumas espécies mais comuns.

A temperatura adiabática de chama, para além de ser função da temperatura dos reagentes, depende também da razão de equivalência. Assim, a temperatura adiabática de chama pode ser controlada pelo excesso de ar usado na combustão. Na ausência de dissociação, a temperatura adiabática de chama é máxima para uma mistura estequiométrica. De facto, para uma mistura rica, a energia libertada na combustão é a mesma que para uma mistura estequiométrica com a mesma massa de oxidante, mas parte dessa energia é usada para aquecer o combustível não queimado. Consequentemente, a temperatura atingida pelos produtos da mistura rica, em condições adiabáticas, isto é, a temperatura adiabática de chama, é inferior à de uma mistura estequiométrica. De modo análogo, no caso de uma mistura pobre, a energia libertada na reacção é a mesma que para uma mistura estequiométrica com a mesma massa de combustível, mas parte dessa energia é usada para aquecer o ar em excesso. Logo, a temperatura adiabática de chama é também menor do que no caso de uma mistura estequiométrica.

2.4.2 Evolução a volume constante

Para um processo de combustão a volume constante, a temperatura adiabática de chama pode ser determinada através da equação

$$U_{prod}(T_{ad}) = U_{reag}(T_1) \quad (2.37)$$

A relação termodinâmica entre a entalpia e a energia interna permite escrever, para uma evolução a volume constante,

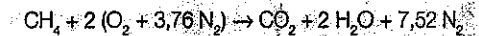
$$H_{prod}(T_{ad}) - H_{reag}(T_1) = U_{prod}(T_{ad}) - U_{reag}(T_1) + V(p_2 - p_1) \quad (2.38)$$

Exemplo 2.4

Determine a temperatura adiabática de chama para a combustão do metano, CH_4 , em ar, para uma mistura estequiométrica em condições PTP, supondo que não há dissociação dos produtos de combustão.

Resolução

A reacção de combustão do metano, CH_4 , em ar, em condições estequiométricas é (equação 2.19 com $x = 1$ e $y = 4$):



supondo que não ocorre dissociação dos produtos da combustão. Admitamos que os reagentes se encontram em condições PTP.

Uma vez que os valores estão tabelados numa base molar, é conveniente reescrever a equação (2.36b) na forma seguinte:

$$\Delta H_R^0(T_{ref} = 25^\circ\text{C}) + \sum_{(prod)} \bar{n}_j \Delta \bar{h}_{s,j}(T_{ad}) = 0 \quad (E2.4-1)$$

em que se tomou $T_1 = T_{ref}$, uma vez que os reagentes se encontram em condições PTP.

Começando por arbitrar $T_{ad} = 2000 \text{ K}$, obtêm-se das Tabelas A2.3, A2.7 e A2.8 do Apêndice 2, respectivamente, os seguintes valores para esta temperatura:

$$\Delta \bar{h}_{s,\text{CO}_2} = 91\,420 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta \bar{h}_{s,\text{H}_2\text{O}} = 72\,805 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta \bar{h}_{s,\text{N}_2} = 56\,130 \text{ kJ/kmol}$$

No Exemplo 2.3 vimos que, para uma kmol de CH_4 , se tem

$$\Delta H_R^0(T_{ref} = 25^\circ\text{C}) = -802\,301 \text{ kJ}$$

Daqui resulta que o primeiro membro da equação (E2.4-1) é igual a $-143\,173 \text{ kJ}$. Isto significa que a entalpia sensível dos produtos de combustão a 2000 K é inferior, em módulo, a $\Delta H_R^0(T_{ref} = 25^\circ\text{C})$, pelo que T_{ad} é superior ao valor arbitrado de 2000 K .

Assim, numa segunda iteração podemos tomar, por exemplo, $T_{ad} = 2300 \text{ K}$. Repetindo os cálculos, obtêm-se, para o primeiro membro, $-11\,962 \text{ kJ}$. Verificamos, assim, que o valor obtido está mais próximo de zero, mas é ainda inferior a zero, pelo que T_{ad} deverá ser um pouco superior a 2300 K . Após algumas iterações adicionais, de modo análogo, obteríamos finalmente $T_{ad} = 2328 \text{ K}$.

Introduzindo nesta relação a igualdade (2.37) e aplicando a equação dos gases perfeitos obtém-se a seguinte relação para determinação da temperatura adiabática de chama para um processo a volume constante

$$H_{prod}(T_{ad}) - H_{reag}(T_1) = R_0 (n_{prod} T_{prod} - n_{reag} T_{reag}) \quad (2.39)$$

Note-se que, neste caso, a pressão dos reagentes, p_1 , é diferente da pressão dos produtos, p_2 . Por isso, o cálculo da temperatura adiabática de chama para um processo a volume constante requer a solução simultânea da equação (2.39) e da equação dos gases perfeitos, uma vez que a pressão dos produtos da combustão, p_2 , é desconhecida e que a composição de equilíbrio dos produtos depende dessa pressão e da temperatura, conforme se verá nas secções 2.6 e 2.7.

2.4.3 Sistema reactivo quimicamente simplificado

Na análise de sistemas de combustão é frequente considerar um sistema reactivo quimicamente simplificado. As simplificações utilizadas na análise deste sistema são explicitadas em detalhe no Capítulo 8. Por agora basta dizer que se trata de um sistema em que o processo de combustão é descrito por uma reacção global, irreversível, em que 1 kg de combustível reage com s kg de oxigénio, em proporção estequiométrica, originando $(1 + s)$ kg de produtos. Admitamos também que o calor específico de todas as espécies é igual e independente da temperatura.

Consideremos primeiro o caso de uma mistura estequiométrica. Se não houver inertes nem no combustível nem no oxidante, então

$$m_{fu} = \frac{m_{O_2}}{s} = \frac{m_{prod}}{1+s} \quad (2.40)$$

e

$$m_{tot} = m_{fu} + m_{O_2} = m_{prod} \quad (2.41)$$

em que s é massa de oxigénio por unidade de massa de combustível (puro), em condições estequiométricas, e m_{tot} é a massa total da mistura. A entalpia de reacção, de acordo com a equação (2.36b), é dada por

$$\begin{aligned} \Delta H_R^0(T_{ref}) &= m_{fu} c_p (T_1 - T_{ref}) + m_{O_2} c_p (T_1 - T_{ref}) - m_{prod} c_p (T_{ad} - T_{ref}) = \\ &= (m_{fu} + m_{O_2} - m_{prod}) c_p T_{ref} + (m_{fu} + m_{O_2}) c_p T_1 - m_{prod} c_p T_{ad} = \\ &= (m_{fu} + m_{O_2}) c_p T_1 - (m_{fu} + m_{O_2}) c_p T_{ad} = \\ &= m_{tot} c_p (T_1 - T_{ad}) = (1+s) m_{fu} c_p (T_1 - T_{ad}) \end{aligned} \quad (2.42)$$

O poder calorífico do combustível é o simétrico da entalpia de reacção padrão por unidade de massa de combustível, sendo dado por

$$\begin{aligned} Q_p &= - \frac{\Delta H_R^0(T_{ref})}{m_{fu}} = \frac{m_{tot}}{m_{fu}} c_p (T_{ad} - T_1) = \\ &= \frac{m_{tot}}{m_{O_2}/s} c_p (T_{ad} - T_1) = (1+s) c_p (T_{ad} - T_1) \end{aligned} \quad (2.43)$$

O índice p designa pressão constante.

Se a mistura não for estequiométrica e/ou houver inertes no combustível e/ou no oxidante, é fácil verificar que as equações (2.42) e (2.43) assumem as seguintes formas

$$\Delta H_R^0(T_{ref}) = m_{tot} c_p (T_1 - T_{ad}) \quad (2.44)$$

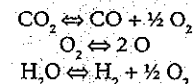
$$Q_p = - \frac{\Delta H_R^0(T_{ref})}{m_{fu}} = \frac{m_{tot}}{m_{fu}} c_p (T_{ad} - T_1) \quad (2.45)$$

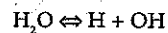
em que m_{fu} designa a massa de combustível puro consumida na reacção e Q_p é o poder calorífico do combustível puro, excluindo os inertes no combustível. O poder calorífico do combustível, incluindo os inertes presentes na sua composição, está relacionado com a entalpia de reacção padrão através de uma equação análoga à equação (2.45), mas em que no denominador do segundo membro surge a massa total de combustível, incluindo os inertes, isto é, $m_{fu} + m_{fu,in}$ em vez de m_{fu} .

2.5 EQUILÍBRIO QUÍMICO

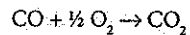
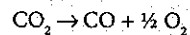
2.5.1 Dissociação

Até temperaturas da ordem de 1250 K e misturas pobres, os produtos da combustão são geralmente espécies químicas estáveis: CO_2 , H_2O , N_2 e O_2 . Nestas condições, a composição química dos produtos de combustão pode ser determinada por simples balanços de massa aplicados a cada um dos elementos químicos. Contudo, às temperaturas típicas dos processos de combustão, os produtos de combustão não são uma simples mistura de produtos estáveis, ocorrendo a dissociação dessas espécies químicas e surgindo muitas outras, tais como CO , H_2 , OH , H , O , etc., formadas através de reacções tais como, por exemplo, as seguintes:





O símbolo \rightleftharpoons significa que ocorrem simultaneamente as reacções da esquerda para a direita e da direita para a esquerda. Por exemplo, para a primeira das reacções acima referidas tem-se, simultaneamente



A primeira destas reacções, correspondente à dissociação do CO_2 , é endotérmica, enquanto a segunda é exotérmica. Para cada pressão e temperatura particulares, a proporção de CO_2 , CO e O_2 ajusta-se de tal modo que, ao fim de um certo tempo, a taxa destas duas reacções é igual, isto é, o número de moles de CO_2 que se dissocia (1ª reacção) é igual ao número de moles que se forma (2ª reacção) na unidade de tempo. Diz-se, então, que se atingiu um estado de equilíbrio químico. Neste estado, ambas as reacções prosseguem, contínua e simultaneamente, à mesma taxa.

Uma vez que o número de equações que se podem estabelecer através de balanços de massa aos elementos químicos não se altera quando ocorre dissociação, surgem mais incógnitas do que equações na determinação da composição química dos produtos da combustão. Assim, a composição química dos produtos e, conseqüentemente, a temperatura adiabática de chama, não podem ser determinadas apenas com base na teoria apresentada até ao momento. Se os produtos da combustão se encontrarem em equilíbrio químico, é possível estabelecer relações entre as fracções molares dos produtos resultantes da condição de equilíbrio. Essas relações permitem determinar a composição química de equilíbrio e a temperatura adiabática de chama para problemas com dissociação, conforme se descreve ao longo desta secção e da seguinte.

2.5.2 Critérios de equilíbrio

A condição de equilíbrio químico é obtida combinando a 1ª e a 2ª leis da termodinâmica. A 1ª lei da termodinâmica, aplicada a um sistema fechado, em que as variações de energia cinética e potencial são desprezáveis, estabelece que a variação de energia interna do sistema é igual à soma do calor recebido do exterior com o trabalho fornecido ao sistema. Admitindo que só há trabalho realizado pelas forças de pressão, então tem-se, para um processo infinitesimal:

$$dU = dQ - pdV \quad (2.46)$$

A 2ª lei da termodinâmica estabelece que, para um sistema fechado e um processo reversível, o calor trocado pelo sistema pode ser relacionado com a variação de entropia do seguinte modo:

$$dS = d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (2.47a)$$

ao passo que para um processo irreversível se tem:

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{dQ}{T} + d_i S > \frac{dQ}{T} \quad (2.47b)$$

A variação de entropia foi expressa como a soma da variação de entropia devida à troca de calor do sistema com o exterior, $d_e S$, com a variação de entropia devida a irreversibilidades, $d_i S$ (Kuo, 1986, Kondepudi e Prigogine, 1998). A componente $d_i S$ é sempre maior ou igual a zero, sendo zero no caso de processos reversíveis.

Combinando estas duas equações, resulta:

$$dU = Td_e S - pdV \quad (2.48a)$$

ou

$$dU = TdS - pdV - Td_i S \quad (2.48b)$$

Assim, a equação (2.48) mostra que para um processo com U e V constantes se tem:

$$(dS)_{U,V} \geq 0 \quad (2.49)$$

em que os índices U e V indicam que estas grandezas são mantidas constantes.

Um sistema reactivo em equilíbrio químico comporta-se de modo reversível, conforme se pode mostrar usando a argumentação sugerida por van't Hoff, em 1887 (ver, por exemplo, Rogers e Mayhew, 1980). Conseqüentemente, o estado de equilíbrio para um processo com U e V constantes é aquele que maximiza a entropia do sistema. A equação (2.48) mostra também que, para S e V constantes, se tem:

$$(dU)_{S,V} \leq 0 \quad (2.50)$$

Deste modo, a condição de equilíbrio para um processo com S e V constantes é a minimização da energia interna do sistema.

Os processos com U e V constantes ou S e V constantes geralmente não ocorrem em processos de combustão. É mais comum, neste caso, utilizar a energia livre de Gibbs, G , ou a função de Helmholtz, F . A energia livre de Gibbs é definida como:

$$G = H - TS \quad (2.51)$$

Josiah Willard Gibbs (1839 - 1903)



Matemático e físico norte-americano, estudou na Hopkins School e no Yale College, onde se graduou em 1858. Foi a primeira pessoa a doutorar-se em engenharia nos Estados Unidos da América, em 1863. Lecionou em Yale até 1866, tendo depois vindo para a Europa, passando por Paris, Berlim e Heidelberg, onde trabalhou com Kirchhoff e Helmholtz. Regressou a Yale em 1869, onde foi professor de física-matemática desde 1871 até ao fim da vida. Entre 1876 e 1878 escreveu vários artigos relevantes sobre termodinâmica, equilíbrio químico e equilíbrio entre fases, onde introduziu os conceitos de potencial químico e energia livre. Entre 1880 e 1884 desenvolveu a análise vectorial. Dedicou-se ainda à óptica, cristalografia e ao estudo das órbitas de planetas e cometas e escreveu um livro clássico sobre mecânica estatística. O reconhecimento do seu trabalho foi lento, especialmente porque publicou principalmente numa revista científica pouco divulgada nos Estados Unidos da América e ainda menos na Europa. Foi galardoado com a medalha Copley, a mais alta distinção da Royal Society do Reino Unido, em 1901.

Henri Louis Le Chatelier (1850 - 1936)

Famoso químico francês, nasceu em Paris, estudou na Ecole Polytechnique e na Ecole des Mines, também em Paris. Apesar da sua formação em engenharia e do seu interesse em problemas industriais, optou pelo ensino da química, tendo leccionado na Ecole des Mines, College de France e Sorbonne. Para além de diversas disciplinas de química leccionou em 1898 uma disciplina de fundamentos de combustão. Le Chatelier é conhecido sobretudo pelo princípio que ficou conhecido pelo seu nome, que foi apresentado em 1885 na Academia das Ciências em Paris, e pelo estudo da variação da solubilidade de sais numa solução ideal, tendo publicado cerca de 30 artigos sobre estes assuntos. Sugeriu o uso do termopar para medições a temperaturas elevadas, inventou o pirómetro óptico. Desenvolveu também trabalho de investigação em metalurgia e de consultadoria numa fábrica de cimento. Foi eleito para a Academia das Ciências em 1907. Recebeu diversas condecorações, culminando com a Grande Oficial de Cavalaria em 1927.



Tomando o diferencial de G e exprimindo H em função de U vem:

$$dG = dH - TdS - SdT = (dU + pdV + Vdp) - TdS - SdT \quad (2.52)$$

Introduzindo nesta expressão a relação (2.48) resulta:

$$dG = Vdp - SdT - TdS \quad (2.53)$$

Assim, para um processo a pressão e temperatura constantes tem-se:

$$(dG)_{p,T} \leq 0 \quad \text{→ sistema para } T \text{ e } p \text{ constantes} \quad (2.54)$$

Logo, a condição de equilíbrio para um sistema a pressão e temperatura constantes é a minimização da energia livre de Gibbs.

A função de Helmholtz é definida como:

$$F = U - TS \quad \text{→ função de Helmholtz} \quad (2.55)$$

Tomando o diferencial de F obtém-se:

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT - TdS \quad (2.56)$$

Consequentemente, para uma evolução a volume e temperatura constantes tem-se:

$$(dF)_{V,T} \leq 0 \quad \text{→ critério para } U \text{ e } V \text{ constantes} \quad (2.57)$$

Assim, a condição de equilíbrio para um sistema a volume e temperatura constantes é a minimização da função de Helmholtz.

Os critérios de equilíbrio indicados são equivalentes entre si, isto é, para um sistema em equilíbrio químico, qualquer um dos critérios conduz à mesma solução, isto é, à mesma composição química da mistura reactiva.

2.5.3 Potencial químico

Para um sistema com vários componentes, o potencial químico de uma espécie i , μ_i , [J/kmol], pode ser definido como:

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n} \quad \text{→ potencial químico} \quad (2.58)$$

em que os índices U, V, n_i indicam que a energia interna, o volume e o número de moles de todas as outras espécies são mantidos constantes. Daqui resulta que, para U e V constantes, se tem:

$$dS = d_i S = \sum_{i=1}^N \frac{\partial S}{\partial n_i} dn_i = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.59)$$

Assim, as relações (2.47) podem escrever-se na seguinte forma geral, independentemente de o processo ser reversível ou não:

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{dQ}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.60)$$

Por sua vez, as relações (2.48), (2.53) e (2.56) podem exprimir-se através das seguintes igualdades, independentemente de o processo ser reversível ou não:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.61a)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.61b)$$

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.61c)$$

Daqui resulta que o potencial químico de uma espécie i pode também ser definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} \quad (2.62)$$

esta definição de μ_i

As condições de equilíbrio químico expressas através de (2.49), (2.50), (2.54) e (2.57) podem exprimir-se na forma equivalente:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \leq 0 \quad (2.63)$$

2.6 CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

2.6.1 Energia livre de Gibbs

Consideremos agora o problema do cálculo da composição de equilíbrio químico para um sistema a pressão e temperatura constantes. Vimos na secção anterior que a condição de equilíbrio é a minimização da energia livre de Gibbs da mistura. Assim, comecemos por determinar a energia livre de Gibbs de uma mistura. Introduzindo a equação dos gases perfeitos na equação (2.53) tem-se, para um sistema isotérmico em equilíbrio químico,

$$dG = \frac{nR_o T}{p} dp = nR_o T d(\ln p) \quad (2.64)$$

ou, de modo equivalente,

$$G(T, p) = G^o(T) + nR_o T \ln(p/p^o) \quad (2.65)$$

em que G^o é a energia livre de Gibbs à pressão de referência $p^o = 1$ atm. Para uma mistura ideal de gases perfeitos tem-se

$$G(T, p) = \sum_{i=1}^N n_i \bar{g}_i(T, p) = \sum_{i=1}^N n_i \left[\bar{g}_i^o(T) + R_o T \ln(p_i/p^o) \right] \quad (2.66)$$

em que p_i é a pressão parcial da espécie i e $\bar{g}_i^o(T)$ é a energia de Gibbs molar da espécie i à temperatura T e à pressão de referência p^o . A energia de Gibbs, à semelhança da entalpia, pode ser expressa como a soma da energia de Gibbs de formação, $\bar{g}_{i,f}^o$, e da energia de Gibbs sensível, $\Delta \bar{g}_{i,s}^o$:

$$\bar{g}_i^o(T) = \bar{g}_{i,f}^o(T_{ref}) + \Delta \bar{g}_{i,s}^o(T) \quad (2.67a)$$

em que

$$\Delta \bar{g}_{i,s}^o(T) = \int_{T_w}^T d\bar{g}_i^o \quad (2.67b)$$

No caso de $T_w = 25$ °C, utilizam-se as designações de energia de Gibbs padrão e energia de Gibbs de formação padrão. A energia de Gibbs de formação para os elementos químicos no estado natural é igual a zero, à se-

melhança do que sucede com as entalpias de formação. Nas Tabelas A2.2 a A2.13, no Apêndice 2, são apresentadas as energias de Gibbs de formação de algumas espécies químicas mais comuns em função da temperatura.

2.6.2 Aplicação da condição de equilíbrio

Diferenciando a equação (2.66) obtém-se

$$dG(T, p) = \sum_{i=1}^N dn_i \left[\bar{g}_i^\circ(T) + R_o T \ln(p_i/p^\circ) \right] + \sum_{i=1}^N n_i d \left[\bar{g}_i^\circ(T) + R_o T \ln(p_i/p^\circ) \right] \quad (2.68)$$

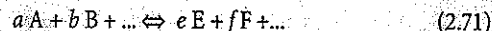
O último termo desta equação é nulo pois $d\bar{g}_i^\circ = 0$ para temperatura constante e, sendo a pressão também constante, tem-se

$$\sum_{i=1}^N n_i d \ln(p_i/p^\circ) = \sum_{i=1}^N n_i \frac{dp_i}{p_i} = \sum_{i=1}^N n \frac{dp_i}{p} = \frac{n}{p} \sum_{i=1}^N dp_i = \frac{n}{p} dp = 0 \quad (2.69)$$

Deste modo, a condição de equilíbrio conduz a

$$dG(T, p) = \sum_{i=1}^N dn_i \left[\bar{g}_i^\circ(T) + R_o T \ln(p_i/p^\circ) \right] = 0 \quad (2.70)$$

Consideremos agora a seguinte reacção arbitrária, em equilíbrio



em que A, B, ..., E, F, ... representam espécies presentes na mistura em equilíbrio e a, b, ..., e, f, ... são os respectivos coeficientes estequiométricos. A variação elementar do número de moles de uma espécie química é directamente proporcional ao respectivo coeficiente estequiométrico, isto é,

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \dots = \frac{dn_E}{e} = \frac{dn_F}{f} = \dots \quad (2.72)$$

Introduzindo esta equação em (2.70) resulta

$$a \left[\bar{g}_A^\circ(T) + R_o T \ln(p_A/p^\circ) \right] + b \left[\bar{g}_B^\circ(T) + R_o T \ln(p_B/p^\circ) \right] + \dots - e \left[\bar{g}_E^\circ(T) + R_o T \ln(p_E/p^\circ) \right] - f \left[\bar{g}_F^\circ(T) + R_o T \ln(p_F/p^\circ) \right] - \dots = 0 \quad (2.73)$$

Rearranjando os termos desta equação obtém-se

$$a \bar{g}_A^\circ(T) + b \bar{g}_B^\circ(T) + \dots - e \bar{g}_E^\circ(T) - f \bar{g}_F^\circ(T) - \dots = R_o T \ln \left[\frac{(p_E/p^\circ)^e (p_F/p^\circ)^f \dots}{(p_A/p^\circ)^a (p_B/p^\circ)^b \dots} \right] \quad (2.74)$$

O primeiro membro desta equação representa a variação da energia livre de Gibbs para a pressão de referência:

$$\Delta G^\circ(T) = e \bar{g}_E^\circ(T) + f \bar{g}_F^\circ(T) + \dots - a \bar{g}_A^\circ(T) - b \bar{g}_B^\circ(T) - \dots \quad (2.75)$$

No caso de $T = T_{ref}$, ΔG° é igual à variação da energia livre de Gibbs de formação. O argumento do logaritmo na equação (2.74) é designado por constante de equilíbrio, K_p , da reacção (2.71):

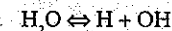
$$K_p = \frac{(p_E/p^\circ)^e (p_F/p^\circ)^f \dots}{(p_A/p^\circ)^a (p_B/p^\circ)^b \dots} \quad (2.76)$$

Considerando as pressões parciais $p_A, p_B, \dots, p_E, p_F, \dots$, em atmosferas, esta equação toma a seguinte forma simplificada:

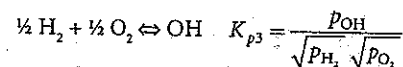
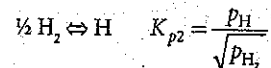
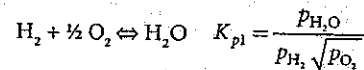
$$K_p = \frac{p_E^e p_F^f \dots}{p_A^a p_B^b \dots} \quad (2.77)$$

constante de equilíbrio em termos de pressões

As constantes de equilíbrio para as reacções de formação de uma espécie a partir dos seus elementos no estado natural podem encontrar-se nas tabelas JANAF (1985), para todas as espécies químicas relevantes em combustão. Na Tabela A4.1, no Apêndice 4, estão tabeladas as constantes de equilíbrio para algumas reacções mais comuns. A partir destas constantes de equilíbrio, por simples manipulações algébricas, é possível obter as constantes de equilíbrio de qualquer reacção. Consideremos, por exemplo, a reacção



A constante de equilíbrio desta reacção, K_{p4} , pode ser calculada a partir das constantes de equilíbrio das reacções de formação de H_2O , H e OH , que se encontram tabeladas:



Temos então

$$K_{p4} = \frac{P_{H_2O} P_{OH}}{P_{H_2O}} = \frac{(K_{p2} \sqrt{P_{H_2}}) (K_{p3} \sqrt{P_{H_2}} \sqrt{P_{O_2}})}{K_{p1} P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}} = \frac{K_{p2} K_{p3}}{K_{p1}}$$

2.6.3 Significado físico da constante de equilíbrio

A equação (2.74) pode também exprimir-se na forma

$$-\Delta G^\circ(T) = R_o T \ln K_p \quad (2.78a)$$

ou, de modo equivalente,

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{R_o T}\right) \quad (2.78b)$$

A constante de equilíbrio, tal como a variação da energia livre de Gibbs, dá uma indicação da tendência de conversão de reagentes em produtos ou, o que é equivalente, de produtos em reagentes, uma vez iniciada a reacção. Quando a constante de equilíbrio é menor do que 1, a energia livre de Gibbs dos reagentes (A, B, ...) é menor do que a energia livre de Gibbs dos produtos (E, F, ...), isto é, $\Delta G^\circ(T) > 0$, pelo que, na situação de equilíbrio, há maior quantidade de reagentes em relação a produtos do que na situação oposta em que se tivesse $\Delta G^\circ(T) < 0$ e $K_p > 1$. Portanto, quanto maior for K_p , e, consequentemente, menor for $\Delta G^\circ(T)$, maior é a quantidade de produtos, relativamente à de reagentes, presente no estado de equilíbrio.

$K_p > 1$: maior a quantidade de produtos
 $K_p < 1$: maior a quantidade de reagentes

Exemplo 2.5

Com base em dados da função de Gibbs, determine a constante de equilíbrio K_p para o processo de dissociação $H_2 \rightarrow 2 H$ a 298 K. Compare o resultado obtido com o valor de K_p listado na Tabela A4.1 do Apêndice 4.

Resolução

Vamos assumir que os constituintes da mistura são gases perfeitos e que a mistura em equilíbrio consiste apenas em H_2 e H . Determinemos então K_p a partir de dados da função de Gibbs e da equação (2.78b):

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{R_o T}\right)$$

em que, da equação (2.75), é:

$$\Delta G^\circ(T) = 2\bar{g}_{H}^\circ(T) - \bar{g}_{H_2}^\circ(T)$$

Para $T = 298$ K, das Tabelas A2.4 e A2.5 do Apêndice 2, respectivamente, obtém-se:

$$\bar{g}_{H_2}^\circ(T) = 0$$

$$\bar{g}_{H}^\circ(T) = 203\,276 \text{ kJ/kmol}$$

e, portanto:

$$\Delta G^\circ(T) = 2 \times (203\,276) - 0 = 406\,552 \text{ kJ/kmol}$$

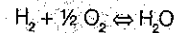
Regressando agora à equação (2.78b), obtém-se:

$$K_p = \exp\left(-\frac{406\,552}{8,314 \times 298}\right) = 5,4 \times 10^{-72}$$

O valor de K_p calculado está de acordo com o valor listado na Tabela A4.1 do Apêndice 4. Note que o valor de K_p é praticamente zero, indicando que a reacção não ocorrerá a esta temperatura.

Exemplo 2.6

Considere a seguinte reacção:



Determine a composição de equilíbrio, isto é, as fracções molares de H_2 , O_2 e H_2O quando a razão entre o número de átomos de hidrogénio e oxigénio é um. A temperatura é 2000 K e a pressão 1 atm.

Resolução

Para calcularmos as três fracções molares, $x_{\text{H}_2\text{O}}$, x_{H_2} e x_{O_2} , necessitamos de três equações. A primeira equação é a constante de equilíbrio (equação 2.78b) expressa em termos das fracções molares:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{R_0 T}\right) = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{-1/2} \quad \text{(E2.6-1)}$$

em termos da fracção molar

em que, da equação (2.75), é:

$$\Delta G^\circ(T) = \bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T) - \bar{g}_{\text{H}_2}^\circ(T) - \frac{1}{2} \bar{g}_{\text{O}_2}^\circ(T)$$

Para $T = 2000$ K, das Tabelas A2.4, A2.7 e A2.12 do Apêndice 2, obtém-se:

$$\bar{g}_{\text{H}_2}^\circ(T) = \bar{g}_{\text{O}_2}^\circ(T) = 0$$

$$\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T) = -135\,643 \text{ kJ/kmol}$$

e, portanto:

$$\Delta G^\circ(T) = -135\,643 - 0 - 0 = -135\,643 \text{ kJ/kmol}$$

Introduzindo agora os valores conhecidos na equação (E2.6-1) vem:

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{1}\right)^{-1/2} = \exp\left(\frac{135\,643}{8,314 \times 2000}\right)$$

ou:

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}} = 3,489 \times 10^3 \quad \text{(E2.6-2)}$$

que constitui a primeira das três equações necessárias para resolução do problema.

A segunda equação é a que expressa a conservação dos elementos presentes – somente hidrogénio e oxigénio, neste caso. De acordo com o enunciado, a razão entre o número de átomos de hidrogénio e oxigénio é um e, assim, pode-se escrever:

$$\frac{\text{Número de átomos de hidrogénio}}{\text{Número de átomos de oxigénio}} = \frac{2x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{O}_2}} = 1 \quad \text{(E2.6-3)}$$

Finalmente, a terceira equação traduz simplesmente que a soma das fracções molares de todas as espécies químicas presentes na mistura é igual a 1 (equação 2.3):

$$\sum_{i=1}^3 x_i = x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{O}_2} = 1 \quad \text{(E2.6-4)}$$

Resolvendo agora as equações (E2.6-3) e (E2.6-4) em ordem a x_{H_2} e $x_{\text{H}_2\text{O}}$, em função de x_{O_2} , obtém-se:

$$x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{O}_2} - 1 \quad \text{(E2.6-5)}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2 - 4x_{\text{O}_2} \quad \text{(E2.6-6)}$$

Substituindo estes valores na equação (E2.6-2) vem:

$$\frac{2 - 4x_{\text{O}_2}}{(3x_{\text{O}_2} - 1)x_{\text{O}_2}^{1/2}} = 3,489 \times 10^3$$

Resolvendo iterativamente esta equação, obtém-se

$$x_{\text{O}_2} = 0,3334$$

e de seguida, recorrendo às equações (E2.6-5) e (E2.6-6), resulta

$$x_{\text{H}_2} = 0,0002$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6664$$

2.6.4 Influência da temperatura na constante de equilíbrio

A equação (2.78) mostra que a constante de equilíbrio é independente da pressão total, sendo apenas função da temperatura. De modo a vermos como a constante de equilíbrio varia com a temperatura, vamos exprimir a variação da energia livre de Gibbs em termos das variações de entalpia e de entropia. Da equação (2.51) tem-se, para temperatura constante,

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T) \quad (2.79)$$

Substituindo esta expressão em (2.78b) resulta

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ(T)}{R_0 T}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\circ(T)}{R_0}\right) \quad (2.80)$$

Assumindo que $\Delta H^\circ(T)$ e $\Delta S^\circ(T)$ variam pouco com a temperatura, o que é uma boa aproximação, particularmente no caso de variações de temperatura pequenas ou moderadas, então esta equação revela que $\ln K_p$ varia linearmente com o inverso da temperatura. Dadas duas temperaturas T_1 e T_2 , obtém-se facilmente de (2.80) a relação entre as constantes de equilíbrio para essas duas temperaturas:

$$\ln\left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}\right) \approx -\frac{\Delta H^\circ(T)}{R_0} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.81)$$

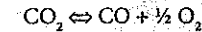
Para uma reacção exotérmica tem-se $\Delta H^\circ(T) < 0$, pelo que um aumento de temperatura conduz a uma diminuição da constante de equilíbrio. Reciprocamente, para uma reacção endotérmica, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura.

2.6.5 Princípio de Le Châtelier

Quando um sistema, inicialmente em equilíbrio, sofre uma perturbação que provoca uma alteração num factor que determina esse estado de equilíbrio, por exemplo, uma variação de temperatura ou de pressão, o princípio de Le Châtelier estabelece que o sistema reage, isto é, a sua composição química altera-se, de modo a minimizar o efeito dessa perturbação.

Suponhamos, por exemplo, que ocorre um aumento de pressão, mantendo-se constante a temperatura. Então, de acordo com o princípio de Le Châtelier, o sistema irá reagir favorecendo a reacção (directa ou inversa) que

produz menos moles (note-se que, pela equação dos gases perfeitos, um menor número de moles corresponde a uma menor pressão). Seja a reacção



Um aumento de pressão irá favorecer a reacção $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ em detrimento da reacção $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, o que significa que, no novo estado de equilíbrio, a fracção molar de CO_2 será maior e as fracções molares de CO e O_2 serão menores do que no estado de equilíbrio inicial. Se o número de moles nos reagentes e nos produtos fosse o mesmo, a composição de equilíbrio não seria afectada pela variação de pressão. A análise efectuada permite concluir que um aumento de pressão contribui para diminuir a dissociação.

Suponhamos agora que a temperatura aumenta, mantendo-se constante a pressão. O princípio de Le Châtelier preconiza que a composição química irá modificar-se de tal modo que o efeito desse aumento de temperatura seja minimizado. Isto significa que irá ser favorecida a reacção que tende a contrariar esse aumento de temperatura, ou seja, a reacção em que o sistema absorve calor, ou por outras palavras, a reacção endotérmica. No caso da reacção acima indicada, irá ser favorecida a reacção $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, uma vez que é a reacção endotérmica: $\Delta H^\circ(T) > 0$. Consequentemente, a constante de equilíbrio irá aumentar, o que é consistente com a conclusão resultante da análise da equação (2.81).

2.6.6 Expressões alternativas das constantes de equilíbrio

A constante de equilíbrio pode também exprimir-se em termos de fracções mássicas, fracções molares e concentrações molares das espécies, bem como em função do número total de moles de cada espécie. Por exemplo, a constante de equilíbrio para a reacção (2.71) expressa em termos de concentrações molares, K_c , é definida como

$$K_c = \frac{[E]^e [F]^f \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (2.82)$$

constante de equilíbrio em termos das concentrações molares

A constante de equilíbrio expressa em termos do número de moles de cada espécie, K_n , é dada por

$$K_n = \frac{n_E^e n_F^f \dots}{n_A^a n_B^b \dots} \quad (2.83)$$

em termos do número de moles

As constantes de equilíbrio K_p , K_c e K_n podem relacionar-se usando as equações (2.13) e (2.15), o que conduz a

$$K_p = K_c \left(\frac{R_u T}{p^0} \right)^{e+f+\dots-a-b-\dots} = K_n \left(\frac{p}{n_{\text{tot}} p^0} \right)^{e+f+\dots-a-b-\dots} \quad (2.84)$$

Ao contrário de K_p , as constantes de equilíbrio K_c e K_n não dependem apenas da temperatura, mas também do número de moles da mistura, ou seja, da pressão total.

2.7 COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO E TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA EM SISTEMAS REACTIVOS COM DISSOCIAÇÃO

2.7.1 Formulação do problema de equilíbrio

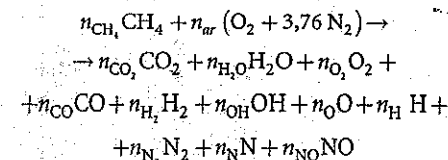
Em virtude da dissociação dos produtos da combustão, na grande maioria dos sistemas de combustão surgem bastantes espécies químicas no estado de equilíbrio. Assim, a solução de um problema de equilíbrio químico, ou de cálculo da temperatura adiabática de chama, tem de começar pela definição de quais as espécies químicas presentes nesse estado de equilíbrio para o sistema reactivo em estudo. Todas as espécies químicas relevantes terão de ser consideradas. Por exemplo, na combustão de um hidrocarboneto em oxigénio deverão ser consideradas, pelo menos, as seguintes espécies químicas: CO_2 , H_2O , O_2 , CO , H_2 , OH , O e H . No caso da combustão em ar deverão também ser considerados o N_2 , N e NO . Para além destas, outras espécies que estarão presentes em concentrações diminutas poderão ser consideradas, tais como HO_2 , OH_2 , H_2O_2 , N_2O , NO_2 , C_6H_6 , HCN , CH_4 ou C_2H_2 .

Para um total de N espécies químicas são necessárias $N+1$ equações, de modo a determinar a fracção molar de cada espécie e a temperatura adiabática de chama. Para uma evolução a pressão constante, dispomos da equação da energia (2.36) e de balanços de massa a cada uma das espécies de átomos presentes no sistema. No caso da combustão de um hidrocarboneto C_xH_y em ar temos 4 equações resultantes de balanços de massa ao carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto. De uma maneira geral, se tivermos K equações resultantes de balanços de massa, necessitamos ainda de $N-K$ equações linearmente independentes para completar o sistema de equações. Para isso, seleccionamos K das N espécies químicas, de tal modo que nenhuma das espécies seleccionadas possa ser transformada noutra dessas K espécies por reacção química. Por outro lado, as $N-K$ espécies restantes devem poder ser obtidas por reacção química a partir das K espécies seleccionadas. As

K_p não depende da pressão total

$N-K$ equações adicionais são determinadas a partir da condição de equilíbrio químico das reacções de formação das $N-K$ espécies restantes a partir das K espécies seleccionadas.

Exemplifiquemos o procedimento acima descrito para o caso da combustão do metano em ar, a uma dada pressão p , supondo que as seguintes 11 espécies químicas estão presentes no estado de equilíbrio: CO_2 , H_2O , O_2 , CO , H_2 , OH , O , H , N_2 , N e NO . A reacção de combustão pode escrever-se do seguinte modo:



- Uma vez que n_{CH_4} e n_{ar} são dados, porquanto o metano e o ar são os reagentes, temos 12 incógnitas: a temperatura e os 11 n_i que surgem nos produtos da reacção. Os balanços de massa aos átomos presentes permitem estabelecer as seguintes quatro equações:

$$\text{Carbono: } n_{\text{CH}_4} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}$$

$$\text{Hidrogénio: } 4 n_{\text{CH}_4} = 2 n_{\text{H}_2\text{O}} + 2 n_{\text{H}_2} + n_{\text{OH}} + n_{\text{H}}$$

$$\text{Oxigénio: } 2 n_{\text{ar}} = 2 n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2 n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{OH}} + n_{\text{O}} + n_{\text{NO}}$$

$$\text{Azoto: } 3,76 \times 2 n_{\text{ar}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{N}} + n_{\text{NO}}$$

Necessitamos ainda de sete equações, para além da equação (2.36). Seleccionemos agora o O_2 , H_2 , N_2 e CO como espécies independentes. Claramente, nenhuma destas quatro espécies pode ser obtida à custa das outras três. Então, as sete equações requeridas são obtidas através do equilíbrio químico das reacções de formação das sete espécies restantes a partir das quatro espécies tomadas como independentes:

$$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \quad K_p = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \sqrt{n_{\text{O}_2}}} \left(\frac{p}{p^0 n_{\text{tot}}} \right)^{-1/2}$$

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad K_p = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2} \sqrt{n_{\text{O}_2}}} \left(\frac{p}{p^0 n_{\text{tot}}} \right)^{-1/2}$$

PTP = CNTP

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} \quad K_p = \frac{n_{\text{OH}}}{\sqrt{n_{\text{H}_2} n_{\text{O}_2}}}$$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} \quad K_p = \frac{n_{\text{O}}}{\sqrt{n_{\text{O}_2}} \left(\frac{p}{p^\circ n_{\text{tot}}} \right)^{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} \quad K_p = \frac{n_{\text{H}}}{\sqrt{n_{\text{H}_2}} \left(\frac{p}{p^\circ n_{\text{tot}}} \right)^{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N} \quad K_p = \frac{n_{\text{N}}}{\sqrt{n_{\text{N}_2}} \left(\frac{p}{p^\circ n_{\text{tot}}} \right)^{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} \quad K_p = \frac{n_{\text{NO}}}{\sqrt{n_{\text{N}_2} n_{\text{O}_2}}}$$

As constantes de equilíbrio destas reacções encontram-se tabeladas. Conforme se verifica, as equações resultantes da condição de equilíbrio químico não são lineares, o que dificulta a resolução do problema, sendo necessário recorrer a um método iterativo. Em casos simples, em que o número de equações seja pequeno, é possível uma resolução manual. Contudo, para mais de duas ou três equações não lineares, o cálculo manual torna-se fastidioso, sendo preferível recorrer a um programa computacional. Neste caso, o sistema de equações não lineares é geralmente resolvido pelo método de Newton-Raphson generalizado, cuja descrição pode ser encontrada na generalidade dos livros básicos de análise numérica.

2.7.2 Programas de equilíbrio químico. Exemplos de aplicação.

Um dos programas computacionais desenvolvidos para o cálculo da composição química de equilíbrio e da temperatura adiabática de chama é o programa PER (Olikara e Borman, 1975). Este programa permite a determinação da composição química de equilíbrio para a combustão de um combustível de fórmula química $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w$ em ar, considerando as 11 espécies químicas do exemplo precedente. Seguidamente, apresentam-se alguns resultados obtidos através de uma versão modificada deste programa (Turns, 2000).

A Figura 2.2 mostra os dados de entrada e de saída para a combustão de propano em ar, em proporção estequiométrica, à pressão atmosférica. O programa requer como dados de entrada, para além da composição química do combustível, da pressão e da razão de equivalência, a entalpia dos reagentes e uma estimativa inicial da temperatura adiabática de chama. Esta temperatura estimada é depois corrigida no decurso do processo iterativo.

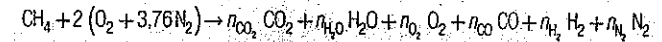
Turns possui programa modificado

Exemplo 2.7

Determine a temperatura adiabática de chama para a combustão do metano, CH_4 , em ar, para uma mistura estequiométrica em condições PTP, supondo que há dissociação dos produtos de combustão. Suponha que estão presentes no estado de equilíbrio as seguintes seis espécies químicas: CO_2 , H_2O , O_2 , CO , H_2 e N_2 .

Resolução

Neste caso, a reacção de combustão pode escrever-se do seguinte modo:



e, portanto, temos sete incógnitas: a temperatura e os seis n , que surgem nos produtos da reacção. Os balanços de massa aos átomos presentes permitem estabelecer as seguintes quatro equações:

Carbono: $1 = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}$

Hidrogénio: $4 = 2 n_{\text{H}_2\text{O}} + 2 n_{\text{H}_2}$

Oxigénio: $4 = 2 n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2 n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}}$

Azoto: $3,76 \times 2 = n_{\text{N}_2}$

Para além da equação (2.36), necessitamos ainda das seguintes duas equações:

$$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \quad K_{p_{\text{CO}_2}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \sqrt{n_{\text{O}_2}} \left(\frac{p}{p^\circ n_{\text{tot}}} \right)^{-1/2}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} \left(\frac{p}{p^\circ} \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}} \right)^{-1/2}}$$

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2} \sqrt{n_{\text{O}_2}} \left(\frac{p}{p^\circ n_{\text{tot}}} \right)^{-1/2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2} \left(\frac{p}{p^\circ} \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{tot}}} \right)^{-1/2}}$$

em que neste caso:

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2}$$

Tal como foi já referido, as equações resultantes da condição de equilíbrio químico não são lineares, o que dificulta a resolução do problema, sendo necessário recorrer a um método iterativo. Para este caso, com combustão a pressão constante, Goodger (1977) propôs o seguinte método de cálculo iterativo:

1. Arbitrar uma temperatura

2. Para a temperatura arbitrada no ponto 1, obter os valores das respectivas constantes de equilíbrio da Tabela A4.1 do Apêndice 4

3. Arbitrar n_{O_2}/n_{tot}

$$\text{e calcular } \left(\frac{p}{p^0} \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} \right)^{1/2}$$

4. Calcular $\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = K_{p_{CO_2}} \left(\frac{p}{p^0} \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} \right)^{1/2}$

$$\text{e } \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = K_{p_{H_2O}} \left(\frac{p}{p^0} \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} \right)^{1/2}$$

5. Calcular $n_{CO} = 1/(1 + n_{CO_2}/n_{CO})$,

$$n_{CO_2} = 1 - n_{CO}$$

$$n_{H_2} = 2/(1 + n_{H_2O}/n_{H_2})$$

$$\text{e } n_{H_2O} = 2 - n_{H_2}$$

6. Calcular $n_{O_2} = [3 - (n_{CO_2} + n_{H_2O})]/2$

7. Calcular $n_{tot} = n_{O_2}/(n_{O_2}/n_{tot})$ e comparar com o valor de $\left(3,76 \times 2 + \sum_{j=1}^5 n_j \right)$

8. Repetir o procedimento desde o ponto 2 até obter valores suficientemente próximos, cuja diferença seja inferior a uma tolerância especificada, no ponto 7.

Neste caso, a temperatura adiabática de chama será menor do que a calculada no Exemplo 2.4, onde não se considerou dissociação dos produtos de combustão. Tomemos, então, para primeira iteração o valor de 2200 K. Consultando a Tabela A4.1 do Apêndice 4, para esta temperatura, tem-se:

$$\log K_{p_{CO_2}} = 2,226$$

$$\log K_{p_{H_2O}} = 2,942$$

ou seja:

$$K_{p_{CO_2}} = 168,267$$

$$K_{p_{H_2O}} = 874,984$$

Considerando em primeira aproximação (ponto 3), $n_{O_2}/n_{tot} = 0,01$ tem-se sucessivamente:

Iteração	n_{O_2}/n_{tot}	$n_{tot} = n_{O_2}/(n_{O_2}/n_{tot})$	$\left(3,76 \times 2 + \sum_{j=1}^5 n_j \right)$	$n_{tot} - \left(3,76 \times 2 + \sum_{j=1}^5 n_j \right)$
1ª	0,01	3,935	10,559	-6,625
2ª	0,008	5,471	10,564	-5,093
3ª	0,006	8,361	10,570	-2,209
4ª	0,005	10,934	10,575	0,359
5ª	0,0054	9,764	10,573	-0,809
6ª	0,0051	10,620	10,574	0,046

É então:

$$n_{O_2}/n_{tot} = 0,0051$$

e, conseqüentemente, resulta:

$$n_{CO_2} = 0,923$$

$$n_{H_2O} = 1,969$$

$$n_{CO} = 0,077$$

$$n_{H_2} = 0,032$$

$$n_{O_2} = 0,054$$

e

$$n_{H_2} = 7,52$$

Seguindo agora a metodologia usada no Exemplo 2.4, recorrendo de novo à equação (E2.4-1) e às tabelas do Apêndice 2, resulta que o primeiro membro daquela equação é igual a -56 053 kJ. Isto significa que a entalpia sensível dos produtos de combustão a 2200 K é inferior, em módulo, a $\Delta H_R^0(T_{ref} = 25^\circ\text{C})$, pelo que T_{ad} é superior ao valor arbitrado de 2200 K. Recorde-se, todavia, que T_{ad} terá de ser inferior ao valor calculado no exemplo 2.4: $T_{ad} = 2328$ K.

Assim, numa segunda iteração poderíamos tomar, por exemplo, $T_{ad} = 2300$ K e, de seguida, repetir o método de cálculo exemplificado acima. Após algumas iterações adicionais, de modo análogo, obteríamos finalmente $T_{ad} = 2246$ K, valor que é inferior em cerca de 80 K ao obtido no Exemplo 2.4.

Figura 2.2

Dados de entrada e de saída do programa PER para a combustão de propano em ar, em proporções estequiométricas, à pressão atmosférica.

DADOS DE ENTRADA		
Número de átomos de carbono no combustível	3	
Número de átomos de hidrogénio no combustível	8	
Número de átomos de oxigénio no combustível	0	
Número de átomos de azoto no combustível	0	
Razão de equivalência	1,000	
Temperatura [K] - estimativa inicial	2000,0	
Pressão [Pa]	101325,0	
Entalpia dos reagentes (kJ/kmol combustível)	-103847,0	
DADOS DE SAÍDA		
▪ Temperatura da chama e propriedades dos produtos da combustão		
Temperatura adiabática de chama [K]	= 2266,78	
Entalpia da mistura [J/kg]	= -0,1420E+06	
Calor específico da mistura c_p [J/kg-K]	= 0,227230E+04	
Razão entre os calores específicos c_p/c_v	= 1,1655	
Massa molar da mistura [kg/kmol]	= 28,0638	
Número de moles de combustível por mole de produtos	= 0,03838622	
▪ Frações molares das espécies em condições de equilíbrio		
H: 0,00046610	O: 0,00031115	N: 0,00000002
H ₂ : 0,00331507	OH: 0,00320690	CO: 0,01242792
NO: 0,00247177	O ₂ : 0,00587086	H ₂ O: 0,14839331
CO ₂ : 0,10273075	N ₂ : 0,72078613	

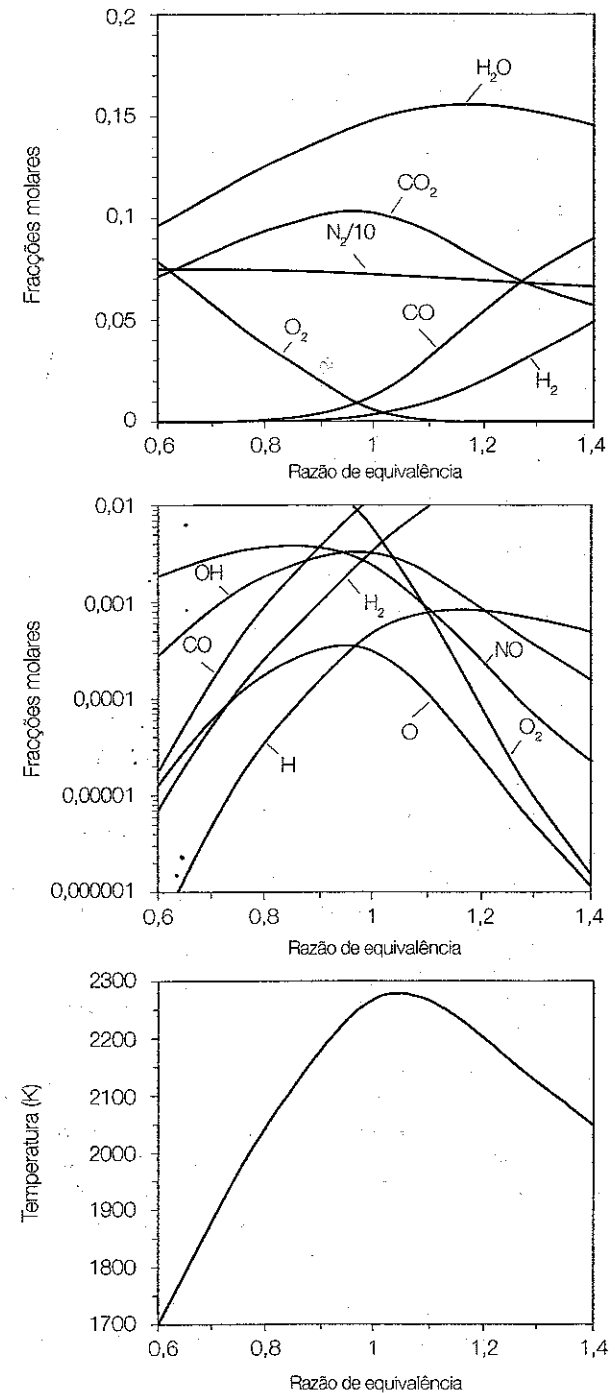
Nota-se que a fracção molar de CO é superior a 1% e a de O₂, H₂ e OH é superior a 0,1%, em resultado da dissociação.

Na Figura 2.3 são apresentados os gráficos da temperatura adiabática de chama e das fracções molares de equilíbrio para diferentes razões de equivalência. Verifica-se que, para uma mistura pobre, as principais espécies no estado de equilíbrio são o CO₂, H₂O, O₂ e N₂, enquanto para uma mistura rica se tem, como espécies principais, o CO₂, H₂O, CO, H₂ e N₂. O CO aparece em reduzida concentração para uma mistura pobre, o mesmo sucedendo com o O₂ no caso de uma mistura rica. As fracções molares de OH, O, H, N e NO são sempre inferiores a 0,4%, independentemente da razão de equivalência, pelo que é legítimo desprezar essas espécies num cálculo aproximado da temperatura adiabática de chama e da composição química de equilíbrio. Isto permite reduzir para 2 o número de equações não lineares, tornando viável um cálculo manual, como ilustrado no Exemplo 2.7.

A fracção molar de NO na Figura 2.3 é bastante superior à que se observa na maioria dos equipamentos de combustão, especialmente no caso de misturas pobres. Isto deve-se ao facto de as reacções de formação do NO serem

Figura 2.3

Temperatura adiabática de chama e fracções molares de equilíbrio em função da razão de equivalência para a combustão de propano em ar, à pressão atmosférica, com os reagentes a 25 °C.



relativamente lentas, pelo que é necessário mais tempo para o NO atingir a condição de equilíbrio do que para as espécies químicas principais. Nos equipamentos de combustão, o tempo de residência, isto é, o tempo durante o qual a mistura reactiva permanece no interior do equipamento, é frequentemente inferior ao requerido para se completarem as reacções de formação do NO, ou seja para se atingir o equilíbrio químico. Em consequência disso, a fracção molar de NO que se observa é inferior à que se atinge nas condições de equilíbrio.

A temperatura adiabática de chama é máxima para uma razão de equivalência próxima da estequiométrica, mas na zona das misturas ricas ($\phi \approx 1,05$). Lembra-se que, se não houvesse dissociação, o máximo ocorreria exactamente para $\phi = 1$ (mistura estequiométrica). O facto de, com dissociação, a temperatura máxima se verificar para $\phi \approx 1,05$ resulta da variação da entalpia de combustão e da capacidade calorífica dos produtos, relacionadas através da equação (2.36), com a razão de equivalência. Tanto a entalpia de combustão como a capacidade calorífica dos produtos decrescem para $\phi > 1$. Contudo, quando ϕ aumenta desde 1 até 1,05, a capacidade calorífica dos produtos decresce mais rapidamente do que a entalpia de combustão, o que provoca um aumento da temperatura adiabática de chama. Quando ϕ aumenta para valores de $\phi > 1,05$, a capacidade calorífica dos produtos decresce mais lentamente do que a entalpia de combustão, o que justifica a diminuição da temperatura adiabática de chama.

A Figura 2.4 mostra o efeito da pressão na temperatura adiabática de chama e na composição química de equilíbrio para uma mistura estequiométrica de propano em ar. Verifica-se que, com o aumento de pressão, diminui a fracção molar de todas as espécies resultantes da dissociação do CO_2 e H_2O , nomeadamente o CO , H_2 , O , H e OH . Esta diminuição é compensada pelo aumento das fracções molares de CO_2 e H_2O . Este resultado comprova a análise anteriormente efectuada com base no princípio de Le Châtelier, isto é, a dissociação diminui com o aumento da pressão. Por sua vez, a temperatura adiabática de chama aumenta, dado que há uma maior conversão de reagentes em espécies completamente oxidadas (CO_2 e H_2O).

Os resultados apresentados nas Figuras 2.3 e 2.4 foram obtidos para reagentes a 25 °C. A influência da temperatura do ar na temperatura adiabática de chama é ilustrada na Figura 2.5 para uma mistura estequiométrica de propano e ar à pressão atmosférica. Verifica-se que a temperatura adiabática de chama aumenta de uma forma aproximadamente linear com o aumento da temperatura do ar. No entanto, o aumento da temperatura adiabática de chama é inferior ao aumento da temperatura do ar, em parte devido ao aumento do grau de dissociação e em parte devido ao maior calor específico dos produtos de combustão relativamente ao ar.

O aumento da temperatura adiabática de chama resultante do aumento da temperatura do ar permite uma economia no combustível para uma dada

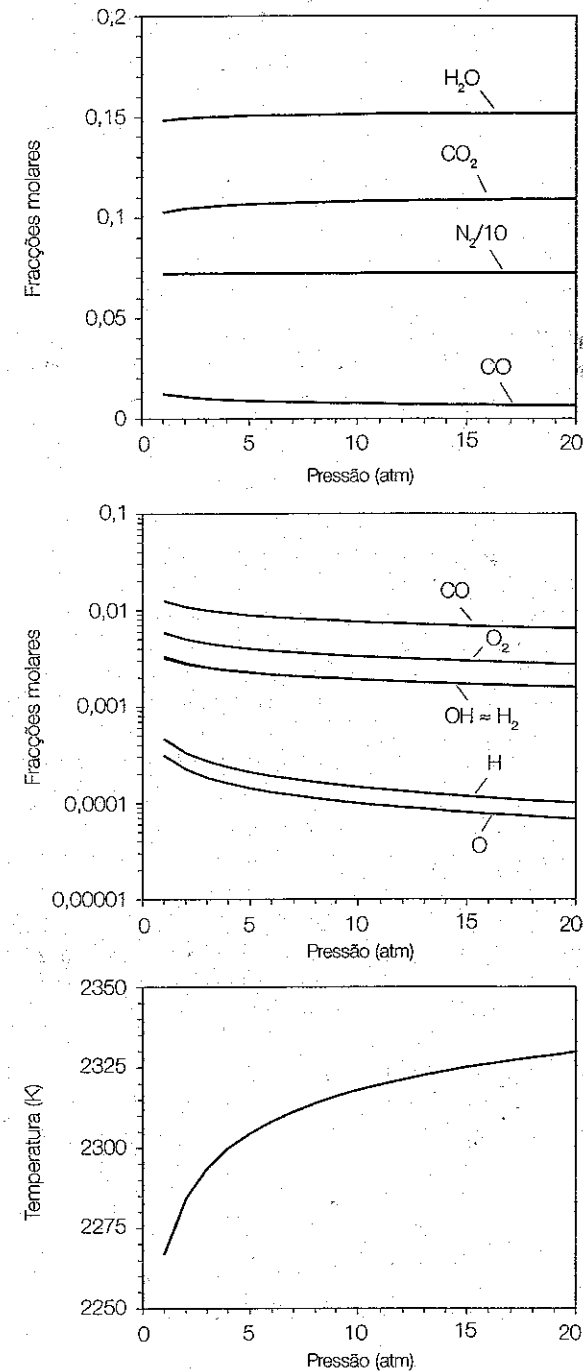
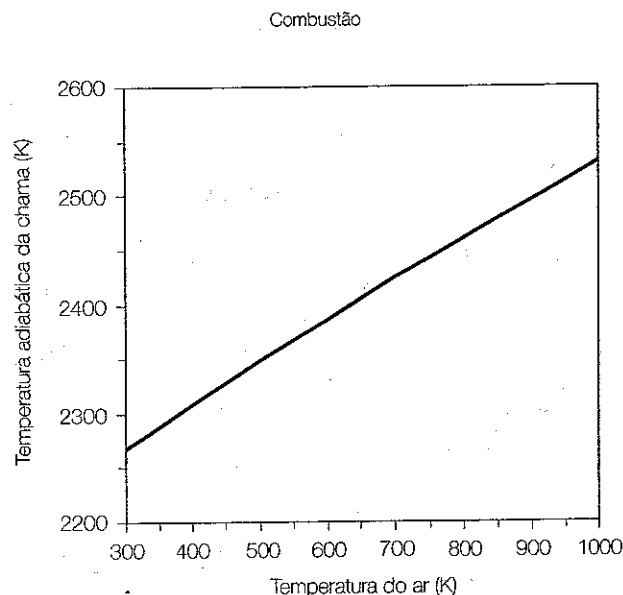


Figura 2.4
Temperatura adiabática de chama e fracções molares de equilíbrio em função da pressão para uma mistura estequiométrica de propano e ar, com os reagentes a 25 °C.

Figura 2.5
Temperatura adiabática de chama em função da temperatura do ar para uma mistura estequiométrica de propano e ar à pressão atmosférica.



potência. Por conseguinte, é frequente em equipamentos de combustão a utilização de um permutador de calor para pré-aquecimento do ar de combustão, aproveitando a energia dos produtos da combustão emitidos por esse equipamento. Este tipo de permutador de calor é designado por recuperador de calor. Uma desvantagem resultante do aumento da temperatura adiabática de chama é o aumento das emissões de NO_x , um poluente cujos níveis de emissão estão restringidos pela legislação ambiental.

Um processo de diminuir as emissões de NO_x à custa da diminuição da temperatura adiabática de chama, consiste na recirculação dos produtos da combustão. Neste método, os produtos da combustão emitidos pelo equipamento são parcialmente misturados com o oxidante e introduzidos novamente na câmara de combustão. A Figura 2.6 mostra a temperatura adiabática de chama para a combustão de propano, à pressão atmosférica, para diferentes percentagens de gases (produtos da combustão) recirculados e para diferentes temperaturas destes mesmos gases. Verifica-se um abaixamento da temperatura adiabática de chama, que é tanto mais acentuado quanto maior for a percentagem de gases recirculados e menor a temperatura desses gases. O abaixamento da temperatura adiabática de chama traduz-se, como referido anteriormente, na diminuição das emissões de NO_x , dado que a formação de NO_x depende fortemente da temperatura, diminuindo com a diminuição da temperatura.

A determinação da composição química de equilíbrio usando as constantes de equilíbrio tem algumas desvantagens, nomeadamente a necessidade de especificar as reacções químicas em equilíbrio, dificuldades numéricas quando a concentração de algumas espécies é muito pequena, dificuldade em tratar problemas com fases condensadas, isto é, espécies químicas nos

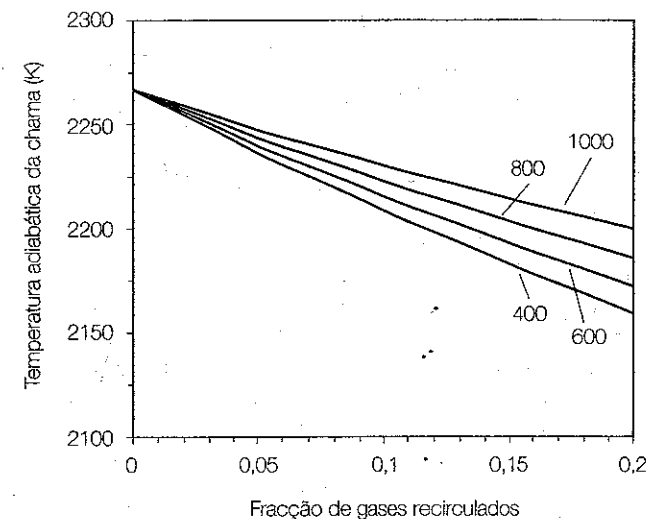


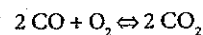
Figura 2.6
Temperatura adiabática de chama em função da fracção de produtos da combustão recirculados para a combustão de propano e ar à pressão atmosférica.

estados sólido e líquido, e dificuldade de generalização para incluir o efeito de gases não ideais. Por isso, foram desenvolvidos programas mais gerais e robustos para problemas de equilíbrio químico. Os dois programas mais divulgados são o da NASA, designado por CEC (Gordon e McBride, 1971), e o STANJAN (Reynolds, 1986). O programa de equilíbrio químico da NASA é baseado na minimização da energia livre de Gibbs, através de multiplicadores de Lagrange, não recorrendo a constantes de equilíbrio. O estado termodinâmico da mistura reactiva pode ser especificado através de seis combinações diferentes de variáveis termodinâmicas, incluindo os casos mais comuns de temperatura e pressão dadas ou de temperatura e volume prescritos. Pode também ser aplicado a vários tipos diferentes de problemas, para além do cálculo da composição química de equilíbrio, tais como detonações. Os dados termodinâmicos de mais de 400 espécies estão disponíveis no programa, para uma gama de temperaturas de 300 a 5000 K. O programa STANJAN é mais recente, sendo baseado no método dos potenciais químicos dos elementos, que desempenham o papel de multiplicadores de Lagrange.

QUESTIONÁRIO

- 2.1 Diga, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:
- A massa molar de uma mistura ideal é igual à soma das massas molares de cada espécie ponderadas pelas fracções molares dessas espécies.

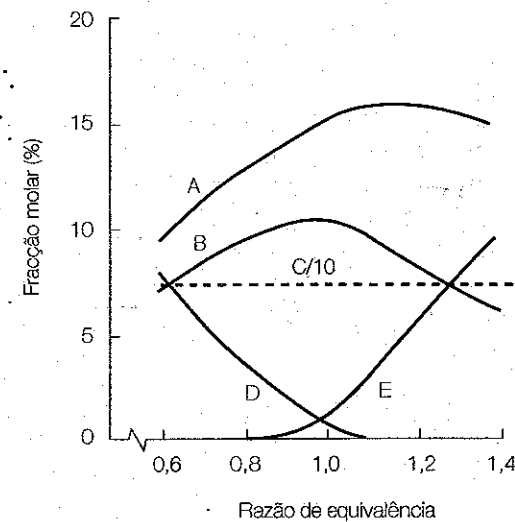
- b) Numa mistura rica, a razão de equivalência é maior do que 1.
 c) O coeficiente de excesso de ar é directamente proporcional à razão de equivalência.
- 2.2 Qual é o significado de estado padrão? Defina entalpia de formação padrão.
- 2.3 Defina os seguintes conceitos: entalpia de formação, entalpia de reacção e entalpia de combustão.
- 2.4 O que são os poderes caloríficos superior e inferior de um combustível? Qual a relação existente entre o poder calorífico e a entalpia de combustão?
- 2.5 Diga, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:
- A entalpia de combustão de uma substância altera-se com a temperatura.
 - A temperatura adiabática de chama, a pressão constante, aumenta com o aumento da temperatura dos reagentes.
 - Em dois recipientes adiabáticos, de diferentes dimensões, foi introduzida a mesma massa de ar e combustível à temperatura ambiente. Após a ignição da mistura, e uma vez atingidas condições de equilíbrio, o grau de dissociação é maior no recipiente mais pequeno.
- 2.6 Explique o conceito de equilíbrio químico.
- 2.7 Descreva brevemente a importância do equilíbrio no estudo de reacções químicas.
- 2.8 Qual é o significado físico da constante de equilíbrio? Qual a relação entre a constante de equilíbrio e a variação da energia livre de Gibbs de uma reacção química?
- 2.9 A 3000 K, que gás é mais provável dissociar-se para a forma monoatómica, H_2 ou N_2 ? Justifique.
- 2.10 Explique o princípio de Le Châtelier.
- 2.11 Considere a seguinte reacção em equilíbrio:



Preveja, se possível, justificando, em que sentido evolui o equilíbrio quando:

- Se adiciona CO e se remove CO_2 a volume constante.
- Se aumenta a temperatura e se diminui o volume.
- Se adiciona O_2 e se diminui o volume.
- Se adiciona CO e se aumenta a temperatura a volume constante.

- 2.12 A figura representa a composição de equilíbrio de algumas espécies químicas (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O e CO) resultantes da combustão de propano (C_3H_8) em ar à pressão atmosférica. Identifique-as.



PROBLEMAS

- 2.1 Considere a combustão de uma mistura gasosa com 75% de CH_4 e 25% de H_2 em ar. Determine:
- A razão estequiométrica ar/combustível.
 - As frações molares dos produtos de combustão, considerando combustão completa com 10% de excesso de ar.
- 2.2 A entalpia de combustão do etano gasoso (C_2H_6) a 25 °C tem o valor de - 47 484 kJ/kg considerando os produtos todos na fase gasosa. Calcule:

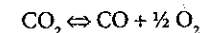
- a) A energia interna de combustão correspondente.
b) A entalpia de combustão a 540 °C.
- 2.3 O poder calorífico superior do octano líquido (C₈H₁₈) a 298 K é 47 893 kJ/kg e calor latente de vaporização é 363 kJ/kg. Determine a entalpia de formação do octano gasoso a 298 K.
- 2.4 Uma câmara de combustão queima octano líquido (C₈H₁₈) com excesso de ar, entrando os reagentes na câmara de combustão a 25 °C. A análise volúmica seca dos produtos de combustão conduziu aos seguintes resultados: O₂: 16%, CO₂: 3,4% e N₂: 80,6%.
- a) Determine o excesso de ar.
b) Calcule a temperatura de combustão adiabática, supondo que não há dissociação dos produtos de combustão.
- 2.5 A tabela seguinte lista os resultados de um ensaio, após o estabelecimento de condições estacionárias, a uma caldeira para produção de vapor sobreaquecido. A caldeira é alimentada a gás natural através de um queimador convencional.

Caudal de combustível	150 m ³ /h
Temperatura dos reagentes à entrada da caldeira	25 °C
Temperatura dos produtos de combustão à saída da caldeira	227 °C
Composição volúmica do combustível (%)	CH ₄ : 88 H ₂ : 2 CO ₂ : 3 N ₂ : 7
Análise volúmica seca dos produtos de combustão (%)	O ₂ : 1,1 CO ₂ : 10,8 N ₂ : 88,1

Determine:

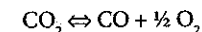
- a) A razão mássica ar/combustível.
b) O poder calorífico superior do combustível.
c) A quantidade de calor transferida para a água, por unidade de massa de combustível queimado, admitindo que as perdas de calor através das paredes da caldeira representam 3% do poder calorífico inferior do combustível.
- 2.6 Com base em dados da função de Gibbs, determine a constante de equilíbrio K_p para a reacção $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}$ a 298 e 2000 K. Compare os resultados obtidos com os valores de K_p listados na Tabela A4.1 do Apêndice 4.

- 2.7 Considere a reacção de dissociação do dióxido de carbono:



A 10 atm e 3000 K, as fracções molares de equilíbrio de uma dada mistura de CO₂, CO e O₂ são 0,6783, 0,2144 e 0,1072, respectivamente. Calcule a constante de equilíbrio K_p para esta situação.

- 2.8 Considere de novo a reacção de dissociação do dióxido de carbono:



Determine a composição de equilíbrio, isto é, as fracções molares de CO₂, CO e O₂, quando a razão entre o número de átomos de carbono e oxigénio é $\frac{1}{2}$. A temperatura é 2000 K e a pressão 1 atm.

- 2.9 Reformule o problema apresentado no Exemplo 2.6 de forma a incluir as espécies químicas OH, O e H. Estabeleça o sistema de equações que lhe permite determinar a nova composição de equilíbrio, isto é, as fracções molares de H₂, O₂, OH, O, H e H₂O.
- 2.10 Recorrendo ao método usado no Exemplo 2.7, determine a temperatura adiabática de chama para a combustão do propano em ar, para uma mistura estequiométrica em condições PTP, supondo que estão presentes no estado de equilíbrio as seguintes seis espécies químicas: CO₂, H₂O, O₂, CO, H₂ e N₂. Compare os resultados obtidos (temperatura adiabática de chama e fracções molares das espécies em condições de equilíbrio) com os valores listados na Figura 2.2.

Capítulo 3

Cinética química

3.1 INTRODUÇÃO

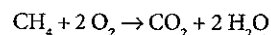
Em determinados processos de combustão, as reacções químicas são muito rápidas comparativamente aos processos de transporte, pelo que o estado de equilíbrio químico, abordado no capítulo anterior, fornece uma descrição adequada do sistema reactivo. Porém, noutros processos de combustão, as reacções químicas são mais lentas ou da mesma ordem de grandeza temporal dos processos de transporte, pelo que é essencial quantificar a taxa a que ocorrem as reacções químicas. Determinados fenómenos, tais como a ignição e a extinção de uma chama, são directamente influenciados por essas taxas. Assim, este capítulo é dedicado ao estudo dos aspectos essenciais da cinética química. A cinética química é a parte da química que trata das taxas das reacções e dos factores que influenciam essas taxas. Informação mais aprofundada sobre este assunto pode ser encontrada, por exemplo, em Benson (1960), Gardiner (1984) e Laidler (1987).

Na secção 3.2 é estabelecida a distinção entre uma reacção global e reacções elementares. A secção seguinte apresenta as expressões das taxas de reacção para ambos os tipos de reacções e a definição de ordem de reacção. No caso de reacções elementares, as reacções são distinguidas de acordo com a sua molecularidade. Por fim, é exemplificado o cálculo da evolução temporal da concentração de uma espécie numa reacção elementar. Na secção 3.4 mostra-se como a constante de reacção, anteriormente introduzida como um factor de proporcionalidade, pode ser deduzida por via teórica, através da teoria das colisões. Este desenvolvimento realça os factores de

que depende a constante de reacção, merecendo especial destaque a energia de activação. A constante de reacção é expressa na forma da equação de Arrhenius e depois generalizada para ter em conta o papel da temperatura na pré-exponencial. A influência da temperatura na taxa de reacção é também analisada. Na secção 3.5 é formulada a expressão da taxa de reacção para um mecanismo de reacção genérico, sendo primeiro ilustrado o procedimento para um mecanismo relativamente simples. É ainda deduzida a relação entre as constantes de reacção e a constante de equilíbrio. A análise da influência da pressão na constante de reacção é o tópico da secção 3.6. Na última secção são apresentados alguns conceitos básicos sobre mecanismos de reacção.

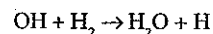
3.2 REACÇÃO GLOBAL E REACÇÕES ELEMENTARES

O efeito global da reacção química entre um combustível e um oxidante pode ser expresso através de uma reacção química global. Considerando, por exemplo, a reacção do metano com o oxigénio, a reacção global pode ser expressa do seguinte modo:



Contudo, esta equação química descreve apenas o estado inicial e o estado final do processo de reacção e não o modo como essa reacção tem lugar a nível molecular. De facto, a probabilidade de uma molécula de metano colidir com duas moléculas de oxigénio, quebrando-se as ligações C-H da molécula de metano e a ligação O=O das duas moléculas de oxigénio, e formando-se uma molécula de CO₂ e duas moléculas de H₂O é tão reduzida que, na prática, pode ser tomada como igual a zero. A descrição simplista traduzida pela reacção global pode ser útil na resolução de determinados problemas, mas não fornece uma descrição adequada que permita explicar o modo como se desenrola a reacção a nível molecular.

Na realidade, a reacção de um combustível com um oxidante envolve um certo número de reacções elementares em que participam espécies químicas intermédias. As espécies químicas intermédias podem ser elementos ou moléculas estáveis, tais como C₂H₂ ou H₂, ou radicais, tais como H, OH, etc. Os radicais são espécies químicas instáveis, reactivas, cujos átomos ou moléculas têm electrões desemparelhados, e cujas concentrações em condições de equilíbrio, a temperaturas normais, são muito reduzidas. Uma reacção designa-se por elementar quando ocorre, a nível molecular, exactamente como descrito pela equação da reacção química. Por exemplo, a reacção



é uma reacção elementar. Resulta da quebra da ligação entre os dois átomos

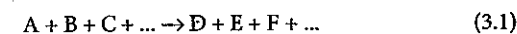
da molécula de hidrogénio e da subsequente captura de um desses átomos pelo radical OH, formando-se a molécula de H₂O. Portanto, há uma ligação que se quebra e uma nova ligação que se forma. A experiência mostra que as moléculas de vapor de água não são formadas mediante a colisão de três moléculas, duas de H₂ e uma de O₂. Pelo contrário, espécies intermédias tais como o H, O e OH intervêm no mecanismo de reacção.

O conjunto de reacções elementares necessário para descrever uma reacção global é designado por mecanismo de reacção. Os mecanismos de reacção dos combustíveis envolvem geralmente um número elevado de reacções elementares, que pode ascender a várias centenas. Estes mecanismos são desenvolvidos com base num misto de teoria e de experimentação, não sendo conhecido o verdadeiro mecanismo de reacção para a generalidade dos combustíveis. Aquilo que existe são mecanismos de reacção para os combustíveis mais comuns, propostos por diferentes autores, geralmente com diferenças a nível de reacções elementares e/ou das taxas dessas mesmas reacções, e testados para determinadas gamas de pressão e temperatura. O desenvolvimento destes mecanismos constitui um campo de investigação em plena actividade, que transcende o âmbito deste texto.

3.3 TAXA DE REACÇÃO

3.3.1 Taxa de uma reacção global

Consideremos a reacção global



A experiência mostra que a taxa de reacção da espécie química A pode ser expressa do seguinte modo:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k[\text{A}]^a [\text{B}]^b [\text{C}]^c \dots \quad (3.2)$$

A taxa de reacção é uma medida da velocidade a que se processa a reacção química. Quanto maior for a velocidade da reacção química, maior é a taxa de reacção e mais rapidamente se dá a conversão de reagentes em produtos. O sinal negativo na equação (3.2) traduz a diminuição da concentração da espécie A ao longo do tempo. A equação mostra que a taxa de consumo do reagente A é proporcional às concentrações dos reagentes, sendo *k* o factor de proporcionalidade, designado por constante de reacção. Esta designação, apesar de generalizada, é enganadora, porquanto a constante de reacção não é uma constante no sentido matemático do termo. É, em geral, uma função da temperatura, variando fortemente com a temperatura. Os expoentes *a*, *b*,

c, \dots são as ordens de reacção em relação às espécies A, B, C, ... A soma de todos os expoentes é a ordem global da reacção. As unidades da constante de reacção são $(\text{kmol}/\text{m}^3)^{1-(a+b+c+\dots)}/\text{s}$. Portanto, dependem da ordem global, conforme facilmente se conclui através da análise da equação (3.2).

Para reacções globais, os expoentes a, b, c, \dots são obtidos por ajustamento da expressão (3.2) a dados experimentais e, em geral, não são números inteiros. De facto, podem até ser negativos e função do tempo e das condições experimentais. Além disso, para reacções globais, a equação (3.2) é, em geral, válida apenas numa gama limitada de pressões e temperaturas. Diferentes expressões para k e diferentes valores dos expoentes são necessários para cobrir uma vasta gama de temperaturas.

3.3.2 Taxa de uma reacção elementar

As reacções elementares podem ser classificadas em unimoleculares, bimoleculares ou trimoleculares, consoante o número de moléculas dos reagentes na equação da reacção elementar. Reacções envolvendo a colisão de mais de três moléculas são extremamente raras e irrelevantes em combustão.

As reacções unimoleculares descrevem o rearranjo molecular (transformação de um isómero noutro isómero da mesma espécie química) ou decomposição de uma espécie:



As reacções unimoleculares são de ordem um, sendo a taxa de reacção dada por:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (3.4)$$

Para reacções unimoleculares, a constante de reacção tem unidades de s^{-1} .

As reacções bimoleculares são as mais frequentes e envolvem a colisão entre duas espécies químicas:



ou



As reacções bimoleculares são, em geral, de segunda ordem, sendo a taxa de reacção dada por

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (3.6a)$$

para a reacção (3.5a) e por

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k[A]^2 \quad (3.6b)$$

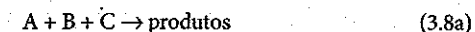
para a reacção (3.5b). O factor 2 aparece na equação (3.6b) porque duas moléculas da espécie A estão presentes nos reagentes e são consumidas na reacção. As unidades da constante de reacção para reacções bimoleculares são $\text{m}^3/(\text{kmol s})$.

Se, no caso da reacção (3.5a), a concentração da espécie B for muito superior à da espécie A, então a concentração de B é aproximadamente constante. Nestas condições, pode ser introduzida uma nova constante de reacção, $k' = k[B]$, sendo então a taxa de reacção expressa como

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'[A] \quad (3.7)$$

Nestas condições, a reacção bimolecular (3.5a) comporta-se como sendo de ordem um. Contudo, k' inclui a concentração de B e depende, portanto, da pressão. Esta situação ocorre com alguma frequência quando o excesso de ar é muito elevado, sendo então B a espécie oxidante.

As reacções trimoleculares são do tipo



As reacções trimoleculares são, em geral, de terceira ordem, sendo a taxa de reacção para as reacções (3.8a) e (3.8b) dadas, respectivamente, por

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B][C] \quad (3.9a)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k[A]^2[B] \quad (3.9b)$$

Para reacções trimoleculares, as unidades da constante de reacção são $\text{m}^6/(\text{kmol}^2 \text{s})$.

No caso de a concentração de uma das espécies dos reagentes ser constante, verifica-se uma situação semelhante à descrita anteriormente para as reacções bimoleculares, isto é, a reacção comporta-se como sendo de segunda ordem. Seja, por exemplo, o caso de na reacção (3.9a) a concentração da espécie C ser constante. Então, definindo k' como o produto $k[C]$, vem

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'[A][B] \quad (3.10)$$

Uma outra situação bastante comum é a de uma das espécies, que identificaremos por M, permanecer quimicamente inerte durante a reacção. Seja, por exemplo, a reacção



A espécie M, que se comporta como um catalisador, pode ser qualquer espécie química presente no sistema reactivo. Esta espécie M tem características ligeiramente diferentes nos reagentes e nos produtos. Por exemplo, supondo que A e B na equação (3.11) são radicais e que C é uma espécie estável, então a energia libertada na formação da espécie C a partir das espécies A e B é absorvida por essa espécie M, sob a forma de energia cinética. Se não houvesse essa transmissão de energia, a espécie C dissociar-se-ia, originando novamente as espécies A e B. A taxa de reacção da espécie A é então dada por

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B][M] \quad (3.12)$$

O valor de [M] é calculado através da soma das concentrações de todas as espécies químicas presentes no sistema reactivo ponderadas pelas respectivas eficiências catalíticas, z_i :

$$[M] = \sum_{i=1}^N z_i [X_i] \quad (3.13)$$

As eficiências catalíticas traduzem as diferentes taxas de reacção associadas a diferentes espécies. Por exemplo, se a espécie M for H_2O , a reacção (3.11) processa-se a uma taxa diferente do que se a espécie M for O_2 .

3.3.3 Taxa de reacção num sistema com volume variável

As expressões das taxas de reacção apresentadas anteriormente pressupõem que o volume do sistema reactivo permanece constante ao longo do tempo. Se não for esse o caso, essas expressões terão de ser modificadas de modo a ter em conta a variação do volume. Consideremos, por exemplo, a reacção bimolecular (3.5a), cuja taxa de reacção é dada por (3.6a) para um sistema com volume constante. Suponhamos agora que o volume do sistema varia ao longo do tempo. Nesse caso, de acordo com a equação (2.9) podemos escrever

$$[A] = \frac{n_A}{V} \quad (3.14)$$

Derivando ambos os termos em ordem ao tempo resulta

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} - \frac{n_A}{V^2} \frac{dV}{dt} \quad (3.15)$$

O primeiro membro desta equação representa a variação, ao longo do tempo, do número de moles da espécie A por unidade volume. Consequentemente, inclui o efeito da variação do volume do sistema reactivo, tal como expresso pelo segundo termo do segundo membro da equação. O primeiro termo do segundo membro traduz a variação do número de moles da espécie A por unidade de tempo e por unidade de volume. É, portanto, proporcional às concentrações dos reagentes, sendo a constante de reacção o factor de proporcionalidade. Logo, tem-se:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] - \frac{[A]}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.16)$$

Obtém-se, assim, a generalização da equação (3.6a) para sistemas reactivos com volume variável no tempo. As outras expressões para as taxas de reacção anteriormente apresentadas podem ser generalizadas de modo semelhante.

3.3.4 Evolução temporal da concentração de uma espécie numa reacção elementar

A evolução da concentração de uma espécie ao longo do tempo pode ser determinada resolvendo a equação da taxa de reacção para essa espécie, desde que sejam conhecidas as concentrações iniciais dos reagentes. Seja, por exemplo, a reacção unimolecular (3.3) e designemos por $[A]_0$ a concentração inicial da espécie A. A equação (3.4) pode ser facilmente integrada, conduzindo a:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) \quad (3.17)$$

Assim, a concentração de A varia exponencialmente ao longo do tempo:

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad (3.18)$$

→ variação de A
ao longo do tempo
(reacção unimolecular)

Consideremos agora a reacção bimolecular (3.5a). Vejamos como calcular a evolução ao longo do tempo de [A]. Tem-se

$$\frac{d[\text{prod}]}{dt} = k[A][B] \quad (3.19)$$

Por outro lado,

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[\text{prod}]}{dt} \quad (3.20)$$

Integrando estas equações entre o instante inicial e um instante t arbitrário obtém-se:

$$[A] - [A]_0 = [B] - [B]_0 = -[\text{prod}] \quad (3.21)$$

Substituindo estas relações em (3.19) resulta

$$\frac{d[\text{prod}]}{dt} = k([A]_0 - [\text{prod}])([B]_0 - [\text{prod}]) \quad (3.22)$$

Esta equação pode ser expressa do seguinte modo, assumindo que $[B]_0 \neq [A]_0$ (se $[B]_0 = [A]_0$ ter-se-ia $[A] = [B]$; nesse caso, a equação da taxa de reacção (3.6b) poderia ser integrada directamente, conduzindo ao resultado pretendido):

$$\frac{[B]_0 - [A]_0}{([A]_0 - [\text{prod}])([B]_0 - [\text{prod}])} \frac{d[\text{prod}]}{dt} = k([B]_0 - [A]_0) \quad (3.23)$$

Rearranjando o primeiro membro desta igualdade e integrando ambos os membros obtém-se

$$\int_0^{[\text{prod}]} \left\{ \frac{1}{[A]_0 - [\text{prod}]} - \frac{1}{[B]_0 - [\text{prod}]} \right\} d[\text{prod}] = \int_0^t k([B]_0 - [A]_0) dt \quad (3.24)$$

ou

$$\ln \left(\frac{[B]_0 - [\text{prod}]}{[A]_0 - [\text{prod}]} \right) \Big|_0^{[\text{prod}]} = k([B]_0 - [A]_0)t \quad (3.25)$$

Assim,

$$\ln \left(\frac{[B]_0 - [\text{prod}]}{[A]_0 - [\text{prod}]} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} \right) = k([B]_0 - [A]_0)t \quad (3.26)$$

e, explicitando a constante de reacção,

$$k = \frac{1}{t([B]_0 - [A]_0)} \ln \left(\frac{[A]_0([B]_0 - [\text{prod}])}{[B]_0([A]_0 - [\text{prod}])} \right) = \frac{1}{t([B]_0 - [A]_0)} \ln \left(\frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \right) \quad (3.27)$$

Explicitando [B] em função de [A] na equação (3.21) e substituindo em (3.27) obtém-se

$$k = \frac{1}{t([B]_0 - [A]_0)} \ln \left(\frac{[A]_0([A] - [A]_0 + [B]_0)}{[B]_0[A]} \right) \quad (3.28)$$

Daqui resulta, após algumas manipulações algébricas,

$$[A] = [A]_0 \frac{[A]_0 - [B]_0}{[A]_0 - [B]_0 \exp[kt([B]_0 - [A]_0)]} \quad (3.29)$$

3.4 CONSTANTE DE REACÇÃO

3.4.1 Frequência de colisão

No caso de reacções elementares, a constante de reacção pode ser estimada por via teórica. Nesta secção iremos mostrar como, considerando o caso mais comum de reacções bimoleculares, traduzido pela equação (3.5a).

A teoria das colisões para reacções bimoleculares, a despeito das limitações que lhe são reconhecidas, fornece uma base teórica para podermos estabelecer uma relação funcional para a constante de reacção. A fim de determinar a frequência de colisões de moléculas de duas espécies, consideremos primeiro uma molécula de diâmetro σ que se desloca com velocidade uniforme v e que colide com moléculas idênticas, em repouso. Suponhamos que o livre percurso médio dessa molécula, isto é, a distância média percorrida entre duas colisões sucessivas, é elevado comparativamente ao diâmetro. A Figura 3.1 ilustra a ocorrência, ou não, de colisão entre a molécula que

Exemplo 3.1

Na reacção global $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$, a taxa de reacção global é dada por:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -1,3 \times 10^8 \exp(-24\ 358/T) [CH_4]^{-0,3} [O_2]^{1,3}$$

em que é utilizado o sistema de unidades CGS (cm, s, mol, kcal, K).

- a) Identifique a ordem de reacção em relação ao CH_4 .
- b) Identifique a ordem de reacção em relação ao O_2 .
- c) Qual é a ordem global da reacção?

Resolução

- a) A ordem de reacção em relação ao CH_4 é -0,3.
- b) A ordem de reacção em relação ao O_2 é 1,3.
- c) A ordem global da reacção é -0,3 + 1,3 = 1.

Exemplo 3.2

Considere a decomposição do octano, C_8H_{18} , traduzida pela reacção $C_8H_{18} \rightarrow C_4H_9 + C_4H_9$.

- a) Escreva a equação da taxa de reacção para a referida decomposição do octano.
- b) Diga como se deverão representar graficamente as concentrações medidas de C_8H_{18} em função do tempo para se obter uma evolução linear?
- c) Calcule o tempo ao fim do qual a concentração de C_8H_{18} é metade do seu valor inicial, à temperatura de 1500 K, sabendo que $k = 10^{16} \exp(-40\ 895/T)$ 1/s.

Resolução

- a) A equação da taxa de reacção para a decomposição do octano nos radicais C_4H_9 é:

$$\frac{d[C_8H_{18}]}{dt} = -2k[C_8H_{18}] \tag{E3.2-1}$$

- b) Integrando a equação (E3.2-1) obtém-se:

$$\ln \left(\frac{[C_8H_{18}]_t}{[C_8H_{18}]_0} \right) = -2kt \tag{E3.2-2}$$

em que $[C_8H_{18}]_0$ é a concentração inicial de octano. Consequentemente, a concentração de $[C_8H_{18}]_t$ deverá representar-se em escala logarítmica para se obter uma evolução linear.

- c) Da equação (E3.2-2) conclui-se que o tempo, $t_{1/2}$, ao fim do qual se tem $[C_8H_{18}]_t = [C_8H_{18}]_0/2$ é:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k} \ln \left(\frac{[C_8H_{18}]_0}{[C_8H_{18}]_0/2} \right) = \frac{1}{2 \times 10^{16} \exp(-40\ 895/1500)} \ln(2) = 2 \times 10^{-5} \text{ s}$$

se desloca à velocidade v e uma molécula em repouso. Verifica-se facilmente que ocorre colisão quando a distância entre os centros das duas moléculas é inferior a σ , ou seja, quando as duas moléculas estão contidas no interior de uma superfície cilíndrica de diâmetro 2σ . Assim, a região do espaço atravessada pela molécula num intervalo de tempo Δt e na qual é possível a ocorrência de colisões é uma região de geometria cilíndrica cujo volume é igual a $v(\pi\sigma^2)\Delta t$. Admitindo que as moléculas em repouso estão aleatoriamente distribuídas no espaço, e sendo nN_{AV}/V o número dessas moléculas por unidade de volume (n é o número de moles e $N_{AV} = 6,023 \times 10^{26}$ moléculas/kmol é o número de Avogadro), então o número de colisões por unidade de tempo, designado por frequência de colisão, Z , é dado por

$$Z = \left(\frac{nN_{AV}}{V} \right) v (\pi\sigma^2) \tag{3.30}$$

Dado que, na realidade, todas as moléculas estão em movimento, a teoria das colisões mostra que, para moléculas com velocidade média \bar{v} , dada pela teoria cinética dos gases, a frequência de colisão excede pelo factor $\sqrt{2}$ a frequência dada pela equação (3.30). Tem-se então

$$Z = \sqrt{2} \left(\frac{nN_{AV}}{V} \right) \bar{v} (\pi\sigma^2) \tag{3.31}$$

frequência de colisão

com

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \tag{3.32}$$

velocidade média das moléculas

em que $k_B = 1,381 \times 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann e m é a massa de uma molécula. No caso mais geral de colisões entre moléculas de diâmetros diferentes, a frequência de colisão de uma molécula da espécie A com molé-

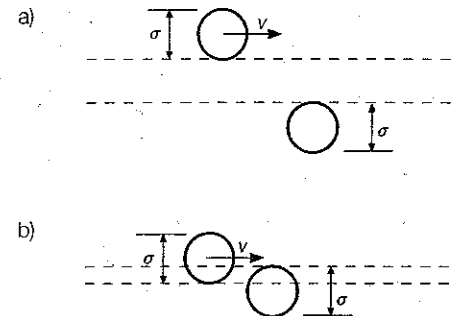


Figura 3.1
Possibilidade de ocorrência de colisão entre duas moléculas.
a) Não há colisão;
b) Ocorre colisão.

culas da espécie B é dada por

$$Z = \sqrt{2} \left(\frac{n_B N_{AV}}{V} \right) \bar{v}_A (\pi \sigma_{AB}^2) \quad (3.33)$$

frequência de colisões para moléculas em movimento (com $\sigma_A \neq \sigma_B$)

em que σ_{AB} é o diâmetro médio, isto é, $\sigma_{AB} = 0,5 (\sigma_A + \sigma_B)$. Num sistema reactivo existem muitas moléculas das espécies presentes, pelo que o que nos interessa não é a frequência de colisão de uma molécula da espécie A com moléculas da espécie B, dada pela equação (3.33), mas sim a frequência de colisão de moléculas da espécie A com moléculas da espécie B, Z_{AB} , ou seja, o número de colisões entre moléculas das espécies A e B por unidade de tempo. A frequência de colisão Z_{AB} por unidade de volume é obtida multiplicando Z pelo número de moléculas da espécie A por unidade de volume e usando uma velocidade média apropriada:

$$\frac{Z_{AB}}{V} = \left(\frac{n_A N_{AV}}{V} \right) \left(\frac{n_B N_{AV}}{V} \right) \sqrt{\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2} (\pi \sigma_{AB}^2) \quad (3.34)$$

ou, eliminando as velocidades com base na equação (3.32),

$$\frac{Z_{AB}}{V} = \left(\frac{n_A N_{AV}}{V} \right) \left(\frac{n_B N_{AV}}{V} \right) \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} (\pi \sigma_{AB}^2) \quad (3.35)$$

em que

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.36)$$

3.4.2 Energia de activação

A ocorrência de uma colisão entre duas moléculas, uma da espécie A e outra da espécie B, não significa que ocorra necessariamente reacção química. A probabilidade de uma colisão originar reacção química é dada pelo produto de dois factores: um factor energético e um factor geométrico.

De acordo com Arrhenius, só as moléculas que possuem uma energia cinética superior a um certo valor, designado por energia de activação, E_a , é que reagem e dão origem a produtos. A fracção de colisões em que a energia das moléculas é superior à energia de activação é dada pelo factor $\exp(-E_a/R_0 T)$, designado por factor de Boltzmann.

A energia de activação pode ser interpretada como uma barreira de energia que os reagentes têm de ultrapassar de modo a que seja possível a formação de produtos, conforme ilustrado na Figura 3.2. Esta barreira de energia

*Z = frequência de colisões de uma espécie A com várias da espécie B
Z_{AO} = frequência de colisões de vários A com vários B*

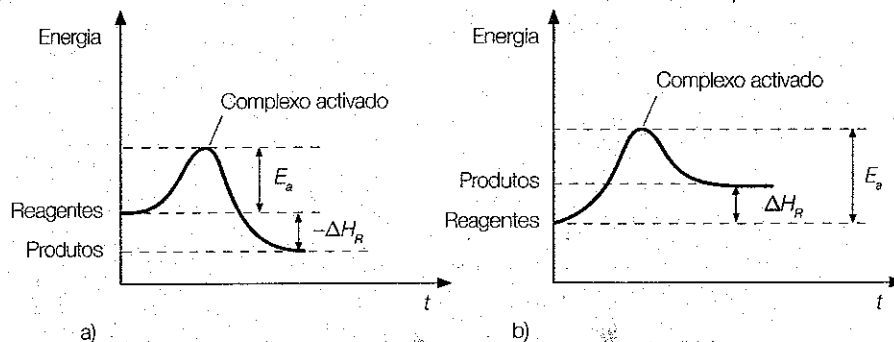


Figura 3.2
Variação de energia numa reacção elemental.
a) Reacção exotérmica;
b) Reacção endotérmica.

pode corresponder à energia de ligação numa molécula (por exemplo, em reacções de dissociação, a energia de activação é aproximadamente igual à energia da ligação química que é quebrada na dissociação da molécula), mas pode ser bastante inferior se novas ligações químicas forem formadas na sequência da quebra das ligações originais. A formação dos produtos da reacção é precedida pela formação de uma espécie química intermédia, um agregado designado por complexo activado, associado ao estado de energia máxima do sistema reactivo. A Figura 3.2 mostra também que a energia de activação das reacções directa e inversa é diferente. Para reacções exotérmicas, a energia de activação da reacção directa é inferior à da reacção inversa, sendo a diferença entre estas energias de activação igual à entalpia de reacção. Para reacções endotérmicas verifica-se exactamente o contrário. Em geral, quanto mais exotérmica for uma reacção, menor é a sua energia de activação.

A ocorrência de uma reacção química é também condicionada pela orientação das moléculas que colidem e pela sua estrutura molecular. Por exemplo, na reacção entre os radicais H e OH com formação de H₂O é mais provável a ocorrência de reacção se o radical H colidir com o átomo de oxigénio do radical OH do que se colidir com o átomo de hidrogénio do OH, uma vez que a molécula de H₂O tem ligações químicas da forma H-O-H. Designaremos por S a probabilidade de a orientação das moléculas numa colisão permitir a ocorrência de reacção química.

3.4.3 Equação de Arrhenius

A taxa de reacção da espécie química A pode ser relacionada com a frequência de colisão Z_{AB} do seguinte modo:

$$\frac{d[A]}{dt} = - \left(\frac{Z_{AB}}{V} \right) \left[S \exp \left(- \frac{E_a}{R_0 T} \right) \right] \frac{1}{N_{AV}} \quad (3.37)$$

probabilidade de uma colisão gerar reacção química

Ludwig Eduard Boltzmann (1844 - 1906)

Famoso físico austríaco, nascido em Viena, graduou-se em física em 1863 e obteve o doutoramento em 1866, na Universidade de Viena, com uma tese sobre a teoria cinética dos gases. Lecionou física matemática e física experimental na Universidade de Graz e matemática na Universidade de Viena. Em 1890 foi para a Universidade de Munique, como Professor de física teórica, regressando três anos depois a Viena, onde permaneceu até ao fim da carreira, com excepção de uma breve passagem pela Universidade de Leipzig. Em 1885 foi nomeado membro da Academia Austríaca das Ciências. As principais contribuições científicas de Boltzmann foram no domínio da teoria cinética dos gases e constituem um pilar da mecânica estatística clássica. Boltzmann estabeleceu a distribuição de velocidades das moléculas de um gás, em colaboração com J. Maxwell, bem como a relação entre entropia e probabilidade. Demonstrou um teorema que expressa o aumento da entropia num processo irreversível. Deduziu, por via teórica o teorema de Stefan-Boltzmann, que havia sido experimentalmente descoberto por J. Stefan, e que permite determinar a quantidade de energia emitida por radiação por um corpo negro a uma dada temperatura. As suas contribuições foram determinantes para o desenvolvimento posterior da mecânica quântica.



Svante August Arrhenius (1859 - 1927)



Químico sueco, nascido em Vik, estudou na Universidade de Upsala e no Instituto de Física da Academia Sueca das Ciências. Doutorou-se em 1884 com uma tese sobre a condutibilidade eléctrica das soluções electrolíticas, na qual identificou o papel preponderante dos iões, mas que não foi devidamente valorizada pelo júri. No fim desse ano, tornou-se docente de química-física na Universidade de Upsala, passando posteriormente por Riga, Würzburg, Graz e Amsterdão. Em 1891 assumiu o cargo de "reader" (categoria inferior a de professor em alguns países) na actual Universidade de Estocolmo. Em 1895 foi promovido a professor, tendo-se dedicado ao estudo da química-física. Foi eleito membro da Academia Sueca das Ciências em 1901. Foi o primeiro sueco a ser galardoado com o prémio Nobel da Química, em 1903, devido ao trabalho desenvolvido no doutoramento, o qual se tornara amplamente reconhecido. Em 1905 aceitou o cargo de presidente do Instituto Nobel para a Física e Química, em Estocolmo. A partir de então dedicou-se ao estudo de outros assuntos, tais como bioquímica, geologia, astronomia, cosmologia física e astrofísica. Em particular, estudou a importância do CO₂ no efeito de estufa, um assunto de grande actualidade. Em 1909 foi admitido como membro estrangeiro da Royal Society. Foi condecorado com a primeira medalha Willard Gibbs em 1911, nos Estados Unidos, e com a medalha Faraday em 1914.

De facto, Z_{AB}/V [número de moléculas/(m³s)] representa, como vimos, o número de colisões entre moléculas das espécies A e B por unidade de volume e de tempo. O termo da equação (3.37) entre parêntesis rectos, adimensional, representa a probabilidade de uma colisão originar reacção química. Por sua vez, $1/N_{AV}$ é o número de quilomoles por molécula. Consequentemente, o segundo membro da equação (3.37) fornece o número de quilomoles da espécie A que reagem por unidade de volume e de tempo, o que é precisamente a taxa de reacção da espécie A. O sinal negativo advém de a reacção originar o consumo dessa espécie.

Substituindo a equação (3.35) em (3.37) e atendendo à definição de concentração molar (equação 2.9), obtém-se

$$\frac{d[A]}{dt} = -N_{AV}\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \left[\text{Sexp}\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \right] [A][B] \quad (3.38)$$

Comparando esta equação com a equação (3.6a) tem-se que

$$k = N_{AV}\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \left[\text{Sexp}\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \right] \quad (3.39)$$

estimativa de S para uma reacção bimolecular

Vemos assim que a teoria das colisões permite deduzir uma expressão para a constante de reacção de uma reacção elementar bimolecular. Esta expressão permite estimar a constante de reacção, mas não conduz a valores quantitativamente fidedignos. Além disso, a teoria das colisões não permite determinar nem a energia de activação E_a nem o factor geométrico S . É necessário recorrer a teorias mais avançadas, que postulam a estrutura das moléculas e o processo de formação e quebra das ligações químicas, para calcular a constante de reacção com base em princípios teóricos (Gardiner, 1972; Benson, 1960). Se a gama de temperaturas de interesse não for muito ampla, a constante de reacção pode ser expressa através da seguinte expressão empírica, designada por equação de Arrhenius:

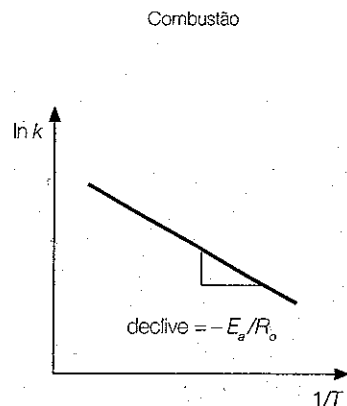
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \quad (3.40)$$

independente das concentrações de A e B
factor pré-exponencial

em que o factor A , designado por pré-exponencial, inclui o efeito dos termos que multiplicam o factor de Boltzmann na equação (3.39). De acordo com a equação (3.40), a constante de reacção é independente das concentrações e depende apenas da temperatura, sendo a variação de $\ln k$ linear com o inverso da temperatura, conforme mostra a Figura 3.3.

É importante sublinhar, todavia, que a equação (3.40) é apenas uma aproximação da realidade, sendo por vezes inadequada para descrever a evolução de k numa vasta gama de temperaturas. De facto, o factor pré-

Figura 3.3
Variação da constante de reacção com a temperatura para a equação de Arrhenius.



-exponencial na equação (3.39) depende da temperatura, mas essa dependência é ignorada na equação (3.40). É possível usar a equação (3.40) com determinados valores de A e E_a adequados para temperaturas baixas e com valores diferentes para temperaturas elevadas. Contudo, é mais comum usar a seguinte forma modificada da equação de Arrhenius:

$$k = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right)$$

equação de Arrhenius modificada (3.41)

em que o expoente b tem em conta a influência da temperatura no termo que multiplica o factor de Boltzmann. Os valores de A , b e E_a são parâmetros que, embora possam ser estimados por via teórica, são geralmente obtidos por via experimental e encontram-se tabelados para as reacções elementares comuns em combustão. No entanto, a incerteza experimental é, por vezes, elevada. De facto, a medição das constantes de reacção é uma tarefa complexa e a incerteza associada às constantes de reacção pode ser, em certos casos, da ordem de 100% ou mais. A equação (3.41) é aplicável independentemente de a reacção elementar ser unimolecular, bimolecular ou trimolecular.

3.4.4 Taxa de reacção em unidades do sistema internacional

Embora em cinética química seja comum exprimir as taxas de reacção usando concentrações molares, nas equações de transporte de espécies químicas é habitual as taxas de reacção serem expressas em unidades do sistema internacional [$\text{kg}/(\text{m}^3 \text{s})$].

Consideremos a reacção bimolecular (3.5a). A taxa de reacção da espécie A é dada por (3.6a), podendo ser expressa em unidades do Sistema Internacional recorrendo à equação (2.16):

$$R_A = M_A \frac{d[A]}{dt} = -M_A k [A][B] = -M_A k \left(\frac{\rho y_A}{M_A}\right) \left(\frac{\rho y_B}{M_B}\right) \quad (3.42)$$

Suponhamos que a constante de reacção é dada pela equação (3.39), resultante da teoria das colisões. Então, substituindo (3.39) em (3.42) obtém-se a seguinte expressão para a taxa de reacção de uma espécie A , R_A [$\text{kg}/(\text{m}^3 \text{s})$]:

$$\begin{aligned} R_A &= -M_A N_{AV} \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \left[\text{Sexp}\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \right] \left(\frac{\rho y_A}{M_A}\right) \left(\frac{\rho y_B}{M_B}\right) \\ &= -\rho^2 y_A y_B \sqrt{T} \frac{1}{M_B} N_{AV} \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{AB}}} \left[\text{Sexp}\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.43)$$

Introduzindo a lei dos gases perfeitos resulta

$$R_A = -\rho^2 y_A y_B T^{-3/2} \frac{1}{R^2 M_B} N_{AV} \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{AB}}} \left[\text{Sexp}\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \right] \quad (3.44)$$

ou

$$R_A = -k^* \rho^2 y_A y_B T^{-3/2} \exp\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \quad (3.45a)$$

com

$$k^* = \frac{1}{R^2 M_B} N_{AV} \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{AB}}} S \quad (3.45b)$$

em que k^* é uma constante que depende apenas das espécies A e B , sendo independente das suas concentrações, da pressão e da temperatura.

Suponhamos agora que a constante de reacção é expressa através da equação de Arrhenius (3.40). Nesse caso, substituindo (3.40) em (3.42) obtém-se

$$\begin{aligned} R_A &= -M_A A \exp\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \left(\frac{\rho y_A}{M_A}\right) \left(\frac{\rho y_B}{M_B}\right) \\ &= -\rho^2 y_A y_B \frac{A}{M_B} \exp\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Introduzindo a lei dos gases perfeitos resulta

$$R_A = -\rho^2 y_A y_B T^{-2} \frac{A}{R^2 M_B} \exp\left(-\frac{E_a}{R_0 T}\right) \quad (3.47)$$

ou

$$R_A = -A^* p^2 y_A y_B T^{-2} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \quad (3.48a)$$

com

$$A^* = \frac{A}{R^2 M_B} \quad (3.48b)$$

Consideremos agora o caso da reacção global (3.1) com taxa de reacção dada por (3.2) e constante de reacção dada pela equação de Arrhenius (3.40). A taxa de reacção em unidades SI é dada por

$$\begin{aligned} R_A &= -M_A A \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) [A]^a [B]^b [C]^c \dots \\ &= -M_A A \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \left(\frac{\rho y_A}{M_A}\right)^a \left(\frac{\rho y_B}{M_B}\right)^b \left(\frac{\rho y_C}{M_C}\right)^c \dots \\ &= -A^* y_A^a y_B^b y_C^c \dots p^{a+b+c+\dots} T^{-a-b-c-\dots} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \end{aligned} \quad (3.49a)$$

em que

$$A^* = A \frac{M_A}{M_A^a M_B^b M_C^c} R^{-a-b-c-\dots} \quad (3.49b)$$

A pressão constante, a evolução qualitativa da taxa de reacção em função da temperatura está esquematicamente representada na Figura 3.4. Para temperaturas baixas, a taxa de reacção é desprezável, uma vez que o termo exponencial é muito pequeno. Para temperaturas moderadas, à medida que a temperatura aumenta, a taxa de reacção, em valor absoluto, aumenta também e de modo muito significativo, devido ao efeito do termo exponencial nas equações anteriores para R_A , o qual prevalece sobre os restantes. Mas com o aumento da temperatura, as fracções mássicas de A e B diminuem, por efeito da reacção química. Assim, atinge-se uma situação em que o efeito da diminuição de $y_A y_B T^{-3/2}$ na equação (3.45a), ou de termos semelhantes nas equações (3.48a) e (3.49a), compensa o aumento do termo exponencial, atingindo então a taxa de reacção o seu valor máximo, em valor absoluto. Continuando a aumentar a temperatura, a influência da diminuição do termo $y_A y_B T^{-3/2}$ na equação (3.45a) prevalece sobre o aumento do termo exponencial, o qual tende assimptoticamente para 1, de tal modo que a taxa de reacção decai de um modo relativamente rápido para valores desprezáveis.

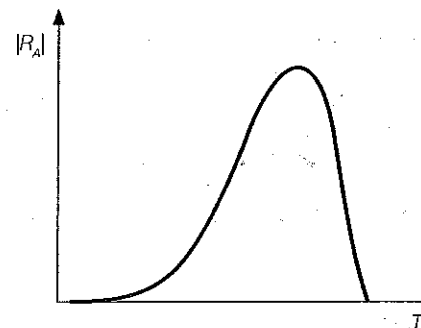
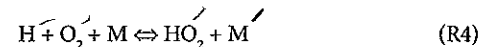
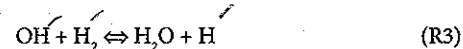
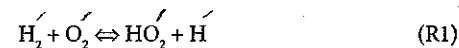


Figura 3.4
Evolução típica da taxa de reacção com a temperatura para pressão constante.

3.5 TAXAS DE REACÇÃO PARA MECANISMOS DE REACÇÃO GENÉRICOS

3.5.1 Aplicação a um mecanismo simples

Vimos anteriormente que uma reacção global se processa a nível molecular através de um conjunto de reacções elementares que constituem o mecanismo de reacção. Para determinarmos a taxa de reacção de uma determinada espécie química é necessário ter em conta as taxas de todas as reacções elementares em que essa espécie química intervém. Antes de apresentarmos as expressões para um mecanismo geral, iremos apresentar um caso relativamente simples onde é mais fácil entender o procedimento geral. Consideremos, então, o seguinte conjunto de reacções elementares:



Designemos por k_{jm} a constante da m -ésima reacção directa (reacção que se processa da esquerda para a direita, isto é, os reagentes encontram-se do lado esquerdo do símbolo \rightleftharpoons e os produtos do lado direito) e por k_{im} a constante da m -ésima reacção inversa (reacção que se processa da direita para a esquerda, isto é, os reagentes encontram-se do lado direito do símbolo \rightleftharpoons e os produtos do lado esquerdo). Consideremos, por exemplo, a taxa de reacção do O_2 . Esta espécie intervém nas reacções R1, R2 e R4, e em cada uma destas reacções é necessário ter em conta que tanto a reacção directa como

a inversa originam uma variação da concentração de O_2 . Haverá, portanto, seis parcelas no cálculo da taxa de reacção do O_2 . Numa reacção em que haja consumo de O_2 , o sinal da respectiva parcela é negativo, ao passo que numa reacção onde haja formação de O_2 , o sinal é positivo. Por outro lado, em cada reacção, a taxa de reacção é directamente proporcional à concentração dos reagentes, sendo a constante dessa reacção o factor de proporcionalidade. Com estes dados, podemos escrever a seguinte expressão para a taxa de reacção do O_2 :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{b1}[HO_2][H] + k_{b2}[OH][O] + k_{b4}[HO_2][M] - k_{f1}[H_2][O_2] - k_{f2}[H][O_2] - k_{f4}[H][O_2][M] \quad (3.50)$$

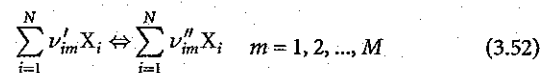
De modo análogo, a taxa de reacção do hidrogénio é dada por

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} = & k_{f1}[H_2][O_2] + k_{b2}[OH][O] + \\ & + k_{f3}[OH][H_2] + k_{b4}[HO_2][M] - \\ & - k_{b1}[HO_2][H] - k_{f2}[H][O_2] - \\ & - k_{b3}[H_2O][H] - k_{f4}[H][O_2][M] \end{aligned} \quad (3.51)$$

Facilmente se poderão agora escrever as expressões das taxas de reacção para as restantes espécies.

3.5.2 Aplicação a um mecanismo de reacção genérico

Seja um mecanismo constituído por M reacções no qual intervêm N espécies. As M equações químicas podem ser expressas do seguinte modo:



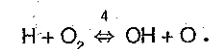
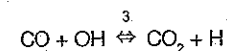
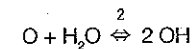
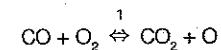
em que ν'_{im} e ν''_{im} são os coeficientes estequiométricos do lado dos reagentes e dos produtos, respectivamente, para a espécie i e a reacção m (quando aqui referimos os lados dos reagentes e dos produtos estamos a referir-nos à reacção directa). A título de exemplo, as Tabelas 3.1 e 3.2 indicam os valores destes coeficientes para o mecanismo de reacção considerado na secção 3.5.1.

De acordo com o princípio de conservação da massa tem-se que

$$\sum_{i=1}^N \nu_{im} M_i = 0 \quad m = 1, 2, \dots, M \quad (3.53)$$

Exemplo 3.3

Considere o mecanismo constituído pelas seguintes reacções elementares:



no qual as reacções directas e inversas são importantes.

- Indique quantas taxas de reacção são necessárias para descrever a evolução química de um sistema definido pelo mecanismo indicado.
- Exprima a taxa de reacção do OH em função das concentrações das espécies envolvidas no mecanismo e das constantes de reacção.

Resolução

- O número de taxas de reacção necessárias para descrever a evolução química de um sistema definido por um dado mecanismo é igual ao número de espécies químicas envolvidas nesse mecanismo. No caso presente, as espécies químicas envolvidas são CO, O_2 , CO_2 , O, H_2O , OH e H sendo, portanto, necessárias 7 taxas de reacção. Porém, tem-se

$$\sum_{i=1}^N \sigma[X_i]/dt = 0$$

Assim, uma vez conhecidas seis taxas de reacção, a sétima pode ser determinada através da equação anterior.

- O radical OH intervém nas reacções 2, 3 e 4. Assim, a taxa de reacção do OH é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} = & 2k_{r2}[O][H_2O] - k_{r3}[CO][OH] + k_{r4}[H][O_2] - \\ & - 2k_{b2}[OH]^2 + k_{b3}[CO_2][H] - k_{b4}[OH][O] \end{aligned}$$

em que k_{r2} , k_{r3} e k_{r4} designam as taxas das reacções directas 2, 3 e 4, respectivamente, e k_{b2} , k_{b3} e k_{b4} as taxas das reacções inversas.

em que

$$\nu_{im} = \nu''_{im} - \nu'_{im} \quad (3.54)$$

A taxa de reacção da espécie i num mecanismo com M reacções, $\dot{\omega}_i$ [kmol/(m³ s)], é dada por

$$\dot{\omega}_i = \sum_{m=1}^M \nu_{im} q_m \quad (3.55)$$

em que q_m é dado por

$$q_m = k_{fm} \prod_{j=1}^N [X_j]^{\nu'_{jm}} - k_{bm} \prod_{j=1}^N [X_j]^{\nu''_{jm}} \quad (3.56)$$

$\dot{\omega}_i$ coincide com $d[X_i]/dt$ para o mecanismo completo, isto é, considerando no cálculo de $d[X_i]/dt$ a contribuição de todas as reacções do mecanismo para a produção/consumo da espécie i . Substituindo a equação (3.56) em (3.55) resulta

$$\dot{\omega}_i = \frac{d[X_i]}{dt} = \sum_{m=1}^M \nu_{im} \left(k_{fm} \prod_{j=1}^N [X_j]^{\nu'_{jm}} - k_{bm} \prod_{j=1}^N [X_j]^{\nu''_{jm}} \right) \quad (3.57)$$

→ expressão geral para a taxa de reacção

Pode verificar-se que a aplicação desta equação ao cálculo de $d[O_2]/dt$ e $d[H]/dt$ para o mecanismo da secção 3.5.1 conduz às equações (3.50) e (3.51), como esperado. Apesar de a aplicação da equação (3.57) poder parecer desnecessariamente complicada em face do procedimento efectuado na secção 3.5.1, a equação (3.57) pode ser aplicada a qualquer mecanismo de reacção, o que permite uma implementação computacional muito mais flexível. Pelo contrário, o procedimento descrito na secção 3.5.1, apesar de mais expedito para um cálculo manual, carece de generalidade, pelo que não é adequado para um algoritmo computacional. O procedimento descrito nesta secção é utilizado, por exemplo, no software CHEMKIN (Kee *et al.*, 1980, 1989) para a resolução de problemas de cinética química.

A equação (3.57) pode ser expressa sob a seguinte forma, que explicita as incógnitas envolvidas

$$\frac{d[X_i]}{dt} = f_i([X_1], [X_2], \dots, [X_N]) \quad (3.58)$$

em que as concentrações são função do tempo. Escrevendo equações análogas para as N espécies químicas presentes no sistema reactivo, obtém-se um

$m \backslash i$	1-O ₂	2-H ₂	3-H ₂ O	4-HO ₂	5-O	6-H	7-OH	8-M
1	1	1	0	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0	1	0	0
3	0	1	0	0	0	0	1	0
4	1	0	0	0	0	1	0	1

$m \backslash i$	1-O ₂	2-H ₂	3-H ₂ O	4-HO ₂	5-O	6-H	7-OH	8-M
1	0	0	0	1	0	1	0	0
2	0	0	0	0	1	0	1	0
3	0	0	1	0	0	1	0	0
4	0	0	0	1	0	0	0	1

Tabela 3.1

Coefficientes estequiométricos ν'_{im} para o mecanismo de reacção da secção 3.5.1.

Tabela 3.2

Coefficientes estequiométricos ν''_{im} para o mecanismo de reacção da secção 3.5.1.

sistema de N equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, que pode ser resolvido uma vez conhecidas as concentrações iniciais de todas as espécies químicas (estamos a admitir que as concentrações são apenas função do tempo, isto é, que o sistema reactivo é homogéneo, não havendo fluxos convectivos nem difusivos; se não for esse o caso, então é necessário resolver também simultaneamente as equações de conservação da massa, quantidade de movimento e energia, conforme se descreve no próximo capítulo). Em geral, a temperatura é também desconhecida, o que requer a solução simultânea de mais uma equação, resultante do princípio da conservação da energia.

Uma vez que a taxa de variação das concentrações de diferentes espécies químicas é, em geral, diferente, sendo vulgar haver variações de várias ordens de grandeza consoante as espécies, as escalas de tempo podem também diferir em várias ordens de grandeza. Esta disparidade de escalas de tempo é comum em sistemas reactivos porque as reacções que envolvem radicais tendem a ser muito mais rápidas do que as reacções que envolvem espécies estáveis. Em consequência disso, as concentrações de algumas espécies podem variar lentamente ao longo do tempo, enquanto outras variam rapidamente. Um sistema de equações diferenciais com estas características é designado por rígido ("stiff", na literatura inglesa). A diversidade de escalas temporais tem implicações importantes na solução numérica do sistema de equações diferenciais, requerendo um método de solução estável. A instabilidade é geralmente evitada recorrendo a métodos de solução implícitos. Existem diversos métodos e software robustos para solução deste tipo de problemas (ver, por exemplo, Gear, 1971, Hindmarsh, 1980, Kee *et al.*, 1980, 1989, Radhakrishnan, 1994).

3.5.3 Relação entre as constantes de reacção e a constante de equilíbrio

A incerteza associada às constantes de reacção pode ser significativa, conforme referido anteriormente. Em contraste, as constantes de equilíbrio, que assentam em dados experimentais sobre propriedades termodinâmicas, são conhecidas com uma precisão muito boa na generalidade dos casos. Este facto pode ser explorado para se determinar a constante da reacção inversa à custa da constante da reacção directa, ou vice-versa, consoante aquela das duas constantes que seja conhecida com maior precisão. Para isso, é necessário ter em conta que a taxa da reacção directa é igual à taxa da reacção inversa em condições de equilíbrio. Assim, consideremos a reacção elementar



A taxa de reacção da espécie A é dada por

$$\frac{d[A]}{dt} = -ak_f[A]^a[B]^b + ak_b[C]^c[D]^d \quad (3.60)$$

Em condições de equilíbrio, a taxa de reacção é nula, pelo que

$$k_f[A]^a[B]^b = k_b[C]^c[D]^d \quad (3.61)$$

Consequentemente, a constante de equilíbrio expressa em concentrações molares, K_c , dada pela equação (2.82), é igual ao quociente entre a constante da reacção directa e a constante da reacção inversa:

$$K_c(T) = \frac{k_f(T)}{k_b(T)} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (3.62)$$

3.6 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA CONSTANTE DE REACÇÃO

Vimos anteriormente que uma reacção bimolecular pode comportar-se como sendo de primeira ordem. Nesta secção é apresentada uma explicação deste facto. Este comportamento está associado à influência da pressão e foi estudado por Lindemann, que propôs uma explicação tendo por base uma sequência de três reacções elementares. Consideremos então a reacção



Exemplo 3.4

Considerando que

$$k_f = 1,82 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{38370}{T}\right) \text{ cm}^3/(\text{mol s})$$

para a reacção $O + N_2 \rightarrow NO + N$.

- Determine a constante da reacção inversa, isto é, $NO + N \rightarrow O + N_2$, à temperatura de 3000 K.
- Repita a alínea anterior para uma temperatura de 2100 K e diga a que temperatura é que, em condições de equilíbrio, as concentrações de [O] e [N₂] são maiores relativamente às concentrações de [NO] e [N].

Resolução

- A equação (3.62) relaciona o quociente das constantes das reacções directa, k_f , e inversa, k_b , com a constante de equilíbrio expressa em concentrações molares, K_c . Por outro lado, para a reacção $O + N_2 \rightarrow NO + N$ é $K_c = K_p$, de acordo com a equação (2.84). Assim, pode-se escrever:

$$\frac{k_f(T)}{k_b(T)} = K_c(T) = K_p(T)$$

Para determinarmos a constante da reacção inversa à temperatura de 3000 K, necessitamos, portanto, de calcular os valores de k_f e K_p àquela temperatura. A constante da reacção directa a 3000 K é:

$$k_f = 1,82 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{38370}{3000}\right) = 50,75 \times 10^7 \text{ cm}^3/(\text{mol s})$$

Por outro lado, à semelhança do Exemplo 2.5, K_p pode ser obtido a partir de dados da função de Gibbs e da equação (2.78b):

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{R_o T}\right)$$

em que, da equação (2.75), é:

$$\Delta G^\circ(T) = \bar{g}_{f,NO}^\circ(T) + \bar{g}_{f,N}^\circ(T) - \bar{g}_{f,O}^\circ(T) - \bar{g}_{f,N_2}^\circ(T)$$

Para $T = 3000$ K, das Tabelas A2.8, A2.9, A2.10 e A2.13 do Apêndice 2, respectivamente, obtém-se:

$$\bar{g}_{\text{N}_2}^{\circ}(T) = 0$$

$$\bar{g}_{\text{FN}}^{\circ}(T) = 279\,094 \text{ kJ/kmol}$$

$$\bar{g}_{\text{NO}}^{\circ}(T) = 52\,426 \text{ kJ/kmol}$$

$$\bar{g}_{\text{O}}^{\circ}(T) = 54\,554 \text{ kJ/kmol}$$

Logo:

$$\Delta G^{\circ}(T) = 276\,966 \text{ kJ/kmol}$$

Regressando agora à equação (2.78b), obtém-se:

$$K_p = \exp\left(-\frac{276\,966}{8,314 \times 3000}\right) = 1,50 \times 10^{-5}$$

Finalmente, é:

$$k_b = \frac{k_f}{K_p} = \frac{50,75 \times 10^7}{1,50 \times 10^{-5}} = 33,83 \times 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol s})$$

b) Seguindo a alínea anterior, a constante da reacção directa a 2100 K é:

$$k_f = 1,82 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{38\,370}{2100}\right) = 2,113 \times 10^5 \text{ cm}^3/(\text{mol s})$$

enquanto K_p é

$$K_p = \exp\left(-\frac{288\,494}{8,314 \times 2100}\right) = 6,67 \times 10^{-8}$$

e, finalmente k_b é

$$k_b = \frac{k_f}{K_p} = \frac{2,113 \times 10^5}{6,67 \times 10^{-8}} = 3,168 \times 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol s})$$

Verifica-se que o valor de K_p (ou k_f/k_b) é menor à temperatura de 2100 K e, como tal, as concentrações de [O] e [N₂] são maiores que as concentrações de [NO] e [N] a esta temperatura, em comparação com o que se verifica a 3000 K.

em que M é uma espécie química que permanece quimicamente inerte durante a reacção. De acordo com Lindemann, esta reacção pode ser vista como constituída pelo seguinte mecanismo:



Sejam k_f , k_b e k_p as constantes destas três reacções, respectivamente. Neste mecanismo, uma molécula da espécie A colide com uma molécula da espécie inerte M, sendo parte da energia cinética de M transferida para A, cujo estado excitado, mais energético, foi representado por A* (equação 3.64a). Esta molécula A excitada pode colidir com outra molécula inerte M, ocorrendo a reacção inversa (equação 3.64b) ou, alternativamente, dissociar-se em produtos (equação 3.64c).

As taxas de reacção de A e de A* podem ser escritas do seguinte modo:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A][M] + k_b[A^*][M] \quad (3.65)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_f[A][M] - k_b[A^*][M] - k_p[A^*] \quad (3.66)$$

A molécula excitada A* é fortemente reactiva, pelo que tende a desaparecer rapidamente uma vez formada, quer através da reacção (3.64b) quer através da reacção (3.64c). Por isso, é uma boa aproximação tomar $d[A^*]/dt = 0$. Nestas condições, de (3.66) resulta

$$[A^*] = \frac{k_f[A][M]}{k_b[M] + k_p} \quad (3.67)$$

enquanto de (3.65) se tem

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_f k_p}{k_b[M] + k_p} [A][M] = -k_{\text{diss}}[A] \quad (3.68)$$

em que k_{diss} é uma função das constantes de reacção e da concentração da espécie M. Atendendo a que a concentração de uma espécie é directamente proporcional à pressão, enquanto as constantes de reacção são independentes da pressão, tem-se

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{d[A]}{dt} = - \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{k_f k_p}{k_b + \frac{k_p}{[M]}} [A] = - \frac{k_f k_p}{k_b} [A] = -k_{diss, \infty} [A] \quad (3.69)$$

Por sua vez

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{d[A]}{dt} = - \lim_{p \rightarrow 0} \frac{k_f k_p}{k_b [M] + k_p} [A][M] = -k_f [A][M] = -k_{diss, 0} [A] \quad (3.70)$$

→ altas pressões (LM) desproporcional
→ baixas pressões (menor de LM)

Consequentemente, para pressões elevadas a reacção bimolecular (3.63) é de primeira ordem, com uma constante de reacção aproximadamente igual a $k_f k_p / k_b$, enquanto para pressões baixas a reacção é de segunda ordem com uma constante de reacção k_f .

Em muitos sistemas reactivos, a pressão nem é muito elevada nem muito baixa, pelo que os casos limite traduzidos pelas equações (3.69) e (3.70) não são boas aproximações. Para tratar a gama de pressões intermédias, Troe (1975) propôs o uso de uma escala de pressões adimensional representada a partir das duas constantes de reacção para os casos limite $p \rightarrow 0$ e $p \rightarrow \infty$:

$$\frac{k_{diss, 0}}{k_{diss, \infty}} = \frac{k_b}{k_p} [M] \quad (3.71)$$

Este quociente é adimensional, pois k_b e k_p têm dimensões diferentes, mas as dimensões de $k_b [M]$ e k_p são iguais (ver equação 3.66). Das definições de k_{diss} e $k_{diss, \infty}$, dadas pelas equações (3.68) e (3.69), respectivamente, e da relação entre $k_{diss, 0}$ e $k_{diss, \infty}$, dada pela equação (3.71), resulta

$$\frac{k_{diss}}{k_{diss, \infty}} = \frac{k_b [M]}{k_b [M] + k_p} = \frac{\frac{k_b}{k_p} [M]}{\frac{k_b}{k_p} [M] + 1} = \frac{\frac{k_{diss, 0}}{k_{diss, \infty}}}{\frac{k_{diss, 0}}{k_{diss, \infty}} + 1} \quad (3.72)$$

→ para pressões intermédias

Para pressões elevadas $k_{diss}/k_{diss, \infty} \rightarrow 1$, enquanto para pressões baixas $k_{diss}/k_{diss, \infty}$ varia linearmente com $[M]$ e, consequentemente, com a pressão. A Figura 3.5 ilustra este comportamento.

Uma análise semelhante pode ser feita para reacções do tipo $A + B + M \rightarrow$ produtos, as quais se comportam como sendo de segunda ordem para pressões elevadas e de terceira ordem para pressões baixas.

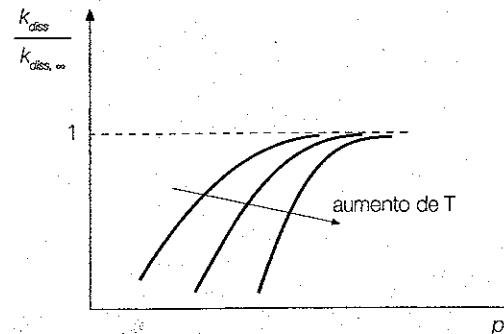


Figura 3.5
Influência da pressão na constante de reacção para a reacção $A + M \rightarrow$ produtos.

3.7 CONCEITOS ELEMENTARES DE MECANISMOS DE REACÇÃO

O número de reacções elementares requerido para descrever a reacção global de um combustível é, frequentemente, da ordem das centenas de reacções, conforme referido anteriormente. A utilização de mecanismos com um número tão elevado de reacções é computacionalmente exigente, ou mesmo proibitiva no caso de escoamentos turbulentos. Deste modo, há todo o interesse em reduzir o número de reacções constituintes do mecanismo, mantendo uma descrição suficientemente precisa do processo de combustão. Para isso é necessário identificar reacções pouco relevantes e introduzir hipóteses que permitam obter um mecanismo reduzido. Este assunto transcende o âmbito do presente texto, pelo que nos limitaremos a abordar duas técnicas mais comuns, designadamente a hipótese de estado estacionário, também frequentemente referida como estado quase estacionário, e a hipótese de equilíbrio químico parcial. Apresentaremos depois o conceito de reacção em cadeia e identificaremos diferentes tipos de reacção, tomando como exemplo o mecanismo de reacção para o hidrogénio.

3.7.1 Aproximação de estado estacionário

Consideremos um exemplo baseado em Warnatz *et al.* (1996) de um mecanismo constituído pelas duas reacções elementares seguintes:



Sejam k_a e k_b as constantes das reacções (3.73a) e (3.73b), respectivamente. As taxas de reacção das espécies A, B e C podem ser escritas do seguinte modo

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A] \quad (3.74a)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_A [A] - k_B [B] \quad (3.74b)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_B [B] \quad (3.74c)$$

Suponhamos que as concentrações iniciais das três espécies são conhecidas e iguais a $[A]_0$, $[B]_0 = 0$ e $[C]_0 = 0$. Nestas condições, as equações (3.74) podem ser resolvidas, conduzindo ao seguinte resultado

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_A t) \quad (3.75a)$$

$$[B] = [A]_0 \frac{k_A}{k_A - k_B} [\exp(-k_B t) - \exp(-k_A t)] \quad (3.75b)$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_A}{k_A - k_B} \exp(-k_B t) + \frac{k_B}{k_A - k_B} \exp(-k_A t) \right] \quad (3.75c)$$

Suponhamos que $k_B \gg k_A$, isto é, que a espécie B é fortemente reactiva e que, uma vez formada a partir da reacção relativamente lenta (3.73a), é rapidamente consumida por via da reacção (3.73b). Nestas condições, a concentração da espécie B é muito baixa e a sua taxa de consumo é aproximadamente igual à sua taxa de formação, pelo que se pode utilizar a aproximação de estado estacionário para esta espécie, segundo a qual a sua concentração não varia ao longo do tempo (esta aproximação foi já usada na secção 3.6 ao estabelecer-se a equação 3.67). Tem-se assim

$$\frac{d[B]}{dt} = k_A [A] - k_B [B] = 0 \quad (3.76)$$

Nestas condições, a equação (3.75a) permanece válida. Por sua vez, exprimindo [B] em função de [A] na equação (3.76) e substituindo em (3.74c) resulta

$$\frac{d[C]}{dt} = k_A [A] = k_A [A]_0 \exp(-k_A t) \quad (3.77)$$

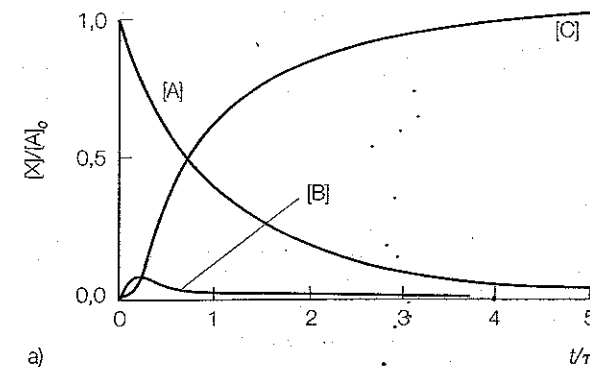
Resolvendo esta equação obtém-se

$$[C] = [A]_0 [1 - \exp(-k_A t)] \quad (3.78)$$

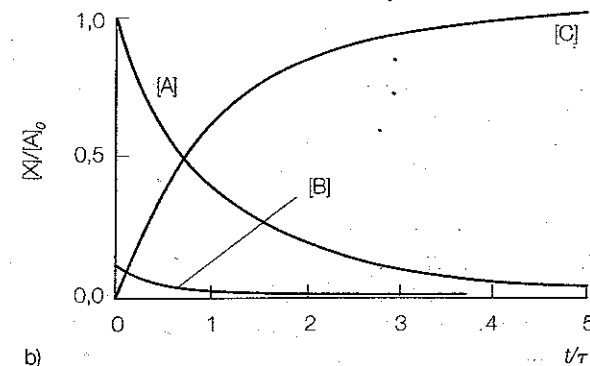
A equação (3.78) pode também ser obtida a partir de (3.75c) tomando o limite quando $k_B \gg k_A$, o que mostra que é uma boa aproximação de (3.75c) quando essa relação entre constantes se verifica, isto é, em condições de estado estacionário para a espécie B. A Figura 3.6 comprova a qualidade da aproximação para o caso em que $k_B/k_A = 10$, revelando que só no início da reacção é que se nota alguma diferença entre as duas soluções.

A aproximação de estado estacionário é tipicamente aplicável a radicais muito reactivos cuja concentração, após aumentar no início da reacção, permanece aproximadamente constante devido a serem consumidos rapidamente logo após a sua formação, de tal modo que as suas taxas de produção e consumo são aproximadamente iguais.

Como segundo exemplo, consideremos o mecanismo de Zeldovich, o qual descreve o processo de formação do NO a partir do oxigénio do ar:



a)

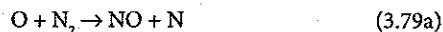


b)

Figura 3.6

Evolução das concentrações das espécies ao longo do tempo para o mecanismo de reacção traduzido pelas equações (3.73) para $k_B/k_A = 10$. a) Solução exacta (equação 3.75); b) Aproximação de estado estacionário (equações 3.75a, 3.76 e 3.78).

O símbolo [X] designa a concentração da espécie genérica X, que pode ser A, B ou C. A constante de tempo, τ , em abcissas, é o tempo ao fim do qual a concentração da espécie A é igual a $[A]_0/\exp(1)$; neste exemplo, $\tau = 1/k_A$. (Adaptado de Warnatz et al., 1996.)



Sejam k_1 e k_2 as constantes destas duas reacções, respectivamente. A primeira destas duas reacções é lenta, controlando o processo de formação do NO, enquanto a segunda é muito rápida. Consequentemente, após uma fase inicial transitória e rápida em que a concentração do radical N aumenta, os átomos de N formados através da primeira reacção são rapidamente consumidos pela segunda reacção. A aproximação de estado estacionário pode, por isso, ser aplicada a esta espécie, o que conduz a

$$\frac{d[\text{N}]}{dt} = k_1[\text{O}][\text{N}_2] - k_2[\text{N}][\text{O}_2] \approx 0 \quad (3.80)$$

e

$$[\text{N}] = \frac{k_1[\text{O}][\text{N}_2]}{k_2[\text{O}_2]} \quad (3.81)$$

Embora a aproximação de estado estacionário de uma espécie assuma que a concentração dessa espécie não varia com o tempo, ela pode variar lentamente, conforme mostra a Figura 3.6b. Neste exemplo, a taxa de variação do radical N pode ser estimada do seguinte modo

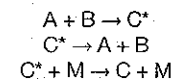
$$\frac{d[\text{N}]}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{k_1[\text{O}][\text{N}_2]}{k_2[\text{O}_2]} \right) \quad (3.82)$$

3.7.2 Aproximação de equilíbrio parcial

Em determinadas condições, um conjunto de reacções elementares, com taxas de reacção elevadas, pode atingir um estado de quase equilíbrio, enquanto uma ou mais reacções, com taxas de reacção menores, ainda decorrem, isto é, ainda estão longe de atingir o estado de equilíbrio. Por exemplo, em processos de combustão, as reacções que envolvem a formação de NO são em geral bastante mais lentas do que as reacções de formação dos principais produtos de combustão, nomeadamente CO_2 e H_2O . Suponhamos que se pretende determinar a taxa de reacção de uma espécie que intervém numa das reacções mais lentas, tal como por exemplo a concentração de NO, e consideremos o mecanismo de Zeldovich apresentado anteriormente. A taxa de formação do NO é dada por

Exemplo 3.5

Considere a reacção $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{M}$, a qual é constituída pelo seguinte mecanismo:



Sejam k_f , k_b e k_p as constantes destas três reacções, respectivamente. Deduza os valores da constante da reacção $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{M}$ para os casos limite de $\rho \rightarrow 0$, k_p , e $\rho \rightarrow \infty$, k_{∞} , em função de k_f , k_b , k_p e $[\text{M}]$.

Resolução

As taxas de reacção de C e C^* podem ser escritas do seguinte modo:

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_p[\text{C}^*][\text{M}]$$

$$\frac{d[\text{C}^*]}{dt} = k_f[\text{A}][\text{B}] - k_b[\text{C}^*] - k_p[\text{C}^*][\text{M}]$$

A espécie química C^* é fortemente reactiva, pelo que se pode assumir que se encontra em estado estacionário. Assim, igualando a zero a taxa de reacção de C^* resulta

$$[\text{C}^*] = \frac{k_f[\text{A}][\text{B}]}{k_b + k_p[\text{M}]}$$

e, por conseguinte,

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_p \frac{k_f[\text{A}][\text{B}]}{k_b + k_p[\text{M}]} [\text{M}]$$

Assim, tem-se

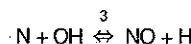
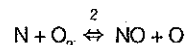
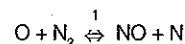
$$k_0 = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{[\text{A}][\text{B}]} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{k_p k_f [\text{M}]}{k_b + k_p [\text{M}]} = \frac{k_p k_f}{k_b} [\text{M}]$$

e

$$k_{\infty} = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{[\text{A}][\text{B}]} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{k_p k_f [\text{M}]}{k_b + k_p [\text{M}]} = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{k_p k_f}{k_p [\text{M}]} = k_f$$

Exemplo 3.6

Considere o mecanismo de Zeldovich estendido:



- a) Admitindo que as reacções directas e inversas são importantes, exprima a taxa de reacção do NO em função das concentrações das espécies envolvidas no mecanismo e das constantes de reacção.
- b) Mostre que, desprezando as reacções inversas e assumindo que os átomos de azoto estão em estado estacionário, a taxa de reacção do NO se pode exprimir sob a forma

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2]$$

em que k_{r1} é a taxa da reacção directa 1.

Resolução

- a) Sejam k_{r1} , k_{r2} e k_{r3} as taxas das reacções directas 1, 2 e 3, respectivamente, e k_{b1} , k_{b2} e k_{b3} as taxas das reacções inversas. A taxa de reacção do NO é:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2] + k_{r2}[\text{N}][\text{O}_2] + k_{r3}[\text{N}][\text{OH}] - \\ &- k_{b1}[\text{NO}][\text{N}] - k_{b2}[\text{NO}][\text{O}] - k_{b3}[\text{NO}][\text{H}] \end{aligned}$$

- b) Desprezando as reacções inversas, a taxa de reacção do NO é:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2] + k_{r2}[\text{N}][\text{O}_2] + k_{r3}[\text{N}][\text{OH}] \quad (\text{E3.6-1})$$

Por outro lado, desprezando de novo as reacções inversas e assumindo que os átomos de azoto estão em estado estacionário, tem-se:

$$\frac{d[\text{N}]}{dt} = k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2] - k_{r2}[\text{N}][\text{O}_2] - k_{r3}[\text{N}][\text{OH}] = 0$$

Resolvendo em relação a $[\text{N}]$ obtém-se:

$$[\text{N}] = \frac{k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2]}{k_{r2}[\text{O}_2] + k_{r3}[\text{OH}]} \quad (\text{E3.6-2})$$

Substituindo (E3.6-2) em (E3.6-1) vem sucessivamente:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2] + k_{r2} \left(\frac{k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2]}{k_{r2}[\text{O}_2] + k_{r3}[\text{OH}]} \right) [\text{O}_2] + \\ &+ k_{r3} \left(\frac{k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2]}{k_{r2}[\text{O}_2] + k_{r3}[\text{OH}]} \right) [\text{OH}] \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2] \left[1 + \frac{k_{r2}[\text{O}_2]}{k_{r2}[\text{O}_2] + k_{r3}[\text{OH}]} + \frac{k_{r3}[\text{OH}]}{k_{r2}[\text{O}_2] + k_{r3}[\text{OH}]} \right]$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2] \left[1 + \frac{1}{k_{r2}[\text{O}_2] + k_{r3}[\text{OH}]} (k_{r2}[\text{O}_2] + k_{r3}[\text{OH}]) \right]$$

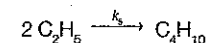
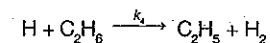
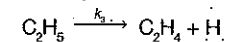
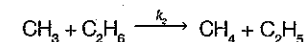
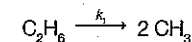
e, finalmente

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_{r1}[\text{O}][\text{N}_2]$$

como se pretendia demonstrar.

Exemplo 3.7

O mecanismo de reacção proposto para a pirólise do etano, C_2H_6 , a 900 K e 0,1 atm é o seguinte:



Aplicando a hipótese de estado estacionário às espécies químicas CH_3 , H e C_2H_5 , mostre que

$$-\frac{d}{dt}[C_2H_6] = 3k_1[C_2H_6] + k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]^{1/2}$$

Resolução

A taxa de reacção do C_2H_6 é:

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = -k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] - k_4[H][C_2H_6] \quad (E3.7-1)$$

Aplicando a hipótese de estado estacionário aos radicais CH_3 , H e C_2H_5 vem:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = 2k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6] = 0 \quad (E3.7-2)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_3[C_2H_5] - k_4[H][C_2H_6] = 0 \quad (E3.7-3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2H_5]}{dt} &= k_2[CH_3][C_2H_6] - k_3[C_2H_5] + \\ &+ k_4[H][C_2H_6] - 2k_5[C_2H_5]^2 = 0 \end{aligned} \quad (E3.7-4)$$

Resolvendo agora o sistema constituído pelas equações (E3.7-2), (E3.7-3) e (E3.7-4) obtém-se:

$$[CH_3] = \frac{2k_1}{k_2} \quad (E3.7-5)$$

$$[H] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \frac{k_3}{k_4} \frac{1}{[C_2H_6]^{1/2}} \quad (E3.7-6)$$

$$[C_2H_5] = \left(\frac{k_1}{k_5} [C_2H_6]\right)^{1/2} \quad (E3.7-7)$$

Finalmente, substituindo (E3.7-5) e (E3.7-6) em (E3.7-1) e simplificando obtém-se:

$$-\frac{d}{dt}[C_2H_6] = 3k_1[C_2H_6] + k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]^{1/2}$$

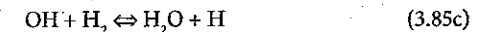
como se pretendia demonstrar.

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[O][N_2] + k_2[N][O_2] \quad (3.83)$$

Utilizando a aproximação de estado estacionário para o átomo de azoto e introduzindo a equação (3.81) na equação (3.83) obtém-se

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2] \quad (3.84)$$

Nesta expressão está presente uma espécie cuja concentração é difícil de medir, a do átomo de oxigénio. A hipótese de equilíbrio químico parcial permite exprimir a concentração dessa espécie fortemente reactiva à custa da concentração de espécies estáveis, cuja concentração é maior e mais fácil de medir. Em particular, a concentração do átomo de oxigénio pode ser estimada assumindo equilíbrio parcial das três reacções seguintes:



A análise de dados experimentais e de simulação numérica revela que esta hipótese é realista para a pressão atmosférica a temperaturas superiores a 1800 K (Warnatz *et al.*, 1996), que é precisamente a gama de temperaturas onde a formação de NO pelo mecanismo de Zeldovich é relevante. De acordo com a hipótese de equilíbrio químico parcial, a taxa das reacções directas é igual à taxa das reacções inversas. Designando por k_{f1} , k_{f2} e k_{f3} as taxas das reacções directas (3.85a) a (3.85c), respectivamente, e por k_{b1} , k_{b2} e k_{b3} as taxas das reacções inversas tem-se

$$k_{f1}[H][O_2] = k_{b1}[OH][O] \quad (3.86a)$$

$$k_{f2}[O][H_2] = k_{b2}[OH][H] \quad (3.86b)$$

$$k_{f3}[OH][H_2] = k_{b3}[H_2O][H] \quad (3.86c)$$

Resolvendo este sistema de equações obtém-se

$$[H] = \left[\frac{k_{f1}k_{f2}k_{f3}^2[O_2][H_2]^3}{k_{b1}k_{b2}k_{b3}^2[H_2O]^2} \right]^{1/2} \quad (3.87)$$

$$[\text{O}] = \frac{k_{f1} k_{f3} [\text{O}_2][\text{H}_2]}{k_{b1} k_{b3} [\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.88)$$

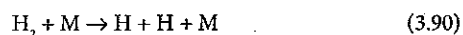
$$[\text{OH}] = \left(\frac{k_{f1} k_{f2} [\text{O}_2][\text{H}_2]}{k_{b1} k_{b2}} \right)^{1/2} \quad (3.89)$$

Conseguimos assim exprimir $[\text{O}]$ em função da concentração de espécies estáveis, nomeadamente O_2 , H_2 e H_2O , que podem ser medidas ou calculadas numericamente com maior precisão do que $[\text{O}]$.

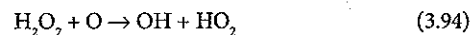
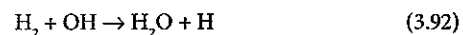
3.7.3 Reacções em cadeia

Os mecanismos de reacção são constituídos por um conjunto de reacções elementares em cadeia que envolvem a formação de radicais e a subsequente reacção destes radicais para produzirem outros radicais. Forma-se assim uma reacção em cadeia que prossegue até que a reacção entre dois radicais origine uma espécie estável, quebrando-se assim a cadeia. Num mecanismo de reacção podem distinguir-se diferentes tipos de reacção, conforme se descreve em seguida, tomando como exemplo o mecanismo de reacção do hidrogénio, extraído de Warnatz *et al.* (1996), o qual inclui 19 reacções químicas (38 se contabilizarmos as reacções directas e as inversas) e oito espécies químicas (ver Tabela 3.3):

- Reacções de início de cadeia: reacções em que há a formação de radicais a partir de espécies estáveis. É o caso das reacções



- Reacções de propagação de cadeia: reacções em que o número de radicais nos reagentes e nos produtos é o mesmo. São geralmente reacções muito rápidas. Como exemplos podemos referir

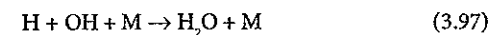


Número	Reacção	A (mol, cm ³ , s)	b	E _a (kJ/mol)
1	$\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	$2,00 \times 10^{14}$	0,0	70,3
2	$\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	$5,06 \times 10^4$	2,67	26,3
3	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,00 \times 10^9$	1,6	13,8
4	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1,50 \times 10^9$	1,14	0,42
5	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	$1,80 \times 10^{18}$	-1,0	0,00
6	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	$2,90 \times 10^{17}$	-1,0	0,00
7	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,20 \times 10^{22}$	-2,0	0,00
8	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	$2,30 \times 10^{18}$	-0,8	0,00
9	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$1,50 \times 10^{14}$	0,0	4,20
10	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2,50 \times 10^{13}$	0,0	2,90
11	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$3,00 \times 10^{13}$	0,0	7,20
12	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	$1,80 \times 10^{13}$	0,0	-1,70
13	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,00 \times 10^{13}$	0,0	0,00
14	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,50 \times 10^{11}$	0,0	-5,20
15	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$3,25 \times 10^{22}$	-2,0	0,00
16	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1,70 \times 10^{12}$	0,0	15,7
17	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,00 \times 10^{13}$	0,0	15,0
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HO}_2$	$2,80 \times 10^{13}$	0,0	26,8
19	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$5,40 \times 10^{12}$	0,0	4,20

- Reacções de ramificação de cadeia: reacções em que o número de radicais nos produtos é maior do que nos reagentes, como por exemplo



- Reacções de fim de cadeia: reacções em que espécies reactivas produzem espécies estáveis, tais como



Num mecanismo de reacção em que haja reacções de ramificação de cadeia, a concentração de radicais pode aumentar de forma muito rápida, tendo um efeito explosivo. Uma mistura de oxigénio e hidrogénio apresenta estas características, conforme se verá no Capítulo 6. As reacções de rami-

Tabela 3.3

Mecanismo de reacção do hidrogénio extraído de Warnatz et al. (1996). As constantes das reacções directas são expressas na forma da equação (3.41).

ficações de cadeia desempenham um papel essencial em combustão, sendo responsáveis pela auto-sustentação das reacções de combustão, uma vez provocada a ignição da mistura reactiva.

QUESTIONÁRIO

- 3.1 Explique o que são reacções globais e reacções elementares. O que se entende por mecanismo de uma reacção?
- 3.2 Defina os seguintes conceitos: taxa de reacção, constante de reacção e ordem de reacção.
- 3.3 Relacione as unidades da constante de reacção com a ordem global de reacção.
- 3.4 Considere as seguintes reacções:
- $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
 - $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
 - $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{O}_2$
 - $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
 - $\text{HOCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$
 - $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$
- Classifique as reacções, justificando, como globais ou elementares. No caso das reacções elementares, classifique-as, justificando, como unimoleculares, bimoleculares ou trimoleculares.
- 3.5 Descreva brevemente a importância da teoria das colisões no estudo de reacções químicas.
- 3.6 Defina energia de activação. O que se entende por complexo activado? Como varia a constante de reacção com a energia de activação?
- 3.7 Represente graficamente a evolução típica da taxa de reacção com a temperatura para pressão constante. Explique a evolução observada.
- 3.8 Discuta brevemente a influência da pressão no valor da taxa de reacção.
- 3.9 Em que consiste a hipótese de estado estacionário? E a hipótese de equilíbrio químico parcial?

- 3.10 Explique o conceito de reacção em cadeia. Diga que tipos de reacções podem existir num dado mecanismo de reacção. Dê exemplos das referidas reacções.

PROBLEMAS

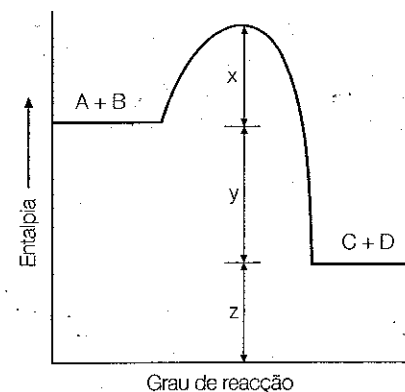
- 3.1 Na reacção global $\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, a taxa de reacção global é:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = -2 \times 10^{12} \exp(-15098/T) [\text{C}_2\text{H}_4]^{0,1} [\text{O}_2]^{1,65}$$

em que é utilizado o sistema de unidades CGS (cm, s, g/mol, kcal, K).

- Identifique a ordem de reacção em relação ao C_2H_4 .
- Identifique a ordem de reacção em relação ao O_2 .
- Qual é a ordem global da reacção?
- Calcule o valor da energia de activação da reacção.

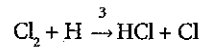
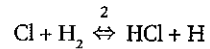
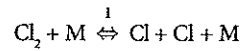
- 3.2 Considere a seguinte figura:



- Qual o valor que representa a variação de entalpia da reacção $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$?
- Qual o valor que representa a energia de activação da reacção $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{B}$?
- Qual o valor que representa a energia de activação da reacção $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$?

3.3 Mostre que a constante de equilíbrio, K_p , da reacção elementar $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$ é igual ao quociente entre a constante da reacção directa, k_f , e a constante da reacção inversa, k_r .

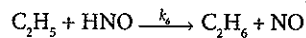
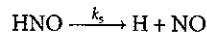
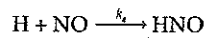
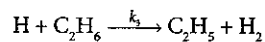
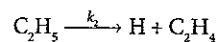
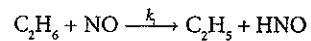
3.4 Considere o mecanismo de formação de HCl:



- a) Exprima a taxa de reacção do HCl em função das concentrações das espécies envolvidas no mecanismo e das constantes de reacção.
 b) Mostre que assumindo que os átomos de hidrogénio e cloro estão em estado estacionário, a taxa de reacção do HCl se pode exprimir sob a forma

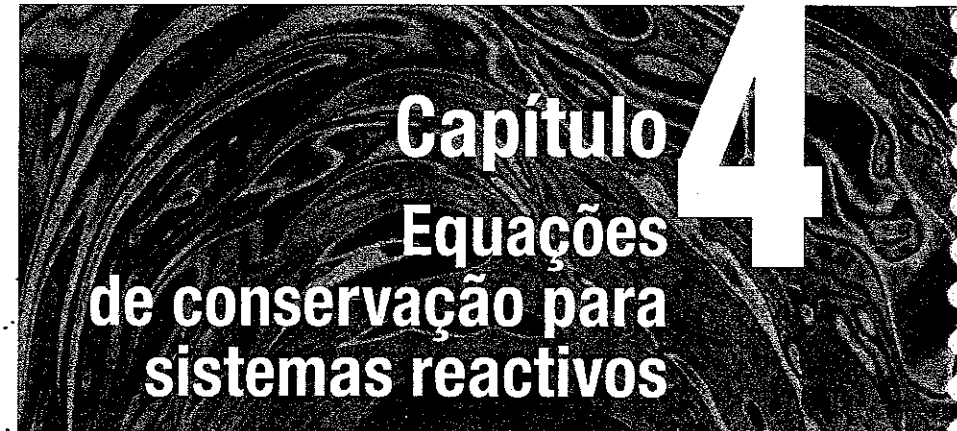
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{2k_{f2}(k_{f1}/k_{b1})^{1/2}[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}}{1 + (k_{b2}/k_{f3})[\text{HCl}]/[\text{Cl}_2]}$$

3.5 O mecanismo de reacção proposto para a decomposição do etano (C_2H_6) na presença de monóxido de azoto (NO) é o seguinte:



- a) Escreva a reacção química global que é descrita pelo mecanismo de reacção acima indicado.
 b) Aplicando a hipótese de estado estacionário às espécies químicas C_2H_5 , H e HNO, mostre que

$$\frac{d}{dt}[\text{C}_2\text{H}_4] = \left(\frac{k_1 k_2 k_3 k_5}{k_4 k_6} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]$$



4.1 INTRODUÇÃO

A formulação matemática de fenómenos de combustão baseia-se, geralmente, na aplicação dos princípios de conservação da massa, quantidade de movimento e energia. No caso de sistemas reactivos multidimensionais, a aplicação desses princípios de conservação conduz a equações com derivadas parciais, que são apresentadas neste capítulo para o caso de sistemas monofásicos gasosos. Convém referir que alguns autores preferem reservar a designação de equações de conservação apenas para as equações de conservação da massa e da energia, utilizando a designação de equações de balanço para as equações da quantidade de movimento e da massa de uma espécie química. Esta distinção é justificada pelo facto de a quantidade de movimento só se manter constante quando a resultante das forças exteriores é nula e de a massa de uma espécie química só se manter constante quando a taxa de reacção dessa espécie é nula. Contudo, as equações exprimem isso mesmo de uma forma clara. Consequentemente, neste texto não faremos distinção entre equações de conservação e equações de balanço.

A forma geral das equações de conservação é deduzida na secção 4.2. Nas quatro secções seguintes são apresentadas as equações de conservação da massa da mistura, da massa de uma espécie, da quantidade de movimento e da energia. Neste último caso, a equação pode tomar diversas formas, consoante a variável dependente, sendo apresentadas as equações para a energia total específica, a energia interna específica, a entalpia específica e a temperatura. Por razões de generalidade, as equações são apresentadas

usando notação vectorial e tensorial, independente do sistema de coordenadas. Para completar a formulação das equações de conservação, introduz-se a forma geral dos vectores de fluxo de difusão de massa e de fluxo de calor, bem como as formas simplificadas comuns em processos de combustão. O conceito de escalar conservado é definido na secção 4.7, com particular ênfase na fracção de mistura, cuja equação de conservação é também apresentada. Na secção 4.8 são reescritas as equações de conservação para coordenadas cartesianas, bem como para coordenadas cilíndricas e esféricas, se bem que nestes dois últimos casos sejam omitidas as equações gerais. Assim, no caso de coordenadas cilíndricas é assumida simetria tangencial e no caso de coordenadas esféricas é assumido que as variáveis dependentes só variam com a coordenada radial. Estas simplificações devem-se ao facto de, no presente texto, não ser necessário recorrer a formas mais gerais destas equações. Algumas das equações apresentadas neste capítulo são deduzidas nos Apêndices 5 a 8. No Apêndice 9 podem-se encontrar as definições dos operadores diferenciais e de propriedades destes operadores utilizadas na dedução daquelas equações.

4.2 FORMA GERAL DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO

Consideremos um volume V arbitrário, bidimensional ou tridimensional, fixo no espaço relativamente a um referencial de inércia, delimitado por uma superfície de área A , e seja \vec{n} a normal unitária exterior à superfície, em cada ponto, conforme esquematizado na Figura 4.1. Designemos por $f(\vec{r}, t)$ uma variável genérica que satisfaz um princípio de conservação (massa, quantidade de movimento, energia), definida por unidade de volume, e por $F(t)$ o valor obtido por integração dessa variável no volume V , isto é,

$$F(t) = \int_V f(\vec{r}, t) dV \quad (4.1)$$

em que \vec{r} designa o vector de posição e t o tempo. A variável $f(\vec{r}, t)$ pode ser, por exemplo, a massa volúmica ou a energia por unidade de volume, sendo então $F(t)$ a massa total ou a energia total contida no volume V .

O valor de $F(t)$ pode variar ao longo do tempo devido ao fluxo convectivo e/ou difusivo que atravessa a fronteira do volume de controlo. Seja $\vec{\varphi}_f$ esse fluxo, ou seja, a quantidade de F que passa através da fronteira do volume de controlo por unidade de superfície e por unidade de tempo. Tomemos o fluxo como positivo quando provoca um aumento do valor de F , isto é, quando $\vec{\varphi}_f \cdot \vec{n} < 0$, e como negativo no caso oposto. O valor de $F(t)$ pode também variar ao longo do tempo devido à produção ou consumo de F no interior do volume. Por exemplo, no caso de F ser a massa de uma espécie química, então o valor de F pode variar devido a uma reacção química em que essa espécie intervenha, aumentando ou diminuindo consoante a reac-

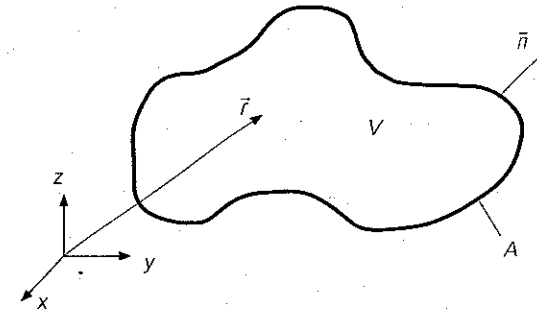


Figura 4.1
Volume de controlo.

ção produza ou consuma essa espécie. Designemos por s_f a quantidade de F produzida por unidade de volume e de tempo (s_f é negativo no caso de a variável ser consumida em vez de produzida).

A equação de balanço de F pode ser obtida tomando em conta os processos que originam a variação de F no interior do volume de controlo. Assim, a taxa de variação de F é determinada integrando o fluxo ao longo da fronteira do volume de controlo e o termo fonte em todo o volume:

$$\int_V \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_A \vec{\varphi}_f \cdot \vec{n} dA + \int_V s_f dV \quad (4.2)$$

Aplicando o teorema de Gauss, também conhecido por teorema da divergência, o integral de superfície pode ser transformado num integral de volume, o que conduz a:

$$\int_V \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_V \nabla \cdot \vec{\varphi}_f dV = \int_V s_f dV \quad (4.3)$$

Uma vez que as funções integradas são contínuas e o volume de controlo é arbitrário, então podemos estabelecer a equação de conservação para a variável $f(\vec{r}, t)$ do seguinte modo:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{\varphi}_f = s_f \quad (4.4)$$

4.3 EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA MASSA

A equação de conservação da massa, ou equação da continuidade, é obtida a partir da equação (4.4) tomando f como a massa por unidade de volume e $\vec{\varphi}_f$ como o fluxo de massa, isto é,

$$f = \rho \quad (4.5a)$$

$$\vec{\varphi}_f = \rho \vec{v} \quad (4.5b)$$

$$s_f = 0 \quad (4.5c)$$

O termo fonte é nulo dado que não há nenhum processo físico que origine produção ou consumo de massa (exceptuam-se os processos de conversão de massa em energia, em reacções termonucleares, que não são relevantes em combustão). Introduzindo as relações (4.5) em (4.4) resulta

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (4.6)$$

4.4 EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA MASSA DE UMA ESPÉCIE QUÍMICA

Na equação de conservação da massa de uma espécie química i , a variável f é a massa volúmica dessa espécie, o fluxo $\vec{\varphi}_f$ é o fluxo de massa dessa espécie e o termo fonte é a taxa de reacção da espécie, expressa em massa da espécie por unidade de volume e de tempo. No cálculo do fluxo de massa da espécie i deve usar-se a velocidade absoluta dessa espécie, \vec{v}_i , que é igual à soma da velocidade absoluta da mistura, \vec{v} , com a velocidade de difusão da espécie i , \vec{V}_i . Esta velocidade de difusão da espécie i é uma velocidade relativa, medida em relação à velocidade média da mistura. Assim, tem-se

$$f = \rho y_i \quad (4.7a)$$

$$\vec{\varphi}_f = \rho y_i \vec{v}_i = \rho y_i (\vec{v} + \vec{V}_i) \quad (4.7b)$$

$$s_f = R_i = M_i \frac{d[X_i]}{dt} = M_i \dot{\omega}_i \quad (4.7c)$$

Definindo o fluxo de difusão de massa da espécie i , \vec{j}_i , como

$$\vec{j}_i = \rho y_i \vec{V}_i \quad (4.8)$$

obtem-se a equação de conservação da massa da espécie i :

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} y_i) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.9)$$

O somatório dos fluxos difusivos de todas as espécies químicas da mistura é igual a zero. De facto, esse somatório pode ser expresso do seguinte modo

$$\sum_{i=1}^N \vec{j}_i = \sum_{i=1}^N \rho y_i (\vec{v}_i - \vec{v}) \quad (4.10)$$

Uma vez que a velocidade absoluta da mistura é uma média das velocidades absolutas de cada espécie ponderadas pela massa volúmica da respectiva espécie, dada por

$$\vec{v} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i \vec{v}_i}{\rho} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho y_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^N \rho y_i} = \sum_{i=1}^N y_i \vec{v}_i \quad (4.11)$$

então tem-se

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \vec{j}_i &= \sum_{i=1}^N \rho y_i \left(\vec{v}_i - \frac{\sum_{j=1}^N \rho y_j \vec{v}_j}{\sum_{j=1}^N \rho y_j} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \rho y_i \vec{v}_i - \sum_{i=1}^N \rho y_i \frac{\sum_{j=1}^N \rho y_j \vec{v}_j}{\sum_{j=1}^N \rho y_j} = 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

O somatório de todos os termos fonte é também igual a zero. De facto, tendo em atenção as equações (3.53) e (3.55) podemos escrever

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N M_i \dot{\omega}_i &= \sum_{i=1}^N M_i \sum_{m=1}^M \nu_{im} q_m \\ &= \sum_{m=1}^M q_m \left(\sum_{i=1}^N \nu_{im} M_i \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Consequentemente, somando as equações de conservação da massa de todas as espécies somos conduzidos à equação da continuidade.

Para determinar a fracção mássica das N espécies basta resolver as equações para $N-1$ espécies. A fracção mássica da N -ésima espécie pode ser calculada directamente a partir da equação (2.3), que traduz a conservação da massa.

O fluxo de difusão de massa é devido a três efeitos, nomeadamente a difusão ordinária, \bar{j}_i^d , resultante do gradiente de concentração da espécie i , a difusão de origem térmica, \bar{j}_i^T , designada por efeito de Soret, resultante do gradiente de temperatura, e a difusão causada pelo gradiente de pressão, \bar{j}_i^p :

$$\bar{j}_i = \bar{j}_i^d + \bar{j}_i^T + \bar{j}_i^p \quad (4.14)$$

sendo

$$\bar{j}_i^d = \frac{\rho M_i}{M_{mist}^2} \sum_{j=1}^N D_{ij}^p M_j \nabla x_j \quad (4.15)$$

$$\bar{j}_i^T = -D_i^T \nabla (\ln T) \quad (4.16)$$

$$\bar{j}_i^p = \frac{\rho M_i}{M_{mist}^2} \sum_{j=1}^N D_{ij}^p M_j (x_j - y_j) \nabla (\ln p) \quad (4.17)$$

efeitos
geralmente desprezáveis
em processos de
combustão

em que D_i^T [kg/(m s)] é o coeficiente de difusão térmica e D_{ij}^p [m²/s] são os coeficientes de difusão ordinária multicomponente (isto é, coeficientes de difusão de massa numa mistura com mais de duas espécies químicas). O cálculo destes coeficientes de difusão é abordado em pormenor em Hirschfelder *et al.* (1954).

A difusão causada pelo gradiente de pressão pode ser desprezada em processos de combustão. Na maioria desses processos, também o efeito de Soret é desprezável. Este efeito é apenas importante para as espécies com pequena massa molar (H, H₂, He) e a temperaturas baixas. Por sua vez, o coeficiente de difusão D_{ij}^p pode ser aproximado por um coeficiente de difusão médio, D_i^M , para a difusão da espécie i na mistura das restantes espécies. Nestas condições, o fluxo de difusão de massa é aproximado pela lei de Fick:

lei de Fick $\leftarrow \bar{j}_i = -D_i^M \rho \nabla y_i \quad (4.18)$

O coeficiente de difusão médio da espécie i na mistura, D_i^M , é frequentemente determinado, de um modo aproximado, a partir dos coeficientes de difusão binária D_{ij} , através da seguinte relação:

$$D_i^M = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1}^N \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (4.19)$$

Os coeficientes de difusão binária D_{ij} podem ser obtidos a partir das propriedades das espécies, conforme descrito, por exemplo, em Kee *et al.* (1986). Numa mistura em que um dos componentes é dominante, D_i^M pode ser aproximado pelo coeficiente de difusão binária da espécie i nesse componente. Esta situação é comum na combustão em ar, onde a concentração do azoto é muito superior à das restantes espécies, excepto na região onde a mistura é muito rica.

Quando o fluxo de difusão de massa é calculado através da equação (4.18), o somatório dos fluxos difusivos de todas as espécies da mistura deixa de ser nulo, excepto se o coeficiente de difusão de massa de todas as espécies, D_i^M , for igual, o que viola o princípio de conservação da massa. Este problema pode ser evitado aplicando uma correcção de velocidade ao termo convectivo, conforme descrito, por exemplo, em Poinsoot e Veynante (2001).

Substituindo a equação (4.18) em (4.9) obtém-se a seguinte equação de conservação da massa da espécie i :

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} y_i) = \nabla \cdot (\rho D_i^M \nabla y_i) + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.20)$$

Designando por s um escalar arbitrário, podemos estabelecer a seguinte igualdade, fazendo uso da propriedade (A9.21) e da equação da continuidade (4.6):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} s) &= \\ &= \rho \frac{\partial s}{\partial t} + s \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla s + s \nabla \cdot (\rho \bar{v}) = \\ &= \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla s \end{aligned} \quad (4.21)$$

Introduzindo o conceito de derivada total, definida como

$$\frac{Ds}{Dt} = \frac{\partial s}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla s \quad (4.22)$$

temos então

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla s = \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} s) \quad (4.23)$$

Assim, a equação de conservação da massa da espécie i pode ser escrita da seguinte forma alternativa:

$$\rho \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla y_i = \nabla \cdot \left(\rho D_i^M \nabla y_i \right) + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.24a)$$

ou

$$\rho \frac{Dy_i}{Dt} = \nabla \cdot \left(\rho D_i^M \nabla y_i \right) + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.24b)$$

4.5 EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOVIMENTO

Na equação de conservação da quantidade de movimento, a variável \bar{f} é a quantidade de movimento (também designada por momento linear) por unidade de volume. O fluxo compreende um termo convectivo e um termo difusivo, no qual pode ser incluída a contribuição das forças viscosas e de pressão. O termo fonte é constituído pela força gravítica por unidade de massa. Deste modo,

$$\bar{f} = \rho \bar{v} \quad (4.25a)$$

$$\text{tensor} \rightarrow \bar{\phi}_f = \rho \bar{v} \otimes \bar{v} - \bar{\sigma} \quad (4.25b)$$

$$\bar{s}_f = \rho \bar{g} \quad (4.25c)$$

Note-se que a equação de conservação da quantidade de movimento é uma equação vectorial, pelo que \bar{f} e \bar{s}_f são vectores, enquanto $\bar{\phi}_f$ é um tensor, identificado com o símbolo \Rightarrow . A aceleração da gravidade foi representada por \bar{g} . O símbolo \otimes designa um produto tensorial, cuja definição é apresentada no Apêndice 9. O tensor das tensões moleculares, $\bar{\sigma}$, pode ser expresso do seguinte modo

$$\bar{\sigma} = -p \bar{I} + \bar{\tau} \quad (4.26)$$

em que p é a pressão, \bar{I} é o tensor identidade e $\bar{\tau}$ é o tensor desviador das tensões, ou tensor das tensões viscosas, que para um fluido Newtoniano é definido por

$$\bar{\tau} = \mu \left[\nabla \bar{v} + (\nabla \bar{v})^T \right] - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \bar{v}) \bar{I} \quad (4.27)$$

Assim, das equações (4.26) e (A9.19) tem-se

$$\nabla \cdot \bar{\sigma} = -\nabla \cdot (p \bar{I}) + \nabla \cdot \bar{\tau} = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} \quad (4.28)$$

As definições de gradiente de um vector e de divergência de um tensor são apresentadas no Apêndice 9.

Substituindo (4.25) em (4.4) obtém-se a equação de conservação da quantidade de movimento:

$$\frac{\partial(\rho \bar{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \otimes \bar{v}) = \nabla \cdot \bar{\sigma} + \rho \bar{g} \quad (4.29)$$

ou, explicitando $\bar{\sigma}$ com base nas equações (4.27) e (4.28),

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho \bar{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \otimes \bar{v}) &= \\ &= -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu \left[\nabla \bar{v} + (\nabla \bar{v})^T \right] - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \bar{v}) \bar{I} \right] + \rho \bar{g} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Atendendo à propriedade (A9.22), o primeiro membro pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho \bar{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \otimes \bar{v}) &= \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} \bar{v} + \rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla \bar{v} + \bar{v} \nabla \cdot (\rho \bar{v}) \end{aligned} \quad (4.31)$$

A soma do primeiro e último termos do segundo membro é nula, de acordo com a equação da continuidade (4.6), pelo que a equação de conservação da quantidade de movimento pode ser expressa dos seguintes modos alternativos:

$$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \rho \bar{v} \cdot \nabla \bar{v} = \nabla \cdot \bar{\sigma} + \rho \bar{g} \quad (4.32a)$$

$$\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = \nabla \cdot \bar{\sigma} + \rho \bar{g} \quad (4.32b)$$

ou, explicitando $\bar{\sigma}$,

→ equações de conservação da quantidade de movimento

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu \left[\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T \right] - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{v}) \vec{I} \right] + \rho \vec{g} \quad (4.33a)$$

$$\rho \frac{D \vec{v}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu \left[\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T \right] - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{v}) \vec{I} \right] + \rho \vec{g} \quad (4.33b)$$

4.6 EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

A equação de conservação da energia pode ser escrita de diversos modos equivalentes, consoante a variável dependente considerada. Tomemos *f* como a energia total por unidade de volume. O fluxo $\vec{\varphi}_f$ é constituído por três termos: um termo convectivo, um termo associado ao trabalho realizado pelas forças de pressão e viscosas e um termo de fluxo de calor. O termo fonte s_f é devido à taxa de transmissão de calor por radiação, por unidade de volume, \dot{q}_R''' [W/m³]. Então,

$$f = \rho e \quad (4.34a)$$

convectivo + forças de pressão e viscosas + fluxo de calor

$$\vec{\varphi}_f = \rho e \vec{v} - \vec{\sigma} \cdot \vec{v} + \vec{j}_q \quad (4.34b)$$

radiação

$$s_f = \dot{q}_R''' \quad (4.34c)$$

em que *e* é a energia total específica, definida como

$$e = u + \frac{1}{2} \vec{v} \cdot \vec{v} + G \quad (4.35)$$

sendo *u* a energia interna específica e *G* o potencial gravítico, definido por

$$\vec{g} = -\nabla G \quad (4.36)$$

A equação de conservação da energia é assim dada por

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} e) = \nabla \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \quad (4.37)$$

A partir desta equação podemos deduzir a equação de conservação da energia interna específica, a qual pode ser escrita do seguinte modo, conforme se mostra no Apêndice 5:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} u) = \vec{\sigma} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \quad (4.38)$$

Da relação (2.33) entre a energia interna específica e a entalpia específica resulta a seguinte equação de conservação da energia, expressa em termos da entalpia específica (ver dedução no Apêndice 6):

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla p + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \quad (4.39)$$

ou, utilizando derivadas totais,

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \quad (4.40)$$

O vector fluxo de calor \vec{j}_q tem três contribuições, designadamente o fluxo de condução de calor, \vec{j}_q^c , expresso pela lei de Fourier, resultante do gradiente de temperatura, o fluxo causado pelo efeito Dufour, \vec{j}_q^D , resultante dos gradientes de concentração, e o fluxo causado pela difusão de massa, \vec{j}_q^d :

$$\vec{j}_q = \vec{j}_q^c + \vec{j}_q^D + \vec{j}_q^d \quad (4.41)$$

sendo

$$\vec{j}_q^c = -\lambda \nabla T \quad (4.42)$$

$$\vec{j}_q^D = M_{mix} R_o T \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{D_i^T}{\rho D_{ij} M_i M_j} \left(\frac{y_j}{y_i} \vec{j}_i - \vec{j}_j \right) \quad (4.43)$$

$$\vec{j}_q^d = \sum_{i=1}^N h_i \vec{j}_i \quad (4.44)$$

em que λ é a condutibilidade térmica. O efeito Dufour é desprezável em processos de combustão, resultando

$$\vec{j}_q = -\lambda \nabla T + \sum_{i=1}^N h_i \vec{j}_i \quad (4.45)$$

Jean Baptiste Joseph Fourier (1768 - 1830)

Matemático e físico francês, nascido em Auxerre, foi educado pelos Beneditinos na Escola Militar de Auxerre. Participou na revolução francesa, tendo escapado por pouco da guilhotina. Estudou na Escola Normal Superior, a partir de 1794, e começou a ensinar matemática na Escola Politécnica a partir de 1795. Em 1798 acompanhou Napoleão na expedição ao Egito, como conselheiro científico, tendo depois ocupado os cargos de governador do Baixo Egito e secretário do Instituto do Cairo. Regressou a França em 1801,



tendo sido nomeado por Napoleão prefeito de Isère, onde começou a trabalhar em condução de calor. Em 1807 publicou o seu primeiro trabalho sobre a propagação do calor em sólidos, que na altura causou controvérsia, mas que é hoje altamente respeitado. Foi admitido para a Academia das Ciências em 1817 e eleito para seu secretário cinco anos mais tarde. Foi nesse ano, 1822, que publicou o livro "Théorie Analytique de la Chaleur", que é considerado um dos livros científicos mais importantes do século XIX. Aí apresenta a lei que ficou conhecida pelo seu nome, lei de Fourier, bem como as séries de Fourier para expansão de funções em série, que utilizou para resolver problemas de condução de calor. Foi eleito membro da Academia Francesa em 1826. O trabalho de Fourier foi importante no desenvolvimento posterior de séries trigonométricas e da teoria das funções de variável real. Nos últimos anos de vida publicou vários artigos, quer em matemática pura quer aplicada.

Adolf Eugen Fick (1829 - 1901)



Fisiologista alemão, nascido em Kassel, doutorou-se em medicina em Marburg, em 1851. Apesar do talento precoce evidenciado para a matemática e a física, acabou por optar por medicina, por influência do irmão. Em 1852 começou a trabalhar com Carl Ludwig, em Zurique, até que 16 anos mais tarde assumiu o cargo de professor de fisiologia em Wurtzburgo, onde permaneceria durante mais de três décadas. A partir da lei de Fourier, desenvolveu as chamadas leis de Fick, em 1855, que estabelecem que o fluxo difusivo de uma espécie química numa mistura é directamente proporcional ao gradiente de concentração dessa espécie. A confirmação experimental surgiu apenas 25 anos mais tarde. No ano seguinte, publicou um livro sobre física médica, que permaneceria uma obra de referência no seu género durante quase um século. Nessa obra introduz pela primeira vez alguns problemas fisiológicos, tais como a mistura do ar nos pulmões, o trabalho desenvolvido pelo coração, o calor corporal, a mecânica da contracção dos músculos ou a hidrodinâmica da circulação sanguínea. É-lhe atribuída a invenção das lentes de contacto, testadas primeiro em coelhos e seguidamente nele próprio. Desenvolveu uma técnica pioneira para medir o volume de sangue bombeado por minuto pelo coração.

Atendendo a que, para um gás perfeito, $dh = c_p dT$, o gradiente de temperatura pode ser relacionado do seguinte modo com o gradiente de entalpia específica:

$$\begin{aligned} \nabla h &= \nabla \left(\sum_{i=1}^N y_i h_i \right) = \\ &= \sum_{i=1}^N h_i \nabla y_i + \sum_{i=1}^N y_i \nabla h_i = \\ &= \sum_{i=1}^N h_i \nabla y_i + \sum_{i=1}^N y_i c_{p,i} \nabla T = \\ &= \sum_{i=1}^N h_i \nabla y_i + c_p \nabla T \end{aligned} \quad (4.46)$$

Substituindo (4.46) em (4.45) obtém-se

$$\bar{j}_q = -\frac{\lambda}{c_p} \nabla h + \frac{\lambda}{c_p} \sum_{i=1}^N h_i \nabla y_i + \sum_{i=1}^N h_i \bar{j}_i \quad (4.47)$$

Admitindo que o fluxo difusivo \bar{j}_i pode ser expresso através da equação (4.18), isto é, pela lei de Fick, tem-se que

$$\begin{aligned} \bar{j}_q &= -\frac{\lambda}{c_p} \nabla h + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\lambda}{c_p} - \rho D_i^M \right) h_i \nabla y_i = \\ &= -\frac{\lambda}{c_p} \nabla h + \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{1}{Le_i} \right) \frac{\lambda}{c_p} h_i \nabla y_i \end{aligned} \quad (4.48)$$

em que Le é o número de Lewis, que representa o quociente entre o número de Schmidt, Sc , e o número de Prandtl, Pr , isto é, o quociente entre a difusibilidade térmica, $\alpha = \lambda / (\rho c_p)$ [m^2/s] e a difusibilidade mássica, D^M [m^2/s]. Pode também ser interpretado como o quociente entre a taxa de transporte de energia e a taxa de transporte de massa. O número de Schmidt é definido como o quociente entre a viscosidade cinemática e a difusibilidade mássica, podendo ser interpretado como o quociente entre a taxa de transporte de quantidade de movimento e a taxa de transporte de massa. O número de Prandtl é o quociente entre a viscosidade cinemática e a difusibilidade térmica, e traduz o quociente entre a taxa de transporte de quantidade de movimento e a taxa de transporte de energia. Assim,

$$Sc = \frac{\nu}{D^M} \rightarrow \text{n.º de Schmidt} \quad (4.49)$$

$$Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{\alpha}{D^M}$$

Ludwig Prandtl (1875 - 1953)

Físico alemão, nascido em Freising, é conhecido como o pai da moderna aerodinâmica. Graduiu-se na Universidade de Munique, onde obteve o doutoramento em 1900, com uma tese em mecânica dos sólidos, sobre estabilidade no domínio elástico. Iniciou a sua carreira numa fábrica como engenheiro projectista, onde começou a trabalhar em mecânica dos fluidos. Em 1901 tornou-se professor de mecânica numa escola técnica em Hannover. Em 1904 publicou um artigo com grande impacto em que introduziu o conceito de camada limite e em que analisou a força de resistência de corpos em movimento, a separação do escoamento e a perda de sustentação em perfis alares. Nesse ano tornou-se professor de mecânica aplicada em Göttingen, cargo que manteve durante toda a vida. Em colaboração com o seu aluno T. Meyer desenvolveu as primeiras teorias de ondas de choque supersónicas. Em 1918-1919 publicou um trabalho sobre a teoria da linha sustentadora em perfis alares, anteriormente estudada por F. Lancaster, sendo a sua contribuição importante para o estudo teórico de asas de envergadura finita, ao mostrar que o efeito da extremidade da asa é muito importante para o seu comportamento aerodinâmico. O seu trabalho foi também relevante nos domínios da construção de túneis de vento e de outros equipamentos aerodinâmicos, escoamento supersónico e turbulência. Trabalhou ainda nos domínios da mecânica estrutural, teoria da plasticidade e meteorologia.



Ernst Schmidt (1892 - 1975)



Engenheiro alemão, nascido em Vogelsen, estudou engenharia civil e electrotécnica nas Universidades de Dresden e Munique. Trabalhou no Laboratório de Física Aplicada na Universidade Técnica de Munique, na altura dirigido por O. Knoblauch. Um dos seus primeiros trabalhos foi a determinação experimental de propriedades radiativas de sólidos, tendo proposto e desenvolvido protectores de radiação térmica constituídos por folhas de alumínio. Em 1925 tornou-se professor na Universidade Técnica de Danzig onde dirigiu o Laboratório de Engenharia. Publicou vários artigos sobre métodos gráficos para determinação do coeficiente de transmissão de calor em problemas de condução em regime não estacionário, métodos ópticos "Schlieren" e "Shadowgraph" para visualização de fronteiras térmicas, medição de temperaturas e de velocidades em camadas limites em convecção natural e medição de coeficientes de convecção para condensação em gotas. Introduziu o parâmetro adimensional conhecido pelo seu nome, número de Schmidt, num artigo sobre a analogia entre a transmissão de calor e a transmissão de massa. Em 1937 assumiu o cargo de director do Instituto de Propulsão do recém-formado Aeronautical Research Establishment em Braunschweig, leccionando na Universidade local. Em 1952 assumiu a cadeira de termodinâmica na Universidade Técnica de Munique, sucedendo a Nusselt. Participou activamente no desenvolvimento internacional das tabelas de vapor, mantendo-se activo após a sua aposentação. Recebeu inúmeros prémios, destacando-se o Ludwig Prandtl Ring, o prémio Max Jakob e a medalha comemorativa Grashof.

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \tag{4.50}$$

$$Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{\nu/D^M}{\nu/\alpha} = \frac{\alpha}{D^M} = \frac{\lambda}{\rho c_p D^M} \tag{4.51}$$

Substituindo (4.48) em (4.39) a equação da energia expressa em termos de entalpia específica toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) &= \\ &= \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla p + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} + \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \nabla h \right) - \\ &- \nabla \cdot \left[\sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{1}{Le_i} \right) \frac{\lambda}{c_p} h_i \nabla y_i \right] + \dot{q}_R''' \end{aligned} \tag{4.52}$$

→ equações de conservação de energia

Esta equação pressupõe que, como vimos, as espécies químicas podem ser todas tratadas como gases perfeitos, o efeito Dufour é desprezável, o fluxo de difusão de massa obedece à lei de Fick (equação 4.18) e a única fonte de calor que contribui para s , é devida à radiação (equação 4.34c). Note-se que a energia libertada na combustão está incluída na entalpia, que inclui a contribuição da entalpia de formação e da variação da entalpia sensível das espécies, de acordo com a equação (2.24a).

→ condições de equações de energia

Na maioria das aplicações, a equação (4.52) pode ainda ser bastante simplificada. De facto, a soma dos dois primeiros termos do segundo membro, ou seja, Dp/Dt , pode ser desprezada para escoamentos com número de Mach baixo, o mesmo sucedendo com o terceiro termo do segundo membro, associado à dissipação viscosa (ver, por exemplo, Poinot e Veynante, 2001). Exceptua-se o caso de motores de combustão interna, onde o termo $\partial p/\partial t$ não é desprezável. Nestas condições, a equação (4.52) toma a seguinte forma simplificada:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) &= \\ &= \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \nabla h \right) - \nabla \cdot \left[\sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{1}{Le_i} \right) \frac{\lambda}{c_p} h_i \nabla y_i \right] + \dot{q}_R''' \end{aligned} \tag{4.53}$$

→ para $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, um dissipação viscosa e modo baixo

Além disso, o número de Lewis varia pouco de espécie para espécie, sendo próximo de 1 para todas as espécies químicas. Assim, é frequente em problemas de combustão assumir $Le_i = 1$, especialmente no caso de escoamento

$Le_i \approx 1$ (para todas as espécies)

mentos turbulentos. A taxa de transmissão de calor por radiação é também desprezável sempre que seja de ordem de grandeza inferior à energia por unidade de tempo libertada na combustão. Em pequenas câmaras de combustão ou em chamas de combustíveis gasosos, sem formação significativa de fuligem, é frequente assumir $\dot{q}_R''' = 0$. Contudo, esta hipótese é irrealista em muitos equipamentos de combustão, tais como fornos ou caldeiras, bem como em chamas onde haja formação significativa de fuligem.

No caso de se assumir $Le_i = 1$ para todas as espécies e $\dot{q}_R''' = 0$, então a equação (4.53) simplifica-se do seguinte modo:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} h) = \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \nabla h \right) \quad (4.54)$$

A equação de conservação da energia pode também ser expressa tomando a temperatura como variável dependente. A equação (4.40) toma então a forma seguinte (ver dedução no Apêndice 7):

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^N c_{p,i} \bar{j}_i \cdot \nabla T - \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i + \bar{\tau} \cdot \nabla \bar{v} + \dot{q}_R''' \quad (4.55)$$

→ para temperatura dependente

Na dedução desta equação foi assumido que todas as espécies químicas se comportam como gases perfeitos, o efeito Dufour é desprezável e a radiação é a única fonte de calor.

Se admitirmos que o calor específico de todas as espécies é o mesmo, o terceiro termo do segundo membro é nulo, pois atendendo à equação (4.12) tem-se

$$\sum_{i=1}^N c_{p,i} \bar{j}_i \cdot \nabla T \approx \sum_{i=1}^N c_p \bar{j}_i \cdot \nabla T = c_p \nabla T \cdot \sum_{i=1}^N \bar{j}_i = 0 \quad (4.56)$$

Esta hipótese é, geralmente, uma boa aproximação, na medida em que o termo em causa é pequeno comparativamente aos restantes, com excepção do termo de dissipação viscosa (penúltimo termo do segundo membro da equação 4.55), o qual é também frequentemente desprezável. Eliminando estes dois termos e desprezando ainda, pela mesma razão, os gradientes espaciais de c_p , resulta

$$\rho \frac{DT}{Dt} = \frac{1}{c_p} \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \nabla T \right) - \sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} + \frac{\dot{q}_R'''}{c_p} \quad (4.57)$$

Exemplo 4.1

Considere um reactor químico fechado, com volume e massa constantes, em que a mistura é homogénea, isto é, a sua composição química é independente das coordenadas espaciais, e isotérmica. A velocidade média da mistura no interior do reactor é nula. Estabeleça as equações que descrevem a variação da temperatura, da pressão e da composição química da mistura gasosa ao longo do tempo, uma vez conhecidos os respectivos valores num dado momento (instante inicial), bem como o mecanismo de reacção.

Resolução

Uma vez que a velocidade do escoamento é nula, a equação de conservação das espécies (4.24) reduz-se a

$$\rho \frac{dy_i}{dt} = M_i \dot{\omega}_i$$

ou, de modo equivalente, atendendo a (2.16) e a que ρ é constante,

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i \quad (E4.1-1)$$

para $i = 1, 2, \dots, N$, em que N é o número de espécies. As taxas de reacção, $\dot{\omega}_i$, são determinadas usando a equação (3.57). Por sua vez, a equação de balanço de energia (4.57) assume a seguinte forma simplificada:

$$\rho \frac{dT}{dt} = \frac{1}{c_p} \frac{Dp}{Dt} - \sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} + \frac{\dot{q}_R'''}{c_p} \quad (E4.1-2)$$

É necessária uma equação adicional para determinar a variação da pressão ao longo do tempo. Essa equação adicional é uma equação de estado, neste caso a lei dos gases perfeitos. Assim, recorrendo às equações (2.9) e (2.10) tem-se:

$$pV = nR_0 T = \sum_{i=1}^N n_i R_0 T$$

ou, atendendo à definição de $[X_i]$,

$$p = \sum_{i=1}^N [X_i] R_0 T \quad (E4.1-3)$$

As equações (E4.1-1), (E4.1-2) e (E4.1-3) permitem determinar a temperatura, a pressão e a composição química do meio, como pretendido. Contudo, para resolver numericamente as equações, é conveniente eliminar a pressão na equação (E4.1-2). Assim, derivando em ordem ao tempo ambos os membros da equação (E4.1-3), resulta

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= \sum_{i=1}^N \frac{d[X_i]}{dt} R_o T + R_o \frac{dT}{dt} \sum_{i=1}^N [X_i] = \\ &= R_o T \sum_{i=1}^N \frac{d[X_i]}{dt} + R_o \frac{dT}{dt} \frac{p}{R_o T} \end{aligned}$$

ou ainda

$$\frac{dp}{dt} = R_o T \sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i + \rho R \frac{dT}{dt} \quad (\text{E4.1-4})$$

Substituindo esta relação na equação da energia e, atendendo a que, para um gás perfeito, se tem $c_p - c_v = R$, obtém-se:

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = R_o T \sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i - \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i + \dot{q}_R'' \quad (\text{E4.1-5})$$

As equações (E4.1-1), (E4.1-4) e (E4.1-5) podem ser resolvidas simultaneamente, conduzindo à evolução da temperatura, pressão e composição química do meio.

Exemplo 4.2

Considere um reactor químico fechado, com pressão e massa constantes, mas volume variável, em que a mistura é homogénea, isto é, a sua composição química é independente das coordenadas espaciais, e isotérmica. A velocidade média da mistura no interior do reactor é nula. Estabeleça as equações que descrevem a variação da temperatura, do volume e da composição química da mistura gasosa ao longo do tempo, uma vez conhecidos os respectivos valores num dado momento (instante inicial), bem como o mecanismo de reacção.

Resolução

Tal como no exemplo anterior, tem-se

$$\rho \frac{dy_i}{dt} = M_i \dot{\omega}_i$$

para $i = 1, 2, \dots, N$, em que N é o número de espécies. Mas agora ρ não é constante, pelo que a equação (E4.1-1) do exemplo anterior não é válida. No entanto, a massa volúmica pode ser eliminada derivando a equação (2.16):

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \frac{y_i}{M_i} \frac{d\rho}{dt} + \frac{\rho}{M_i} \frac{dy_i}{dt}$$

pelo que, sendo $\rho = m/V$ e m constantes, podemos escrever

$$\frac{d[X_i]}{dt} = -\frac{y_i}{M_i} \frac{m}{V^2} \frac{dV}{dt} + \frac{\rho}{M_i} \frac{dy_i}{dt} = -\frac{[X_i]}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{\rho}{M_i} \frac{dy_i}{dt}$$

Assim, a equação de conservação da espécie i assume a forma

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i - \frac{[X_i]}{V} \frac{dV}{dt} \quad (\text{E4.2-1})$$

Comparando esta equação com a equação (E4.1-1) do exemplo anterior verifica-se que surge um novo termo resultante da variação do volume do reactor.

A equação de balanço de energia é a seguinte forma simplificada da equação (4.57):

$$\rho \frac{dT}{dt} = -\sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} + \frac{\dot{q}_R''}{c_p} \quad (\text{E4.2-2})$$

Note-se que a massa volúmica fica definida a partir da massa e do volume do sistema. Para completar a formulação do problema, ou seja, para determinar a variação do volume ao longo do tempo, é necessário recorrer à equação de estado. Deste modo, derivando a equação dos gases perfeitos (2.10a) tem-se

$$\rho \frac{dV}{dt} = n R_o \frac{dT}{dt} + R_o T \frac{dn}{dt}$$

ou, dividindo ambos os membros por ρV ,

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dt} \quad (\text{E4.2-3})$$

O último termo desta equação é desconhecido, mas pode ser relacionado com a variação das concentrações das espécies. Assim, da equação (2.15) tem-se

$$\sum_{i=1}^N [X_i] = \frac{\rho}{R_0 T} = \frac{n}{V} \quad (\text{E4.2-4})$$

Por sua vez, passando o volume do reator para o primeiro membro e derivando ambos os membros desta equação em ordem ao tempo resulta

$$V \sum_{i=1}^N \frac{d[X_i]}{dt} + \frac{dV}{dt} \sum_{i=1}^N [X_i] = \frac{dn}{dt}$$

ou, atendendo a (E4.2-1),

$$V \sum_{i=1}^N \left(\dot{\omega}_i - \frac{[X_i]}{V} \frac{dV}{dt} \right) + \frac{dV}{dt} \sum_{i=1}^N [X_i] = \frac{dn}{dt}$$

e simplificando

$$V \sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i = \frac{dn}{dt} \quad (\text{E4.2-5})$$

Dividindo membro a membro as expressões (E4.2-4) e (E4.2-5) obtém-se

$$\frac{\sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i}{\sum_{i=1}^N [X_i]} = \frac{1}{n} \frac{dn}{dt}$$

Introduzindo esta igualdade na equação (E4.2-3), a variação do volume ao longo do tempo pode ser expressa como

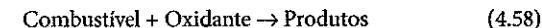
$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{\sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i}{\sum_{i=1}^N [X_i]} \quad (\text{E4.2-6})$$

As equações (E4.2-1), (E4.2-2) e (E4.2-6) permitem determinar as evoluções pretendidas.

4.7 EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA FRACÇÃO DE MISTURA

4.7.1 Escalares conservados

Consideremos uma reacção global, irreversível, em que um combustível reage com um oxidante para formar produtos de combustão:



As equações de conservação das fracções mássicas de combustível (puro), oxigénio e produtos podem ser escritas do seguinte modo, admitindo, como habitualmente, que a difusão de massa pode ser expressa através da equação (4.18):

$$\frac{\partial(\rho y_{fu})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} y_{fu}) = \nabla \cdot (\rho D_{fu}^M \nabla y_{fu}) + \dot{\omega}_{fu} M_{fu} \quad (\text{4.59})$$

$$\frac{\partial(\rho y_{O_2})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} y_{O_2}) = \nabla \cdot (\rho D_{O_2}^M \nabla y_{O_2}) + \dot{\omega}_{O_2} M_{O_2} \quad (\text{4.60})$$

$$\frac{\partial(\rho y_{prod})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} y_{prod}) = \nabla \cdot (\rho D_{prod}^M \nabla y_{prod}) + \dot{\omega}_{prod} M_{prod} \quad (\text{4.61})$$

Por razões de conservação da massa, as taxas de reacção estão relacionadas entre si do seguinte modo:

$$\dot{\omega}_{fu} M_{fu} = \frac{\dot{\omega}_{O_2} M_{O_2}}{s} = - \frac{\dot{\omega}_{prod} M_{prod}}{1+s} \quad (\text{4.62})$$

em que s é a massa de oxigénio requerida para queimar completamente todo o combustível em condições estequiométricas. Assumindo que os coeficientes de difusão mássica são todos iguais entre si, isto é, $D_{fu}^M = D_{O_2}^M = D_{prod}^M = D^M$, então é fácil concluir que os escalares definidos do seguinte modo

$$\beta_{FO} = y_{fu} - \frac{y_{O_2}}{s} \quad (\text{4.63})$$

$$\beta_{FP} = y_{fu} + \frac{y_{prod}}{1+s} \quad (\text{4.64})$$

$$\beta_{OP} = \frac{y_{O_2}}{s} + \frac{y_{prod}}{1+s} \quad (4.65)$$

obedecem a uma equação de conservação com termo fonte nulo:

$$\frac{\partial(\rho\beta)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{v}\beta) = \nabla \cdot (\rho D^M \nabla \beta) \quad (4.66)$$

sendo β o escalar considerado. Estas variáveis escalares, cujo valor não é influenciado pela reacção química, mas apenas pelo transporte convectivo e difusivo, e que obedecem a uma equação de conservação com termo fonte nulo, são designadas por escalares conservados, escalares estritamente conservados, escalares passivos ou funções de Shvab-Zeldovich.

Note-se que tanto o oxidante como o combustível podem incluir espécies inertes. Nesse caso, y_{fu} designa a fracção mássica de combustível puro, sendo s o quociente entre a massa de oxigénio e a massa de combustível puro em condições estequiométricas.

4.7.2 Fracção de mistura

Para problemas de combustão em que há uma mistura reactiva entre dois caudais homogéneos mas distintos, um caudal de combustível e um caudal de oxidante, identificados pelos índices 1 e 2, respectivamente, podemos definir uma variável escalar, Z , designada por fracção de mistura, como sendo a fracção mássica de matéria proveniente do caudal de combustível:

$$Z = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (4.67)$$

Esta definição é aplicável a um volume de controlo infinitesimal (no sentido utilizado em mecânica dos meios contínuos, isto é, um volume de controlo muito pequeno do ponto de vista macroscópico, mas de dimensões muito superiores às moleculares), sendo m_1 e m_2 as massas dos átomos nesse volume de controlo que são originários dos caudais de combustível e de oxidante, respectivamente.

A fracção de mistura varia entre 0 e 1, sendo 0 no caso de só haver oxidante nesse volume de controlo e 1 no caso de só haver combustível. A fracção de mistura é um escalar conservado, conforme se mostra no Apêndice 8, obedecendo à equação (4.66). Assim, a equação de conservação da fracção de mistura pode ser escrita do seguinte modo:

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{v}Z) = \nabla \cdot (\rho D^M \nabla Z) \quad (4.68)$$

Qualquer escalar conservado β , obedecendo à equação (4.66), pode ser expresso em termos de Z através da seguinte relação linear:

$$\beta = Z\beta_1 + (1-Z)\beta_2 \quad (4.69)$$

em que β_1 e β_2 designam os valores de β nos caudais de combustível e de oxidante, respectivamente (em rigor, para que os escalares conservados estejam linearmente relacionados, as condições de fronteira das respectivas equações de conservação têm também de estar linearmente relacionadas; mas isso geralmente sucede, pois os valores dos escalares conservados são conhecidos nas entradas de combustível e de oxidante e o gradiente dos escalares é nulo no resto da fronteira, desde que esta seja definida adequadamente; exceptua-se o caso da entalpia; que referiremos no fim desta secção). Logo, uma vez conhecido um escalar conservado mediante a solução da respectiva equação de conservação, podemos calcular todos os outros sem necessidade de resolver as suas equações de conservação, desde que conheçamos as respectivas relações. É habitual tomar a fracção de mistura como o escalar conservado para o qual se resolve a equação de conservação, a partir da qual se pode determinar a composição química da mistura.

Considerando o sistema reactivo simplificado analisado na secção 4.7.1, descrito pela reacção global (4.58), e tomando o escalar conservado β_{ro} , então de (4.63) e (4.69) tem-se

$$Z = \frac{\beta - \beta_2}{\beta_1 - \beta_2} = \frac{(y_{fu} - y_{O_2}/s) - (y_{fu} - y_{O_2}/s)_2}{(y_{fu} - y_{O_2}/s)_1 - (y_{fu} - y_{O_2}/s)_2} \quad (4.70)$$

Dado que $y_{fu,2} = y_{O_2,1} = 0$, a equação anterior simplifica-se do seguinte modo

$$Z = \frac{(y_{fu} - y_{O_2}/s) + y_{O_2,2}/s}{y_{fu,1} + y_{O_2,2}/s} \quad (4.71)$$

Em condições estequiométricas tem-se $y_{fu} = y_{O_2}/s$, pelo que

$$Z_{esteq} = \frac{y_{O_2,2}}{s y_{fu,1} + y_{O_2,2}} \quad (4.72)$$

Para $Z < Z_{esteq}$ a mistura é pobre, enquanto para $Z > Z_{esteq}$ a mistura é rica.

A fracção de mistura pode relacionar-se com a razão de equivalência. Assim, de (2.21) e (4.67) tem-se

$$Z = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{m_1/m_2}{1 + m_1/m_2} = \frac{\frac{m_1/m_2}{(m_1/m_2)_{esteq}}}{\frac{(m_2/m_1)_{esteq} + \frac{m_1/m_2}{(m_1/m_2)_{esteq}}}} = \frac{\phi}{(m_2/m_1)_{esteq} + \phi} \quad (4.73)$$

Por outro lado, sendo $m_{fu,1}$ a massa de combustível puro no caudal de combustível e $m_{O_2,2}$ a massa de oxigénio no caudal de oxidante, podemos escrever, atendendo a (4.72),

$$(m_2/m_1)_{esteq} = \frac{m_{O_2,2}/y_{O_2,2}}{m_{fu,1}/y_{fu,1}} = \frac{sy_{fu,1}}{y_{O_2,2}} = \frac{1 - Z_{esteq}}{Z_{esteq}} \quad (4.74)$$

Assim, introduzindo esta equação em (4.73) e explicitando ϕ obtém-se

$$\phi = \frac{Z}{1 - Z} \frac{1 - Z_{esteq}}{Z_{esteq}} \quad (4.75)$$

A entalpia específica é um escalar conservado quando se verificam as hipóteses subjacentes à equação (4.54). De facto, esta equação é semelhante à equação (4.66), na medida em que o termo fonte é nulo, pelo que a entalpia específica não varia em resultado da reacção química, mas apenas por efeito do transporte convectivo e difusivo.

O coeficiente difusivo na equação (4.66) é ρD^M , enquanto na equação da entalpia (4.54) é λ/c_p . Contudo, como a equação (4.54) pressupõe que o número de Lewis de todas as espécies é unitário, então $\rho D^M = \lambda/c_p$. Consequentemente, a entalpia específica e a fracção de mistura satisfazem exactamente a mesma equação de conservação.

Se a entalpia específica e a fracção de mistura obedecessem às mesmas condições de fronteira, então a solução das duas equações de conservação para essas grandezas seria exactamente igual. Mas se as condições de fronteira forem diferentes, as soluções serão também diferentes. Contudo, as soluções estarão linearmente relacionadas desde que as condições de fronteira também estejam linearmente relacionadas. Em geral, isso só sucede se a fronteira do domínio, com exclusão das entradas de ar e combustível, for adiabática. De facto, nessas condições, tanto a fracção de mistura como a entalpia têm gradiente nulo na fronteira do domínio, com excepção das entradas de combustível e oxidante, onde os valores da temperatura (e, portanto, da entalpia específica) e da fracção de mistura são conhecidos. Nessas condições, podemos escrever

$$Z = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2} \quad (4.76)$$

e determinar o campo de entalpia e de temperatura apenas com base na solução da equação de conservação da fracção de mistura. Contudo, se a fronteira não for adiabática, embora a entalpia possa ainda ser um escalar conservado, se as hipóteses subjacentes à equação (4.54) se verificarem, já não é possível estabelecer uma relação linear entre a entalpia e a fracção de mistura, isto é, a equação (4.76) deixa de ser válida.

4.8 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO EM COORDENADAS CARTESIANAS, CILÍNDRICAS E ESFÉRICAS

Nesta secção iremos particularizar as equações apresentadas anteriormente para os casos de coordenadas cartesianas, cilíndricas e esféricas. No caso de coordenadas cartesianas, usaremos a convenção de Einstein em que índices repetidos representam um somatório. No caso de coordenadas cilíndricas, iremos assumir simetria tangencial, isto é, que as únicas variáveis independentes são a coordenada axial, x , e a coordenada radial, r . Por outras palavras, $\partial/\partial\theta = 0$, sendo θ a coordenada tangencial. Assumiremos também que a componente tangencial da velocidade é nula, isto é $u_\theta = 0$. No caso de coordenadas esféricas, assumimos que a única variável independente é a coordenada radial, r , e que a velocidade só tem componente radial. Por outras palavras, $\partial/\partial\theta = \partial/\partial\varphi = 0$ e $u_\theta = u_\varphi = 0$, sendo θ e φ os ângulos polar e azimutal, respectivamente. Formas mais gerais das equações para coordenadas cilíndricas e esféricas podem ser encontradas em Bird *et al.* (2002) e Kuo (1986).

4.8.1 Equações de conservação em coordenadas cartesianas

- Equação de conservação da massa (4.6)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (4.77)$$

- Equação de conservação da massa da espécie i (4.9)

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j y_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial j_{i,j}}{\partial x_j} + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.78)$$

Exemplo 4.3

Mostre que a definição de fracção de mistura para um sistema reactivo simplificado, traduzida pela equação (4.70), é consistente com a definição geral de fracção de mistura, dada pela equação (4.67).

Resolução

Seja m_1 a massa total de combustível nos reagentes, incluindo inertes que eventualmente estejam presentes no combustível, e m_2 a massa total de oxidante, incluindo também inertes. Consideremos um ponto arbitrário do domínio onde as fracções mássicas de combustível (puro) e oxigénio são y_w e y_{O_2} . Nesse ponto, a massa de combustível (puro) consumida na reacção é igual à diferença entre a massa de combustível (puro) nos reagentes, $y_w m_1$, e a massa de combustível (puro) que não foi consumida, $y_w(m_1 + m_2)$. Por sua vez, a massa de oxigénio consumida na reacção é a diferença entre a massa de oxigénio no oxidante, $y_{O_2} m_2$, e a massa de oxigénio que não foi consumida, $y_{O_2}(m_1 + m_2)$. Uma vez que a razão entre a massa de oxigénio e a massa de combustível (puro) consumidas na reacção é igual a s , podemos estabelecer a seguinte igualdade:

$$y_{w,1} m_1 - y_w (m_1 + m_2) = \frac{y_{O_2,2} m_2 - y_{O_2} (m_1 + m_2)}{s}$$

Daqui resulta que

$$\frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{(y_w - y_{O_2}/s) + y_{O_2,2}/s}{y_{w,1} + y_{O_2,2}/s}$$

Logo, as definições (4.67) e (4.70) são equivalentes.

Exemplo 4.4

Considere a combustão de propano, C_3H_8 , em ar com os produtos CO_2 , H_2O , N_2 e CO . Exprima a fracção de mistura em função da fracção mássica desses produtos.

Resolução

Atendendo a que o carbono e o hidrogénio provêm do caudal de combustível e que o oxigénio e o azoto são originários do caudal de oxidante, tem-se, de acordo com a definição de fracção de mistura, que esta é igual à razão entre a massa de carbono mais a de hidrogénio e a massa total:

$$Z = y_{CO_2} \frac{M_C}{M_{CO_2}} + y_{CO} \frac{M_C}{M_{CO}} + y_{H_2O} \frac{2M_H}{M_{H_2O}}$$

- Fluxo de difusão de massa (4.18)

$$j_{i,j} = -\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \quad (4.79)$$

- Equação de conservação da massa da espécie i (4.20), com fluxo de difusão de massa dado pela lei de Fick, e formas alternativas (4.24a) e (4.24b)

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j y_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right) + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.80a)$$

$$\rho \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial y_i}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right) + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.80b)$$

$$\rho \frac{D y_i}{D t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right) + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.80c)$$

- Tensor das tensões moleculares (4.26)

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (4.81)$$

em que δ_{ij} é o símbolo de Kronecker, sendo $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$.

- Tensor desviador das tensões (4.27)

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (4.82)$$

- Equação de conservação da quantidade de movimento (4.30) e formas alternativas (4.33a) e (4.33b)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j u_i) &= \\ &= -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] + \rho g_i \end{aligned} \quad (4.83a)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} &= \\ &= -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] + \rho g_i \end{aligned} \quad (4.83b)$$

$$\rho \frac{Du_i}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] + \rho g_i \quad (4.83c)$$

- Equação de conservação da energia expressa em termos de energia total específica (4.37)

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j e)}{\partial x_j} = \frac{\partial(\sigma_{ji} u_i)}{\partial x_j} - \frac{\partial j_{q,j}}{\partial x_j} + \dot{q}_R''' \quad (4.84)$$

- Equação de conservação da energia expressa em termos de energia interna específica (4.38)

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j u)}{\partial x_j} = \sigma_{ji} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial j_{q,j}}{\partial x_j} + \dot{q}_R''' \quad (4.85)$$

- Equação de conservação da energia expressa em termos de entalpia específica (4.39)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j h)}{\partial x_j} &= \\ &= \frac{\partial p}{\partial t} + u_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{ji} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial j_{q,j}}{\partial x_j} + \dot{q}_R''' \end{aligned} \quad (4.86)$$

- Vector fluxo de calor (4.48)

$$j_{q,j} = -\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_j} + \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{1}{Le_i} \right) \frac{\lambda}{c_p} h_i \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \quad (4.87)$$

- Equação de conservação da energia expressa em termos de entalpia específica e explicitando o vector fluxo de calor (4.52)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j h)}{\partial x_j} &= \frac{\partial p}{\partial t} + u_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{ji} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) - \\ &- \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{1}{Le_i} \right) \frac{\lambda}{c_p} h_i \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right] + \dot{q}_R''' \end{aligned} \quad (4.88)$$

- Formas simplificada da equação da energia expressa em termos de entalpia específica (4.53) e (4.54)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j h)}{\partial x_j} &= \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{1}{Le_i} \right) \frac{\lambda}{c_p} h_i \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right] + \dot{q}_R''' \end{aligned} \quad (4.89)$$

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j h)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) \quad (4.90)$$

- Equação de conservação da energia expressa em termos de temperatura (4.55)

$$\begin{aligned} \rho c_p \frac{DT}{Dt} &= \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) - \\ &- \sum_{i=1}^N c_{p,i} j_{i,j} \frac{\partial T}{\partial x_j} - \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i + \tau_{ji} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \dot{q}_R''' \end{aligned} \quad (4.91)$$

- Forma simplificada da equação da energia expressa em termos de temperatura (4.57)

$$\rho \frac{DT}{Dt} = \frac{1}{c_p} \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) - \sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} + \frac{\dot{q}_R'''}{c_p} \quad (4.92)$$

- Equação de conservação da fracção de mistura (4.68)

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D^M \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \quad (4.93)$$

4.8.2 Equações de conservação em coordenadas cilíndricas (para o caso de $\partial/\partial\theta = 0$ e $u_\theta = 0$)

- Equação de conservação da massa (4.6)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_r)}{\partial r} = 0 \quad (4.94)$$

- Fluxo de difusão de massa (4.18)

$$j_{i,x} = -\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial x} \quad (4.95a)$$

$$j_{i,r} = -\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial r} \quad (4.95b)$$

- Equação de conservação da massa da espécie i (4.20), com fluxo de difusão de massa dado pela lei de Fick (4.18)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_x y_i)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_r y_i)}{\partial r} &= \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho r D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) + M_i \dot{\omega}_i & \quad (4.96) \end{aligned}$$

- Tensor desviador das tensões (4.27)

$$\tau_{xx} = \mu \left(2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r)}{\partial r} \right) \right) \quad (4.97a)$$

$$\tau_{rr} = \mu \left(2 \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r)}{\partial r} \right) \right) \quad (4.97b)$$

$$\tau_{xr} = \tau_{rx} = \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial x} \right) \quad (4.97c)$$

$$\tau_{\theta\theta} = \mu \left(2 \frac{u_r}{r} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r)}{\partial r} \right) \right) \quad (4.97d)$$

- Equação de conservação da quantidade de movimento (4.30)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_x u_x)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_x u_r)}{\partial r} &= \\ = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \tau_{rx})}{\partial r} + \rho g_x & \quad (4.98a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u_r)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_x u_r)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_r u_r)}{\partial r} &= \\ = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{xr}}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \tau_{rr})}{\partial r} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \rho g_r & \quad (4.98b) \end{aligned}$$

- Forma simplificada da equação da energia expressa em termos de entalpia específica (4.54)

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_x h)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_r h)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial r} \right) \quad (4.99)$$

- Forma simplificada da equação da energia expressa em termos de temperatura (4.57)

$$\rho \frac{DT}{Dt} = \frac{1}{c_p} \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} + \frac{\dot{q}_r'''}{c_p} \quad (4.100)$$

- Equação de conservação da fracção de mistura (4.68)

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_x Z)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_r Z)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D^M \frac{\partial Z}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D^M \frac{\partial Z}{\partial r} \right) \quad (4.101)$$

4.8.3 Equações de conservação em coordenadas esféricas (para o caso de $\partial/\partial\theta = \partial/\partial\varphi = 0$ e $u_\theta = u_\varphi = 0$)

- Equação de conservação da massa (4.6)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(\rho r^2 u_r)}{\partial r} = 0 \quad (4.102)$$

- Fluxo de difusão de massa (4.18)

$$j_{i,r} = -\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial r} \quad (4.103)$$

- Equação de conservação da massa da espécie i , com fluxo de difusão de massa dado pela lei de Fick (4.18)

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(\rho r^2 u_r y_i)}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho r^2 D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) + M_i \dot{\omega}_i \quad (4.104)$$

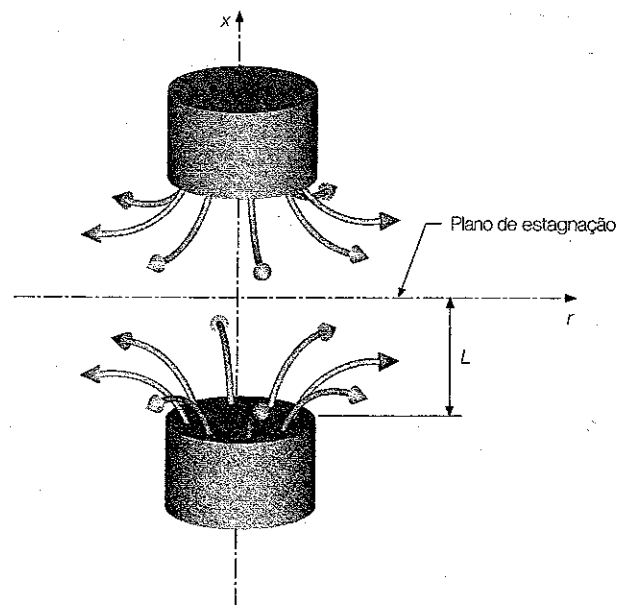
- Tensor desviador das tensões (4.27)

$$\tau_{rr} = \mu \left(2 \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{2}{3} \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 u_r)}{\partial r} \right) \quad (4.105a)$$

Exemplo 4.5

A estrutura de chamas laminares é frequentemente estudada usando uma configuração contra-corrente, conforme esquematizado na figura, constituída por dois jactos opostos e concêntricos. Suponha que os jactos são axi-simétricos e idênticos, constituídos por uma mistura de combustível e ar e que a temperatura, a composição química e a massa volúmica são apenas função de x . Considere o caso de regime estacionário, número de Mach pequeno e efeito Dufour, dissipação viscosa e radiação desprezáveis.

- Suponha que a função de corrente é definida como $\psi(x, r) = r^2 U(x)$. Impondo que esta função satisfaça automaticamente a equação da continuidade, relacione as componentes axial e radial da velocidade com a função $U(x)$.
- Escreva as equações de balanço de quantidade de movimento em função de $U(x)$ e mostre que $\Delta = (1/r)\partial\rho/\partial r$ é uma constante.
- Estabeleça as equações de conservação da energia e das fracções mássicas das espécies em termos de $U(x)$.
- Indique as condições de fronteira, supondo que a velocidade, a temperatura e a composição química à saída do queimador ($x = -L$) são conhecidas.



Resolução

- Uma vez que a função de corrente satisfaz automaticamente a equação da continuidade (4.94), a qual pode também escrever-se sob a forma (verifique):

$$\frac{\partial(\rho r u_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho r u_r)}{\partial r} = 0$$

então deverá ter-se

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = 0$$

Assim,

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \rho r u_x = 2 r U(x)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\rho r u_r = r^2 \frac{dU}{dx}$$

- Os termos da equação de balanço de quantidade de movimento na direcção axial (4.98a) podem ser expressos do seguinte modo (verifique):

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho u_x u_x) = 4 \frac{U}{\rho} \frac{dU}{dx} + 4U \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r u_r u_x) = -4 \frac{U}{\rho} \frac{dU}{dx}$$

$$\tau_{xx} = \frac{8}{3} \mu \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right) + \frac{4}{3} \frac{\mu}{\rho} \frac{dU}{dx}$$

$$\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} = \frac{8}{3} \frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right) \right] + \frac{4}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu}{\rho} \frac{dU}{dx} \right)$$

$$\tau_{xx} = -\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r \tau_{xx})}{\partial r} = -2\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right)$$

Daqui resulta (verifique):

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{8}{3} \frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right) \right] + \frac{4}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) - 2\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) - 4U \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right) \quad (\text{E4.5-1})$$

Quanto aos termos da equação de balanço de quantidade de movimento na direcção radial (4.98b) podem ser expressos do seguinte modo (verifique):

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u_x u_r) = -2r \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \frac{dU}{dx} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r u_r u_r) = \frac{3r}{\rho} \left(\frac{dU}{dx} \right)^2$$

$$\frac{\partial \tau_{rx}}{\partial x} = -r \frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) \right]$$

$$\tau_{rx} = -\frac{2\mu}{3\rho} \frac{dU}{dx} - \frac{4}{3} \mu \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \tau_{rx}) = \frac{2\mu}{3\rho} \frac{dU}{dx} - \frac{4}{3} \mu \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right)$$

$$\frac{\tau_{\theta\theta}}{r} = -\frac{2\mu}{3\rho r} \frac{dU}{dx} - \frac{4}{3} \mu \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} = 2 \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) - \frac{3}{\rho} \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 - \frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) \right] \quad (\text{E4.5-2})$$

As equações (E4.5-1) e (E4.5-2) mostram que $\partial p/\partial x$ e $(1/r)\partial p/\partial r$ são apenas função de x e não de r . Mas

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) = 0$$

Logo, $(1/r)\partial p/\partial r$ tem de ser uma constante.

- c) A equação da energia obtém-se de (4.55). Atendendo a que Dp/Dt é desprezável para escoamentos com número de Mach baixo, desprezando o efeito Dufour, a dissipação viscosa e a radiação, tem-se:

$$2U \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dT}{dx} \right) - \frac{1}{c_p} \sum_{i=1}^N c_{p,i} j_{i,x} \frac{dT}{dx} - \sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p}$$

A equação de conservação da espécie i pode escrever-se na forma

$$2U \frac{dy_i}{dx} = -\frac{dj_{i,x}}{dx} + M_i \dot{\omega}_i$$

Atendendo a (4.15) e (4.16), o fluxo de difusão de massa é dado por

$$j_{i,x} = \frac{\rho M_i}{M_{\text{mist}}^2} \sum_{j=1}^N D_{ij}^e M_j \frac{dx_j}{dx} - D_i^T \frac{d}{dx} (\ln T)$$

Note que a equação de balanço de quantidade de movimento na direcção axial aparece desacoplada das restantes. Isto é, as equações de balanço de quantidade de movimento na direcção radial, energia e conservação das espécies são resolvidas simultaneamente, juntamente com a equação dos gases perfeitos, permitindo determinar U , T , y_i e ρ . Por fim, pode ser resolvida a equação de balanço de quantidade de movimento na direcção axial, de modo a determinar o gradiente de pressão nessa direcção.

- d) As condições de fronteira em $x = -L$ são:

$$u_x = (u_x)_o, \quad u_r = 0, \quad T = T_o, \quad y_i = y_{i,o}$$

em que a velocidade, $(u_x)_o$, a temperatura, T_o , e as fracções mássicas das espécies químicas, $y_{i,o}$, na secção de saída do queimador são especificadas. As condições de fronteira para as componentes axial e radial da velocidade podem ser expressas em termos da variável dependente $U(x)$ através das relações entre u_x e $U(x)$ e entre u_r e $U(x)$ obtidas na alínea a). Assim, a condição $u_x = (u_x)_o$ é equivalente a

$$U(x) = \rho (u_x)_o / 2$$

e a condição $u_r = 0$ é equivalente a

$$dU/dx = 0$$

As condições de fronteira no plano de estagnação, $x = 0$, são:

$$u_x = 0, \quad du_r/dx = 0, \quad dT/dx = 0, \quad dy_i/dx = 0$$

Tal como em $x = -L$, também em $x = 0$ se podem exprimir as condições de fronteira em que surgem as componentes axial e radial da velocidade em termos da variável dependente $U(x)$. Assim, da condição $u_x = 0$ obtém-se

$$U(x) = 0$$

e da condição $du_r/dx = 0$ resulta, tendo em atenção que $dp/dx = 0$ em $x = 0$,

$$\frac{d^2 U(x)}{dx^2} = 0$$

Note-se que foram impostas quatro condições de fronteira para a equação de balanço de quantidade de movimento, que é uma equação de terceira ordem em $U(x)$. A satisfação da quarta condição de fronteira vai permitir determinar o parâmetro $A = (1/r)\partial p/\partial r$, que é um valor próprio do problema.

$$\tau_{\theta\theta} = \mu \left[2 \frac{u_r}{r} - \frac{2}{3} \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 u_r)}{\partial r} \right] \quad (4.105b)$$

$$\tau_{\varphi\varphi} = \mu \left[2 \frac{u_r}{r} - \frac{2}{3} \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 u_r)}{\partial r} \right] \quad (4.105c)$$

- Equação de conservação da quantidade de movimento (4.30)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u_r)}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r^2 u_r u_r) &= \\ &= - \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \tau_{rr})}{\partial r} - \frac{\tau_{\theta\theta} + \tau_{\varphi\varphi}}{r} + \rho g_r \end{aligned} \quad (4.106)$$

- Forma simplificada da equação da energia expressa em termos de entalpia específica (4.54)

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (\rho r^2 u_r h)}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial r} \right) \quad (4.107)$$

- Forma simplificada da equação da energia expressa em termos de temperatura (4.57)

$$\rho \frac{DT}{Dt} = \frac{1}{c_p} \frac{Dp}{Dt} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} + \frac{\dot{q}_R'''}{c_p} \quad (4.108)$$

- Equação de conservação da fracção de mistura (4.68)

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (\rho r^2 u_r Z)}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho D^M \frac{\partial Z}{\partial r} \right) \quad (4.109)$$

QUESTIONÁRIO

- 4.1 Defina velocidade de difusão de uma espécie numa mistura. Como se relaciona com a velocidade absoluta da mistura e com a velocidade absoluta dessa espécie?

- 4.2 Identifique os fenómenos responsáveis pelo fluxo de difusão de massa. Qual deles pode ser desprezado em processos de combustão?
- 4.3 Enuncie a lei de Fick.
- 4.4 Identifique os fenómenos responsáveis pelo fluxo de calor. Qual deles pode ser desprezado em processos de combustão?
- 4.5 Defina os números de Prandtl, Schmidt e Lewis e indique o seu significado físico.
- 4.6 Explique por que razão é útil a hipótese de número de Lewis unitário para todas as espécies químicas numa mistura.
- 4.7 Defina fracção de mistura.
- 4.8 Qual a razão de equivalência local de uma mistura cuja fracção de mistura nesse ponto seja estequiométrica?
- 4.9 O que se entende por escalar conservado?
- 4.10 Explícite em que condições é que a entalpia específica é um escalar conservado.
- 4.11 Explique por que razão, quando a entalpia específica é um escalar conservado, o seu valor não é influenciado por reacções químicas.
- 4.12 Considere um jacto vertical reactivo de secção circular.
- Represente graficamente, de um modo qualitativo, a evolução da fracção de mistura ao longo do eixo de simetria do jacto.
 - Represente também, num único gráfico, dois perfis radiais, um a meio da altura da chama e o outro tal que se tenha uma mistura estequiométrica no eixo de simetria.

PROBLEMAS

- 4.1 Quando o fluxo de difusão de massa é calculado através da equação (4.18), o somatório dos fluxos difusivos não é nulo, excepto se D_i^M for constante. Por conseguinte, é necessário aplicar uma correcção de velocidade ao termo difusivo, conforme referido no texto, de modo a garantir conservação da massa. Deduza a expressão para essa correcção de velocidade.

- 4.2 Considere um reactor unidimensional, em regime estacionário. Despreze as tensões viscosas, bem como a difusão na direcção do escoamento. Estabeleça as equações de conservação que descrevem a variação da velocidade, temperatura, composição química, massa volúmica e pressão ao longo do reactor, conhecidos os respectivos valores na secção de entrada do reactor.
- 4.3 O gás natural proveniente da Argélia tem a seguinte composição volumétrica: 87% CH_4 , 9% C_2H_6 , 2,7% C_3H_8 , 1,1% C_4H_{10} , 0,2% N_2 . Calcule:
- A fracção de mistura estequiométrica correspondente à combustão em ar.
 - A fracção de mistura estequiométrica correspondente à combustão em oxigénio puro.
 - A fracção de mistura à saída de uma câmara de combustão, assumindo combustão completa com 10% de excesso de ar.
- 4.4 Considere a combustão de propano (C_3H_8) em ar, com 5% de excesso de ar. Considerando que há apenas formação de CO_2 e H_2O como produtos da combustão, represente graficamente as seguintes evoluções:
- Fracção mássica de C_3H_8 em função da fracção de mistura.
 - Fracção mássica de O_2 em função da fracção de mistura.
 - Fracção mássica de CO_2 em função da fracção de mistura.
 - Fracção mássica de N_2 em função da fracção de mistura.
 - Entalpia específica em função da fracção de mistura.
 - Temperatura em função da fracção de mistura.
 - Massa volúmica em função da fracção de mistura.
- 4.5 Demonstre a relação (4.69). (Sugestão: comece por mostrar que $(\beta - \beta_2)/(\beta_1 - \beta_2)$ e $(Z - Z_2)/(Z_1 - Z_2)$ são escalares conservados.)
- 4.6 Num dado ponto de uma chama foi medida a composição química, tendo-se registado os seguintes valores: $x_{\text{CO}_2} = 0,102$, $x_{\text{CO}} = 0,001$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,198$, $x_{\text{H}_2} = 0,0005$, $x_{\text{O}_2} = 0,020$, $x_{\text{OH}} = 0,0003$. A restante massa pode ser assumida como N_2 .
- Calcule a fracção de mistura nesse ponto através da definição geral (4.67).
 - Determine as fracções mássicas de carbono e de hidrogénio no combustível, supondo que não tem nem oxigénio nem azoto na sua composição.
 - Bilger *et al.* (1990) propuseram a seguinte definição de fracção de mistura:

$$Z = \frac{2Z_{\text{C}}/M_{\text{C}} + 0,5Z_{\text{H}}/M_{\text{H}} + (Z_{\text{O}_2} - Z_{\text{O}})/M_{\text{O}}}{2Z_{\text{C},1}/M_{\text{C}} + 0,5Z_{\text{H},1}/M_{\text{H}} + Z_{\text{O}_2}/M_{\text{O}}}$$

em que o símbolo Z_i designa a fracção mássica do elemento i e os índices 1 e 2 dizem respeito às entradas de combustível e oxidante, respectivamente. Calcule a fracção de mistura no mesmo ponto da chama utilizando esta definição.

- Calcule a fracção de mistura baseada na fracção mássica de carbono.
 - Calcule a fracção de mistura baseada na fracção mássica de hidrogénio.
 - Calcule a fracção de mistura no mesmo ponto utilizando a definição (4.71).
- 4.7 Na simulação numérica de chamas é frequente considerar um referencial local, solidário com a superfície onde a fracção de mistura é igual à estequiométrica. Um dos eixos, x_1 , é normal à frente de chama e identificado com a fracção de mistura, e os outros dois eixos são tangentes à superfície de chama. Deste modo, as variáveis independentes (t, x_1, x_2, x_3) são transformadas em (τ, Z, Z_2, Z_3) de acordo com as seguintes relações:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial t}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial x_1}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial Z_2} + \frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial Z_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_3} = \frac{\partial}{\partial Z_3} + \frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial Z_3}$$

- Mostre que, desprezando as derivadas em ordem a Z_2 e Z_3 , a equação de conservação de uma espécie química (4.80b) se pode escrever como

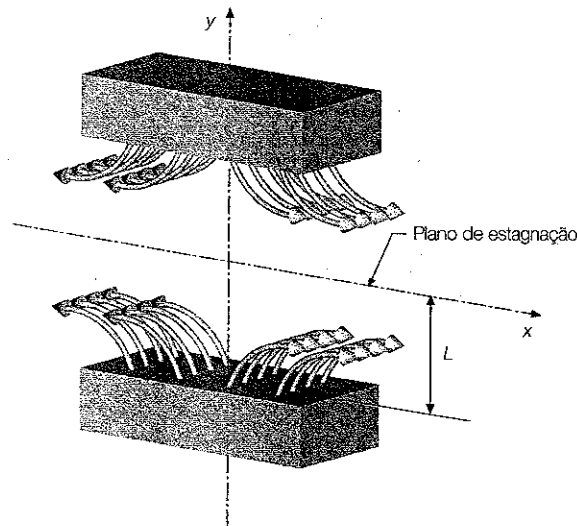
$$\rho \frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \rho D_i^M \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2 \frac{\partial^2 y_i}{\partial Z^2} + M_i \dot{\omega}_i$$

- b) Mostre que, para pressão constante, desprezando as derivadas em ordem a Z_2 e Z_3 , bem como a transmissão de calor por radiação, a equação de conservação da energia (4.92) se pode escrever como

$$\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \rho D_i^M \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2 \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \frac{1}{c_p} \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i$$

- 4.8 Considere novamente uma chama laminar contra-corrente, tal como a do Exemplo 4.5, mas agora para geometria cartesiana, isto é, os dois jactos opostos e concêntricos são rectangulares, conforme esquematizado na figura. Suponha que os jactos são idênticos, constituídos por uma mistura de combustível e ar e que a temperatura, a composição química e a massa volúmica são apenas função de y . Considere o caso de regime estacionário, número de Mach pequeno e efeito Dufour, dissipação viscosa e radiação desprezáveis. A componente da velocidade segundo x varia linearmente com x , de acordo com a relação $u_x = U(y) x$.

- a) Escreva as equações de balanço de massa, quantidade de movimento na direcção y , energia e fracções mássicas das espécies em termos de $U(y)$ e u_y .
- b) Mostre que $\Lambda = (1/x) \partial p / \partial x$ é uma constante.
- c) Indique as condições de fronteira, supondo que a velocidade, a temperatura e a composição química à saída do queimador ($y = -L$) são conhecidas.



Capítulo 5

Combustíveis

5.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo é dedicado aos combustíveis habitualmente usados em sistemas de combustão convencionais. Os combustíveis podem ser classificados em gasosos, líquidos e sólidos, sendo as suas características discutidas no presente capítulo. Importa notar que aqui discutiremos somente combustíveis fósseis e combustíveis de origem biológica – a biomassa. Um aspecto comum a estes combustíveis é que todos foram, na sua origem, matéria viva. Uma importante diferença entre eles é a escala de tempo. Enquanto os combustíveis fósseis resultaram de plantas ou animais que viveram há centenas de milhões de anos, a biomassa resulta de matéria que estava viva há poucos anos, ou mesmo dias. Assim, ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa é renovável. Os principais combustíveis fósseis são o gás natural, os derivados do petróleo bruto (por exemplo, gasolinas, gasóleos, querosenes e fuel-óleos) e o carvão. O termo biomassa cobre uma extensa categoria de materiais incluindo a madeira, desperdícios vegetais, tais como a palha e a casca de arroz, resíduos de origem animal, tais como esgotos domésticos e estrume seco e, ainda, resíduos industriais e resíduos sólidos urbanos. Recorde-se que no Capítulo I apresentámos alguns dados relevantes sobre a utilização actual dos combustíveis, bem como a tendência de evolução previsível para os próximos anos.

A secção 5.2 é dedicada aos combustíveis gasosos, os quais são agrupados em três categorias distintas de acordo com a sua origem: gases de origem natural, gases liquefeitos do petróleo e gases manufacturados.

No caso particular dos gases manufacturados são apresentados sumariamente alguns dos seus processos de produção. A secção 5.2 termina com a apresentação das principais propriedades dos combustíveis gasosos. De seguida, a secção 5.3 aborda os combustíveis líquidos, considerando não só os combustíveis líquidos derivados do petróleo, mas também os combustíveis líquidos sintéticos, à luz da sua crescente importância face à natureza limitada das reservas de petróleo natural. De forma semelhante aos gases manufacturados, também aqui são descritos alguns dos processos de produção de combustíveis líquidos sintéticos. Após uma breve referência aos chamados combustíveis alternativos, a secção fecha com a apresentação das principais propriedades dos combustíveis líquidos. Finalmente, na secção 5.4 analisamos os combustíveis sólidos, com especial relevo para o carvão, dada a sua importância no contexto energético actual. É previsível, no entanto, que a biomassa venha a ter cada vez maior importância no contexto energético mundial, quer por via da sua transformação em biocombustíveis líquidos ou gasosos, aspectos abordados nas secções 5.2 e 5.3, quer por via da sua queima directa. Neste contexto, a biomassa sólida também é sumariamente abordada na secção 5.4. A secção termina com a apresentação das principais propriedades dos combustíveis sólidos.

5.2 COMBUSTÍVEIS GASOSOS

Os principais combustíveis gasosos são o gás natural e os gases do petróleo liquefeitos (GPL). Os combustíveis gasosos podem também ser produzidos a partir do carvão, madeira e outros tipos de biomassa, petróleo e gás natural – os chamados gases manufacturados. A Tabela 5.1 compara as composições típicas de alguns desses combustíveis gasosos.

Existem actualmente muitas instituições envolvidas em vários aspectos da tecnologia dos combustíveis gasosos, em particular, na investigação e desenvolvimento de processos para a produção de gases manufacturados ou sintéticos através, por exemplo, da gaseificação do carvão ou a partir da biomassa. Importa referir que é previsível que os combustíveis gasosos continuem a desempenhar, por muitos anos, um papel crucial na engenharia da combustão, em grande parte devido à natureza mais limpa da sua combustão, comparativamente aos fuel-óleos e aos carvões.

5.2.1 Gás natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves e pequenas quantidades de inertes, que permanece no estado gasoso à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A mistura resulta da decomposição da matéria orgânica fóssil no interior da Terra, encontrando-se acumulada em rochas porosas

Componente	Composições em % volúmica			
	Gás natural	GPL	Gás derivado do carvão	Gás derivado da madeira
CO	–	–	20-30	18-25
H ₂	–	–	8-20	13-15
CH ₄	80-95	–	0,5-3	1-5
C ₂ H ₆	< 6	–	Vestígios	Vestígios
> C ₂ H ₆ *	< 4	100	Vestígios	Vestígios
CO ₂	< 5	–	3-9	5-10
N ₂	< 5	–	50-56	45-54
H ₂ O	–	–	–	5-15

* Hidrocarbonetos mais pesados que C₂H₆.

no subsolo, frequentemente acompanhada por petróleo bruto, nas jazidas naturais. É um gás inodoro e incolor, não é tóxico e é mais leve que o ar. A composição do gás natural pode variar bastante. Os principais hidrocarbonetos existentes no gás natural são predominantemente metano e, em menores quantidades, etano, propano, butano e pentano. Os inertes típicos das jazidas de gás natural são principalmente dióxido de carbono, hélio, sulfureto de hidrogénio e azoto molecular. As quantidades de água e de compostos de enxofre e de azoto presentes no gás natural são tipicamente desprezáveis. A Tabela 5.2 apresenta composições típicas do gás natural (comercial) com origem em diferentes regiões do mundo. Como se pode observar, o gás natural, tal como o fuel-óleo e o carvão, como adiante se verá, apresenta características marcadamente regionais, em particular no que diz respeito às percentagens volúmicas de CH₄ e N₂.

Componente	Composições por região (% volúmica)					
	Oklahoma	Alasca	Argélia	Holanda	Kuwait	Líbia
CH ₄	93	99	87	81	87	70
C ₂ H ₆	3	–	9	3	7	15
C ₃ H ₈	1	–	3	< 1	2	10
C ₄ H ₁₀	< 1	–	1	< 1	1	4
> C ₄ H ₁₀ *	–	–	–	–	–	–
CO ₂	1	–	–	1	2	–
N ₂	2	1	< 1	14	1	1
O ₂	–	–	–	–	–	–
H ₂	–	–	–	–	–	–

* Hidrocarbonetos mais pesados que C₄H₁₀.

Tabela 5.1

Composições típicas de alguns combustíveis gasosos. (Tabela extraída de Borman e Ragland, 1998.)

Tabela 5.2

Componentes químicos e composições típicas do gás natural com origem em diferentes regiões do mundo. (Tabela extraída de Dark et al., 2001.)

(continua)

Componente	Composições por região (% volúmica)				
	Mar do Norte	Alabama	Ohio	Missouri	Pensilvânia
CH ₄	94	90	94	84	83
C ₂ H ₆	3	5	3	7	16
C ₃ H ₈	1	—	<1	—	—
C ₄ H ₁₀	<1	—	<1	—	—
> C ₄ H ₁₀ *	—	—	—	—	—
CO ₂	<1	—	1	1	—
N ₂	2	5	1	8	1
O ₂	—	—	<1	—	—
H ₂	—	—	<1	—	—

* Hidrocarbonetos mais pesados que C₄H₁₀.

Tabela 5.2
(continuação)

5.2.2 Gases do petróleo liquefeitos (GPL)

GPL é o termo geral utilizado para descrever um hidrocarboneto (ou mistura de hidrocarbonetos) que pode ser armazenado como um líquido sob pressões moderadas, mas que é um gás à pressão atmosférica. O GPL é vaporizado para ser utilizado como combustível. Os principais componentes químicos do GPL são propano, propeno, n-butano, iso-butano e 1-buteno.

As principais fontes produtoras de GPL são o gás natural, o petróleo bruto e o "cracking"¹ térmico, "cracking" catalítico e reformação² ("reforming", na literatura inglesa) de hidrocarbonetos.

Como foi referido anteriormente, o gás natural encontra-se e extrai-se dos campos petrolíferos, sendo constituído unicamente por hidrocarbonetos parafínicos³ em proporções variáveis de acordo com a sua origem. Nos primeiros tempos, estes gases eram tratados com o objectivo de se

- 1 O "cracking", termo que é também utilizado, em português, é a transformação, por ruptura, de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas mais pequenas, com o objectivo de aumentar a proporção dos produtos mais leves e voláteis.
- 2 Reformação é a transformação de hidrocarbonetos leves, com separação do hidrogénio, com o objectivo de aumentar o teor de aromáticos e o índice de octano.
- 3 Os hidrocarbonetos são compostos formados exclusivamente por carbono e hidrogénio. Estruturalmente, os hidrocarbonetos dividem-se em duas classes principais: alifáticos e aromáticos. Os hidrocarbonetos alifáticos não contêm o grupo benzeno (C₆H₆), ou anel benzénico, enquanto os hidrocarbonetos aromáticos contêm um ou mais anéis benzénicos. Os hidrocarbonetos alifáticos dividem-se, por sua vez, em alcanos (ou parafinas), cuja fórmula é do tipo C_nH_{2n+2}, alcenos (ou olefinas), cuja fórmula é do tipo C_nH_{2n}, e alcinos, cuja fórmula é do tipo C_nH_{2n-2}.

Hidrogénio, o combustível do futuro?

O problema energético delineado no Capítulo 1, resultante do aumento crescente do consumo de energia a nível mundial, da diminuição das reservas de combustíveis fósseis e da sua concentração em determinados países, e o problema ambiental, associado à emissão de poluentes e às mudanças climáticas resultantes de processos de combustão, têm motivado grande empenho na procura de soluções energéticas alternativas, tais como as energias renováveis. O hidrogénio tem sido apontado como uma solução potencial para ultrapassar o dilema energético e o problema ambiental que lhe está associado, através da utilização de pilhas de combustível ou, a longo prazo, da fusão nuclear.

A questão económica é o principal obstáculo a uma maior utilização do hidrogénio como combustível. De facto, o hidrogénio não se encontra no nosso planeta sob forma livre, directamente utilizável. Assim, tem de ser obtido a partir de outras fontes de energia, tais como os combustíveis fósseis, as energias renováveis ou a energia nuclear. A produção de hidrogénio a partir da água, por electrólise, é um processo economicamente dispendioso. Do mesmo modo, a utilização de energias renováveis ou de energia nuclear não é viável, em larga escala, a curto ou médio prazo. A curto prazo, a única alternativa exequível é a produção de hidrogénio a partir de combustíveis fósseis, particularmente do gás natural. Mas com a tecnologia actual é mais caro produzir hidrogénio do que outros combustíveis correntes, tais como a gasolina. Além disso, a produção de hidrogénio a partir de combustíveis fósseis origina gases com efeito de estufa. Outros problemas associados à utilização do hidrogénio são a inexistência de uma infra-estrutura adequada à sua distribuição, a dificuldade de armazenamento e os riscos inerentes ao seu armazenamento, distribuição e utilização. A dificuldade de armazenamento advém do baixo poder calorífico por unidade de volume, o que obriga a comprimir o hidrogénio a pressões elevadas ou a liquefazê-lo, o que é energeticamente dispendioso. Há ainda que ter em conta a aceitação pelos consumidores de uma nova tecnologia que lhes é desconhecida.

todavia, o hidrogénio apresenta muitos benefícios potenciais. Assim, a utilização do hidrogénio permite reduzir a dependência energética do petróleo, dado que os transportes poderão funcionar com pilhas de combustível. As emissões de poluentes e de gases de estufa, em particular do CO₂, são drasticamente reduzidas, especialmente se o hidrogénio não for produzido a partir de combustíveis fósseis. A eficiência energética das pilhas de combustível é bastante superior à dos processos de combustão convencionais. Finalmente, o hidrogénio pode ser utilizado em diferentes aplicações, incluindo a produção de energia eléctrica e os transportes.



lhes extrair a gasolina natural arrastada e parte do butano, os quais eram posteriormente enviados através de canalizações para o abastecimento das cidades. Contudo, a crescente importância do propano e butano conduziu à separação completa destes, de modo que actualmente as canalizações de alimentação das cidades transportam quase exclusivamente metano.

O petróleo bruto arrasta consigo, em dissolução, as fracções pesadas dos gases dos poços petrolíferos, principalmente propano e butano que se separam na primeira destilação (ver secção 5.3.1). As quantidades de gases de petróleo assim obtidas são, obviamente, extremamente variáveis, de acordo com o grau de estabilização do petróleo bruto no início da refinação. Podem, em todo o caso, atingir valores consideráveis.

Em Portugal, o "cracking" térmico e o "cracking" catalítico são as mais importantes fontes de produção de GPL. Destes processos resultam misturas de gases contendo não só hidrocarbonetos parafínicos, tais como os gases naturais dos poços, mas também hidrocarbonetos etilénicos (isto é, alcenos ou olefinas), em quantidades que variam entre 15 e 50%, de acordo com o processo utilizado na refinação.

O GPL tem de ser constituído essencialmente por hidrocarbonetos em C_3 e C_4 para poder satisfazer os requisitos de liquefacção à temperatura ambiente, sob pressões moderadas, e completa vaporização quando libertado à pressão atmosférica. A sua composição pode apresentar variações apreciáveis em função dos componentes disponíveis no gás natural ou no petróleo bruto de onde é extraído ou do processo utilizado na refinação. Em particular, quando fabricado nas refinarias por processos de "cracking" térmico (ver secção 5.3.1) apresenta na sua composição, além de propano e butano, propeno e butenos. A Tabela 5.3 lista os hidrocarbonetos e respectivos pontos de ebulição que se podem encontrar no GPL.

De uma forma geral, as propriedades importantes no GPL utilizado como combustível são o poder calorífico, conteúdo de compostos corrosivos de enxofre, tensão de vapor e temperatura de condensação. Para satisfazer os condicionamentos da sua utilização foram criadas especificações que definem os requisitos a respeitar pelo propano, butano e misturas de propano e butano comerciais, as quais podem ser encontradas no "Gas Processors Suppliers Association Engineering Data Book (1987)". Por exemplo, as quantidades de metano, etano e pentanos presentes no GPL têm que ser muito pequenas. O metano não pode ser liquefeito às temperaturas ambientes usuais e, devido ao aumento da tensão de vapor que pode potenciar, a sua presença deve, de facto, ser eliminada. O pentano e produtos mais pesados têm o efeito indesejável de provocarem a condensação do gás vaporizado a temperaturas mais elevadas.

Hidrocarboneto	Temperatura de ebulição (°C)
Metano	-161,49
Eteno*	-103,71
Etano	-88,63
Propeno*	-47,70
Propano	-42,07
iso-Butano	-11,73
Iso-Buteno*	-6,90
1-Buteno	-6,26
1,3-Butadieno**	-4,41
n-Butano	-0,50
2-Cisbuteno*	+3,72
2-Transbuteno*	+0,88
1,2-Butadieno**	+10,85
Pentanos e Perlenos	+28

* Presentes somente no GPL fabricado nas refinarias por processos de "cracking".

** Usualmente não se encontram no GPL sendo a sua presença indesejável do ponto de vista da combustão.

5.2.3 Gases manufacturados

Os chamados gases manufacturados ou sintéticos obtêm-se pelo tratamento de compostos orgânicos sólidos, líquidos ou gasosos que apresentam razões C/H relativamente elevadas. O referido tratamento visa transformar os compostos orgânicos, mais ou menos complexos, total ou parcialmente, com ou sem resíduos, em constituintes gasosos mais simples. Os tratamentos utilizados (por exemplo, pirólise e gaseificação) requerem fornecimento de calor destinado a manter o meio onde se processa a transformação acima da temperatura de activação da reacção desejada, permitir a evolução dessa reacção a uma velocidade tal que o rendimento da transformação seja aceitável e, ainda, compensar o calor absorvido pelas reacções endotérmicas.

Combustíveis gasosos derivados do carvão (gás de síntese)

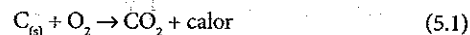
A produção de combustíveis gasosos manufacturados a partir do carvão teve início há mais de 150 anos. O gás de alto forno, subproduto do carvão usado na indústria siderúrgica, surgiu no século XVIII. O gás de cidade foi usado para fins domésticos e industriais desde o final do século XIX até ser

Tabela 5.3
Hidrocarbonetos
presentes no GPL.
(Dados extraídos de
várias fontes.)

substituído pela energia eléctrica e, também, pelo gás natural e fuel-óleo já em pleno século XX. A maior parte das tecnologias para a produção de combustíveis gasosos a partir do carvão enquadra-se numa das seguintes categorias: pirólise, gaseificação ou "cracking" catalítico do carvão. Importa chamar a atenção, todavia, para o facto de o carvão ser uma matéria prima relativamente pobre para a produção de combustíveis gasosos viáveis do ponto de vista comercial, fundamentalmente devido a quatro razões, a saber: i) existe na natureza no estado sólido, ii) a sua composição é extremamente variável e não uniforme, iii) a sua conversão é relativamente pobre quer do ponto de vista energético quer do ponto de vista económico e iv) a eficiência energética da conversão é muito menor do que a eficiência da sua combustão directa.

A pirólise do carvão é um processo térmico através do qual a matéria volátil existente no carvão (por exemplo, H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO , ...) volatiliza. As quantidades de matéria volatilizada são, porém, relativamente pequenas. Com efeito, cerca de 70% da massa do carvão permanece no resíduo carbonoso ("char", na literatura inglesa) após a volatilização. A fim de libertar os gases combustíveis (matéria volátil), o carvão é sujeito a temperaturas que variam entre 530 e 1000 °C. As propriedades dos combustíveis gasosos assim produzidos variam em função do carvão utilizado, temperatura à qual ocorre a pirólise, equipamento utilizado e tempo de residência dos reagentes no equipamento.

Uma forma alternativa de produzir combustíveis gasosos é através da combustão parcial e "cracking" térmico de um leito fixo de partículas de carvão com ar. O chamado gás de ar, por exemplo, resulta dos produtos da combustão pobre que ocorre num leito fixo de partículas de carvão, como se mostra na Figura 5.1. Os estágios iniciais da gaseificação resultam da combustão parcial do carvão existente na base do reservatório originando CO_2 e libertando calor. Termodinamicamente, este processo pode ser representado da seguinte forma:



Posteriormente, na parte superior do leito, forma-se CO através da seguinte reacção:



Globalmente, o processo pode ser descrito através da seguinte reacção:

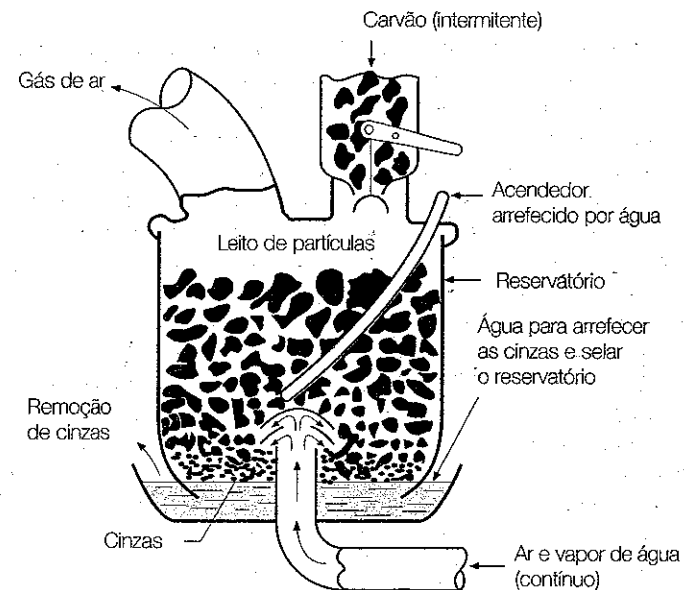
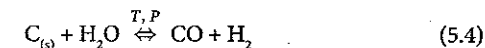


Figura 5.1
Esquema de
produção de gás
de ar. (Extraído de
Keating, 1993.)

O gás de ar resultante possui, todavia, um poder calorífico relativamente baixo devido à elevada percentagem de azoto molecular presente na sua composição, cerca de 50% em volume.

As pequenas quantidades de gás que resultam da pirólise do carvão e o relativamente baixo potencial energético do gás de ar, entre 10 a 20% daquele que possui o gás natural, limita o seu uso a aplicações específicas confinadas aos locais da sua produção. Uma forma de enriquecer energeticamente o gás de ar seria, por exemplo, reduzir a fracção molar de N_2 presente na sua constituição, usando no processo oxigénio em vez de ar.

O "cracking" térmico do carvão na presença de vapor de água, sob condições de temperatura e pressão elevadas, produz o chamado gás de água carburado, o qual possui menores quantidades de N_2 e, como tal, possui maior poder calorífico que o gás de ar. A produção de gás de água carburado ocorre em duas etapas: insuflação de ar através de um leito fixo de partículas de carvão durante 1-2 minutos, seguida da injeção de vapor de água alternadamente, pela base e pelo topo do reservatório, durante 2-4 minutos, para hidrogaseificar o carvão, como se mostra na Figura 5.2. O processo repete-se continuamente de forma a produzir um caudal constante de gás, o qual pode ser representado termodinamicamente através da seguinte reacção:



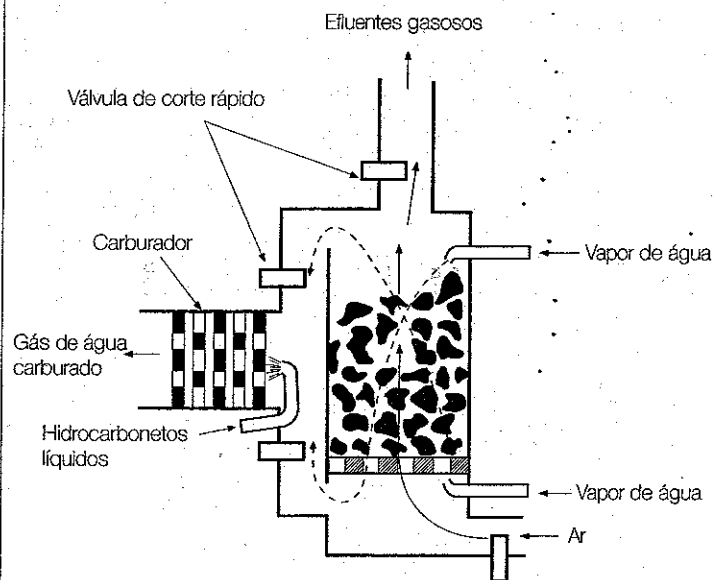
A injeção de hidrocarbonetos líquidos no decurso do processo (ver Figura 5.2) permite aumentar ainda mais o poder calorífico do gás de água carburado, o qual é usualmente chamado gás azul, uma vez que a queima do CO presente na sua composição resulta numa chama azul.

A Tabela 5.4 apresenta um resumo comparativo dos valores médios da composição química dos gases manufacturados referidos anteriormente.

As dificuldades e custos de extracção do carvão de minas profundas sugeriram, desde muito cedo, a ideia de transformar o carvão em gás no interior daquelas. Do ponto de vista teórico a ideia é simples, mas é extremamente difícil de concretizar na prática, tendo sido expressa pela primeira vez pelo químico russo Mendeleiev que escrevia em 1888: "virá um dia em que o carvão não será extraído da Terra; será no seio dessa mesma Terra que se transformará em gás combustível que canalizações conduzirão para longe".

O estudo da hidrogaseificação subterrânea do carvão, através da injeção directa de vapor de água, iniciou-se na antiga União Soviética em 1930. Poucos anos mais tarde, em 1938, o gás produzido através desta tecnologia alimentava uma central termoeléctrica e várias unidades industriais espalhadas pela antiga União Soviética. A hidrogaseificação subterrânea do carvão tem sido, igualmente, objecto de estudo da indústria do carvão nou-

Figura 5.2
Esquema de produção de gás de água carburado.
(Extraído de Keating, 1993.)



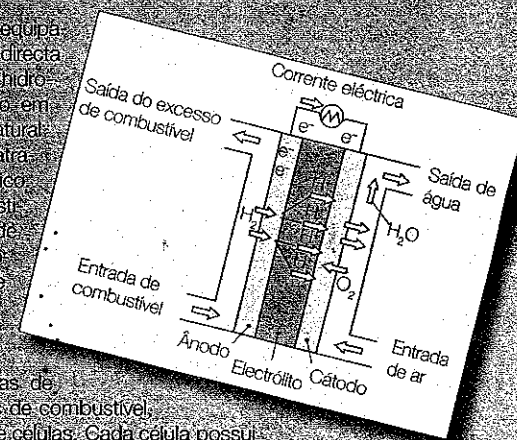
Pilhas de combustível

Uma pilha de combustível é um equipamento onde se dá a conversão directa da energia química contida no hidrogénio ou num combustível rico em hidrogénio (vulgarmente gás natural ou metano) em electricidade através de um processo electroquímico. Uma pilha de combustível é constituída por uma ou mais células de combustível e reduzida, servindo apenas para muito pequenas aplicações, pelo que geralmente se associam em série células de combustível, formando as pilhas de combustível.

Cada célula possui dois electrodos revestidos por catalisadores e um electrólito que separa os dois electrodos. O hidrogénio (ou o gás rico em hidrogénio) é fornecido ao ânodo (electrodo positivo), onde os electrões são removidos dos átomos de hidrogénio por acção do catalisador. Por sua vez, ao cátodo (electrodo negativo) é fornecido oxigénio, que se pode combinar com electrões e íons de hidrogénio para produzir água, conforme esquematizado na figura. No cátodo podem ter lugar outros tipos de reacções dependendo do tipo de célula de combustível. O electrólito bloqueia a passagem dos electrões que se formam no ânodo, pelo que estes são conduzidos através de um circuito eléctrico em direcção ao cátodo, do lado oposto da célula de combustível. Este movimento dos electrões provoca a corrente eléctrica produzida pela célula de combustível.

As células de combustível são classificadas de acordo com o electrólito que utilizam e que condiciona as reacções químicas que têm lugar na célula, o tipo de catalisadores, a gama de temperaturas em que operam e o combustível utilizado. Estas características determinam as vantagens, limitações e o tipo de aplicações de cada tipo de células, bem como a gama de eficiências e a potência máxima. Existem diversos tipos de células de combustível, designadamente as células de membrana de prótons (PEM), como a esquematizada na figura, de ácido fosfórico (PAFC), alcalinas (AFC), de carbonatos fundidos (MCFC) e de óxidos sólidos (SOFC). Nas células PEM e PAFC os prótons (íons de hidrogénio) formados no ânodo são transportados através do electrólito em direcção ao cátodo, onde se combinam com oxigénio e electrões, formando água e libertando calor. Nas células AFC, MCFC e SOFC, íons negativos formados no cátodo são transportados através do electrólito em direcção ao ânodo onde se combinam com o hidrogénio formando água e electrões.

As pilhas de combustível apresentam várias vantagens em relação às tecnologias de combustão, designadamente produzem muito menos emissões de gases com efeito de estufa e não produzem outros poluentes com efeitos nocivos para a saúde dos seres vivos. O custo e a durabilidade são actualmente os dois principais problemas associados à comercialização das pilhas de combustível.



tros países, nomeadamente nos Estados Unidos, Alemanha, Reino Unido e França. O potencial da utilização desta tecnologia na exploração das vastas reservas de carvão de qualidade inferior é, no entanto, questionável face à necessidade de grandes quantidades de água, cujas reservas é fundamental preservar através do seu consumo racional.

Combustíveis gasosos derivados do petróleo

O gás natural e o GPL são normalmente os principais combustíveis gasosos usados na indústria transformadora. Nas indústrias petrolífera e petroquímica, no entanto, os combustíveis gasosos gerados ao longo do processo produtivo são a sua principal fonte de energia. Habitualmente, as correntes de gases combustíveis resultantes das diversas unidades de produção são todas canalizadas para o mesmo local, onde são misturadas e tratadas, sendo depois reenviadas para o processo como fonte primária de energia. Os gases de refinaria contêm uma grande variedade de componentes químicos. Com efeito, devido à necessidade de as fábricas operarem de forma a maximizar os seus lucros, os gases combustíveis que resultam de cada unidade de produção variam fortemente, não só no que respeita à sua composição química, mas também no que respeita às quantidades. A Tabela 5.5 lista as composições químicas típicas de alguns gases combustíveis resultantes de diversas unidades de produção de uma refinaria.

Biomassa e biogás

Os combustíveis gasosos manufacturados podem ser obtidos de matérias-primas que não o carvão ou o petróleo bruto. Assim, o gás natural sintético, ou biogás, pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matéria orgânica, nomeadamente resíduos animais e vegetais, resíduos industriais e resíduos sólidos urbanos. Aliás, os elevados custos da energia associados com o crescente problema do tratamento de lixos, tem potenciado o grande

Tabela 5.4
Composições típicas de alguns combustíveis gasosos manufacturados. (Dados extraídos de várias fontes.)

Componente	Composições em % volúmica			
	Gás de alto forno	Gás de cidade	Gás de ar	Gás de água carburado
CH ₄	—	25	—	14
C ₂ H ₄	—	2	—	7
H ₂	2	54	17	34
O ₂	—	1	—	—
CO	27	9	24	35
CO ₂	11	3	7	5
N ₂	60	6	50	5

interesse actual pelo desenvolvimento de métodos de produção de gás a partir de biomassa e lixo. Muitos países estão empenhados nesta acção existindo já numerosas unidades, por todo o mundo, produzindo gás por processos de pirólise, gaseificação termoquímica e fermentação anaeróbica.

A gaseificação termoquímica só pode ser usada com biomassas que apresentem valores de humidade inferiores a 50%. Ao contrário da gaseificação, a fermentação anaeróbica é um processo microbiológico que exige um alto teor de humidade, podendo definir-se como a decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigénio onde, devido à acção de bactérias específicas, se sucedem degradações em cadeia conducentes à produção do chamado biogás. O biogás, também conhecido por biometano, é um gás combustível rico em metano (ver Tabela 5.6), produzido a partir de resíduos húmidos, frequentemente estrume ou esgotos públicos. Colocados num digestor fechado, ver Figura 5.3, aparelho que possibilita a fermentação anaeróbica da biomassa, e conservados à temperatura de cerca de 30-40 °C, de preferência pelo próprio calor gerado, cada carga de material fermentará num período de algumas semanas. O processo nunca é totalmente anaeróbico e, como tal, entre 20 a 40% (em volume) do gás produzido é CO₂. Apesar disso é um combustível cuja utilização é interessante do ponto de vista energético e, além disso, os resíduos sólidos que restam do processo constituem um fertilizante melhor do que o resíduo original.

5.2.4 Propriedades dos combustíveis gasosos

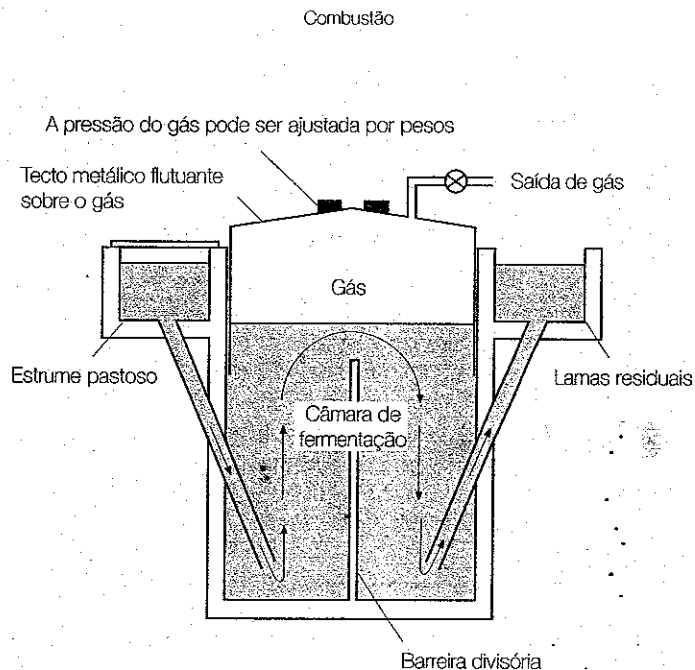
Os combustíveis gasosos, quanto à sua origem, podem ser agrupados em três categorias distintas, a saber: gases de origem natural, GPL e gases manufac-

Tabela 5.5
Composições típicas de alguns gases combustíveis resultantes de diversas unidades de produção de uma refinaria. (Tabela extraída de Dark et al., 2001.)

Componente	Composições em % volúmica					
	Gás A	Gás B	Gás C	Gás D	Gás E	Gás F
CH ₄	65	40	28	32	36	53
C ₂ H ₄	3	3	7	7	5	2
C ₂ H ₆	16	21	28	9	18	19
C ₃ H ₆	2	1	3	15	8	6
C ₃ H ₈	7	24	22	25	20	14
C ₄ H ₈	1	—	—	—	—	—
C ₄ H ₁₀	3	7	7	—	2	1
> C ₅ H ₁₂ *	1	—	—	—	—	—
H ₂	3	4	5	6	3	3
N ₂	—	—	—	7	8	3

* Hidrocarbonetos mais pesados que C₅H₁₂.

Figura 5.3
Esquema de um digestor de biogás.
(Extraído de Rama-
ge, 2003.)



turados. A Tabela 5.7 lista propriedades de gases das três categorias e a Tabela 5.8 apresenta propriedades dos componentes químicos típicos, incluindo hidrocarbonetos, presentes em combustíveis gasosos. Como se pode observar na Tabela 5.7, gases de diferentes categorias podem apresentar composições químicas significativamente distintas, de tal forma que as características da sua combustão serão obviamente diferentes. Isto significa que grande parte dos combustíveis gasosos não podem ser utilizados indiferentemente num dado sistema de queima. Esta diversidade obrigou a indústria do gás a agrupar combustíveis gasosos com características de queima semelhantes entre si através do índice de Wobbe (*WI*), o qual representa o calor fornecido pela queima de gases combustíveis através de um orifício submetido a pressões constantes, a montante e a jusante desse orifício. O calor libertado na queima de um combustível num dado queimador depende fundamentalmente dos seguintes factores: diâmetro do orifício do queimador (d_o), perda de carga através do orifício (Δp), poder calorífico do combustível (por unidade de volume, $Q_p \rho_{fu}$) e densidade do combustível gasoso em relação ao ar (ρ_{fu} / ρ_{ar}). Nestas condições, podemos escrever (Odgers e Kretschmer, 1986):

$$\text{Calor libertado} = k d_o^2 \sqrt{\Delta p} \frac{Q_p \rho_{fu}}{\sqrt{\frac{\rho_{fu}}{\rho_{ar}}}} \quad (5.5)$$

em que k é um factor de proporcionalidade.

Para dados valores de d_o e Δp , o termo entre parêntesis é uma medida do calor libertado. Assim, *WI* é definido como:

$$WI = \frac{Q_p \rho_{fu}}{\sqrt{\frac{\rho_{fu}}{\rho_{ar}}}} \quad (5.6)$$

Na realidade, *WI* pode ser definido com base no poder calorífico superior (WI_{sup}) ou inferior (WI_{inf}). Combustíveis gasosos que possuam valores de *WI* idênticos apresentam características de queima semelhantes para um dado queimador. Caso os valores de *WI* sejam diferentes é necessário alterar o valor de d_o ou Δp (ou ambos) para manter constante o calor libertado.

A Tabela 5.7 inclui valores de WI_{sup} para vários combustíveis gasosos. Como se pode observar na tabela, podemos repartir os gases por três famílias, de acordo com o valor de *WI*. Uma dessas famílias ($25 \text{ MJ/Nm}^3 < WI_{sup} < 35 \text{ MJ/Nm}^3$) inclui essencialmente os gases obtidos a partir do carvão e, mais recentemente, os gases de características análogas fabricados a partir de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos que têm como componentes principais H_2 , CO , CO_2 e N_2 . O gás de cidade pertence a esta família. Uma segunda família ($40 \text{ MJ/Nm}^3 < WI_{sup} < 60 \text{ MJ/Nm}^3$) inclui o gás natural, independentemente da sua origem, em que o constituinte principal é o metano. Finalmente, uma terceira família ($70 \text{ MJ/Nm}^3 < WI_{sup} < 90 \text{ MJ/Nm}^3$) inclui os hidrocarbonetos gasosos, geralmente fornecidos sob a forma de líquido, em garrafas ou reservatórios, em que os constituintes principais são butano e propano (GPL).

A Tabela 5.7 inclui uma propriedade cuja definição só é introduzida no Capítulo 7 (secção 7.7): os limites inferior e superior de flamabilidade. Brevemente, a experiência mostra que numa mistura homogénea de um combustível e um oxidante só é possível haver propagação de chama para uma determinada gama de razões de equivalência. Os extremos do intervalo de razões de equivalência para o qual é possível ter propagação de chama são

Componente	Composições em % volúmica
CH_4	55 – 80
CO_2	20 – 40
H_2	1 – 3
N_2	0,5 – 2,5
O_2	0,1 – 1
H_2S	0,1 – 0,5
NH_3	0,1 – 0,5
CO	0 – 0,1

Tabela 5.6
Composição do biogás. (Dados extraídos de várias fontes.)
(Lindigart)

Tabela 5.7
Propriedades de vários combustíveis gasosos. (Dados extraídos de Odgers e Kretschmer, 1986, Dark et al., 2001, e Baukal, 2004, excepto os indicados com *, os quais foram calculados.)

designados por limites de flamabilidade. Estes limites são geralmente apresentados em termos da percentagem volumétrica de combustível na mistura ou da razão de equivalência, sendo determinados experimentalmente (ver secção 7.7). Contudo, é possível calcular, com razoável rigor, os limites de flamabilidade de uma mistura de gases combustíveis em ar a partir do conhecimento dos limites (inferior e superior) de cada um dos seus constituintes. Com esse fim em vista, Le Châtelier estabeleceu a seguinte equação:

$$\frac{1}{l_f} = \sum \frac{x_k}{l_{f_k}} \rightarrow \text{cálculo dos limites de inflamabilidade de uma mistura} \quad (5.7)$$

Parâmetro	H ₂	CO	CH ₄	Gás Natural				GPL	
				Oklahoma	Alasca	Holanda	Argélia	Propano	Butano
CH ₄ (% vol.)	—	—	100	93,4	99*	81	87	—	—
C ₂ H ₆ (% vol.)	—	—	—	2,7	—	3	9	—	—
C ₃ H ₈ (% vol.)	—	—	—	0,6	—	0,4	2,7	100	—
C ₄ H ₁₀ (% vol.)	—	—	—	0,2	—	0,1	1,1	—	100
H ₂ (% vol.)	100	—	—	—	—	—	—	—	—
CO (% vol.)	—	100	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂ (% vol.)	—	—	—	0,7	—	0,9	—	—	—
N ₂ (% vol.)	—	—	—	2,4	1	14,6	0,2	—	—
Massa molar média (kg/kmol)	2,02	28,0	16,04	17,16	16,16	18,62	18,55	44,10	58,12
Massa volúmica (kg/Nm ³) [§]	0,089	1,234	0,707	0,756	0,712	0,820	0,817	1,943	2,561
PCI a 100 kPa e 298 K*									
MJ/kg	119,95	10,10	50,01	46,85	49,11	37,45	48,85	46,35	44,32
MJ/Nm ³	10,65	12,47	35,35	35,41	34,97	30,71	39,92	90,05	113,50
PCS a 100 kPa e 298 K*									
MJ/kg	141,78	10,10	55,50	51,94	54,50	41,54	54,01	50,35	47,35
MJ/Nm ³	12,59	12,47	39,22	39,26	38,81	34,07	44,14	97,81	121,3
W _{sup} (MJ/Nm ³)**	47,73	12,68	52,71	51,01	51,97	42,50	55,16	79,27	85,6
(A/F) _{estq. volume} *	2,38	2,38	9,52	9,58	9,43	8,38	10,76	23,80	28,56
(A/F) _{estq. massa} *	34,0	2,45	17,12	16,11	16,82	12,99	16,74	15,57	14,18
Limites de flamabilidade em ar a 1 atm e 298 K									
φ no limite inferior	0,12	0,39	0,53	0,54*	0,53*	0,54*	0,53*	0,58	0,57
φ no limite superior	6,1	6,1	1,58	1,73*	1,68*	1,78*	1,81*	2,5	2,85

[§] Nm³ designa metro cúbico em condições de pressão e temperatura normais (PTN): 101,325 kPa e 273,15 K. (continua)

Parâmetro	Gases Manufacturados						
	Gás de alto forno	Gás de ar	Gás de água carburado	Gás de cidade	Gás de carvão	Gás de refinaria	Biogás
CH ₄ (% vol.)	0,5	1,2	14,0	25,0	27,1	4,4	68,0
C ₂ H ₆ (% vol.)	—	—	—	—	—	72,5	—
C ₃ H ₈ (% vol.)	—	—	—	—	3,0	—	—
C ₄ H ₁₀ (% vol.)	—	—	7,0	3,0	—	15,0	—
H ₂ (% vol.)	3,0	16,5	33,6	53,6	48,0	6,1	2,0
CO (% vol.)	27,5	24,0	35,0	9,0	7,4	1,2	—
CO ₂ (% vol.)	10,0	7,5	5,0	3,0	2,4	—	24,0
O ₂ (% vol.)	1,0	0,6	0,4	0,4	0,8	0,2	—
N ₂ (% vol.)	58,0	50,2	5,0	6,0	11,3	0,6	6,0
Massa molar média (kg/kmol)	28,81	24,80	21,51	12,91	13,61	34,02	23,19
Massa volúmica (kg/Nm ³) [§]	1,269	1,093	0,948	0,569	0,600	1,499	1,022
PCI a 100 kPa e 298 K*							
MJ/kg	3,52	5,36	25,45	36,85	33,13	46,72	24,68
MJ/Nm ³	4,47	5,85	24,12	20,95	19,86	70,02	25,22
PCS a 100 kPa e 298 K*							
MJ/kg	3,58	5,69	27,57	41,00	36,92	50,89	27,30
MJ/Nm ³	4,55	6,22	26,12	23,31	22,13	76,27	27,89
W _{sup} (MJ/Nm ³)**	4,56	6,72	30,32	34,92	32,29	70,38	31,17
(A/F) _{estq. volume} *	0,726	1,059	4,20	4,71	4,79	15,52	7,66
(A/F) _{estq. massa} *	0,727	1,233	5,63	10,53	10,15	13,16	9,53
Limites de flamabilidade em ar a 1 atm e 298 K							
φ no limite inferior	0,36*	0,20*	0,38	0,29	0,33	0,50	0,70
φ no limite superior	1,31*	2,82*	4,6	2,4	2,1	2,3	2,2

[§] Nm³ designa metro cúbico em condições PTN: 101,325 kPa e 273,15 K.

onde l_f é o limite de flamabilidade da mistura (inferior ou superior), x_k é a fracção molar do constituinte k na mistura ($\sum x_k = 1$) e l_{f_k} é o limite de flamabilidade desse constituinte da mistura (inferior ou superior). A equação (5.7) foi usada para calcular os limites de flamabilidade incluídos na Tabela 5.7 que não se encontravam disponíveis na literatura.

5.3 COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS

A maior parte dos combustíveis líquidos são derivados do petróleo bruto. Se o seu consumo continuar a seguir os padrões do passado recente, as reservas de petróleo bruto actualmente identificadas serão suficientes somente para as próximas duas/três décadas (Ramage, 2003). Face a este cenário, é

Tabela 5.7
(continuação)

Componente	Fórmula química	Massa molar (kg/kmol)	PCS (MJ/kg)	(A/F) _{esteq. massa}	T _{gd} (K) [§]	Limites de flâmabilidade em ar (% volumica na mistura)	
						inferior	superior
ALCANOS ou PARAFINAS (C _n H _{2n+2})							
Metano	CH ₄	16,04	55,49	17,195	2191	5	15
Etano	C ₂ H ₆	30,07	51,88	15,899	2222	2,9	13
Propano	C ₃ H ₈	44,10	50,36	15,246	2240	2,1	9,5
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58,12	49,55	14,984	2246	1,8	8,4
iso-Butano	C ₄ H ₁₀	58,12	49,43	14,984	2246	1,8	8,4
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	49,02	15,323	2505	1,4	8,3
iso-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	48,91	15,323	2508	1,4	8,3
neo-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	48,75	15,323	2511	1,4	8,3
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	48,72	15,238	2494	1,2	7,7
NAFTÉNICOS ou CICLOPARAFINAS (C _n H _{2n}) [§]							
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	70,13	47,33	14,791		—	—
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,16	46,97	15,862		1,3	8,4
ALCENOS ou OLEFINAS (C _n H _{2n})							
Eteno	C ₂ H ₄	28,05	50,28	14,807	2616	2,7	34
Propeno	C ₃ H ₆	42,08	48,92	14,807	2528	2	10
1-Buteno	C ₄ H ₈	56,11	48,46	14,807	2494	1,6	9,3
iso-Buteno	C ₄ H ₈	56,11	48,19	14,807		1,6	—
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	70,13	48,15	14,807	2569	1,4	8,7
AROMÁTICOS							
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	42,26	13,297	2539	1,38	7,98
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	43,0	13,503	2505	1,28	7,18
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	106,17	43,3	13,663		1,18	6,48
m-Xileno	C ₈ H ₁₀	106,17	43,3	13,663		1,18	6,48
p-Xileno	C ₈ H ₁₀	106,17	43,3	13,663	2483	1,18	6,48
OUTROS COMPONENTES							
Acetileno	C ₂ H ₂	26,04	49,97	13,297	2905	2,5	80
Metanol	CH ₃ OH	32,04	23,84	6,471		6,72	36,5
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	30,59	9,003		3,28	18,95
Amoníaco	NH ₃	17,03	22,23	6,025		15,5	27
Hidrogénio	H ₂	2,02	142,0	34,293		4	74,2
Oxigénio	O ₂	32,0	—	—	—	—	—
Azoto	N ₂	28,01	—	—	—	—	—
Monóxido carbono	CO	28,01	10,1	24,678		12,5	74,2
Dióxido carbono	CO ₂	44,01	—	—	—	—	—
Sulfureto de hidrogénio	H ₂ S	34,08	16,49	6,093		4,3	45,5
Dióxido de enxofre	SO ₂	64,06	—	—	—	—	—
Vapor de água	H ₂ O	18,02	—	—	—	—	—
Ar	—	28,97	—	—	—	—	—

previsível que, cada vez mais, os combustíveis líquidos venham a ser obtidos a partir de carvão, xistos betuminosos, areias asfálticas e biomassa. Porém, devidos às actuais dificuldades técnicas e elevados custos associados à extracção de combustíveis líquidos destas matérias-primas, é expectável que o petróleo convencional permaneça como a principal matéria prima das refinarias nos próximos anos.

5.3.1 Petróleo bruto e seus derivados

O petróleo bruto é uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil, e é a matéria prima das indústrias petrolífera e petroquímica. O petróleo bruto é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos líquidos com pequenas quantidades de compostos de enxofre, azoto, oxigénio, metais pesados e minerais. Na natureza, o petróleo encontra-se geralmente nos poros de formações rochosas, chamadas rochas reservatórios, cuja permeabilidade permite a sua produção. A permeabilidade e a porosidade são duas propriedades características das rochas sedimentares, motivo pelo qual as bacias sedimentares são os principais locais da sua ocorrência. A porosidade é uma característica física definida como a razão, em percentagem, entre o volume vazio e o volume total das rochas. A permeabilidade é a característica física relacionada com a intercomunicação entre os espaços vazios, e permite que ocorra o escoamento de fluidos no interior do meio poroso. Na natureza, as rochas sedimentares são as mais porosas e, quando possuem permeabilidade elevada, são o local ideal para a ocorrência de reservatórios de petróleo economicamente exploráveis. O petróleo possui uma densidade média de 0,8, inferior à das rochas que constituem o subsolo, e, assim, tende a migrar para a superfície provocando os clássicos casos de exudações. Se no caminho para a superfície encontrar uma estrutura impermeável (armadilha), que faça o seu confinamento e impeça a sua migração, acaba formando um reservatório de petróleo. Importa salientar que esse processo ocorre lentamente (alguns milhares de anos), e gota a gota. Essas armadilhas impermeáveis são estruturas de grandes dimensões, por exemplo, falhas geológicas, identificadas por estudos sísmicos e geológicos, mas o mais importante é observar que devem existir várias camadas de solo, outro motivo pelo qual o petróleo é mais facilmente encontrado em bacias sedimentares.

A origem do petróleo é, ainda, objecto de polémica, embora seja geralmente aceite a sua origem orgânica. De acordo com a teoria orgânica, o petróleo formou-se principalmente através da decomposição, por efeito de pressões e temperaturas elevadas, da matéria orgânica do plâncton marinho, sobretudo o remanescente das plantas marinhas. Existem reservatórios de petróleo a diversas profundidades, sendo os menos profundos (-10 m, podendo ser explorados por mineração) os mais pastosos e os que

Tabela 5.8
(na página anterior)
Propriedades de componentes químicos típicos presentes nos combustíveis gasosos. (Dados extraídos de Dark et al., 2001 e Baukal, 2004.)

[§] Condições PTP: 101,325 kPa e 298,15 K.

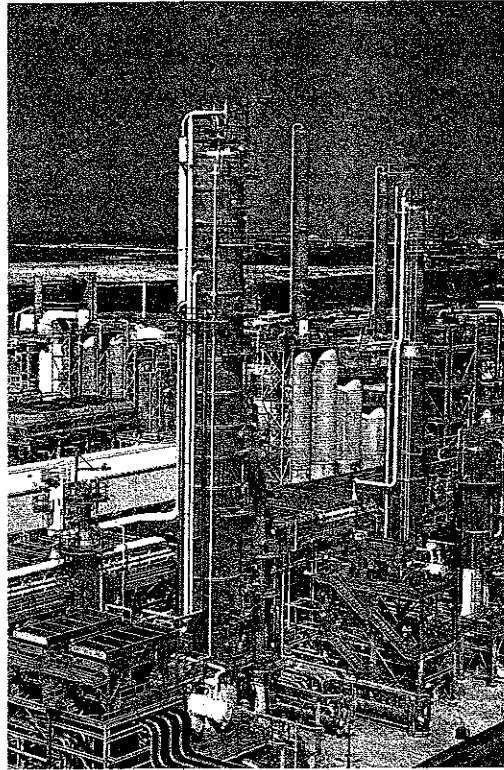


Figura 5.4
Refinaria
de petróleo.

se encontram a grandes profundidades (entre -2500 e -5000 m) os mais leves. O petróleo ocorre em muitas partes do mundo. Assim, extensos depósitos têm sido encontrados no golfo Pérsico, Estados Unidos, Canadá, Rússia, Líbia, Venezuela, golfo do México e mar do Norte.

A composição química do petróleo bruto varia de acordo com a região de extração. Contudo, grande parte do petróleo contém, em termos mássicos, os seguintes elementos: cerca de 84-87% de carbono, 11-14% de hidrogénio, 0-3% de enxofre, e 0-0,5% de azoto e oxigénio. O petróleo bruto é, geralmente, tratado em refinarias, como a da Figura 5.4, onde é sujeito a destilação fraccionada e processos de "cracking" térmico, "cracking" catalítico, reformação e remoção de impurezas, o que permite obter muitos dos combustíveis de uso corrente, tais como gasolinas, gásóleos, querosenes e fuel-óleos. Importa salientar que qualquer combustível derivado do petróleo produzido numa

refinaria é, na realidade, constituído por uma mistura de vários componentes. A gasolina, por exemplo, normalmente identificada quimicamente com C_8H_{18} , não é um composto químico único, mas sim uma mistura de mais de 50 hidrocarbonetos diferentes.

Uma refinaria é uma instalação industrial extremamente complexa do ponto de vista tecnológico, onde se fabricam produtos combustíveis e matérias-primas para outras indústrias. As Figuras 5.5 a 5.9 mostram esquematicamente vários processos que têm lugar numa refinaria.

De uma forma geral, o primeiro processo a que é sujeito o petróleo bruto é a destilação fraccionada (Figura 5.5). Neste processo, o petróleo bruto é pré-aquecido antes de entrar numa coluna de destilação atmosférica onde se processa a separação das diversas fracções, aproveitando a diferença das respectivas volatilidades. As fracções mais leves saem pelo topo, as intermédias lateralmente e as mais pesadas pelo fundo da coluna. Usualmente, à destilação atmosférica segue-se uma outra a baixa pressão para refinar o processo de separação de componentes do petróleo. Posteriormente, as diferentes fracções são purificadas, por exemplo, para retirar o enxofre e alguns

Exemplo 5.1

A substituição do gás natural pelo hidrogénio tem sido apresentada na literatura da especialidade como uma alternativa com potencial a longo prazo. Considerando que o gás natural é essencialmente constituído por metano, calcule o poder calorífico, a densidade e o índice de Wobbe para as seguintes misturas: 75% CH_4 /25% H_2 , 50% CH_4 /50% H_2 , e 25% CH_4 /75% H_2 . Discuta os resultados obtidos.

Resolução

O poder calorífico superior (PCS) das presentes misturas gasosas calcula-se da seguinte forma:

$$PCS_{mist} = x_{CH_4} PCS_{CH_4} + (1 - x_{CH_4}) PCS_{H_2}$$

com $PCS_{CH_4} = 39,22 \text{ MJ/Nm}^3$ e $PCS_{H_2} = 12,59 \text{ MJ/Nm}^3$ (ver Tabela 5.7).

Por outro lado, a densidade das presentes misturas gasosas em relação ao ar pode ser calculada usando a seguinte equação:

$$\frac{\rho_{mist}}{\rho_{ar}} = \frac{M_{mist}}{M_{ar}} = \frac{x_{CH_4} M_{CH_4} + (1 - x_{CH_4}) M_{H_2}}{M_{ar}}$$

com $M_{CH_4} = 16 \text{ kg/kmol}$, $M_{H_2} = 2 \text{ kg/kmol}$ (ver Tabela 5.7) e $M_{ar} = 29 \text{ kg/kmol}$ (ver Tabela 5.8).

Finalmente, recorrendo à equação (5.6), pode-se determinar o índice de Wobbe (W/I). Assim, tem-se:

x_{CH_4}	x_{H_2}	$PCS_{mist} \text{ (MJ/Nm}^3\text{)}$	(ρ_{mist}/ρ_{ar})	$W/I_{sp} \text{ (MJ/Nm}^3\text{)}$
1	0	39,22	0,552	52,79
0,75	0,25	32,56	0,431	49,60
0,50	0,50	25,91	0,310	46,54
0,25	0,75	19,25	0,190	44,16
0	1	12,59	0,069	47,93

A análise dos valores listados na tabela revela que o poder calorífico superior (por unidade de volume) e a densidade da mistura gasosa diminuem significativamente à medida que a fracção molar de hidrogénio na mistura aumenta; o índice de Wobbe, contudo, varia relativamente pouco para as diferentes misturas gasosas analisadas.

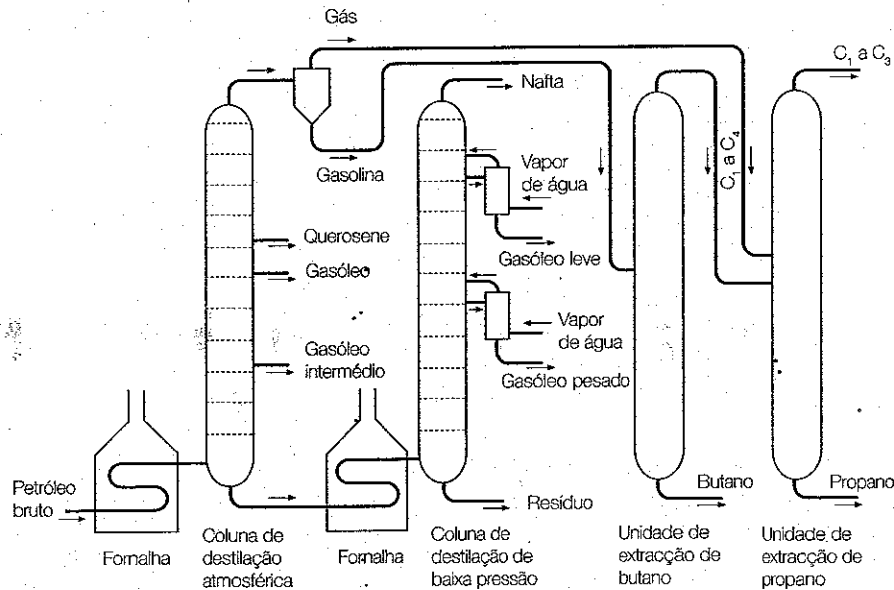


Figura 5.5
Esquema do processo de destilação fracionada. (Extraído de Odgers e Kretschmer, 1986.)

hidrocarbonetos perigosos, mas tipicamente os produtos da destilação são, em termos mássicos: 1% de metano, 4% de gases de refinaria, 12% de gasolina (leve), 18% de nafta, 17% de querosene, 7% de gasóleo pesado e 41% de resíduos.

Os resíduos são geralmente sujeitos a uma nova destilação a baixa pressão para retirar o alcatrão (cerca de 11% da massa original de petróleo bruto). Os restantes materiais que constituem o resíduo são então tratados numa unidade de "cracking" catalítico (Figura 5.6) orientada para a obtenção de gasolina e outros produtos leves. Destes materiais (cerca de 30% da massa original de petróleo bruto) obtém-se, tipicamente, em termos mássicos: 2% de gás de petróleo, 3% de butano, 10% de gasolina, 8% de gasóleo leve, 5% de gasóleo pesado e 2% de coque.

Nesta altura, o gasóleo pesado que resulta do processo de "cracking" catalítico é combinado com o alcatrão (no total, portanto, cerca de 16% da massa original de petróleo bruto) e sujeito a um processo de "cracking" térmico (Figura 5.7), resultando, tipicamente, em termos mássicos: 1% de gás de petróleo, 0,5% de butano, 3% de gasolina, 1,5% de gasóleo e 10% de fuel-óleo residual.

O processo de reformação (Figura 5.8) permite aumentar o índice de octano da nafta ou da gasolina obtidas nas unidades de "cracking". Outro processo interessante é a hidrogenação (Figura 5.9), o qual permite aumentar o teor em hidrogénio de um dado combustível. No processo

gasóleo = diesel

representado na Figura 5.9 são retirados cataliticamente compostos de azoto ao combustível antes do processo de hidrogenação. Este tipo de procedimento é adequado para o tratamento de xistos betuminosos e areias asfálticas.

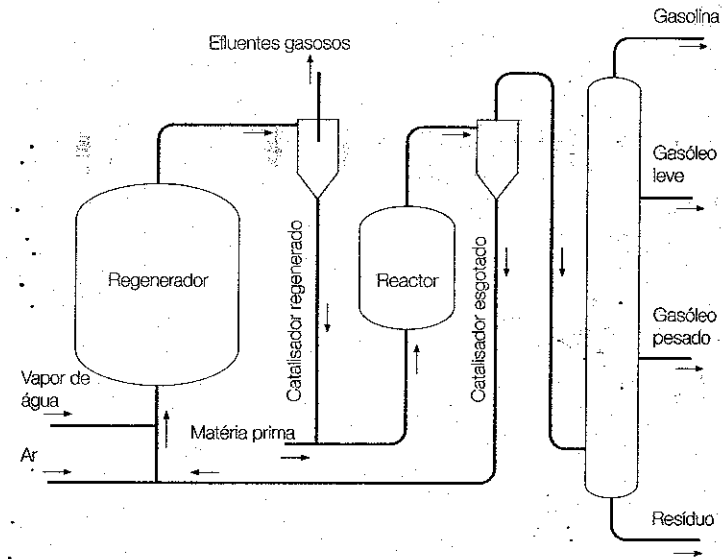


Figura 5.6
Esquema do processo de "cracking" catalítico. (Extraído de Odgers e Kretschmer, 1986.)

(utiliza o resíduo da figura 5.5)

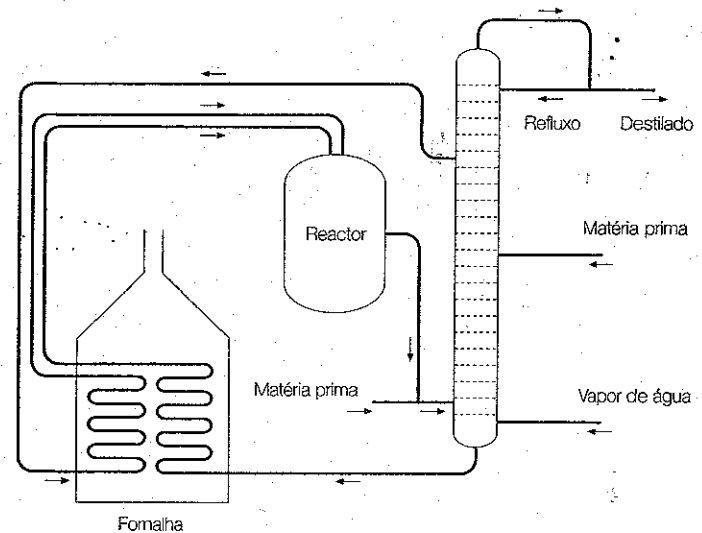


Figura 5.7
Esquema do processo de "cracking" térmico. (Extraído de Odgers e Kretschmer, 1986.)

Figura 5.8
Esquema do processo de reformação.
(Extraído de Odgers e Kretschmer, 1986.)

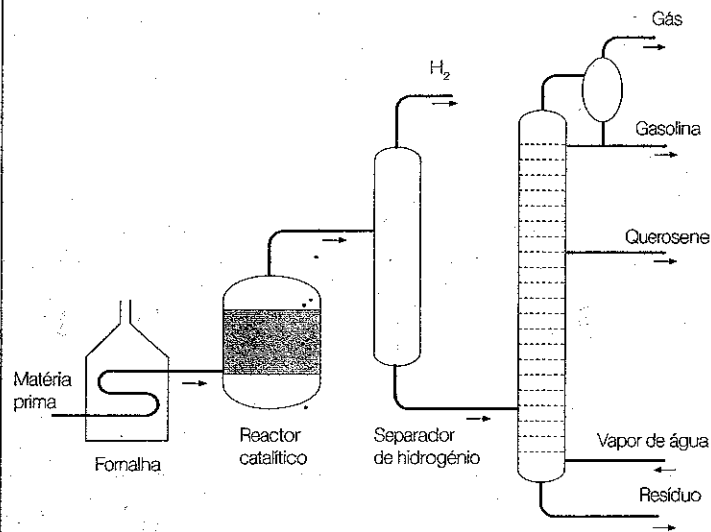
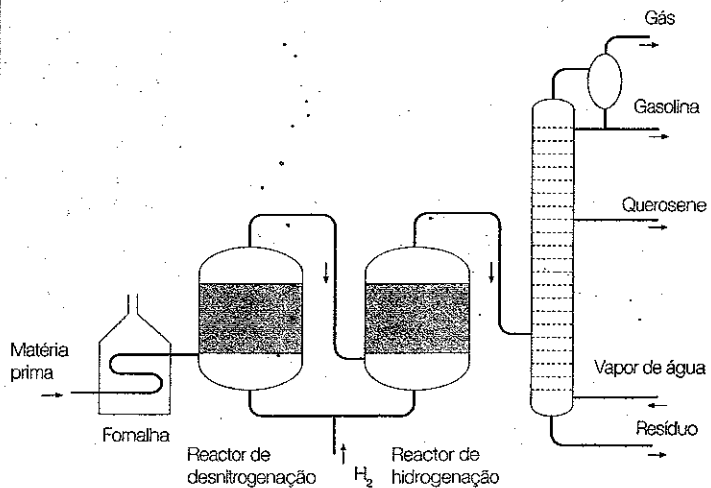


Figura 5.9
Esquema do processo de hidrogenação.
(Extraído de Odgers e Kretschmer, 1986.)



Combustível	Percentagem mássica
GPL	3,7
Gases de refinaria	2,9
Nafta	1,3
Gasolina	38,9
Gás de ar	0,2
Combustível para aviação	5,6
Querosene	0,8
Gasóleo	18,2
Óleo lubrificante	16,6
Fuel-óleos residuais	11,8
Outros	11,8

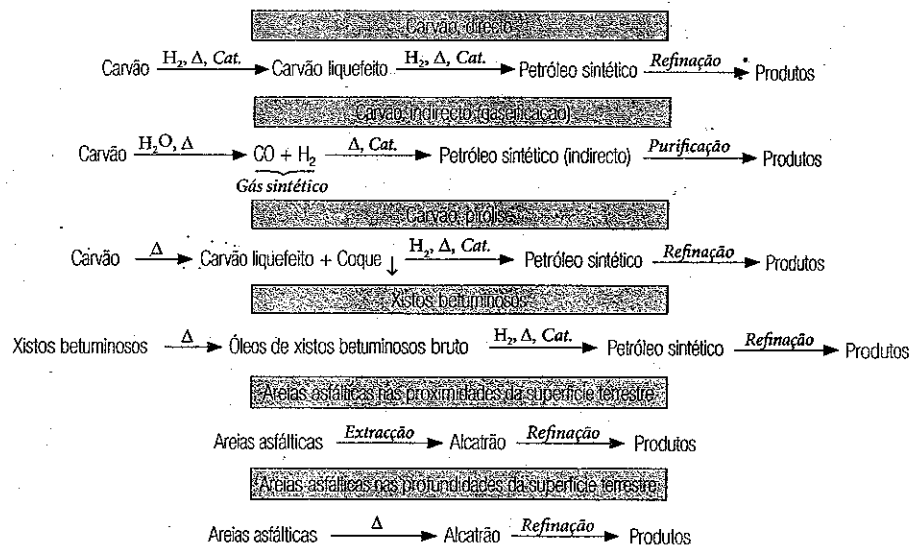
Tabela 5.9
Produtos finais típicos da refinação do petróleo bruto.
(Dados extraídos de Borman e Ragland, 1998.)

Em resultado dos processos referidos nos parágrafos anteriores, e outros mais especializados, a Tabela 5.9 lista os combustíveis finais típicos da refinação do petróleo bruto e respectivas percentagens mássicas.

5.3.2 Combustíveis líquidos sintéticos

A natureza finita das reservas de petróleo natural tem potenciado a procura de combustíveis líquidos sintéticos por parte de vários países. A Tabela 5.10 lista alguns dos processos usados para a obtenção de combustíveis líquidos

Tabela 5.10
Processos de síntese de combustíveis líquidos. Δ = Calor, Cat. = Catalisador.
(Tabela adaptada de Keating, 1993.)



sintéticos a partir do carvão, xistos betuminosos e areias asfálticas. Importa notar que a maior parte destes processos de produção de combustíveis líquidos sintéticos são, actualmente, não só tecnicamente complexos como economicamente proibitivos.

A semelhança do que sucede no caso da produção de combustíveis gasosos manufacturados a partir do carvão, tal como discutido na secção 5.2.3, importa referir que o carvão apresenta muitas características que, de alguma forma, o tornam igualmente pouco adequado para a produção de combustíveis líquidos; por exemplo, existe na natureza como um sólido, possui razões H/C relativamente baixas (aproximadamente 0,9:1 para carvão *versus* 2:1 para petróleo bruto) e apresenta elevados teores de humidade, cinzas, enxofre e azoto. Apesar disto, as enormes reservas de carvão existentes na natureza tornam-no o candidato lógico para a produção de combustíveis líquidos sintéticos. Neste contexto, porém, a produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir do carvão exige processos de conversão que recorram a pequenas quantidades de energia, permitam aumentar a razão H/C, reduzam os teores de cinzas, enxofre e azoto e, ainda, promovam a reestruturação molecular dos átomos de carbono e hidrogénio por forma a originar um combustível líquido útil e favorável do ponto de vista económico.

Ao longo dos anos têm sido propostos e testados diversos processos para a obtenção de combustíveis líquidos sintéticos a partir do carvão; todavia, actualmente somente um número muito restrito de tecnologias se apresenta promissor. Entre essas tecnologias, destaca-se a liquefacção do carvão, cuja origem remonta a 1930, por via do engenho e empenho de cientistas alemães.

As tecnologias disponíveis para promover a liquefacção do carvão permitem extrair carbono e/ou adicionar hidrogénio e, conseqüentemente, aumentar a razão H/C nos produtos líquidos: A carbonização, ou a destilação térmica destrutiva do carvão através da pirólise, origina resíduos sólidos ricos em carbono, líquidos ricos em hidrogénio e, ainda, gás de carvão. Os produtos líquidos, que apresentam propriedades semelhantes às do fuel-óleo pesado, possuem baixos teores de enxofre e, naturalmente, podem ser sujeitos a tratamentos adicionais de forma a obter combustíveis líquidos de maior qualidade. Adicionalmente, parte da matéria volátil que resulta da carbonização do carvão pode ser condensada originando, por essa via, combustíveis líquidos adicionais.

Os combustíveis líquidos derivados do carvão podem, ainda, ser revalorizados à custa da sua refinação, de forma semelhante à do petróleo bruto, para a produção de um grande número de combustíveis líquidos intermédios ("middle-cut distillate fuels", na literatura inglesa). Tal como foi referido anteriormente, a hidrogenação é uma tecnologia que permite, no decurso do processo de conversão do carvão, a adição directa de hidrogénio através de um gás rico em hidrogénio e/ou através de um dissolvente dador de hidrogénio aos efluentes líquidos resultantes. Na carbonização directa, a única

fonte de hidrogénio é o presente inicialmente no carvão, enquanto na hidrocarbonização o destilado petrolífero é tratado com hidrogénio com vista a melhorar a qualidade final dos combustíveis líquidos sintéticos. Actualmente, esta tecnologia é das mais promissoras para, no futuro, ser a principal fonte de produção de combustíveis líquidos derivados do carvão.

A hidrogenação indirecta recorre a um gás sintético derivado do carvão para produzir metanol e/ou transformar metanol em gasolina. A transformação do gás sintético em gasolina com baixo índice de octano e outros combustíveis líquidos é realizada através de um processo conhecido como conversão catalítica Fischer-Tropsch. Esta tecnologia gera grandes quantidades de combustíveis gasosos com poderes caloríficos relativamente elevados conjuntamente com produtos líquidos.

Presentemente, a indústria de liquefacção de carvão à escala real é pouco atractiva do ponto de vista económico. Em todo o caso, vários métodos, que recorrem basicamente às tecnologias discutidas acima ou à combinação de alguns dos processos referidos, encontram-se actualmente em fase de intenso estudo à escala laboratorial nalguns países. Um programa de grande sucesso relativo à liquefacção do carvão foi desenvolvido na Alemanha, durante a 2ª Grande Guerra, no qual a conversão catalítica Fischer-Tropsch em conjunto com o processo Bergius de hidrogenação e hidrogenação catalítica do carvão a 15-500 °C e 200-680 atm era usado para produzir gasolina e combustíveis para aviação (ver Figura 5.10). Actualmente, a África do Sul é o único país do mundo que tem em funcionamento um sistema de produção em larga escala de petróleo a partir da conversão de carvão, semelhante ao mostrado na Figura 5.10, cujo rendimento é relativamente baixo. Cada tonelada de carvão origina cerca de 160 litros de gasolina (Ramage, 2003). Se incluirmos os outros produtos que são produzidos, o rendimento da transformação é maior, mas a economia do processo depende não só da procura desses produtos, mas sobretudo da relação preço do carvão/petróleo. Não surpreende, pois, que a maior parte dos países só mostrem um interesse sério na investigação desta tecnologia específica em tempos de crise petrolífera.

Os combustíveis líquidos sintéticos podem também ser produzidos a partir de xistos betuminosos – rochas sedimentares marmoreadas com uma substância sólida complexa chamada querogénio. O querogénio consiste principalmente em carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre. Uma vez que os xistos betuminosos não existem na natureza como líquidos, em contraste com o petróleo bruto, a transformação do querogénio em petróleo bruto sintético exige temperaturas de cerca de 480 °C. O líquido bruto assim obtido é extremamente viscoso e difícil de bombear a temperaturas inferiores a 21-32 °C, o que torna o seu transporte e armazenamento extremamente difícil. Adicionalmente, contém elevados teores de azoto, embora moderados de enxofre.

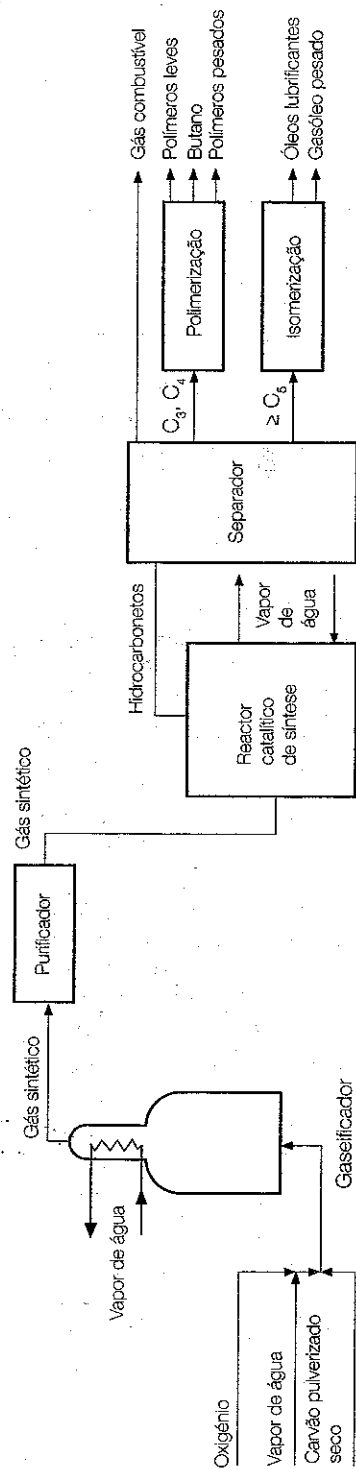


Figura 5.10
Esquema do processo Fischer-Tropsch
para liquefação de carvão. (Extraído de
Keating, 1993.)

O petróleo bruto sintético extraído de xistos betuminosos é extremamente caro, sendo vários os factores que contribuem para tal facto. Entre esses factores destacam-se as grandes dificuldades de acesso ao recurso, a percentagem relativamente baixa de matéria orgânica presente no xisto e, naturalmente, os elevados custos e mão-de-obra necessários para a sua extracção. A matéria bruta tem de ser primeiro minada ou fracturada no próprio local, comprimida e, depois, fortemente aquecida para originar um líquido útil. Além disso, a tecnologia utilizada para a sua extracção tem importantes impactos ambientais. Importa referir, todavia, que a natureza do óleo de xistos betuminosos é mais próxima da do petróleo bruto do que da dos combustíveis líquidos derivados do carvão. Consequentemente, este recurso pode constituir, a longo prazo, uma matéria prima interessante para obter, por exemplo, gasolinas, gasóleos e fuel-óleos.

A longo prazo, um outro recurso importante para a produção de combustíveis líquidos sintéticos são as grandes reservas de areias asfálticas. Nestas, encontra-se o chamado betume, uma mistura de hidrocarbonetos, o qual pode existir na natureza no estado sólido ou líquido, apresentando, no último caso, um carácter extremamente viscoso. Por causa do seu carácter fortemente aderente às areias (ou rochas), o betume tem sido tradicionalmente usado para fazer asfalto. As técnicas usadas para obter o petróleo bruto, tal como a perfuração, não podem ser utilizadas para extrair substâncias com viscosidade tão elevada como a que caracteriza o betume. Em todo o caso, as areias asfálticas podem ser extraídas, reformadas e usadas para produzir produtos de petróleo. Os problemas associados com a exploração mineira e processamento das areias asfálticas são semelhantes aos identificados para o caso dos xistos betuminosos.

5.3.3 Combustíveis líquidos alternativos

Nos últimos anos, têm sido inúmeros os esforços no sentido de desenvolver combustíveis líquidos alternativos a partir de recursos renováveis (biocombustíveis) de forma a prolongar as reservas finitas de petróleo no mundo. Assim, óleos de origem animal (por exemplo, sebo de bovinos e gordura de baleias) e óleos vegetais derivados de sementes de girassol e soja têm sido usados como combustíveis. No passado, no entanto, o uso destes materiais foi limitado a aplicações específicas, como, por exemplo, óleo para iluminação.

A fotossíntese realizada pelas plantas produz hidratos de carbono, isto é, compostos com carbono, hidrogénio e oxigénio na sua composição, como, por exemplo, açúcar, amido e celulose. Estes materiais podem ser convertidos em álcoois. Importa referir, todavia, que algumas plantas, como, por exemplo, a árvore da borracha da Índia, produzem, na realidade, hidrocarbonetos e não hidratos de carbono. Os hidrocarbonetos líquidos nessas plantas encontram-

-se normalmente concentrados numa seiva viscosa, chamada latex, a qual pode ser extraída da planta e usada directamente como combustível. Caso isso não seja possível, as plantas são primeiro secas para retirar a água, de seguida trituradas e, finalmente, cozidas num solvente, como, por exemplo, heptano, para extrair o biolíquido, o qual pode depois ser processado recorrendo à refinação convencional para produzir combustíveis líquidos úteis.

Uma vez que os combustíveis derivados da biomassa são hidrocarbonetos oxigenados (álcoois), apresentam poderes caloríficos menores, teores de humidade maiores e teores de enxofre, cinzas e azoto menores do que os combustíveis líquidos derivados do petróleo bruto. Existem, actualmente, importantes questões que impedem o sucesso técnico do desenvolvimento destes combustíveis alternativos, incluindo os custos associados à sua produção e a sua compatibilidade com os presentes e futuros sistemas de produção de energia.

O etanol (ou álcool etílico) é o mais comum dos álcoois e caracteriza-se por ser um composto orgânico obtido através da fermentação de substâncias amiláceas ou açucaradas, como a sacarose existente na cana-de-açúcar ou nos resíduos que restam depois da extracção do açúcar. O etanol é utilizado como combustível desde o aparecimento dos automóveis. Desde então até aos dias de hoje, o uso do etanol em veículos motorizados tem tido consideráveis avanços. Como combustível para automóveis, o álcool tem a vantagem de ser uma fonte de energia renovável e menos poluidora que os derivados do petróleo. O álcool é também menos inflamável e menos tóxico que a gasolina e o gasóleo. A nível mundial, o exemplo mais conhecido da obtenção de etanol a partir dos recursos renováveis sólidos acima referidos é, provavelmente, o caso brasileiro. O etanol assim obtido pode ser utilizado directamente em motores de automóveis devidamente adaptados ou na forma de uma mistura com gasolina num motor de automóvel convencional. Nos Estados Unidos da América, a mistura etanol-gasolina corresponde a 8% do mercado de combustível, enquanto no Brasil 43% dos automóveis são movidos a álcool.

5.3.4 Propriedades dos combustíveis líquidos

De acordo com a predominância do tipo de hidrocarbonetos encontrados no petróleo bruto, este pode ser classificado das seguintes formas:

- **Parafínico:** quando existe predominância de hidrocarbonetos parafínicos – hidrocarbonetos de cadeia aberta, saturada e de fórmula geral C_nH_{2n+2} . Este tipo de petróleo produz gasolina de baixo índice de octano, querosene de alta qualidade e gasóleo com boas características de combustão.



Biodiesel nos transportes

Entre os biocombustíveis líquidos com origem em culturas energéticas destaca-se o biodiesel, que é obtido principalmente a partir de óleos extraídos de plantas (girassol, palma, soja e colza, entre outras), usualmente por um processo químico chamado transesterificação. Este processo inclui basicamente uma reacção química entre um óleo vegetal (éster de glicerina) e um álcool (etanol ou metanol), estimulada por um catalisador (sódio ou hidróxido de potássio). Após a reacção obtém-se glicerina e biodiesel (éster metílico).

O biodiesel pode ser usado para substituir total ou parcialmente (neste caso, misturado com gasóleo de origem fóssil) os combustíveis derivados do petróleo utilizados em motores de combustão interna (por exemplo, motores Diesel), em veículos na área dos transportes. Em ambos os casos, o processo de substituição de combustível total ou parcial, exige somente pequenas, ou nenhuma, modificações nos respectivos motores. Como combustível, o biodiesel apresenta várias vantagens. Por um lado, a sua utilização reduz significativamente as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, contribuindo, assim, para a diminuição do efeito de estufa e, desse modo, favorecendo o cumprimento dos compromissos da União Europeia no âmbito do Protocolo de Quioto. Acrescente-se que, a montante, as culturas energéticas são consumidoras de dióxido de carbono. Por outro lado, ao reduzir a dependência do petróleo, que no caso dos transportes é presentemente, na União Europeia, de 98%, pode também contribuir para a diversificação e o reforço da segurança do abastecimento de combustíveis. Por último, os biocombustíveis podem constituir fontes alternativas de rendimento em algumas zonas rurais da União Europeia.

No entanto, apesar das referidas vantagens, a penetração do biodiesel na Europa, particularmente no sector dos transportes, tem sido escassa, a excepção do que ocorre em França e na Alemanha. Para esse facto têm contribuído uma série de obstáculos que vão desde as dificuldades associadas à implantação local de cadeias de distribuição e abastecimento bem consolidadas até aos custos adicionais associados à sua utilização comparativamente aos combustíveis derivados do petróleo. Assim, com vista à promoção da utilização de biocombustíveis (biodiesel, bioetanol, etc.) nos transportes, a Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio de 2003, estabeleceu que os Estados-Membros deverão tomar medidas para assegurar a substituição de 5,57% de todos os combustíveis fósseis (gasolina e gasóleo) utilizados para efeitos de transporte por biocombustíveis, até 2010. Para se ter uma ideia da dimensão da tarefa a realizar, refira-se que as percentagens dos biocombustíveis no consumo total de energia nos transportes na União Europeia foram de 0,25, 0,46 e 1% em 1999, 2002 e 2004, respectivamente. Como quer que seja, as (estimadas) taxas de crescimento actuais, a meta indicativa para 2010 poderá ser atingida em todos os países da União Europeia.

- **Nafténico:** quando existe predominância de hidrocarbonetos cicloparafínicos (nafténicos) – hidrocarbonetos de cadeia fechada, saturada, que só apresentam ligações entre os átomos de carbono do ciclo e de fórmula geral C_nH_{2n} . Este tipo de petróleo produz gasolina de alto índice de octano e resíduos asfálticos.
- **Aromático:** quando existe predominância de hidrocarbonetos aromáticos – hidrocarbonetos de cadeia fechada que apresentam pelo menos um anel benzénico. Este tipo de petróleo é raro, produzindo gasolina de alto índice de octano e solventes de excelente qualidade.

Do ponto de vista da atomização dos combustíveis líquidos, aspecto que é abordado em detalhe no Capítulo 10, as propriedades mais importantes são a massa volúmica, tensão superficial e viscosidade, enquanto do ponto de vista da sua combustão, as propriedades mais relevantes são o poder calorífico, a análise elementar, teores de metais pesados, tais como vanádio e chumbo presentes nas cinzas, temperatura de escoamento, temperatura de inflamação, temperatura de auto-ignição, índice de octano (para gasolinas), índice de cetano (para gasóleos) e ponto de fumo. A massa volúmica, tensão superficial e viscosidade de um fluido são propriedades conhecidas da mecânica dos fluidos, enquanto o conceito de poder calorífico foi introduzido no Capítulo 2. As definições das restantes propriedades são introduzidas nos parágrafos seguintes.

A *análise elementar* de um combustível é determinada experimentalmente em laboratório e quantifica as percentagens dos elementos individuais de um combustível, especificamente, as percentagens mássicas de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre, oxigénio e cinzas.

Temperatura de escoamento é a temperatura mínima à qual um combustível líquido pode ainda escoar quando é arrefecido em condições normalizadas.

Temperatura de inflamação é a temperatura máxima à qual um combustível líquido pode ser armazenado e manipulado sem risco significativo de incêndio; de modo equivalente, é a temperatura acima da qual o combustível líquido se inflama quando a sua superfície livre é exposta a uma chama.

Temperatura de auto-ignição é a temperatura mínima requerida para se iniciar a combustão auto-sustentada num reservatório "standard", à pressão atmosférica, na ausência de faísca ou chama.

Índice de octano de um combustível é a percentagem volúmica de iso-octano numa mistura de iso-octano e n-heptano com a mesma tendência para a auto-ignição (caracterizada pelo período de tempo entre a injeção e o início da combustão, isto é, atraso à ignição) que esse combustível; indica a tendência da gasolina para detonar quando aumenta a razão de compressão num motor de explosão.

Índice de cetano de um combustível é a percentagem volúmica de cetano numa mistura de cetano e metilnaftaleno com a mesma tendência para a

auto-ignição que esse combustível num motor de ignição por compressão.

Note que quanto maior for o índice de octano, menor é a tendência do combustível para a auto-ignição num motor de explosão; de igual forma, quanto maior for o índice de cetano, maior é a tendência do combustível para a auto-ignição num motor de ignição por compressão. Assim, um combustível com um índice de octano elevado tem um índice de cetano baixo e reciprocamente.

O *ponto de fumo* mede a tendência de um combustível líquido para formar fuligem, sendo essa tendência tanto menor quanto maior for o ponto de fumo. O ponto de fumo é usado sobretudo para combustíveis utilizados em turbinas a gás.

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos leves obtidos na refinação do petróleo bruto. A gasolina é, assim, uma mistura de parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos sendo usada principalmente nos diferentes tipos de motores de explosão. A gasolina tem de ser suficientemente volátil para vaporizar rapidamente no motor, mas suficientemente não volátil para não haver risco de ocorrência de detonação durante o seu manuseamento. As gasolinas apresentam temperaturas de ebulição na gama 30-225 °C. O n-octano, que é por vezes usado para representar a gasolina, tem um ponto de ebulição de 125,6 °C.

O gasóleo é também uma mistura de hidrocarbonetos leves, mas com gamas de temperaturas de ebulição superiores à gasolina, sendo usado principalmente em motores de combustão interna com ignição por compressão (motores Diesel).

A Tabela 5.11 lista algumas propriedades da gasolina e gasóleo, incluindo também propriedades do metanol e etanol para permitir comparações entre esses combustíveis. Como se pode constatar, o gasóleo é mais denso que a gasolina e, conseqüentemente, possui maior poder calorífico em base volúmica. Por outro lado, verifica-se que o gasóleo é mais viscoso e menos volátil do que a gasolina. A temperatura de auto-ignição do gasóleo é inferior à da gasolina, o que está relacionado com o índice de cetano mais elevado do gasóleo.

Os combustíveis líquidos para turbinas a gás (querosene, "jet A" e "jet B") não exigem requisitos particulares a nível de detonação ou auto-ignição, apresentando uma larga gama de pontos de ebulição. O querosene é muito semelhante ao "jet A". O "jet B", que também é utilizado como combustível nas turbinas a gás dos aviões, apresenta gamas de temperaturas de ebulição inferiores ao "jet A". Os combustíveis para turbinas a gás têm, todavia, importantes requisitos não só ao nível do teor máximo de metais pesados aceitáveis na sua composição, em particular, vanádio e chumbo, os quais tendem a depositar-se nas pás da turbina, mas também ao nível da sua propensão para a formação de fuligem (ponto de fumo), o que limita o teor de compostos aromáticos presentes no combustível (< 25% em volume), os quais são precursores na formação de fuligem.

Parâmetro	Tipo de combustível			
	Gasolina	Gasóleo	Metanol	Etanol
Densidade a 16 °C	0,72 – 0,78	0,85	0,796	0,794
Viscosidade cinemática a 20 °C (m ² /s)	0,8 x 10 ⁻⁶	2,5 x 10 ⁻⁶	0,75 x 10 ⁻⁶	1,51 x 10 ⁻⁶
Gama de temperaturas de ebulição (°C)	30 – 225	210 – 235	65	78
Temperatura de inflamação (°C)	- 43	52	11	13
Temperatura de auto-ignição (°C)	370	254	464	423
Índice de octano	82 – 92	-	89	90
Índice de cetano	< 15	37-56	< 15	< 15
(A/F) _{esteo. mass}	14,7	14,7	6,45	9,0
Calor latente de vaporização (kJ/kg)	380	375	1185	920
PCI (MJ/kg)	43,5	45	20,1	27

Tabela 5.11

Propriedades típicas de combustíveis para veículos motorizados. (Tabela extraída de Borman e Ragland, 1998.)

Tabela 5.12

Especificações para fuel-óleos de acordo com a norma ASTM D-396-06.

Os fuel-óleos compreendem uma vasta gama de combustíveis resultantes da refinação do petróleo bruto, os quais foram divididos em 6 grupos. Quanto maior for o número do grupo a que pertence o fuel-óleo tanto maior é a sua viscosidade, como se mostra na Figura 5.11. O combustível do grupo 6 é um fuel-óleo residual, que permanece após todos os processos de destilação numa refinaria terminarem, apresentando, além da elevada viscosidade, teores elevados de asfaltenos, enxofre, sódio e vanádio na sua composição. Os principais requisitos exigidos aos fuel-óleos de cada grupo podem ser encontrados na norma "American Standard Testing Methods – ASTM D-396-06" (ver Tabela 5.12). Importa notar que os fuel-óleos residuais são usados como combustível num grande número de sistemas industriais de queima, por exemplo, em fornos, caldeiras e motores Diesel de grandes dimensões. A combustão de fuel-óleos residuais é abordada em detalhe no Capítulo 10.

Grupo	No. 1	No. 2	No. 4	No. 6
Massa volúmica a 15 °C (kg/m ³), max.	850	876	-	-
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	min.	1,3	1,9	> 5,5
	max.	2,1	3,4	24
Viscosidade cinemática a 100 °C (mm ² /s)	min.	-	-	15
	max.	-	-	50
Temperatura de escoamento (°C), max.	-18	-6	-6	-
Temperatura de inflamação (°C), min.	38	38	55	60
Cinzas (% mass), max.	-	-	0,1	-
Enxofre (% mass), max.	0,5	0,5	-	-
Água e sedimentos (% vol.), max.	0,05	0,05	0,5	2,0

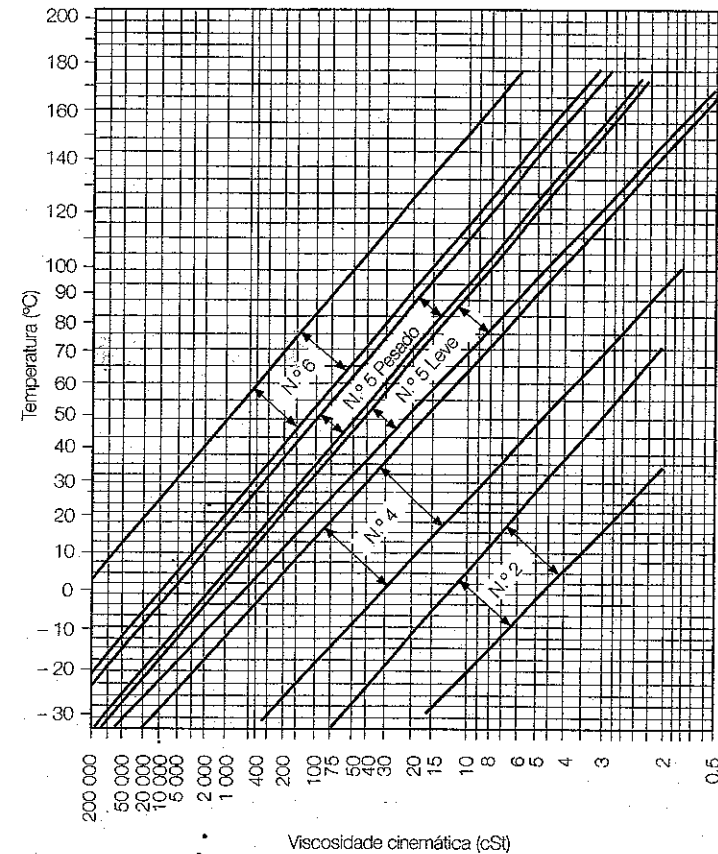


Figura 5.11

Viscosidade de fuel-óleos. (Extraído de Dark et al., 2001.)

A Tabela 5.13 lista um vasto conjunto de propriedades físicas e químicas para vários combustíveis líquidos.

5.4 COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Na natureza, a abundância do carvão não tem rival no que diz respeito a combustíveis fósseis. As suas reservas mundiais conhecidas são suficientes para assegurar, ao ritmo actual de extracção, a exploração durante mais de 200 anos. Importa, no entanto, referir desde já que o carvão não é uma fonte de energia particularmente atraente, apresentando-se como o combustível fóssil potencialmente mais poluente, nomeadamente no que respeita às emissões de dióxido de carbono, óxidos de azoto e enxofre, partículas e metais pesados. Os poluentes são abordados em detalhe no Capítulo 12. O carácter marcadamente poluente do carvão resulta em grande parte da extrema complexidade da sua composição. Existem diversos tipos ou categorias de

Parâmetro	Gasolinas			Querosenes			Gasóleos			Fuel-óleos		
	iso-octano	100/130 octano	80 octano	Pesado	Aviação	Elevada temp. de inflamação	Leve	Intermédio	Pesado	Leve	Intermédio	Pesado
Massa volumica a 298 K (kg/m ³)	695	723	737	761	799	823	827	836	870	921	939	952
Tenêo superficial (N/m)												
298 K	0,0198	0,0211	0,0222	0,023	0,0263	0,0282	0,0285	0,0296	0,0315	0,0327	0,0336	0,0343
311 K	0,0185	0,0199	0,021	0,022	0,0253	0,0271	0,0274	0,0285	0,0303	0,0318	0,0327	0,0334
373 K	-	-	-	-	-	0,0216	0,022	0,0229	0,0248	0,0277	0,0283	0,0291
Viscosidade cinemática (m ² /s)												
243 K	1,46x10 ⁻⁶	1,2x10 ⁻⁶	1,35x10 ⁻⁶	2,97x10 ⁻⁶	6,7x10 ⁻⁶	8,2x10 ⁻⁶	-	-	-	-	-	-
298 K	0,7x10 ⁻⁶	0,6x10 ⁻⁶	0,64x10 ⁻⁶	1,16x10 ⁻⁶	1,8x10 ⁻⁶	1,92x10 ⁻⁶	3,2x10 ⁻⁶	4,1x10 ⁻⁶	7,3x10 ⁻⁶	110x10 ⁻⁶	330x10 ⁻⁶	1050x10 ⁻⁶
323 K	-	-	-	-	1,27x10 ⁻⁶	1,34x10 ⁻⁶	2,2x10 ⁻⁶	2,5x10 ⁻⁶	3,9x10 ⁻⁶	33x10 ⁻⁶	160x10 ⁻⁶	40x10 ⁻⁶
Aromáticos (% mass.)	0	13,5	14	20,5	7,5	22	24	16	-	-	-	-
Olefinas (% mass.)	0	0,5	28	1,5	0,5	0,5	3,5	8	-	-	-	-
Natênicos (% mass.)	0	14	14	23	29	39	31	28	-	-	-	-
Parafinas (% mass.)	100	72	44	56	63	38,5	41,5	48	-	-	-	-
Análise elemental												
Carbono (% mass.)	84,05	84,42	86,0	85,48	86,04	83,69	85,70	86,55	85,21	85,06	84,76	84,98
Hidrogênio (% mass.)	15,95	15,13	13,59	14,27	13,91	13,42	13,53	13,60	13,13	11,36	11,23	10,85
Enxofre (% mass.)	-	0,40	0,27	0,25	0,05	0,19	0,77	0,85	1,66	3,58	3,99	4,15
Cinzas (ppm mass.)	-	1	1	1	1	1	2	10	20	100	200	300
Asfaltenos (% mass.)	-	-	-	-	-	-	-	0	0	2	3	3
Massa molar média (kg/kmol)	114	99	104	142	160	167	204	208	256	360	410	450
PCI (MJ/kg)	44,24	48,39	43,43	43,19	43,19	42,94	43,83	42,43	42,38	40,91	40,59	40,43
Temperatura de eococamento (K)	-	< 213	< 213	195	213	216	249	250	257	259	274	279
Temperatura de inflamação (K)	-	-	-	-	-	-	-	354	370	381	385	401
Ponto de fumo (mm)	-	-	-	26	27	18	19	20	-	-	-	-
(AF) _{250°C} (mm)	15,14	15,61	14,58	14,77	14,72	14,57	14,56	14,55	14,41	13,86	13,80	13,69

Tabela 5.13

Propriedades de vários combustíveis líquidos. (Dados extraídos de Odgers e Kretschmer, 1986.)

carvão, desde a antracite num dos extremos até lenhite no outro, os quais podem ser classificados de acordo com as suas propriedades em conjunto com a turfa e a madeira. O lixo municipal e certos resíduos sólidos industriais podem também ser classificados como combustíveis sólidos. Para além de carbono e hidrogênio, os combustíveis sólidos podem possuir na sua composição quantidades apreciáveis de oxigênio, água, cinzas e, ainda, em menores quantidades, azoto e enxofre. O oxigênio encontra-se quimicamente ligado ao combustível, podendo a sua percentagem mássica variar entre 45% (madeira) e 2% (antracite), como se pode observar na Tabela 5.14.

Nos combustíveis sólidos, a água pode existir no estado livre (por exemplo, nos poros de maiores dimensões, característicos dos carvões de qualidade inferior) ou quimicamente ligada ao combustível. A madeira acabada de cortar possui tipicamente, em termos mássicos, 50% de água, a qual baixa, no entanto, para cerca de 15-20% após exposição ao ar durante um ano. A lenhite contém percentagens mássicas de água entre 20 e 40%, a maior parte no estado livre, enquanto um carvão betuminoso pode apresentar até cerca de 5% de água quimicamente ligada. Como veremos no Capítulo 11, a quantidade de água presente nos combustíveis sólidos influencia a taxa de combustão e a eficiência global de um dado sistema de combustão. As cinzas são o resíduo inorgânico que permanece depois de o combustível ter sido completamente queimado num dado equipamento de combustão. A madeira apresenta percentagens mássicas de cinzas apenas entre 0,1 e 1%, enquanto os diversos tipos de carvão podem apresentar valores percentuais mássicos de cinzas superiores a 10%. A presença de cinzas nos combustíveis sólidos reduz o seu poder calorífico e as suas características desempenham um papel fundamental no projecto de sistemas de queima em termos de sujamento, erosão e corrosão, como veremos no Capítulo 11.

A composição dos combustíveis sólidos pode ser expressa de várias formas, a saber: "as-received" (inclui a água e as cinzas), em base seca (exclui a água) ou em base seca, sem cinzas. Os combustíveis sólidos não apresentam uma composição uniforme, logo não podem ser representados por uma fórmula química definida. Basicamente, a sua caracterização é realizada através de dois tipos diferentes de análises químicas: a análise imediata e a análise elemental.

Combustível	Oxigênio (base seca, sem cinzas)	Água (sem cinzas)	Cinzas (base seca)
Madeira	45	15-50	0,1 - 1
Turfa	35	90	0,1 - 10
Lenhite	25	30	> 5
Carvão betuminoso	5	5	> 5
Antracite	2	4	> 5

Tabela 5.14

Percentagens mássicas típicas de oxigênio, água e cinzas presentes nos combustíveis sólidos. (Tabela adaptada de Borman e Ragland, 1998.)

A semelhança da análise elementar (ver secção 5.3.4), a análise imediata de um combustível é determinada experimentalmente em laboratório e quantifica as percentagens mássicas de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas presentes no sólido. Algumas das desvantagens da presença de humidade e cinzas nos combustíveis sólidos foram referidas nos parágrafos anteriores. A matéria volátil existente num dado combustível sólido resulta principalmente de combinações entre carbono e hidrogénio. O teor de matéria volátil de um combustível sólido afecta directamente o processo de combustão, em particular, a estabilidade da chama, a formação de poluentes e a eficiência global da combustão. Finalmente, o carbono fixo é a fracção residual do combustível sólido, descontados os teores de humidade, matéria volátil e cinzas, desempenhando igualmente um papel crucial no processo de combustão. A influência dos teores de matéria volátil e carbono fixo no processo de combustão é abordada em detalhe no Capítulo 11. A Figura 5.12 mostra valores típicos das percentagens mássicas de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas e, ainda, do poder calorífico de vários combustíveis sólidos.

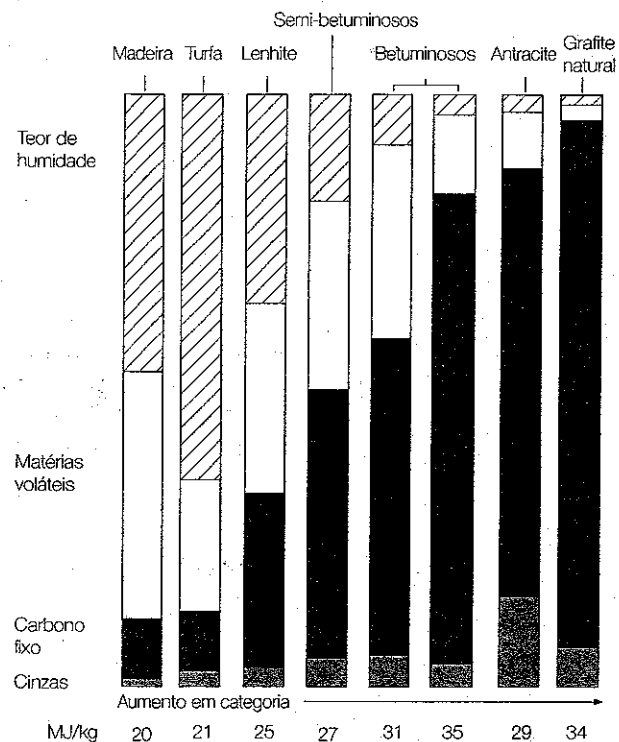


Figura 5.12
Valores típicos das percentagens mássicas de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas e do poder calorífico de vários combustíveis sólidos. (Extraído de Ramage, 2003.)

5.4.1 Carvão

O carvão é um mineral heterogéneo constituído principalmente por carbono, hidrogénio, oxigénio e, em menores quantidades, enxofre e azoto. Outros constituintes importantes presentes no carvão são os compostos inorgânicos que formam as cinzas. De uma forma geral, os carvões fundem e tornam-se plásticos quando aquecidos, libertando alcatrões, líquidos e gases (matéria volátil). O resíduo carbonoso resultante, constituído por carbono e cinzas, apresenta um carácter mais ou menos poroso, de acordo com o tipo de carvão, em resultado da libertação da matéria volátil por acção do calor. Estes aspectos associados à combustão do carvão são abordados no Capítulo 11.

O carvão parece ter tido origem no crescimento, por sedimentação, de camadas de árvores e outras plantas mortas, que inicialmente estavam protegidas dos efeitos da atmosfera por uma camada de água e que, posteriormente, foram sendo comprimidas, a um décimo ou menos da sua espessura original, transformando-se em rochas ao longo de milhões de anos. Com uma espessura que vai de poucos metros até centenas de metros, aquelas rochas podem situar-se a milhares de metros de profundidade ou aflorar à superfície da terra.

Grande parte das camadas de carvões betuminosos encontrava-se em terrenos húmidos, os quais eram regularmente inundados por água contendo nutrientes que terão promovido e suportado a formação abundante de matéria vegetal, cuja decomposição, por acção de bactérias, teria originado a formação de turfa a uma taxa de cerca de 3 cm por século. Os níveis inferiores das camadas húmidas apresentavam características anaeróbicas e ácidas, o que terá promovido alterações estruturais e decomposições bioquímicas das plantas sub-fossilizadas. Estas alterações químicas e microbianas da celulose, lenhose e outras substâncias vegetais e, mais tarde, o progressivo afundamento daquelas camadas terão resultado numa diminuição progressiva da percentagem de humidade e num aumento progressivo da percentagem de carbono. Consequentemente, as referidas alterações levaram à transformação progressiva da turfa em lenhite, desta em carvões betuminosos e, finalmente, destes em antracites (ver Figura 5.13). Este processo, chamado carbonização, é caracterizado fisicamente por uma diminuição da porosidade e aumentos da gelificação e vitrificação. Quimicamente, o processo provoca uma diminuição da percentagem de matéria volátil acompanhado por um aumento da percentagem de carbono e uma diminuição na percentagem de oxigénio e, à medida que o nível da antracite é atingido, uma diminuição na percentagem de hidrogénio.

À semelhança do gás natural e do petróleo, a composição do carvão pode variar bastante de acordo com a região do mundo de onde é extraído e, mesmo numa dada região, pode ser identificado um grande número de carvões

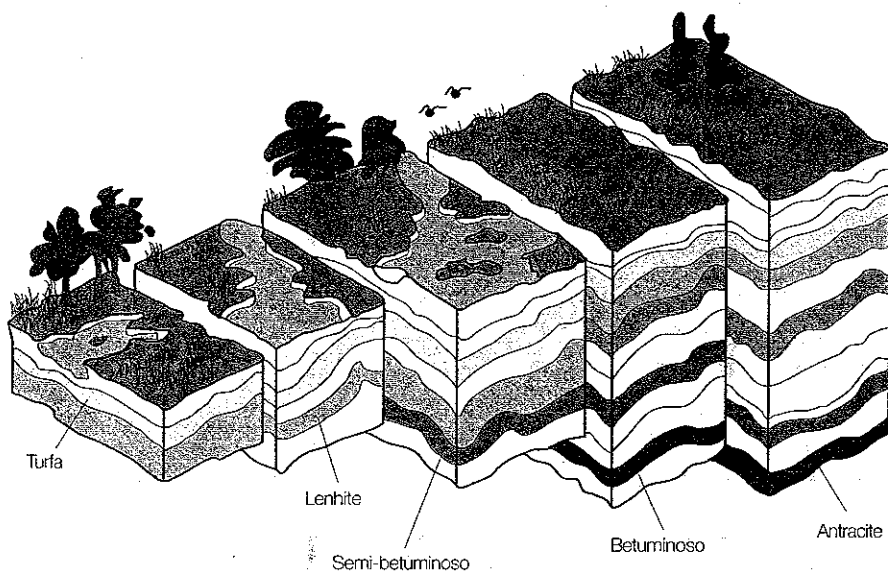
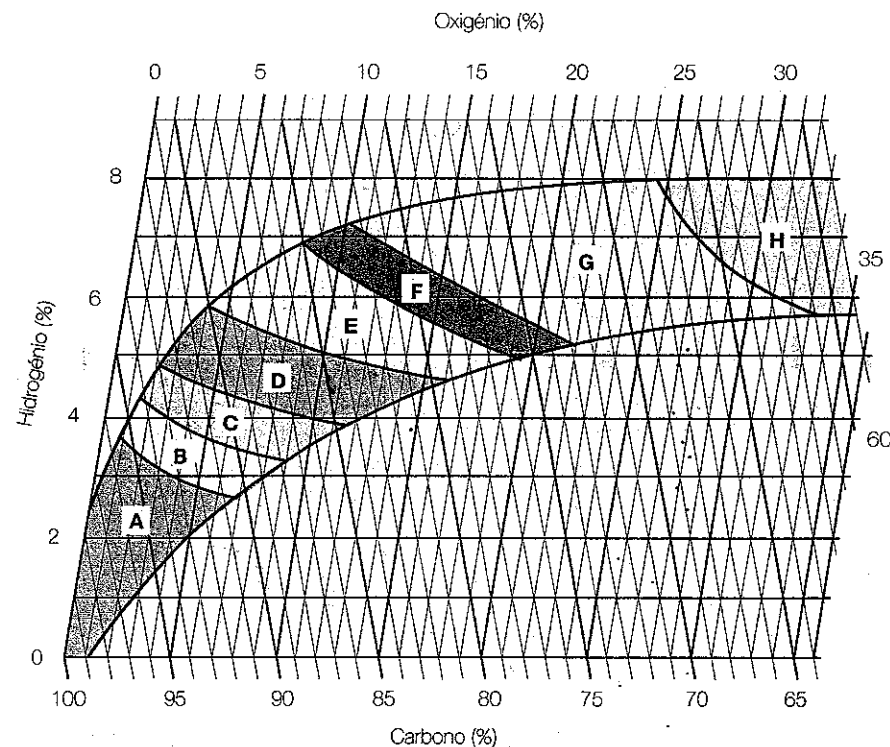


Figura 5.13
Formação do carvão.

com características extremamente diferentes entre si. Os carvões podem ser classificados de várias formas. Assim, podem, por exemplo, ser classificados por classe, a qual expressa o progressivo metamorfismo do carvão desde a lenhite (classe inferior) até à antracite (classe superior). A classe é baseada no poder calorífico superior, calculado numa base seca, sem cinzas, para carvões das classes mais baixas; e é baseada na percentagem de carbono fixo, também determinada numa base seca, sem cinzas, para carvões das classes mais altas. Os carvões podem também ser classificados pelo grau ("grade", na literatura inglesa), independente da classe, que depende do teor em cinzas, temperatura de fusão das cinzas, teor em enxofre e presença de outros constituintes indesejáveis. A classificação por grau tem um carácter mais qualitativo do que a classificação por classe.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam classificações usuais dos carvões baseadas na análise elementar e na análise imediata, respectivamente. Apesar destas classificações serem úteis, os processos industriais requerem, em geral, classificações quantitativas. Uma dessas classificações é a de Seyler (ver Figura 5.16), a qual é essencialmente baseada na análise elementar do carvão, sendo usualmente considerada como a mais precisa. A Tabela 5.15 resume a classificação de Seyler. É interessante notar que os estudos de Seyler mostram que é possível relacionar, com razoável precisão, o poder calorífico superior dos carvões com as percentagens mássicas de carbono, hidrogénio e matéria volátil presentes na sua composição.



Antracites (1 a 3% de humidade): A – antracite, B – semi-antracite. Betuminosos (1 a 5% de humidade): C – betuminosos aglutinados, D – betuminosos parcialmente aglutinados, E – betuminosos não aglutinados, F – semi-betuminosos (3 a 20% de humidade), G – lenhites (12 a 25% de humidade), H – turfa (20 a 35% de humidade).

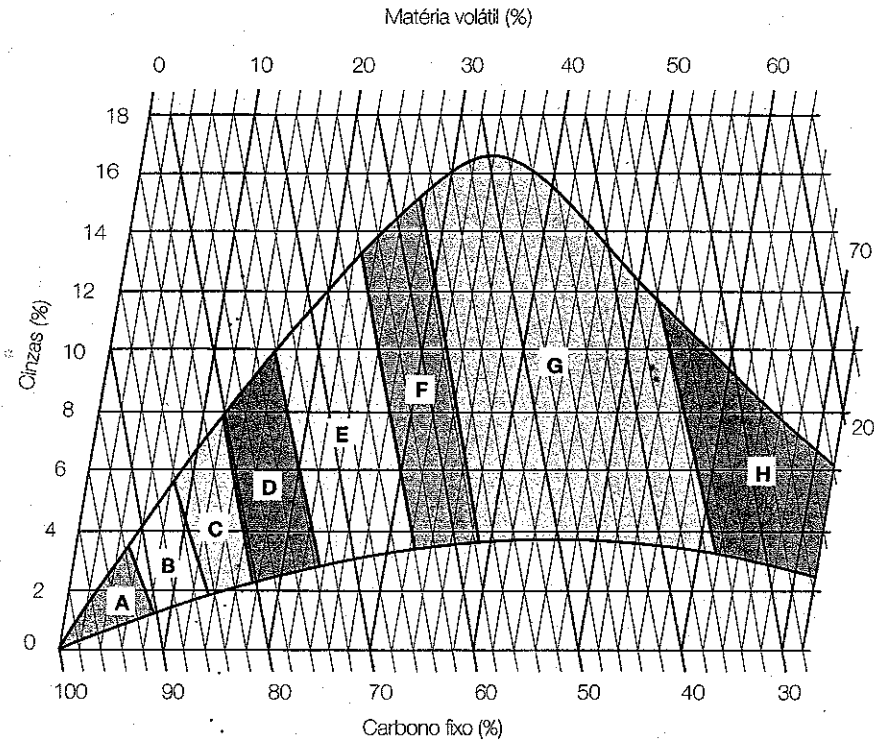
5.4.2 Biomassa

Tal como foi referido anteriormente, o termo biomassa cobre uma extensa categoria de materiais incluindo a madeira, desperdícios vegetais, tais como a palha e a casca de arroz, resíduos de origem animal, tais como esgotos domésticos e estrume seco e, ainda, resíduos industriais e resíduos sólidos urbanos. Nas secções 5.2.3 e 5.3.3 discutimos a produção de combustíveis gasosos e líquidos, respectivamente, a partir de alguns destes recursos renováveis.

A biomassa é um material celulósico que pode ser, ou não, lenhoso. A biomassa não lenhosa inclui resíduos agrícolas, tais como bagaço de azeitona, palha, cascas e caroços de frutos, sementes e estrume. A biomassa lenhosa inclui a lenha, pontas e ramos de árvores, casca de árvores e serradu-

Figura 5.14

Tipos e composições de carvões – análise elementar (base seca). (Extraído de Odgers e Kretschmer, 1986.)



Antracites (1 a 3% de humidade): A – antracite, B – semi-antracite. Betuminosos (1 a 5% de humidade): C – betuminosos aglutinados, D – betuminosos parcialmente aglutinados, E – betuminosos não aglutinados, F – semi-betuminosos (3 a 20% de humidade), G – lenhites (12 a 25% de humidade), H – turfa (20 a 35% de humidade).

Figura 5.15
Tipos e composições de carvões – análise imediata (base seca). (Extraído de Odgers e Kretschmer, 1986.)

rá. A madeira seca, por exemplo, é constituída por celulose, hemicelulose, lenhose, resinas e cinzas. A celulose representa cerca de 40-45% da massa da madeira seca, a hemicelulose cerca de 20-35%, a lenhose contribui com 15-30%, enquanto as resinas e cinzas estão presentes somente em pequenas percentagens.

Além do aproveitamento do potencial energético da biomassa pelas vias indirectas, discutidas nas secções 5.2.3 e 5.3.3, a queima directa da biomassa sólida em caldeiras de grelha fixa, móvel ou inclinada, e de leito fluidizado, entre outras, tem merecido crescente atenção por parte de muitos países, entre os quais Portugal.

Portugal é uma país onde as indústrias da madeira, cortiça, papel e empresas agrícolas têm um papel importante na economia. Nestas indústrias são obtidas grandes quantidades de resíduos durante as várias fases de pro-

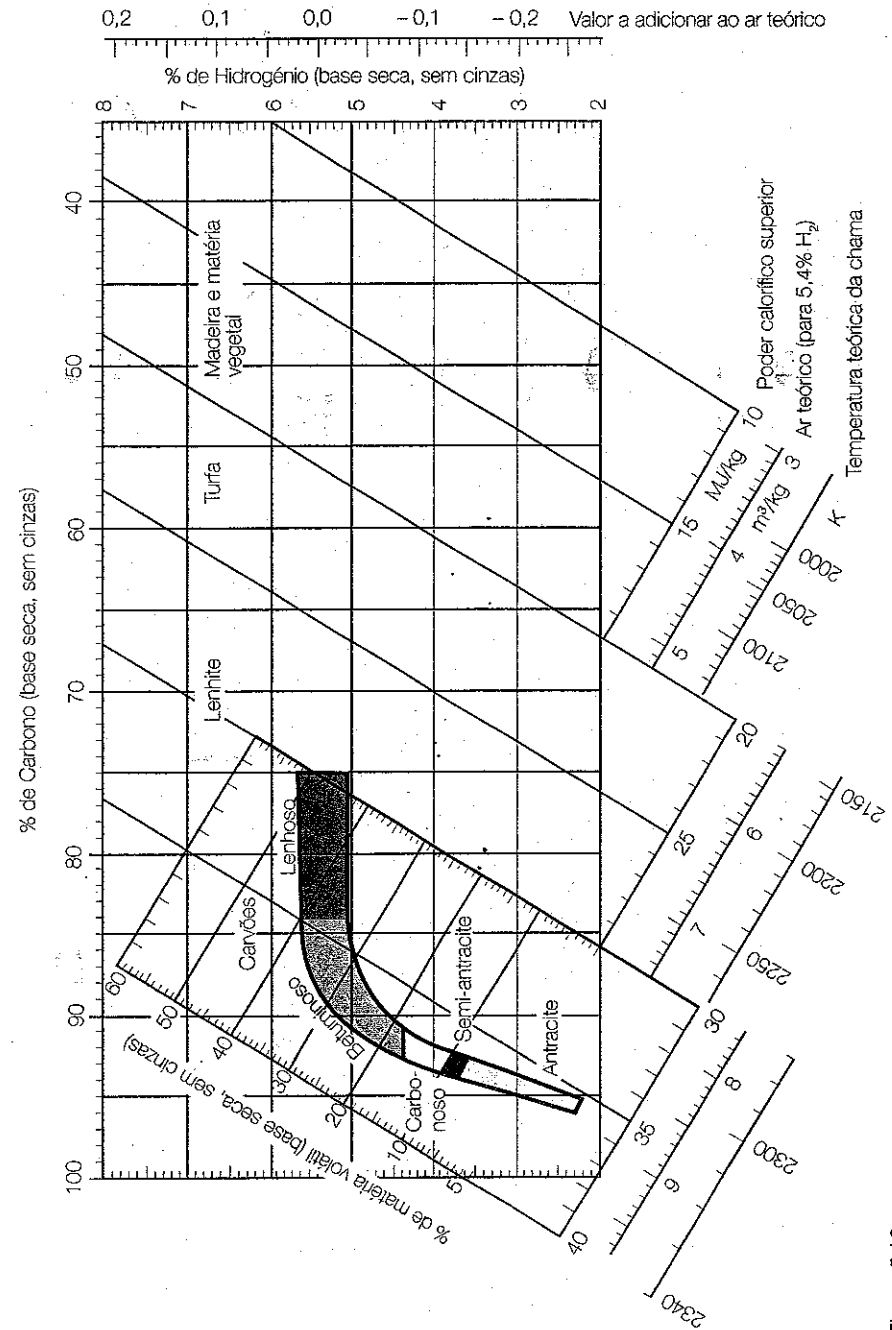


Figura 5.16
Diagrama de Seyler. (Adaptado de Odgers e Kretschmer, 1986.)

Classe	Carbono (%)	Hidrogénio (%)	Matéria volátil (%)	PCS (MJ/kg)	Índice de expansão
Antracite	> 93,3	3,0 – 3,8	5 – 10	32,9	1
Carbonosos					
Semi-antracite	93,3 – 91,2	3,8 – 4,4	10 – 14	37,4	1
Semi-betuminoso		4,4 – 5,0	14 – 20	33,7	3,5
Betuminosos					
Meta-	91,2 – 89,0	4,4 – 5,4	20 – 28	33,5	9
Orto-	89,0 – 87,0	4,7 – 5,6	28 – 31	33,1	9
Para-	87,0 – 84,0	4,9 – 5,7	31 – 36	32,0	6
Lenhosos					
Meta-	84,0 – 80,0	5,0 – 5,7	36 – 42	30,5	2
Orto-	80,0 – 75,0	5,0 – 5,7	42 – 49	28,4	1
Lenhite	< 75,0	5,0 – 5,7	49 – 59	25,0	1

Tabela 5.15
Resumo da classificação de Seyler.

dução. A sua origem é diversa, por exemplo, a serradura e o pó de cortiça provêm das indústrias da madeira e cortiça, a estilha e a casca de eucalipto da indústria do papel e a palha das empresas agrícolas. Actualmente, em função do tipo de indústria, parte destes resíduos é reciclada e outra parte é já aproveitada para a produção de energia através da sua queima directa. Atendendo à forte dependência nacional do exterior, no que respeita a energia primária, a utilização térmica da biomassa é, de facto, uma alternativa energética com grande potencial em Portugal.

Neste contexto, há cerca de 10 anos, a EDP – Electricidade de Portugal e o CBE – Centro da Biomassa para a Energia, iniciaram estudos para a construção de uma central termoelectrica para aproveitamento energético de resíduos florestais. A central, situada em Mortágua (ver figura 5.17), tem uma potência instalada de 9 MW e entrou em serviço industrial em 1999. De acordo com o Relatório & Contas da empresa (EDP, 2004), a central teve uma produção líquida em 2003 de cerca de 38 GWh, tendo os resíduos florestais consumidos atingido cerca de 90 mil toneladas, das quais perto de 78% foram resíduos florestais directos e 22% cascas de pinheiro e de eucalipto.

A Tabela 5.16 lista as principais propriedades de várias biomassas portuguesas que têm sido objecto de estudo no Instituto Superior Técnico, em colaboração com a indústria portuguesa (Casaca e Costa, 2003).

5.4.3 Propriedades dos combustíveis sólidos

Do ponto de vista da combustão dos combustíveis sólidos, aspecto que é abordado em detalhe no Capítulo 11, as propriedades mais importantes são a análise imediata, análise elementar, poder calorífico, índice de expansão ("swelling index", na literatura inglesa), somente no caso dos carvões betu-

Exemplo 5.2

Uma caldeira de uma central termoelectrica é alimentada com um carvão que apresenta a seguinte análise elementar:

Análise elementar, "as-received" (% mássica)	Valor
Carbono	67,7
Hidrogénio	4,4
Azoto	1,5
Enxofre	1,0
Oxigénio	5,2
Cinzas	13,4

A análise imediata revelou uma percentagem mássica de carbono fixo de 51%. Determine:

- A análise imediata do carvão.
- A análise elementar do carvão em base seca, sem cinzas.
- Identifique o tipo de carvão.

Resolução

- A análise imediata de um carvão quantifica as percentagens mássicas de humidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas. Neste caso, são conhecidos os valores das percentagens de carbono fixo (51%) e cinzas (13,4%). A humidade presente no carvão pode ser calculada directamente a partir da análise elementar. Assim, tem-se:

$$\text{humidade (\%)} = 100 - \text{C (\%)} - \text{H (\%)} - \text{N (\%)} - \text{S (\%)} - \text{O (\%)} - \text{cinzas (\%)}$$

donde se obtém:

$$\text{humidade} = 6,8\%$$

Agora pode-se determinar a percentagem de matéria volátil da seguinte forma:

$$\text{matéria volátil (\%)} = 100 - \text{humidade (\%)} - \text{carbono fixo (\%)} - \text{cinzas (\%)}$$

obtendo-se:

$$\text{matéria volátil} = 28,8\%$$

A análise imediata do carvão é então a seguinte:

Análise imediata, "as-received" (% mássica)	Valor
Humidade	6,8
Matéria volátil	28,8
Carbono fixo	51,0
Cinzas	13,4
Total	100

- b) A análise elementar de um carvão em base seca, sem cinzas quantifica as percentagens dos elementos individuais, excluindo a humidade e as cinzas, isto é, quantifica as percentagens mássicas de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio. Assim, a partir do conhecimento da análise elementar "as-received" pode-se de imediato calcular a análise elementar em base seca, sem cinzas como se mostra na tabela seguinte:

Elemento	Análise elementar, "as-received" (% mássica)	Análise elementar, base seca, sem cinzas (% mássica)
Carbono	67,7	$\frac{67,7}{0,677 + 0,044 + 0,015 + 0,01 + 0,052} = \frac{67,7}{0,798} = 84,84$
Hidrogénio	4,4	$\frac{4,4}{0,798} = 5,51$
Azoto	1,5	$\frac{1,5}{0,798} = 1,88$
Enxofre	1,0	$\frac{1,0}{0,798} = 1,25$
Oxigénio	5,2	$\frac{5,2}{0,798} = 6,52$
Humidade	6,8	—
Cinzas	13,4	—
Total	100	100

- c) Para identificar o tipo de carvão, podemos recorrer à classificação de Seyler. Assim, atendendo a que, como calculado na alínea anterior, as percentagens de carbono e de hidrogénio em base seca, sem cinzas, são 84,84% e 5,51%, respectivamente, o diagrama de Seyler representado na Figura 5.16 revela que se trata de um carvão betuminoso. Por sua vez, a percentagem de matéria volátil, também em base seca, sem cinzas, é igual a $28,8 / (28,8 + 51,0) = 36,0\%$, o que confirma a conclusão anterior (ver Figura 5.16). De acordo com a Tabela 5.15 trata-se de um carvão para-betuminoso.

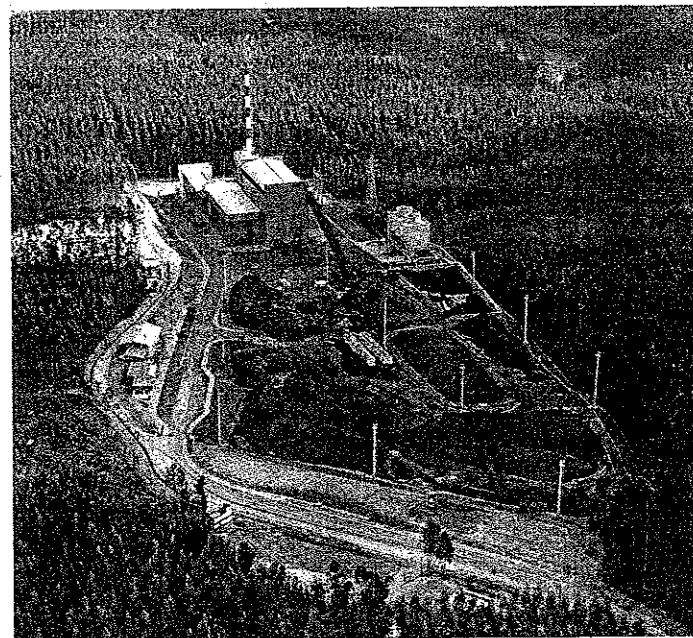


Figura 5.17
Central de resíduos florestais de Mortágua.

minosos e, apenas para carvões minerais, a triturabilidade. Com excepção do índice de expansão e da triturabilidade, todos os outros conceitos foram introduzidos anteriormente.

O índice de expansão de um carvão betuminoso é uma medida do seu poder de aglutinação, sendo o seu valor obtido através da comparação do perfil da amostra depois de aquecida progressivamente, sob determinadas condições, com uma série de perfis tipo numerados entre 0 e 9. Quanto maior for o valor do índice de expansão maior é o poder de aglutinação do combustível.

A triturabilidade de um carvão é particularmente importante no caso da combustão de carvão pulverizado, tratada no Capítulo 11, sendo determinada através do índice de trituração de Hardgrove ("Hardgrove grindability index", na literatura inglesa). Este índice avalia a facilidade de trituração da amostra de combustível em relação a uma amostra padrão de carvão mineral com índice de Hardgrove igual a 100. O ensaio para a sua determinação é realizado num moinho laboratorial específico. Quanto maior for o valor do índice de Hardgrove mais fácil é a trituração do carvão. O índice de Hardgrove varia entre 20 e 100 para a maioria dos carvões.

A Tabela 5.17 lista um vasto conjunto de características para vários combustíveis sólidos.

Quantidade	Casca de Arroz	Caroço de Pêssego	Serrim	Casca de Pinheiro	Pontas e Ramos de Pinheiro	Caroço de Azeitona
Análise imediata (% mássica)						
Humidade	9,8	13,3	14,0	16,7	12,5	9,4
Matéria volátil	59,9	66,4	73,2	57,6	63,7	57,8
Carbono fixo	14,7	19,3	12,6	24,5	21,2	19,7
Cinzas	15,6	1,0	0,2	1,2	2,6	13,1
Análise elementar (% mássica)						
Carbono	38,8	45,49	44,72	46,24	46,65	43,22
Hidrogénio	4,6	6,26	6,49	5,92	6,25	5,56
Azoto	1,3	0,73	0,06	0,19	0,94	1,86
Enxofre	0,3	0	0	0	0	0
Oxigénio	29,6	33,22	34,53	29,75	31,06	26,86
PCS (MJ/kg)	15,09	18,11	17,37	17,68	18,32	17,54
PCI (MJ/kg)	13,88	16,18	15,99	16,42	17,00	16,36

Tabela 5.16

Propriedades de várias biomassas portuguesas. (Tabelas adaptadas de Casaca e Costa, 2003.)

QUESTIONÁRIO

- Refira as principais características físicas e químicas do gás natural.
- Quais são os principais componentes químicos do GPL? Porque é que as quantidades de metano e pentano presentes no GPL têm que ser muito pequenas?
- Descreva os principais processos de produção de combustíveis gasosos a partir do carvão, referindo as suas principais vantagens e desvantagens.
- Em Portugal existe actualmente cerca de uma centena de sistemas de produção de biogás, na sua maior parte proveniente do tratamento de efluentes agro-pecuários (cerca de 85%). Para estes casos, descreva o processo de produção de biogás e indique a sua composição química típica.
- Quais são as vantagens e as desvantagens da utilização do hidrogénio como combustível relativamente aos combustíveis fósseis gasosos?
- Os combustíveis gasosos podem ser agrupados em três famílias. Qual o parâmetro que serve de base a essa classificação? Defina-o. Qual o interesse prático da classificação dos combustíveis gasosos em fami-

Tabela 5.17

(página seguinte)
Propriedades de vários combustíveis sólidos. (Dados extraídos de Smoot e Smith, 1985, e Odgers e Kretschmer, 1986, excepto os indicados com #, os quais foram calculados.)

Combustível*	Composição em % mássica						PCS (MJ/kg)	Humidade original (% mássica)	Carma de temperaturas de fusão das cinzas (K)	Índice de expansão	Índice de Hardgrove	Massa volúmica aparente (kg/m³)	# (A/F) _{base seca}
	Carbono	Hidrogénio	Azoto	Enxofre	Oxigénio	Matéria volátil							
Cedro	49,0	6,4	-	-	44,6	-	0,4	19,62	-	-	-	-	5,92
Pinheiro	52,6	6,1	-	-	41,3	-	0,1	20,72	20	-	-	-	6,37
Pinho vermelho	53,6	5,9	0,1	-	40,4	-	0,2	21,07	50	-	-	-	6,46
Bétula	49,9	6,5	-	-	43,6	-	0,3	20,18	-	-	-	-	6,10
Carvalho	50,5	6,6	-	-	42,9	-	0,2	20,53	8	-	n. a.	-	6,23
Choupeiro	51,9	6,3	-	-	41,8	-	0,7	20,89	-	-	-	-	6,34
Madeira (típica)	52,2	6,1	0,1	-	41,6	-	1,5	20,88	48	-	-	-	6,31
Turfa	57,5	5,5	1,6	0,4	35,0	-	8,0	20,93	93	-	53 - 79	700 - 1100**	7,0
Lenhite	74,8	4,8	1,2	1,2	18,0	-	29,0	27,80	47	-	66 - 82	400	9,48
Carvão Semi-betuminoso	72,5	4,8	1,5	4,0	17,2	-	17,5	28,97	26	-	100	640 - 800	9,25
Carvão betuminoso (teor de mat. volátil elevado)	85,0	5,6	1,5	1,4	6,5	-	7,0	35,82	1,5	-	57 - 62	-	11,42
Carvão betuminoso (teor de mat. volátil intermédio)	89,0	5,0	1,7	0,6	3,7	-	3,0	36,37	3,5	-	44 - 54	-	11,80
Carvão betuminoso (teor de mat. volátil baixo)	89,8	5,0	1,6	0,8	2,8	-	5,2	26,68	3,8	-	68	-	11,93
Antracite A	89,8	4,0	0,9	2,6	2,7	-	19,5	34,66	6,3	-	25 - 35	-	11,59
Antracite B	93,0	3,7	1,3	0,7	1,3	-	8,0	36,28	1,0	-	-	-	11,91
Carvão vegetal	93,0	2,5	0,8	0,1	3,6	-	1,0	34,75	2,0	-	-	300 - 600	11,40
Coque	93,0	3,0	1,0	1,0	2,0	-	7,0	34,33	8,0	-	-	370 - 510	11,64

n. a. - não aplicável

* todos os dados em base seca, sem cinzas

** base seca

lias? Dê exemplos de combustíveis gasosos que pertençam a cada uma das três famílias.

- 5.7 Defina os seguintes conceitos: temperatura de escoamento, temperatura de inflamação, temperatura de auto-ignição, índice de octano, índice de cetano e ponto de fumo.
- 5.8 Diga qual dos combustíveis, gasolina ou gasóleo, tem maior i) poder calorífico, ii) temperatura de auto-ignição, iii) índice de octano e iv) índice de cetano.
- 5.9 Ordene os seguintes combustíveis sólidos por ordem crescente do poder calorífico: madeira, antracite, lenhite, carvão betuminoso e turfa.
- 5.10 Diga em que consiste a análise imediata de um carvão. Exemplifique com as análises de um carvão betuminoso e de uma antracite.
- 5.11 O que é o índice de expansão de um carvão betuminoso? Qual o seu interesse para as aplicações práticas? Dê exemplos de carvões com baixos e elevados índices de expansão.
- 5.12 Diga o que é o índice de trituração de Hardgrove. Qual é o seu interesse prático? Dê exemplos de carvões com baixos e elevados índices de Hardgrove.

PROBLEMAS

- 5.1 Suponha que tinha que elaborar um estudo preliminar de projecto para a conversão de um queimador de uma caldeira a gás de carvão para biogás, cujas composições são as seguintes:

Parâmetro	Combustível Gasoso	
	Gás de carvão	Biogás
CH ₄ (% vol.)	30,0	90,0
C ₂ H ₄ (% vol.)	3,6	—
H ₂ (% vol.)	52,0	—
CO (% vol.)	8,0	—
CO ₂ (% vol.)	2,0	2,0
O ₂ (% vol.)	0,4	—
N ₂ (% vol.)	4,0	8,0

Recorrendo aos dados incluídos na Tabela 5.8, calcule o poder calorífico, a densidade e o índice de Wobbe para os dois combustíveis gasosos. De seguida, com base nos valores calculados, discuta as decisões e/ou imposições que constariam do seu estudo preliminar.

- 5.2 A longo prazo, os combustíveis líquidos sintéticos poderão vir a ser produzidos a partir de xistos betuminosos, os quais apresentam, tipicamente, a seguinte composição mássica: cinzas: 65,7%; CO₂: 18,9%; carbono orgânico: 12,4%; H₂: 1,8%; N₂: 0,4%; enxofre: 0,6%; H₂O: 0,2%. Com base nestas percentagens, determine:
- A composição mássica do combustível em base seca, sem cinzas.
 - A composição mássica do combustível em base seca, sem cinzas e sem oxigénio.
 - A massa obtida a partir de 1 tonelada de matéria-prima nas condições da alínea a).
 - A massa obtida a partir de 1 tonelada de matéria-prima nas condições da alínea b).
 - Comente os resultados obtidos nas alíneas c) e d).
- 5.3 Uma caldeira de uma central termoelectrica é alimentada com um carvão que apresenta as seguintes análises imediata e elemental:

Quantidade	Valor
Análise imediata, "as-received" (% mássica)	
Humidade	10,0
Matéria volátil	25,0
Carbono fixo	57,0
Cinzas	8,0
Análise elemental, base seca, sem cinzas (% mássica)	
Carbono	85,0
Hidrogénio	5,0
Azoto	1,0
Enxofre	1,0
Oxigénio	8,0

- Determine a composição elemental do carvão tal como queimado, isto é, "as-received".
- Introduzindo as hipóteses que achar convenientes, estime a composição elemental da matéria volátil.



6.1 INTRODUÇÃO

O processo não estacionário em que numa mistura de reagentes, inicialmente não reactiva, se começam a formar radicais, que se multiplicam, com libertação de calor e rápido aumento de temperatura, dando lugar a um fenómeno de combustão auto-sustentada, é designado por ignição. A ignição pode ser espontânea, também designada por auto-ignição, quando ocorre sem a acção de qualquer agente exterior à mistura, ou forçada, quando é provocada por uma fonte de calor, tal como, por exemplo, um fio quente, uma faísca ou um jacto de gases a temperatura elevada. Do ponto de vista teórico, os processos de ignição espontânea e forçada são semelhantes, na medida em que são descritos pelas mesmas leis, mas as condições de fronteira são diferentes.

Como exemplo de ignição espontânea podemos citar a ignição num motor Diesel. Neste caso, o combustível líquido é injectado na câmara de combustão onde se mistura com o ar que é comprimido, com o consequente aumento de pressão e temperatura. O combustível vaporiza rapidamente, mistura-se com o ar e, após alguns milissegundos, dá-se a ignição da mistura. Este processo não é, todavia, um caso puro de ignição espontânea, porque a ignição é deliberada e não há uma separação clara entre a fase de preparação da mistura e a fase de ignição, conforme discutido por Spalding (1979). Por outras palavras, a mistura não é mantida isolada durante o processo de ignição. Contudo, a característica essencial do processo de ignição espontânea mantém-se, designadamente o aumento de temperatu-

ra da mistura é devido às reacções químicas na própria mistura, sem uma fonte de calor externa.

A ignição num motor de explosão constitui um exemplo de ignição forçada, neste caso ignição por faísca. A combustão, uma vez iniciada, propaga-se rapidamente através da mistura combustível/oxidante, demorando todavia alguns milissegundos a estender-se a toda a câmara de combustão. Na região da câmara de combustão mais afastada do ponto de ignição, a mistura é comprimida pela expansão dos gases mais quentes resultantes da combustão. Assim, poderá dar-se a ignição espontânea da mistura nessa região mais afastada se o tempo de ignição, isto é, o tempo necessário para que se dê a ignição espontânea, for inferior ao tempo que a chama demora a propagar-se até essa região. Este fenómeno, frequentemente designado por detonação, tem efeitos nefastos sobre o motor, em virtude das tensões provocadas pelo aumento súbito e muito acentuado da pressão, como resultado da ignição espontânea. Para obstar a este efeito, o combustível deverá ter pouca tendência para a ignição espontânea, ao contrário do que sucede num motor Diesel.

Há um conjunto significativo de fenómenos relevantes em combustão que requerem a análise do processo de ignição. Podem referir-se, por exemplo, a caracterização das condições em que se dá a ignição de um material ou de uma mistura gasosa em função da pressão e da temperatura; a determinação da energia mínima da fonte de calor requerida para se dar a ignição; a compreensão dos parâmetros físicos e químicos que influenciam a ignição; a estimativa do tempo requerido para se dar a ignição; a prevenção de incêndios e explosões.

Em geral, há muitos parâmetros que podem afectar a ignição. Podemos referir a pressão e temperatura iniciais da mistura e a sua composição química; a energia da fonte de ignição, bem como a distribuição espacial e temporal dessa fonte, no caso de ignição forçada; a velocidade, a turbulência e as propriedades térmicas e de transporte da mistura. De uma maneira geral, para se dar a ignição é necessário que a temperatura seja suficientemente elevada para provocar reacções químicas auto-sustentadas, que o tempo seja suficiente para a energia absorvida pelos reagentes provocar a formação em cadeia de radicais e a conseqüente libertação de calor conducente à ignição, e que haja uma boa mistura entre os reagentes, de modo que o calor libertado na reacção seja transmitido aos reagentes, permitindo que a reacção prossiga de forma auto-sustentada.

A formulação teórica dos processos de ignição é bastante complexa, na medida em que o fenómeno é não estacionário e tanto a cinética química como o transporte convectivo e o difusivo têm de ser considerados. Isto requer a solução numérica das equações de conservação não estacionárias. Além disso, o mecanismo químico durante o processo de ignição pode variar significativamente, consoante as condições de pressão e temperatura,

bem como com a fonte de ignição, no caso de ignição forçada. É geralmente necessário postular certos mecanismos básicos para a cinética química sob condições de pressão e temperatura específicas (Kuo, 1986). A simulação numérica dos processos de ignição requer também a modelação da turbulência e da interacção entre a turbulência e a combustão. Contudo, apesar desta complexidade, é viável uma análise qualitativa através de uma formulação simplificada, e será esta a via seguida ao longo deste capítulo. Iremos restringir-nos ao caso da ignição de uma mistura gasosa.

Na secção seguinte será abordado o fenómeno da ignição espontânea. Consideraremos primeiro o caso ideal da ignição provocada pelo aquecimento de uma mistura num sistema homogéneo e adiabático. Esta análise será depois generalizada de acordo com os métodos propostos por Semenov, para sistemas não adiabáticos, e por Frank-Kamenetskii, para sistemas não homogéneos e não adiabáticos. Estudaremos depois a ignição provocada pela ramificação em cadeia de radicais. Serão também apresentados alguns resultados experimentais sobre tempos de atraso à ignição. A terceira secção é dedicada à ignição forçada. Serão analisados dois tipos de ignição forçada, nomeadamente a ignição por faísca eléctrica e a ignição por contacto com uma superfície quente.

6.2 IGNIÇÃO ESPONTÂNEA

6.2.1 Análise simplificada para um sistema homogéneo e adiabático

Consideremos o processo de ignição espontânea num sistema homogéneo (sistema em que a composição química, a temperatura e a pressão são iguais em todos os pontos) e adiabático, no qual uma mistura gasosa se encontra em repouso, a pressão ou volume constantes. Analisemos primeiro o caso de volume constante. Então, pela primeira lei da termodinâmica, a energia interna permanece constante:

$$\frac{du}{dt} = 0 \quad (6.1)$$

Como para um gás perfeito (espécie i) se tem

$$du_i = c_{v,i} dT \quad (6.2)$$

e para uma mistura ideal

$$c_v = \sum_{i=1}^N y_i c_{v,i} \quad (6.3)$$

podemos escrever

$$\frac{du}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N y_i u_i \right) = \sum_{i=1}^N \frac{du_i}{dt} y_i + \sum_{i=1}^N \frac{dy_i}{dt} u_i = c_v \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^N \frac{dy_i}{dt} u_i \quad (6.4)$$

Por outro lado, como $\rho = \text{constante}$, a mistura está em repouso e o sistema é homogêneo tem-se, de acordo com a equação (4.9),

$$\rho \frac{dy_i}{dt} = M_i \dot{\omega}_i \quad (6.5)$$

Combinando as equações (6.1), (6.4) e (6.5) obtém-se

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = - \sum_{i=1}^N u_i M_i \dot{\omega}_i \quad (6.6)$$

Suponhamos agora que o processo de ignição pode ser descrito por uma reacção global, em que o combustível e o oxidante se combinam para formar produtos (equação 4.58). Convém sublinhar que se trata de uma aproximação grosseira, pelo que as equações que obteremos não permitem um cálculo quantitativamente preciso da evolução da temperatura e do tempo de ignição. Contudo, é uma simplificação que permite uma análise qualitativamente correcta do processo de ignição, bem como a identificação dos parâmetros relevantes e da sua influência. Nestas condições, atendendo a (4.62), tem-se

$$\begin{aligned} - \sum_{i=1}^N u_i M_i \dot{\omega}_i &= -u_{fu} M_{fu} \dot{\omega}_{fu} - u_{O_2} M_{O_2} \dot{\omega}_{O_2} - u_{prod} M_{prod} \dot{\omega}_{prod} \\ &= [-u_{fu} - u_{O_2} s + u_{prod} (1+s)] M_{fu} \dot{\omega}_{fu} = \Delta u_R R_{fu} = -Q_v R_{fu} \end{aligned} \quad (6.7)$$

em que Δu_R é a energia interna de combustão por unidade de massa de combustível, Q_v é o poder calorífico a volume constante (simétrico de Δu_R) e R_{fu} é a taxa de reacção do combustível. Note-se que tanto Δu_R como R_{fu} são negativos, ao passo que Q_v é positivo.

Exprimindo a taxa de reacção do combustível através da equação (3.49a), então de (6.6) e (6.7) resulta

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = Q_v A^* y_{fu}^a y_{O_2}^b p^{a+b} T^{-a-b} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \quad (6.8)$$

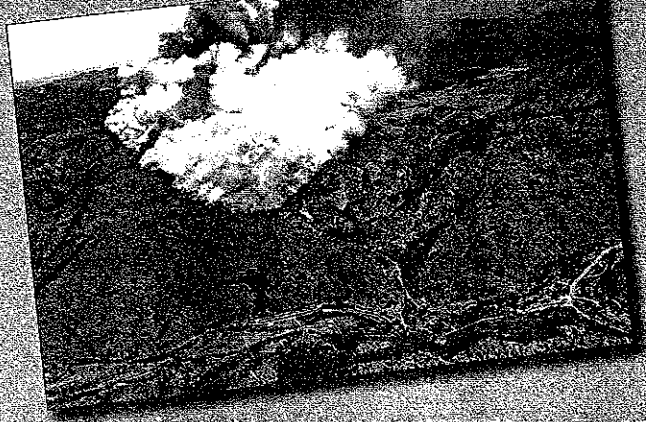
Incêndios florestais

Os incêndios, independentemente da sua natureza (em edifícios, instalações industriais, meios de transporte ou florestais), são uma das manifestações mais comuns decorrentes de uma ignição indesejada. Os incêndios florestais em áreas desabitadas e inexploradas pelo homem geralmente resultam de causas naturais, por exemplo raios associados a trovoadas, podem ser benéficos para o ecossistema. Todavia, quando afectam populações vizinhas são normalmente prejudiciais, especialmente se o período entre incêndios consecutivos no mesmo local é demasiado curto para permitir uma regeneração da floresta. Nos últimos anos, Portugal tem sido particularmente afectado pelos incêndios florestais, com consequências nefastas a nível social, económico e ecológico. Estes incêndios ocorrem especialmente em períodos de seca e com tempo quente, tornando-se particularmente destrutivos com tempo ventoso. A maioria destes incêndios são provocados quer acidentalmente, por negligência ou descuido em queimadas, no manuseamento de máquinas agrícolas, em piqueniques, fósforos ou cigarros não devidamente apagados, quer intencionalmente, por indivíduos com distúrbios psíquicos ou motivados por razões pessoais de natureza económica ou social.

A ocorrência de um incêndio requer a presença simultânea de ar, combustível e calor. No caso de incêndios florestais, os dois primeiros factores estão sempre presentes. O terceiro implica que o material combustível atinja uma dada temperatura, temperatura de ignição, a partir da qual se inicia a combustão. Essa temperatura depende do material combustível e de a ignição ser espontânea ou forçada. A matéria orgânica seca (por exemplo, árvores mortas, troncos caídos, folhas ou famos secos) é mais perigosa do ponto de vista de ignição e propagação do fogo do que matéria orgânica viva ou húmida. A ignição forçada tem lugar quando no gás adjacente ao combustível sólido (por exemplo, celulose) se provoca uma chama, de tal modo que a temperatura do combustível sólido atinge a temperatura de ignição. A ignição espontânea, pelo contrário, requer que a temperatura do combustível sólido seja suficientemente elevada para se iniciar a combustão sem a presença prévia de uma chama. Por conseguinte, a temperatura de ignição é maior no caso de ignição espontânea do que no caso de ignição forçada. Para a celulose, estes valores são tipicamente da ordem de 870 e 640 K, respectivamente, com variações da ordem de ± 50 K, dependendo das condições de ignição.

Após a ignição, o mecanismo de propagação do fogo envolve o pré-aquecimento do combustível a montante da frente de chama, a evaporação e libertação de componentes voláteis do combustível, a mistura do combustível com o ar e a ignição e





combustão da mistura gasosa. A propagação do fogo é controlada pelo pré-aquecimento do combustível, que é o mais lento daqueles processos, e que tem lugar predominantemente por radiação.

A convecção natural pode desempenhar um papel relevante em incêndios florestais, dado que a impulsão eleva os gases quentes, provocando o arrastamento de ar exterior para a base do fogo, ou seja, de oxidante que alimenta a combustão. Consequentemente, a impulsão pode ser responsável pelo aumento da intensidade do fogo. A acção combinada do vento (convecção forçada) e das correntes convectivas originadas pelo fogo (convecção natural) pode arrastar folhas ou pequenos ramos incandescentes que são transportados pelo escoamento resultante e que, ao atingirem outras partes da floresta ainda não afectadas pelo fogo, vão constituir novos focos de ignição. Este mecanismo permite transpor barreiras naturais (por exemplo, cursos de água) ou artificiais (por exemplo, estradas ou caminhos corta-fogo) e, em condições adversas, pode originar novos focos de incêndios a vários quilómetros do incêndio original. Por sua vez, os grandes incêndios florestais podem originar ventos de grande intensidade, devido à interacção entre a velocidade do vento e a vorticalidade no interior da pluma do fogo, que provoca um aumento da intensidade das correntes convectivas, através de um mecanismo descrito, por exemplo, em Chomiak (1930).

Para além dos incêndios subterrâneos, caracterizados pela queima de matéria orgânica no subsolo, podem distinguir-se os incêndios de superfície e de copas. Nos incêndios de superfície, o combustível é constituído por matéria orgânica com altura até cerca de 2 m, nomeadamente pequenas árvores ou arbustos, vegetação rasteira, troncos caídos, e toda a matéria orgânica sobre o solo. É o tipo de incêndio florestal mais comum. A intensidade e a velocidade de propagação do fogo dependem do tipo e quantidade de matéria combustível, da topografia do terreno e das condições atmosféricas, especialmente a temperatura e a humidade do ar e a velocidade do vento. Geralmente a velocidade de propagação é de 3 a 4 km/h, mas com vento favorável pode atingir até 15 km/h. Nos incêndios de copas, geralmente com origem em incêndios de superfície, são queimadas também as copas das árvores, sendo a folhagem totalmen-

te destruída. A velocidade de propagação é elevada, especialmente na presença de vento, bem como a capacidade de destruição. Ocasionalmente, podem ter lugar independentemente de incêndios subterrâneos e de superfície.

A prevenção dos incêndios pode ser conseguida através da limpeza da floresta, removendo a matéria orgânica seca que se vai acumulando sobre o solo, tanto no interior da floresta como na vizinhança de habitações; abrindo caminhos corta-fogo no interior da floresta com uma largura de poucas dezenas de metros de modo a evitar a propagação do fogo e a facilitar o acesso para combate desse mesmo fogo; vigiando toda a floresta, de modo a detectar precocemente o aparecimento de fogos, permitindo o combate antes de o fogo atingir proporções que o tornem incontornável, através de medidas legislativas e educativas da população em geral.

O combate aos incêndios baseia-se na eliminação de pelo menos um dos três factores requeridos para que o incêndio se mantenha, ou seja, o ar, o combustível e o calor. A eliminação do ar, por exemplo através de mantas que se agitam sobre o fogo, do arremesso de terra ou de espumas especiais, não é eficaz no caso de incêndios florestais. A eliminação do combustível pode ser conseguida através de um contra-fogo, em que se provoca deliberadamente um incêndio em sentido contrário ao daquele que se pretende extinguir, de modo a eliminar o combustível e, consequentemente, provocar a sua extinção. Porém, trata-se de um método arriscado e que pode ser nefasto no caso de alterações climáticas provocarem uma alteração no sentido de propagação do fogo. A remoção do material combustível é dificilmente praticável no decurso de um incêndio, mas é utilizada a nível da prevenção, como referido acima. O método mais eficaz no combate de incêndios florestais é a redução da temperatura mediante o derramamento de água sobre as chamas, através de unidades de combate terrestres ou aéreas. Agentes químicos retardantes da propagação do fogo podem ser adicionados à água, os quais inibem as reacções de propagação ou ramificação de cadeia, promovendo as reacções de fim de cadeia do processo de combustão. Esses agentes químicos devem ter uma energia de activação mais baixa para as reacções com radicais do que para as reacções com o combustível e o oxidante, devendo também ser suficientemente estáveis para não se dissociarem às temperaturas típicas das chamas.

Tanto na Universidade de Coimbra (Viegas, 1998; Andre *et al.*, 2006) como no Instituto Superior Técnico (Mendes Lopes *et al.*, 2003) tem sido desenvolvido intenso trabalho de investigação sobre incêndios florestais.



Assim, introduzindo a lei dos gases perfeitos obtém-se

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_v A^* R^{a+b}}{c_v} \rho^{a+b-1} y_{fu}^a y_{O_2}^b \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \quad (6.9)$$

Desenvolvendo o inverso da temperatura em série de Taylor, em torno da temperatura inicial da mistura, T_o , e tomando apenas o primeiro termo dessa expansão, chegamos a

$$\frac{1}{T} \approx \frac{1}{T_o} - \frac{T - T_o}{T_o^2} \quad (6.10)$$

Por outro lado, para T próximo de T_o , o produto $y_{fu}^a y_{O_2}^b$ na equação (6.9) é aproximadamente constante, enquanto os restantes factores que multiplicam o factor de Boltzmann são também constantes para uma dada mistura. Consequentemente, a equação (6.9) pode ser aproximada por

$$\frac{dT}{dt} \approx B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_o}\right) \exp\left(\frac{E_a(T - T_o)}{R_o T_o^2}\right) \quad (6.11)$$

em que B é uma constante dada por

$$B = \frac{Q_v A^* R^{a+b}}{c_v} \rho^{a+b-1} y_{fu,o}^a y_{O_2,o}^b \quad (6.12)$$

sendo $y_{fu,o}$ e $y_{O_2,o}$ as fracções mássicas de combustível e de oxidante no estado inicial em que $T = T_o$.

Integrando a equação (6.11) entre a temperatura inicial T_o e uma temperatura T obtém-se

$$t = \frac{R_o T_o^2}{BE_a} \exp\left(\frac{E_a}{R_o T_o}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{E_a(T - T_o)}{R_o T_o^2}\right) \right] \quad (6.13)$$

ou, explicitando a temperatura,

$$T = T_o - \frac{R_o T_o^2}{E_a} \ln \left[1 - \frac{BE_a}{R_o T_o^2} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_o}\right) t \right] \quad (6.14)$$

A evolução da temperatura ao longo do tempo, calculada através desta equação, encontra-se representada na Figura 6.1. Para valores de t pequenos, o argumento do logaritmo nesta equação é próximo de 1, pelo que a

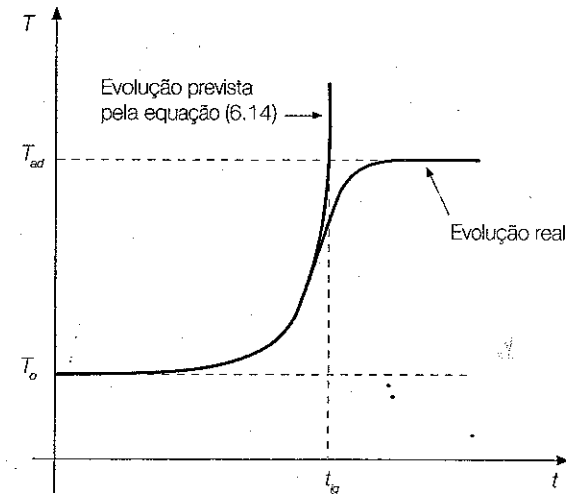


Figura 6.1
Evolução real e evolução prevista pela equação (6.14) para a temperatura num sistema adiabático e homogêneo, com volume constante, inicialmente à temperatura T_o .

temperatura se mantém próxima de T_o , ou seja, nas condições em que é válida a aproximação (6.10) e, consequentemente, a equação (6.14). À medida que t aumenta, o argumento do logaritmo aproxima-se de zero, pelo que o logaritmo tende para $-\infty$ e a temperatura aumenta abruptamente, o que fisicamente corresponde à ignição espontânea da mistura. É também comum designar este fenómeno por explosão térmica. A equação (6.14) apresenta uma assíntota vertical para um tempo t_{ig} , designado por tempo de ignição, ou tempo de atraso à ignição. Para t próximo de t_{ig} , a equação (6.14) deixa de ser válida, uma vez que a temperatura sobe significativamente acima de T_o , pelo que não é suficiente tomar um único termo na expansão em série da temperatura (equação 6.10), nem considerar B como constante. A Figura 6.1 mostra que, na prática, a temperatura sobe rapidamente na vizinhança de t_{ig} , como previsto pela equação (6.14), mas depois tende assintoticamente para a temperatura adiabática de chama.

O tempo de ignição, t_{ig} , pode ser estimado igualando a zero o argumento do logaritmo na equação (6.14). Obtém-se assim

$$t_{ig} = \frac{R_o T_o^2}{BE_a} \exp\left(\frac{E_a}{R_o T_o}\right) \quad (6.15)$$

A análise desta equação mostra que o tempo de ignição é inversamente proporcional à pressão inicial da mistura para uma reacção de ordem 2, uma vez que $t_{ig} \propto B^{-1}$ e $B \propto \rho \propto p$. A temperatura inicial da mistura, T_o , influencia o tempo de ignição através do termo exponencial e do quadrado da temperatura, efeitos estes que são opostos entre si. Contudo, para a generalidade dos combustíveis, a energia de activação é suficientemente elevada de modo

que o peso do termo exponencial é dominante. De facto, tem-se tipicamente E_a/R_o da ordem de 2×10^4 K, pelo que $T_o^2 \exp(E_a/R_o T)$ é uma função decrescente com T_o para temperaturas entre a temperatura ambiente e a temperatura adiabática de chama. Consequentemente, o tempo de ignição diminui com o aumento da temperatura inicial da mistura.

O tempo de ignição é também inversamente proporcional às fracções mássicas iniciais de combustível e de oxidante, pois $t_{ig} \propto B^{-1}$, $B \propto y_{fu}$ e $B \propto y_{O_2}$. Consequentemente, quando há espécies inertes presentes na mistura, o tempo de ignição é superior ao que se teria para uma mistura de combustível e oxidante puros. Contudo, a razão de equivalência tem uma influência diminuta no tempo de ignição, uma vez que o produto $y_{fu} y_{O_2}$ varia pouco com a variação da razão de equivalência.

A análise anterior foi desenvolvida para um sistema com volume constante. Consideremos agora um sistema em que a pressão é constante. Nesse caso, fazendo um raciocínio semelhante ao efectuado anteriormente (equações 6.1 a 6.6) ou, alternativamente, recorrendo directamente à equação (4.57), podemos escrever

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = - \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i \quad (6.16)$$

A equação (6.7) toma agora a forma

$$- \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i = \Delta h_R R_{fu} = -Q_p R_{fu} \quad (6.17)$$

em que Δh_R é a entalpia de combustão por unidade de massa de combustível e Q_p é o poder calorífico a pressão constante (simétrico de Δh_R). A equação (6.9) transforma-se em

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_p A^* R}{c_p} p^{a+b-1} T^{1-a-b} y_{fu}^a y_{O_2}^b \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \quad (6.18)$$

em que surgem Q_p e c_p em vez de Q e c , respectivamente. Consequentemente, as equações (6.13) a (6.15) permanecem válidas, mas o factor B é agora expresso por

$$B = \frac{Q_p A^* R}{c_p} p^{a+b-1} T^{1-a-b} y_{fu,o}^a y_{O_2,o}^b \quad (6.19)$$

A análise anteriormente efectuada relativamente à influência, no tempo de ignição, da pressão, da temperatura e da composição química iniciais da mistura permanece válida.

De acordo com a hipótese de sistema adiabático, que tem vindo a ser utilizada, ocorre sempre ignição espontânea, independentemente da temperatura e pressão iniciais do sistema. De facto, basta que a reacção global entre o combustível e o oxidante seja exotérmica para que dT/dt nas equações (6.9) ou (6.18) seja positivo. O tempo de ignição pode ser extremamente longo, no caso de a energia de activação ser elevada e de a temperatura e a pressão iniciais serem baixas, de tal modo que na prática não se observa ignição, devido ao tempo de ignição ser demasiado longo. No entanto, ainda que a taxa de reacção possa ser muito pequena, a ocorrência de ignição espontânea é inevitável. Contudo, em qualquer sistema real há perdas de calor para o exterior. Nesse caso, a análise efectuada tem de ser generalizada, conforme se descreve em seguida.

6.2.2 Análise de Semenov para sistemas homogéneos, não adiabáticos

A análise de Semenov, 1928, considera também um sistema homogéneo e uma reacção global num sistema cuja fronteira é mantida à temperatura inicial da mistura, T_o . Todavia, há trocas de calor por convecção entre a mistura e a fronteira do sistema. Nestas condições, considerando um sistema com volume constante, a equação (6.9) altera-se do seguinte modo:

$$\frac{dT}{dt} = B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) - \frac{A_w h_c (T - T_o)}{\rho c_v V} \quad (6.20)$$

em que B é o factor definido por (6.12), A_w é a área da fronteira do sistema, V o volume e h_c o coeficiente de transmissão de calor por convecção. Esta equação pode ser expressa na forma

$$\rho c_v V \frac{dT}{dt} = q_r - q_l = \rho c_v V B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) - A_w h_c (T - T_o) \quad (6.21)$$

em que q_r designa a energia libertada na reacção química por unidade de tempo e q_l traduz a energia perdida pelo sistema para o exterior, através da fronteira, por unidade de tempo. Uma vez que se tem sempre $q_r > 0$ e $q_l \geq 0$, conclui-se que pode ou não ocorrer ignição espontânea, tudo dependendo dos valores relativos de q_r e de q_l . A condição necessária para que ocorra ignição espontânea é que a energia libertada na reacção química seja superior à energia perdida pelo sistema para o exterior.

Uma análise qualitativa do problema pode ser efectuada com o auxílio da Figura 6.2 que representa esquematicamente as evoluções de q_r e de q_l com a temperatura, para três evoluções distintas de q_r . Estas evoluções podem corresponder, por exemplo, a três pressões diferentes, pois $q_r \propto p^{a+b}$. Com

Exemplo 6.1

Suponha que se pretende determinar a energia de activação da reacção global de diversos hidrocarbonetos líquidos com ar. Com esse fim em vista, os hidrocarbonetos líquidos foram vaporizados de forma a estabelecer-se uma mistura homogénea. De seguida, esta mistura foi injectada numa corrente de ar à temperatura T_o e pressão p , à mesma velocidade que a corrente de ar, tendo-se medido a distância entre o ponto de injeção e o ponto no qual se iniciou a combustão, bem como a velocidade do escoamento. Com base nestes dados obteve-se o tempo de atraso à ignição (ou tempo de ignição) espontânea da mistura. Foram realizados quatro ensaios, usando sempre uma mistura com a mesma composição, mas para valores de T_o e p diferentes, tendo-se obtido os seguintes resultados:

Ensaio	T_o (°C)	p (bar)	t_{ig} (ms)
1	750	0,710	51,6
2	800	0,800	22,0
3	850	0,897	11,5
4	900	1,000	4,8

Com base nos resultados obtidos, estime o valor da energia de activação da reacção global.

Resolução

Aplicando a equação (6.15) aos ensaios 1 e 2 e dividindo as equações resultantes membro a membro tem-se

$$\frac{(t_{ig})_1}{(t_{ig})_2} = \frac{(T_o)_1}{(T_o)_2} \frac{(B)_2}{(B)_1} \exp \left(\frac{E_a}{R_o} \left(\frac{1}{(T_o)_1} - \frac{1}{(T_o)_2} \right) \right) \quad (\text{E6.1-1})$$

em que os índices 1 e 2 identificam os respectivos ensaios.

A razão $(B)_2/(B)_1$ pode ser expressa em função da pressão recorrendo à equação (6.12). Vamos assumir que a ordem de reacção é 2, o que se verifica com boa aproximação para a maioria das reacções de hidrocarbonetos, $a = b = 1$, e, ainda, que a variação de c_v com a temperatura na gama considerada nos ensaios é pouco significativa. Assim, aplicando a equação (6.12) aos ensaios 1 e 2, dividindo de seguida as equações resultantes membro a membro e introduzindo as referidas aproximações obtém-se:

$$\frac{(B)_2}{(B)_1} = \frac{(p)_2}{(p)_1} \frac{(T_o)_1}{(T_o)_2}$$

Substituindo este resultado na equação (E6.1-1) e resolvendo em ordem a E_a resulta

$$E_a = \frac{R_o \ln \left(\frac{(t_{ig})_1 (T_o)_2^3 (p)_1}{(t_{ig})_2 (T_o)_1^3 (p)_2} \right)}{\left(\frac{1}{(T_o)_1} - \frac{1}{(T_o)_2} \right)}$$

Aplicando agora esta equação ao par de ensaios 1 e 2 vem:

$$E_a = \frac{8,314 \ln \left(\frac{51,6}{22,0} \times \frac{1073^3}{1023^3} \times \frac{0,71}{0,80} \right)}{\left(\frac{1}{1023} - \frac{1}{1073} \right)}$$

ou seja:

$$E_a = 160 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

A tabela seguinte mostra os resultados obtidos para os vários pares de ensaios:

Par de ensaios	E_a (MJ/kmol)
1 e 2	160
1 e 3	148
1 e 4	162
2 e 3	134
2 e 4	164
3 e 4	196

Pode-se, portanto, estimar para a energia de activação da reacção global um valor de $E_a \approx 161$ MJ/kmol – média aritmética dos valores apresentados na tabela.

efeito, de acordo com (6.12), tem-se $\rho B \propto \rho^{a+b}$ e $\rho \propto p$ para volume constante e T próximo de T_0 . As três evoluções de q_r podem também ser interpretadas como correspondendo a uma mesma pressão, mas a combustíveis diferentes, com diferentes energias de activação.

A potência calorífica libertada na reacção química, q_r , aumenta com a temperatura de uma forma que revela a influência do termo exponencial (ver Figura 6.2). Para temperaturas mais elevadas ocorreria um ponto de inflexão e um pico de q_r , como consequência de um máximo da taxa de reacção, à semelhança do que se verifica na Figura 3.4, uma vez que $q_r \propto R_p$. Contudo, apenas nos interessa analisar o comportamento de q_r para temperaturas mais baixas, longe do máximo de q_r e R_p , onde o balanço entre q_r e q_l é determinante na eventual ocorrência de ignição espontânea. A potência calorífica perdida para o exterior, q_l , aumenta linearmente com a temperatura, uma vez que a influência da temperatura no coeficiente de convecção pode ser desprezada para variações moderadas da temperatura.

Consideremos primeiro que q_r segue a curva identificada por q_{r1} na Figura 6.2. Como o sistema se encontra inicialmente à temperatura T_0 e, para esta temperatura, $q_r > q_l$, então a equação (6.21) mostra que a temperatura do sistema vai aumentar até este atingir a temperatura T_a , para a qual $q_r = q_l$. Uma vez atingida esta temperatura, o sistema não mais evolui, pois $dT/dt = 0$ de acordo com a equação (6.21). Consequentemente, não ocorre ignição espontânea. Se houver uma pequena perturbação da temperatura do sistema, de tal modo que ela exceda T_a , passamos a ter $q_r < q_l$ (ver Figura 6.2), pelo que

$dT/dt < 0$. Logo, a temperatura do sistema baixa até este atingir novamente a temperatura T_a . Portanto, o ponto *a* na Figura 6.2 representa um ponto estacionário estável, ou ponto de equilíbrio estável. Só no caso de a perturbação ser suficientemente forte para que a temperatura do sistema atinja uma temperatura superior a T_b , é que ocorre ignição espontânea. De facto, para $T > T_b$, tem-se $q_r > q_l$, pelo que a temperatura irá continuamente aumentar até se atingir uma reacção auto-sustentada. O ponto *b* é um ponto estacionário instável, ou ponto de equilíbrio instável, isto é, o sistema pode permanecer indefinidamente à temperatura T_b , pois para esta temperatura tem-se $q_r = q_l$ e $dT/dt = 0$. Porém, qualquer perturbação infinitesimal da temperatura T_b provoca a evolução do sistema, ou com o abaixamento de temperatura até $T = T_a$, ou com o aumento de temperatura e consequente ignição.

Se a energia libertada na reacção química por unidade de tempo for descrita pela curva q_{r2} na Figura 6.2, então ocorre sempre ignição espontânea, uma vez que aquela energia excede a energia perdida através da fronteira do sistema, independentemente da temperatura, isto é, tem-se sempre $q_r > q_l$ e $dT/dt > 0$.

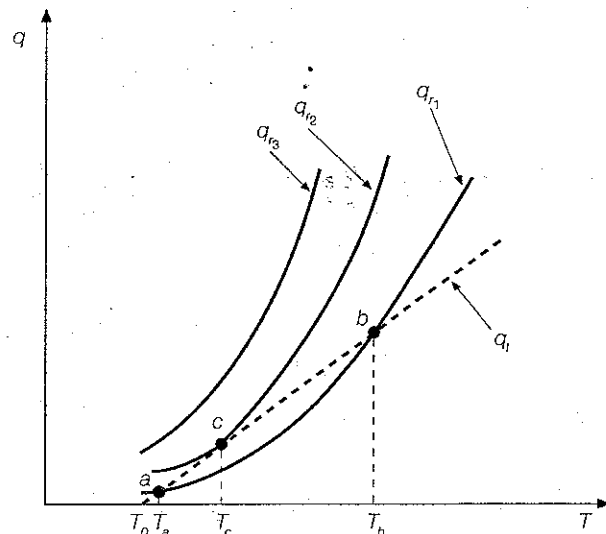
Suponhamos agora que q_r é definido pela curva q_{r2} na Figura 6.2. Esta curva é tangente a q_l . Admitindo que h_c se mantém constante, então a temperatura inicial do sistema, T_0 , irá aumentar até atingir $T = T_c$. O sistema pode permanecer indefinidamente a esta temperatura, para a qual $q_r = q_l$ e $dT/dt = 0$. Qualquer perturbação que provoque uma diminuição da temperatura do sistema tem como efeito uma evolução que tende a anular essa perturbação, uma vez que $q_r > q_l$ para $T < T_c$, e, consequentemente, a temperatura do sistema aumentará novamente até que $T = T_c$. Contudo, qualquer perturbação que provoque um aumento da temperatura do sistema irá provocar a ignição espontânea, dado que $q_r < q_l$ para $T > T_c$, pelo que $dT/dt > 0$. O ponto *c* é designado por meta-estável.

Assim, para uma mistura homogênea em condições especificadas, a transição entre a não ocorrência e a ocorrência de ignição espontânea é definida pelo ponto *c* na Figura 6.2. A temperatura nesse ponto é designada por temperatura de ignição, $T_{ig} \equiv T_c$, isto é, a temperatura à qual a taxa de libertação de energia por efeito da reacção química é igual à taxa de perda de calor para o exterior do sistema e a variação destas duas taxas com a temperatura é também igual. Esta temperatura pode ser relacionada com a temperatura inicial do sistema, e é matematicamente definida por

$$q_r(T_{ig}) = q_l(T_{ig}) \tag{6.22a}$$

$$\left(\frac{dq_r}{dT}\right)_{T=T_{ig}} = \left(\frac{dq_l}{dT}\right)_{T=T_{ig}} \tag{6.22b}$$

Figura 6.2
Evolução esquemática da potência calorífica libertada na reacção química, q_r , e da potência calorífica perdida para o exterior, q_l , em função da temperatura, para um sistema homogêneo.



Aplicando estas equações a q_r e q_p definidos pela equação (6.21), resulta

$$\rho c_p V B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_{ig}}\right) = A_w h_c (T_{ig} - T_o) \quad (6.23a)$$

$$\rho c_p V B \frac{E_a}{R_o T_{ig}^2} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_{ig}}\right) = A_w h_c \quad (6.23b)$$

Estabelecendo o quociente entre estas duas equações, podemos relacionar T_{ig} com T_o :

$$\frac{R_o T_{ig}^2}{E_a} = T_{ig} - T_o \quad (6.24)$$

Resolvendo esta equação obtém-se

$$T_{ig} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4R_o T_o / E_a}}{2R_o / E_a} \quad (6.25)$$

Considerou-se apenas a raiz mais pequena, uma vez que a maior corresponde a temperaturas sem significado físico, por serem demasiado elevadas para problemas de combustão. Utilizando uma expansão binomial (Abramovitz e Stegun, 1965) da raiz quadrada tem-se

$$\sqrt{1 - 4R_o T_o / E_a} = 1 - 2R_o T_o / E_a - 2R_o^2 T_o^2 / E_a^2 - \dots \quad (6.26)$$

Desprezando nesta série os termos de ordem superior à segunda e substituindo em (6.25) obtém-se a seguinte expressão aproximada para T_{ig} :

$$T_{ig} = T_o + \frac{R_o T_o^2}{E_a} \quad (6.27)$$

Na maioria dos casos, T_{ig} excede T_o em 10 a 25 °C. A diferença $T_{ig} - T_o$ é o aumento de temperatura máximo que pode ocorrer no sistema sem que ocorra ignição espontânea.

Para um dado sistema cuja temperatura inicial é T_o , ocorrerá ignição espontânea se a pressão for superior a um determinado valor crítico, o qual pode ser determinado através da equação de Semenov, que iremos agora deduzir. A pressão acima da qual ocorre ignição espontânea, para um sistema em condições especificadas, pode ser determinada a partir da equação (6.23a). Substituindo T_{ig} dado por (6.27) em (6.23a) obtém-se

$$\rho c_p V B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o (T_o + R_o T_o^2 / E_a)}\right) = A_w h_c R_o T_o^2 / E_a \quad (6.28)$$

O termo exponencial pode ser simplificado tendo em atenção que $(R_o T_o^2 / E_a)^2 \ll 1$:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o (T_o + R_o T_o^2 / E_a)}\right) &= \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_o (1 + R_o T_o / E_a)}\right) = \\ &= \exp\left[-\frac{E_a}{R_o T_o} \left(1 - \frac{R_o T_o}{E_a}\right)\right] \approx \exp\left[-\frac{E_a}{R_o T_o} \left(1 - \frac{R_o T_o}{E_a}\right)\right] = \\ &= \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_o} + 1\right) = e \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_o}\right) \end{aligned} \quad (6.29)$$

Vamos também assumir que a ordem de reacção é 2, isto é, $a + b = 2$, o que se verifica com boa aproximação para a maioria das reacções de hidrocarbonetos. Assim, introduzindo a aproximação (6.29) juntamente com a equação (6.12) em (6.28) resulta.

$$\frac{Q_v A^* R^2 \rho y_{fu,o}^a y_{ox,o}^b}{c_p} \rho c_p V e \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_o}\right) = A_w h_c R_o T_o^2 / E_a \quad (6.30)$$

Eliminando ρ através da equação dos gases perfeitos, para T próximo de T_o , e rearranjando esta equação, vem:

$$\frac{p^2}{T_o^2} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_o}\right) = \frac{A_w h_c R_o}{E_a Q_v A^* y_{fu,o}^a y_{ox,o}^b V e} \quad (6.31)$$

Aplicando logaritmos obtém-se finalmente a equação de Semenov:

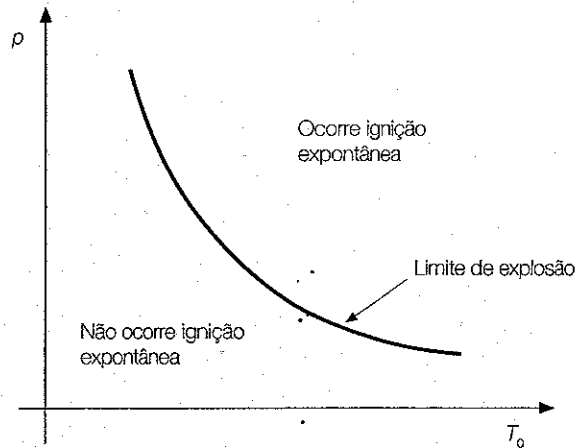
$$\ln\left(\frac{p}{T_o^2}\right) = \frac{E_a}{2R_o T_o} + \text{constante} \quad (6.32)$$

Nesta relação, representada graficamente na Figura 6.3, p corresponde à pressão que delimita a ocorrência de ignição espontânea no sistema. Por outras palavras, esta equação define os limites de uma explosão térmica. Para uma dada temperatura T_o , ocorre ignição espontânea se a pressão for superior à dada por esta equação.

Contudo, convém ter presente que a constante na equação (6.32) depende de muitos factores. Por exemplo, a relação entre o volume e a fronteira do sistema em causa. Suponhamos que, num determinado sistema, uma mis-

Figura 6.3

Relação entre a pressão e a temperatura que delimita a região onde ocorre ignição espontânea da região onde não ocorre.



tura em dadas condições de pressão e temperatura se encontra no limite de explosão, tal como esquematizado nas curvas a cheio da Figura 6.4. Se uma mistura idêntica for colocada num sistema de menores dimensões, à mesma pressão, tem-se que q_r diminui proporcionalmente ao volume, enquanto q_i diminui proporcionalmente à área da fronteira, conforme revela a equação (6.21). Uma vez que a relação volume/área é menor quando as dimensões do sistema diminuem, q_r torna-se inferior a q_i , conforme se ilustra pelas curvas a tracejado na Figura 6.4, pelo que deixa de ocorrer ignição espontânea. O limite de explosão depende também da geometria do sistema, na medida em que este factor influencia o coeficiente de convecção que aparece na equação (6.31). Consequentemente, dados experimentais obtidos em certas condições não podem, em geral, ser extrapolados para condições diferentes.

Quando ocorre ignição espontânea, o tempo de ignição pode ser calculado através da integração da equação (6.21). Mas para isso é necessário recorrer a um método numérico, dado que a integração analítica não é viável.

6.2.3 Análise de Frank-Kamenetskii para sistemas não homogêneos e não adiabáticos

A análise de Frank-Kamenetskii, 1955, é uma extensão da análise de Semenov que tem em conta os gradientes térmicos no interior do sistema.

A equação de conservação da energia, para um sistema com volume constante, contendo uma mistura em repouso, pode ser expressa do seguinte modo:

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \rho c_v B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \quad (6.33)$$

Frank-Kamenetskii propôs dois métodos aproximados para resolução desta equação, um método estacionário e um método não estacionário. No primeiro caso, a variação temporal é ignorada, enquanto no segundo é desprezada a variação espacial da temperatura. Assim, o problema não estacionário é semelhante ao resolvido por Semenov, diferindo apenas no tratamento matemático, pelo que não será aqui abordado (este caso encontra-se descrito, por exemplo, em Glassman, 1996). O método estacionário é então descrito pela equação seguinte:

$$\nabla \cdot (\lambda \nabla T) = -\rho c_v B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \quad (6.34)$$

Consideremos um sistema com geometria esférica de raio r_o e definamos as seguintes variáveis adimensionais

$$\theta = \frac{E_a}{R_o T_o^2} (T - T_o) \quad (6.35)$$

$$\eta = \frac{r}{r_o} \quad (6.36)$$

$$\delta = \frac{\rho c_v B}{\lambda} \frac{E_a}{R_o T_o^2} r_o^2 \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_o}\right) \quad (6.37)$$

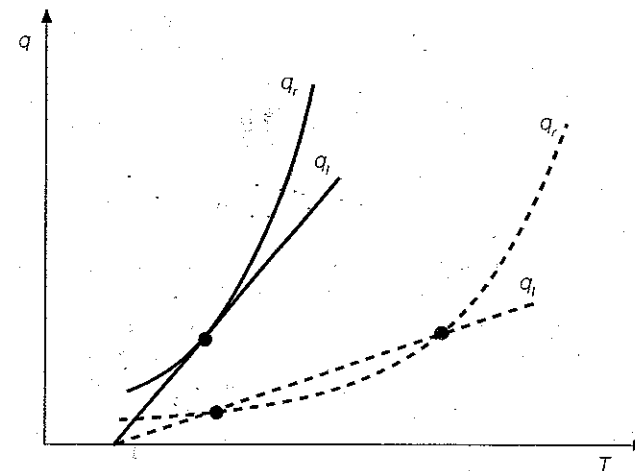


Figura 6.4
Influência do volume do sistema na ocorrência de ignição espontânea.

Utilizando a aproximação (6.10) e após alguma álgebra, a equação (6.34) pode ser escrita do seguinte modo

$$\nabla_{\eta}^2 \theta + \delta e^{\theta} = 0 \quad (6.38)$$

em que ∇_{η}^2 é o operador laplaciano, sendo η a variável independente, e λ foi assumido como constante. Esta equação pode ser resolvida numericamente, tomando a temperatura na fronteira ($\eta = 1$) como sendo igual a T_0 ($\theta = 0$) e atendendo a que para $r = 0$, ou seja, $\eta = 0$, se tem simetria, pelo que $d\theta/d\eta = 0$.

A solução da equação (6.38) fornece o campo de temperaturas da mistura em regime estacionário. Verifica-se que só existe solução para δ inferior a um valor crítico δ_{crit} . Para $\delta < \delta_{crit}$ o sistema permanece em estado estacionário, enquanto para $\delta > \delta_{crit}$ ocorre ignição espontânea. As condições em que deixa de haver solução estacionária, isto é, em que $\delta = \delta_{crit}$, são as condições críticas para a ocorrência de ignição espontânea.

Para uma geometria esférica, como anteriormente assumido, obtém-se $\delta_{crit} = 3,32$. A análise pode ser repetida para outros tipos de geometrias. No caso de um cilindro infinito de raio r_0 , ou de duas placas planas infinitas e paralelas, à distância r_0 uma da outra, a equação (6.38) permanece válida, obtendo-se $\delta_{crit} = 2,00$ e $\delta_{crit} = 0,88$, respectivamente. Assim, conhecendo a composição química da mistura, a temperatura máxima da fronteira do sistema, ou seja, das paredes, T_0 , pode ser calculada para a geometria em causa de modo a evitar que ocorra ignição espontânea.

Estes resultados podem também ser usados para determinar as condições críticas de armazenamento de uma mistura reactiva em função da temperatura. Assim, quanto maior for a temperatura T_0 , maior é o valor de δ , devido ao papel dominante do termo exponencial na equação (6.37). Consequentemente, para evitar a ocorrência de ignição espontânea, menor deverá ser o valor de ρ e, portanto, a massa da mistura armazenada. De modo semelhante, quanto mais reactiva for a mistura, menor é o volume de mistura que provoca ignição espontânea.

Valores típicos da temperatura mínima T_{ig} para a qual se observa a ignição espontânea de diversos combustíveis são apresentados na Tabela 6.1. Estes valores devem ser encarados como meramente indicativos, porquanto dependem das condições experimentais (geometria, dimensões e material das paredes do sistema, razão de equivalência e pressão), conforme discutido anteriormente.

Explosões, deflagrações, detonações... e detonações

As reacções de combustão numa pré-mistura de combustível e oxidante podem ser classificadas como explosão, deflagração ou detonação. Estes três conceitos são distintos, mas confundidos com alguma frequência. Acresce que o termo detonação é utilizado em português para tradução dos termos ingleses "detonation" e "knock" (ou "knocking"), que são dois fenómenos distintos.

Uma explosão é uma reacção química homogénea, cuja taxa aumenta à medida que ela tem lugar, e que decorre durante um período de tempo muito curto. Uma explosão está associada a uma rápida libertação de energia ou aumento de pressão resultante de reacções de combustão, exotérmicas. Em geral, a reacção química homogénea tem lugar espontaneamente, sem uma fonte de ignição, pelo que a designação de ignição espontânea

é frequentemente usada como sinónimo de explosão. Designam-se por explosões térmicas as que são causadas apenas pela capacidade de auto-aceleração de uma reacção, isto é, pelo aumento da taxa de reacção à medida que ela tem lugar, devido ao aumento de temperatura resultante de uma reacção exotérmica. As explosões causadas pela capacidade de auto-aceleração de uma reacção devido a sequência das reacções elementares de ramificação de cadeia são designadas por explosões por ramificação em cadeia de radicais. Como referido no texto principal, uma vez que em processos de combustão as reacções são exotérmicas e envolvem reacções elementares de ramificação de cadeia, as explosões reais não são puramente térmicas ou por ramificação de radicais, dado que ambos os fenómenos, libertação de energia e ramificação de radicais, coexistem.

Tanto as explosões como as detonações provocam um aumento muito acentuado da temperatura e da pressão, frequentemente com efeitos destrutivos, e acompanhado por um som e luminosidade intensos. Mas, a despeito destes efeitos exteriores semelhantes, os mecanismos físicos subjacentes são distintos.

A semelhança de uma explosão, tanto uma deflagração como uma detonação ("detonation") requerem uma rápida libertação de energia. Contudo, uma explosão não requer a propagação de uma onda de combustão, ao passo que tanto uma deflagração como uma detonação requerem a propagação de uma onda de combustão. Uma onda de combustão é frequentemente designada por chama. Por exemplo, num reactor com uma mistura homogénea, em que as reacções se dão uniformemente em todo o volume, não existe uma frente de chama, ou onda de combustão, que se propaga. Assim, dependendo da composição química da mistura, nesse reactor poderá ocorrer uma explosão, mas não uma deflagração ou uma detonação.



Designa-se por deflagração uma onda de combustão que se propaga a velocidade subsónica. Numa deflagração, a chama ou onda de combustão é causada pelas reacções químicas que provocam um gradiente de temperaturas e por processos de transporte molecular que propagam esse gradiente de temperaturas. A velocidade de propagação (tipicamente entre 0,2 e 2 m/s) é muito inferior à velocidade de propagação do som. A velocidade e a temperatura dos produtos são maiores que as dos reagentes. O contrário sucede com a massa volumica e a pressão, se bem que a variação de pressão entre os dois lados da onda seja muito pequena.



Uma detonação ("detonation") é uma onda de combustão que se propaga a velocidade supersónica. Numa detonação, a chama ou onda de combustão é causada por uma onda de pressão, associada a uma onda de choque, sustentada pela reacção química e consequente libertação de calor. A velocidade de propagação (geralmente superior a 1000 m/s) é superior à velocidade do som. A velocidade dos produtos é menor que a dos reagentes, o contrário sucedendo com a pressão, temperatura e massa volumica. A pressão aumenta 10 a 50 vezes do lado dos reagentes para o lado dos produtos. A velocidade de propagação da onda de combustão numa detonação depende da razão de equivalência, a qual tem de estar compreendida num dado intervalo para que ocorra detonação. Os extremos desse intervalo definem os limites inferior e superior de detonação.

O termo "detonação" ("knock") é utilizado em português para definir um outro fenómeno que tem lugar em motores de explosão. Neste tipo de motores, a ignição da pré-mistura reactiva é provocada por uma faísca quando o êmbolo se encontra próximo do ponto morto superior. A medida que a chama formada na vizinhança do ponto de ignição se propaga através do cilindro, os reagentes a montante da frente de chama são comprimidos quer pelo movimento do êmbolo quer pela expansão da mistura já queimada, isto é, pelos produtos da combustão. Em determinadas condições, esse aumento de pressão dos reagentes, e consequente aumento de temperatura, pode provocar a sua ignição espontânea, antes de a frente de chama ter tempo de se propagar a toda a mistura. Esse fenómeno é designado por detonação ("knock") e, como referido no texto principal, tem um efeito prejudicial na medida em que o aumento súbito da pressão causa vibrações e tensões mecânicas que tendem a danificar o motor e a reduzir o seu rendimento. Este fenómeno de ignição espontânea, e que em português é designado por detonação ("knock"), é muito possivelmente uma explosão e não uma detonação ("detonation").

Na Universidade de Coimbra tem sido desenvolvido trabalho de investigação sobre estes fenómenos (Ribeiro *et al.*, 2003; Mendes *et al.*, 2004).

Combustível	Temperatura (°C)
Hidrogénio	572, 400z
Monóxido de carbono	609, 651
Metano	632, 537, 540z
Propano	493, 450z, 466, 504
Etileno	490, 543
Acetileno	305, 335
Metanol	574, 470, 464, 385z
Etanol	558, 426, 365z
n-Butano	408, 430, 405z
iso-Butano	462, 543, 477
n-Octano	458, 218, 240
iso-Octano	561, 434, 447, 515, 415z
Acetona	700, 727, 561, 538, 569, 465z
Benzeno	740, 656, 580, 645, 592, 560z
Querosene	295, 254, 210z, 249

6.2.4 Explosão por ramificação em cadeia de radicais

A ignição resulta da libertação de calor em reacções químicas e da formação e ramificação em cadeia de radicais, conforme referido no início deste capítulo. De facto, como as reacções de combustão são exotérmicas e decorrem a nível molecular mediante a formação e multiplicação de radicais, ambos os processos coexistem e contribuem para a ignição. Até ao momento considerámos apenas a ignição espontânea causada pela libertação de calor, fenómeno este que é também designado na literatura por explosão térmica. Iremos agora considerar o caso de uma explosão isotérmica causada pela ramificação em cadeia de radicais.

Consideremos, para esse efeito, a Figura 6.5, que representa os limites de explosão num gráfico de pressão em função da temperatura para uma mistura homogênea, estequiométrica, de oxigénio e hidrogénio num reservatório esférico. A figura indica as regiões onde ocorre e onde não ocorre explosão. O limite de explosão é a linha de fronteira no gráfico (temperatura, pressão) que, para uma dada razão de equivalência, unitária no caso da Figura 6.5, separa a região onde a reacção é lenta, não ocorrendo ignição espontânea, da região onde a reacção é rápida e se dá a ignição espontânea. Podemos identificar na Figura 6.5 três limites de explosão, delimitados pelos pontos de inflexão da curva.

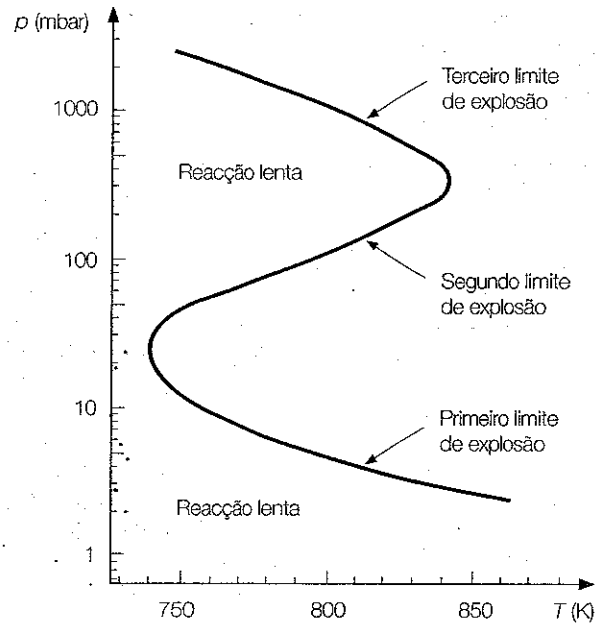
A existência dos limites de explosão pode ser explicada com base na análise das reacções de ramificação e de quebra de cadeia. A pressões baixas,

Tabela 6.1

Temperaturas de ignição espontânea de diversos combustíveis. Os diferentes valores tabelados para o mesmo combustível dizem respeito a diferentes resultados experimentais e reflectem a influência das condições experimentais na temperatura de ignição espontânea. (Excerto da tabela apresentada em Glassman, 1996, baseada nos valores compilados por Mullins, 1955, e Zabetakis, 1965, sendo estes últimos identificados com a letra z acrescentada ao valor da temperatura.)

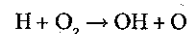
Figura 6.5

Limites de explosão para uma mistura estequiométrica de hidrogénio e oxigénio num reservatório esférico com 7,6 cm de diâmetro.

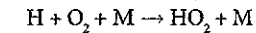


inferiores à do primeiro limite de explosão, os radicais produzidos nas reacções de início de cadeia e de propagação e ramificação de cadeia são destruídos por reacções heterogéneas nas paredes do reservatório (designam-se por reacções heterogéneas as reacções entre uma espécie gasosa e uma superfície sólida; desempenham um papel importante em muitas aplicações em combustão, nomeadamente na queima de combustíveis sólidos). Assim, as reacções dão-se a uma velocidade muito baixa, não sendo possível a ocorrência de ignição. À medida que a pressão aumenta, a taxa de formação de radicais aumenta também. Quando o primeiro limite de explosão é atingido, as reacções de propagação e ramificação de cadeia prevalecem sobre as reacções heterogéneas, e dá-se a ignição da mistura. O primeiro limite de explosão ocorre a uma pressão aproximadamente constante numa gama relativamente elevada de temperaturas. Esse limite de explosão depende das propriedades químicas do material das paredes do reservatório, porquanto nas reacções heterogéneas participa esse material.

O segundo limite de explosão resulta da competição entre as reacções de ramificação e de fim de cadeia na fase gasosa. A pressões relativamente baixas, a mais importante das reacções de ramificação de cadeia é

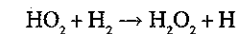


Simultaneamente, a reacção



produz o radical HO_2 , que é pouco reactivo, independentemente da temperatura, podendo difundir para a parede do reservatório, onde é consumido. Assim, esta reacção comporta-se como uma reacção de quebra de cadeia. Dado que esta reacção é trimolecular, enquanto a anterior é bimolecular, a sua taxa de reacção aumenta mais rapidamente com a pressão. Assim, atinge-se uma pressão, correspondente ao segundo limite de explosão, em que a reacção bimolecular, de ramificação de cadeia, deixa de prevalecer sobre a trimolecular, de quebra de cadeia. Para pressões superiores, mas abaixo do terceiro limite de explosão, não é possível a ignição espontânea.

O terceiro limite de explosão, acima do qual se dá novamente a ignição espontânea, pode ser explicado (Glassman, 1996, Turns, 2000) pela reacção



Trata-se de uma reacção de ramificação de cadeia, que se torna relevante apenas a pressões elevadas, e que permite que o radical HO_2 origine novos radicais, em vez de ser consumido por reacções heterogéneas nas paredes do reservatório. Este terceiro limite de explosão pode também ser explicado como resultando da competição entre a libertação de energia nas reacções químicas e a perda de calor através das paredes, com predominância do primeiro efeito sobre o segundo. Por outras palavras, pode ser explicado como resultando de uma explosão térmica, tal como abordado anteriormente (Chomiak, 1990, Warnatz *et al.*, 1996).

Em misturas de hidrocarbonetos e oxigénio também se observam limites de explosão. Contudo, devido à complexidade acrescida dos mecanismos de reacção, os limites de explosão são significativamente mais complexos, em particular na região do terceiro limite de explosão (ver, por exemplo, Glassman, 1996).

6.2.5 Tempo de atraso à ignição

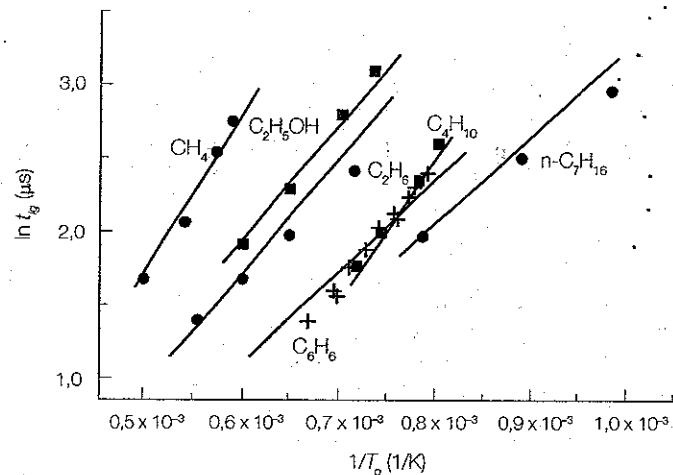
No caso de explosões térmicas, a temperatura aumenta continuamente ao longo do tempo, se bem que esse aumento seja inicialmente bastante reduzido e se torne abrupto a partir de certa altura, conforme ilustrado na Figura 6.1, o que permite definir um tempo de ignição, ou tempo de atraso à ignição.

No caso de explosões causadas por reacções de ramificação de cadeia, a temperatura permanece aproximadamente constante durante o período em que os radicais se formam e multiplicam exponencialmente, como resultado daquelas reacções. A quantidade de combustível consumido e a libertação de energia são muito reduzidas durante este período. Quando a quantidade de radicais se torna suficientemente elevada para consumir uma fracção significativa de combustível, dá-se a ignição espontânea da mistura. O tempo requerido para que tal suceda é o tempo de ignição, ou tempo de atraso à ignição.

A definição precisa deste tempo depende do critério usado para a sua determinação, tal como o consumo de combustível, a formação de CO, a formação de OH, o aumento de pressão num sistema com volume constante, o aumento de temperatura num sistema adiabático, etc. Contudo, como todos estes fenómenos são uma manifestação da ocorrência da ignição e têm lugar simultaneamente, o tempo de ignição determinado experimentalmente acaba por ser pouco sensível ao critério usado para definir esse tempo.

A Figura 6.6 mostra valores experimentais e resultados de simulações numéricas do tempo de atraso à ignição em misturas de hidrocarbonetos e ar. Verifica-se que o tempo de atraso à ignição depende fortemente da temperatura inicial da mistura, sendo directamente proporcional ao inverso da temperatura. Essa relação funcional é consistente com a prevista pela equação (6.15). O declive das rectas representadas nessa figura corresponde a E_a/R_0 . Note-se ainda a influência significativa do combustível no tempo de atraso à ignição.

Figura 6.6
Tempo de atraso à ignição para misturas de hidrocarbonetos e ar (linhas: simulação numérica; símbolos: dados experimentais). (Extraído de Warnatz, 1992.)



6.3 IGNIÇÃO FORÇADA

6.3.1 Ignição por faísca

Vimos anteriormente que a ignição espontânea da mistura de um combustível com um oxidante pode não ocorrer, desde que a energia libertada na reacção não seja suficiente para compensar a perda de calor para o exterior, ou quando a temperatura da mistura é demasiado baixa, de tal modo que o tempo de atraso à ignição é tão longo que, na prática, se torna inviável esperar que ocorra a ignição espontânea. Nesse caso, para provocar a ignição da mistura recorre-se a uma fonte de calor. Neste contexto, é de particular relevância o conceito de energia mínima de ignição, que é a energia mínima da fonte de calor requerida para provocar a ignição da mistura.

Tal como para o caso de ignição espontânea, o processo de ignição forçada pode ser explicado pela formação de um elevado número de radicais, originando uma explosão. A difusão de radicais para a região vizinha do ponto de ignição inicia o processo de combustão. Este modelo é adequado para descrever a ignição forçada por compressão adiabática da mistura (Glassman, 1996). A ignição forçada pode também ser explicada pela ocorrência de uma explosão térmica, resultante de se fornecer à mistura a energia requerida para acelerar a reacção. Este modelo térmico é geralmente utilizado para descrever a ignição forçada por faísca.

A ignição por faísca é o método mais utilizado para ignição forçada. Trata-se de um método muito fiável, utilizado, por exemplo, em motores de explosão, em câmaras de combustão de turbinas a gás, queimadores industriais, fogões e esquentadores domésticos. Na ignição por faísca, uma elevada diferença de potencial é imposta entre dois eléctrodos separados por uma pequena distância. Essa diferença de potencial faz com que haja passagem de electricidade através da mistura gasosa que preenche esse espaço, a qual se manifesta através de uma faísca eléctrica. Em consequência, a mistura sofre um elevado aquecimento que poderá provocar a sua ignição, conforme se descreve em seguida.

Na ignição forçada por meio de faísca, a fonte de calor provoca um aumento significativo da temperatura num pequeno volume da mistura, originando a ignição desse volume, com a conseqüente propagação da chama ao restante volume da mistura. Na literatura são utilizados diversos critérios para analisar o processo de ignição. Um dos critérios afirma que a ignição ocorre quando a quantidade de calor libertada na reacção química na região de ignição se torna igual ao calor perdido para a vizinhança (Jost, 1946). Outro critério diz que a ignição tem lugar quando o tempo de arrefecimento característico da mistura aquecida até à temperatura adiabática de chama excede o tempo característico da reacção química (Zeldovich, 1941). Um

outro critério estabelece que a ignição surge quando a taxa de transmissão de calor fornecido à mistura é suficiente para aquecer uma camada de gás de espessura igual à espessura de chama laminar até à temperatura adiabática de chama (Lewis e von Elbe, 1987). A aplicação destes três critérios pode ser encontrada, por exemplo, nos livros de Turns (2000), Glassman (1996) e Chomiak (1990), respectivamente.

Utilizaremos aqui o primeiro critério acima mencionado, seguindo a metodologia apresentada em Turns (2000). Para esse efeito, vamos considerar um sistema reactivo quimicamente simplificado, tal como descrito no Capítulo 2, em que o processo de combustão consiste numa reacção global em que 1 kg de combustível reage com s kg de oxigénio, originando $(1+s)$ kg de produtos.

Consideremos um volume de gás esférico, representativo da região onde se provoca a faísca. Designemos por r_{crit} o raio crítico desse volume de tal modo que, de acordo com o critério de Jost (1946), não haverá ignição, isto é, a chama não se propagará, se o raio for inferior a esse raio crítico. A energia mínima de ignição é a energia requerida para aquecer o volume de gás com um raio crítico até à temperatura adiabática de chama. Nestas condições, podemos escrever a seguinte equação, que estabelece a igualdade entre a energia libertada pela reacção no interior do volume, por unidade de tempo, e a taxa de transmissão de calor para o exterior, por condução, dada pela lei de Fourier:

$$Q_p \bar{R}_{fu} \frac{4}{3} \pi r_{crit}^3 = 4 \pi r_{crit}^2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_{crit}^+} \quad (6.39)$$

O factor $4 \pi r_{crit}^2$ no segundo membro desta equação é a área da superfície esférica de raio r_{crit} . O gradiente de temperatura na superfície esférica é descontínuo pois, de acordo com as hipóteses simplificativas utilizadas, a temperatura é uniforme e igual à temperatura adiabática de chama, T_{ad} , para $r \leq r_{crit}$, e decai para a temperatura inicial da mistura, T_o , para $r > r_{crit}$. Por isso, a derivada da temperatura na equação (6.39) é a derivada à direita de $r = r_{crit}^+$ o que é explicitado através do expoente $+$ ($r = r_{crit}^+$). Este gradiente de temperatura pode ser calculado facilmente através da resolução da equação de condução do calor, em regime estacionário, no domínio $r_{crit} \leq r < \infty$, impondo as temperaturas T_{ad} e T_o em $r = r_{crit}$ e $r \rightarrow \infty$, respectivamente. Daqui resulta

$$\left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_{crit}^+} = \frac{T_o - T_{ad}}{r_{crit}} \quad (6.40)$$

Substituindo esta equação em (6.39) obtém-se

$$r_{crit}^2 = \frac{3 \lambda (T_{ad} - T_o)}{Q_p \bar{R}_{fu}} \quad (6.41)$$

Substituindo Q_p de acordo com (2.43) resulta

$$r_{crit}^2 = \frac{3 \lambda}{\frac{m_{tot}}{m_{fu}} c_p \bar{R}_{fu}} \quad (6.42)$$

A energia mínima de ignição pode ser determinada do seguinte modo:

$$E_{ig} = m_{crit} c_p (T_{ad} - T_o) = \rho_{ad} \frac{4}{3} \pi r_{crit}^3 c_p (T_{ad} - T_o) \quad (6.43)$$

em que ρ_{ad} é a massa volúmica da mistura à temperatura T_{ad} . Eliminando o raio crítico com base em (6.42), obtém-se

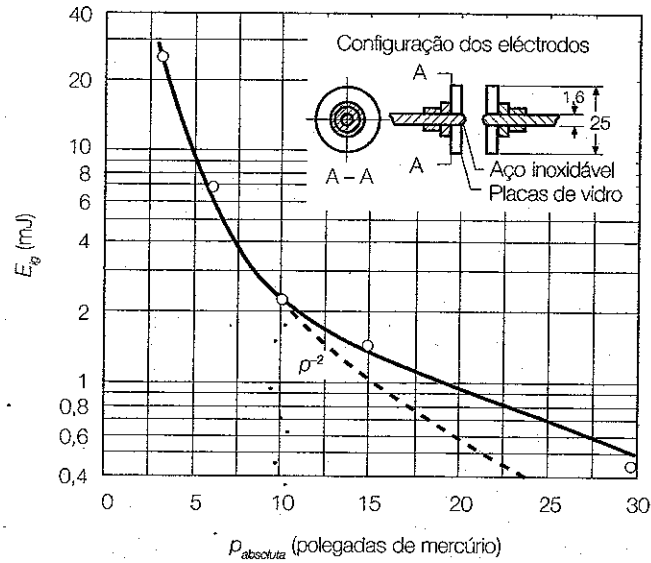
$$E_{ig} = \frac{4}{3} \pi \rho_{ad} c_p (T_{ad} - T_o) \left(\frac{3 \lambda}{\frac{m_{tot}}{m_{fu}} c_p \bar{R}_{fu}} \right)^{3/2} = 21,8 \frac{\rho}{R} \frac{T_{ad} - T_o}{T_{ad}} \frac{1}{\sqrt{c_p}} \left(\frac{\lambda}{\frac{m_{tot}}{m_{fu}} \bar{R}_{fu}} \right)^{3/2} \quad (6.44)$$

Verifica-se, assim, que a energia mínima de ignição depende da pressão e da temperatura da mistura. Uma vez que λ e c_p são independentes da pressão e que $R_{fu} \propto p^n$, sendo n a ordem de reacção global (ver equação 3.49a), conclui-se que $E_{ig} \propto p^{1-3n/2}$. Assim, para uma reacção de segunda ordem tem-se $E_{ig} \propto p^{-2}$. Este resultado está em bom acordo com dados experimentais, conforme se mostra na Figura 6.7.

A influência da temperatura na energia mínima de ignição é um pouco mais difícil de estimar. De facto, c_p varia com a temperatura, embora seja comum ignorar essa variação em análises simplificadas, uma vez que a variação é relativamente pequena. Por sua vez, λ aumenta com a temperatura, sendo $\lambda \propto T^{0.5}$. Contudo, é através de R_{fu} que principalmente se manifesta a influência da temperatura em E_{ig} . Uma vez que, para temperaturas moderadas, R_{fu} aumenta significativamente com a temperatura (ver Figura 3.4), conclui-se que a energia mínima de ignição diminui significativamente com o aumento da temperatura. Os dados experimentais compilados na Tabela 6.2 comprovam esta tendência.

energia de ignição
 $\lambda = \text{condutividade térmica}$
 $R_{fu} = \text{taxa de reação média}$
 $R = R_o / \text{Mist}$

Figura 6.7
Influência da pressão na energia mínima de ignição por faísca. (Extraído de Blanc et al., 1947.)



A variação de E_{ig} com a razão de equivalência está ilustrada na Figura 6.8. Verifica-se que E_{ig} apresenta um mínimo para misturas ricas, excepto no caso do metano. Este comportamento é justificado pelas diferentes difusibilidades mássicas dos combustíveis e do oxigénio. Quanto menor a massa molar de uma espécie, maior é a sua difusibilidade mássica no seio do azoto do ar. O metano tem menor massa molar que o oxigénio e este menor massa molar que os outros hidrocarbonetos representados na figura. Logo, o metano tem maior difusibilidade mássica que o oxigénio e este maior difusibilidade mássica que os outros hidrocarbonetos. Verifica-se que o mínimo de E_{ig} ocorre para uma razão de equivalência tanto menor quanto maior a difusibilidade mássica do hidrocarboneto relativamente à do oxigénio.

A teoria apresentada nesta secção é qualitativa, não permitindo a determinação quantitativamente precisa da energia mínima de ignição. De facto, a experiência mostra que apenas uma parte da energia eléctrica produzida pela faísca é aproveitada para aquecer a mistura gasosa. Uma parte muito significativa da energia é dissipada sob a forma de radiação térmica e electromagnética, perdas por condução de calor através do material constituinte da fonte de ignição, aquecimento e evaporação local dos electrodos. Consequentemente, a energia mínima de ignição depende muito da geometria e do material dos electrodos.

No caso de electrodos sem flanges, a energia mínima de ignição obtém-se para uma distância moderada entre os electrodos, como se mostra na

Tabela 6.2
Energia mínima de ignição por faísca à pressão atmosférica. (Tabela extraída de Turns, 2000.)

Combustível	Temperatura inicial (K)	Energia mínima de ignição (mJ)
n-heptano	298	14,5
	373	6,7
	444	3,2
iso-octano	298	27,0
	373	11,0
	444	4,8
n-pentano	243	45,0
	253	14,5
	298	7,8
	373	4,2
	444	2,3
	233	11,7
propano	243	9,7
	253	8,4
	298	5,5
	331	4,2
	356	3,6
	373	3,5
	477	1,4

Figura 6.9a. Se a distância se tornar muito pequena, a energia requerida para a ignição tende a aumentar, porque os electrodos interferem com a propagação da chama, retirando por efeito da condução de calor muita da energia libertada pela faísca. Se a distância entre os electrodos for demasiado elevada, a energia mínima de ignição aumenta também, porque tem de se provocar o aquecimento de um maior volume de mistura.

No caso de electrodos com flanges (ver Figura 6.9b), a ignição só é possível se a distância entre os electrodos exceder uma distância mínima, designada por distância de "quenching", d_q . De facto, para distâncias inferiores, a energia perdida para os electrodos excede a energia libertada na reacção química, pelo que não é possível a propagação da chama. Verifica-se experimentalmente que a energia mínima de ignição é directamente proporcional ao quadrado desta distância, isto é, $E_{ig} \propto d_q^2$, sendo a constante de proporcionalidade da ordem de 71 J/m^2 para uma vasta gama de misturas de hidrocarbonetos em ar (Chomiak, 1990). Esta relação pode ser comprovada através dos dados experimentais resumidos na Figura 6.10.

A Figura 6.11 mostra a energia mínima de ignição em função da distância entre os electrodos, para uma mistura de metano e ar e diversas pressões. De acordo com o que foi visto anteriormente, a energia mínima de ignição

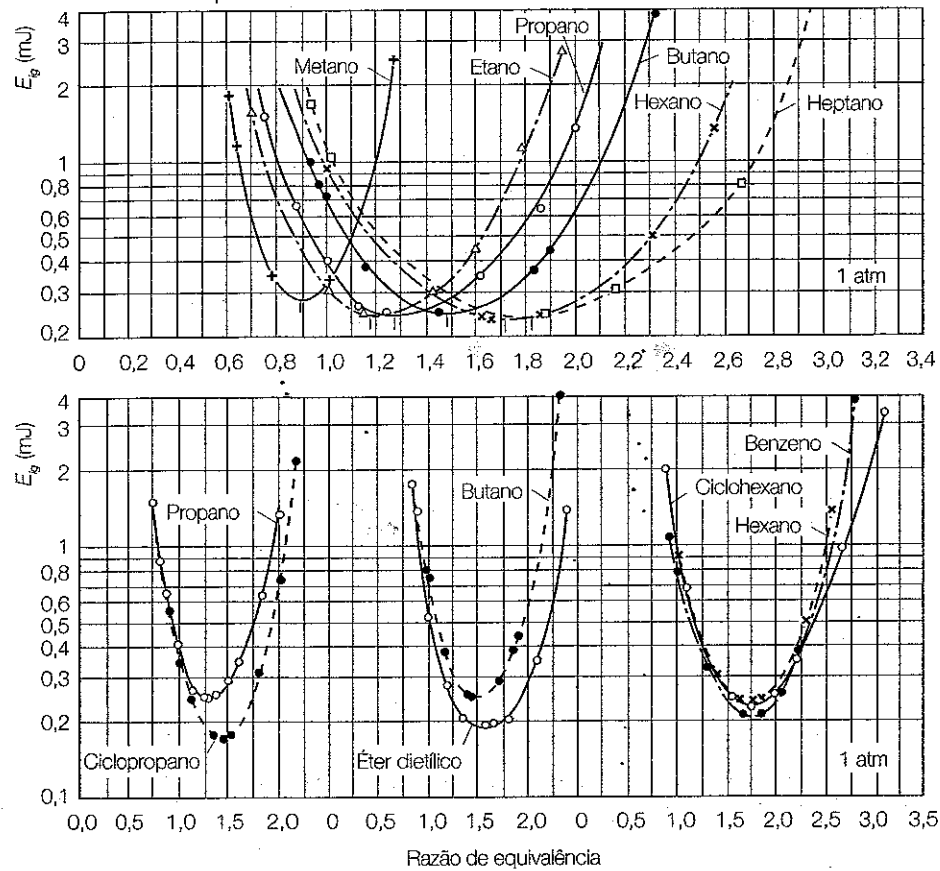
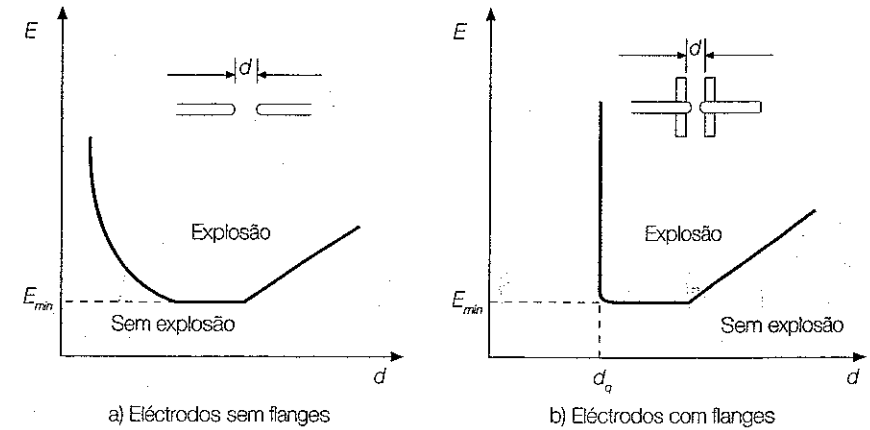


Figura 6.8
Variação da energia mínima de ignição por faísca com a razão de equivalência para várias misturas de combustível e ar. (Extraído de Lewis e von Elbe, 1987.)

tende para infinito para uma certa distância entre os eléctrodos, a distância de "quenching", a qual diminui com o aumento da pressão. A energia mínima de ignição aumenta com a diminuição da pressão, em conformidade com o que também foi visto anteriormente. Para uma dada mistura, existe uma pressão abaixo da qual não é possível a ignição por faísca, independentemente da quantidade de energia libertada pela faísca. Esta pressão varia entre 19 e 40 mm Hg para misturas estequiométricas de hidrocarbonetos em ar e é de 11 mm Hg para uma mistura estequiométrica de hidrogénio e ar.

Até ao momento temos assumido que a mistura onde se provoca a ignição se encontra em repouso, o que frequentemente não se verifica. O escoamento da mistura afecta o processo de ignição por vários motivos. Primeiro, a região aquecida é maior do que no caso estacionário, em virtude de a mistura se estar a mover. Segundo, as perdas de calor para a vizinhança são



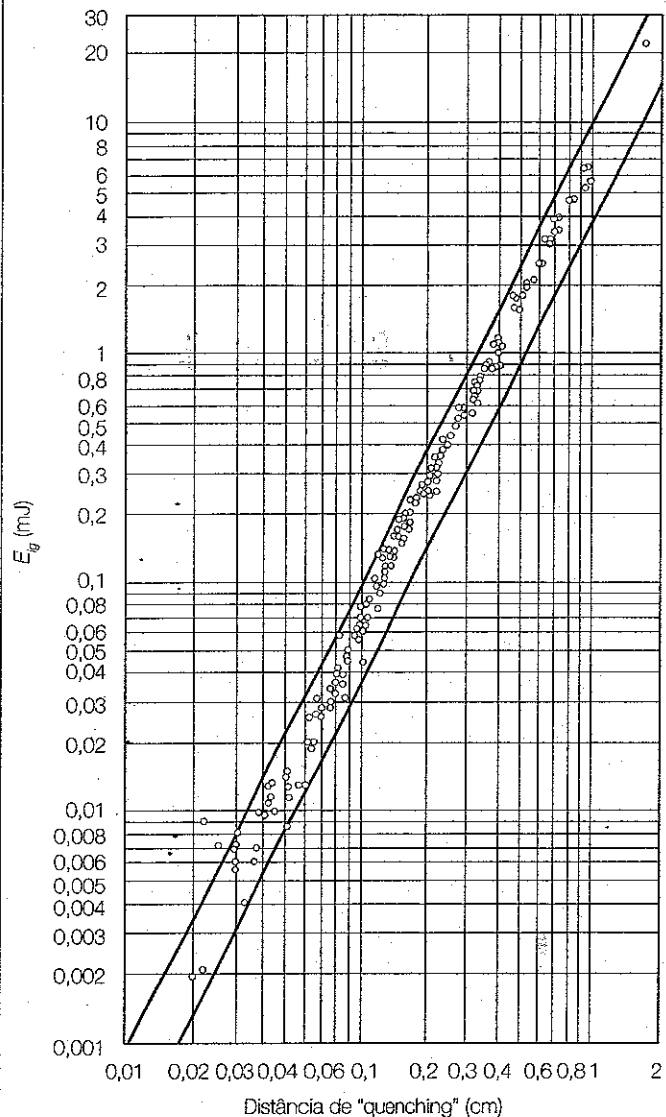
afectadas pelo escoamento, sendo geralmente superiores. Finalmente, se o escoamento for turbulento, as flutuações de velocidade tendem a aumentar o volume aquecido pela faísca, bem como a distância de "quenching". Verifica-se que o efeito global do escoamento da mistura se traduz num aumento da energia mínima de ignição com o aumento da velocidade média e da intensidade de turbulência do escoamento.

Figura 6.9
Energia mínima de ignição por faísca em função da distância entre os eléctrodos.

6.3.2 Ignição por contacto com uma superfície quente

Uma mistura em repouso, a uma temperatura T_0 , em contacto com uma parede sólida a uma temperatura mais elevada, T_w , pode sofrer ignição. Suponhamos que a mistura está confinada entre duas paredes, sendo uma delas mantida à temperatura T_w e a outra mantida à temperatura T_0 . Se a temperatura T_w for relativamente baixa, seja T_{w1} na Figura 6.12, a libertação de energia resultante da reacção química é diminuta e o perfil de temperaturas mantém-se linear. A partir de determinado valor da temperatura da parede quente, por exemplo, para T_{w2} , a temperatura da mistura junto à parede quente começa a ser suficiente para causar apreciável libertação de energia por reacção química e o perfil de temperaturas deixa de ser linear. Para uma temperatura crítica, seja T_{w3} , o gradiente de temperatura na parede quente torna-se nulo. Para esta temperatura deixa de haver transmissão de calor entre a parede quente e a mistura, sendo a energia libertada na reacção química exactamente a requerida para compensar o calor perdido pela mistura através da parede fria, à temperatura T_0 . Qualquer acréscimo infinitesimal da temperatura da parede quente acima de T_{w3} , por exemplo, T_{w4} , provoca um aumento ainda maior na taxa de libertação de energia por reacção química,

Figura 6.10
Relação entre a energia mínima de ignição por faísca e a distância de "quenching" para placas paralelas e misturas de hidrocarbonetos e ar. (Extraído de Lewis e von Elbe, 1987.)



uma vez que esta taxa cresce exponencialmente com a temperatura, pelo que a temperatura da mistura junto à parede quente se torna superior à temperatura da parede. Nestas condições, a energia libertada na reacção química excede a necessária para compensar as perdas através das paredes, pelo que a temperatura da mistura irá aumentar abruptamente, provocando a ignição da mistura e também o aumento da temperatura da parede quente.

Exemplo 6.2

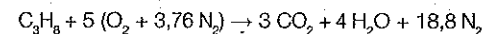
Determine o raio crítico requerido para a ignição de uma mistura estequiométrica de propano, C_3H_8 , e ar à temperatura de 300 K e pressão de 100 kPa. Assuma valores de λ e c_p da mistura constantes e iguais a 0,075 W/(m K) e 1200 J/(kg K), respectivamente, e considere $R_u = -8,6 \times 10^{11} \exp(-15\,098/T) [C_3H_8]^{0,1} [O_2]^{1,65} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \text{ s})$.

Resolução

O raio crítico requerido para a ignição de uma mistura combustível pode-se determinar recorrendo à equação (6.42), ou seja:

$$r_{crit} = \sqrt{\frac{3\lambda}{\frac{m_{tot}}{m_{li}} c_p \bar{R}_{li}}}$$

Começamos por considerar a reacção de combustão do propano, C_3H_8 , em ar, em condições estequiométricas (equação 2.19 com $x = 3$ e $y = 8$)



e calculemos m_{tot}/m_{li} :

$$\frac{m_{tot}}{m_{li}} = \frac{M_{li} + 5(M_{O_2} + 3,76 M_{N_2})}{M_{li}} = 16,6 \text{ kg de mistura/kg de } C_3H_8$$

O valor de \bar{R}_{li} pode ser calculado recorrendo à equação dada no enunciado da seguinte forma:

$$\bar{R}_{li} = \frac{\int_{T_0}^{T_{ad}} R_{li}(T) dT}{T_{ad} - T_0} = \frac{-8,6 \times 10^{11} \times \int_{T_0}^{T_{ad}} \exp(-15\,098/T) [C_3H_8]^{0,1} [O_2]^{1,65} dT}{T_{ad} - T_0} \quad (E6.2-1)$$

Necessitamos de exprimir as concentrações molares de C_3H_8 e O_2 em função da temperatura. Para isso vamos recorrer à equação (2.45), tendo em atenção que, durante a reacção química, essa equação assume a forma

$$\frac{y_{li,o} - y_{li}(T)}{y_{li,o} - y_{li}(T_{ad})} m_{li} Q_p = m_{li} c_p (T - T_0)$$

Assumindo que c_p não varia com a temperatura, dividindo membro a membro a equação anterior pela equação (2.45) tem-se

$$\frac{y_{C_3H_8,o} - y_{C_3H_8}(T)}{y_{C_3H_8,o} - y_{C_3H_8}(T_{ad})} = \frac{T_0 - T}{T_0 - T_{ad}}$$

e, atendendo a que a massa de oxigénio consumida é proporcional à massa de combustível consumida

$$\frac{y_{O_2,p} - y_{O_2}(T)}{y_{O_2,p} - y_{O_2}(T_{ad})} = \frac{T_o - T}{T_o - T_{ad}}$$

Recorrendo à equação (2.16) para exprimir as frações mássicas de C_3H_8 e O_2 em função das concentrações molares de C_3H_8 e O_2 , respectivamente, e à equação dos gases perfeitos, e atendendo a que $y_{C_3H_8}(T_{ad}) = y_{O_2}(T_{ad}) = 0$, obtém-se após alguma álgebra

$$[C_3H_8] = [C_3H_8]_o \left(\frac{T_o}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_o - T_{ad}} \right)$$

$$[O_2] = [O_2]_o \left(\frac{T_o}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_o - T_{ad}} \right)$$

Utilizando agora a equação (2.14), as concentrações molares de C_3H_8 e O_2 podem ser escritas do seguinte modo

$$[C_3H_8] = x_{C_3H_8,p} \frac{p}{R_o T_o} \left(\frac{T_o}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_o - T_{ad}} \right)$$

$$[O_2] = x_{O_2,p} \frac{p}{R_o T_o} \left(\frac{T_o}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_o - T_{ad}} \right)$$

e, finalmente, substituindo estes resultados na equação (E6.2-1) obtém-se:

$$\bar{R}_{fu} = \frac{-8,6 \times 10^{11} \times \int_{T_o}^{T_{ad}} \exp(-15098/T) \left(x_{C_3H_8,p} \frac{p}{R_o T_o} \left(\frac{T_o}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_o - T_{ad}} \right) \right)^{0,1} \left(x_{O_2,p} \frac{p}{R_o T_o} \left(\frac{T_o}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_o - T_{ad}} \right) \right)^{1,65} dT}{T_{ad} - T_o} \quad (E6.2-2)$$

Nesta equação considerou-se $T_o = 300$ K, $T_{ad} = 2267$ K (valor calculado através do método usado no Exemplo 2.7), e

$$x_{C_3H_8,p} \frac{p}{R_o T_o} = \frac{1}{1+5+5 \times 3,76} \frac{100}{8,314 \times 300} = 1,62 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3 = 1,62 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

e

$$x_{O_2,p} \frac{p}{R_o T_{ad}} = \frac{5}{1+5+5 \times 3,76} \frac{100}{8,314 \times 300} = 8,1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3 = 8,1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

Substituindo agora estes valores na equação (E6.2-2) e calculando o integral numericamente obtém-se

$$\bar{R}_{fu} = -2,35 \times 10^{-4} \text{ mol/(cm}^3 \text{ s)}$$

e, finalmente, o raio crítico requerido para a ignição da mistura de combustível:

$$r_{crit} = \sqrt{\frac{3 \times 0,075}{16,6 \times 1200 \times \left(-2,35 \times 10^{-4} \frac{44 \times 10^{-3}}{10^{-6}} \right)}} = 1,05 \times 10^{-3} \text{ m}$$

É importante realçar que, em virtude das hipóteses simplificativas introduzidas no desenvolvimento da equação (6.42), os resultados obtidos por esta via devem ser encarados como aproximações grosseiras da realidade e, como tal, usados com precaução.

Exemplo 6.3

Num motor de explosão a razão de compressão é de 4,55, podendo a compressão da mistura fresca ser considerada isentrópica. Estime a energia mínima de ignição por faísca para uma mistura estequiométrica de propano, C_3H_8 , e ar. Assuma valores de λ e c_p da mistura constantes e iguais a 0,075 W/(m K) e 1200 J/(kg K), respectivamente, e considere $R_{fu} = -8,6 \times 10^{11} \exp(-15098/T) [C_3H_8]^{0,1} [O_2]^{1,65} \text{ mol/(cm}^3 \text{ s)}$.

Resolução

A energia mínima de ignição por faísca pode ser estimada recorrendo à equação (6.44):

$$E_{ig} = 21,8 \frac{p}{R} \frac{T_{ad} - T_o}{T_{ad}} \frac{1}{\sqrt{c_p}} \left(\frac{\lambda}{m_{fu} \bar{R}_{fu}} \right)^{3/2} \quad (6.44)$$

Começemos por calcular a temperatura inicial da mistura T_o . Modelando a compressão da mistura como um processo isentrópico de um gás ideal com calor específico constante podemos calcular T_o através da relação

$$T_o = T_{ambiente} \left(\frac{p}{p_{ambiente}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Considerando o ambiente em condições PTP e tomando $\gamma = 1,4$, a equação anterior conduz a

$$T_o = 458 \text{ K}$$

Do Exemplo 6.2 para a reacção de combustão do propano em ar, em condições estequiométricas, temos:

$$\frac{m_{af}}{m_b} = 16,6 \text{ kg de mistura/kg de } C_3H_8$$

Por outro lado, usando o mesmo método para o cálculo de \bar{R}_b que foi usado no Exemplo 6.2 obtém-se:

$$\bar{R}_b = -5,10 \times 10^{-3} \text{ mol/(cm}^3 \text{ s)}$$

Note que neste caso a temperatura dos reagentes é $T_o = 458 \text{ K}$ e a temperatura adiabática de chama para a combustão estequiométrica de propano, C_3H_8 , em ar, calculada através do método usado no Exemplo 2.7, é $T_{ad} = 2339 \text{ K}$.

Necessitamos ainda de calcular a constante da mistura, R :

$$R = \frac{R_o}{M_{mist}} = \frac{R_o}{x_{CO_2} M_{CO_2} + x_{H_2O} M_{H_2O} + x_{N_2} M_{N_2}}$$

ou seja

$$R = \frac{8314}{\frac{3}{3+4+18,8} \times 44 + \frac{4}{25,8} \times 18 + \frac{18,8}{25,8} \times 28} = 294 \text{ J/(kg K)}$$

Finalmente, podemos calcular a energia mínima de ignição através da equação (6.44):

$$E_{ig} = 218 \frac{4,55 \times 10^5}{294} \frac{2339 - 458}{2339} \frac{1}{\sqrt{1200}} \left[\frac{0,075}{16,6 \times \left(-5,10 \times 10^{-3} \frac{44 \times 10^{-3}}{10^{-6}} \right)} \right]^{3/2} = 7,1 \times 10^{-5} \text{ J}$$

Verifica-se que o valor aqui obtido para a energia mínima de ignição por faísca é inferior (0,071 mJ versus 1,4 mJ) ao incluído na Tabela 6.2 para uma temperatura inicial sensivelmente igual ($T_o = 477 \text{ K}$), mas à pressão atmosférica. Essa diminuição da energia mínima de ignição por faísca é consequência de a pressão, neste problema, ser 4,55 vezes superior à atmosférica e de essa energia ser inversamente proporcional ao quadrado da pressão.

Exemplo 6.4

Compare os valores da energia mínima de ignição por faísca requeridos para a ignição de uma mistura estequiométrica de octano, C_8H_{18} , e ar ao nível do mar, onde $T = 298 \text{ K}$ e $p = 101,325 \text{ kPa}$, e a uma altitude de 6000 m, onde $T = 248 \text{ K}$ e $p = 47,166 \text{ kPa}$. Assuma valores de λ e c_p da mistura constantes e considere $R_b = -7,2 \times 10^{12} \exp(-20\,131/T) [C_8H_{18}]^{0,25} [O_2]^{1,5} \text{ mol/(cm}^3 \text{ s)}$.

Resolução

Aplicando a equação (6.44) ao nível do mar e a uma altitude de 6000 m e dividindo as equações resultantes membro a membro tem-se

$$\frac{(E_{ig})_1}{(E_{ig})_2} = \frac{(p)_1 \left[\frac{(T_{ad} - T_o)}{T_{ad}} \right]_1 \sqrt{(c_p)_2} \left(\lambda \right)_1 \left(\bar{R}_b \right)_2}{(p)_2 \left[\frac{(T_{ad} - T_o)}{T_{ad}} \right]_2 \sqrt{(c_p)_1} \left(\lambda \right)_2 \left(\bar{R}_b \right)_1}^{3/2}$$

em que os índices 1 e 2 identificam o nível do mar e a altitude de 6000 m, respectivamente. Atendendo a que $\left[\frac{(T_{ad} - T_o)}{T_{ad}} \right]_1 \approx \left[\frac{(T_{ad} - T_o)}{T_{ad}} \right]_2$, $(c_p)_1 \approx (c_p)_2$ e $(\lambda)_1 \approx (\lambda)_2$, pode-se escrever:

$$\frac{(E_{ig})_1}{(E_{ig})_2} = \frac{(p)_1 \left(\bar{R}_b \right)_2}{(p)_2 \left(\bar{R}_b \right)_1}^{3/2} \quad (E6.4-1)$$

As taxas de reacção, \bar{R}_b , ao nível do mar e a uma altitude de 6000 m, podem ser calculadas a partir da equação dada no enunciado, como no Exemplo 6.2. Dividindo, de seguida, as equações resultantes membro a membro obtém-se:

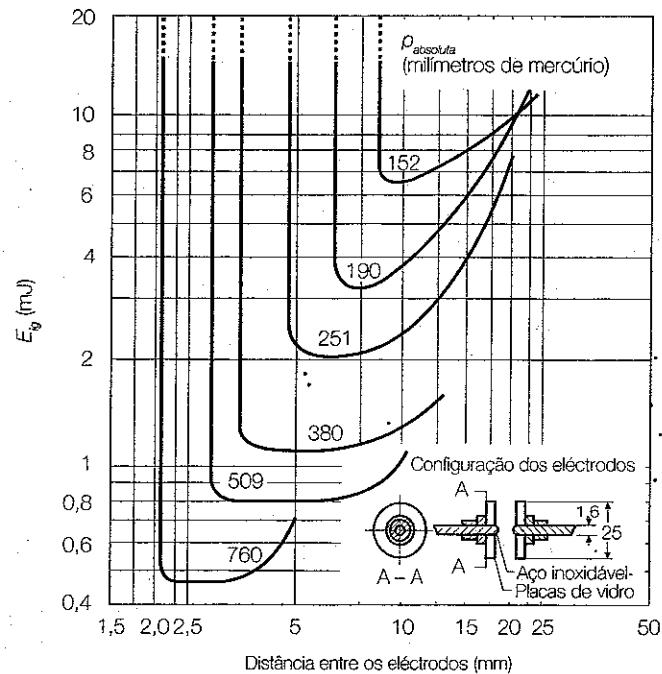
$$\frac{(R_b)_1}{(R_b)_2} = \frac{\int_{(T_o)_1}^{(T_w)_1} \exp(-20\,131/T) [C_8H_{18}]^{0,25} [O_2]^{1,5} dT}{\int_{(T_o)_2}^{(T_w)_2} \exp(-20\,131/T) [C_8H_{18}]^{0,25} [O_2]^{1,5} dT} \approx \frac{(p^{0,25} p^{1,5})_1}{(p^{0,25} p^{1,5})_2} = \frac{(p^{1,75})_1}{(p^{1,75})_2}$$

Substituindo este resultado na equação (E6.4-1) vem finalmente:

$$\frac{(E_{ig})_1}{(E_{ig})_2} = \frac{(p)_1 \left(\frac{(p^{1,75})_2}{(p^{1,75})_1} \right)^{3/2}}{(p)_2 \left(\frac{(p^{1,75})_1}{(p^{1,75})_2} \right)^{3/2}} = \left(\frac{(p)_2}{(p)_1} \right)^{1625} = \left(\frac{47,166}{101,325} \right)^{1625} = 0,289$$

Verifica-se, pois, que a energia mínima requerida para a (re-)ignição da mistura a uma altitude de 6000 m é cerca de 3,5 vezes superior à requerida ao nível do mar. Refira-se, todavia, que à semelhança dos problemas anteriores, este resultado deve ser interpretado com precaução em virtude das hipóteses simplificativas introduzidas.

Figura 6.11
Energia mínima de ignição por faísca em função da distância entre os eléctrodos e da pressão para uma mistura de metano e ar, sendo 9,5% a fracção volumica de metano. (Extraído de Blanc et al., 1947.)



Vamos agora deduzir uma expressão para a temperatura crítica da parede, a partir da qual ocorre a ignição da mistura. O balanço entre a energia libertada na reacção química e as perdas de calor pelas paredes, para a temperatura crítica, é expresso através da equação (6.34). Tomando λ como constante, tem-se assim

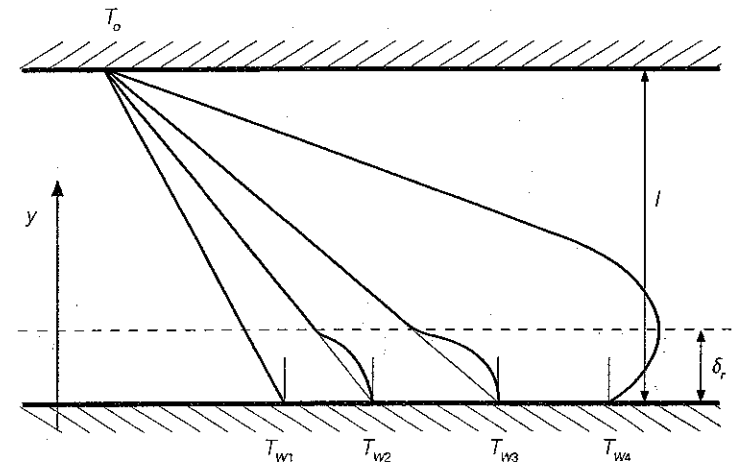
$$\frac{d^2T}{dy^2} = -\rho \frac{c_v}{\lambda} B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \quad (6.45)$$

pelo que

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dT}{dy} \right) \frac{dT}{dy} = -\rho \frac{c_v}{\lambda} B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \quad (6.46)$$

e

$$\int \frac{dT}{dy} \frac{dT}{dy} d\left(\frac{dT}{dy}\right) = - \int_{T=T_c}^T \rho \frac{c_v}{\lambda} B \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) dT \quad (6.47)$$



Vamos agora admitir que ρ , c_v e B são calculados à temperatura T_w , o que se pode justificar com base no facto de a sua dependência da temperatura ser muito menor do que a dependência do termo exponencial e de a temperatura ser próxima de T_w na vizinhança da parede quente ($y = 0$). Deste modo, tem-se

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)^2 - \left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=0}^2 = -2\rho \frac{c_v}{\lambda} B \int_{T=T_c}^T \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) dT \quad (6.48)$$

Utilizando a aproximação (6.10), com T_w em vez de T_o , obtém-se

$$\begin{aligned} \int_{T=T_c}^T \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) dT &\approx \\ &\approx \int_{T=T_c}^T \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_w}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{R_o} \frac{T_w - T}{T_w^2}\right) dT = \\ &= \frac{R_o T_w^2}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_w}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{E_a}{R_o} \frac{T_w - T}{T_w^2}\right)\right] \end{aligned} \quad (6.49)$$

Atendendo a que, em condições críticas, se tem

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=0} = 0 \quad (6.50)$$

Figura 6.12
Perfis de temperatura para uma mistura em repouso entre duas paredes sólidas a temperaturas diferentes.

resulta, após a substituição de (6.49) em (6.48),

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)^2 = 2\rho \frac{c_v}{\lambda} B \frac{R_o T_w^2}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_w}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{E_a}{R_o} \frac{T_w - T}{T_w^2}\right)\right] \quad (6.51)$$

A região onde a temperatura da mistura se afasta de um perfil linear encontra-se confinada à vizinhança da parede quente, ou por outras palavras, a espessura da zona de reacção é pequena. Deste modo, considerando que o limite superior de integração é a coordenada $y = \delta$, na Figura 6.12, tal que o perfil de temperaturas é aproximadamente linear entre $y = \delta$, e $y = l$, tem-se

$$\frac{dT}{dy} \approx \frac{T_o - T_w}{l} \quad (6.52)$$

sendo l a distância entre as duas paredes e $\delta \ll l$. Além disso, para valores típicos de T_w , o termo entre parêntesis recto é da ordem da unidade. Nestas condições, igualando (6.51) e (6.52) vem finalmente

$$\left(\frac{T_w - T_o}{l}\right)^2 \approx 2\rho \frac{c_v}{\lambda} B \frac{R_o T_w^2}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_w}\right) \quad (6.53)$$

Podemos assim estimar a temperatura da parede nas condições críticas, bem como identificar os parâmetros que influenciam essa temperatura.

Este resultado pode ser generalizado para o caso mais vulgar em que a mistura se escoia com uma dada velocidade média. Neste caso, o calor libertado na reacção química é perdido por convecção para a parede fria, sendo

$$-\lambda \left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=l} = h(T_w - T_o) = \frac{Nu\lambda}{l}(T_w - T_o) \quad (6.54)$$

em que o número de Nusselt, Nu , é definido tomando a distância entre as paredes sólidas como dimensão característica e se assume, com boa aproximação, que a taxa de transmissão de calor por convecção é directamente proporcional à diferença entre a temperatura das paredes. De (6.51) e (6.54) conclui-se que

$$\begin{aligned} \left(Nu \frac{T_w - T_o}{l}\right)^2 &= \\ &= 2\rho \frac{c_v}{\lambda} B \frac{R_o T_w^2}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_w}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{E_a}{R_o} \frac{T_w - T}{T_w^2}\right)\right] \approx \\ &\approx 2\rho \frac{c_v}{\lambda} B \frac{R_o T_w^2}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T_w}\right) \end{aligned} \quad (6.55)$$

Esta equação degenera na equação (6.53) para condução de calor pura (mistura em repouso), conforme esperado, pois nesse caso $Nu = 1$.

A análise anterior foi baseada no modelo térmico, isto é, pressupôs que a ignição é provocada pelo aumento de temperatura da mistura em resultado do contacto com a fonte quente. A ignição forçada pode também ser devida a reacções catalíticas heterogéneas na superfície sólida aquecida, ou ainda ao aumento de temperatura provocado pela dissipação viscosa de energia em escoamentos com velocidade elevada (efeito resultante do terceiro termo do segundo membro da equação 4.52). Contudo, não analisaremos aqui esses casos.

QUESTIONÁRIO

- Defina os seguintes conceitos: ignição, ignição espontânea e ignição forçada.
- Explique o mecanismo físico responsável por uma explosão térmica num sistema homogéneo e adiabático.
- Liste as hipóteses dos modelos de Semenov e Frank-Kamenetskii que permitem generalizar a análise da ignição espontânea num sistema homogéneo e adiabático.
- Qual é condição crítica para a ocorrência de ignição espontânea num sistema não adiabático?
- Explique o conceito de temperatura de ignição e discuta as limitações deste conceito.
- Quais os factores que influenciam a ignição espontânea de uma mistura gasosa e de que forma o fazem?
- Explique em que consiste a ignição espontânea por ramificação de radicais.
- O que se entende por limites de explosão? Enumere esses limites numa mistura de hidrogénio e oxigénio e explique a sua origem.
- Defina tempo de atraso à ignição.
- Explique o mecanismo físico de ignição por faísca, identificando a condição crítica para a ocorrência de ignição. Dê exemplos práticos de aplicação de ignição por faísca.

- 6.11 Defina energia mínima de ignição. Quais os factores que influenciam a energia mínima de ignição e de que forma o fazem?
- 6.12 Discuta em que medida a existência de um escoamento afecta a ignição forçada de uma mistura reactiva por contacto com uma superfície quente.

PROBLEMAS


- 6.1 Numa máquina de compressão rápida, uma mistura estequiométrica de ar e metano foi comprimida do volume inicial até ao volume final num intervalo de tempo inferior a 1 milissegundo. Um dado tempo após a compressão, a mistura inflamou-se. Foram realizados dois ensaios usando a mesma mistura, mas partindo de temperaturas e pressões iniciais diferentes. No primeiro ensaio, com $T_0 = 1000\text{ °C}$ e $p = 1,8\text{ bar}$, a mistura inflamou-se ao fim de 11,6 milissegundos após a compressão. Com base nestes dados, estime o tempo ao fim do qual a mistura se inflamou no segundo ensaio, sabendo que $T_0 = 920\text{ °C}$ e $p = 2,7\text{ bar}$. Considere o valor de 165 MJ/kmol para a energia de activação global da mistura combustível.
- 6.2 Considere a reacção global $A \rightarrow B$. De acordo com o modelo de Semenov, só existem estados estacionários numa mistura combustível colocada num reactor de volume constante se a energia libertada na reacção química por unidade de tempo, q_r , for igual à energia perdida pelo sistema para o exterior, através da fronteira, por unidade de tempo, q_l .
- Qual é a condição adicional para que ocorra ignição?
 - Para determinar a temperatura de ignição da mistura, esta é colocada num reactor que possui paredes cuja temperatura se pode variar. Verifica-se que ocorre ignição quando as paredes do reactor atingem 900 K . Considerando que o valor da energia de activação da reacção global é $167,5\text{ kJ/mol}$, calcule a temperatura de ignição da mistura.
- 6.3 Recorrendo à equação de Semenov (equação 6.32), identifique num gráfico $p-T_0$ as zonas onde ocorre e aquelas onde não ocorre ignição espontânea para a reacção do propano em ar, em condições estequiométricas, num reactor para o qual $V/A_w = 5\text{ cm}$. Assuma que a taxa de reacção é dada pela expressão apresentada no exemplo 6.2 e considere $Q_v = 50\text{ MJ/kg}$ e $h_c = 10\text{ W/(m}^2\text{ K)}$.

- 6.4 Considere a representação gráfica num plano $p-T_0$ da equação de Semenov (equação 6.32) que separa as zonas onde ocorre daquelas onde não ocorre ignição espontânea num dado sistema. Mostre, qualitativamente, para uma reacção de segunda ordem, como varia o limite de explosão nos seguintes casos:
- aumento da razão volume/área superficial do sistema (reactor);
 - diminuição da energia de activação da reacção através do tratamento dos reagentes com aditivos;
 - aumento do coeficiente de transmissão de calor à custa de melhorias no arrefecimento do sistema (reactor);
 - aumento do poder calorífico da mistura através da substituição dos reagentes.
- 6.5 O tempo de atraso à ignição em motores Diesel pode ser estimado através da seguinte expressão:

$$t_{ig} = 0,44p^{-1,19} \exp\left(\frac{4650}{T}\right)$$

em que as unidades de t_{ig} , T e p são ms, K e atm, respectivamente.

- Calcule t_{ig} para $p = 48\text{ atm}$ e $T = 500, 1000$ e 2000 K .
 - Calcule t_{ig} para $T = 1000\text{ K}$ e $p = 15, 25$ e 45 atm .
 - Discuta os resultados obtidos e compare-os com os valores representados na Figura 6.6.
- 6.6 Compare o resultado obtido no Exemplo 6.2, para o raio crítico requerido para a ignição da mistura, com o raio crítico para as mesmas condições, mas considerando que λ e c_p da mistura variam com a temperatura.
- 6.7 Reconsidere o exemplo 6.2 para uma mistura estequiométrica de metano e ar à temperatura de 300 K e pressão de 100 kPa . Considere propriedades constantes e $R_{fu} = -1,3 \times 10^8 \exp(-24\ 358/T) [\text{CH}_4]^{-0,3} [\text{O}_2]^{1,3}\text{ mol/(cm}^3\text{ s)}$.
- 6.8 Considere uma mistura estequiométrica de propano e ar, em repouso, confinada entre duas paredes, estando uma delas à temperatura de $T = 300\text{ K}$ e a outra aquecida a uma temperatura T_w . Estime a temperatura crítica da superfície quente que provoca a ignição da mistura para uma pressão de $p = 10\text{ bar}$, no caso em que a distância entre as paredes é 1 cm . Assuma valores de λ e c_p da mistura constantes e iguais a $0,0263\text{ W/(m K)}$ e 1000 J/(kg K) , respectivamente. Reconsidere o exercício para pressões de $p = 1$ e 5 bar e distâncias entre as paredes de 5 e 10 cm . Discuta os resultados obtidos.



Capítulo 7

Chamas de pré-mistura laminares

7.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo e os quatro seguintes são dedicados ao estudo de chamas, que constituem a manifestação mais visível do fenómeno de combustão. De acordo com Turns (2000), uma chama é a propagação auto-sustentada de uma onda de combustão localizada. Neste capítulo iremos estudar as chamas de pré-mistura, enquanto no próximo abordaremos as chamas de difusão, restringindo-nos ao caso laminar. Seguir-se-á, no Capítulo 9, o estudo de chamas turbulentas. Assumiremos que o combustível é gasoso, embora grande parte dos conceitos descritos nos Capítulos 7, 8 e 9 seja aplicável também a combustíveis líquidos e sólidos, tratados nos Capítulos 10 e 11, respectivamente. As especificidades da queima de combustíveis líquidos e sólidos serão abordadas nesses dois capítulos.

Na secção 7.2 são identificados os dois tipos mais comuns de chamas, designadamente as chamas de difusão e as chamas de pré-mistura, sendo também feita referência às chamas de pré-mistura parcial. Apresentam-se exemplos de equipamentos de combustão onde se observam estes diferentes tipos de chamas. A estrutura de uma chama de pré-mistura é descrita na secção 7.3. As secções 7.4 e 7.5 são dedicadas a métodos experimentais e teóricos para determinação da velocidade de propagação de chama. Nos métodos experimentais são considerados os métodos do queimador de Bunsen, do tubo cilíndrico transparente, da bolha de sabão, do reservatório esférico fechado e do queimador de chama plana. Nos métodos teóricos são apresentadas a teoria térmica de Mallard e Le Châtelier, a teoria de difusão

de Tanford e Pease e a teoria de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov. É também sucintamente referido o cálculo da velocidade de propagação de chama com base nas equações fundamentais e em correlações empíricas.

Na secção 7.6 são analisados os factores que influenciam a velocidade de propagação de chama. O conceito de limites de flamabilidade é introduzido na secção seguinte, bem como o mecanismo que explica a existência desses limites e os factores que os influenciam. Os fenómenos de "quenching" e retorno de chama são abordados na secção 7.8. São analisados os mecanismos físicos e os factores que influenciam o diâmetro ou a distância de "quenching". A última secção é dedicada à estabilização de chama. Descreve o mecanismo de estabilização de chama num queimador de Bunsen e os fenómenos de retorno de chama, descolamento de chama e "blowout"/"blowoff".

7.2 TIPOS DE CHAMAS

No estudo de fenómenos de combustão é conveniente distinguir dois tipos de chamas: chamas de pré-mistura, que serão estudadas neste capítulo, e chamas de difusão, que serão analisadas no capítulo seguinte. Numa chama de pré-mistura, o combustível e o oxidante são primeiro misturados, a nível molecular, e só depois é que se dá a ignição da mistura. Numa chama de difusão, os reagentes estão inicialmente separados e a combustão dá-se na interface entre o combustível e o oxidante, pelo que a combustão e a mistura ocorrem em simultâneo.

As chamas de pré-mistura são usadas, por exemplo, em motores de explosão. O combustível e o oxidante misturam-se rapidamente, por acção da turbulência, antes de a combustão ser iniciada por meio de uma faísca. Uma vez provocada a ignição por faísca, a chama propaga-se a toda a câmara de combustão. A velocidade de propagação da chama é uma grandeza particularmente importante em chamas de pré-mistura, que será analisada ao longo deste capítulo.

As chamas de pré-mistura permitem uma combustão intensa num pequeno volume, bem como um maior controlo da combustão. Por exemplo, uma chama pobre de pré-mistura permite evitar temperaturas elevadas, conduzindo a um processo de combustão com reduzidas emissões de NO_x e com pouca formação de fuligem, como se verá no Capítulo 12. Contudo, as chamas de pré-mistura não são muito utilizadas, especialmente em equipamentos de grande dimensão, porquanto a mistura de grandes quantidades de combustível e oxidante representa um problema sério a nível de segurança, devido ao risco de uma explosão não controlada.

As chamas de difusão são usadas, por exemplo, em caldeiras, fornalhas e motores Diesel. Num motor Diesel, porém, ambos os tipos de chama, pré-mistura e difusão, estão presentes. O combustível líquido é injectado no ar comprimido, evapora-se rapidamente, e mistura-se parcialmente com o ar

até se dar a ignição espontânea. Quando se dá a ignição espontânea, a pré-mistura parcial de combustível e ar é rapidamente consumida, processando-se subsequentemente a combustão sob a forma de uma chama de difusão.

Enquanto as chamas de pré-mistura são caracterizadas por uma dada razão de equivalência, nas chamas de difusão a razão de equivalência varia desde zero, no oxidante puro, até infinito, no combustível puro. Nas chamas de difusão, a frente de chama, localizada na região onde a mistura tem uma composição próxima da estequiométrica, não se propaga. Consequentemente, as chamas de difusão não são caracterizadas por uma velocidade de chama.

Para além das chamas de difusão e das chamas de pré-mistura, também podemos ter chamas de pré-mistura parcial. Foi já referido acima o caso de motores Diesel. Outro exemplo é o de chamas estabilizadas a uma dada distância a jusante da secção de saída do queimador, designadas por chamas descoladas, de tal modo que o combustível se mistura com o ar antes de se atingir a base da chama.

7.3 ESTRUTURA DE UMA CHAMA DE PRÉ-MISTURA

Consideremos uma chama estabilizada num queimador de Bunsen, frequentemente designado por bico de Bunsen, conforme esquematizado na Figura 7.1. O combustível é introduzido no queimador através de uma entrada junto à base. O jacto de combustível gasoso provoca a entrada de ar primário, proveniente da vizinhança exterior do queimador, através de orifícios representados na figura. Tanto o caudal de combustível como a área desses orifícios que está exposta ao ar podem ser variados, o que permite controlar a velocidade do escoamento e a razão de equivalência da mistura. O ar e o combustível misturam-se à medida que se escoam verticalmente, em regime laminar, através do tubo, constituindo uma mistura homogénea antes de atingirem a secção de saída do queimador. Se a velocidade do escoamento for superior à velocidade de propagação de chama laminar, S_L , definida em seguida, estabelece-se uma chama junto ao topo do queimador, com uma geometria cónica. Esta chama permanece estacionária se o caudal de combustível for mantido constante e a atmosfera estiver em repouso. A jusante da frente de chama de pré-mistura, o monóxido de carbono e o hidrogénio que eventualmente não sejam totalmente consumidos, como sucede no caso em que a chama de pré-mistura é rica, misturam-se com o ar ambiente e originam uma chama de difusão que envolve a chama de pré-mistura.

A velocidade de propagação de chama é definida como a velocidade, em relação à frente de chama, à qual os reagentes se deslocam, na direcção perpendicular à frente de chama. Portanto, para a chama estabilizada no queimador de Bunsen, tem-se

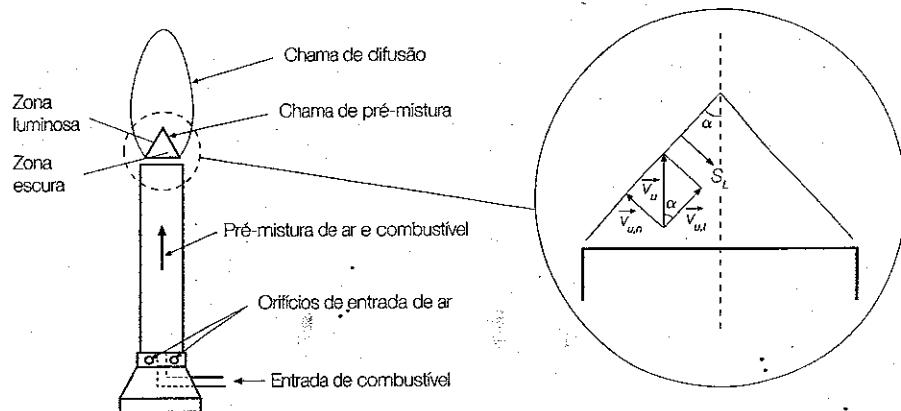


Figura 7.1

Esquema de uma chama de pré-mistura laminar estabilizada num queimador de Bunsen.

$$S_L = v_{u,n} = v_u \operatorname{sen} \alpha \quad (7.1)$$

em que v_u é a velocidade dos reagentes, $v_{u,n}$ é a componente dessa velocidade normal à frente de chama e α é o ângulo de abertura do cone, conforme representado na Figura 7.1. A relação entre a velocidade de propagação de chama e a velocidade dos reagentes, traduzida por esta equação, justifica a geometria cônica da frente de chama. Para um dado combustível, o ângulo de abertura do cone é ditado pela velocidade dos reagentes.

Numa chama de pré-mistura podem distinguir-se duas zonas: uma zona de pré-aquecimento, onde se dá o aquecimento dos reagentes, sendo desprezável a libertação de energia, e uma zona de reacção, onde ocorrem as reacções de formação dos produtos de combustão e a libertação de energia. À pressão atmosférica, a espessura da chama é muito pequena, da ordem de 1 mm, pelo que os gradientes de temperatura e de concentração das espécies são muito elevados. Estes gradientes são responsáveis pela difusão de calor e de radicais da zona de reacção para a zona de pré-aquecimento, o que permite que a chama se propague de uma forma auto-sustentada.

As chamas de pré-mistura podem também ser caracterizadas pela radiação visível. Na região cônica podem distinguir-se uma zona luminosa, onde ocorrem as reacções químicas e a libertação de calor, e uma zona escura, por baixo daquela, onde os reagentes são aquecidos até uma temperatura crítica, a partir da qual as reacções se processam muito rapidamente. A espessura da zona luminosa é geralmente inferior a 1 mm à pressão atmosférica. A cor da zona luminosa varia com a razão de equivalência. Chamas pobres de hidrocarbonetos em ar apresentam uma cor violeta vivo ou azul, resultante de radicais CH em estado excitado na zona de temperaturas elevadas. Quando a

mistura é rica, a cor é verde-azulada, em resultado da radiação de moléculas de C_2 em estado excitado. Em ambos os casos, os radicais OH contribuem também para a radiação visível. Os produtos de combustão a temperatura elevada apresentam uma cor avermelhada, resultante da radiação devida ao dióxido de carbono e ao vapor de água.

Quando a mistura é muito rica pode aparecer uma cor amarelo vivo, ou alaranjada, dependendo da temperatura, em consequência da formação de partículas de fuligem. O espectro de radiação emitida pelas partículas de fuligem é contínuo e a radiação emitida é máxima na região infravermelha do espectro, conforme se verifica pela curva de emissão de um corpo negro (lei de Planck) e do máximo dessa curva (lei de Wien) para temperaturas típicas de chamas. Contudo, o olho humano capta principalmente a radiação visível amarelo-alaranjada do espectro electromagnético.

Uma chama luminosa de pré-mistura não se encontra necessariamente em repouso, como no queimador de Bunsen. Por exemplo, pode deslocar-se através de uma conduta. Neste caso, a chama é também designada por onda de combustão. A onda de combustão toma a designação especial de deflagração, no caso de se deslocar a velocidade subsónica, ou detonação, quando a velocidade de propagação é supersónica. A detonação não é abordada neste texto, mas a respectiva teoria pode ser encontrada em diversos livros de combustão, por exemplo, Kuo (1986) e Glassman (1996).

7.4 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DA VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA LAMINAR

Existem diversos métodos que podem ser usados para medir a velocidade de propagação de uma chama laminar. Os principais métodos são, descritos em seguida.

7.4.1 Método do queimador de Bunsen

O queimador de Bunsen descrito anteriormente pode ser usado para medir a velocidade de propagação de chama laminar. A Figura 7.2 mostra a configuração do escoamento na vizinhança do cone interior, correspondente à chama de pré-mistura, para um queimador deste tipo. Verifica-se uma divergência das linhas de corrente, de tal modo que elas são normais à superfície cônica. Estabelecendo um balanço de massa entre uma secção transversal no interior do tubo e a superfície cônica, obtém-se

$$\rho_o \bar{v}_u A_t = \rho_o S_L A_f \quad (7.2)$$

em que \bar{v}_u é a velocidade média do escoamento no interior do tubo, ρ_o a massa volúmica dos reagentes à temperatura a montante da chama (T_o), A_t a

Exemplo 7.1

Um determinado ensaio laboratorial requer o estabelecimento de uma chama de pré-mistura laminar de metano, CH_4 , e ar, de altura $h = 30$ mm, num queimador com a saída, de diâmetro interno $d_o = 10$ mm, situada a jusante de uma contracção. As velocidades de propagação de chama laminar, S_L , para uma mistura estequiométrica de metano, CH_4 , e ar e para uma mistura de metano e ar com uma razão de equivalência de 0,8, em condições PTP, são 40,5 cm/s e 32,5 cm/s, respectivamente.

- Calcule o caudal volumétrico de metano e ar para obter a chama com a referida altura, usando uma mistura estequiométrica.
- Mantendo o caudal de ar constante e diminuindo o caudal de metano, de forma que a razão de equivalência da mistura tome o valor de 0,8, calcule a altura da chama resultante.

Resolução

- A partir dos dados do problema podemos calcular o ângulo de abertura do cone, α (ver Figura 7.1). Assim é:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d_o/2}{h} = \frac{5}{30}$$

e, portanto

$$\alpha = \operatorname{arctg} \left(\frac{5}{30} \right) = 9,46^\circ$$

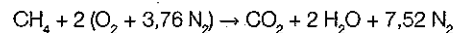
Recorrendo agora à equação (7.1) podemos calcular a velocidade dos reagentes (mistura metano e ar) da seguinte forma

$$v_u = \frac{S_L}{\sin \alpha} = \frac{0,405}{\sin(9,46^\circ)} = 2,46 \text{ m/s}$$

e, conseqüentemente, o caudal volumétrico de reagentes

$$\dot{V}_{\text{reag}} = \dot{V}_{\text{CH}_4} + \dot{V}_{\text{ar}} = \frac{\pi d_o^2}{4} \times 2,46 = 1,93 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s} \quad (\text{E7.1-1})$$

Para calcularmos o caudal volumétrico de metano e ar necessitamos de outra equação. A reacção de combustão do metano, CH_4 , em ar, em condições estequiométricas é (equação 2.19 com $x = 1$ e $y = 4$):



e, desta forma, pode-se escrever:

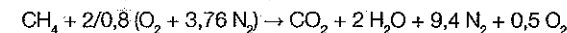
$$\frac{\dot{V}_{\text{ar}}}{\dot{V}_{\text{CH}_4}} = \frac{2 \times (1 + 3,76)}{1} = 9,52 \quad (\text{E7.1-2})$$

Resolvendo agora o sistema constituído pelas equações (E7.1-1) e (E7.1-2) obtém-se:

$$\dot{V}_{\text{CH}_4} = 1,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\dot{V}_{\text{ar}} = 1,75 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

- Para $\phi = 0,8$, a reacção de combustão do metano, CH_4 , em ar, é:



e, conseqüentemente, tem-se:

$$\frac{\dot{V}_{\text{ar}}}{\dot{V}_{\text{CH}_4}} = \frac{(2/0,8) \times (1 + 3,76)}{1} = 11,9$$

Dado que o caudal volumétrico de ar é $\dot{V}_{\text{ar}} = 1,75 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ (da alínea a), tem-se:

$$\dot{V}_{\text{reag}} = \dot{V}_{\text{CH}_4} + \dot{V}_{\text{ar}} = \frac{\dot{V}_{\text{ar}}}{11,9} + \dot{V}_{\text{ar}} = \frac{1,75 \times 10^{-4}}{11,9} + 1,75 \times 10^{-4} = 1,9 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

A velocidade dos reagentes (mistura metano e ar) é então

$$v_u = \frac{\dot{V}_{\text{reag}}}{\pi d_o^2/4} = \frac{1,90 \times 10^{-4}}{7,85 \times 10^{-5}} = 2,42 \text{ m/s}$$

Recorrendo agora à equação (7.1) podemos calcular o ângulo de abertura do cone, α , da seguinte forma

$$\alpha = \operatorname{arcsen} \left(\frac{S_L}{v_u} \right) = \operatorname{arcsen} \left(\frac{0,325}{2,42} \right) = 7,72^\circ$$

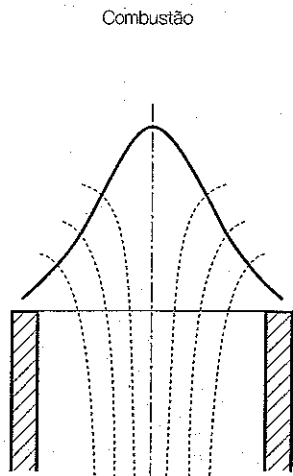
e, finalmente, a altura da chama, h (ver Figura 7.1), é:

$$h = \frac{d_o/2}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{5}{\operatorname{tg}(7,72^\circ)} = 36,9 \text{ mm}$$

Verifica-se assim que, diminuindo a razão de equivalência da mistura à custa da redução do caudal de combustível, a altura da chama aumenta. Com efeito, a diminuição de S_L à medida que a mistura se torna mais pobre (ver secção 7.6.5) prevalece em relação à diminuição da velocidade dos reagentes. Conseqüentemente, o ângulo de abertura do cone diminui (ver equação 7.1) e a altura da chama aumenta.

Figura 7.2

Linhas de corrente do escoamento na vizinhança do cone correspondente à chama de pré-mistura de um queimador de Bunsen.



área da secção transversal do tubo e A_p a área da superfície cônica. Daqui se conclui facilmente que $S_L < \bar{v}_u$, uma vez que $A_i < A_p$.

A velocidade de propagação de chama pode ser determinada quer recorrendo à equação (7.1) quer usando a equação (7.2). A simplicidade destas equações sugere que é trivial a determinação da velocidade de propagação da chama. Contudo, não é fácil obter resultados precisos com o queimador de Bunsen, independentemente de se usar a equação (7.1) ou a equação (7.2), devido à incerteza associada à determinação da área da superfície cônica, A_p , e à variação da velocidade ao longo do cone.

Na vizinhança da parede do tubo, a velocidade S_L é mais baixa, porque a temperatura da chama é menor, devido à perda de calor para a parede do tubo. De facto, como veremos no decurso deste capítulo, a velocidade de propagação da chama diminui com a diminuição da temperatura da chama. Por sua vez, junto ao topo da chama, isto é, na vizinhança do vértice do cone, há uma maior libertação de energia, uma vez que a área da chama por unidade de volume é maior. Daqui resulta uma maior temperatura da chama e, conseqüentemente, maiores valores de S_L . Esta variação de S_L ao longo da superfície cônica é a principal fonte de incerteza associada à determinação de S_L a partir da equação (7.1).

Na zona intermédia da superfície, longe do vértice e da base do cone, S_L é aproximadamente constante. Se S_L for determinado nessa zona, através da medição da velocidade local do escoamento (convém, neste caso, que a velocidade do escoamento seja tão uniforme quanto possível à saída do queimador, pelo que devemos ter um queimador curto ou com a saída a jusante de uma contracção) e da utilização da equação (7.1), é possível obter resultados comparáveis com os de outros métodos.

No que diz respeito à área da chama, A_p , requerida para a determinação de S_L através da equação (7.2), obtêm-se diferentes resultados consoante o método óptico utilizado para a sua determinação, conforme ilustra a Figura

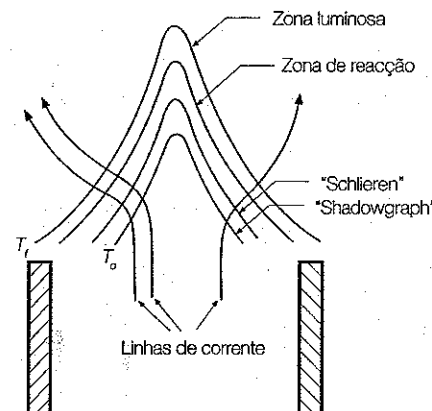


Figura 7.3

Superfície cônica de uma chama de pré-mistura registada por diferentes métodos ópticos. (Extraído de Kuo, 1986.)

7.3. Nesta figura, as diferenças entre as várias técnicas foram exageradas de modo a permitir a distinção clara entre elas. O método mais simples, mas menos preciso, consiste em tirar uma fotografia directa à chama. A região luminosa que se observa por este método está na zona de reacção, onde a temperatura é mais elevada. Os outros dois métodos ópticos de visualização de chama, que recorrem a uma fonte de luz auxiliar, são designados na literatura inglesa por: "schlieren" e "shadowgraph". Uma descrição destas técnicas pode ser encontrada, por exemplo, em Chomiak (1990). Uma imagem "shadowgraph" revela a segunda derivada da massa volúmica, que é mais elevada nas zonas onde começa e onde termina a variação de temperatura. Assim, embora este método permita definir duas superfícies, a correspondente ao cone interior, no início da zona de pré-aquecimento, é mais intensa e conduz a resultados melhores na determinação de S_L . Uma imagem "schlieren" revela o gradiente da massa volúmica, cujo valor máximo corresponde ao ponto de inflexão do perfil de temperaturas. O método "schlieren" é o recomendado para a determinação de S_p , embora o método "shadowgraph" seja muitas vezes preferido, devido a ser mais simples.

As principais vantagens da utilização do queimador de Bunsen para a determinação da velocidade de propagação de chama são a simplicidade do equipamento e a facilidade de adaptação para medidas a diferentes temperaturas e pressões. Contudo, apresenta diversas desvantagens: o efeito das paredes do queimador nunca é completamente eliminado; é necessário manter um caudal de gás constante; pode haver tendência para retorno de chama (veremos exactamente o que se entende por retorno de chama na secção 7.8), em especial no caso de queimadores de diâmetro elevado e deficiente admissão de ar; a difusão do ar atmosférico altera a razão de equivalência, de tal modo que a velocidade de chama medida pode não corresponder exactamente à razão de equivalência medida; o cone da chama pode actuar como

uma lente em imagens "shadowgraph", causando uma incerteza associada à dimensão do cone. A precisão deste método é de $\pm 20\%$.

7.4.2 Tubo cilíndrico transparente

Neste método, a mistura gasosa é colocada num tubo cilíndrico horizontal, transparente, com um diâmetro suficiente para permitir a propagação de chama, conforme esquematizado na Figura 7.4 (o diâmetro interior do tubo deverá ser superior ao diâmetro de "quenching", definido na secção 7.8). O tubo é aberto numa das extremidades, onde se provoca a ignição da mistura. A chama desloca-se ao longo do tubo à medida que os reagentes vão sendo consumidos. O aumento de temperatura resultante da combustão origina a expansão dos gases queimados, o que provoca o deslocamento da mistura não queimada e o aparecimento de uma onda de pressão que se propaga e é reflectida na extremidade oposta do tubo. Nessa extremidade o tubo tem um pequeno orifício, cuja secção é revestida por uma solução aquosa de sabão. Deste modo, observa-se o crescimento de uma bolha de sabão a partir desse orifício devido ao movimento da mistura não queimada. A velocidade dos gases não queimados, v_g , pode ser determinada a partir da taxa de crescimento dessa bolha de sabão. Por sua vez, a velocidade de propagação de chama é calculada através da seguinte relação:

$$S_L = (v_o - v_g) A_t / A_f \quad (7.3)$$

em que v_o é a velocidade de deslocamento da chama no tubo, isto é, a velocidade com que um observador em repouso em relação ao tubo vê a chama a deslocar-se no interior do tubo.

A chama apresenta uma geometria aproximadamente parabólica, conforme esquematizado na Figura 7.4. De facto, a velocidade da mistura é mais elevada junto ao eixo de simetria do tubo do que junto às paredes, devido ao efeito da viscosidade (relembre-se que, para um escoamento laminar completamente desenvolvido, o perfil radial de velocidades é parabólico). Por sua vez, a diferença entre a massa volúmica dos reagentes e a dos produtos origina trocas de calor por convecção natural, o que contribui para distorcer a frente de chama, como se ilustra na Figura 7.4. Além disso, na vizinhança

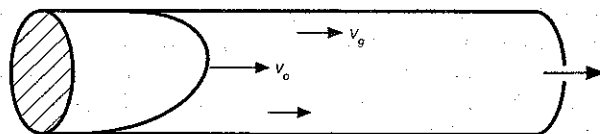


Figura 7.4
Propagação de
chama num tubo
cilíndrico transpa-
rente. (Extraído de
Kuo, 1986.)

imediate da superfície do tubo ocorre extinção da chama. Estes vários efeitos dificultam a determinação de A_f e são responsáveis pelos erros inerentes a este método de medição de S_L . Em geral, os resultados obtidos por este método são próximos dos determinados com um queimador de Bunsen.

7.4.3 Método da bolha de sabão

No método da bolha de sabão, a mistura gasosa encontra-se no interior de uma bolha de sabão. A ignição é provocada por uma faísca no centro da bolha, de tal modo que a chama assume uma geometria esférica, propagando-se na direcção radial desde o centro em direcção à periferia. A pressão permanece constante, uma vez que a mistura se encontra confinada no interior da bolha. Devido à expansão dos gases queimados, a mistura não queimada é forçada a deslocar-se, afastando-se do centro. O crescimento da frente de chama é registado por um método fotográfico.

O balanço de massa na frente de chama permite estabelecer a seguinte igualdade entre o caudal mássico de mistura não queimada e o caudal mássico de mistura consumida na frente de chama:

$$S_L A \rho_o = v_o A \rho_f \quad (7.4)$$

em que v_o é a velocidade de deslocamento da chama registada pelo método fotográfico e que resulta de duas contribuições, a velocidade da chama em relação à mistura e a velocidade de deslocamento da mistura.

A principal desvantagem deste método prende-se com a necessidade de calcular $\rho/\rho_o = T_o/T_f$. A incerteza inerente ao cálculo de T_f reflecte-se no erro na determinação de S_L . De facto, tomando T_f como a temperatura adiabática de chama, verificam-se discrepâncias elevadas entre os valores calculados por este método e dados experimentais. Outras desvantagens deste método são (Kuo, 1986): a impossibilidade de utilização no caso de misturas secas, porquanto essas misturas são afectadas pela humidade resultante da evaporação da solução aquosa de sabão; a perda de calor para os electrodos que provocam a ignição; quando a velocidade da chama é pequena, a frente de chama não permanece esférica, devido ao efeito da impulsão, e a espessura da zona de reacção torna-se elevada; para velocidades de chama muito elevadas, a frente de chama apresenta irregularidades devido à formação de uma estrutura de chama celular.

7.4.4 Método do reservatório esférico fechado

Este método é semelhante ao anterior, mas o volume é agora constante, o que provoca uma variação da pressão. A ignição da mistura é provocada no centro do reservatório esférico, tal como no método descrito anteriormente.

À medida que a chama se propaga radialmente, a expansão dos gases queimados causa a compressão e um aumento da temperatura e da pressão da mistura não queimada. Devido ao aumento de temperatura da mistura não queimada, a velocidade de propagação de chama aumenta continuamente enquanto se dá a sua propagação desde o centro do reservatório até às paredes, o que torna a análise mais complexa do que no método da bolha de sabão. Para além da posição da frente de chama, também a pressão tem de ser determinada experimentalmente para se poder calcular S_L , através da seguinte expressão (Kuo, 1986):

$$S_L = \left(1 - \frac{R^3 - r^3}{3p\gamma r^2} \frac{dp}{dr} \right) \frac{dr}{dt} \quad (7.5)$$

em que R é o raio do reservatório, p e r designam a pressão e o raio da chama no instante t e $\gamma = c_p/c_v$ para a mistura não queimada. O segundo termo entre parêntesis tem um valor próximo de 1, pelo que a diferença entre dois valores próximos entre si torna difícil, através deste método, a obtenção de uma boa precisão na determinação de S_L .

7.4.5 Método do queimador de chama plana

O método do queimador de chama plana é considerado o mais preciso. A configuração da chama é também a mais simples, sendo a área da chama independente do método óptico utilizado (chama visível num registo fotográfico, "schlieren", "shadowgraph").

O queimador de chama plana é constituído por um tubo de diâmetro elevado, através do qual é introduzida a pré-mistura de ar e combustível, e possui à saída um disco metálico poroso ou com uma série de pequenos tubos de 1 mm ou menos de diâmetro (ver Figura 7.5). A ignição da chama é provocada para um caudal de mistura elevado, sendo depois o caudal ajustado até a chama ficar plana e paralela ao disco metálico. Se a velocidade da mistura não queimada for superior à velocidade de propagação de chama, esta adquire uma configuração não planar, constituída por múltiplos cones. Por sua vez, se a velocidade da mistura não queimada for demasiado baixa, a chama tende a propagar-se através do tubo, em sentido contrário ao da pré-mistura (retorno de chama), extinguindo-se devido ao fenómeno de "quenching" provocado pelo disco metálico (ver secção 7.8). De modo a melhorar a definição da chama na sua periferia, é geralmente utilizado um gás inerte que se escoia em volta do queimador, conforme mostra a Figura 7.5. Esta figura revela também a presença de uma rede a jusante da chama que permite controlar o caudal de gases queimados e tornar a chama mais estável. A velocidade de propagação de chama é determinada através do quociente entre o caudal volumétrico da mistura a

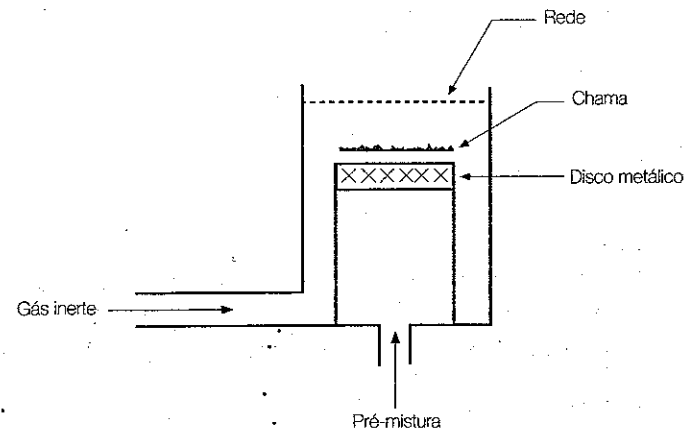


Figura 7.5
Queimador de
chama plana. (Ex-
traído de Glassman,
1996.)

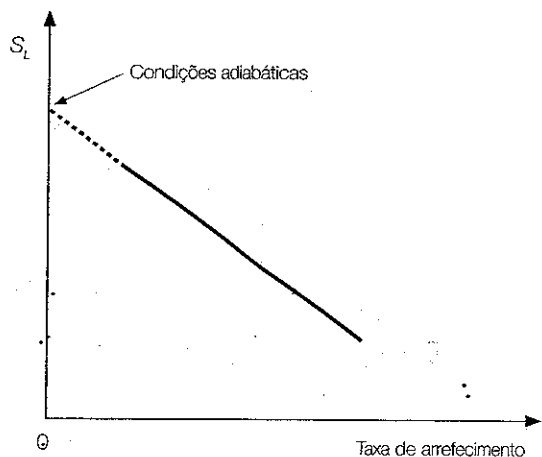
montante da chama e a área da chama, determinada a partir da medida do seu diâmetro.

O método do queimador de chama plana, tal como descrito, é aplicável apenas a misturas com velocidades de propagação baixas, da ordem de 15 cm/s ou menos. Para permitir a sua aplicação a misturas cuja velocidade de propagação de chama é superior, é necessário arrefecer o disco metálico ou os pequenos tubos à saída do queimador. O arrefecimento permite estabilizar a frente de chama mais perto da saída do queimador. Na prática, para uma dada mistura são utilizadas diferentes taxas de arrefecimento. A cada taxa de arrefecimento corresponde uma dada velocidade de propagação de chama. A velocidade de propagação de chama para condições adiabáticas é então obtida por extrapolação para taxa de arrefecimento nula, conforme representado na Figura 7.6. Este método pode ser utilizado para qualquer razão de equivalência dentro dos limites de flamabilidade de chama.

7.5 MÉTODOS DE CÁLCULO DA VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA LAMINAR

Existe um número muito significativo de teorias para determinação da velocidade de propagação de chama laminar. As teorias existentes podem ser classificadas em teorias térmicas, que assumem que a condução de calor é o fenómeno dominante, teorias de difusão, que consideram a difusão de massa como o fenómeno mais importante, e teorias globais, que assumem ambos os fenómenos como importantes. Em seguida são apresentadas algumas dessas teorias. Estas teorias, desenvolvidas antes do uso generalizado dos computadores, possibilitam uma análise dos parâmetros que influenciam

Figura 7.6
Determinação da velocidade de propagação de chama num queimador de chama plana por extrapolação de medidas efectuadas para diferentes taxas de arrefecimento. (Extraído de Glassman, 1996.)



a velocidade de propagação de chama e uma estimativa dessa velocidade de propagação, mas não permitem um cálculo quantitativamente fidedigno dessa velocidade. Actualmente, através de métodos numéricos, torna-se viável a resolução das equações diferenciais que governam a conservação da massa, quantidade de movimento, energia e transporte das espécies químicas, o que permite um cálculo bastante mais rigoroso da velocidade de propagação de chama. Uma referência a estes métodos é também apresentada nesta secção.

7.5.1 Teoria térmica de Mallard e Le Châtelier

Mallard e Le Châtelier postularam, em 1883, que a chama é constituída por duas zonas, uma zona de pré-aquecimento e uma zona de reacção, separadas por uma interface onde ocorre a ignição da mistura, conforme esquematizado na Figura 7.7. De acordo com esta teoria, o calor transmitido por condução da zona de reacção para a zona de pré-aquecimento é igual ao requerido para elevar a temperatura dos reagentes até à temperatura de ignição, T_{ig} , que constitui a fronteira entre as duas zonas. Assumindo que o perfil de temperaturas é aproximadamente linear na zona de reacção, para efeitos de cálculo do gradiente, tem-se

$$\dot{m}c_p(T_{ig} - T_o) = \lambda \frac{T_f - T_{ig}}{\delta_r} A \quad (7.6)$$

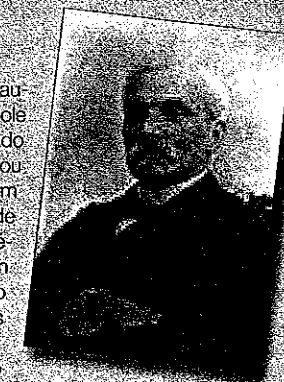


Robert Wilhelm Bunsen (1811 - 1899)

Químico alemão, nasceu em Göttingen, em cuja Universidade estudou e se graduou. Viajou pela Europa ocidental entre 1830 e 1833, após o que regressou à Alemanha como professor auxiliar na Universidade de Göttingen. Em 1836 mudou-se para a Universidade de Kassel, dois anos volvidos para a Universidade de Marburg e em 1852 para a Universidade de Heidelberg. Após a aposentação, com a idade de 78 anos, passou a dedicar-se à geologia, que sempre fora um "hobby". Bunsen começou por dedicar-se ao estudo experimental da solubilidade de sais metálicos de ácido arsenioso, tendo descoberto aquele que continua a ser o melhor antídoto para o envenenamento por arsenico, o óxido de ferro hidratado usado como agente precipitante. Estudou também compostos de arsénio. Este trabalho quase viria a custar-lhe a vida por envenenamento. Além disso, perdeu uma das vistas devido a um fragmento de vidro resultante de uma explosão no laboratório. Aperfeiçoou a pilha de Grove substituindo o electrodo de platina por um electrodo, mais económico, de carbono. Produziu metais puros, tais como cromo, magnésio, alumínio, por electrolise. Estudou a formação de cloreto de hidrogénio a partir dos seus elementos constituintes. Mas o seu trabalho mais famoso foi o estudo do espectro de emissão de elementos aquecidos num queimador de gás especial, inventado por M. Faraday, em 1835, e que ficaria conhecido por queimador ou bico de Bunsen.

François-Ernest Mallard (1833 - 1894)

Cristalógrafo e mineralogista francês, nasceu em Chateaufort-sur-Cher, estudou na Ecole Polytechnique e na Ecole des Mines, onde se viria a graduar. Em 1859 foi nomeado professor na Ecole des Mines de St. Etienne onde ensinou geologia, mineralogia, física e exploração de minas. Em 1872 mudou-se para a Ecole Supérieure des Mines de Paris. Mallard desenvolveu trabalho e publicou um célebre tratado sobre cristalografia. Dedicou-se também à elaboração de cartas geológicas. Em colaboração com Le Châtelier, estudou as lâmpadas usadas pelos mineiros, as misturas combustíveis gasosas e explosivos seguros para exploração mineira. Em 1879 foi eleito presidente da Sociedade de Mineralogia de França, em 1885 presidente da Sociedade Geológica de França e no ano seguinte nomeado inspector geral das minas. Em 1890 foi eleito presidente da Sociedade Francesa de Física e membro da Academia das Ciências.



em que T_o é a temperatura dos reagentes, T_f é a temperatura dos produtos, δ_r é a espessura da zona de reacção e A é a área normal à direcção de propagação da chama. O caudal mássico é directamente proporcional à velocidade de propagação de chama, sendo dado por

$$\dot{m} = \rho_o A S_L \tag{7.7}$$

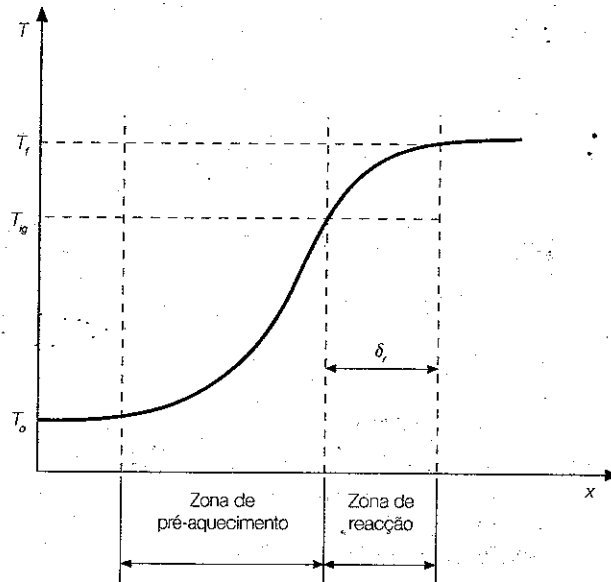
em que ρ_o é a massa volúmica dos reagentes à temperatura inicial, T_o . Substituindo (7.7) em (7.6) e explicitando S_L , obtém-se a expressão de Mallard e Le Châtelier para a velocidade de propagação de chama laminar:

$$S_L = \frac{\lambda}{\rho_o c_p} \frac{T_f - T_{ig}}{T_{ig} - T_o} \frac{1}{\delta_r} \tag{7.8}$$

A espessura da zona de reacção é desconhecida, mas pode ser relacionada com a velocidade de propagação de chama. De facto, o caudal mássico está relacionado com a taxa de reacção, sendo igual à massa de mistura que reage por unidade de tempo, isto é,

$$\rho_o A S_L = \left(\frac{m_{tot}}{m_{fu}} R_{fu} \right) A \delta_r \tag{7.9}$$

Figura 7.7
Variação da temperatura ao longo de uma chama de pré-mistura laminar de acordo com a teoria de Mallard e Le Châtelier.



Daqui resulta que

$$S_L = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho_o c_p} \frac{T_f - T_{ig}}{T_{ig} - T_o} \frac{m_{tot} R_{fu}}{m_{fu} \rho_o}} \propto \sqrt{\frac{\alpha_o R_{fu}}{\rho_o}} \tag{7.10}$$

em que α_o é a difusibilidade térmica definida como $\lambda/(\rho_o c_p)$. Esta análise mostra que a velocidade de propagação de chama laminar é proporcional à raiz quadrada da difusibilidade térmica e da taxa de reacção, o que constitui um dos resultados mais importantes das teorias de chamas laminares. Além disso, da equação (7.8) conclui-se que

$$\delta_r \propto \frac{\alpha_o}{S_L} \tag{7.11}$$

Uma limitação importante da teoria de Mallard e Le Châtelier é a utilização de uma temperatura de ignição. A temperatura de ignição é função das condições experimentais, como foi visto no capítulo anterior. Consequentemente, não existe uma definição objectiva de temperatura de ignição numa chama.

7.5.2 Teoria de difusão de Tanford e Pease

Tanford e Pease, cuja teoria remonta a 1947, assumiram que é a taxa de difusão de radicais para os reagentes que determina a velocidade de propagação de chama laminar, e não o gradiente de temperatura, como postulado pelas teorias térmicas. Consideraram dois mecanismos para o aparecimento de radicais na zona da chama. Num deles, os radicais são formados localmente por dissociação térmica. No outro, surgem por difusão a partir da região onde a reacção atingiu condições de equilíbrio. Cálculos efectuados para misturas húmidas de $CO-O_2-N_2$ conduziram à conclusão que o segundo mecanismo era dominante. Com base nestes resultados, e mediante a introdução de diversas hipóteses simplificativas, estabeleceram a seguinte equação para a velocidade de propagação de chama laminar:

$$S_L = \sqrt{\frac{x_{reag}}{x_{prod}} \frac{p}{R_o T} \sum_i \frac{k_i p_i D_{i,u}^M}{B'_i}} \tag{7.12}$$

Nesta equação, k_i é a constante de reacção para o consumo do radical i , $D_{i,u}^M$ é a difusibilidade mássica desse radical à temperatura dos reagentes e B'_i é uma função da velocidade de propagação de chama S_L . A dependência de B'_i em S_L torna a equação (7.12) implícita, o que requer um método iterativo para a determinação de S_L .

No caso de chamas de hidrocarbonetos, a equação anterior é modificada através da inclusão de um factor, r , que traduz o número total de moles de vapor de água e dióxido de carbono formadas por cada mole do hidrocarboneto, e de uma única constante $k = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{11} \text{ cm}^3/(\text{mol s})$ para o H, OH e O:

$$S_L = \frac{x_{\text{reag}}}{x_{\text{prod}}} \frac{p}{R_0 T} k \left(\frac{P_H D_{H,u}^M}{B'_H} + \frac{P_{OH} D_{OH,u}^M}{B'_{OH}} + \frac{P_O D_{O,u}^M}{B'_O} \right) \quad (7.13)$$

A comparação da velocidade de propagação de chama prevista pela equação (7.12) com dados experimentais obtidos em misturas húmidas de $\text{CO-O}_2\text{-N}_2$ mostra que o erro resultante da utilização daquela equação é, em geral, inferior a 25%. Precisão semelhante foi obtida para chamas de hidrogénio.

As teorias térmica e de difusão motivaram intenso trabalho experimental com vista à determinação da influência da temperatura e da pressão na velocidade de propagação de chama, de modo a descobrir qual das teorias era correcta. Na teoria térmica, o aumento da temperatura inicial provoca um aumento da temperatura final e, portanto, maior é a taxa de reacção e a velocidade da chama. De modo semelhante, na teoria de difusão, o aumento da temperatura inicial provoca um aumento da dissociação, e portanto da concentração de radicais que se difundem, com o conseqüente aumento da velocidade de propagação da chama. Conseqüentemente, os dados experimentais relativos ao efeito do aumento da temperatura e da pressão não conduziram a resultados conclusivos, verificando-se que ambas as teorias explicam esses efeitos.

7.5.3 Teoria de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov

A teoria de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov pode ser considerada uma extensão da teoria de Mallard e Le Châtelier. A chama continua a ser dividida em duas zonas, a zona de pré-aquecimento e a zona de reacção. Contudo, em vez de considerar apenas condução de calor, a teoria de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov tem também em conta a difusão das espécies, embora ignore a difusão de radicais e o seu efeito na taxa de reacção. A temperatura de ignição, acima da qual ocorrem praticamente todas as reacções exotérmicas, é assumida como muito próxima da temperatura adiabática de chama, sendo a taxa de reacção calculada a esta temperatura. Para além disso, é assumido que a chama é unidimensional, o regime é estacionário, a pressão é constante, tal como λ e c_p , o número de Lewis é unitário e a combustão pode ser descrita pela reacção global (4.58).

Nestas condições, considerando como desprezável a radiação térmica, a equação da energia (4.92) toma a forma

$$\rho u \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} \quad (7.14)$$

Para uma reacção global, o último termo desta equação pode ser simplificado do seguinte modo

$$\begin{aligned} - \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i &= -h_{fu} M_{fu} \dot{\omega}_{fu} - h_{O_2} M_{O_2} \dot{\omega}_{O_2} - h_{prod} M_{prod} \dot{\omega}_{prod} \\ &= [-h_{fu} - h_{O_2} s + h_{prod} (1+s)] M_{fu} \dot{\omega}_{fu} = \Delta h_R R_{fu} = -Q_p R_{fu} \end{aligned} \quad (7.15)$$

Assim, como por hipótese λ e c_p são constantes, a equação da energia (7.14) pode ser escrita como

$$\dot{m} \frac{dT}{dx} = \frac{\lambda}{c_p} \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{Q_p R_{fu}}{c_p} \quad (7.16)$$

em que \dot{m} é o caudal mássico, tendo sido considerado que a área normal à direcção de propagação de chama é unitária.

Como condições de fronteira, tem-se $T = T_0$ para $x \rightarrow -\infty$ e $T = T_f$ para $x \rightarrow +\infty$.

A equação de conservação para a fracção mássica de combustível (4.80b), de acordo com as hipóteses simplificativas acima referidas, escreve-se como

$$\rho u \frac{dy_{fu}}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\rho D_{fu}^M \frac{dy_{fu}}{dx} \right) + R_{fu} \quad (7.17)$$

Como o número de Lewis é unitário, então $\rho D_{fu}^M = \rho D^M = \lambda / c_p = \text{constante}$, pelo que

$$\dot{m} \frac{dy_{fu}}{dx} = \rho D^M \frac{d^2 y_{fu}}{dx^2} + R_{fu} \quad (7.18)$$

As condições de fronteira são $y_{fu} = y_{fu,0}$ para $x \rightarrow -\infty$ e $y_{fu} = 0$ para $x \rightarrow +\infty$, em que $y_{fu,0}$ representa a fracção mássica de combustível nos reagentes.

A resolução da equação (7.18) é desnecessária, porquanto a fracção mássica de combustível pode ser calculada a partir do campo de temperaturas governado pela equação (7.16). Para verificarmos que assim é, podemos de-

finir as seguintes variáveis auxiliares:

$$T^* = \frac{c_p(T - T_o)}{Q_p} \quad (7.19a)$$

$$y^* = y_{fu,o} - y_{fu} \quad (7.19b)$$

Introduzindo estas variáveis em (7.16) e (7.18), respectivamente, obtém-se

$$\dot{m} \frac{dT^*}{dx} = \frac{\lambda}{c_p} \frac{d^2 T^*}{dx^2} - R_{fu} \quad (7.20)$$

$$\dot{m} \frac{dy^*}{dx} = \rho D^M \frac{d^2 y^*}{dx^2} - R_{fu} \quad (7.21)$$

Estas equações são idênticas, uma vez que $Le = 1$. Por sua vez, as condições de fronteira de (7.20) são $T^* = 0$ para $x \rightarrow -\infty$ e $T^* = c_p(T_f - T_o)/Q_p$ para $x \rightarrow +\infty$, ao passo que as condições de fronteira de (7.21) são $y^* = 0$ para $x \rightarrow -\infty$ e $y^* = y_{fu,o}$ para $x \rightarrow +\infty$. Daqui resulta que, uma vez calculado T^* através da resolução da equação (7.20), tanto a equação (7.21) como as suas condições de fronteira são satisfeitas para $y^* = T^*$, isto é, para

$$\frac{c_p(T - T_o)}{Q_p} = y_{fu,o} - y_{fu} \quad (7.22)$$

ou, de modo equivalente,

$$y_{fu} Q_p + c_p T = y_{fu,o} Q_p + c_p T_o = c_p T_f \quad (7.23)$$

Consequentemente, y_{fu} pode ser calculado através de (7.22) ou (7.23), dispensando a resolução da equação (7.18). As relações (7.22) e (7.23) só são válidas se a chama for adiabática, hipótese esta que foi assumida ao estabelecer a equação (7.14).

Vamos, então, resolver a equação (7.16). Para isso, vamos admitir que na zona de pré-aquecimento não existe reacção química, e que na zona de reacção os termos de difusão e de energia libertada na reacção química são dominantes, podendo o termo convectivo ser desprezado. Assim, colocando a origem do sistema de coordenadas, $x = 0$, na interface entre a zona de pré-aquecimento e a zona de reacção, tem-se

- Zona de pré-aquecimento

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{\dot{m} c_p}{\lambda} \frac{dT}{dx} = 0 \quad (7.24)$$

Condições de fronteira: $T = T_o$ para $x \rightarrow -\infty$ e $T = T_i$ para $x = 0$

- Zona de reacção

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{Q_p R_{fu}}{\lambda} = 0 \quad (7.25)$$

Condições de fronteira: $T = T_i$ para $x = 0$ e $T = T_f$ para $x \rightarrow +\infty$

Uma vez que temos agora duas equações de segunda ordem para resolver, (7.24) e (7.25), necessitamos de quatro condições de fronteira. As quatro condições atrás indicadas envolvem uma quantidade desconhecida, T_f . Na realidade, é como se só tivéssemos apresentado as condições de fronteira para $x \rightarrow -\infty$ e $x \rightarrow +\infty$ e a condição de continuidade da temperatura em $x = 0$. Para resolvermos o problema é necessária uma condição adicional em $x = 0$, concretamente a continuidade do fluxo de calor:

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0^-} = \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0^+} \quad (7.26)$$

Integrando uma vez a equação (7.24) obtém-se

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\dot{m} c_p}{\lambda} T + \text{constante} \quad (7.27)$$

A constante de integração pode determinar-se através da aplicação da condição de fronteira para $x \rightarrow -\infty$, o que conduz a

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\dot{m} c_p}{\lambda} (T - T_o) \quad (7.28)$$

Na interface entre a zona de pré-aquecimento e a zona de reacção tem-se

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\dot{m} c_p}{\lambda} (T_i - T_o) \quad (7.29)$$

Nikolay Nikolayevich Semenov (1896 - 1986)

Físico e químico russo, nascido em Saratov, graduou-se em física na Universidade de São Petersburgo em 1917. Nos anos seguintes combateu na guerra civil russa e em 1920 regressou a São Petersburgo, ao Instituto Físico-Técnico, onde foi responsável pelo laboratório de fenómenos electrónicos. Lecionou no Instituto Politécnico de São Petersburgo, onde se tornou professor em 1928. Organizou o Instituto de Química-Física da Academia Russa das Ciências e foi o seu primeiro director em 1931. No ano seguinte tornou-se membro efectivo da Academia Russa das Ciências. Foi professor na Universidade Estatal de Moscovo desde 1944. Desenvolveu um trabalho importante em física molecular, tendo descoberto um método para medir o campo magnético de um núcleo atómico. Estudou a cinética da condensação e adsorção de vapores, a ionização de gases e a propagação de ondas resultantes de explosões. Contudo, o seu trabalho mais famoso foi sobre o mecanismo das reacções químicas, incluindo uma análise exaustiva da aplicação da teoria das reacções em cadeia em processos de combustão. Escreveu diversos livros importantes sobre estas matérias. Foi eleito membro da Chemical Society (Londres), membro estrangeiro da Royal Society e das Academias Americana, Indiana, Alemã e Húngara das Ciências. Foi galardoado com o prémio Nobel da Química em 1956 pelo seu trabalho sobre o mecanismo das reacções químicas.



Yakov Borisovich Zeldovich (1914 - 1987)

Físico soviético, nascido em Minsk, na actual Bielorrússia, foi um autodidacta que não seguiu os estudos tradicionais. Obteve dois doutoramentos no Instituto de Química-Física da Academia das Ciências da URSS, para onde entrara aos 17 anos como assistente de laboratório: um em 1936, sobre adsorção e catalise em superfícies heterogéneas, e o outro, três anos depois, sobre o mecanismo de formação do óxido de azoto que ficou conhecido por mecanismo de Zeldovich. Entre 1937 e 1948 trabalhou em combustão, nas áreas de ignição e detonação, ondas de choque e dinâmica de gases. Em 1939-1940 obteve resultados importantes sobre reacções nucleares em cadeia, tendo-se juntado em 1943 ao projecto de armamento nuclear soviético. Desde

1952 dedicou-se à física nuclear, tendo previsto o decaimento beta do mesão ρ . A partir de 1965 trabalhou em astrofísica e cosmologia física, em particular na teoria da evolução do universo, propriedades da radiação cósmica de fundo de microondas, estrutura do universo em grandes escalas e buracos negros. Recebeu numerosos prémios e condecorações, incluindo as medalhas Kurchatov (física nuclear, 1977), Bruce (astronomia, 1983), B. Luis (explosões e ondas de choque, 1984), Royal Astronomical Society (1984), Robertson (cosmologia, 1985) e P. Dirac do International Center of Theoretical Physics. Foi eleito membro correspondente da Academia Russa das Ciências em 1946, membro efectivo em 1958 e membro estrangeiro da Royal Society (Londres), da American Academy of Science and Arts e da U.S.A. National Academy of Sciences.



Para integrarmos a equação (7.25) é conveniente ter em atenção que

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 = 2 \left(\frac{dT}{dx} \right) \frac{d^2T}{dx^2} \quad (7.30)$$

Multiplicando ambos os membros de (7.25) por $2 dT/dx$ resulta

$$2 \frac{dT}{dx} \frac{d^2T}{dx^2} = 2 \frac{dT}{dx} \frac{Q_p R_{fu}}{\lambda} \quad (7.31)$$

e fazendo uso da igualdade (7.30) obtém-se

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 = 2 \frac{dT}{dx} \frac{Q_p R_{fu}}{\lambda} \quad (7.32)$$

Integrando ambos os membros desta equação entre $x = 0$, onde $T = T_p$, e $x \rightarrow +\infty$, onde $T = T_f$, ficamos com

$$\left[- \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 \right]_{x=0} = 2 \frac{Q_p}{\lambda} \int_{T_f}^{T_p} R_{fu} dT \quad (7.33)$$

Introduzindo o gradiente de temperaturas na origem, dado pela equação (7.29), na equação (7.33) obtém-se

$$\frac{\dot{m} c_p}{\lambda} (T_f - T_o) = \left[-2 \frac{Q_p}{\lambda} \int_{T_f}^{T_p} R_{fu} dT \right]^{1/2} \quad (7.34)$$

Uma vez que, conforme referido anteriormente, esta teoria assume que T_i é muito próximo de T_p , então tem-se aproximadamente

$$\frac{\dot{m} c_p}{\lambda} (T_f - T_o) = \left[-2 \frac{Q_p}{\lambda} \int_{T_f}^{T_i} R_{fu} dT \right]^{1/2} \quad (7.35)$$

Assim, atendendo a (7.7) e a que a área normal à direcção de propagação da chama foi tomada como unitária, a velocidade de propagação de chama laminar é dada por

$$S_L = \frac{\dot{m}}{\rho_o} = \left[\frac{2\lambda Q_p}{\rho_o^2 c_p^2 (T_f - T_o)^2} \int_{T_f}^{T_i} R_{fu} dT \right]^{1/2} \quad (7.36)$$

Sendo c_p constante, o poder calorífico pode ser expresso de acordo com a equação (2.45). Obtém-se assim

$$S_L = \left[\frac{2\alpha_o \frac{m_{tot}}{m_{fu}}}{\rho_o (T_f - T_o)} \int_{T_i}^{T_f} R_{fu} dT \right]^{1/2} \quad (7.37)$$

Dado que na zona de pré-aquecimento a taxa de reacção é desprezável, então

$$\int_{T_i}^{T_f} R_{fu} dT \approx \int_{T_o}^{T_f} R_{fu} dT \quad (7.38)$$

pele que a velocidade de propagação de chama laminar se pode exprimir do seguinte modo:

$$S_L = \left[-2\alpha_o \frac{m_{tot}}{m_{fu}} \frac{\bar{R}_{fu}}{\rho_o} \right]^{1/2} \quad (7.39)$$

em que a taxa de reacção média, \bar{R}_{fu} , é definida como

$$\bar{R}_{fu} = \frac{\int_{T_o}^{T_f} R_{fu} dT}{T_f - T_o} \quad (7.40)$$

Verifica-se, assim, que a velocidade de propagação de chama laminar é proporcional à raiz quadrada da difusibilidade térmica e da taxa de reacção do combustível, à semelhança do que se concluiu pela teoria de Mallard e Le Châtelier. Simplesmente, enquanto a teoria de Mallard e Le Châtelier não especifica a temperatura à qual a taxa de reacção deve ser determinada, na presente teoria a taxa de reacção é um valor médio, prevalecendo o valor da taxa de reacção a temperaturas próximas da temperatura da chama, T_f , em virtude da influência dominante do termo exponencial na taxa de reacção. O facto de S_L ser proporcional a $(-\alpha_o \bar{R}_{fu})^{1/2}$ mostra que é a difusão de calor (e de massa) que provoca a propagação da chama, isto é, o mecanismo de propagação da chama é um mecanismo difusivo (Glassman, 1996). A taxa de reacção determina a espessura da zona de reacção e, consequentemente, o gradiente de temperaturas.

Spalding (1979) deduziu a expressão (7.39) para S_L através de um método ligeiramente diferente, em que postula um perfil de temperaturas linear entre T_o e T_f , com um declive igual a $(T_f - T_o)/\delta_L$, sendo δ_L a espessura de chama laminar.

A espessura de chama pode ser estimada através da integração da equação (7.16) entre os dois extremos da chama, distanciados de δ_L , tomando $T = T_o$ e $dT/dx = 0$ do lado dos reagentes e $T = T_f$ e $dT/dx = 0$ do lado dos produtos. Obtém-se deste modo

$$\dot{m}(T_f - T_o) = -\frac{Q_p \bar{R}_{fu}}{c_p} \delta_L \quad (7.41)$$

Substituindo \dot{m} por $\rho_o S_L$, usando Q_p dado pela equação (2.45) e exprimindo \bar{R}_{fu} em função de S_L com base na equação (7.39) resulta

$$\rho_o S_L (T_f - T_o) = \frac{\frac{m_{tot}}{m_{fu}} c_p (T_f - T_o)}{c_p} \left[\frac{S_L^2 \rho_o}{2\alpha_o \frac{m_{tot}}{m_{fu}}} \right] \delta_L \quad (7.42)$$

Simplificando esta equação obtém-se

$$\delta_L = \frac{2\alpha_o}{S_L} \quad (7.43)$$

A presente teoria, à semelhança das anteriores, não prevê valores precisos para a velocidade de propagação de chama, mas permite uma análise qualitativa e a identificação dos parâmetros que influenciam essa velocidade.

7.5.4 Cálculo da velocidade de propagação de chama laminar a partir das equações de conservação

As teorias apresentadas anteriormente foram desenvolvidas antes do uso generalizado dos computadores. Actualmente, é comum recorrer a métodos numéricos para resolver as equações de conservação da massa, quantidade de movimento, energia e transporte das espécies químicas, as quais foram apresentadas no Capítulo 4. Esses métodos não serão abordados neste texto, podendo ser consultados, para esse efeito, os livros de Oran e Boris (2001) ou de Poinso e Veynante (2001). Para resolver as equações de conservação é necessário conhecer as condições de fronteira, definir o mecanismo detalhado ou reduzido de reacção, e especificar as propriedades termodinâmicas e de transporte das espécies químicas.

A grande maioria dos estudos para chamas laminares diz respeito a problemas unidimensionais. Com efeito, esses estudos têm geralmente fins de investigação e não de aplicação industrial, dado que a generalidade das chamas com interesse industrial são turbulentas. Um dos programas computacionais mais divulgado para modelação de chamas de pré-mistura, unidi-

mensionais, é o PREMIX (Kee *et al.*, 1985), incluído no software CHEMKIN. Um outro programa também bastante popular é o RUN-1DL (Rogg, 1993), incluído no software COSILAB.

A Figura 7.8 mostra os perfis de temperatura, taxa de libertação de calor e frações molares das espécies calculados para uma chama de propano e ar, em proporção estequiométrica, à pressão atmosférica, com os reagentes à temperatura inicial de 25 °C. A espessura da chama pode ser definida como a distância entre o ponto onde se começa a observar um aumento de temperatura, ou uma diminuição da fracção molar dos reagentes, e o ponto onde a extrapolação do perfil da taxa de libertação de calor, na zona onde se observa uma queda abrupta dessa taxa, intersecta o eixo das abcissas do gráfico. A curva da taxa de libertação de calor não decresce abruptamente para zero, pois apesar de o combustível ter sido completamente consumido, há ainda alguma libertação de calor provocada por reacções de recombinação de radicais. A interface entre a zona de pré-aquecimento e a zona de reacção corresponde ao ponto onde a taxa de libertação de calor começa a aumentar significativamente.

Com base nestes critérios, para a chama cujos perfis estão representados na Figura 7.8, a espessura da chama é cerca de 0,6 mm, tendo a zona de pré-aquecimento e a zona de reacção espessuras semelhantes de aproximadamente 0,3 mm. Contudo, não existe uma separação nítida entre as zonas de pré-aquecimento e de reacção, como é admitido nas teorias de Mallard e Le Châtelier e de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov. Por exemplo, existe uma quantidade de CO apreciável na interface definida com base no critério acima definido e embora a taxa de libertação de calor máxima se verifique próximo da temperatura máxima da chama (ignorando o aumento da temperatura a jusante da chama, resultante das reacções de recombinação de radicais), a temperatura de ignição, ao contrário do postulado pelas teorias apresentadas anteriormente, não é próxima da temperatura da chama.

O radical HO_2 , formado a partir de átomos de hidrogénio que se difunde para a zona de pré-aquecimento, apresenta um máximo imediatamente a montante da zona de reacção. O radical H_2O_2 , cujo perfil não é apresentado na figura, forma-se e decompõe-se de seguida em radicais OH na gama de temperaturas 900-1000 K. Nesta gama de temperaturas assiste-se também a um rápido decréscimo da fracção molar de propano, que desaparece completamente muito antes do fim da zona de reacção, e ao aparecimento das reacções de ramificação de cadeia. Isto origina um aumento abrupto das fracções molares dos radicais O, H e OH, bem como a formação de diversos compostos de carbono (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_2) resultantes do consumo de propano. Por sua vez, o consumo destes compostos de carbono, bem como o consumo progressivo de CO, originam um aumento significativo da fracção molar de CO_2 .

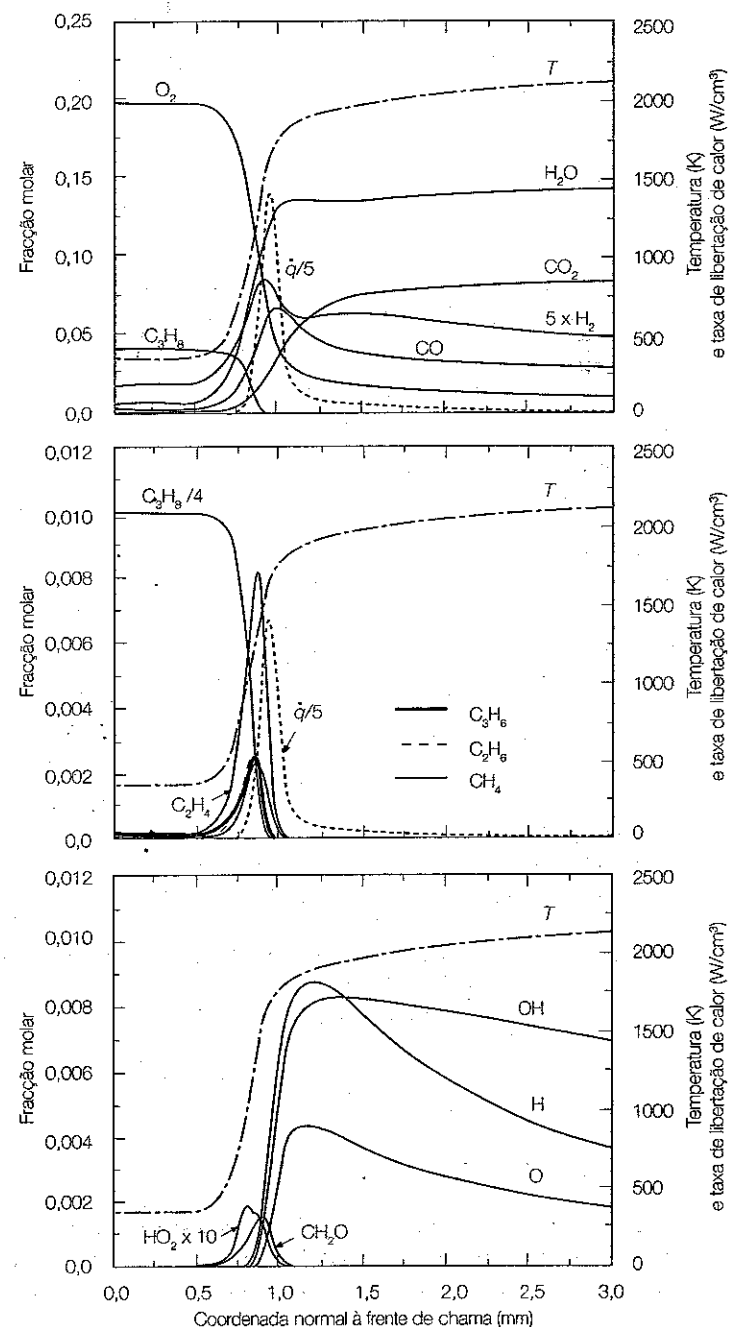


Figura 7.8 Perfis de temperatura, taxa de libertação de calor e fracções molares das espécies químicas calculados para uma chama de pré-mistura laminar, unidimensional, de propano e ar. Os reagentes encontram-se à pressão atmosférica, a 25 °C, e em proporção estequiométrica. (Extraído de Glassman, 1996.)

	$S_{L,ref}$ (m/s)	α_T	α_p
Metano ($\phi = 0,8$)	0,259	2,105	-0,504
Metano ($\phi = 1,0$)	0,360	1,612	-0,374
Metano ($\phi = 1,2$)	0,314	2,000	-0,438
Propano ($0,8 \leq \phi \leq 1,5$)	$0,34 - 1,38 (\phi - 1,08)^2$	$2,18 - 0,8 (\phi - 1)$	$-0,16 + 0,22 (\phi - 1)$

Tabela 7.1

Parâmetros que entram na correlação (7.44) para a velocidade de propagação de chama laminar. Os valores para o metano devem-se a Gu et al. (2000) e são válidos para $1 \leq p \leq 10$ bar e $300 \leq T_o \leq 400$ K. Os valores para o propano foram determinados por Metghalchi e Keck (1982) e são aplicáveis para $0,4 \leq p \leq 50$ bar e $298 \leq T_o \leq 700$ K.

Só existe solução estacionária das equações de conservação quando a velocidade dos reagentes é igual à velocidade de propagação de chama. Matematicamente, isto significa que essa velocidade é um valor próprio do problema. A velocidade de propagação de chama laminar é determinada a partir da massa de mistura que reage por unidade de tempo ($\dot{m} = \rho_o S_L$). Para a chama anterior, nas condições que foram especificadas, a velocidade de propagação de chama obtida pela resolução numérica das equações de conservação é 46,3 cm/s.

7.5.5 Correlações empíricas

A partir de resultados experimentais para uma vasta gama de pressões e temperaturas dos reagentes e para diversos combustíveis, Metghalchi e Keck (1982) estabeleceram a seguinte correlação empírica para a velocidade de propagação de chama laminar:

$$S_L = S_{L,ref} \left(\frac{T_o}{T_{o,ref}} \right)^{\alpha_T} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{\alpha_p} \quad (7.44)$$

Nesta expressão tem-se $T_{o,ref} = 298$ K e $p_{ref} = 1$ atm. Os parâmetros $S_{L,ref}$, α_T e α_p são função do combustível, sendo apresentados na Tabela 7.1 para metano e propano.

A Tabela 7.2 apresenta valores da velocidade de propagação de chama para alguns dos combustíveis mais comuns, considerando o ar como oxidante e a mistura em condições PTP.

7.6 FACTORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA

7.6.1 Temperatura dos reagentes

A influência da temperatura na velocidade de propagação de chama laminar pode ser analisada com base na equação (7.39). A difusibilidade térmica varia com a temperatura e com a pressão de acordo com a relação

$$\alpha_o \propto \bar{T}^{1,75} p^{-1} \quad (7.45)$$

Combustível	S_L (cm/s)	ϕ no limite inferior de flamabilidade	ϕ no limite superior de flamabilidade	Distância de "quenching" (mm)
Hidrogénio	210	0,10	7,14	0,64
Monóxido de carbono		0,34	6,76	
Metano	40,5	0,46	1,64	2,5
Etano	42,5	0,50	2,72	2,3
Propano	44,0	0,51	2,83	2,0
Acetileno	136	0,19	∞	2,3
Etileno	66	0,41	> 6,1	1,3
Metanol	48	0,48	4,08	1,8

Por sua vez, de acordo com a equação (3.49a), para uma reacção de ordem n tem-se

$$\bar{R}_{fu} \propto p^n T_f^{-n} \exp(-E_a/R_o T_f) \quad (7.46)$$

em que se admitiu que α_o é calculado a uma temperatura média \bar{T} entre T_o e T_f e que \bar{R}_{fu} é calculado à temperatura da chama, T_f , o que é consistente com a teoria de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov, que esteve na base da dedução da equação (7.39). Pela equação dos gases perfeitos tem-se

$$\rho_o \propto p T_o^{-1} \quad (7.47)$$

Substituindo (7.45), (7.46) e (7.47) em (7.39) resulta

$$S_L \propto p^{(n-2)/2} \bar{T}^{0,875} T_o^{0,5} T_f^{-n/2} \exp(-E_a/2R_o T_f) \quad (7.48)$$

Em geral, a influência da temperatura inicial da mistura, T_o , na temperatura final da chama, T_f , não é muito significativa para pequenas variações de T_o (ver Figura 2.5). Assim, se em primeira aproximação supusermos que T_f é independente de T_o , concluímos da relação (7.48) que $S_L \propto (T_o + \text{constante})^{0,875} T_o^{0,5}$.

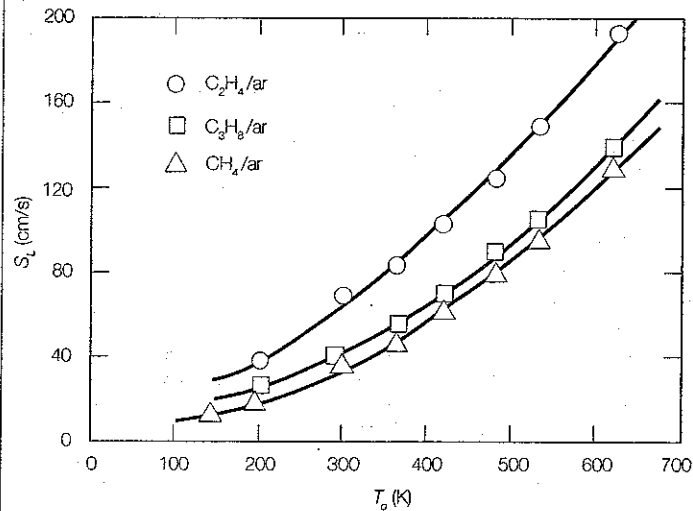
Os dados experimentais apresentados na Figura 7.9 para misturas de hidrocarbonetos em ar mostram que, de facto, a velocidade de propagação de chama laminar varia com a temperatura inicial da mistura de acordo com a relação

$$S_L \propto T_o^m \quad (7.49)$$

Tabela 7.2

Velocidade de propagação de chama, limites de flamabilidade e distâncias de "quenching" para misturas estequiométricas de combustível e ar em condições PTP. (Dados extraídos de Barnett e Hibbard, 1957, e Zabetakis, 1965, para os limites de flamabilidade e a distância de "quenching", e de Law, 1993, para a velocidade de propagação de chama.)

Figura 7.9
Influência da temperatura dos reagentes na velocidade de propagação de chama laminar. (Extraído de Kuo, 1986, com base em Dugger et al., 1955.)



em que o expoente m varia entre 1,5 e 2. O expoente é superior ao previsto pela análise anterior devido ao pequeno aumento de T_f que ocorre quando aumenta T_0 . Esta dependência de S_L em T_0 está de acordo com a correlação empírica de Metghalchi e Keck (1982), traduzida pela equação (7.44), bem como com a seguinte correlação empírica, proposta por Andrews e Bradley (1972) para chamas estequiométricas de metano em ar:

$$S_L \text{ (cm/s)} = 10 + 3,71 \times 10^{-4} T_0^2 \quad (7.50)$$

7.6.2 Temperatura da chama

A temperatura da chama, T_f , influencia de modo muito acentuado a velocidade de propagação de chama, conforme resulta da relação (7.48). Para as energias de activação típicas dos hidrocarbonetos, o termo exponencial nessa relação é dominante e aumenta muito rapidamente com o aumento da temperatura. Este efeito é comprovado através dos resultados apresentados na Figura 7.10.

A influência de T_f em S_L é também facilmente explicável pela teoria de difusão de radicais de Tanford e Pease. De facto, para temperaturas de chama elevadas observa-se a dissociação dos produtos da combustão, com o aparecimento de radicais. Estes radicais promovem as reacções de ramificação de cadeia que sustentam a reacção e, conseqüentemente, a propagação da chama. Quanto maior é a temperatura, maiores são o grau de dissociação e

Exemplo 7.2

Reconsidere o problema apresentado no Exemplo 6.2 (cálculo do raio crítico requerido para a ignição de uma mistura estequiométrica de propano, C_3H_8 , e ar à temperatura de 300 K e pressão de 100 kPa), mas considerando que desconhece a taxa de reacção média \bar{R}_w . Assuma de novo valores de λ e c_p da mistura constantes e iguais a 0,075 W/(m K) e 1200 J/(kg K), respectivamente.

Resolução

À semelhança do Exemplo 6.2, vamos determinar o raio crítico requerido para a ignição da mistura através da equação (6.42):

$$r_{crit} = \sqrt{\frac{3\lambda}{\frac{m_{ox}}{m_b} c_p \bar{R}_w}}$$

Calculemos, então, a taxa de reacção média. A equação (7.39) expressa a velocidade de propagação de chama laminar, S_L , em termos da taxa de reacção média. Explicando \bar{R}_w na equação (7.39) obtém-se

$$\bar{R}_w = -\frac{\rho_0 m_{ox}}{2\alpha_0 m_{ref}} S_L^2 \quad (E7.2-1)$$

Substituindo \bar{R}_w em (6.42) resulta

$$r_{crit} = \frac{1}{S_L} \sqrt{\frac{6\lambda\alpha_0}{\rho_0 c_p}} = \sqrt{6} \frac{\alpha_0}{S_L} \quad (E7.2-2)$$

A velocidade de propagação de chama laminar, S_L , pode ser determinada através da correlação empírica estabelecida por Metghalchi e Keck (1982):

$$S_L = S_{L,ref} \left(\frac{T_0}{T_{0,ref}} \right)^{\alpha_T} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{\alpha_p} \quad (7.44)$$

Nesta equação é $T_{0,ref} = 298$ K, $p_{ref} = 1$ atm e, da Tabela 7.1 para propano e mistura estequiométrica, tem-se $S_{L,ref} = 0,33$ m/s, $\alpha_T = 2,18$ e $\alpha_p = -0,16$. Substituindo estes valores em (7.44) vem

$$S_L = 0,33 \text{ m/s}$$

Para calcular o raio crítico através da equação (E7.2-2), necessitamos ainda do valor de α_0 . Tem-se então:

$$\alpha_0 = \frac{\lambda}{\rho_0 c_p} = \frac{0,075}{1,16 \times 1200} = 5,39 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

em que

$$\rho_o = \frac{p}{RT_o} = \frac{10^5}{287 \times 300} = 1,16 \text{ kg/m}^3$$

Finalmente, o raio crítico requerido para a ignição da mistura combustível é:

$$r_{crit} = \sqrt{6} \frac{5,39 \times 10^{-5}}{0,33} = 0,4 \times 10^{-3} \text{ m}$$

Verifica-se que o valor obtido para o raio crítico requerido para a ignição da mistura neste caso é cerca de 62% inferior ao obtido no Exemplo 6.2.

Exemplo 7.3

Considere uma chama de pré-mistura laminar de propano, C_3H_8 , e ar, em condições estequiométricas, com os reagentes à temperatura de 300 K. Estime a espessura de chama laminar para $p = 1, 10$ e 100 atm. Considere a temperatura adiabática de chama do propano, com os reagentes em condições PTP, igual a 2267 K.

Resolução

Comecemos por calcular a espessura de chama laminar à pressão atmosférica, usando para esse efeito a equação (7.43). Para isso, precisamos, por um lado, da difusibilidade térmica da mistura e, por outro lado, da velocidade de propagação de chama laminar.

A difusibilidade térmica da mistura é

$$\alpha_v = \frac{\lambda(\bar{T})}{\rho_o c_p(\bar{T})}$$

onde \bar{T} representa a temperatura média entre a temperatura dos reagentes e a temperatura adiabática de chama do propano, isto é, $(300 + 2267)/2 = 1284$ K. Admitindo que as propriedades da mistura são aproximadamente iguais às propriedades do ar, o que é uma aproximação razoável em virtude de a massa de ar ser muito superior à de combustível numa mistura estequiométrica, obtém-se, por interpolação da Tabela A3.1, $\lambda = 0,081$ W/(m K) e $c_p = 1187$ J/(kg K). Assim tem-se:

$$\alpha_v = \frac{0,081}{\frac{1,013 \times 10^5}{287 \times 300} \times 1187} = 5,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

A velocidade de propagação de chama laminar, S_L , para estas condições ($T_o = 300$ K e $p = 1$ atm) foi calculada no Exemplo 7.2 através da correlação empírica de Metghalchi e Keck, tendo-se obtido

$$S_L = 0,33 \text{ m/s}$$

Assim, tem-se

$$\delta_L = \frac{2\alpha_v}{S_L} = \frac{2 \times 5,8 \times 10^{-5}}{0,33} = 3,52 \times 10^{-4} \text{ m}$$

Vamos agora deduzir uma expressão que nos permita calcular a espessura de chama laminar a uma dada pressão, neste caso a 10 e 100 atm, a partir do seu valor à pressão atmosférica. Aplicando a equação (7.43) a duas pressões distintas e dividindo membro a membro as equações resultantes obtém-se

$$\frac{\delta_L(x \text{ atm})}{\delta_L(1 \text{ atm})} = \frac{\alpha_v(x \text{ atm}) S_L(1 \text{ atm})}{\alpha_v(1 \text{ atm}) S_L(x \text{ atm})}$$

ou seja

$$\frac{\delta_L(x \text{ atm})}{\delta_L(1 \text{ atm})} = \frac{\left[\frac{\lambda(\bar{T})}{\rho_o c_p(\bar{T})} \right]_{(x \text{ atm})} S_L(1 \text{ atm})}{\left[\frac{\lambda(\bar{T})}{\rho_o c_p(\bar{T})} \right]_{(1 \text{ atm})} S_L(x \text{ atm})}$$

Assumindo que λ e c_p não variam com a pressão e desprezando o efeito da pressão na temperatura adiabática de chama (de facto, para $T_o = 300$ K, o valor da temperatura adiabática de chama do propano a 100 atm excede o correspondente valor a 1 atm apenas em cerca de 85 K), a equação anterior simplifica-se do seguinte modo

$$\frac{\delta_L(x \text{ atm})}{\delta_L(1 \text{ atm})} = \frac{[\rho_o]_{(1 \text{ atm})} S_L(1 \text{ atm})}{[\rho_o]_{(x \text{ atm})} S_L(x \text{ atm})}$$

Se considerarmos o gás como ideal vem

$$\frac{\delta_L(x \text{ atm})}{\delta_L(1 \text{ atm})} = \frac{\left[\frac{p}{RT_o} \right]_{(1 \text{ atm})} S_L(1 \text{ atm})}{\left[\frac{p}{RT_o} \right]_{(x \text{ atm})} S_L(x \text{ atm})} = \frac{[p]_{(1 \text{ atm})} S_L(1 \text{ atm})}{[p]_{(x \text{ atm})} S_L(x \text{ atm})}$$

Recorrendo à equação (7.44), com $\alpha_T = 2,18$ e $\alpha_p = -0,16$ para propano em condições estequiométricas (ver Tabela 7.1), a razão entre as velocidades de propagação de chama laminar a duas pressões distintas pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{S_L(1 \text{ atm})}{S_L(x \text{ atm})} = \frac{\left[\left(\frac{T_o}{T_{o,ref}} \right)^{2,18} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{-0,16} \right]_{(1 \text{ atm})}}{\left[\left(\frac{T_o}{T_{o,ref}} \right)^{2,18} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{-0,16} \right]_{(x \text{ atm})}} = \left[\frac{p^{-0,16}}{p^{-0,16}} \right]_{(1 \text{ atm})}$$

Substituindo este resultado na equação anterior vem

$$\frac{\delta_L(x \text{ atm})}{\delta_L(1 \text{ atm})} = \frac{[p]_{(1 \text{ atm})} [p^{-0,16}]_{(1 \text{ atm})}}{[p]_{(x \text{ atm})} [p^{-0,16}]_{(x \text{ atm})}} = \left[\frac{p^{0,84}}{p^{0,84}} \right]_{(1 \text{ atm})}$$

e, portanto, a relação entre a espessura de chama laminar a uma dada pressão e o correspondente valor à pressão atmosférica é:

$$\delta_L(x \text{ atm}) = \delta_L(1 \text{ atm}) \times \frac{1}{[p^{0,84}]_{(x \text{ atm})}}$$

Podemos, finalmente, calcular a espessura de chama laminar para as duas pressões dadas no enunciado, obtendo-se

$$\delta_L(10 \text{ atm}) = 3,52 \times 10^{-4} \times \frac{1}{10^{0,84}} = 5,1 \times 10^{-5} \text{ m}$$

e

$$\delta_L(100 \text{ atm}) = 3,52 \times 10^{-4} \times \frac{1}{100^{0,84}} = 7,4 \times 10^{-6} \text{ m}$$

Verifica-se, portanto, que a espessura de chama laminar diminui com o aumento da pressão.

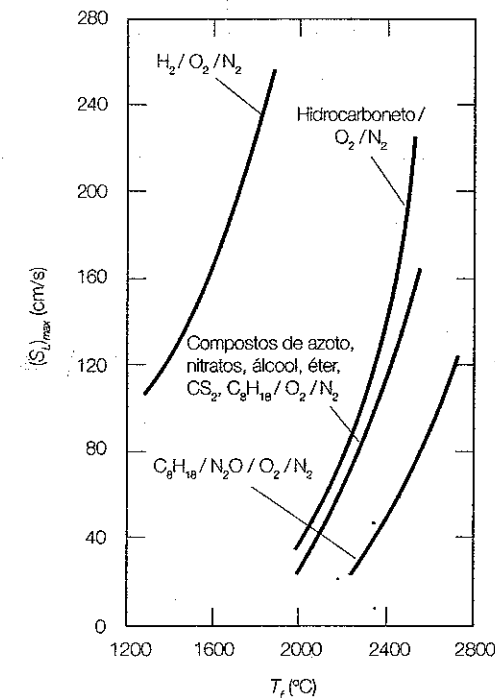


Figura 7.10
Influência da temperatura da chama na velocidade de propagação de chama laminar. (Extraído de Kuo, 1986, com base em Sachsse e Bartholomé, 1949.)

a concentração de radicais, pelo que a velocidade de propagação de chama aumenta.

7.6.3 Pressão

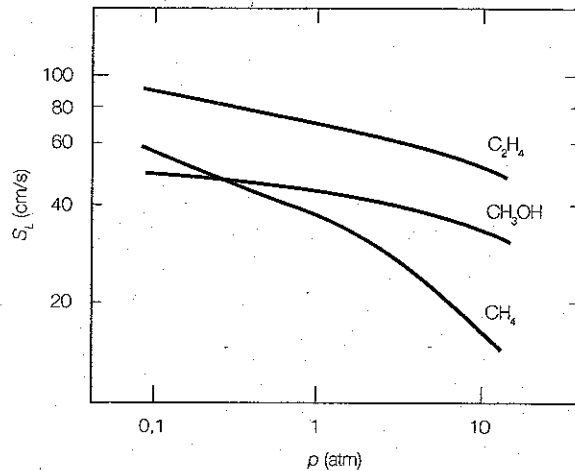
Em face da relação (7.48) somos levados a concluir que $S_L \propto p^{(n-2)/2}$, pelo que, para uma reacção de segunda ordem ($n = 2$), a velocidade de propagação de chama é independente da pressão. A ordem de reacção para reacções globais varia geralmente entre 1,5 e 2,0, sendo a maior parte dos valores experimentais próximos de 1,75. Nestas condições, a velocidade de propagação de chama deverá diminuir com o aumento da pressão. De facto, a correlação empírica de Metghalchi e Keck indica que S_L diminui com o aumento da pressão e o mesmo sucede com a seguinte relação de Andrews e Bradley (1972) para chamas estequiométricas de metano em ar:

$$S_L \text{ (cm/s)} = 43 [p \text{ (atm)}]^{-0,5} \quad (7.51)$$

Esta correlação conduz a resultados em bom acordo com os experimentais para pressões superiores a 5 atm.

Figura 7.11

Influência da pressão na velocidade de propagação de chama laminar. (Resultados numéricos de Westbrook e Dryer, 1984.)



A Figura 7.11 mostra os resultados de cálculos numéricos da velocidade de propagação de chama usando mecanismos de reação detalhados. Estes resultados são consistentes com dados experimentais e com a análise anterior.

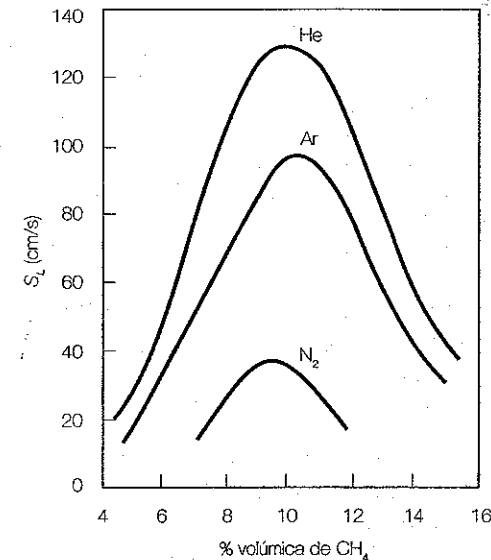
7.6.4 Difusibilidade térmica e calor específico

A influência da difusibilidade térmica na velocidade de propagação de chama é facilmente identificável através da equação (7.39): $S_L \propto \sqrt{\alpha_0}$. Esta influência é comprovada pelos resultados experimentais apresentados na Figura 7.12. Esses resultados foram obtidos para chamas de metano com três oxidantes diferentes: misturas de oxigênio/azoto, oxigênio/árgon e oxigênio/hélio. A fração molar de oxigênio no oxidante foi sempre mantida igual a 0,21, isto é, igual à fração molar de oxigênio no ar.

O hélio e o árgon são gases monoatômicos, com o mesmo calor específico. Como, além disso, a energia libertada na combustão é independente do oxidante, então T_f é também o mesmo para as chamas cujo oxidante contém hélio ou árgon. Consequentemente, a taxa de reação é também a mesma, sendo a diferença entre as velocidades de propagação dependente apenas da difusibilidade térmica e da massa volúmica. Ora o hélio tem uma condutibilidade térmica superior e uma massa volúmica bastante inferior à do árgon, pelo que a sua difusibilidade térmica é bastante superior. Daqui se conclui que a velocidade de propagação de chama quando o oxidante é a mistura de oxigênio/hélio é maior do que quando o oxidante é a mistura oxigênio/árgon.

O calor específico do oxidante influencia a temperatura da chama, T_f . Comparando as chamas em que os oxidantes são oxigênio/árgon e oxigênio/

Figura 7.12
Velocidade de propagação de chama laminar para chamas de metano em misturas de oxigênio/azoto, oxigênio/árgon e oxigênio/hélio. (Extraído de Clingman et al., 1953.)



/azoto, tem-se que o calor específico do azoto (gás diatômico) é superior ao do árgon (gás monoatômico), o que implica que T_f é inferior para oxigênio/azoto (ver equação 7.23), o mesmo sucedendo à taxa de reação. Por outro lado, as difusibilidades térmicas do azoto e do árgon são aproximadamente iguais. A massa volúmica do azoto é inferior à do árgon, mas são da mesma ordem de grandeza. Então, o maior valor de S_L observado quando o oxidante é oxigênio/árgon relativamente a oxigênio/azoto é devido ao maior valor de T_f resultante do menor calor específico do árgon.

7.6.5 Razão de equivalência

A temperatura adiabática de chama é função da razão de equivalência, conforme se viu no Capítulo 2. Assim, o efeito dominante da razão de equivalência na velocidade de propagação de chama advém da variação da temperatura da chama. Uma vez que, para hidrocarbonetos, a temperatura da chama é máxima para uma razão de equivalência unitária ou ligeiramente superior a um (mistura estequiométrica ou ligeiramente rica), o mesmo se verifica para a velocidade de propagação de chama. A Figura 7.13 mostra resultados experimentais que evidenciam este comportamento.

O hidrogênio apresenta uma velocidade de propagação de chama superior à dos hidrocarbonetos. Isso é devido à maior difusibilidade térmica do hidrogênio em relação aos hidrocarbonetos, bem como à mais elevada taxa de reação. O máximo da velocidade de propagação de chama para o hidrogênio ocorre para uma razão de equivalência de cerca de 1,8, isto é, para

Figura 7.13
Influência da razão de equivalência na velocidade de propagação de chama laminar. (Extraído de Glassman, 1996.)

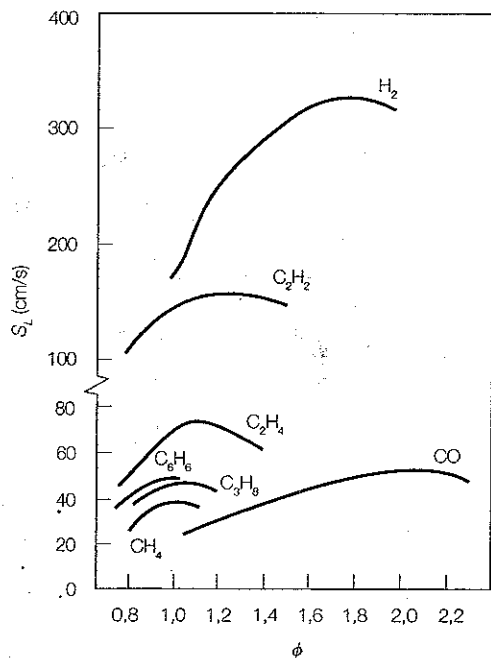
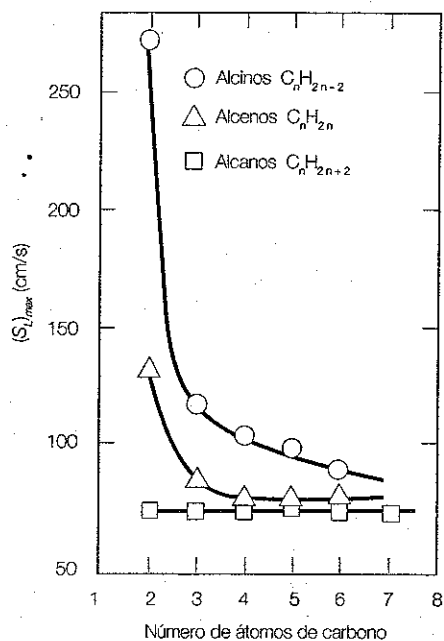


Figura 7.14
Influência do número de átomos de carbono nas moléculas de alcanos, alcenos e alcinos na velocidade de propagação de chama laminar. (Extraído de Reynolds e Gershtein, 1949.)



uma mistura bastante rica, em virtude do aumento substancial da difusibilidade térmica da mistura com o aumento da razão de equivalência.

7.6.6 Tipo de combustível

A Figura 7.14 mostra a influência do número de átomos de carbono nas moléculas de alcanos, alcenos e alcinos na velocidade de propagação de chama. Verifica-se que, para os alcanos, S_L é aproximadamente independente do número de átomos de carbono na molécula. Para os alcenos e alcinos, S_L é maior para os hidrocarbonetos cujas moléculas têm menor número de átomos de carbono, sendo substancialmente maior para o acetileno (C_2H_2) e o etileno (C_2H_4). Contudo, a variação de S_L é sobretudo consequência da variação da difusibilidade térmica e da temperatura da chama, e não da estrutura molecular. Para o metano, a velocidade de propagação de chama é ligeiramente inferior à dos restantes hidrocarbonetos.

7.6.7 Concentração de oxigênio no oxidante

A Figura 7.15 mostra a influência da concentração de oxigênio no oxidante, quando este é uma mistura de oxigênio e azoto. Verifica-se um aumento significativo da velocidade de propagação de chama quando a fração molar

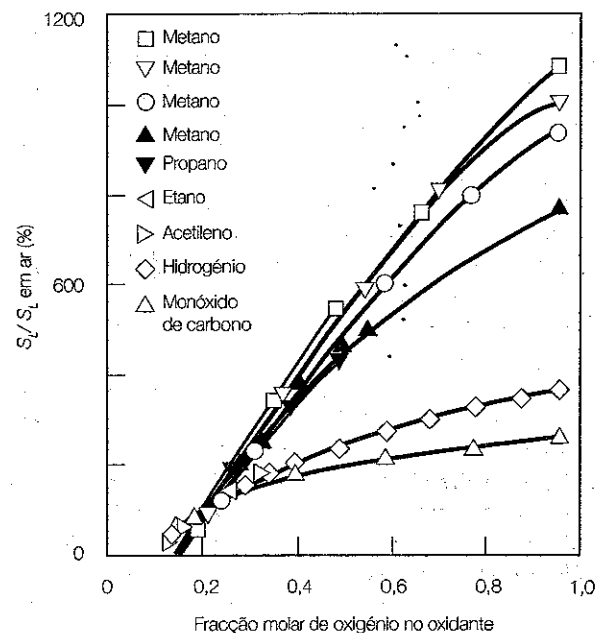


Figura 7.15
Influência da fração molar de oxigênio no oxidante na velocidade de propagação de chama laminar em condições PTP. Em ordenadas está representado, em termos percentuais, o quociente entre a velocidade de propagação de chama da mistura considerada e a velocidade de propagação de chama do mesmo combustível em ar. (Extraído de Zabetakis, 1965.)

de oxigénio no oxidante aumenta desde 0,21 (ar) até 1 (oxigénio puro). Este aumento é da ordem de 10 para metano, 7,5 para propano, 3,4 para hidrogénio e 2,4 para monóxido de carbono. A razão fundamental para o aumento de S_L reside de novo no aumento da temperatura da chama que se verifica quando a concentração de oxigénio aumenta.

7.7 LIMITES DE FLAMABILIDADE

A experiência mostra que numa mistura homogénea de um combustível e um oxidante só é possível haver propagação de chama para uma determinada gama de razões de equivalência. Fora desta gama, a taxa de reacção e a subsequente libertação de energia não são suficientes para auto-sustentar a reacção uma vez retirada a fonte de ignição, pelo que não é possível haver propagação de chama. Os extremos do intervalo de razões de equivalência para o qual é possível ter propagação de chama são designados por limites de flamabilidade ou limites de inflamabilidade. O limite inferior de flamabilidade verifica-se para uma mistura pobre e o limite superior de flamabilidade regista-se para uma mistura rica. Estes limites são geralmente apresentados em termos da percentagem volúmica de combustível na mistura ou da razão de equivalência.

O factor principal que determina os limites de flamabilidade é a competição entre a taxa de libertação de calor resultante da combustão, que é função da taxa de reacção e do poder calorífico do combustível, e a taxa de perda de calor para o meio envolvente. Assim, se a mistura for demasiado pobre ou demasiado rica, a taxa de reacção torna-se demasiado baixa, pelo que a energia libertada na combustão não é suficiente para compensar a energia perdida para o meio. Deste modo, a chama extingue-se quando é removida a fonte de ignição.

Embora possam ser definidos limites de flamabilidade que são uma propriedade da mistura combustível/oxidante, os limites de flamabilidade determinados experimentalmente são influenciados pelo equipamento experimental, ou mais precisamente, pelas perdas de calor que ocorrem nesse equipamento. Geralmente, os limites de flamabilidade são determinados observando a propagação de chama num tubo. Contudo, esses limites podem variar consoante a chama se propague para cima ou para baixo num tubo vertical, ou num tubo horizontal. No caso de um tubo vertical, a impulsão tem influência, bem como o número de Lewis. Os limites de flamabilidade são, em geral, mais alargados no caso da chama se propagar no sentido ascendente, enquanto para tubos horizontais os limites de flamabilidade apresentam valores intermédios entre os da propagação descendente e ascendente em tubos verticais. Além disso, se o diâmetro do tubo for demasiado pequeno pode originar a extinção da chama devido às perdas de calor

Exemplo 7.4

Compare os valores da velocidade de propagação de chama laminar para misturas estequiométricas de metano, CH_4 , e ar e misturas estequiométricas de metano e oxigénio em condições PTP. Considere a temperatura adiabática de chama do metano em ar igual a 2246 K e em oxigénio igual a 3074 K e assuma

$$R_w = -1,3 \times 10^8 \exp(-24\,358/T) [\text{CH}_4]^{0,3} [\text{O}_2]^{1,3} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \text{ s}).$$

No caso da mistura estequiométrica de metano e oxigénio, assuma valores de λ e c_p constantes e iguais a 0,13 W/(m K) e 2050 J/(kg K), respectivamente.

Resolução

Vamos usar a equação (7.39) para calcular a velocidade de propagação de chama laminar, S_L , para ambas as misturas, ou seja:

$$S_L = \left(-2\alpha_0 \frac{m_{\text{tot}} \bar{R}_w}{m_w \rho_0} \right)^{1/2}$$

Começamos por calcular S_L para a mistura estequiométrica de metano e ar. Para isso, precisamos da difusibilidade térmica da mistura, da razão m_{tot}/m_w , da massa volúmica dos reagentes e da taxa média da reacção.

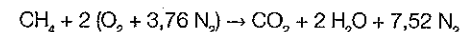
A difusibilidade térmica da mistura é

$$\alpha_0 = \frac{\lambda(\bar{T})}{\rho_0 c_p(\bar{T})}$$

onde \bar{T} representa a temperatura média entre a temperatura dos reagentes e a temperatura adiabática de chama do metano em ar, isto é, $(298 + 2246)/2 = 1272$ K. Admitindo que as propriedades da mistura são aproximadamente iguais às propriedades do ar, à semelhança do que considerámos no Exemplo 7.3, obtém-se, por interpolação da Tabela A3.1, $\lambda = 0,08$ W/(m K) e $c_p = 1185$ J/(kg K). Assim tem-se:

$$\alpha_0 = \frac{0,08}{\frac{1,013 \times 10^5}{287 \times 298} \times 1185} = 5,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

A reacção de combustão do metano, CH_4 , em ar, em condições estequiométricas é (equação 2.19 com $x = 1$ e $y = 4$)



e, portanto, a razão m_{tot}/m_{fu} é:

$$\frac{m_{tot}}{m_{fu}} = \frac{M_{fu} + 2(M_{O_2} + 3,76M_{N_2})}{M_{fu}} = 18,2 \text{ kg de mistura/kg de CH}_4$$

A semelhança do Exemplo 6.2, o valor de \bar{R}_{fu} pode ser calculado recorrendo à equação dada no enunciado da seguinte forma:

$$\bar{R}_{fu} = \frac{\int_{T_0}^{T_{ad}} R_{fu}(T) dT}{T_{ad} - T_0} = \frac{-1,3 \times 10^8 \times \int_{T_0}^{T_{ad}} \exp(-24358/T) [\text{CH}_4]^{-0,3} [\text{O}_2]^{1,3} dT}{T_{ad} - T_0} \quad (\text{E7.4-1})$$

Necessitamos de exprimir as concentrações molares de CH_4 e O_2 em função da temperatura. Procedendo como no Exemplo 6.2, obtém-se:

$$\begin{aligned} [\text{CH}_4] &= x_{\text{CH}_4,0} \frac{p}{R_0 T_0} \left(\frac{T_0}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_0 - T_{ad}} \right) = \\ &= \frac{1}{1 + 2(1 + 3,76)} \frac{1013 \times 10^5}{8,314 \times 298} \left(\frac{298}{T} \frac{T - 2246}{298 - 2246} \right) \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} [\text{O}_2] &= x_{\text{O}_2,0} \frac{p}{R_0 T_0} \left(\frac{T_0}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_0 - T_{ad}} \right) = \\ &= \frac{2}{1 + 2(1 + 3,76)} \frac{1013 \times 10^5}{8,314 \times 298} \left(\frac{298}{T} \frac{T - 2246}{298 - 2246} \right) \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

Substituindo estes resultados na equação (E7.4-1) e calculando o integral numericamente obtém-se:

$$\bar{R}_{fu} = -2,68 \times 10^{-5} \text{ mol/(cm}^2 \text{ s)}$$

Podemos agora, através da equação (7.39), calcular a velocidade de propagação de chama laminar, S_L , para a mistura estequiométrica de metano e oxigénio

$$\begin{aligned} (S_L)_{\text{CH}_4-\text{ar}} &= \left[\left(-2\alpha_0 \frac{m_{tot} \bar{R}_{fu}}{m_{fu} \rho_0} \right)^{1/2} \right]_{\text{CH}_4-\text{ar}} = \\ &= \left[\left(-2 \times 5,7 \times 10^{-5} \times 18,2 \frac{(-2,68 \times 10^{-5} \times 16 \times 10^3)}{\frac{1013 \times 10^5}{287 \times 298}} \right)^{1/2} \right]_{\text{CH}_4-\text{ar}} = 0,027 \text{ m/s} \end{aligned}$$

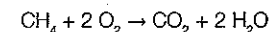
Note que o valor obtido para a velocidade de propagação de chama laminar para uma mistura estequiométrica de metano e ar através do presente método difere significativamente do valor obtido experimentalmente (ver Tabela 7.2). Uma das razões para esta discrepância reside nas hipóteses simplificativas introduzidas no desenvolvimento da equação (7.39).

Vamos agora calcular S_L para a mistura estequiométrica de metano e oxigénio. Seguindo a metodologia usada anteriormente vem sucessivamente:

$$\alpha_0 = \frac{0,13}{\frac{1013 \times 10^5}{312 \times 298} \times 2050} = 5,82 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

considerando, neste caso, o valor de R para a mistura estequiométrica de metano e oxigénio e os valores de λ e c_p para essa mistura, a $\bar{T} = (298 + 3074)/2 = 1686 \text{ K}$, dados no enunciado.

A reacção de combustão do metano, CH_4 , em oxigénio, em condições estequiométricas é



e, portanto, a razão m_{tot}/m_{fu} é:

$$\frac{m_{tot}}{m_{fu}} = \frac{M_{fu} + 2M_{O_2}}{M_{fu}} = 5,0 \text{ kg de mistura/kg de CH}_4$$

Por outro lado, tem-se

$$\begin{aligned} [\text{CH}_4] &= x_{\text{CH}_4,0} \frac{p}{R_0 T_0} \left(\frac{T_0}{T} \frac{T - T_{ad}}{T_0 - T_{ad}} \right) = \\ &= \frac{1}{1 + 2 \times 1} \frac{1013 \times 10^5}{8,314 \times 298} \left(\frac{298}{T} \frac{T - 3074}{298 - 3074} \right) \text{ mol/m}^3 \end{aligned}$$

e

$$[O_2] = x_{O_2,0} \frac{\rho}{R_0 T_0} \left(\frac{T_0 T - T_{ad}}{T T_0 - T_{ad}} \right) =$$

$$= \frac{2}{1 + 2 \times 18,314 \times 298} \left(\frac{298 T - 3074}{T \cdot 298 - 3074} \right) \text{ mol/m}^3$$

E, assim, a nova taxa de reacção média é

$$\bar{R}_y = -2,01 \times 10^{-3} \text{ mol/(cm}^3 \text{ s)}$$

e, finalmente, a velocidade de propagação de chama laminar, S_L , para a mistura estequiométrica de metano e oxigénio é:

$$(S_L)_{CH_4-O_2} = \left[\left(-2\alpha_0 \frac{m_{ox} \cdot \bar{R}_y}{m_u \rho_0} \right)^{1/2} \right]_{CH_4-O_2} =$$

$$= \left[\left(-2 \times 5,82 \times 10^{-5} \times 5,0 \frac{(-2,01 \times 10^{-3} \times 16 \times 10^3)}{\frac{1,013 \times 10^5}{312 \times 298}} \right)^{1/2} \right]_{CH_4-O_2} = 0,131 \text{ m/s}$$

Assim, é:

$$\frac{(S_L)_{CH_4-O_2}}{(S_L)_{CH_4-ar}} = \frac{0,131}{0,027} = 4,85$$

Verifica-se que a velocidade de propagação de chama laminar para a mistura estequiométrica de metano e oxigénio é cerca de cinco vezes superior à velocidade de propagação de chama laminar para a mistura estequiométrica de metano e ar em condições PTP. Este valor é inferior ao observado na Figura 7.15 (da ordem de 10), o que comprova a baixa precisão do presente método, tal como foi referido anteriormente.

através das paredes, conforme se verá na próxima secção, influenciando novamente os limites de flamabilidade.

Assim, com vista a uniformizar o método de determinação dos limites de flamabilidade, é recomendada a utilização de um tubo de vidro vertical com duas polegadas (cerca de 5 cm) de diâmetro e 4 pés (cerca de 122 cm) de comprimento. A ignição é provocada por uma faísca com alguns milímetros de comprimento, de modo a garantir a ignição de misturas bastante pobres, junto à extremidade inferior do tubo. Os limites de flamabilidade são determinados verificando, para diferentes razões de equivalência, se a chama se propaga ou não ao longo do tubo quando cessa a faísca.

Para muitos combustíveis, o limite superior de flamabilidade, expresso em percentagem volúmica de combustível na mistura, é cerca de três vezes o valor estequiométrico, enquanto o limite inferior é cerca de metade do estequiométrico. Na Tabela 7.2 estão indicados os limites de flamabilidade para alguns combustíveis, considerando que o oxidante é o ar e que a mistura se encontra em condições PTP.

Os limites de flamabilidade são influenciados pela pressão e pela temperatura da mistura, bem como pela composição química do oxidante. O aumento da temperatura da mistura provoca um aumento da taxa de reacção e os limites de flamabilidade são alargados, isto é, o limite inferior diminui e o limite superior aumenta. No entanto, o aumento é ligeiro, verificando-se que, para os hidrocarbonetos, esses limites variam de modo aproximadamente linear com a temperatura. Por exemplo, para o n-pentano o limite inferior decresce 1,53% e o limite superior aumenta 1,22% quando a temperatura aumenta da temperatura ambiente para 572 K.

A pressão tem um efeito mais acentuado do que a temperatura. O limite superior de flamabilidade para hidrocarbonetos simples, tais como o etano, propano, butano e pentano, aumenta de modo aproximadamente linear com a pressão, ao passo que o limite inferior de flamabilidade é pouco afectado pela pressão. A Figura 7.16 mostra os limites de flamabilidade para o gás natural, para pressões superiores à atmosférica, considerando que o oxidante é ar. A diminuição do declive da curva do limite superior de flamabilidade para pressões superiores a 3 MPa é consequência de, a pressões elevadas, a ordem de reacção passar a ser um em vez de dois, conforme explicado na secção 3.6. Para pressões suficientemente elevadas, acima de 15 MPa, começa-se a formar fuligem, o que provoca um aumento das perdas de calor por radiação, responsável pela tendência para o limite superior de flamabilidade se tornar insensível à pressão. Para pressões inferiores à atmosférica, os limites de flamabilidade do gás natural são aproximadamente independentes da pressão, conforme se verifica através da Figura 7.17.

Os limites de flamabilidade dependem também do oxidante. O limite inferior de flamabilidade é o mesmo em oxigénio e em ar, uma vez que o calor específico do azoto é semelhante ao do oxigénio, pelo que o mesmo sucede

Figura 7.16
Influência da pressão nos limites de flamabilidade para misturas de gás natural e ar. Os valores em abscissas correspondem à pressão relativa: diferença entre a pressão da mistura e a pressão atmosférica. (Extraído de Lewis e von Elbe, 1987.)

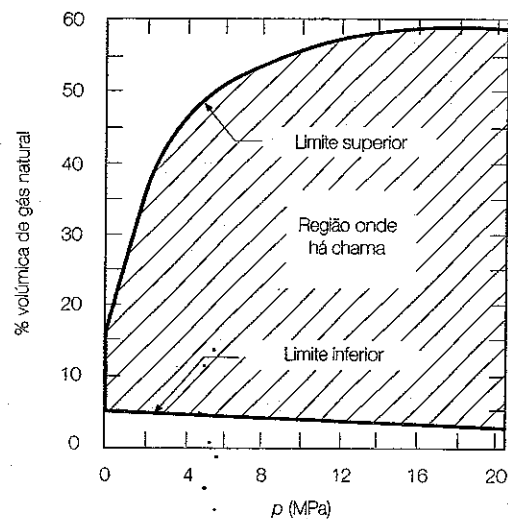
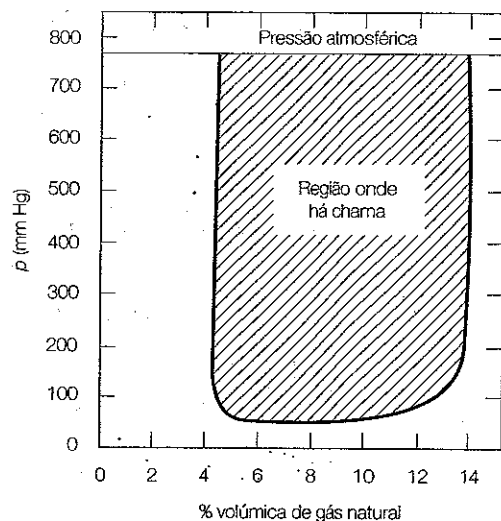


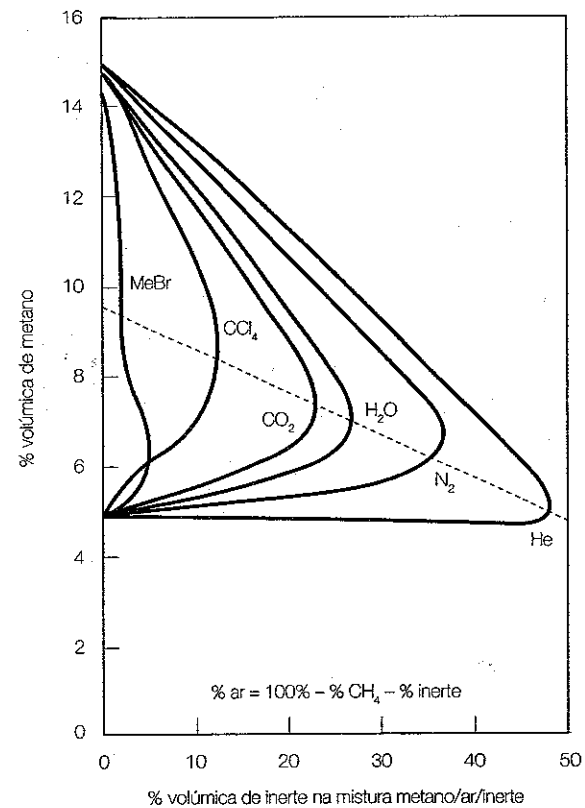
Figura 7.17
Influência da pressão nos limites de flamabilidade para misturas de gás natural e ar, para pressões inferiores à atmosférica. (Extraído de Lewis e von Elbe, 1987.)



com a temperatura da chama. No entanto, o limite superior de flamabilidade em oxigênio é maior do que em ar, devido à temperatura adiabática de chama ser muito superior quando o oxidante é oxigênio puro.

No caso de o oxidante ser uma mistura de ar com uma espécie inerte, os limites de flamabilidade dependem desse inerte. Se na composição química do inerte não houver halogêneos, como é o caso do N_2 , CO_2 , Ar ou He, o

Figura 7.18
Influência da concentração de uma espécie inerte nos limites de flamabilidade para misturas de metano/ar/inerte em condições PTP. (Extraído de Zabetakis, 1965.)



inerte contribui apenas para diluir o oxigênio. Neste caso, quanto maior for o calor específico do inerte, menor é a temperatura da chama, pelo que o intervalo definido pelos limites de flamabilidade se reduz, conforme mostra a Figura 7.18 (c_p do $CO_2 > c_p$ do $N_2 > c_p$ do He). O limite superior de flamabilidade é bastante mais sensível à concentração de inertes do que o limite inferior. Para concentrações de inerte suficientemente elevadas não é possível a propagação de chama. No caso de na composição química do inerte haver halogêneos, estes actuam como catalisadores, reagindo com o átomo de hidrogênio. Logo, há menos átomos de hidrogênio disponíveis para as reações de ramificação de cadeia, pelo que a taxa de reacção diminui. Em consequência disso, os limites de flamabilidade são mais afectados do que no caso anterior, sendo afectados ambos os limites, e atingindo-se uma situação em que não é possível a propagação de chama, mesmo para concentrações baixas do inerte.

Assim, tem-se

$$d_q \propto \sqrt{\frac{\alpha_o}{\bar{R}_{fu}}} \quad (7.57)$$

e

$$d_q \propto \frac{\alpha_o}{S_L} \quad (7.58)$$

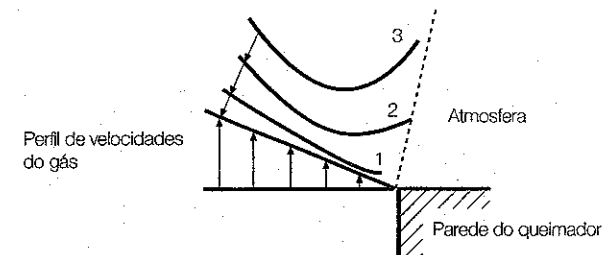
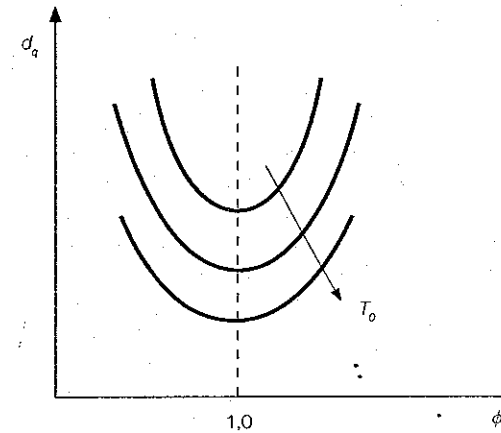
Na dedução destas equações desprezou-se o calor transmitido pela chama para a pré-mistura de reagentes. Devido a esta aproximação, d_q tende para infinito quando \bar{R}_{fu} tende para zero, o que na prática não sucede. De facto, a distância de "quenching" é sempre finita. A distância de "quenching" típica para placas paralelas e hidrocarbonetos é 1,8 mm. Na Tabela 7.2 são apresentados valores da distância de "quenching" para misturas estequiométricas combustível/ar em condições PTP.

A distância de "quenching" diminui com o aumento da temperatura inicial da mistura, conforme se ilustra na Figura 7.19. Isto resulta de, com o aumento da temperatura inicial da mistura, as perdas de calor diminuírem relativamente à taxa de libertação de calor. Por sua vez, a análise das relações (7.45), (7.48) e (7.58) revela que a distância de "quenching" é inversamente proporcional à pressão para uma reacção de segunda ordem. Estas influências são confirmadas pelos dados experimentais.

A Figura 7.19 mostra também a influência da razão de equivalência na distância de "quenching". Verifica-se que a distância de "quenching" é mínima para uma mistura estequiométrica ou ligeiramente rica, ou seja, quando a velocidade de propagação de chama é máxima. Este resultado é fácil de interpretar à luz da relação (7.58).

7.9 ESTABILIZAÇÃO DE CHAMA

Consideremos novamente um queimador de Bunsen e admitamos que o escoamento no interior do tubo se encontra completamente desenvolvido. Apesar de o perfil de velocidades ser parabólico, na vizinhança imediata da parede (até uma distância da ordem de 1 mm da parede) pode ser adequadamente aproximado por um perfil linear, conforme representado na Figura 7.20. Nesta figura, a curva identificada pelo número 2 corresponde à posição de equilíbrio da frente de chama, isto é, a posição em que, para qualquer ponto da frente de chama, a velocidade de propagação de chama iguala, em módulo, a componente da velocidade da pré-mistura normal à frente de chama. Se a chama se aproximar demasiado do queimador (posição 1 na Figura 7.20), aumentam a perda de calor e a difusão de radicais para a parede do tubo, pelo que a velocidade do escoamento excede a velocidade de propaga-



ção de chama. Assim, esta tende a deslocar-se novamente para a posição de equilíbrio 2. De modo análogo, se a chama se afastar da posição de equilíbrio 2 para a posição 3, a sua velocidade de propagação tende a aumentar (devido à menor perda de calor e menor difusão de radicais para a parede do tubo), ultrapassando a velocidade do escoamento. Consequentemente, a chama tende novamente a deslocar-se para a posição de equilíbrio 2.

Suponhamos agora que a chama penetra no queimador, devido, por exemplo, a uma quebra momentânea no fornecimento de combustível. A Figura 7.21 ilustra os perfis de velocidade de propagação de chama e do escoamento da mistura gasosa no interior do tubo, na vizinhança de uma parede. Note-se que, na vizinhança da parede, a uma distância menor ou igual a metade do diâmetro de "quenching", não há chama. Se a velocidade do escoamento for superior à velocidade de propagação de chama (perfil de velocidades 1 na Figura 7.21), a frente de chama irá deslocar-se no mesmo sentido do escoamento, em direcção à saída do queimador, e eventualmente estabilizar a jusante da saída do queimador, pelo mecanismo acima detalhado. Se o perfil de velocidades do escoamento for o número 3, a velocidade

Figura 7.19

Influência da razão de equivalência e da temperatura inicial da mistura na distância de "quenching". (Extraído de Glassman, 1996.)

Figura 7.20

Estabilização de chama num queimador de Bunsen. (Extraído de Lewis e von Elbe, 1987.)

7.8 RETORNO DE CHAMA E "QUENCHING"

Consideremos uma chama estabilizada num queimador de Bunsen e suponhamos que o caudal de reagentes é subitamente suspenso. A chama penetra no queimador e começa a propagar-se através do tubo no sentido descendente (sentido contrário ao do deslocamento dos reagentes antes de o seu caudal ter sido interrompido). Este fenómeno é designado por retorno de chama e constitui um risco potencial de explosão. De facto, como a chama se propaga em direcção à fonte de fornecimento de combustível, há um risco elevado de explosão se a chama não for entretanto extinta.

Contudo, para tubos com diâmetro suficientemente pequeno, a chama não consegue propagar-se no seu interior, pelo que se extingue. Este fenómeno é designado por "quenching". Designa-se por diâmetro de "quenching" o diâmetro máximo do tubo para o qual não é possível a propagação da chama, verificando-se a sua extinção - "quenching". Para diâmetros inferiores ao diâmetro de "quenching" não há retorno de chama, devido à sua extinção. Assim, de modo a evitar o retorno de chama, é comum a utilização de redes suficientemente apertadas de modo a que as aberturas tenham dimensão inferior ao diâmetro de "quenching". O diâmetro de "quenching" é determinado experimentalmente verificando, para tubos de diâmetros sucessivamente menores, se há ou não propagação de chama através do tubo quando o caudal de combustível é subitamente suspenso.

A ocorrência de "quenching" pode ser explicada com base nos mecanismos responsáveis pela propagação de chama: a difusão de calor e de radicais. A potência calorífica perdida pelas paredes do tubo, por condução de calor, é proporcional à área da superfície, pelo que varia linearmente com o diâmetro do tubo. Por sua vez, a energia libertada na combustão é proporcional ao volume da mistura, pelo que varia com o quadrado do diâmetro do tubo. Logo, quando diminui o diâmetro do tubo, aumenta a razão entre a área da superfície e o volume da mistura, pelo que aumenta a energia perdida através das paredes por unidade de volume da mistura. De modo análogo, quando diminui o diâmetro do tubo, aumenta o número de radicais que são destruídos em colisões. Assim, o aumento da perda de calor por unidade de volume da mistura e o menor número de radicais activos para tubos de menor diâmetro conduzem ao "quenching" para um certo diâmetro crítico: o diâmetro de "quenching".

No caso de um queimador de secção rectangular, designa-se por distância de "quenching" a distância entre os lados maiores do queimador abaixo da qual não é possível a propagação da chama. O diâmetro de "quenching" para queimadores de secção circular é 20 a 50% maior do que a distância de "quenching" para queimadores de secção rectangular.

A determinação analítica da distância ou diâmetro de "quenching" não é possível, em virtude do estado (por exemplo, superfície polida ou oxidada) e da composição química do material constituinte das paredes afectarem a taxa de destruição de radicais. Contudo, é viável uma análise simplificada baseada apenas no mecanismo de difusão de calor. Para isso, consideremos duas placas planas paralelas, afastadas de uma distância igual à distância de "quenching", d_q . Nestas condições, a taxa de libertação de calor na combustão deverá ser exactamente igual à taxa de perda de calor por condução através das placas. Considerando um referencial com origem a meio das placas e sendo o eixo dos x normal às placas, podemos estabelecer a seguinte equação:

$$\lambda A \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=-d_q/2} - \lambda A \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=d_q/2} = -Ad_q Q_p \bar{R}_{fu} \quad (7.52)$$

em que A é a área de contacto entre a chama e cada uma das placas e o produto Ad_q é o volume da chama. Assumindo que o perfil de temperaturas da chama é linear entre $x = -d_q/2$, onde a temperatura é igual à da parede, T_w , e $x = 0$, onde a temperatura é a temperatura mínima para a qual a chama se pode propagar, T_q , e sendo o perfil simétrico em relação a $x = 0$, então

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=-d_q/2} = - \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=d_q/2} = \frac{T_q - T_w}{d_q/2} \quad (7.53)$$

Em geral, o perfil de temperaturas aproxima-se mais de um perfil parabólico do que de um perfil linear entre $-d_q/2$ e 0 e entre 0 e $d_q/2$, pelo que o gradiente de temperaturas na parede deverá ser superior ao estimado através da relação (7.53). Substituindo (7.53) em (7.52) resulta

$$d_q^2 = \frac{4\lambda(T_q - T_w)}{Q_p \bar{R}_{fu}} \quad (7.54)$$

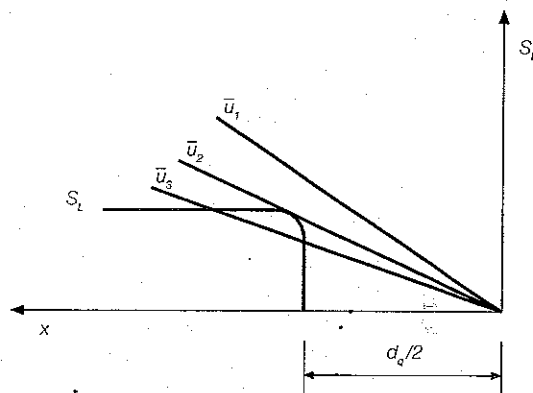
Exprimindo Q_p com base na equação (2.45) obtém-se

$$d_q^2 = \frac{4\lambda}{\frac{m_{tot}}{m_{fu}} c_p \bar{R}_{fu}} \frac{T_q - T_w}{T_f - T_o} = \frac{4\rho_o \alpha_o}{\frac{m_{tot}}{m_{fu}} \bar{R}_{fu}} \frac{T_q - T_w}{T_f - T_o} \quad (7.55)$$

ou alternativamente, recorrendo à equação (7.39),

$$d_q^2 = \frac{8\alpha_o^2}{S_L^2} \frac{T_q - T_w}{T_f - T_o} \quad (7.56)$$

Figura 7.21
Perfis de velocidade de propagação de chama e do escoamento da mistura gasosa no interior de um queimador, na vizinhança da parede. (Extraído de Lewis e von Elbe, 1987.)



de propagação de chama excede a velocidade do escoamento, pelo menos junto à periferia da chama. Assim, vai ocorrer retorno de chama. O perfil de velocidades número 2 corresponde à situação limite que separa a ocorrência da não ocorrência de retorno de chama.

Imaginemos agora que o caudal de pré-mistura aumenta. A Figura 7.22 mostra perfis de velocidade típicos para esta situação. A chama irá estabilizar progressivamente a uma maior distância do queimador à medida que o caudal, e portanto a velocidade do escoamento, aumentam. A diferença entre as curvas está associada ao efeito conjugado da parede e da diluição da mistura com o ar ambiente. Por um lado, quando aumenta a velocidade do escoamento, a chama estabiliza mais longe da parede, pelo que perde menos calor e difunde menos radicais para a parede, o que provoca um aumento da velocidade de propagação de chama junto ao bordo do queimador. Por outro lado, o ar exterior irá misturar-se com os reagentes, aumentando a diluição no caso de a mistura ser pobre ou estequiométrica, o que provoca uma diminuição da velocidade de propagação de chama junto ao bordo, onde o efeito de diluição se faz sentir. O primeiro efeito é inicialmente dominante, o que justifica que a velocidade de propagação de chama aumente e a chama estabilize a uma maior distância do queimador. Assim, aumentando o caudal, a chama irá estabilizar sucessivamente nas posições 1, 2 e 3 na Figura 7.22.

Uma chama que estabiliza a uma certa distância do queimador é designada por chama descolada. O descolamento de chama é geralmente indesejável: permite que haja combustível que se escoe pelo espaço entre a saída do queimador e a base da chama, e que portanto não é queimado, contribuindo para poluir o ambiente; a ignição é mais difícil de conseguir; o controlo da posição da chama é mais difícil, podendo resultar em transmissão de calor deficiente; o ruído pode ser maior.

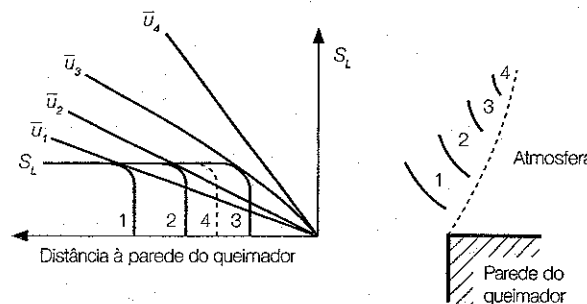


Figura 7.22
Influência da velocidade do escoamento na estabilização de chama num queimador de Bunsen. (Extraído de Lewis e von Elbe, 1987.)

Contudo, à medida que aumenta o caudal, há um limite para o descolamento de chama, que está associado ao limite no aumento da velocidade de propagação de chama. De facto, a velocidade de propagação de chama tende assintoticamente para um valor máximo, correspondente ao caso em que as perdas de calor e a difusão de radicais para o tubo tendem para zero (chama adiabática). Nestas condições, o efeito de diluição da mistura com o ar ambiente acaba por prevalecer. Quando isso sucede, a velocidade de propagação de chama não consegue aumentar de modo a compensar o aumento de caudal, pelo que a chama não consegue estabilizar e extingue-se. Este fenómeno é designado na literatura inglesa por "blowout" (em certos casos verifica-se a extinção da chama sem que esta chegue a descolar - neste caso designa-se por "blowoff").

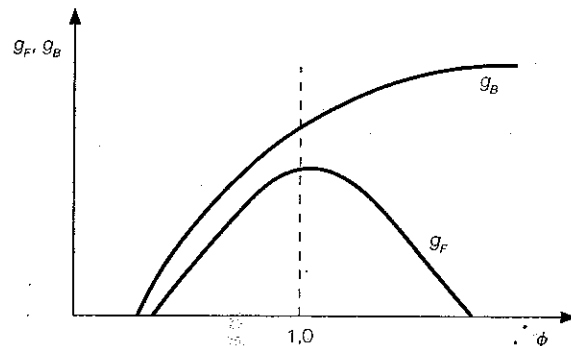
A análise anterior sugere que o retorno de chama e o "blowout"/"blowoff" estão intimamente relacionados com o caudal, que por sua vez determina o gradiente de velocidades na vizinhança da parede do tubo. Assumindo que o perfil de velocidades no tubo é completamente desenvolvido, os gradientes de velocidades para os quais se dão o retorno de chama, g_F e o "blowout"/"blowoff", g_B , são definidos por:

$$g_F, g_B = -\lim_{r \rightarrow R} \frac{du(r)}{dr} = \frac{4\dot{V}_{fu}}{\pi R^3} = \frac{8\bar{u}}{D} \quad (7.59)$$

em que u é a velocidade da mistura, \bar{u} a velocidade média, \dot{V}_{fu} o caudal volumétrico, R o raio do tubo e D o seu diâmetro interior. Note-se que embora a definição de g_F e g_B seja a mesma, tem-se $g_F \neq g_B$, pois a velocidade e o caudal para os quais se tem retorno de chama são muito inferiores aos que se registam em condições de "blowout"/"blowoff". Estes gradientes de velocidade são determinados experimentalmente.

A Figura 7.23 mostra a variação dos gradientes de velocidades g_F e g_B em função da razão de equivalência. Verifica-se que g_B aumenta com a razão de equivalência, mesmo para misturas ricas, enquanto g_F apresenta um máximo para condições estequiométricas. A razão deste comportamento de g_B é a

Figura 7.23
Influência da razão de equivalência nos gradientes de retorno de chama e de "blowout"/"blowoff" para uma mistura de combustível e ar. (Extraído de Glassman, 1996.)



seguinte. Vimos acima que, quando o caudal aumenta, há dois factores contrários que determinam o valor da velocidade de propagação de chama: a difusão de calor e radicais e a diluição. O primeiro factor provoca um aumento da velocidade de propagação de chama e o segundo provoca uma diminuição dessa velocidade, para misturas pobres ou estequiométricas. Todavia, para misturas ricas, a velocidade de propagação de chama aumenta quando há diluição com o ar atmosférico, pois a razão de equivalência aproxima-se do valor estequiométrico. Nestas condições, ambos os factores (difusão de calor/radicais e diluição) actuam no mesmo sentido, provocando um aumento da velocidade de propagação de chama, que pode assim compensar o aumento do caudal. Assim, g_B aumenta continuamente com ϕ , pois é mais difícil a ocorrência de "blowout"/"blowoff".

A Figura 7.24 mostra um diagrama de estabilidade onde se podem observar as regiões de retorno de chama, descolamento de chama e "blowout"/"blowoff", bem como uma região de instabilidade onde há oscilações na posição de equilíbrio da frente de chama.

A Figura 7.25 mostra um diagrama de estabilidade e limites de operação para um queimador de Bunsen. O diâmetro deverá exceder o diâmetro de "quenching", a velocidade média deverá ser pelo menos o dobro da velocidade de propagação de chama, para permitir a estabilização de uma chama cónica, e não deve exceder o quádruplo dessa velocidade, pois caso contrário o vértice da chama cónica tende a abrir. O número de Reynolds não deve exceder 2000, para manter o escoamento no regime laminar, e o gradiente de velocidades na parede do tubo deve estar compreendido entre g_F e g_B . Estas restrições permitem definir a região de estabilidade e limites de operação indicada na Figura 7.25. É desejável que a gama de caudais seja a maior possível sem que haja problemas de estabilidade (retorno de chama ou "blowout"/"blowoff"). Assim, o diâmetro do queimador de Bunsen deverá ser cerca de 1 cm, pois é este o diâmetro que maximiza a gama de caudais em que o queimador pode funcionar em condições estáveis.

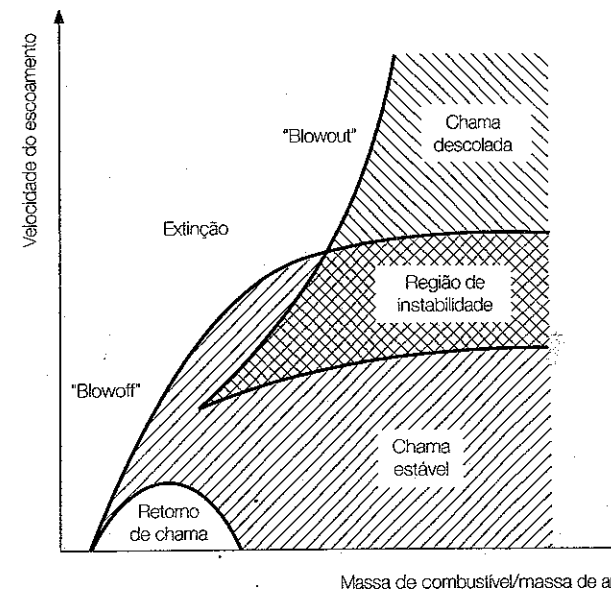


Figura 7.24
Diagrama de estabilidade para um queimador de Bunsen. (Extraído de Wohl, 1953.)

A Figura 7.26 mostra um outro tipo de diagrama de estabilidade que se encontra com alguma frequência, para um dado combustível e um dado queimador. Observa-se uma região onde ocorre retorno de chama, para baixas potências caloríficas, o que corresponde a caudais/velocidades baixos. A amplitude dessa região é máxima para misturas estequiométricas ou ligeiramente ricas, isto é, para estas misturas é mais provável a ocorrência

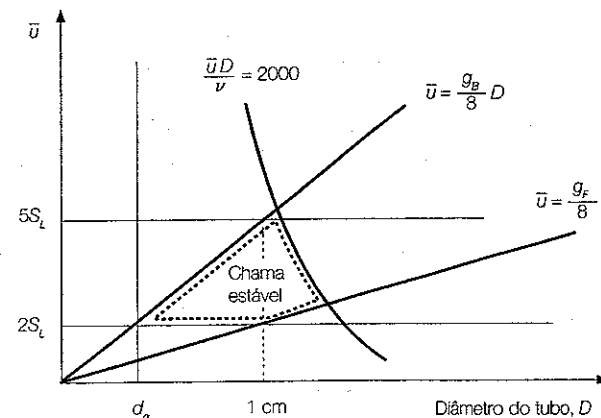
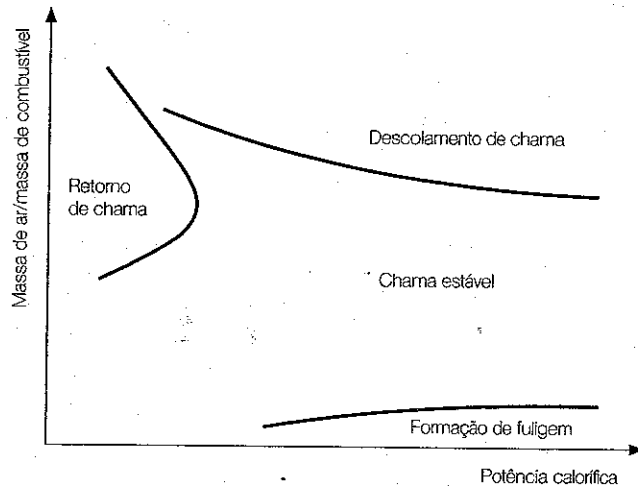


Figura 7.25
Diagrama de estabilidade e limites de operação de queimadores de Bunsen. (Extraído de Glassman, 1996.)

Figura 7.26
Diagrama de estabilidade para um dado combustível e queimador.



de retorno de chama. O descolamento de chama verifica-se para uma vasta gama de caudais, sendo tanto mais provável quanto menor for a riqueza da mistura. Quando a mistura é bastante rica, pode haver a formação e emissão de fuligem. A região de funcionamento deverá ser seleccionada de modo a evitar a ocorrência de retorno e descolamento de chama, bem como a emissão de quantidades elevadas de fuligem.

QUESTIONÁRIO

- 7.1 Explique o que são chamas de pré-mistura e chamas de difusão. Dê exemplos de cada uma delas.
- 7.2 Descreva a estrutura de uma chama de pré-mistura.
- 7.3 Explique os mecanismos físicos responsáveis pela propagação de uma chama de pré-mistura.
- 7.4 Defina os conceitos de deflagração e detonação.
- 7.5 Defina velocidade de propagação de chama e relacione essa velocidade com a velocidade dos reagentes.
- 7.6 Relacione a espessura de chama laminar com a sua velocidade de propagação.

- 7.7 Descreva os métodos experimentais para determinar a velocidade de propagação de chama, indicando as vantagens e inconvenientes de cada um.
- 7.8 Explique os fundamentos das teorias térmicas, teorias de difusão e teorias globais para determinação da velocidade de propagação de chama laminar e discuta as limitações dessas teorias.
- 7.9 Quais os factores que influenciam a velocidade de propagação de chama e de que forma o fazem?
- 7.10 Defina limites de flamabilidade e justifique a sua existência.
- 7.11 Como podem ser determinados experimentalmente os limites de flamabilidade? Qual a influência do equipamento experimental nessas medidas?
- 7.12 Quais os factores que influenciam os limites de flamabilidade e de que forma o fazem?
- 7.13 Defina os seguintes conceitos: retorno de chama, "quenching" e diâmetro/distância de "quenching".
- 7.14 Explique os riscos inerentes ao retorno de chama. Como pode ser evitado?
- 7.15 Quais os mecanismos responsáveis pela ocorrência de "quenching"?
- 7.16 Quais os factores que influenciam o diâmetro/distância de "quenching" e de que forma o fazem?
- 7.17 Explique o mecanismo de estabilização de chama num queimador de Bunsen.
- 7.18 Defina os conceitos de descolamento de chama e "blowout"/"blowoff".
- 7.19 Discuta a influência do caudal de reagentes no retorno, estabilização, descolamento de chama e "blowout"/"blowoff".
- 7.20 Diga, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:
 - a) O conceito de velocidade de propagação de chama aplica-se apenas a chamas de pré-mistura.

- b) Numa chama laminar de pré-mistura estabilizada num queimador, a velocidade de propagação de chama é sempre igual, em módulo, à velocidade do escoamento.
- c) A energia mínima de ignição por faísca de uma chama laminar de pré-mistura diminui com o aumento da temperatura inicial e com o aumento da pressão da mistura.
- d) Os limites de flamabilidade de uma mistura combustível/ar obtidos experimentalmente dependem exclusivamente das propriedades da mistura.
- e) Os parâmetros que influenciam o retorno de chama são os mesmos que influenciam o "quenching".
- f) Uma chama de pré-mistura de gás natural tem menos tendência para retorno de chama, mas mais tendência para descolar, do que outra de gás sintético, com H_2 na sua composição.

7.21 Explique para que serve um diagrama de estabilidade de chama para um dado combustível e queimador e como pode ser utilizado.

PROBLEMAS

- 7.1 Considere de novo um queimador do tipo referido no Exemplo 7.1, neste caso, com um diâmetro interno de $d_o = 5$ mm. O queimador é alimentado por uma mistura estequiométrica de metano e ar. A velocidade de propagação de chama laminar, S_L , para uma mistura estequiométrica de metano e ar em condições PTP é 40,5 cm/s.
- a) Calcule a altura da chama para um caudal volumico de ar de 1,9 dm^3/min .
 - b) Como variará a altura da chama se se mantiver o caudal de ar constante e diminuir o caudal de combustível? E se o caudal de combustível aumentar, mantendo constante o caudal de ar? Justifique.
- 7.2 Um tubo horizontal, como o mostrado na Figura 7.4, contém inicialmente uma mistura de um dado combustível gasoso e ar. Após a mistura ser inflamada na extremidade do tubo situada à esquerda na figura, a chama desloca-se ao longo do tubo. Num dado ensaio essa velocidade foi avaliada experimentalmente em 143 cm/s. Na outra extremidade, o tubo tem um pequeno orifício, cuja secção se encontra revestida por uma solução aquosa de sabão. No referido ensaio, a taxa de crescimento da bolha de sabão, a partir desse orifício, foi também avaliada experimentalmente em 90 cm/s. Calcule a velocidade de propagação de chama laminar, assumindo que a frente de chama é hemisférica.

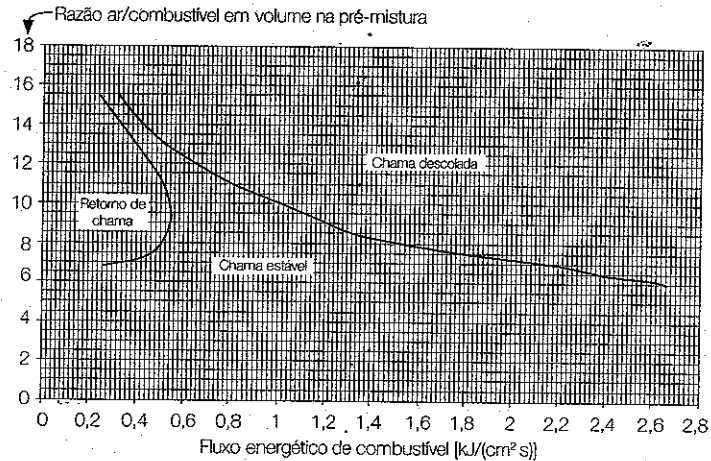
- 7.3 Resolva o problema apresentado no Exemplo 6.4 (comparação entre os valores da energia mínima de ignição por faísca requeridos para a ignição de uma mistura estequiométrica de octano, C_8H_{18} , e ar ao nível do mar, onde $T = 298$ K e $p = 101,325$ kPa, e a uma altitude de 6000 m, onde $T = 248$ K e $p = 47,166$ kPa), mas considerando que desconhece a taxa de reacção média \bar{R}_m . Assuma de novo propriedades da mistura constantes.
- 7.4 O valor médio da taxa de reacção de uma mistura de propano e ar é 1,1 mol/(cm^3 s). Se as temperaturas dos reagentes e dos produtos forem 400 e 2300 K, respectivamente, calcule a velocidade de propagação de chama laminar e a sua espessura. Justifique as aproximações que introduzir na resolução do problema.
- 7.5 Usando a correlação empírica de Metghalchi e Keck (equação 7.44), calcule a velocidade de propagação de chama laminar para misturas de propano e ar nas seguintes condições:

	A	B	C	D
T_o (K)	350	700	350	350
p (atm)	1	1	1	10
ϕ	0,9	0,9	1,2	0,9

Com base nos resultados obtidos discuta a influência da temperatura dos reagentes, pressão e razão de equivalência na velocidade de propagação de chama laminar.

- 7.6 Compare os valores da velocidade de propagação de chama laminar para misturas estequiométricas de hidrogénio e ar e misturas estequiométricas de hidrogénio e oxigénio em condições PTP. Considere a temperatura adiabática de chama do hidrogénio em ar igual a 2390 K, em oxigénio igual a 3079 K e $E_a = 15$ kcal/mol. Considere que a reacção global é de segunda ordem - primeira ordem em relação a cada um dos reagentes. Assuma as seguintes propriedades (constantes): $\lambda_{O_2} = \lambda_{N_2} = 2,6 \times 10^{-5}$ kW/(m K), $c_{p,O_2} = 0,9$ kJ/(kg K) e $c_{p,N_2} = 1$ kJ/(kg K).
- 7.7 Pretende-se dimensionar os orifícios de um queimador que é alimentado com uma mistura de metano e ar à temperatura de 300 K e pressão de 100 kPa. O queimador tem de satisfazer a seguinte condição de funcionamento: potência calorífica fixa de 3 kW e mistura pobre ou estequiométrica. Não está previsto qualquer dispositivo de

controlo automático e/ou de estabilização da chama. Considere um queimador com doze orifícios e procure maximizar a estabilidade das chamas. Considere que o poder calorífico inferior do metano é $802\,301\text{ kJ/kmol}$ e a velocidade de propagação de chama laminar para uma mistura estequiométrica de metano e ar em condições PTP é $40,5\text{ cm/s}$. O diagrama de estabilidade do metano encontra-se representado na figura seguinte:



- Escolha a composição da mistura que satisfaça as condições especificadas e calcule o seu caudal. Justifique.
- Dimensione os orifícios, considerando-os de secção circular. Justifique.

Capítulo 8

Chamas de difusão laminares

8.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo é dedicado ao estudo de chamas de difusão laminares. Vimos no capítulo anterior que numa chama de difusão os reagentes estão inicialmente separados. Quando o combustível e o oxidante se encontram, a reacção química ocorre na interface entre o combustível e o oxidante, onde os processos de mistura e reacção química se dão simultaneamente. As chamas de difusão não possuem uma propriedade característica, contrariamente às chamas de pré-mistura, que podem ser caracterizadas pela velocidade de propagação de chama. Uma chama de difusão não se propaga, nem em direcção ao oxidante, devido à ausência de combustível, nem em direcção ao combustível, devido à ausência de oxidante. As chamas de difusão também não têm uma espessura de referência, em contraste com as chamas de pré-mistura, que têm uma espessura que depende apenas da velocidade de propagação de chama e das propriedades físicas da mistura. Além disso, também não têm uma razão de equivalência (a razão de equivalência numa chama de difusão varia desde 0, para o oxidante, até ∞ , para o combustível), ao contrário das chamas de pré-mistura.

Na maior parte dos sistemas de combustão, as chamas de difusão são controladas pelo processo de mistura. Isto significa que a taxa de reacção é determinada pela taxa de difusão e não pela cinética química, isto é, a reacção é condicionada pela mistura relativamente lenta entre o combustível e o oxidante através da difusão molecular (e turbulenta, no caso de chamas turbulentas) de tal modo que a reacção se dá muito rapidamente assim que as moléculas de combustível e de oxidante se encontram.

A chama cónica exterior de um queimador de Bunsen ou a chama de uma vela são exemplos de chamas de difusão. As chamas de difusão são muito mais comuns em equipamentos de combustão do que as chamas de pré-mistura. De facto, são mais seguras, dado que não se propagam. As chamas de difusão estão presentes em motores Diesel, em câmaras de combustão de turbinas a gás, em caldeiras, em fornalhas industriais e em muitos fogões domésticos, se bem que, com excepção deste último caso, sejam geralmente chamas turbulentas.

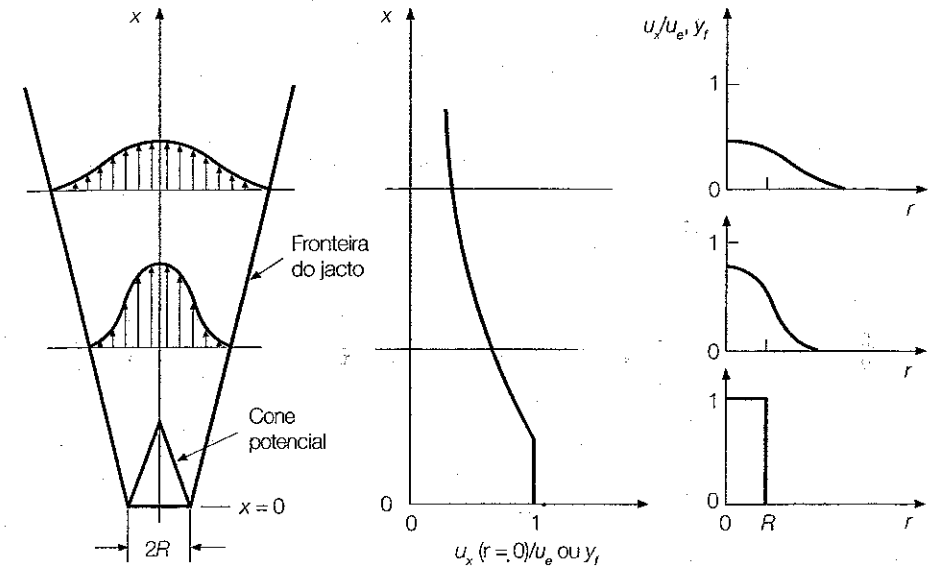
Neste capítulo iremos analisar o tipo mais comum de chamas de difusão: a chama formada quando um jacto de combustível é injectado numa atmosfera oxidante. Na secção 8.2 é considerado o caso de um jacto laminar isotérmico, ao passo que na secção 8.3 é estudado o jacto laminar com combustão. Em ambos os casos, apresenta-se primeiro uma análise física das características do escoamento isotérmico ou da chama de difusão, seguindo-se a formulação matemática do problema e a solução do mesmo, com discussão e análise física dessa mesma solução. O cálculo do comprimento de chama e dos factores que o determinam, são analisados na secção 8.4.

8.2 JACTO LAMINAR ISOTÉRMICO

8.2.1 Estrutura de um jacto laminar

Uma configuração típica de uma chama de difusão laminar é a chama formada quando um jacto de combustível é introduzido numa atmosfera oxidante. Mas, antes de analisarmos os jactos laminares com combustão, é útil dedicar alguma atenção aos jactos laminares isotérmicos, sem combustão. Consideremos então um jacto livre, em que um fluido constituído por uma espécie química não reactiva, que identificaremos por A, se escoar em regime estacionário através de um tubo de secção circular e é libertado numa atmosfera infinita, em repouso. Suponhamos que a concentração da espécie química A na atmosfera é nula. Admitamos também que o tubo tem uma contracção súbita junto à saída, de tal modo que o perfil de velocidades na secção de saída do tubo, com raio R , é uniforme.

Na secção de saída do tubo, o perfil radial da componente axial da velocidade tem um gradiente muito acentuado em $r = R$, onde a velocidade decai abruptamente da velocidade na secção de saída, u_e , até zero (ver Figura 8.1). Consequentemente, o fluxo difusivo é muito elevado o que provoca o alargamento do jacto e uma diminuição daquele gradiente de velocidades à medida que o fluido se desloca para jusante. Na vizinhança da secção de saída do tubo existe uma região de geometria cónica, designada por cone potencial, onde o perfil de velocidades permanece uniforme e as tensões de corte são nulas, ou seja, onde se tem um escoamento potencial. No interior



desta região, a fracção mássica da espécie A é unitária e a difusão é nula. Entre a fronteira do cone potencial e a fronteira do jacto (designamos por fronteira do jacto a superfície onde a velocidade é 1% da velocidade máxima, que ocorre no eixo), ao longo da direcção radial, a velocidade varia monotonamente desde u_e até aproximadamente 0 e a fracção mássica da espécie A varia desde 1 até aproximadamente 0. A jusante do cone potencial os efeitos difusivos estendem-se a toda a largura do jacto.

A quantidade de movimento do jacto à saída do tubo permanece constante ao longo do escoamento, sendo parte da quantidade de movimento da espécie A transferida para o fluido da vizinhança, que é arrastado para o jacto. Assim, a velocidade ao longo do eixo começa a diminuir, ou seja, o gradiente de velocidades é negativo, e o arrastamento de fluido da vizinhança em repouso é progressivamente maior.

8.2.2 Formulação matemática

Vamos agora estabelecer diversas hipóteses simplificativas, de modo a podermos resolver as equações fundamentais que descrevem o escoamento do jacto. Assim, assumiremos que:

1. A massa molar da espécie A e do fluido constituinte da atmosfera são iguais, o que implica que, sendo a pressão e a temperatura constantes, a massa volúmica é uniforme em todo o domínio.

Figura 8.1
Jacto laminar isotérmico numa atmosfera em repouso.

2. A difusão mássica das espécies é dada pela lei de Fick com um coeficiente de difusão binário.
3. A viscosidade e o coeficiente de difusão mássica são constantes e iguais, isto é, o número de Schmidt é unitário ($\nu = D_A^M$).
4. A difusão axial de quantidade de movimento e de massa é desprezável em relação à difusão radial. Esta hipótese, utilizada nas aproximações de camada limite, não é válida na vizinhança da secção de saída do tubo.

Nestas condições, as equações de conservação da massa (4.94), da quantidade de movimento (4.98a) e da espécie química A (4.96) tomam a seguinte forma:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r u_r)}{\partial r} = 0 \quad (8.1)$$

$$u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_r \frac{\partial u_x}{\partial r} = \frac{\nu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_x}{\partial r} \right) \quad (8.2)$$

$$u_x \frac{\partial y_A}{\partial x} + u_r \frac{\partial y_A}{\partial r} = \frac{D_A^M}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial y_A}{\partial r} \right) \quad (8.3)$$

As condições de fronteira destas equações são as seguintes:

$$r = 0: \frac{\partial u_x}{\partial r} = 0, \quad u_r = 0, \quad \frac{\partial y_A}{\partial r} = 0 \quad (8.4)$$

$$x = 0: u_x = \begin{cases} u_e & \text{para } r < R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases}, \quad u_r = 0, \quad y_A = \begin{cases} 1 & \text{para } r < R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases} \quad (8.5)$$

$$r \rightarrow \infty: u_x = 0, \quad u_r = 0, \quad y_A = 0 \quad (8.6)$$

8.2.3 Solução analítica e análise física

O campo de velocidades pode ser determinado assumindo que, de acordo com a observação experimental, a uma certa distância a jusante da secção de saída do tubo, os perfis radiais da componente axial da velocidade são semelhantes. Isto significa que a componente axial da velocidade adimensionalizada pela velocidade no eixo do jacto é apenas função de uma variável de semelhança, definida pela coordenada radial adimensionalizada por uma escala de comprimentos, tomada como a coordenada axial. Por outras palavras, $u_x/u_x(r=0) = f(r/x)$. Nestas condições, obtém-se o seguinte campo de

velocidades (Schlichting, 1968):

$$u_x = \frac{3}{8\pi} \frac{J_e}{\mu x} \left(1 + \frac{\xi^2}{4} \right)^{-2} \quad (8.7)$$

e

$$u_r = \left(\frac{3J_e}{16\pi\rho} \right)^{1/2} \frac{1}{x} \frac{\xi - \xi^3/4}{(1 + \xi^2/4)^2} \quad (8.8)$$

em que

$$\xi = \left(\frac{3\rho J_e}{16\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\mu x} r \quad (8.9)$$

e onde J_e é a quantidade de movimento do jacto, dada por

$$J_e = \rho u_e^2 \pi R^2 \quad (8.10)$$

Substituindo (8.10) em (8.7) obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{u_x}{u_e} &= 0,375 \frac{\rho u_e R}{\mu} \left(\frac{x}{R} \right)^{-1} \left(1 + \frac{\xi^2}{4} \right)^{-2} = \\ &= 0,375 \text{Re} \left(\frac{x}{R} \right)^{-1} \left(1 + \frac{\xi^2}{4} \right)^{-2} \end{aligned} \quad (8.11)$$

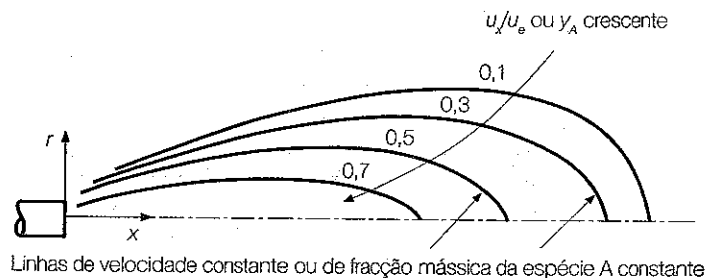
em que o número de Reynolds, Re , é definido tomando a velocidade do jacto na secção de saída do tubo e o raio R como velocidade e dimensão características, respectivamente. Verifica-se, assim, que a velocidade na linha central, onde $\xi = 0$, é inversamente proporcional à distância à secção de saída do tubo e directamente proporcional ao número de Reynolds:

$$\frac{u_x(r=0)}{u_e} = 0,375 \text{Re} \left(\frac{x}{R} \right)^{-1} \quad (8.12)$$

Relembre-se que estas relações são válidas apenas a partir de uma certa distância da secção de saída do tubo, quando os efeitos difusivos já conduziram ao desaparecimento da região de escoamento potencial (cone potencial) e os perfis de velocidade são semelhantes. Por sua vez, as linhas de velocidade constante têm o aspecto esquematizado na Figura 8.2.

Define-se a semi-espessura do jacto, $r_{1/2}$, como a distância na direcção radial desde a linha central até ao ponto onde a velocidade axial é igual a metade da velocidade axial na linha central (ver Figura 8.3). Assim, de (8.9)

Figura 8.2
Linhas de velocidade constante ou de fracção mássica da espécie A constante para um jacto laminar isotérmico (Extraído de Kuo, 1986.)



a (8.11) obtém-se, após algumas manipulações algébricas,

$$\frac{r_{1/2}}{x} = 2,97 \text{Re}^{-1} \quad (8.13)$$

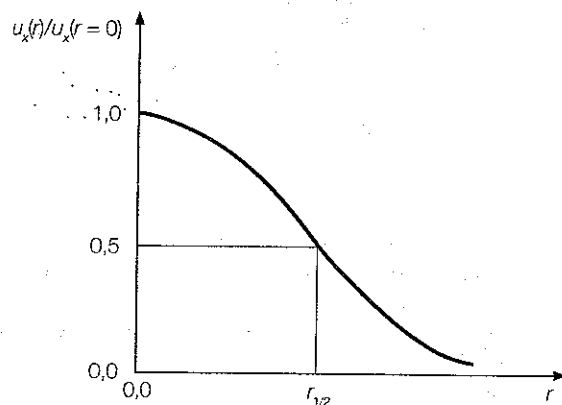
Este quóçiente entre a semi-espessura do jacto e a distância à secção de saída do tubo é designado por taxa de dispersão do jacto. Por sua vez, designa-se por ângulo de dispersão do jacto, α , o ângulo cuja tangente é a taxa de dispersão do jacto:

$$\alpha = \text{arctg}(r_{1/2}/x) \quad (8.14)$$

Verifica-se através destas duas últimas equações que a semi-espessura de um jacto é tanto menor quanto maior for o número de Reynolds.

As equações (8.2) e (8.3) são idênticas, excepto no que diz respeito à variável transportada, quando o número de Schmidt é unitário. Além disso, permanecem idênticas no caso de dividirmos ambos os membros de (8.2)

Figura 8.3
Semi-espessura de um jacto.



por u_e . Isto significa que as equações de transporte de u_e , u_x/u_e e y_A são iguais. Por sua vez, as condições de fronteira (8.4) a (8.6) mostram que as equações de transporte de u_x/u_e e y_A têm também as mesmas condições de fronteira. Assim, conclui-se que $u_x/u_e = y_A$, pelo que de (8.7) resulta

$$y_A = \frac{3}{8\pi} \frac{J_e}{\mu u_e x} \left(1 + \frac{\xi^2}{4}\right)^{-2} = \frac{3}{8\pi} \frac{\dot{V}_A}{D_A^M x} \left(1 + \frac{\xi^2}{4}\right)^{-2} \quad (8.15)$$

em que $\dot{V}_A = \pi R^2 u_e$ é o caudal volúmico da espécie A. Pela definição de caudal volúmico ou, alternativamente, por comparação directa com as equações (8.11) e (8.12), tem-se

$$y_A = 0,375 \frac{\rho u_e R}{\mu} \left(\frac{x}{R}\right)^{-1} \left(1 + \frac{\xi^2}{4}\right)^{-2} = 0,375 \text{Re} \left(\frac{x}{R}\right)^{-1} \left(1 + \frac{\xi^2}{4}\right)^{-2} \quad (8.16)$$

$$y_A(r=0) = 0,375 \text{Re} \left(\frac{x}{R}\right)^{-1} \quad (8.17)$$

Note-se que estas equações só têm significado quando $x/R > 0,375 \text{Re}$, isto é, na vizinhança da secção de saída do tubo não são aplicáveis, como referido anteriormente.

8.3 JACTO LAMINAR COM COMBUSTÃO

8.3.1 Estrutura da chama

Consideremos agora um jacto de combustível numa atmosfera oxidante em repouso. A chama de difusão resultante da combustão está esquematicamente representada na Figura 8.4. À medida que o combustível é conectado axialmente, difunde-se na direcção radial no sentido de r crescente, ou seja, em sentido oposto ao da difusão do oxidante. A superfície ou frente de chama é a superfície onde o combustível e o oxidante se encontram e são consumidos por reacção química. Nessa superfície o combustível e o oxidante estão em proporção estequiométrica, ou seja, a razão de equivalência local é unitária. Se a taxa de reacção fosse infinita, como esquematizado na Figura 8.4, tanto a fracção mássica de combustível como a de oxigénio se anulariam na frente de chama e esta teria uma espessura infinitesimal. Na prática, a espessura da frente de chama é muito pequena, mas finita, podendo coexistir combustível e oxigénio. Os produtos forma-

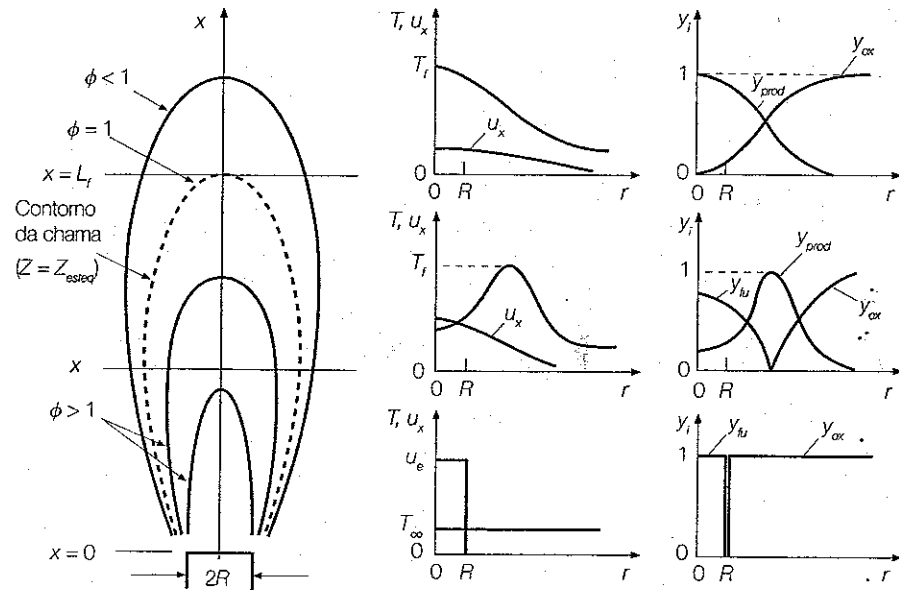


Figura 8.4
Estrutura de um
jacto laminar reac-
tivo (Adaptado de
Turns, 2000.)

dos na frente de chama difundem-se radialmente, tanto no sentido do eixo como no sentido oposto.

Uma vez que o combustível e o oxidante se difundem em proporção estequiométrica, a temperatura na frente de chama é próxima da temperatura adiabática de chama (seria igual a essa temperatura se não houvesse trocas de calor por radiação com o meio envolvente). Num plano transversal à chama, a zona de temperaturas elevadas correspondente à frente de chama apresenta uma configuração anular, cuja espessura tende para zero quando a taxa de reação tende para infinito.

Define-se comprimento de chama como a distância desde a secção de saída do combustível até ao ponto sobre a linha central onde a razão de equivalência é unitária (existem outras definições de comprimento de chama, como veremos posteriormente). Para um jacto de secção circular, o comprimento de chama depende do caudal volumétrico de combustível.

Diferentes valores da velocidade do jacto à saída do tubo e do diâmetro do tubo que conduzam ao mesmo caudal volumétrico não afectam o comprimento de chama. Este resultado é consistente com a análise efectuada para o jacto isotérmico. Desprezando, por ora, a energia libertada na reacção, e atendendo a que a equação de conservação da espécie A é igual à equação de conservação da fracção de mistura, sendo também iguais as respectivas condições de fronteira, conclui-se da equação (8.15) que o comprimento do jacto ($\xi = 0$, $y_{fu} = Z_{esteq}$, L_f), é dado por

Exemplo 8.1

Um jacto livre, laminar, de ar à temperatura de 300 K e à pressão atmosférica emerge de um tubo de secção circular, com diâmetro interno de 6 mm, colocado numa atmosfera em repouso, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Na secção de saída do tubo, o perfil de velocidades é uniforme. O caudal volumétrico de ar que se escoia através do tubo é 5 cm³/s.

- Verifique que se trata de um jacto laminar.
- Determine a taxa de dispersão do jacto e o ângulo de dispersão do jacto.
- Determine a que distância da secção de saída do tubo a velocidade na linha central se reduz a 1/10 da velocidade na secção de saída do tubo.
- Determine a semi-espessura do jacto na secção determinada na alínea anterior.

Resolução

- Relacionando a velocidade do fluido na secção de saída do tubo com o caudal volumétrico obtém-se

$$Re = \frac{\rho_0 u_0 d_0}{2\mu} = \frac{2\rho_0 \dot{V}}{\pi d_0 \mu} = \frac{2 \times 1,16 \times 5 \times 10^{-6}}{\pi \times 0,006 \times 184,6 \times 10^{-7}} = 33,34$$

em que o número de Reynolds é definido tomando o raio do tubo como dimensão característica. Os valores de ρ_0 e μ foram obtidos da Tabela A3.1 do Apêndice 3. Para este valor do número de Reynolds, o escoamento é laminar.

- Comecemos por calcular a taxa de dispersão do jacto, usando para esse efeito a equação (8.13). Dado que $Re = 33,34$ obtém-se

$$\frac{r_{1/2}}{x} = 2,97 \times (33,34)^{-1} = 0,089$$

Determinemos agora o ângulo de dispersão do jacto, usando para esse efeito a equação (8.14). Tem-se

$$\alpha = \arctg(0,089) = 5,1^\circ$$

- Resolvendo a equação (8.12) em ordem a x e substituindo valores obtém-se:

$$x = \frac{u_0}{u_x(r=0)} 0,375 Re \frac{d_0}{2} = \frac{10}{1} \times 0,375 \times 33,34 \times \frac{0,006}{2} = 0,38 \text{ m}$$

- Resolvendo a equação (8.13) em ordem a $r_{1/2}$ e substituindo valores obtém-se:

$$r_{1/2} = x \operatorname{tg}(\alpha) = 0,38 \times \operatorname{tg}(5,1^\circ) = 0,034 \text{ m}$$

$$L_f = \frac{3}{8\pi} \frac{\dot{V}_{fu}}{D_{fu}^M Z_{esteq}} \quad (8.18)$$

Verifica-se também através desta equação que o comprimento da chama é inversamente proporcional à fracção de mistura estequiométrica. Consequentemente, combustíveis que requerem menos ar para combustão completa originam chamas mais curtas.

Junto à extremidade de uma chama vertical, as forças de impulsão tornam-se importantes devido à presença de gases a temperatura elevada. A impulsão tende a acelerar o escoamento e, consequentemente, a diminuir a largura da chama, por razões de conservação da massa. Contudo, a diminuição da largura da chama conduz a um aumento dos gradientes de concentração, o que por sua vez provoca um aumento da difusão, que tende a alargar a chama. Assim, estes dois efeitos tendem a compensar-se, pelo que uma análise que ignore o efeito da impulsão permite prever com razoável precisão o comprimento da chama, tanto para jactos de secção circular como para jactos de secção quadrangular.

8.3.2 Formulação matemática

Consideremos um cilindro de raio R_0 no interior do qual um jacto central de combustível, de secção circular com raio R , reage com um escoamento coaxial de oxidante, conforme esquematizado na Figura 8.5. Se a relação entre os caudais de ar e combustível for tal que há excesso de ar, a chama é designada por sobreventilada e a frente de chama tem o aspecto esquematizado nessa figura. Caso contrário, se o caudal de ar for insuficiente para queimar todo o combustível, a distância da frente de chama à linha central aumenta ao longo da direcção axial e a frente de chama atinge a superfície cilíndrica, tal como mostra a Figura 8.5. Neste caso a chama designa-se subventilada. Note-se que se a velocidade do escoamento co-axial de oxidante for nula e se $R_0 \gg R$, o problema degenera no de um jacto de combustível injectado numa atmosfera infinita em repouso.

As equações que descrevem o comportamento de um escoamento com combustão foram estabelecidas no Capítulo 4. Contudo, essas equações podem simplificar-se substancialmente para o problema em estudo mediante a introdução das seguintes hipóteses simplificativas:

1. O escoamento é estacionário e axi-simétrico.
2. A impulsão é desprezável.
3. A pressão é constante.
4. Todas as espécies químicas podem ser tratadas como gases perfeitos.
5. O fluxo de difusão de massa obedece à lei de Fick.
6. O efeito Dufour é desprezável, tal como a dissipação viscosa.
7. A transmissão de calor por radiação é desprezável.

Exemplo 8.2

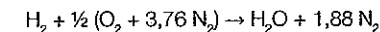
Considere uma chama de difusão formada à saída de um tubo vertical, colocado numa atmosfera oxidante (ar) em repouso, em condições PTP, através do qual se escoo hidrogénio, H_2 , nas mesmas condições de pressão e temperatura. Na secção de saída do tubo, o perfil de velocidades é uniforme, a velocidade do jacto é 5 cm/s e o diâmetro interno é 0,01 m. Estime o comprimento de chama, sabendo que os coeficientes de difusão do hidrogénio e do oxigénio em ar, à temperatura de 298 K, são $6,97 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e $20 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. A temperatura adiabática de chama para o hidrogénio é 2383 K.

Resolução

Vamos usar a equação (8.18) para estimar o comprimento de chama, ou seja:

$$L_f = \frac{3}{8\pi} \frac{\dot{V}_{fu}}{D_{fu}^M Z_{esteq}}$$

Comecemos por calcular a fracção de mistura estequiométrica, Z_{esteq} . A reacção de combustão do hidrogénio, H_2 , em ar, em condições estequiométricas, é



A fracção de mistura estequiométrica pode determinar-se através da equação (4.72):

$$Z_{esteq} = \frac{y_{O_2,2}}{s y_{H_2,1} + y_{O_2,2}} = \frac{\frac{32}{32 + 3,76 \times 28}}{\frac{16}{2} \times 1 + \frac{32}{32 + 3,76 \times 28}} = 0,0283$$

Calculemos agora o caudal volúmico, \dot{V}_{fu} :

$$\dot{V}_{fu} = \frac{\pi d_0^2}{4} u_0 = \frac{\pi \times 0,01^2}{4} \times 0,05 = 3,93 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

Para estimarmos o comprimento de chama, necessitamos do valor do coeficiente de difusão médio do hidrogénio na mistura, D_{fu}^M , que é aproximadamente igual ao coeficiente de difusão do hidrogénio em ar. O valor de D_{fu}^M deverá ser determinado à temperatura adiabática de chama do hidrogénio, isto é, 2383 K, uma vez que para $Z = Z_{esteq}$ se tem $T = T_{ad}$, de acordo com as hipóteses simplificativas usadas ao estabelecer a equação (8.18). Uma vez que $D^M \propto T^{3/2}$, à temperatura adiabática de chama tem-se

$$D_{O_2}^M = 6,97 \times 10^{-6} \times \left(\frac{2383}{298} \right)^{3/2} = 158 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

O comprimento de chama calculado através da equação (8.18) é

$$L_f = \frac{3}{8\pi} \frac{\dot{V}_f}{D_{O_2}^M Z_{estq}} = \frac{3}{8\pi} \frac{3,93 \times 10^{-6}}{158 \times 10^{-6} \times 0,0283} = 0,105 \text{ m}$$

Atendendo a que as equações (8.15) e (8.18) se baseiam na hipótese de $Sc = 1$, então podemos aproximar $D_{H_2}^M$ por $D_{O_2}^M$ ou por ν . Suponhamos agora que usávamos $D_{O_2}^M$ em vez de $D_{H_2}^M$ na equação (8.18). $D_{O_2}^M$ à temperatura de 2383 K pode ser determinado a partir de $D_{O_2}^M$ à temperatura de 298 K, obtendo-se

$$D_{O_2}^M(2383 \text{ K}) = 20 \times 10^{-6} \left(\frac{2383}{298} \right)^{3/2} = 452 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Nestas circunstâncias, o comprimento de chama é

$$L_f = \frac{3}{8\pi} \frac{3,93 \times 10^{-6}}{452 \times 10^{-6} \times 0,0283} = 0,037 \text{ m}$$

Finalmente, na equação (8.18) tomemos a viscosidade cinemática do ar à temperatura de 2383 K, obtida por interpolação da Tabela A3.1, em vez de $D_{H_2}^M$. Nesse caso, o comprimento de chama é

$$L_f = \frac{3}{8\pi} \frac{3,93 \times 10^{-6}}{540 \times 10^{-6} \times 0,0283} = 0,031 \text{ m}$$

Verifica-se que, para uma chama de hidrogénio, a hipótese de os coeficientes de difusão mássica de todas as espécies serem iguais é bastante grosseira. De facto, como a massa molar do hidrogénio é significativamente menor do que as massas molares do oxigénio e do azoto, o mesmo se passa com o respectivo coeficiente de difusão. Consequentemente, o comprimento de chama estimado com base em $D_{H_2}^M$ é cerca de 3 vezes superior ao determinado com base em $D_{O_2}^M$. Por sua vez, a hipótese de $\nu \approx D_{O_2}^M$ verifica-se com razoável precisão, pelo que L_f , estimado com base em $D_{O_2}^M$, é próximo do determinado a partir de ν .

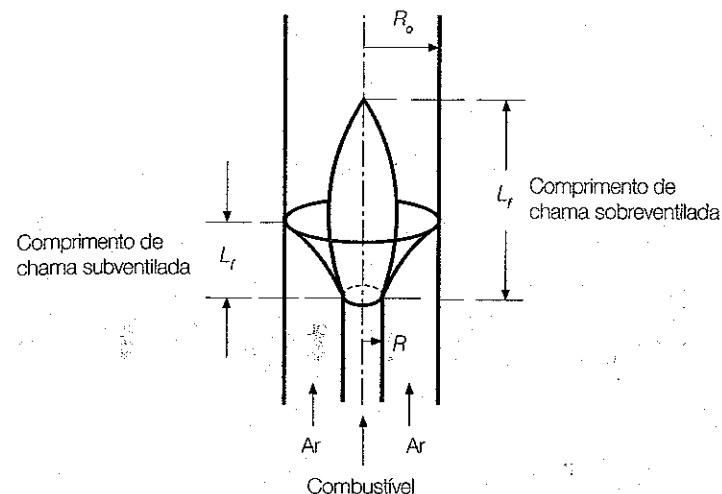


Figura 8.5

Jacto de combustível com um jacto coaxial de oxidante confinados no interior de um cilindro.

- O número de Lewis é unitário para todas as espécies químicas ($\lambda/c_p = \rho D_i^M = \rho D^M$), isto é, as difusibilidades mássicas de todas as espécies são iguais entre si e iguais à difusibilidade térmica.
- A difusão axial de quantidade de movimento, massa e energia é desprezável comparativamente à difusão radial.

Em face das hipóteses simplificativas 3 a 8, a entalpia é um escalar conservado. A hipótese 9 é justificada pelas aproximações de camada limite. Assim, as equações fundamentais podem ser expressas do seguinte modo:

- Equação de conservação da massa (4.94):

$$\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_r)}{\partial r} = 0 \quad (8.19)$$

- Equação de conservação da quantidade de movimento na direcção axial (4.98a):

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u_x u_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r u_r u_x) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial u_x}{\partial r} \right) \quad (8.20)$$

- Equação de conservação da fracção de mistura (4.101):

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u_x Z) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r u_r Z) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D^M \frac{\partial Z}{\partial r} \right) \quad (8.21)$$

- Equação de conservação da energia (4.99):

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u_x h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r u_r h) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial r} \right) \quad (8.22)$$

As condições de fronteira destas equações são as seguintes:

$$r=0: \frac{\partial u_x}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial Z}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial h}{\partial r} = 0 \quad (8.23)$$

$$x=0: u_x = \begin{cases} u_1 & \text{para } r < R \\ u_2 & \text{para } r > R \end{cases}, \quad Z = \begin{cases} 1 & \text{para } r < R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases}, \quad h = \begin{cases} h_1 & \text{para } r < R \\ h_2 & \text{para } r > R \end{cases} \quad (8.24)$$

$$r=R_0: u_x = 0, \quad \frac{\partial Z}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial h}{\partial r} = 0 \quad (8.25)$$

Os índices 1 e 2 identificam as condições no combustível e no oxidante, respectivamente, na secção de entrada. Por outras palavras, o índice 1 corresponde a $Z = 1$ e o índice 2 a $Z = 0$. Para completarmos a formulação do problema necessitamos da equação dos gases perfeitos e da relação entre a entalpia e a temperatura dada pelas equações (2.24) a (2.26):

$$h = \sum_{i=1}^N y_i \left(h_{f,i}^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}(T^*) dT^* \right) \quad (8.26)$$

De acordo com as hipóteses simplificativas acima referidas, a equação de conservação da energia é redundante. De facto, sendo o número de Lewis unitário, as equações de conservação da fracção de mistura, (8.21), e da energia, (8.22), são idênticas, excepto no que diz respeito à variável transportada. As condições de fronteira destas grandezas são diferentes. Contudo, se adimensionalizarmos a entalpia, tomando $h^* = (h - h_2)/(h_1 - h_2)$, é fácil de verificar que a equação de conservação de h^* é idêntica à equação de conservação da fracção de mistura e que as condições de fronteira dessas equações são também idênticas. Consequentemente, as soluções das equações de conservação da entalpia adimensionalizada e da fracção de mistura são iguais, isto é,

$$Z = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2} \quad (8.27)$$

Este facto já tinha sido referido no Capítulo 4 (ver equação 4.76).

Na análise simplificada que pretendemos efectuar, a formulação do problema em termos da fracção de mistura é vantajosa comparativamente à formulação em termos das equações de conservação das espécies químicas.

De facto, a fracção de mistura permite determinar a fracção mássica de todas as espécies sem necessidade de resolver as equações de transporte das espécies químicas. Mas para isso é necessário estabelecer as relações entre as fracções mássicas de todas as espécies e a fracção de mistura. Há vários processos para estabelecer essas relações. O mais simples, que aqui iremos utilizar, baseia-se nas seguintes hipóteses simplificativas:

- O processo de combustão é descrito por uma reacção global em que intervêm somente três espécies químicas: combustível, oxidante e produtos. Pode haver também espécies químicas inertes na composição química do combustível e do oxidante.
- A taxa de reacção é infinita, isto é, o combustível e o oxidante reagem instantaneamente, em proporção estequiométrica, quando o combustível se mistura com o oxigénio.

Em face da hipótese 11, o combustível e o oxigénio não podem coexistir. A frente de chama tem uma espessura infinitesimal. Para além da eventual presença de inertes, no interior da chama há apenas combustível e produtos, enquanto no exterior há somente oxigénio e produtos. Deste modo, no interior da chama ($Z_{esteq} \leq Z \leq 1$) tem-se $y_{O_2} = 0$, pelo que das equações (4.71) e (4.72) resulta

$$\frac{Z}{Z_{esteq}} = \frac{s y_{fu,1} + y_{O_2,2}}{y_{O_2,2}} \quad (8.28)$$

em que y_{fu} é a fracção mássica de combustível puro e s é o quociente entre a massa de oxigénio e a massa de combustível puro numa mistura estequiométrica de combustível e oxidante. Para $Z = 1$ a equação anterior toma a forma

$$\frac{1}{Z_{esteq}} = \frac{s y_{fu,1} + y_{O_2,2}}{y_{O_2,2}} \quad (8.29)$$


Explicitando $y_{O_2,2}$ na equação (8.29) e substituindo em (8.28) obtém-se a relação entre a fracção mássica de combustível (puro) e a fracção de mistura para uma mistura rica:

$$y_{fu} = y_{fu,1} \frac{Z - Z_{esteq}}{1 - Z_{esteq}} \quad (Z_{esteq} \leq Z \leq 1) \quad (8.30)$$

Do lado exterior da chama ($0 \leq Z \leq Z_{esteq}$) tem-se $y_{fu} = 0$, pelo que das equações (4.71) e (4.72) vem


Warren Kendall Lewis (1882 - 1975)

Engenheiro químico norte-americano nascido em Laurel, Delaware, e considerado o pai da moderna Engenharia Química. Graduiu-se no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) e obteve o doutoramento em química física em Wrocław, na Alemanha (actualmente na Polónia), em 1908. Regressou então ao MIT, assumindo dois anos depois o cargo de professor auxiliar e em 1914 o de professor catedrático. Em 1920 tornou-se Presidente do Departamento de Engenharia Química, cargo que manteve durante 13 anos, quando o abandonou para dedicar mais tempo ao ensino e à investigação. Em 1948 tornou-se professor emérito. Trabalhou em inúmeras áreas de investigação aplicada, especialmente relacionadas com a indústria do petróleo. Desenvolveu trabalhos relevantes sobre processos de separação, particularmente destilação e evaporação. Os seus métodos de ensino eram considerados fenomenais, sempre estimulantes e intensos, por vezes dramáticos e frequentemente teatrais. Juntamente com Walker e McAdams publicou em 1923 um livro clássico, intitulado "Principles of Chemical Engineering". Recebeu numerosos prémios, incluindo a medalha de ouro do Instituto Americano de Química, o primeiro prémio da Sociedade Americana de Química em Engenharia Química e Industrial e a medalha de ouro do Instituto Americano do Petróleo. Foi eleito membro da Academia Nacional das Ciências em 1938 e membro da Academia Nacional de Engenharia em 1965.



Brian Spalding (1923)

Engenheiro inglês nascido em New Malden, Surrey, graduou-se em ciências da engenharia na Universidade de Oxford, tendo obtido o doutoramento na mesma Universidade, em 1952. Entrou para o Imperial College como "reader" em 1954, tornando-se professor de transmissão de calor quatro anos mais tarde, cargo que manteve até à sua aposentação em 1988. Lecionou como professor visitante no MIT, na Universidade da Califórnia, Berkeley, na Universidade de Minnesota e na Universidade de Purdue. Escreveu vários livros e muitos artigos científicos sobre termodinâmica, combustão, transmissão de calor, teoria da camada limite e mecânica dos fluidos computacional. Foi um dos editores que fundou o International Journal of Heat and Mass Transfer, e um dos membros fundadores do International Centre of Heat and Mass Transfer. Recebeu inúmeros prémios, incluindo o prémio Max-Jacob em 1972, as medalhas Bernard Lewis em 1982 e Luikov em 1986. É "fellow" (membro de reputação estabelecida) da Royal Society, Royal Engineering Academy, Engineering Institute, Institute of Mechanical Engineers, Energy Institute, Institute of Chemical Engineers e membro estrangeiro da Academia Ucraniana das Ciências. Em 1974 fundou a empresa CHAM (Concentration, Heat and Momentum Limited) que foi pioneira no desenvolvimento de códigos comerciais de mecânica dos fluidos computacional, sendo responsável pelo desenvolvimento do código computacional PHOENICS.



$$\frac{Z}{Z_{esteq}} = \frac{-y_{O_2} + y_{O_2,2}}{y_{O_2,2}} \quad (8.31)$$

ou, explicitando y_{O_2} ,

$$y_{O_2} = y_{O_2,2} \left(1 - \frac{Z}{Z_{esteq}} \right) \quad (0 \leq Z \leq Z_{esteq}) \quad (8.32)$$

Independentemente do valor da fracção de mistura, a fracção mássica de inertes, y_{in} , varia linearmente entre a fracção mássica de inertes no oxidante, $1 - y_{fu,2}$, e a fracção mássica de inertes no combustível, $1 - y_{fu,1}$:

$$y_{in} = (1 - y_{O_2,2})(1 - Z) + (1 - y_{fu,1})Z \quad (8.33)$$

A fracção mássica de produtos é dada por

$$y_{prod} = 1 - y_{O_2} - y_{fu} - y_{in} \quad (8.34)$$

Verifica-se assim que, uma vez conhecida a fracção de mistura, podemos determinar através das relações anteriores a fracção mássica de todas as espécies do sistema reactivo. As relações (8.30), (8.32), (8.33) e (8.34) estão graficamente representadas na Figura 8.6. Note-se que na frente de chama, $Z = Z_{esteq}$, se tem $y_{fu} = y_{O_2} = 0$.

Uma vez conhecidas a fracção de mistura e as fracções mássicas das espécies químicas, a entalpia pode ser calculada através da equação (8.27), a temperatura determinada a partir de (8.26) e a massa volúmica obtida através da equação dos gases perfeitos.

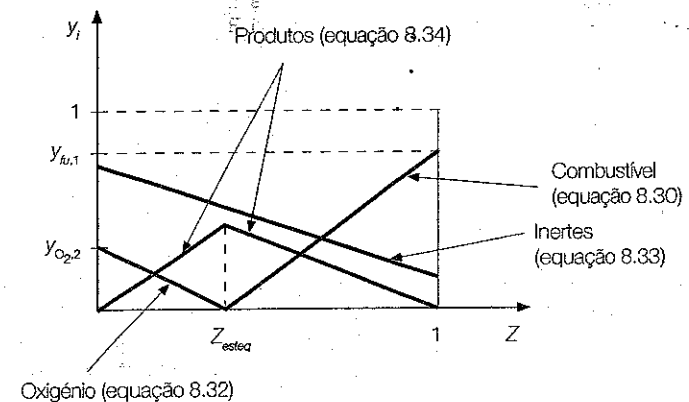


Figura 8.6
Relação entre as fracções mássicas das espécies e a fracção de mistura para um sistema reactivo constituído apenas por combustível, oxidante e produtos, podendo incluir espécies inertes, com taxa de reacção infinita.

A relação entre a temperatura e a fracção de mistura é linear entre $Z = 0$ e $Z = Z_{esteq}$, bem como entre $Z = Z_{esteq}$ e $Z = 1$, se assumirmos a seguinte hipótese simplificativa adicional:

12. Os calores específicos de todas as espécies químicas são constantes (independentes da temperatura) e iguais entre si.

Um sistema reactivo em que se verificam as hipóteses simplificativas 8, 10, 11 e 12 é designado por sistema reactivo quimicamente simplificado (Spalding, 1979). As hipóteses 3 a 7 deverão também ser satisfeitas num sistema reactivo quimicamente simplificado, embora não sejam explicitamente referidas por Spalding (1979). Se as hipóteses 3, 6 ou 7 não forem satisfeitas, a entalpia deixa de ser um escalar conservado, o que implica que a equação da energia tem de ser resolvida. Por exemplo, se a hipótese 7 não for satisfeita, o termo fonte correspondente à divergência do fluxo radiativo tem de ser acrescentado à equação da energia (8.22), pelo que a entalpia já não pode ser calculada a partir da fracção de mistura pela equação (8.27).

A hipótese 12 não é estritamente necessária, mas simplifica o tratamento matemático do problema. Em cálculos computacionais, esta hipótese não é geralmente utilizada, sendo considerada a variação do calor específico de cada espécie com a temperatura.

Suponhamos então que todas as hipóteses simplificativas 1 a 12 são válidas e determinemos a relação entre a temperatura e a fracção de mistura. Para uma mistura rica, procedendo de forma análoga à utilizada na dedução da equação (2.43), mas considerando agora que o combustível, o oxidante e os produtos se encontram às temperaturas T_1 , T_2 e T_f , respectivamente, facilmente se verifica que

$$Q_p = \frac{\Delta H_R^0(T_{ref})}{m_{O_2}/s} = \frac{(m_{O_2} + m_{ox,in})c_p(T_f - T_2) + (m_{fu} + m_{fu,in})c_p(T_f - T_1)}{m_{O_2}/s} \quad (8.35a)$$

ou, adicionando e subtraindo ao numerador o termo $(m_{fu} + m_{fu,in})c_p(T_f - T_2)$,

$$Q_p = \frac{m_{tot}c_p(T_f - T_2) + (m_{fu} + m_{fu,in})c_p(T_2 - T_1)}{m_{O_2}/s} \quad (8.35b)$$

Quando os reagentes se misturam, antes de ter lugar qualquer reacção química, as fracções mássicas de oxigénio e de combustível são funções lineares da fracção de mistura, $y_{O_2,2}(1-Z)$ e $y_{fu,1}Z$, respectivamente. Assim,

atendendo a que m_{O_2} , $m_{ox,in}$, m_{fu} e $m_{fu,in}$ representam massas de espécies químicas nos reagentes, tem-se

$$\frac{m_{O_2}}{m_{tot}} = y_{O_2,2}(1-Z) \quad (8.36a)$$

e

$$\frac{m_{O_2}}{m_{fu} + m_{fu,in}} = \frac{m_{O_2}}{m_{tot}} \frac{m_{tot}}{m_{fu}} \frac{m_{fu}}{m_{fu} + m_{fu,in}} = y_{O_2,2}(1-Z) \frac{1}{y_{fu,1}Z} y_{fu,1} = \frac{y_{O_2,2}(1-Z)}{Z} \quad (8.36b)$$

Substituindo as equações (8.36) em (8.35b) e explicitando T_f , obtém-se

$$T_f = T_2 + Z(T_1 - T_2) + \frac{(1-Z)y_{O_2,2}Q_p}{c_p s} \quad (Z_{esteq} \leq Z \leq 1) \quad (8.37)$$

Explicitando $y_{O_2,2}$ na equação (8.29) e substituindo em (8.37) podemos também escrever

$$T_f = T_2 + Z(T_1 - T_2) + \frac{(1-Z)y_{fu,1}Q_p}{c_p} \frac{Z_{esteq}}{1-Z_{esteq}} \quad (Z_{esteq} \leq Z \leq 1) \quad (8.38)$$

Consideremos agora uma mistura pobre. Procedendo de modo análogo ao seguido na dedução da equação (2.43) podemos escrever

$$Q_p = -\frac{\Delta H_R^0(T_{ref})}{m_{fu}} = \frac{(m_{O_2} + m_{ox,in})c_p(T_f - T_2) + (m_{fu} + m_{fu,in})c_p(T_f - T_1)}{m_{fu}} \quad (8.39a)$$

ou, adicionando e subtraindo ao numerador o termo $(m_{O_2} + m_{ox,in})c_p(T_f - T_1)$,

$$Q_p = \frac{m_{tot}c_p(T_f - T_1) + (m_{O_2} + m_{ox,in})c_p(T_1 - T_2)}{m_{fu}} \quad (8.39b)$$

Por outro lado, tem-se

$$\frac{m_{fu}}{m_{tot}} = y_{fu,1}Z \quad (8.40a)$$

e

$$\frac{m_{fu}}{m_{O_2} + m_{ox,in}} = \frac{m_{fu}}{m_{tot}} \frac{m_{tot}}{m_{O_2} + m_{ox,in}} = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{ox,in}} = y_{fu,1} Z \frac{1}{y_{O_2,2} (1-Z)} = \frac{y_{fu,1} Z}{1-Z} \quad (8.40b)$$

Substituindo as equações (8.40) em (8.39b) e explicitando T_f resulta

$$T_f = T_2 + Z(T_1 - T_2) + \frac{Z y_{fu,1} Q_p}{c_p} \quad (0 \leq Z \leq Z_{esteq}) \quad (8.41)$$

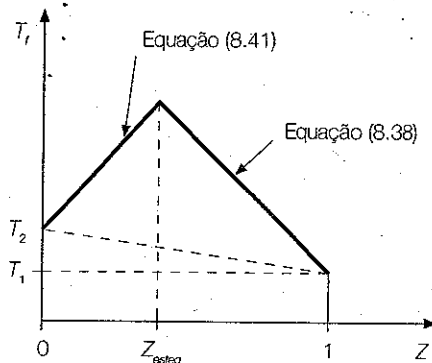
De (8.38) e (8.41) verifica-se que, para uma mistura estequiométrica,

$$\begin{aligned} T_f &= T_2 + Z_{esteq} (T_1 - T_2) + Z_{esteq} \frac{y_{fu,1} Q_p}{c_p} \\ &= T_2 + Z_{esteq} (T_1 - T_2) + (1 - Z_{esteq}) \frac{y_{O_2,2} Q_p}{c_p s} \quad (Z = Z_{esteq}) \quad (8.42) \end{aligned}$$

A Figura 8.7 mostra a variação da temperatura com a fracção de mistura traduzida pelas equações (8.38) e (8.41). Note-se que, em face da hipótese simplificativa 7, T_f é a temperatura adiabática de chama, a pressão constante, para o caso em que o combustível e o oxidante estão às temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente. No Apêndice 10 é apresentado um método alternativo de dedução das equações (8.38) e (8.41).

Se o sistema reactivo for mais complexo, como sucede na prática, em que há espécies químicas intermédias presentes e a taxa de reacção é finita, as relações entre as fracções mássicas das espécies e a fracção de mistura não são lineares, o mesmo sucedendo com a relação entre a temperatura e a fracção de mistura (Figura 8.8).

Figura 8.7
Relação entre a temperatura e a fracção de mistura para um sistema reactivo quimicamente simplificado.



8.3.3 Solução das equações e análise física

Solução de Burke-Schumann (1928)

O problema formulado na secção 8.3.2 foi resolvido por Burke e Schumann (1928) assumindo que a mistura ocorre apenas por difusão, isto é, a componente radial da velocidade é nula, e que a componente axial da velocidade é constante ($u_x = u_1 = u_2 = \text{constante}$). Em virtude destas hipóteses simplificativas, não é necessário resolver a equação de conservação da quantidade de movimento e a equação de conservação da massa reduz-se a $\rho u_x = \text{constante}$. Consequentemente, o problema reduz-se à solução da equação

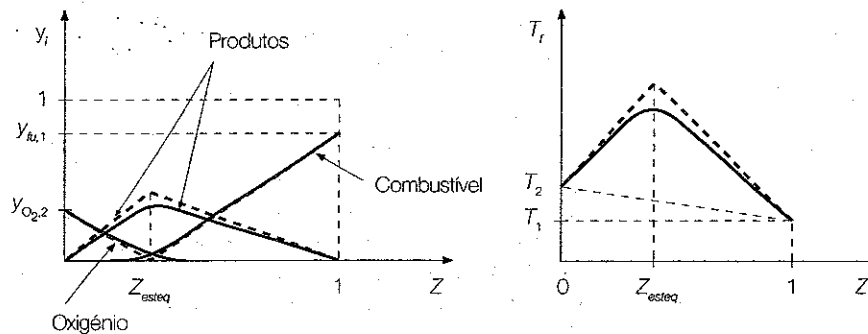
$$\rho u_x \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D^M \frac{\partial Z}{\partial r} \right) \quad (8.43)$$

Burke e Schumann assumiram também que o coeficiente de difusão mássica, D^M , é constante. Esta hipótese é algo grosseira, pois D^M varia significativamente com a temperatura, conforme se verifica através da relação (7.45) para $Le = 1$, isto é, $\alpha = D^M$. Com esta hipótese, a equação (8.43) pode ser resolvida analiticamente pelo método de separação de variáveis, conduzindo a

$$Z = \left(\frac{R}{R_o} \right)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2R J_1(\lambda_n R)}{\lambda_n R_o^2 J_0^2(\lambda_n R_o)} J_0(\lambda_n r) \exp \left(- \frac{D^M \lambda_n^2 x}{u_x} \right) \quad (8.44)$$

em que λ_n são as raízes positivas da equação $J_1(\lambda_n R_o) = 0$ e $J_0(x)$ e $J_1(x)$ são as funções de Bessel de primeira espécie de ordem 0 e 1, respectivamente. Estas funções encontram-se tabeladas, por exemplo, em Abramowitz e Stegun (1965).

Figura 8.8
Relações $y_i = f(Z)$ e $T_f = f(Z)$ para um sistema reactivo com taxa de reacção finita.



A frente de chama é a superfície onde o combustível e o oxidante reagem, isto é, a superfície onde $Z = Z_{esteq}$. O comprimento de chama, L_f , é obtido fazendo $x = L_f$ na equação anterior e tomando $r = 0$ para uma chama sobreventilada ou $r = R_o$ para uma chama subventilada (ver Figura 8.5). Uma vez que o comprimento de chama é, em geral, suficientemente elevado de modo a causar um rápido decréscimo do termo exponencial com o aumento de n , basta tomar os primeiros termos da série para se determinar L_f . Tomando, em primeira aproximação, apenas o primeiro termo da série, para o qual $\lambda_1 R_o = 3,83$, obtém-se a seguinte expressão aproximada para uma mistura pobre (chama sobreventilada):

$$L_f = \frac{u_x}{D^M \lambda_1^2} \ln \left[\frac{2R J_1(\lambda_1 R)}{(Z_{esteq} - (R/R_o)^2) \lambda_1 R_o^2 J_o^2(\lambda_1 R_o)} \right] \quad (8.45)$$

A forma e o comprimento de chama obtidos através das equações (8.44) e (8.45) revelam um acordo bastante bom com os dados experimentais, tendo em vista as simplificações introduzidas na análise. A equação anterior pode ser expressa na forma

$$\begin{aligned} L_f &= \frac{u_x \pi R^2}{D^M \lambda_1^2 \pi R_o^2} \left(\frac{R_o}{R} \right)^2 \ln \left[\frac{2R J_1(\lambda_1 R)}{(Z_{esteq} - (R/R_o)^2) \lambda_1 R_o^2 J_o^2(\lambda_1 R_o)} \right] = \\ &= \frac{\dot{V}_{fu}}{D^M \pi (\lambda_1 R_o)^2} \left(\frac{R_o}{R} \right)^2 \ln \left[\frac{2R J_1(\lambda_1 R)}{(Z_{esteq} - (R/R_o)^2) \lambda_1 R_o^2 J_o^2(\lambda_1 R_o)} \right] = \\ &= \frac{\dot{V}_{fu}}{D^M} f \left(\frac{R_o}{R}, Z_{esteq} \right) \end{aligned} \quad (8.46)$$

em que f é uma função que depende apenas de R_o/R e de Z_{esteq} . Verifica-se, assim, que $L_f \propto \dot{V}_{fu}$ e $L_f \propto 1/D^M$, à semelhança do que sucede para o jacto isotérmico (ver equação 8.18).

Solução para jacto livre reactivo com massa volúmica constante

A formulação matemática apresentada na secção 8.3.2 permanece válida para um jacto de combustível introduzido numa atmosfera em repouso. Nesse caso, $R_o \rightarrow \infty$ e $u_x = 0$. Admitindo que a massa volúmica é constante e que os números de Schmidt e de Lewis são unitários, então a solução que se obtém é idêntica à de um jacto não reactivo, isto é, a solução apresentada na secção 8.2.3 permanece válida. Consequentemente,

$$Z = (h - h_2)/(h_1 - h_2) = y_A \quad (8.47)$$

em que y_A é dado pelas equações (8.15) ou (8.16). Assim, para determinarmos a posição da frente de chama podemos usar essas equações com $y_A = Z_{esteq}$ obtendo-se, após algumas manipulações algébricas,

$$\frac{r}{x} = \frac{8}{\sqrt{3} \text{Re}} \sqrt{\frac{3 \text{Re} R}{8 x Z_{esteq}} - 1} \quad (8.48)$$

O número de Reynolds é definido tomando o raio da secção de saída do tubo, R , como dimensão característica (ver equação 8.11). A frente de chama é constituída pelos pontos cujas coordenadas (x, r) satisfazem a equação anterior. O comprimento de chama é calculado tomando $x = L_f$ e $r = 0$, o que conduz a:

$$L_f = \frac{3 \text{Re} R}{8 Z_{esteq}} = \frac{3 \dot{V}_{fu}}{8 \pi D^M Z_{esteq}} \quad (8.49)$$

Esta equação é idêntica à equação (8.18) anteriormente obtida.

Solução aproximada de Fay (1954) para jactos com massa volúmica variável

Fay (1954) assumiu também que a impulsão é desprezável e que os números de Schmidt e de Lewis são unitários. Contudo, considerou que a viscosidade dinâmica varia linearmente com a temperatura, de acordo com a relação

$$\mu = \mu_{ref} T/T_{ref} \quad (8.50)$$

em que o índice *ref* designa as condições de referência. O comprimento de chama é dado pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned} L_f &\approx \frac{3 \dot{m}_{fu} \rho_{\infty}}{8 \pi Z_{esteq} \mu_{ref} \rho_{ref}} \frac{1}{I(\rho_{\infty}/\rho_f)} = \\ &= \frac{3 \dot{V}_{fu} \rho_{fu} \rho_{\infty}}{8 \pi D_{ref}^M Z_{esteq} \rho_{ref}^2} \frac{1}{I(\rho_{\infty}/\rho_f)} \end{aligned} \quad (8.51)$$

em que ρ_{∞} , ρ_{ref} , ρ_{fu} e ρ_f são as massas volúmicas à temperatura ambiente, de referência, do combustível (na secção de saída do tubo) e da chama, respectivamente, e $\mu_{ref} = \rho_{ref} D_{ref}^M$, uma vez que $Sc = 1$. Os valores da função $I(\rho_{\infty}/\rho_f)$ são dados na Tabela 8.1.

Tabela 8.1
Valores da função $I(\rho_{\infty}/\rho_f)$ na correção de Fay (1954) para o comprimento de chama.

ρ_{∞}/ρ_f	ρ_{∞}/ρ_{ref}	$I(\rho_{\infty}/\rho_f)$
1	1	1
3	2	2,4
5	3	3,7
7	4	5,2
9	5	7,2

O comprimento de chama previsto por esta teoria é também directamente proporcional ao caudal volúmico de combustível e inversamente proporcional à difusibilidade mássica e à fracção de mistura estequiométrica. Contudo, o comprimento de chama excede o previsto pela análise que considera massa volúmica constante pelo factor $\rho_{\infty}\rho_{fu}/[\rho_{ref}^2 I(\rho_{\infty}/\rho_f)]$. Para o caso de chamas de hidrocarbonetos em ar tem-se $\rho_{\infty}/\rho_f \approx 5$ e $\rho_{\infty} \approx \rho_{fu}$, pelo que o comprimento de chama é cerca de 2,4 vezes superior ao estimado através da equação (8.49) para massa volúmica constante.

Solução de Roper (1977)

A teoria de Burke e Schumann (1928) foi substancialmente melhorada por Roper (1977), que considerou a influência da impulsão e determinou o comprimento de jactos de secção circular, quadrangular e rectangular, tanto para chamas dominadas por efeitos de quantidade de movimento como para chamas dominadas por efeitos de impulsão, bem como para chamas em que ambos os efeitos são importantes. Resumem-se na Tabela 8.2 as expressões teóricas e empíricas determinadas por Roper (1977) e Roper *et al.* (1977) para o comprimento de chama. Estas expressões são válidas quer para jactos de combustível com um jacto coaxial de oxidante quer para jactos de combustível numa atmosfera em repouso, desde que haja oxigénio suficiente para consumir o combustível na sua totalidade (exceptuam-se as equações 8.54 e 8.55, que só são válidas para atmosfera em repouso). Na Tabela 8.2 os parâmetros β e I são definidos do seguinte modo:

$$\beta = [4 \operatorname{erf}^{-1} [1/(1+S)]]^{-1} \quad (8.61)$$

$$I = \frac{A \int_A \rho u^2 dA}{\dot{m}_{fu} \int_A u dA} \quad (8.62)$$

O número de Froude, que traduz a relação entre a força de inércia e a força de impulsão, permite averiguar se uma chama é dominada pela quantidade de movimento ou pela impulsão. Para um jacto laminar numa atmosfera

Tabela 8.2
Correlações de Roper (1977) e Roper et al. (1977) para o cálculo do comprimento de chama de um jacto laminar. As equações (8.54) e (8.55) são apenas aplicáveis para um jacto numa atmosfera em repouso. Nestas equações, S designa o quociente entre o número de moles de oxidante e o número de moles de combustível numa mistura estequiométrica e $\operatorname{erf}^{-1}(x)$ é a função inversa da função de erro.

Secção	Froude	Expressão	Comprimento de chama
Circular	Qualquer	Teórica	$L_f = \frac{\dot{V}_{fu}(T_{\infty}/T_{fu})}{4\pi D_{\infty}^M \ln(1+1/S)} \left(\frac{T_{\infty}}{T_f}\right)^{0.67}$ (8.52)
		Empírica	$L_f = 1330 \frac{\dot{V}_{fu}(T_{\infty}/T_{fu})}{\ln(1+1/S)}$ (8.53)
Quadrangular	Qualquer	Teórica	$L_f = \frac{\dot{V}_{fu}(T_{\infty}/T_{fu})}{16D_{\infty}^M [\operatorname{erf}^{-1}(1/\sqrt{1+S})]^2} \left(\frac{T_{\infty}}{T_f}\right)^{0.67}$ (8.54)
		Empírica	$L_f = 1045 \frac{\dot{V}_{fu}(T_{\infty}/T_{fu})}{[\operatorname{erf}^{-1}(1/\sqrt{1+S})]^2}$ (8.55)
	$\gg 1$	Teórica	$L_{f,M} = \frac{b\beta^2 \dot{V}_{fu}}{hI D_{\infty}^M Z_{esteq}} \left(\frac{T_{\infty}}{T_{fu}}\right)^2 \left(\frac{T_f}{T_{\infty}}\right)^{0.33}$ (8.56)
		Empírica	$L_{f,M} = 8,6 \times 10^4 \frac{b\beta^2 \dot{V}_{fu}}{hI Z_{esteq}} \left(\frac{T_{\infty}}{T_{fu}}\right)^2$ (8.57)
Rectangular (secção $b \times h$, com $h > b$)	$\ll 1$	Teórica	$L_{f,B} = \left[\frac{9\beta^4 \dot{V}_{fu}^4 T_{\infty}^4}{4,8gh^4 T_{fu}^4 (D_{\infty}^M)^2 (T_f/T_{\infty} - 1)} \right]^{1/3} \left(\frac{T_f}{T_{\infty}}\right)^{2/9}$ (8.58)
		Empírica	$L_{f,B} = 2 \times 10^3 \left[\frac{\beta^4 \dot{V}_{fu}^4 T_{\infty}^4}{0,6gh^4 T_{fu}^4 (T_f/T_{\infty} - 1)} \right]^{1/3}$ (8.59)
	≈ 1	Empírica	$L_f = \frac{4}{9} L_{f,M} \left(\frac{L_{f,B}}{L_{f,M}}\right)^3 \left[1 + 3,38 \left(\frac{L_{f,M}}{L_{f,B}}\right)^3 \right]^{2/3} - 1$ (8.60)

em repouso, o número de Froude é definido por

$$\operatorname{Fr} = \frac{(u_e I Z_{esteq})^2}{0,6g(T_f/T_{\infty} - 1)L_f} \quad (8.63)$$

em que I é um parâmetro definido pela equação (8.62) (ver Tabela 8.2) e que traduz o quociente entre a quantidade de movimento do jacto e a quantidade de movimento que o jacto teria se o perfil de velocidades na secção de saída

do queimador fosse uniforme. Se o número de Froude for muito maior que 1, então a chama é dominada pela quantidade de movimento. Pelo contrário, se for muito inferior à unidade são os efeitos de impulsão que dominam. No caso de o número de Froude ser da ordem de grandeza da unidade, ambos os efeitos são importantes.

Solução numérica

A solução numérica das equações que descrevem os campos de velocidades, temperaturas e fracções mássicas de espécies químicas é, para além do método experimental, o método mais rigoroso para a determinação desses campos. As equações fundamentais apresentadas no Capítulo 4 são resolvidas utilizando mecanismos simplificados ou detalhados de reacção, podendo ser considerados os efeitos da variação das propriedades com a temperatura, das diferentes difusibilidades mássicas das espécies, da impulsão e da radiação. Esta metodologia transcende o âmbito do presente texto, podendo ser consultados para o efeito os artigos de Mitchell *et al.* (1980) e Smooke (1989), entre muitos outros.

8.4 ANÁLISE DOS FACTORES QUE INFLUENCIAM O COMPRIMENTO DE CHAMA DE UM JACTO LAMINAR COM COMBUSTÃO

8.4.1 Caudal volúmico

A análise das expressões apresentadas na secção anterior mostra que o comprimento de chama é proporcional ao caudal volúmico de combustível. Esta dependência está ilustrada na Figura 8.9 para queimadores de diferentes configurações, mantendo constante a área da secção de saída dos queimadores. Assim, para um determinado caudal volúmico, a velocidade média de saída do jacto é independente do tipo de queimador.

Verifica-se que, para queimadores de secção circular, o comprimento de chama varia linearmente com o caudal volúmico, conforme indicado pelas equações (8.52) e (8.53). Para os queimadores de secção rectangular, o factor de proporcionalidade é ligeiramente superior à unidade, sendo o comprimento de chama tanto maior quanto mais próximo for o comprimento dos lados maior e menor do queimador. Estes resultados são consistentes com os previstos pelas equações (8.58) e (8.59) para chamas dominadas pela impulsão, que é o caso correspondente aos resultados apresentados na Figura 8.9.

8.4.2 Estequiometria

A estequiometria intervém nas expressões apresentadas na secção anterior através da variável S , que traduz o quociente entre o número de moles de

Exemplo 8.3

Repita o problema apresentado no Exemplo 8.2 usando as expressões determinadas por Roper. Tome $T_f = 1500$ K e $D_{\infty}^M = 20 \times 10^{-6}$ m²/s, tal como sugerido por Roper *et al.* (1977).

Resolução

Usemos então as equações (8.52) e (8.53) para calcular o comprimento de chama. Além dos dados do Exemplo 8.2, necessitamos de calcular o quociente entre o número de moles de oxidante e o número de moles de combustível numa mistura estequiométrica de hidrogénio e ar, S :

$$S = 1/2 \times 4,76 = 2,38$$

No caso da equação (8.52) necessitamos também dos valores de T_f e D_{∞}^M , dados no enunciado. Do Exemplo 8.2 tem-se:

$$T_{\infty} = T_b = 298 \text{ K}$$

e

$$\dot{V}_b = 3,93 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

Assim, usando a equação (8.52) obtém-se

$$L_f = \frac{\dot{V}_b (T_{\infty}/T_b)}{4\pi D_{\infty}^M \ln(1+1/S)} \left(\frac{T_{\infty}}{T_f} \right)^{0,67} = \frac{3,93 \times 10^{-6} (298/298)}{4\pi \times 20 \times 10^{-6} \ln(1+1/2,38)} \left(\frac{298}{1500} \right)^{0,67} = 0,015 \text{ m}$$

e usando a equação (8.53) tem-se

$$L_f = 1330 \frac{\dot{V}_b (T_{\infty}/T_b)}{\ln(1+1/S)} = 1330 \frac{3,93 \times 10^{-6} (298/298)}{\ln(1+1/2,38)} = 0,015 \text{ m}$$

Verifica-se que o valor obtido para o comprimento de chama através das expressões de Roper é cerca de 2 a 7 vezes inferior aos obtidos no Exemplo 8.2, de acordo com o valor de D_b^M usado na equação (8.18). Isto revela, por um lado, a extrema importância de se usar um valor de D_b^M adequado e, por outro lado, que a equação (8.18), apesar de útil em análises qualitativas, não permite obter valores quantitativamente correctos.

Exemplo 8.4

Considere um queimador de secção rectangular, com $h/b = 10$ e $b = 2$ mm, colocado numa atmosfera oxidante (ar) em repouso, em condições PTP, através do qual se escoia metano, CH_4 , nas mesmas condições de pressão e temperatura. Sabendo que a potência calorífica do queimador é de 500 W, estime o comprimento de chama. Considere que o perfil de velocidades na secção de saída do queimador é uniforme e assuma que a temperatura de chama é 1500 K. O poder calorífico inferior (PCI) do metano é 50 016 kJ/kg.

Resolução

À semelhança do Exemplo 8.3, vamos calcular o comprimento de chama usando as expressões empíricas determinadas por Roper. Começamos por determinar a velocidade do jacto na secção de saída do queimador. A partir da potência calorífica podemos determinar o caudal mássico de metano alimentado ao queimador:

$$\dot{m}_w = \frac{\text{Potência calorífica}}{\text{PCI}} = \frac{0,5}{50016} = 9,997 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$$

Consequentemente, a velocidade do jacto na secção de saída do queimador é:

$$u_e = \frac{\dot{m}_w}{\rho_w \times A} = \frac{\dot{m}_w}{\frac{p}{RT_w} \times (10b^2)} = \frac{9,997 \times 10^{-6}}{\frac{101,325}{8,314 \times 298} \times [10 \times (0,002)^2]} = 0,382 \text{ m/s}$$

Precisamos agora de determinar o número de Froude, através da equação (8.63), para averiguar se a chama é dominada pela quantidade de movimento ou pela impulsão. Precisamos, para isso, de arbitrar um valor para L_f . Arbitrando $L_f = 1$ m, tem-se

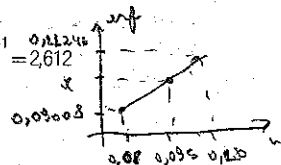
$$Fr = \frac{(u_e Z_{esteq})^2}{0,6g(T_f/T_\infty - 1)L_f} = \frac{(0,382 \times 1 \times 0,055)^2}{0,6 \times 9,81 \times (1500/298 - 1) \times 1} = 1,86 \times 10^{-5}$$

em que $l = 1$, porque o perfil de velocidades na secção de saída do queimador é uniforme, e a fracção de mistura estequiométrica foi determinada através da equação (4.72), conforme ilustrado no Exemplo 8.2. Em face do resultado obtido, a chama é dominada pela impulsão e, assim, podemos usar as equações (8.58) e (8.59) para calcularmos o comprimento de chama. Calculemos o parâmetro β definido pela equação (8.61):

$$\beta = [4 \text{erf}^{-1} \{ \sqrt{\gamma(1+S)} \}]^{-1} = [4 \text{erf}^{-1} \{ \sqrt{\gamma(1+9,52)} \}]^{-1} = 2,612$$

$$2,612 = \frac{1}{4 \text{erf}^{-1} (2,121 + 9,52)}$$

$$20,448 = \frac{1}{\text{erf}^{-1} (2,121 + 9,52)}$$



$x = 0,095 \approx 0,095$
 $0,095 - 0,09 = 0,005$
 $0,005 \times (x - 0,095) = 0,005 \times (x - 0,095)$
 $x = 0,11345$

em que o valor de S foi obtido de modo análogo ao apresentado no Exemplo 8.3. Tal como nesse exemplo, consideremos $D_\infty^M = 20 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Assim, usando a equação (8.58) e atendendo a que $\dot{V}_w = \dot{m}_w / \rho_w$, obtém-se

$$L_{f,B} = \left[\frac{9\beta^4 \dot{V}_w^4 T_\infty^4}{4,8gh^4 T_w^4 (D_\infty^M)^2 (T_f/T_\infty - 1)} \right]^{1/3} \left(\frac{T_f}{T_\infty} \right)^{2/9} =$$

$$= \left[\frac{9 \times (2,612)^4 \times \left(\frac{9,997 \times 10^{-6}}{0,654} \right)^4 (298)^4}{4,8 \times 9,81 \times (0,02)^4 (298)^4 (20 \times 10^{-6})^2 (1500/298 - 1)} \right]^{1/3} \left(\frac{1500}{298} \right)^{2/9} = 0,177 \text{ m}$$

Por sua vez, usando a equação (8.59) tem-se

$$L_{f,B} = 2 \times 10^3 \left[\frac{\beta^4 \dot{V}_w^4 T_\infty^4}{0,6gh^4 T_w^4 (T_f/T_\infty - 1)} \right]^{1/3} =$$

$$= 2 \times 10^3 \left[\frac{(2,612)^4 \times \left(\frac{9,997 \times 10^{-6}}{0,654} \right)^4 (298)^4}{0,6 \times 9,81 \times (0,02)^4 (298)^4 (1500/298 - 1)} \right]^{1/3} = 0,175 \text{ m}$$

Dado que arbitrámos $L_f = 1$ m, devemos recalculer o Fr para verificar se, de facto, a chama é dominada pela impulsão. Assim, tem-se:

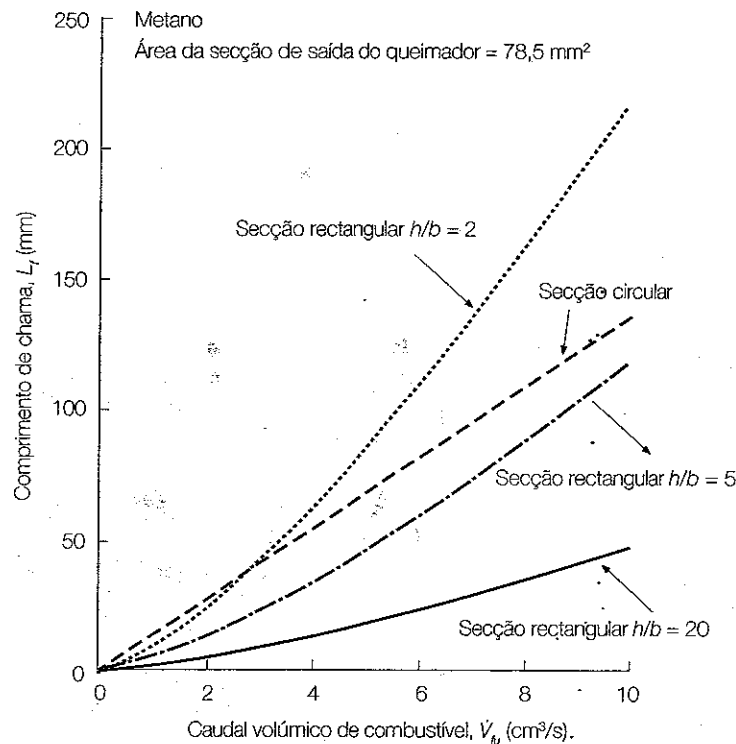
$$Fr = \frac{(u_e Z_{esteq})^2}{0,6g(T_f/T_\infty - 1)L_f} = \frac{(0,382 \times 1 \times 0,055)^2}{0,6 \times 9,81 \times (1500/298 - 1) \times 0,18} = 10,3 \times 10^{-5}$$

e, portanto, foi correcto termos assumido que a chama é dominada pela impulsão.

Como nota final, importa realçar o excelente acordo entre os comprimentos de chama calculados através das duas expressões.

$\text{erf}(0,0952) = 0,0957$

Figura 8.9
Relação entre o comprimento de chama de um jacto laminar com combustão e o caudal volúmico de combustível para diferentes geometrias do queimador. (Extraído de Turns, 2000.)



oxidante e o número de moles de combustível para uma mistura estequiométrica. Este factor depende da composição química do combustível e do oxidante, conforme discutido em seguida.

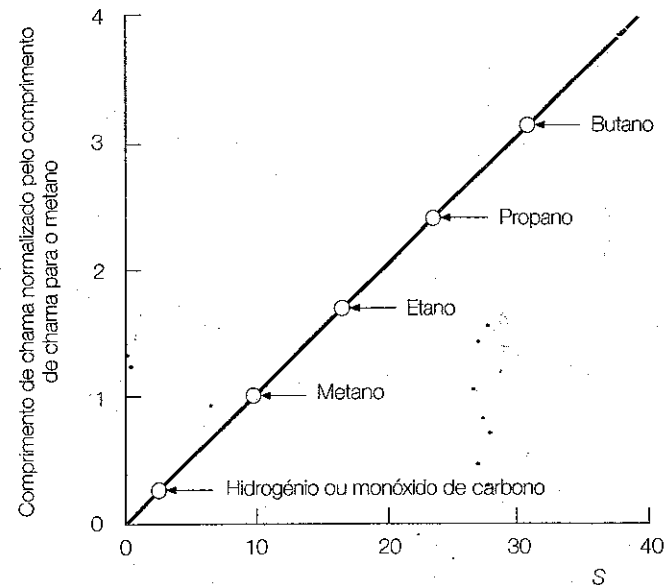
Tipo de combustível

Para a chama de um hidrocarboneto de composição química C_xH_y em ar tem-se

$$S = (x + y/4) \times 4,76 \tag{8.64}$$

em que $1/4,76$ é a fracção molar de oxigénio no ar (ver equação 2.19). A Figura 8.10 mostra o comprimento de chama de um jacto laminar em ar, normalizado pelo comprimento de uma chama de metano em ar, para diferentes combustíveis, assumindo que o caudal volúmico se mantém. Os resultados foram obtidos através da equação (8.53) para queimadores de secção circular, assumindo que a difusibilidade mássica é a mesma para todos os combustíveis (esta simplificação é algo grosseira para o caso do hidrogénio).

Figura 8.10
Comprimento de chama de um jacto laminar de combustível em ar, normalizado pelo comprimento de chama de um jacto laminar de metano em ar, em função da estequiometria da reacção de combustão. (Extraído de Turns, 2000.)



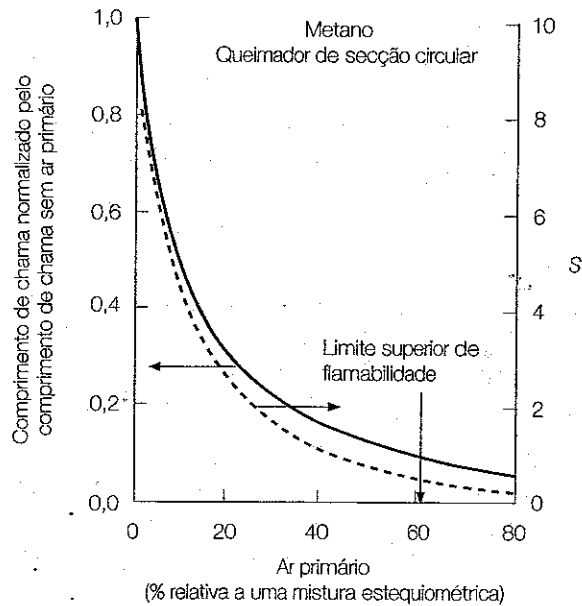
Verifica-se que o comprimento de chama é tanto maior quanto menor o valor do quociente entre a massa de hidrogénio e a massa de carbono no combustível. Assim, para os alcanos (C_nH_{2n+2}) esse quociente é proporcional a $(n+1)/n$, diminuindo com o aumento de n . Por isso, o comprimento de chama aumenta na sequência metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}). O comprimento das chamas de H_2 e de CO é bastante menor do que o das chamas de hidrocarbonetos, em virtude do menor valor de S.

Pré-mistura parcial

Em determinados queimadores de gás, uma certa quantidade de ar, tipicamente 40 a 60% do ar numa mistura estequiométrica ar/combustível, é misturada com o combustível antes de se dar a combustão, sob a forma de uma chama de difusão. Este ar primário torna a chama mais curta e impede a formação de fuligem, originando uma chama azul. A quantidade de ar primário não deve exceder um certo valor, de modo a que a razão de equivalência da mistura combustível/ar primário seja maior do que o limite superior de flamabilidade (se isso não suceder, forma-se uma chama de pré-mistura, sendo necessário evitar o retorno de chama).

A Figura 8.11 mostra a influência do ar primário no comprimento de uma chama de metano para um queimador de secção circular. O compri-

Figura 8.11
Influência do ar primário no comprimento de chama de um jacto laminar de metano. (Extraído de Turns, 2000.)



mento de chama representado em ordenadas encontra-se normalizado pelo comprimento de chama para o caso em que não há ar primário. Verifica-se que o ar primário provoca um decréscimo acentuado do comprimento de chama, de tal modo que, quando o ar primário é 40 a 60% do ar numa mistura estequiométrica ar/combustível, o comprimento de chama é reduzido para 10 a 15% do comprimento original, isto é, sem ar primário. Este resultado está associado à diminuição do valor de S , cujo valor é agora dado por

$$S = \frac{1 - \psi_{prim}}{\psi_{prim} + \frac{1}{S_{fu,puro}}} \quad (8.65)$$

Nesta equação $S_{fu,puro}$ designa o valor de S calculado da forma habitual, isto é, como sendo o quociente entre o número de moles de oxidante (ar) e o número de moles de combustível puro, em condições estequiométricas, enquanto ψ_{prim} é o quociente entre o número de moles de ar primário e o número de moles de ar numa mistura estequiométrica.

Diluição do combustível com um gás inerte

O comprimento de chama diminui quando se dilui um gás inerte no combustível, de acordo com a seguinte relação, válida para um hidrocarboneto C_xH_y :

$$S = \frac{x + y/4}{\frac{x_{O_2}}{1 - x_{in}}} \quad (8.66)$$

em que x_{in} é a fracção molar do gás inerte na mistura combustível puro/gás inerte e x_{O_2} é a fracção molar de oxigénio no ar.

Composição química do oxidante

O comprimento de chama aumenta significativamente com a redução da fracção molar de oxigénio no oxidante, em virtude do aumento de S . Em particular, as chamas de combustível/oxigénio têm um comprimento cerca de quatro vezes inferior ao de chamas de combustível/ar. Este comportamento está ilustrado na Figura 8.12 para chamas de metano em queimadores de seção circular.

Refira-se, por fim, que a influência da estequiometria no comprimento de chama, que foi analisada através da variável S , poderia, de modo equivalente, ter sido explicada através de Z_{esteg} e das equações (8.45), (8.49) ou (8.51), que revelam que $L_f \propto Z_{esteg}^{-1}$.

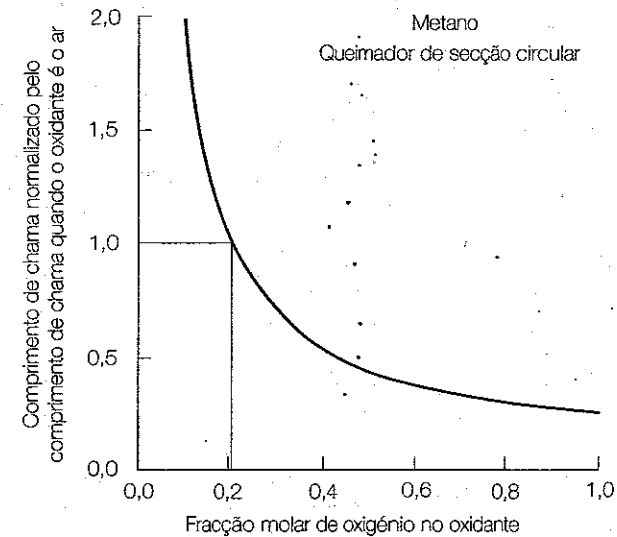


Figura 8.12
Influência da composição química do oxidante no comprimento de chama de um jacto laminar de metano. (Extraído de Turns, 2000.)

Exemplo 8.5

Compare os valores do comprimento de chama de um jacto de metano, CH_4 , em condições PTP, com o de um jacto de uma mistura de metano e ar, também em condições PTP. Em ambos os casos, a chama de difusão estabelece-se à saída de um tubo vertical, com 3 mm de diâmetro interno, colocado numa atmosfera oxidante (ar) em repouso, em condições PTP, através do qual se escoia um caudal de $9 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. No caso da chama de pré-mistura parcial, o volume de ar misturado no combustível é 45% do volume de ar numa mistura estequiométrica ar/metano.

Resolução

Começamos pela chama de metano puro. Tal como no Exemplo 8.3, determinemos o comprimento de chama através da expressão empírica (8.53). Para esse efeito, necessitamos de calcular o quociente entre o número de moles de oxidante e o número de moles de combustível numa mistura estequiométrica de metano e ar, S :

$$S = 2 \times 4,76 = 9,52$$

De acordo com o enunciado, $T_\infty = T_w = 298 \text{ K}$ e $\dot{V}_w = 9 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Assim, o comprimento de chama neste caso é

$$L_f = 1330 \frac{\dot{V}_w (T_\infty/T_w)}{\ln(1+1/S)} = 1330 \frac{9 \times 10^{-6} (298/298)}{\ln(1+1/9,52)} = 0,12 \text{ m}$$

Analisemos agora a chama de metano com pré-mistura parcial. Podemos recorrer de novo à equação (8.53), notando, todavia, que S é agora dado pela equação (8.65):

$$S = \frac{1 - \psi_{\text{prém}}}{\psi_{\text{prém}} + \frac{1}{S_{\text{w,puro}}}} = \frac{1 - 0,45}{0,45 + \frac{1}{9,52}} = 0,991$$

Consequentemente o comprimento da chama neste caso é:

$$L_f = 1330 \frac{\dot{V}_w (T_\infty/T_w)}{\ln(1+1/S)} = 1330 \frac{9 \times 10^{-6} (298/298)}{\ln(1+1/0,991)} = 0,017 \text{ m}$$

Verifica-se que o comprimento de chama do jacto da mistura de metano e ar é cerca de 15% do comprimento de chama do jacto de metano. Este resultado é consistente com o decréscimo observado na Figura 8.11.

QUESTIONÁRIO

- 8.1 Explique o que se entende por uma chama controlada pelo processo de mistura ou pela cinética química e qual destas situações se verifica geralmente numa chama de difusão.
- 8.2 Descreva a estrutura de um jacto laminar isotérmico.
- 8.3 Defina os seguintes conceitos: semi-largura, taxa de dispersão e ângulo de dispersão de um jacto.
- 8.4 Descreva a estrutura de um jacto laminar com combustão.
- 8.5 Considere uma chama de difusão laminar estabilizada na secção de saída de um queimador de secção circular.
 - a) Represente graficamente, de uma forma qualitativa, a evolução da temperatura ao longo do eixo, indicando a posição da frente de chama, $x = L_f$. Justifique a evolução representada.
 - b) Represente graficamente, de uma forma qualitativa, num único gráfico, os perfis radiais de fracção de mistura nas secções $x = L_f/2$ e $x = L_f$. Justifique as evoluções representadas.
- 8.6 Represente graficamente a relação entre as fracções mássicas das espécies e a fracção de mistura para um sistema reactivo constituído por combustível, oxidante e produtos com taxa de reacção infinita e para um sistema reactivo com taxa de reacção finita.
- 8.7 Represente graficamente a relação entre a temperatura e a fracção de mistura para um sistema reactivo quimicamente simplificado e para um sistema reactivo com taxa de reacção finita.
- 8.8 Complete a seguinte afirmação:
A solução de Burke-Schumann para chamas de _____ laminares assume que a taxa de reacção é _____, pelo que a chama tem uma espessura _____, e que o número de Lewis de todas as espécies é _____. Nestas condições, as fracções mássicas e a temperatura são determinadas a partir da _____.
- 8.9 Discuta as melhorias das teorias de Fay e de Roper relativamente à teoria de Burke e Schumann.

- 8.10 Explique o que significa uma chama ser dominada pela quantidade de movimento ou pela impulsão. Qual o número adimensional que permite averiguar se uma chama é dominada pela quantidade de movimento ou pela impulsão? Defina esse parâmetro e indique o seu significado físico.
- 8.11 Defina comprimento de chama para um jacto com combustão.
- 8.12 Quais os factores que influenciam o comprimento de chama de um jacto com combustão e de que forma o fazem?
- 8.13 Diga, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:
- O comprimento de chama de um jacto de difusão laminar varia linearmente com o caudal volúmico, quer em queimadores de secção circular, quer em queimadores de secção rectangular.
 - O comprimento de chama de um jacto de difusão laminar é tanto maior quanto menor for o valor do quociente entre a massa de hidrogénio e a massa de carbono no combustível.
 - O comprimento de chama de um jacto de difusão laminar é independente do poder calorífico do combustível.
 - O comprimento de chama de um jacto de difusão laminar é superior quando o oxidante é oxigénio do que quando é ar.

PROBLEMAS

- 8.1 Repita o problema do Exemplo 8.1 considerando que o diâmetro interno do queimador é 10 mm. Compare os resultados obtidos com os do Exemplo 8.1.
- 8.2 Deduza a equação (8.48).
- 8.3 Determine a localização da frente de chama do jacto de hidrogénio considerado no Exemplo 8.2 de acordo com a teoria de Burke e Schumann.
- 8.4 Calcule o comprimento de chama de um jacto de propano, injectado através de um tubo vertical, numa atmosfera oxidante (ar) em repouso, em condições PTP. O combustível está inicialmente à temperatura ambiente. Na secção de saída do tubo, o perfil de velocidades é uniforme, a velocidade do jacto é 10 cm/s e o diâmetro interno é 3 mm.

- 8.5 Um jacto de acetileno (C_2H_2), em condições PTP, é injectado, através de um tubo vertical, com 1 cm de diâmetro interno, numa atmosfera oxidante (ar) em repouso, também em condições PTP. Considere que o perfil de velocidades na secção de saída do queimador é uniforme. A viscosidade dinâmica do acetileno é $9,35 \times 10^{-6}$ kg/(m s) e o seu poder calorífico inferior (PCI) é 48 225 kJ/kg.
- Calcule a potência calorífica máxima que pode ser obtida de um jacto laminar de acetileno. Considere que a transição para escoamento turbulento ocorre para $Re = 5000$.
 - Calcule o comprimento de chama para as condições da alínea a).
- 8.6 Dois queimadores, um de secção circular e outro de secção quadrangular, operam com a mesma velocidade do jacto de combustível na secção de saída do tubo e produzem chamas com comprimentos iguais. Sabendo que o combustível é metano, calcule a razão entre o diâmetro do queimador de secção circular e o lado do queimador de secção quadrangular.
- 8.7 Repita o Exemplo 8.4 para os seguintes casos:
- O combustível é propano.
 - O combustível é hidrogénio.
 - O queimador tem secção circular com área igual à do queimador de secção rectangular.
 - O queimador tem secção quadrangular com área igual à do queimador de secção rectangular.
- 8.8 Repita o Problema 8.4 considerando que a atmosfera oxidante é constituída somente por oxigénio. Compare o resultado obtido com o do Problema 8.4.

Capítulo

Chamas turbulentas

9

9.1 INTRODUÇÃO

Em escoamentos laminares, com ou sem reacção química, a difusão molecular é o único processo de mistura entre o combustível e o oxidante. Contudo, em equipamentos de combustão é muito mais frequente encontrar escoamentos turbulentos, nomeadamente em fornos, caldeiras, motores de combustão interna, câmaras de combustão de turbinas a gás, etc. Devido à turbulência, as distribuições de velocidade, temperatura e concentrações das espécies variam ao longo do tempo e as flutuações podem ser muito significativas. As distribuições instantâneas destas grandezas apresentam variações abruptas, em contraste com o que se verifica em escoamentos laminares. As flutuações são devidas a vórtices (turbilhões) gerados pelas tensões de corte no escoamento. A turbulência provoca um aumento da taxa de mistura, sendo a difusão turbulenta muito superior à difusão molecular, bem como um aumento acentuado da taxa de consumo dos reagentes. Assim, aumenta a taxa de libertação de energia química e a potência de um dado equipamento é muito superior à que se teria no caso de escoamento laminar.

Neste capítulo vamos apresentar alguns conceitos básicos sobre chamas de pré-mistura e de difusão turbulentas. A complexidade do assunto, aliada ao carácter introdutório do presente texto, leva a que a abordagem seja relativamente simples e sucinta, devendo ser consultados livros mais avançados para mais informação sobre este tema. Na secção 9.2 descreve-se a estrutura de uma chama de pré-mistura turbulenta para diferentes regimes

de combustão, que serão identificados com base em parâmetros adimensionais associados a escalas de comprimento, velocidade e tempo relevantes em fenómenos de combustão. A secção 9.3 é dedicada à velocidade de propagação de chamas de pré-mistura turbulentas, sendo realçada a analogia, mas também a diferença fundamental, em relação à velocidade de propagação de uma chama de pré-mistura laminar. O conceito e a teoria que descreve o comportamento de um reactor de mistura perfeita são apresentados na secção 9.4. Segue-se a descrição de métodos de estabilização de chamas turbulentas e de um modelo simplificado que permite estimar as condições de estabilidade de chama a jusante de um corpo não fuselado. Por fim, é estudado com algum detalhe o jacto turbulento, isotérmico ou com combustão, recorrendo novamente a um modelo simplificado. São também apresentadas correlações para estimar o comprimento de chama, a altura de descolamento de chama e a velocidade crítica para a qual a chama se extingue. O capítulo termina com uma breve referência à radiação emitida por uma chama e a outros tipos de chamas de difusão turbulentas, para além dos jactos reactivos.

9.2 ESTRUTURA DAS CHAMAS DE PRÉ-MISTURA TURBULENTAS

9.2.1 Decomposição de Reynolds

Num escoamento turbulento estatisticamente estacionário (um escoamento designa-se por estatisticamente estacionário se o valor médio temporal de qualquer grandeza for independente do tempo), uma grandeza escalar $\phi(\vec{r}, t)$, em que \vec{r} é o vector de posição, pode ser expressa como a soma do valor médio temporal, $\bar{\phi}(\vec{r})$, e de uma flutuação, $\phi'(\vec{r}, t)$:

$$\phi(\vec{r}, t) = \bar{\phi}(\vec{r}) + \phi'(\vec{r}, t) \quad (9.1)$$

Este procedimento é designado por decomposição de Reynolds. O valor médio $\bar{\phi}(\vec{r})$ é definido como

$$\bar{\phi}(\vec{r}) = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \phi(\vec{r}, t) dt \quad (9.2)$$

A intensidade das flutuações de turbulência, ou intensidade de turbulência, é definida como a raiz quadrada do valor médio do quadrado das flutuações

$$\phi'_{rms} = \sqrt{\overline{\phi'^2}} \quad (9.3)$$

ou, em termos relativos, como $\phi'_{rms}/\bar{\phi}$, sendo geralmente expressa em termos de percentagem. De acordo com a definição (9.3), ϕ'_{rms} é o desvio padrão de ϕ .

No caso da velocidade tem-se

$$u_x(\vec{r}, t) = \bar{u}_x(\vec{r}) + u'_x(\vec{r}, t) \quad (9.4a)$$

$$u_y(\vec{r}, t) = \bar{u}_y(\vec{r}) + u'_y(\vec{r}, t) \quad (9.4b)$$

$$u_z(\vec{r}, t) = \bar{u}_z(\vec{r}) + u'_z(\vec{r}, t) \quad (9.4c)$$

Definindo a energia cinética turbulenta como

$$k = \frac{1}{2} (\overline{u_x'^2} + \overline{u_y'^2} + \overline{u_z'^2}) \quad (9.5)$$

tem-se

$$v'_{rms} = \sqrt{(\overline{u_x'^2} + \overline{u_y'^2} + \overline{u_z'^2})/3} = \sqrt{2k/3} \quad (9.6a)$$

ou, no caso de turbulência isotrópica,

$$v'_{rms} = \sqrt{\overline{u_x'^2}} = \sqrt{2k/3} \quad (9.6b)$$

9.2.2 Escalas de comprimento, velocidade e tempo

Em escoamentos turbulentos podem ser definidas diversas escalas de comprimento. Entre estas, são particularmente importantes a escala de comprimento global característica do escoamento, L , a escala integral ou macroescala de comprimento, l_p , e a escala de Kolmogorov, l_k .

A escala de comprimento global característica do escoamento é a maior escala de comprimento para um dado sistema e constitui um limite superior para a dimensão dos turbilhões. Por exemplo, numa conduta de secção circular, L é igual ao diâmetro da conduta.

A escala integral ou macroescala de comprimento representa o tamanho médio dos grandes turbilhões. De uma maneira mais precisa, pode ser definida como a distância a partir da qual a correlação espacial entre flutuações de velocidade é desprezável. Esta escala é inferior a L , mas é da mesma ordem de grandeza que L .

A escala de Kolmogorov é a menor escala de comprimento num escoamento turbulento, sendo representativa da dimensão à qual se verifica a

dissipação da energia cinética turbulenta em energia interna por acção da viscosidade molecular. Portanto, é a escala à qual os efeitos da viscosidade molecular são significativos.

Em escoamentos turbulentos podemos também definir diversas escalas de velocidade. Assim, temos a escala de velocidade global característica do escoamento, V , a escala de velocidade característica dos grandes turbilhões, v'_{rms} , e a escala de velocidade de Kolmogorov, característica dos turbilhões de menores dimensões, v_k .

Podemos igualmente definir uma escala de tempo turbulenta característica do escoamento, t'_o , como sendo o tempo de vida característico dos grandes turbilhões:

$$t'_o = \frac{l_o}{v'_{rms}} \quad (9.7a)$$

e a escala de tempo de Kolmogorov, t_k , associada ao tempo de vida dos turbilhões de menores dimensões:

$$t_k = \frac{l_k}{v_k} \quad (9.7b)$$

As escalas de Kolmogorov são função da viscosidade cinemática e da taxa de dissipação da energia cinética turbulenta, ϵ , dada por

$$\epsilon = \nu \overline{\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} \right)^2} \quad (9.8)$$

Com base em argumentos dimensionais, as escalas de Kolmogorov são dadas por

$$l_k = \left(\frac{\nu^3}{\epsilon} \right)^{1/4} \quad (9.9a)$$

$$t_k = \left(\frac{\nu}{\epsilon} \right)^{1/2} \quad (9.9b)$$

$$v_k = (\nu \epsilon)^{1/4} \quad (9.9c)$$

Em face da existência destas diversas escalas, para além do número de Reynolds do escoamento, Re , definido a partir das escalas globais de comprimento, L , e de velocidade, V , podemos definir números de Reynolds turbulentos associados à escala de comprimento integral ou à escala de comprimento de Kolmogorov. Estes outros números de Reynolds são definidos tomando v'_{rms} como a velocidade característica. Temos então

$$Re = \frac{VL}{\nu} \quad (9.10a)$$

$$Re'_o = \frac{v'_{rms} l_o}{\nu} \quad (9.10b)$$

$$Re'_k = \frac{v'_{rms} l_k}{\nu} \quad (9.10c)$$

As escalas de comprimento integral e de Kolmogorov estão relacionadas com Re'_o do seguinte modo:

$$\frac{l_o}{l_k} = Re'^{3/4}_o \quad (9.11)$$

9.2.3 Regimes de combustão

Consideremos uma chama de pré-mistura num escoamento turbulento. A turbulência provoca a deformação da frente de chama, sendo essa deformação tanto maior quanto maior for a intensidade de turbulência. O aspecto de uma chama turbulenta está esquematicamente representado na Figura 9.1. Esta figura mostra a sobreposição da frente de chama instantânea em diferentes instantes, no caso em que a espessura da chama é pequena. Em cada instante, correspondente a um único contorno, verifica-se que a frente de chama se encontra fortemente distorcida por acção da turbulência.

A estrutura de uma chama de pré-mistura turbulenta pode ser representada num diagrama, em escala logarítmica, que relaciona v'_{rms} normalizado pela velocidade de propagação de chama laminar, v'_{rms}/S_L , com o quociente entre a escala integral de comprimento e a espessura de chama laminar, l/δ_L . Nesse diagrama, conhecido por diagrama de Borghi (1988), e apresentado na Figura 9.2, podem distinguir-se 5 regiões.

Quando o número de Reynolds turbulento baseado na escala integral de comprimento é inferior a 1, a combustão é laminar. A região correspondente no diagrama de Borghi é definida por $Re'_o < 1$:

Osborne Reynolds (1842 - 1912)



Engenheiro e físico inglês, nascido em Belfast, na Irlanda do Norte, estudou na Universidade de Cambridge, onde se graduou em matemática. Em 1865 tornou-se o primeiro professor de engenharia no Owens College, em Manchester (actual Universidade de Manchester), onde se manteve até à aposentação em 1905. Os seus estudos sobre condensação e transmissão de calor entre sólidos e fluidos, conduziram a importantes desenvolvimentos no projecto de caldeiras e condensadores. Contribuiu também para o desenvolvimento das turbinas centrífugas, e trabalhou em lubrificação. Ficou famoso pela análise das condições em que os escoamentos transitam do regime laminar para o turbulento e pelo estabelecimento de critérios para a semelhança dinâmica de escoamentos, tendo introduzido o parâmetro adimensional que ficou conhecido pelo seu nome, número de Reynolds.

Propôs também a decomposição de Reynolds para análise de escoamentos turbulentos, em que a componente instantânea da velocidade é expressa como a soma de um valor médio com uma flutuação. As contribuições de Reynolds são também importantes para a engenharia naval, permitindo fazer previsões para navios a escala real a partir de modelos laboratoriais a escala reduzida. Uma das crateras em Marte recebeu o nome Reynolds em sua honra. Em 1877 foi eleito "fellow" da Royal Society e em 1888 foi galardoado com a Royal Medal atribuída por aquela sociedade.

Andrey Nikolaevich Kolmogorov (1903 - 1987)



Matemático soviético, nascido em Jambov, na Rússia, e considerado um dos maiores matemáticos soviéticos. Estudou na Universidade Estatal de Moscovo, onde se graduou em 1926 e se doutorou em 1929. Dois anos depois tornou-se professor nessa Universidade. Demonstrou precocemente o seu potencial, tendo obtido resultados internacionalmente reconhecidos e publicado oito artigos antes de se ter graduado e 18 quando se doutorou. Estes trabalhos abordavam a teoria das probabilidades e estatística, generalizações das operações de diferenciação e integração e lógica intuicionista. Nos anos seguintes prosseguiu o trabalho sobre teoria das probabilidades, tendo lançado as bases para a axiomatização dessa teoria. As suas contribuições em topologia foram também relevantes. Mais tarde estudou os escoamentos turbulentos e o movimento dos planetas. Em 1941 publicou dois artigos de capital importância sobre turbulência. Trabalhou em sistemas dinâmicos no âmbito dos movimentos planetários, demonstrando o papel da teoria das probabilidades em física. Foi eleito membro da Academia Russa das Ciências em 1939 e membro estrangeiro da Royal Statistical Society (Londres) em 1956, American Academy of Arts and Sciences em 1959, London Mathematical Society em 1959, American Philosophical Society em 1961, Royal Society of London, em 1964, National Academy of U.S.A. em 1967 e French Academy of Sciences em 1968. Foi galardoado com o prémio Lenine em 1965, a ordem de Lenine por seis ocasiões e o prémio Lobachevsky em 1987.



Figura 9.1 Representação esquemática de uma chama turbulenta em que se mostra a sobreposição da frente de chama instantânea em diversos instantes. (Extraído de Glassman, 1996.)

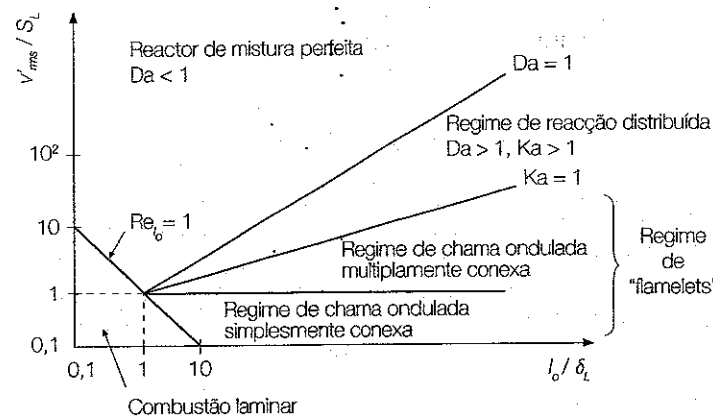


Figura 9.2 Regimes de combustão turbulenta para chamas de pré-mistura.

$$Re_t = \frac{v'_{rms} l_o}{\nu} = \frac{v'_{rms} l_o}{S_L \delta_L} \frac{\delta_L}{\nu} < 1 \tag{9.12}$$

Atendendo a que $\delta_L \propto \alpha/S_L$ (ver equação 7.43) e a que $Pr = \nu/\alpha$, então $(S_L \delta_L/\nu) \propto Pr^{-1}$. Tanto a constante de proporcionalidade (igual a 2 de acordo com a equação 7.43) como o número de Prandtl são da ordem de grandeza da unidade. Assim, assumindo para efeito de análise de escalas que $\delta_L \approx \alpha/S_L$ e $Pr \approx 1$ resulta que $S_L \delta_L/\nu \approx 1$. Nestas condições, a região de combustão laminar é definida por

$$Re_t \approx \frac{v'_{rms} l_o}{S_L \delta_L} < 1 \tag{9.13a}$$

ou

$$\log_{10} \left(\frac{v'_{rms}}{S_L} \right) < -\log_{10} \left(\frac{l_o}{\delta_L} \right) \quad (9.13b)$$

conforme representado na Figura 9.2.

Na definição dos restantes regimes de combustão, intervêm dois números adimensionais: o número de Damköhler, Da , e o número de Karlovitz, Ka . O número de Damköhler é definido como o quociente entre uma escala de tempo característica do escoamento e uma escala de tempo característica da reacção química. Pode haver diversas definições particulares do número de Damköhler, à semelhança do que sucede com o número de Reynolds (ver equação 9.10). No presente contexto, a escala de tempo característica do escoamento é t_L . A escala de tempo característica da reacção química, t_p , é definida com base na velocidade de propagação de chama laminar e na espessura de chama laminar. Assim, tem-se

$$Da = \frac{t_L}{t_p} = \frac{l_o/v'_{rms}}{\delta_L/S_L} = \frac{l_o}{\delta_L} \frac{S_L}{v'_{rms}} \quad (9.14)$$

O número de Karlovitz é definido como o quociente entre uma escala de tempo característica da reacção química, t_p , e a escala de tempo de Kolmogorov, t_k , associada ao tempo de vida característico dos turbilhões de menores dimensões. Atendendo a que, como vimos anteriormente, para efeito de análise de escalas se pode assumir $S_L \delta_L \approx v$, e a que, de acordo com (9.9), $v_k l_k = v$, podemos escrever

$$Ka = \frac{t_L}{t_k} = \frac{\delta_L/S_L}{l_k/v_k} \approx \frac{v_k^2}{S_L^2} \approx \frac{\delta_L^2}{l_k^2} \quad (9.15)$$

Combinando esta definição com a equação (9.11) obtém-se, após algumas manipulações algébricas, a seguinte relação entre o número de Karlovitz e as coordenadas do diagrama de Borghi:

$$\frac{v'_{rms}}{S_L} \approx Ka^{2/3} \left(\frac{l_o}{\delta_L} \right)^{1/3} \quad (9.16)$$

As linhas $Ka = 1$, $Da = 1$ e $v'_{rms}/S_L = 1$ delimitam os diferentes regimes de combustão turbulenta no diagrama de Borghi.

Quando todas as escalas de comprimento turbulentas são maiores do que a espessura de chama laminar ($Ka < 1$), a turbulência tem como único efeito a distorção da frente de chama laminar. Assim, a chama turbulenta, em cada instante, apresenta uma frente de chama quase laminar imersa num

escoamento turbulento que distorce a frente de chama. A frente de chama sofre flutuações de origem turbulenta, de tal modo que aparenta ser espessa. Contudo, isso é apenas consequência das flutuações, dado que a frente de chama instantânea tem uma espessura pequena. Assim, a estrutura de uma chama turbulenta pode ser descrita através de um conjunto de chamas de pré-mistura, designadas por "flamelets", cuja estrutura é essencialmente a de uma chama de pré-mistura laminar. Por isso, o regime correspondente a $Ka < 1$ é designado por regime de "flamelets".

Podemos distinguir dois sub-regimes dentro do regime de "flamelets": o regime de chama ondulada simplesmente conexas ("wrinkled flame regime", na literatura inglesa), definido por $v'_{rms}/S_L < 1$, e o regime de chama ondulada múltiplamente conexas ("wrinkled flame with pockets regime" ou "corrugated flame regime", na literatura inglesa), definido por $v'_{rms}/S_L > 1$ e $Ka < 1$. No primeiro caso, caracterizado por baixa intensidade de turbulência, há uma frente de chama contínua que, em cada instante, separa os reagentes dos produtos da combustão. No segundo caso, em que a intensidade de turbulência é mais elevada, a frente de chama é distorcida de tal modo que se formam bolsas de produtos da combustão no seio dos reagentes e bolsas de reagentes no seio dos produtos da combustão.

Na linha $Ka = 1$, a escala de comprimento de Kolmogorov é igual à espessura de chama laminar e a escala de tempo de Kolmogorov é igual à escala de tempo característica da reacção química. A condição $Ka = 1$ é também referida como critério de Klimov-Williams. Por sua vez, na linha $Da = 1$, a escala de tempo característica da reacção química é igual à escala de tempo característica do escoamento. Na região delimitada por estas duas linhas, na qual se tem $Ka > 1$ e $Da > 1$, a combustão ocorre no chamado regime de reacção distribuída. As "flamelets" são afectadas pela turbulência de um modo complicado. A frente de chama instantânea já não pode ser identificada como uma frente de chama quase laminar, mas é ainda uma frente de chama distorcida. Uma parte dos turbilhões, aqueles com escala de comprimento inferior à espessura de chama laminar, estão imersos na frente de chama e são capazes de afectar a estrutura da chama. A frente de chama apresenta forte distorção, espessura significativa e há possibilidade de extinção local seguida de re-ignição.

Quando $Da < 1$, o tempo característico da reacção química é maior do que o tempo característico do escoamento. A taxa de mistura é rápida e a taxa global de reacção é limitada pela cinética química. Praticamente todos os turbilhões estão no interior da zona de reacção, cuja extensão é tão elevada que já não se fala em frente de chama. A mistura reactiva não possui quaisquer estruturas do tipo das "flamelets". Este regime de combustão é designado por reactor de mistura perfeita.

Outros diagramas de regimes de combustão para chamas de pré-mistura turbulentas têm sido propostos (ver, por exemplo, Liñán e Williams, 1993, Peters, 2000, Poinot e Veynante, 2001).

Exemplo 9.1

Considere uma chama turbulenta de pré-mistura.

- a) Deduza a equação (9.16).
b) Mostre que $Re_t = Da^2 Ka^2$.

Resolução

- a) A partir da definição de número de Karlovitz, dada pela equação (9.15), e atendendo a que, de acordo com a equação (9.9), se tem $v_k l_k = \nu$, podemos escrever

$$Ka^{2/3} = \left(\frac{\delta_L v_k}{S_L l_k} \right)^{2/3} = \left(\frac{\delta_L \nu}{S_L l_k^2} \right)^{2/3}$$

Uma vez que na equação (9.16) não aparecem escalas de Kolmogorov, vamos eliminar l_k recorrendo à equação (9.11):

$$Ka^{2/3} = \left(\frac{\delta_L \nu}{S_L l_o^2} Re_o^{3/2} \right)^{2/3} = \left(\frac{\delta_L \nu}{S_L l_o^2} \right)^{2/3} \frac{v'_{rms} l_o}{\nu}$$

Dado que a viscosidade cinemática também não aparece na equação (9.16), vamos eliminá-la tendo em conta que, conforme referido na dedução da equação (9.13), para efeito de análise de escalas, se tem $S_L \delta_L \approx \nu$. Assim, tem-se

$$Ka^{2/3} = \left(\frac{\delta_L 1}{S_L l_o^2} \right)^{2/3} \frac{v'_{rms} l_o}{\nu^{1/3}} \approx \left(\frac{\delta_L 1}{S_L l_o^2} \right)^{2/3} \frac{v'_{rms} l_o}{S_L^{1/3} \delta_L^2}$$

Simplificando, obtém-se a relação pretendida:

$$Ka^{2/3} \approx \frac{\delta_L^{1/3} v'_{rms}}{S_L l_o^{1/3}}$$

- b) Exprimindo Da com base na equação (9.14) e Ka a partir da equação (9.15) obtém-se:

$$Da^2 Ka^2 = \left(\frac{l_o S_L}{\delta_L v'_{rms}} \right)^2 \left(\frac{\delta_L v_k}{S_L l_k} \right)^2 = \left(\frac{l_o v_k}{v'_{rms} l_k} \right)^2$$

Daqui resulta, tendo novamente em conta que $v_k l_k = \nu$, e recorrendo à relação (9.11), bem como à definição de Re_o , dada pela equação (9.10b),

$$Da^2 Ka^2 = \frac{l_o^2 \nu^2}{v'_{rms} l_k^4} = \frac{l_o^2 \nu^2}{v'_{rms} l_o^4} Re_o^3 = \frac{v'_{rms} l_o}{\nu} = Re_o$$

9.3 VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE CHAMAS TURBULENTAS

Vimos anteriormente que, para uma chama de pré-mistura laminar, é possível definir a velocidade de propagação de chama laminar, S_L , e que a taxa de consumo de reagentes por unidade de área é igual a $\rho_o S_L$, sendo ρ_o a massa volúmica dos reagentes. Seria desejável definir, de modo análogo, uma velocidade de propagação de chama turbulenta, S_T , independente do método de medição e função apenas da razão ar/combustível e de propriedades de transporte do escoamento laminar (λ , μ , D^M). Contudo, tal não é possível, porquanto a turbulência influencia S_T , que é função do escoamento e não apenas do fluido. Consegue-se apenas escrever expressões para S_T dependentes de quantidades turbulentas, as quais comprovam que $S_T \gg S_L$. Para certas razões de equivalência, a difusibilidade térmica turbulenta é da ordem de 100 vezes superior à laminar. Porém, acima de uma certa intensidade de turbulência, S_T aumenta muito pouco, podendo verificar-se a extinção da chama.

A velocidade de chama turbulenta é a taxa de consumo de massa, por unidade de área (mais precisamente, valor médio temporal da área), dividida pela massa volúmica dos reagentes. Assim, S_T é influenciado pela turbulência e pelo método de estabilização de chama. A aplicação da definição anterior é dificultada pelo aparecimento da área, uma vez que numa chama turbulenta de pré-mistura há uma diferença significativa entre a área do lado dos reagentes e do lado dos produtos. Apesar disso, têm sido apresentados bastantes estudos experimentais sobre a determinação de S_T .

A análise de Damköhler (1940), aplicável ao regime de "flamelets", considera que a turbulência se limita a distorcer a frente de chama, enquanto as propriedades de transporte se mantêm, não sendo afectada a estrutura da chama laminar. A área da chama laminar, A_L , aumenta por efeito da turbulência: será agora A_T , sendo A_T o valor médio temporal da área da chama turbulenta. Damköhler sugeriu ainda que o quociente A_L/A_T está directamente relacionado com a intensidade de turbulência, de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{S_T}{S_L} = \frac{A_L}{A_T} = 1 + \frac{v'_{rms}}{S_L} \quad (9.17)$$

em que v'_{rms} se refere aos reagentes.

É frequente correlacionar dados experimentais usando expressões do tipo

$$\frac{S_T}{S_L} = A \frac{v'_{rms}}{S_L} + B \quad (9.18a)$$

ou

$$S_T = A Re_L + B \quad (9.18b)$$

em que A e B são constantes. A primeira destas expressões é idêntica à de Damköhler para $A = B = 1$. O mesmo sucede com a segunda, dado que $v'_{rms} \propto Re_L$ (ver equação 9.10b), sendo neste caso $A = 1$ e $B = S_L$.

Schelkin (1947) assumiu, também para o regime de "flamelets", que a frente de chama se distorce formando estruturas cónicas, tendo deduzido a seguinte expressão:

$$\frac{S_T}{S_L} = \sqrt{1 + \left(\frac{2v'_{rms}}{S_L}\right)^2} \quad (9.19)$$

Para valores elevados de v'_{rms}/S_L esta expressão degenera numa expressão semelhante à que foi desenvolvida por Damköhler, ou seja, $S_T \propto v'_{rms}$.

Um tratamento mais rigoroso do regime de "flamelets" conduziu à seguinte expressão, proposta por Clavin e Williams (1982):

$$\frac{S_T}{S_L} = \sqrt{0,5 \left[1 + \left(1 + 8 C v'^2_{rms} / S^2_L \right)^{1/2} \right]} \quad (9.20a)$$

em que C é uma constante aproximadamente igual a 1. Para valores pequenos de v'_{rms}/S_L , a equação (9.20a) reduz-se a

$$\frac{S_T}{S_L} = \sqrt{1 + C \left(\frac{v'_{rms}}{S_L} \right)^2} \quad (9.20b)$$

Klimov (1983) propôs a seguinte expressão, aplicável quando $v'_{rms} \gg S_L$, também com base numa análise teórica, mas com a constante de proporcionalidade e o expoente determinados empiricamente:

$$\frac{S_T}{S_L} = 3,5 \left(\frac{v'_{rms}}{S_L} \right)^{0,7} \quad (9.21)$$

Por sua vez, com base em simulação directa da turbulência, Yakhot (1988) propôs a seguinte relação:

$$\frac{S_T}{S_L} = \exp \left[\frac{\left(v'_{rms} / S_L \right)^2}{\left(S_T / S_L \right)^2} \right] \quad (9.22)$$

A Figura 9.3 mostra valores experimentais da velocidade de propagação de chama turbulenta em função da intensidade de turbulência, bem como as curvas das expressões (9.17) e (9.21) propostas por Damköhler e Klimov, respectivamente. As constantes da expressão proposta por Klimov foram determinadas usando, entre outros, os dados experimentais apresentados na figura, pelo que é de esperar o bom acordo entre a expressão (9.21) e as medidas. Em contraste, a evolução linear prevista pela equação (9.17) não reproduz de forma adequada os dados experimentais.

As expressões apresentadas anteriormente para a determinação de S_T , aplicáveis ao regime de "flamelets", revelam que S_T/S_L é apenas função de v'_{rms}/S_L , sendo independente de escalas de comprimento. Quando a intensidade de turbulência é elevada e as escalas de comprimento turbulentas são pequenas, ou por outras palavras, quando o regime de "flamelets" não se verifica, o transporte de origem turbulenta torna-se importante e influencia S_T . A análise de Damköhler conduz, neste caso, a

$$\frac{S_T}{S_L} \propto Re_L^{1/2} \quad (9.23)$$

Esta expressão mostra que S_T/S_L é independente de v'_{rms}/S_L para um dado Re_L . Assim, o aumento de v'_{rms} não influencia S_T a partir de um certo valor de v'_{rms} . Esta tendência é ilustrada na Figura 9.4. Contudo, o aumento de v'_{rms} pode provocar a extinção da chama, conforme se mostra na Figura 9.5.

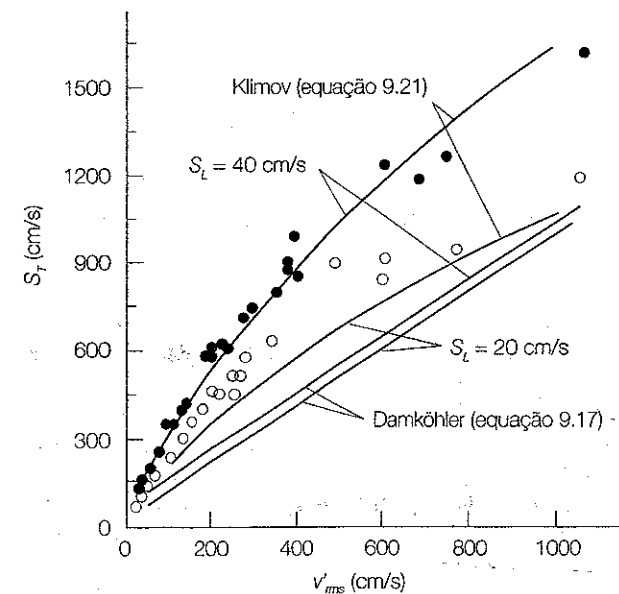


Figura 9.3
Relação entre a velocidade de propagação de chama turbulenta e a intensidade de turbulência. (Extraído de Turns, 2000.)

Figura 9.4

Varição da velocidade de propagação de chama turbulenta com a intensidade de turbulência para intensidades de turbulência elevadas. (Extraído de Ronney, 1995.)

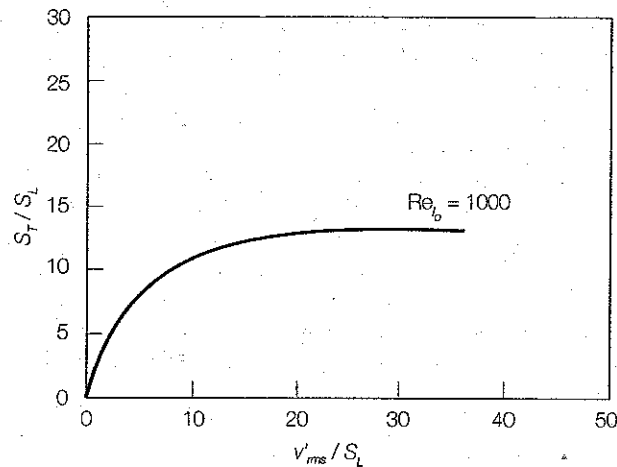
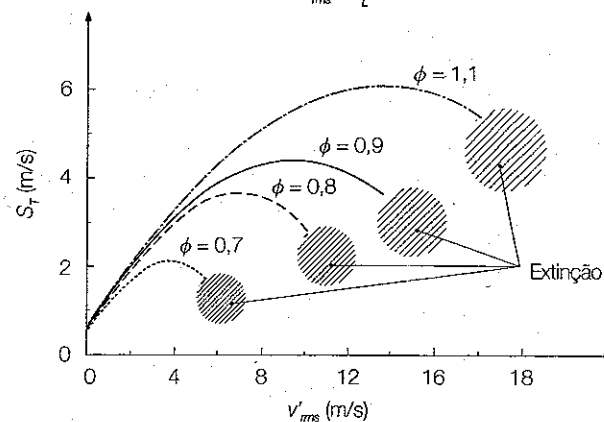


Figura 9.5

Varição da velocidade de propagação de chama turbulenta com a intensidade de turbulência para uma mistura de propano e ar. As regiões sombreadas indicam a ocorrência de extinção. (Extraído de Abdel-Gayed et al., 1984.)



9.4 REACTOR DE MISTURA PERFEITA

9.4.1 Conceito de reator de mistura perfeita

Um dos regimes de combustão em chamas de pré-mistura turbulenta é designado por reator de mistura perfeita. Este regime corresponde ao caso em que a taxa de mistura é muito rápida, de tal modo que a taxa global de reacção é limitada pela cinética química, conforme vimos na secção 9.2. A designação deste regime de combustão advém do conceito de reator de mistura perfeita.

O reator de mistura perfeita é um reator químico ideal, de volume fixo, em que a intensidade de turbulência é tão elevada que o combustível e o oxidante se misturam quase instantaneamente, de tal modo que a mistura

Exemplo 9.2

Estime a velocidade de propagação de uma chama de pré-mistura turbulenta de metano, CH_4 , e ar, em condições estequiométricas, sabendo que os reagentes estão em condições PTP e que os números de Damköhler e de Karlovitz são 80 e 0,8, respectivamente. Considere a temperatura adiabática de chama do metano igual a 2246 K, conforme foi calculado no exemplo 2.7. Identifique o regime de combustão.

Resolução

Dado que a chama é turbulenta, $Da > 1$ e $Ka < 1$, podemos afirmar que a chama se encontra no regime de "flamelets", como se comprova pela análise da Figura 9.2. Nestas condições, a velocidade de propagação de chama turbulenta pode ser calculada através das equações (9.17) a (9.22).

Começamos por calcular a velocidade de propagação de chama laminar, usando para esse efeito a correlação empírica (7.44). Dado que $T_o = T_{o,ref}$ e $\rho_o = \rho_{ref}$, conclui-se que

$$S_L = S_{L,ref} = 0,36 \text{ m/s}$$

Determinemos agora a espessura de chama laminar, usando para esse efeito a equação (7.43). Precisamos, para isso, da difusibilidade térmica da mistura, que determinaremos tomando a condutibilidade térmica e o calor específico a uma temperatura média entre a temperatura dos reagentes e a dos produtos: $(298 + 2246)/2 = 1272 \text{ K}$. Admitindo que as propriedades da mistura são aproximadamente iguais às propriedades do ar, o que é uma aproximação razoável em virtude de a massa de ar ser muito superior à de combustível numa mistura estequiométrica, obtém-se, por interpolação da Tabela A3.1, $\lambda = 0,0804 \text{ W/(m K)}$ e $c_p = 1186 \text{ J/(kg K)}$. Por sua vez, pela equação dos gases perfeitos tem-se

$$\rho_o = \frac{p}{RT_o} = \frac{1,013 \times 10^5}{287 \times 298} = 1,184 \text{ kg/m}^3$$

Logo, a difusibilidade térmica é dada por

$$\alpha_o = \frac{\lambda}{\rho_o c_p} = \frac{0,0804}{1,184 \times 1186} = 57 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Assim tem-se

$$\delta_L = \frac{2\alpha_o}{S_L} = \frac{2 \times 57 \times 10^{-6}}{0,36} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ m}$$

A definição de número de Damköhler (equação 9.14) permite escrever

$$80 = \frac{l_o/v'_{rms}}{3,2 \times 10^{-4}/0,36}$$

ao passo que a relação $Re_t = Da^2 Ka^2$ deduzida no Exemplo (9.1) conduz a

$$\frac{l_0 v'_{ms}}{\nu} = 80^2 \times 0,8^2 = 4096$$

Note-se que, alternativamente, poderíamos ter usado a relação aproximada (9.16). Da Tabela A3.1 obtém-se a viscosidade cinemática do ar à temperatura de 1272 K, que é igual a $178,9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Resolvendo simultaneamente estas duas equações obtém-se:

$$l_0 = 0,228 \text{ m}, v'_{ms} = 3,210 \text{ m/s}$$

Assim, $v'_{ms}/S_L = 3,210/0,36 = 8,92 > 1$, pelo que a chama se encontra no regime de chama ondulada multiplamente conexa (ver Figura 9.2). Com base nestes resultados, podemos agora calcular a velocidade de propagação de chama turbulenta usando as correlações apresentadas na secção 9.3:

- Correlação de Damköhler, equação (9.17):

$$S_T = S_L + v'_{ms} = 0,36 + 3,21 = 3,57 \text{ m/s}$$

- Correlação de Schelkin, equação (9.19):

$$S_T = S_L \sqrt{1 + \left(\frac{2v'_{ms}}{S_L}\right)^2} = 0,36 \times \sqrt{1 + \left(\frac{2 \times 3,21}{0,36}\right)^2} = 6,43 \text{ m/s}$$

- Correlação de Clavin e Williams, equação (9.20a), com $C = 1$:

$$\begin{aligned} S_T &= S_L \sqrt{0,5 \left[1 + \left(1 + 8v'^2_{ms}/S^2_L \right)^{1/2} \right]} \\ &= 0,36 \times \sqrt{0,5 \left[1 + \left(1 + 8 \times 3,21^2/0,36^2 \right)^{1/2} \right]} = 1,30 \text{ m/s} \end{aligned}$$

- Correlação de Klimov, equação (9.21):

$$S_T = 3,5 S_L (v'_{ms}/S_L)^{0,7} = 3,5 \times 0,36 \times (3,21/0,36)^{0,7} = 5,83 \text{ m/s}$$

- Correlação de Yakhot, equação (9.22):

$$S_T = S_L \exp \left[\frac{(v'_{ms}/S_L)^2}{(S_T/S_L)^2} \right] = 0,36 \times \exp \left[\frac{(3,21/0,36)^2}{(S_T/0,36)^2} \right]$$

Resolvendo iterativamente esta equação obtém-se $S_T = 2,34 \text{ m/s}$.

Verifica-se, deste modo, que a discrepância entre os valores previstos pelas diversas expressões é significativa, o que se podia antever atendendo aos resultados apresentados na Figura 9.3.

gasosa no interior do reactor pode ser considerada homogénea. Consequentemente, a temperatura e a pressão no interior do reactor podem ser assumidas como uniformes. A diferença de pressão entre o interior e a secção de saída do reactor é desprezável. A temperatura e as concentrações das espécies no interior e à saída do reactor são iguais.

O reactor de mistura perfeita foi objecto de intensa actividade de investigação, particularmente há algumas décadas atrás, em que se procurava maximizar a taxa de libertação de calor por unidade de volume sem que ocorresse a extinção da chama, de modo a otimizar as turbinas a gás para aplicações aeronáuticas. Outros fenómenos importantes têm sido estudados utilizando reactores de mistura perfeita, designadamente a estabilização de chama, a determinação de taxas de reacção globais ou a formação de NO_x .

O reactor de mistura perfeita é, por vezes, designado por reactor ou bomba de Longwell, devido ao trabalho pioneiro deste investigador. O reactor de Longwell é constituído por uma esfera de material refractário no centro da qual o combustível e o ar são introduzidos através de pequenos orifícios de um injector esférico, como esquematizado na Figura 9.6. Os produtos da combustão são removidos através de orifícios maiores, localizados na parede esférica de material refractário. Os reagentes são injectados a uma velocidade da ordem da velocidade do som, pelo que o escoamento tem uma elevada intensidade de turbulência, o que provoca a quase instantânea mistura que está na origem da designação do reactor (mistura perfeita).

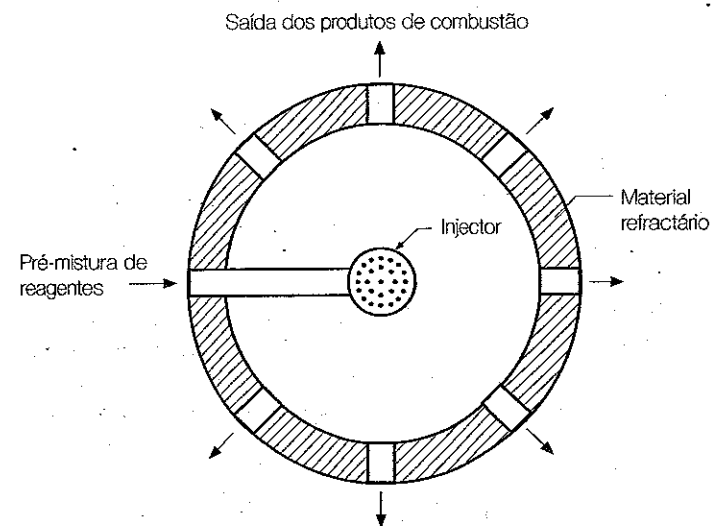


Figura 9.6
Reactor de mistura
perfeita.

Na prática, apesar da elevada taxa de mistura, não se consegue obter uma taxa de mistura infinita. Consequentemente, observam-se jactos individuais de reagentes à saída dos orifícios do injector, que mantêm a sua identidade durante algum tempo. A teoria do reactor de mistura perfeita, que a seguir se apresenta, ignora este aspecto. No entanto, conduz a resultados próximos dos observados experimentalmente, desde que o tempo de residência da mistura no reactor, definido como o quociente entre a massa de mistura no interior do reactor e o caudal mássico de reagentes, seja muito superior ao tempo característico da mistura entre reagentes e produtos.

9.4.2 Modelo matemático detalhado do reactor de mistura perfeita

Num reactor de mistura perfeita, a mistura é considerada homogénea, pelo que os termos difusivos das equações de conservação são nulos. Assim, em regime estacionário, integrando a equação de conservação de uma espécie (4.20) no volume do reactor obtém-se

$$\int_V \nabla \cdot (\rho \bar{v} y_i) dV = \int_V M_i \dot{\omega}_i dV \quad (9.24)$$

Aplicando o teorema de Gauss, ou teorema da divergência, ao primeiro membro desta equação resulta

$$\int_A \rho \bar{v} y_i \cdot \bar{n} dA = \int_V M_i \dot{\omega}_i dV \quad (9.25)$$

em que A é a área da fronteira do reactor que delimita o volume V . O primeiro termo é nulo, excepto nas entradas e saídas do reactor. Assim, esta equação conduz a

$$\dot{m}(y_i - y_{i,o}) = M_i \dot{\omega}_i V \quad (9.26)$$

em que \dot{m} é o caudal mássico de reagentes, $y_{i,o}$ a fracção mássica da espécie i na secção de entrada e y_i a fracção mássica dessa espécie na secção de saída, que por sua vez é igual à fracção mássica no interior do reactor.

A integração da equação da energia (4.57) no volume do reactor conduz a

$$\int_V \nabla \cdot (\rho \bar{v} T) dV = - \int_V \frac{\sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} dV \quad (9.27)$$

Assumi-se que o reactor é adiabático e que a pressão é constante. Daqui resulta, aplicando o teorema da divergência,

$$\int_A \rho \bar{v} T \cdot \bar{n} dA = - \int_V \frac{\sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} dV \quad (9.28)$$

Em face das hipóteses simplificativas atrás mencionadas, esta equação pode ser expressa do seguinte modo

$$\dot{m} c_p (T - T_o) = - \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i V \quad (9.29)$$

em que T_o é a temperatura da mistura na secção de entrada e T é a temperatura na secção de saída, a qual é igual à temperatura no interior do reactor.

Para completar a formulação do problema é ainda necessário relacionar a entalpia de uma espécie com a temperatura, recorrendo às equações (2.24) e (2.25), e exprimir a taxa de reacção de uma espécie em função das fracções mássicas das espécies e da temperatura, com base na equação (3.57). Esta última equação requer, por sua vez, que o mecanismo de reacção seja definido. Nestas condições, as N equações (9.26), uma para cada espécie, juntamente com a equação de conservação da energia (9.29), constituem um sistema de $N+1$ equações algébricas, não lineares, que pode ser resolvido de modo a determinar as $N+1$ incógnitas, isto é, as fracções mássicas das N espécies e a temperatura. Este sistema de equações pode ser resolvido utilizando o método de Newton ou outras técnicas mais sofisticadas.

Um dos programas mais conhecidos para resolver as equações que descrevem o comportamento de um reactor de mistura perfeita é o PSR (Glarborg *et al.*, 1986), incluído no software CHEMKIN, já anteriormente mencionado. Este programa resolve as equações não estacionárias, utilizando um método híbrido de Newton/integração temporal. A vantagem de resolver as equações não estacionárias é a de estas não necessitarem de uma estimativa inicial tão próxima da solução como as equações estacionárias. A solução estacionária é obtida quando a variação temporal da solução numérica for inferior a uma tolerância especificada.

9.4.3 Modelo matemático simplificado do reactor de mistura perfeita

Vamos agora assumir um sistema reactivo simplificado, em que o combustível e o oxidante reagem numa reacção global e irreversível formando produtos, de modo a analisar os parâmetros relevantes no funcionamento de um reactor de mistura perfeita. A equação de balanço da fracção mássica

de combustível obtém-se a partir de (9.26) e pode escrever-se do seguinte modo:

$$\dot{m}(y_{fu} - y_{fu,o}) = R_{fu}V \quad (9.30)$$

A equação de balanço de energia resulta da introdução da equação (6.17) na equação (9.29), o que permite escrever

$$\dot{m}c_p(T - T_o) = -Q_p R_{fu}V \quad (9.31)$$

Seja τ um parâmetro adimensional que traduz o aumento da temperatura da mistura no reactor relativamente à temperatura dos reagentes, definido por

$$\tau = \frac{T - T_o}{T_{ad} - T_o} \quad (9.32)$$

Este parâmetro pode também ser interpretado como o rendimento do reactor. Introduzindo esta definição na equação (9.31) obtém-se

$$\dot{m}c_p\tau(T_{ad} - T_o) = -Q_p R_{fu}V \quad (9.33)$$

O parâmetro τ pode também exprimir-se em função das fracções mássicas das espécies. De facto, das equações (9.30) e (9.33) vem

$$\frac{y_{fu} - y_{fu,o}}{c_p\tau(T_{ad} - T_o)} = -\frac{1}{Q_p} \quad (9.34)$$

Para o caso $\tau = 1$ tem-se

$$\frac{y_{fu,ad} - y_{fu,o}}{c_p(T_{ad} - T_o)} = -\frac{1}{Q_p} \quad (9.35)$$

em que $y_{fu,ad}$ é a fracção mássica de combustível que se teria no interior do reactor se a temperatura no reactor fosse igual à temperatura adiabática de chama, isto é $T = T_{ad}$ ($y_{fu,ad} = 0$ no caso de uma mistura pobre ou estequiométrica). Destas duas últimas equações resulta

$$\tau = \frac{y_{fu} - y_{fu,o}}{y_{fu,ad} - y_{fu,o}} \quad (9.36)$$

Introduzindo esta relação na equação de balanço de massa (9.30) e exprimindo a taxa de reacção do combustível de acordo com a equação (3.48a) obtém-se

$$\dot{m}\tau(y_{fu,o} - y_{fu,ad}) = A^* p^2 y_{fu} y_{O_2} T^{-2} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) V \quad (9.37)$$

ou, de modo equivalente,

$$\frac{\dot{m}}{Vp^2} = A^* T^{-2} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right) \frac{1}{\tau} \frac{y_{fu} y_{O_2}}{y_{fu,o} - y_{fu,ad}} \quad (9.38)$$

Relembra-se que a equação (3.48a), utilizada na dedução das duas equações anteriores, é aplicável a uma reacção global de ordem 2, sendo de ordem 1 em relação ao combustível e ao oxigénio.

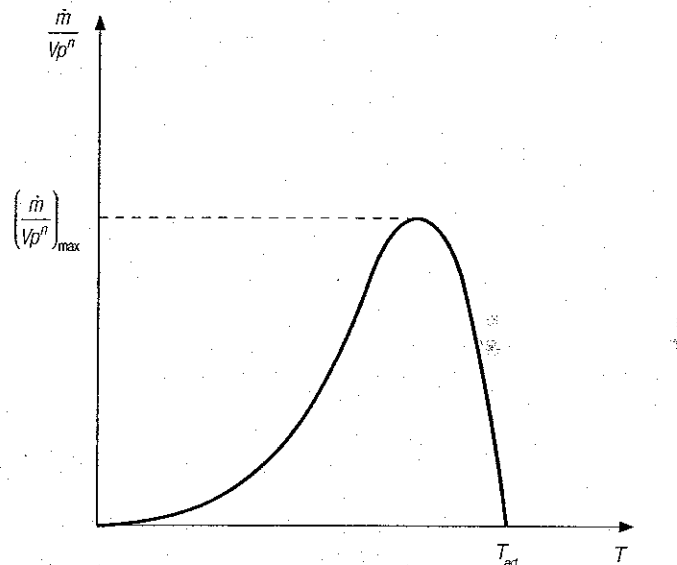
O parâmetro \dot{m}/Vp^2 , que para uma reacção de ordem n seria \dot{m}/Vp^n , é designado por carga do reactor (Chomiak, 1990). A equação (9.38) mostra que este parâmetro é função da temperatura no interior do reactor. De facto, a fracção mássica de combustível pode ser expressa em termos de τ , utilizando a equação (9.36), e o mesmo sucede com a fracção mássica de oxigénio. Por sua vez, τ é função da temperatura, como indica a equação (9.32).

A relação entre o parâmetro \dot{m}/Vp^n e a temperatura no interior do reactor está esquematicamente representada na Figura 9.7. Esta figura revela uma variação daquele parâmetro com a temperatura semelhante à variação de R_{fu} com a temperatura (ver Figura 3.4). Este resultado é compreensível se atendermos a que, para uma dada pressão, \dot{m}/V é directamente proporcional a R_{fu} , de acordo com a equação (9.30).

Os pontos da curva $\dot{m}/Vp^n = f(T)$ correspondem às condições de funcionamento possíveis do reactor. Verifica-se que, para um dado reactor (volume fixo) e uma dada pressão, existe um caudal máximo, correspondente a $(\dot{m}/Vp^n)_{max}$, acima do qual não é possível haver reacção química no reactor, dando-se a extinção. Para temperaturas inferiores à temperatura correspondente a esse máximo, $(\dot{m}/Vp^n)_{max}$, o reactor não pode funcionar em condições estáveis, como veremos em breve.

O parâmetro $\dot{m}(T - T_o)/Vp^n$ é também função da temperatura no reactor, sendo a função $\dot{m}(T - T_o)/Vp^n = f(T)$ semelhante à representada na Figura 9.7, excepto para valores de T baixos. Contudo, estes valores de T baixos não têm interesse prático, pelo que podemos ignorá-los. A equação (9.31) mostra que, para uma dada pressão, aquele parâmetro é directamente proporcional a $Q_p R_{fu}$, que fisicamente corresponde à taxa de libertação de calor por unidade de volume. Maximizando esse parâmetro obtém-se a temperatura T_{opt} para a qual a taxa de libertação de calor no reactor é máxima:

Figura 9.7
Carga química de um reactor de mistura perfeita em função da temperatura.



$$T_{opt} = \frac{T_{ad}}{1 + nR_o T_{ad}/E_a} \quad (9.39)$$

Para valores de n , T_{ad} e E_a típicos de hidrocarbonetos, esta equação mostra que $T_{opt} \approx 0,8 T_{ad}$.

9.4.4 Condições de funcionamento e de estabilidade de um reactor de mistura perfeita

Consideremos um reactor de mistura perfeita em que a razão de equivalência e a temperatura dos reagentes são especificadas. Verifica-se experimentalmente que, à medida que aumenta o caudal de reagentes, variam as condições de funcionamento do reactor (T , y_{fu} , y_{ox}), até que, para um caudal suficientemente elevado, se verifica a extinção do processo de combustão. A Figura 9.8 mostra os resultados experimentais de Longwell e Weiss (1955) que indicam as condições de extinção para uma mistura de octano e ar à temperatura $T_o = 400$ K. As curvas representadas na figura correspondem a correlações empíricas, para diferentes valores da energia de activação e da constante da reacção global, desenvolvidas para a previsão das condições de extinção. Essas curvas separam a região onde há combustão (região no interior dessas curvas) da região onde não é possível haver combustão (região exterior). Verifica-se que a gama de estabilidade aumenta quando a razão de

equivalência se aproxima das condições estequiométricas ($\phi = 1$). Para misturas demasiado ricas ou demasiado pobres é impossível haver combustão.

Os resultados de Longwell e Weiss (1955) revelaram também que as condições de extinção variam muito pouco de combustível para combustível, pelo que os resultados apresentados na Figura 9.8 são aplicáveis com precisão razoável à generalidade dos combustíveis. Além disso, na prática, os reactores não são perfeitamente adiabáticos. Os resultados experimentais mostraram que a perda de calor para o exterior conduz a uma diminuição do caudal máximo e da respectiva temperatura para os quais se observa a extinção.

As condições de funcionamento e de estabilidade de um reactor de mistura perfeita podem ser descritas seguindo a metodologia de Spalding (1979). Para esse efeito, vamos definir dois parâmetros adimensionais. O primeiro, R_{fu}^* , é a taxa de reacção do combustível normalizada pelo valor máximo da taxa de reacção:

$$R_{fu}^* = \frac{R_{fu}}{R_{fu,max}} \quad (9.40)$$

O valor máximo de R_{fu}^* regista-se quando τ é da ordem de 0,8. O outro parâmetro, L , por vezes designado por carga química do reactor, é definido como o quociente entre a taxa de libertação de calor que se teria se os reagentes fossem aquecidos até à temperatura adiabática de chama e a taxa de libertação de calor máxima no reactor:

$$L = \frac{\dot{m}c_p(T_{ad} - T_o)}{-Q_p R_{fu,max} V} \quad (9.41)$$

Este parâmetro adimensional não deverá ser confundido com o parâmetro dimensional \dot{m}/Vp^n , a despeito de ambos serem designados por carga do reactor.

Os parâmetros que influenciam as condições de estabilidade e extinção num reactor de mistura perfeita podem ser facilmente identificados através da análise das Figuras 9.7 e 9.8 ou das equações (9.38) e (9.41). Assim, verifica-se que a estabilidade de um reactor de mistura perfeita diminui quando aumenta o caudal, diminui a pressão, diminui o volume ou a razão de equivalência se afasta do valor estequiométrico.

Na equação (9.41) podemos substituir $R_{fu,max}$ por R_{fu}^*/R_{fu} , de acordo com (9.40), e $T_{ad} - T_o$ por $(T - T_o)/\tau$, de acordo com (9.32). Atendendo à equação de balanço de energia (9.31) resulta

$$L\tau = R_{fu}^* \quad (9.42)$$

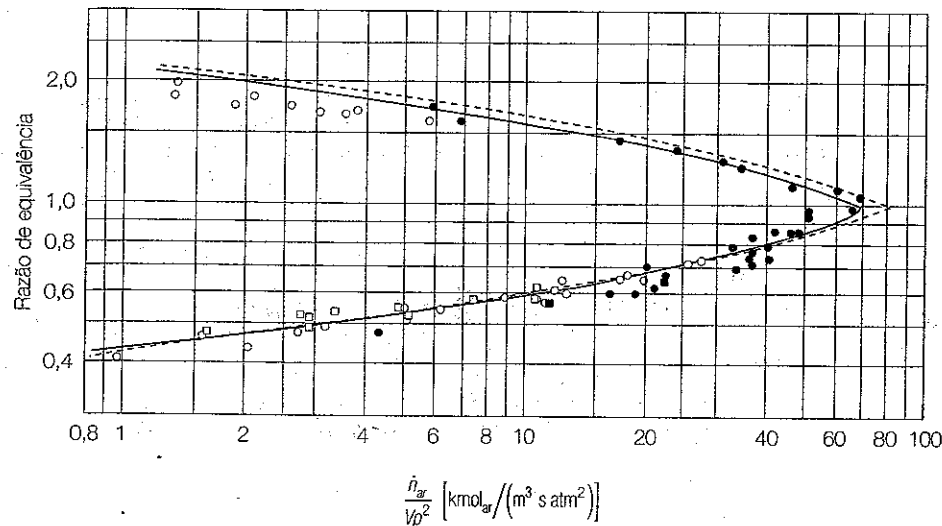


Figura 9.8

Resultados experimentais (símbolos) e correlações empíricas (linhas a cheio e a tracejado) para as condições de extinção num reactor de mistura perfeita. (Extraído de Strehlow, 1968, com base nos resultados experimentais de Longwell e Weiss, 1955.)

O primeiro e o segundo membros desta equação estão graficamente representados na Figura 9.9. O segundo membro tem uma evolução com τ idêntica à de R_{fu} com T . O primeiro membro varia linearmente com τ , estando representadas na figura três rectas correspondentes a diferentes cargas químicas. Para uma determinada carga química ou, de modo equivalente, para determinados caudal mássico, composição dos reagentes, pressão e volume do reactor, a intersecção da recta $L\tau$ com a curva R_{fu}^* traduz a solução da equação (9.42), ou seja, as condições de funcionamento do reactor.

Verifica-se facilmente através da Figura 9.9 que existe um valor crítico de carga química, L_2 nessa figura, acima do qual a equação (9.42) não tem solução com interesse prático (em rigor, existe de facto uma solução matemática da equação 9.42 para τ próximo de zero, pois existe reacção química mesmo que T seja próximo ou igual a T_i ; simplesmente a reacção processa-se a uma taxa tão reduzida que não há ignição, pelo que a composição e a temperatura da mistura à entrada e à saída do reactor seriam praticamente iguais). Consequentemente, não é possível a ocorrência de combustão para caudais superiores ao correspondente a $L = L_2$.

Para uma carga química inferior a L_2 , por exemplo L_1 , há duas soluções para a equação (9.42), identificadas pelas letras A e B na Figura 9.9, para além da solução para τ próximo de zero acima referida. Contudo, das soluções A e B, só a solução B é estável. De facto, suponhamos que o reactor está a funcionar nas condições identificadas pela letra A e que ocorre uma redução momentânea do caudal. A temperatura do reactor irá diminuir,

o mesmo sucedendo com R_{fu}^* e $L\tau$, pois $dR_{fu}^*/dT = (dR_{fu}^*/d\tau) (d\tau/dT) > 0$ e $d(L\tau)/dT = (d(L\tau)/d\tau) (d\tau/dT) > 0$. Contudo, a Figura 9.9 mostra que R_{fu}^* diminui mais rapidamente do que $L\tau$ quando a temperatura diminui. Consequentemente, a diminuição de temperatura vai prosseguir inexoravelmente até se atingir a solução para τ próximo de 0, para a qual não há combustão. Essa solução é estável, mas sem interesse prático, como referido anteriormente.

De modo análogo, imaginemos que o reactor se encontra em funcionamento no ponto A e que se verifica um aumento momentâneo do caudal. A temperatura vai aumentar, tal como $L\tau$, mas o aumento de R_{fu}^* prevalece sobre o aumento de $L\tau$, como indica a figura. Logo, a temperatura tem tendência a aumentar mais, até se atingir a solução B.

A solução B é estável. De facto, suponhamos que o reactor se encontra em operação no ponto B e que, momentaneamente, o caudal diminui. A temperatura vai aumentar, pelo que R_{fu}^* diminui. Contudo, $L\tau$ aumenta. De facto, ao contrário do que sucedia no ponto A, tem-se agora $dR_{fu}^*/dT < 0$ e $d(L\tau)/dT > 0$. Assim, depois de R_{fu}^* ter diminuído, tem tendência a aumentar, de modo a compensar o aumento de $L\tau$. Consequentemente, o reactor irá novamente evoluir para o ponto de funcionamento B. Um raciocínio semelhante poderá fazer-se para o caso de um aumento momentâneo do caudal.

A carga química crítica, acima da qual cessa a combustão, identificada por L_2 na Figura 9.9, é cerca de 1,3. O valor de τ para esta carga química é ligeiramente inferior a 0,8, o que é consistente com o valor de T_{opi} previsto pela equação (9.39). Sendo τ uma medida do rendimento do reactor de mistura perfeita, verifica-se que esse rendimento em condições críticas é baixo

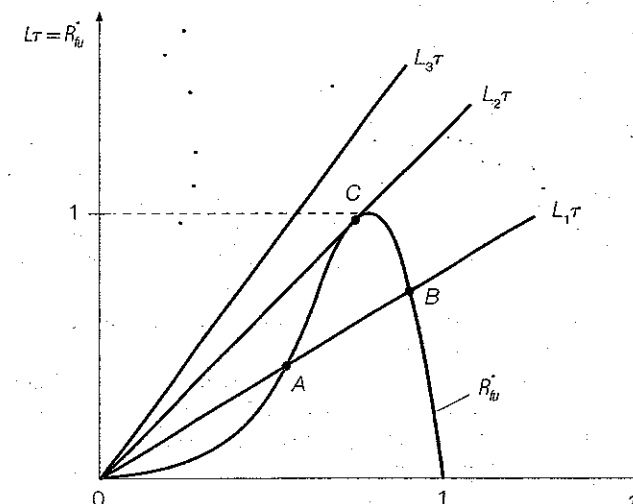


Figura 9.9

Condições de funcionamento de um reactor de mistura perfeita.

(inferior a 80%). Note-se que é possível operar um reactor de mistura perfeita com um rendimento elevado e próximo de 100%. Contudo, como facilmente se conclui pela análise da Figura 9.9, isso só é possível à custa de uma redução da carga química, ou seja, da energia libertada na combustão. Por sua vez, só se consegue aumentar a energia libertada na combustão reduzindo o rendimento do reactor, o que implica o aumento da fracção mássica de combustível não queimado.

O rendimento de combustão de equipamentos correntes é próximo de 100%. Consequentemente, o reactor de mistura perfeita não é um equipamento de combustão com aplicação prática. Contudo, é útil a nível de investigação laboratorial, na medida em que permite determinar a taxa de libertação de calor máxima por unidade de volume, a qual constitui um limite teórico para qualquer equipamento. Além disso, o modelo teórico do reactor de mistura perfeita, acoplado a modelos teóricos de outros tipos de reactores, pode ser usado na simulação do funcionamento de equipamentos de combustão com interesse prático.

9.5 ESTABILIZAÇÃO DE CHAMA

9.5.1 Métodos de estabilização de chama

O mecanismo de estabilização de chamas laminares de pré-mistura num queimador de Bunsen foi descrito no Capítulo 7. Localmente, para uma chama estabilizada, a velocidade de propagação de uma chama de pré-mistura é igual à velocidade do escoamento. Se esta exceder a velocidade de propagação de chama, então a chama extingue-se. Vimos também que, à pressão atmosférica, a velocidade de propagação de chamas laminares é, tipicamente, da ordem de 40 cm/s, excepto no caso de o combustível ser o hidrogénio, cuja elevada difusibilidade mássica origina uma velocidade de propagação superior a 2 m/s. A velocidade de propagação de uma chama turbulenta de pré-mistura é superior à de uma chama laminar mas, apesar disso, bastante inferior às velocidades típicas do escoamento em muitos equipamentos de combustão. Por isso, é necessário utilizar um método que permita a estabilização da chama.

Em chamas de pré-mistura há dois mecanismos principais para estabilização de chama: a criação de uma zona de baixas velocidades e a ignição contínua.

A criação de uma zona de baixas velocidades é geralmente conseguida provocando uma zona de recirculação no escoamento, mediante a utilização de um corpo não fuselado ou de uma expansão, tal como um degrau (ver Figura 9.10). Nestas condições, a velocidade do escoamento é reduzida e atinge valores iguais ou inferiores à velocidade de propagação de chama, permitindo a sua propagação. A zona de recirculação pode também ser promovida por um ou mais jactos de gás introduzidos de modo a provocar essa

Exemplo 9.3

Um reactor de mistura perfeita, adiabático, de volume V , é alimentado com uma mistura ar/combustível, em regime estacionário, à temperatura absoluta T_0 . Seja T_{ad} a temperatura adiabática de chama e admita que a taxa de reacção global do combustível em $\text{kg}_w/(\text{m}^3 \text{ s})$ pode ser aproximada por $A(1-\tau)^2\tau^5$, em que A é uma constante negativa. O calor específico da mistura, c_p , pode também ser considerado constante.

- Determine a gama de valores de τ para os quais é possível ter uma reacção estável.
- Calcule o valor de τ para o qual a taxa de reacção é máxima.
- Determine, em função dos dados do problema, o caudal mássico máximo de mistura que pode ser fornecido ao reactor sem que ocorra extinção de chama.
- Calcule o valor da carga química do reactor em condições críticas.
- Determine o valor da taxa de reacção adimensional em condições críticas.
- Represente graficamente R_{Wu} em função de τ e assinala os pontos relevantes desse gráfico.

Resolução

- A reacção é estável para $\tau_{min} \leq \tau < 1$, em que τ_{min} é obtido quando a recta $L\tau$ é tangente à curva $R_{Wu} = f(\tau)$ (ver Figura 9.9), sendo L a carga química do reactor, dada pela equação (9.41). Assim, deverá ter-se:

$$\frac{d(L\tau)}{d\tau} = \frac{dR_{Wu}}{d\tau}$$

Atendendo à equação (9.42) tem-se

$$L = \frac{R_{Wu}}{\tau} = \frac{dR_{Wu}}{d\tau}$$

ou, tendo em conta (9.40),

$$\frac{R_{Wu}}{\tau} = \frac{dR_{Wu}}{d\tau}$$

Logo, substituindo R_{Wu} por $A(1-\tau)^2\tau^5$ resulta

$$A(1-\tau)^2\tau^4 = -2A(1-\tau)\tau^5 + 5A(1-\tau)^2\tau^4$$

Simplificando, obtém-se $\tau = 2/3$. Portanto, a reacção é estável para $2/3 \leq \tau < 1$.

- b) A taxa de reacção é máxima para $dR_{bu}/d\tau = 0$. Assim,

$$\frac{dR_{bu}}{d\tau} = -2A(1-\tau)\tau^5 + 5A(1-\tau)^2\tau^4 = 0$$

pele que, atendendo a que $\tau = 0$ e $\tau = 1$ não são as soluções pretendidas, resulta $\tau = 5/7$.

- c) A equação de balanço de energia (9.33) permite determinar o caudal mássico máximo para o valor de τ_{min} determinado na alínea a):

$$\begin{aligned} \dot{m} &= \frac{Q_p R_{bu} V}{c_p \tau_{min} (T_{ad} - T_o)} \\ &= \frac{Q_p A (1-\tau_{min})^2 \tau_{min}^5 V}{c_p \tau_{min} (T_{ad} - T_o)} \\ &= \frac{0,02195 Q_p AV}{c_p (T_{ad} - T_o)} \end{aligned}$$

- d) Da definição de carga química do reactor dada pela equação (9.41) e para o caudal mássico determinado na alínea anterior tem-se

$$L = \frac{\dot{m} c_p (T_{ad} - T_o)}{Q_p R_{bu, max} V} = \frac{0,02195 Q_p AV c_p (T_{ad} - T_o)}{c_p (T_{ad} - T_o) Q_p R_{bu, max} V}$$

Vimos na alínea b) que $R_{bu, max}$ se verifica para $\tau = 5/7$. Assim, tem-se

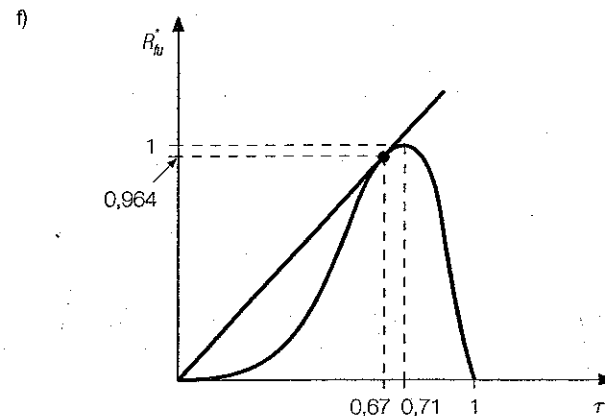
$$L = \frac{0,02195}{(1-5/7)^2 \times (5/7)^5} = 1,446$$

- e) Atendendo aos resultados das alíneas a) e b) tem-se

$$R_{bu} = \frac{R_{bu, max}}{R_{bu, max}} = \frac{(1-2/3)^2 \times (2/3)^5}{(1-5/7)^2 \times (5/7)^5} = 0,964$$

Alternativamente, poderíamos ter usado a equação (9.42) e os valores de L e τ_{min} determinados nas alíneas d) e a), respectivamente:

$$R_{bu} = L \tau = 1,446 \times 2/3 = 0,964$$



Exemplo 9.4

Estime o valor da constante de reacção para uma mistura estequiométrica de propano, C_3H_8 , e ar, em condições PTN, utilizando os dados compilados na Figura 9.8 para um reactor de mistura perfeita. Considere que a energia de activação é 2850 kJ/kg e a temperatura adiabática de chama é 2267 K. Admita ainda que a ordem da reacção é igual a 2.

Resolução

Os dados experimentais de Longwell e Weiss (1955) apresentados na Figura 9.8 foram obtidos para octano com $T_o = 400$ K. No entanto, os resultados são aplicáveis com razoável precisão à generalidade dos combustíveis. Vamos também admitir que as condições de extinção não são muito sensíveis à temperatura T_o . A Figura 9.8 mostra que para condições críticas se tem:

$$\frac{\dot{n}_{gr}}{Vp^2} \approx 70 \text{ a } 80 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s atm}^2)$$

Escolhamos um valor intermédio, seja $\dot{n}_{gr}/Vp^2 = 75 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s atm}^2)$ ou, atendendo a que $p = 1 \text{ atm}$, $\dot{n}_{gr}/V = 75 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. Convertendo para caudal mássico de combustível por unidade de volume resulta

$$\frac{\dot{m}_{bu}}{V} = \frac{\dot{n}_{bu} M_{bu}}{V} = \frac{\dot{n}_{gr} \dot{n}_{bu}}{V \dot{n}_{gr}} M_{bu}$$

De acordo com a equação (2.19) tem-se $\dot{n}_{gr}/\dot{n}_{bu} = (3+8/4) \times (1+3,76) = 23,8 \text{ kmol}_{gr}/\text{kmol}_{bu}$, e $M_{bu} = 44 \text{ kg}_{bu}/\text{kmol}_{bu}$. Logo,

$$\frac{\dot{m}_{fu}}{V} = 75 \times \frac{44}{23,8} = 138,66 \text{ kg}_v/(\text{m}^3 \text{ s})$$

Para estas condições críticas, tem-se $R'_{fu} \approx 1$ (no Exemplo 9.3 era $R'_{fu} = 0,964$), pelo que podemos determinar a temperatura no interior do reactor através da equação (9.39):

$$T \approx T_{opt} = \frac{T_{ad}}{1 + n R_o T_{ad} / E_a} = \frac{2267}{1 + 2 \times 8,314 \times 2267 / (2850 \times 44)} = 1743 \text{ K}$$

Assim, tem-se

$$\tau = \frac{T - T_o}{T_{ad} - T_o} = \frac{1743 - 298}{2267 - 298} = 0,734$$

pelo que a fracção mássica de combustível é dada por (ver equação 9.36):

$$0,734 = \frac{y_{fu} - y_{fu,o}}{y_{fu,ad} - y_{fu,o}} = \frac{y_{fu} - \frac{44}{44 + 5 \times (32 + 3,76 \times 28)}}{0 - \frac{44}{44 + 5 \times (32 + 3,76 \times 28)}}$$

ou seja, $y_{fu} = 0,0160$. Uma vez que a razão de equivalência é unitária, a fracção mássica de oxigénio é então

$$y_{O_2} = sy_{fu} = \frac{5 \times 32}{44} \times 0,0160 = 0,0582$$

Por sua vez, a massa de combustível que é queimado na unidade de tempo e por unidade de volume em condições críticas, $R_{fu,max}$, está relacionada com o caudal de combustível introduzido no reactor na unidade de tempo, \dot{m}_{fu}/V , do seguinte modo:

$$R_{fu,max} = -\frac{\dot{m}_{fu}}{V} (y_{fu,o} - y_{fu}) = -\frac{\dot{m}_{fu}}{V y_{fu,o}} (y_{fu,o} - y_{fu}) = -\frac{\dot{m}_{fu}}{V} \tau$$

Então, aplicando a equação (3.45a) obtém-se finalmente

$$k = \frac{R_{fu,max}}{\rho^2 y_{fu} y_{O_2} T^{-3/2} \exp\left(-\frac{E_a}{R_o T}\right)} = \frac{138,66 \times 0,734}{\rho^2 \times 0,0160 \times 0,0582 \times 1743^{-3/2} \exp\left(-\frac{2850 \times 44}{8,314 \times 1743}\right)} = 4,56 \times 10^{13} \text{ kg}_v \text{ K}^{3/2} / (\text{m}^3 \text{ s atm}^2)$$



zona de recirculação. Por exemplo, em câmaras de combustão de turbinas a gás é comum a introdução de jactos de ar opostos, perpendicularmente à direcção do escoamento principal (direcção axial), de modo a provocar uma região de recirculação na zona primária da câmara de combustão, conforme ilustrado na Figura 9.11a.

No caso da ignição contínua, os reagentes são aquecidos através de uma fonte de calor, por exemplo, uma chama piloto, um fio quente, um jacto de gás quente, uma superfície aquecida por um processo independente da combustão, um plasma gerado também por um processo independente, etc. A chama piloto é uma pequena chama de pré-mistura, estabilizada à saída do queimador, e que promove a ignição e estabilização da chama principal. Trata-se de um método eficiente mas que requer linhas de alimentação de combustível e de controlo das duas chamas, a chama piloto e a chama principal.

No caso de chamas de difusão, tal como as que se encontram na maioria das câmaras de combustão, uma vez provocada a ignição é necessário que os reagentes sejam continuamente misturados e aquecidos pelos gases quentes no interior da câmara de modo a que a combustão seja auto-sustentada. Por outras palavras, é necessário estabilizar a chama. Esta estabilização é fundamental para garantir o funcionamento estável do equipamento. Há diversos métodos de estabilização de chamas de difusão turbulentas. Assim, podemos referir a utilização de uma chama piloto, o aquecimento de um dos reagentes, a criação de uma zona de recirculação e a rotaçao do ar de combustão. Alguns destes métodos de estabilização são aplicáveis tanto às chamas de pré-mistura como às de difusão.

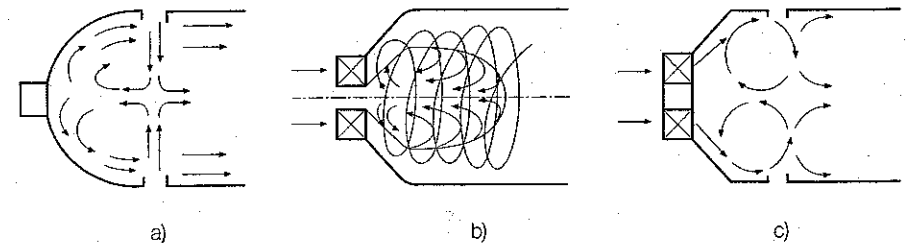


Figura 9.10
Métodos de estabilização de chama. a) Corpo não fuselado; b) Degrau.

Figura 9.11
Estabilização de chama na zona primária da câmara de combustão de uma turbina a gás. a) Jactos opostos; b) Rotaçao do ar de combustão; c) Jactos opostos e rotaçao do ar de combustão.

O aquecimento de um dos reagentes é usado em câmaras de combustão com escoamentos supersônicos, em que o ar proveniente do compressor se encontra a uma temperatura suficientemente elevada para garantir a ignição contínua da mistura. É um método também utilizado em motores Diesel, onde o ar é aquecido por compressão antes da injeção do combustível.

A criação de uma zona de recirculação permite que parte dos produtos de combustão seja transportada para montante onde se mistura com os reagentes, aumentando a temperatura destes e permitindo a sua ignição.

A rotação do ar de combustão ("swirl", na literatura inglesa) é um método de estabilização de chama muito frequente em queimadores industriais, particularmente no caso de equipamentos de grande potência e velocidades do escoamento elevadas. Neste caso, a estabilização através de corpos não fuselados ou de um degrau conduziria a perdas de carga excessivas. A rotação do ar é conseguida através de pás fixas, com um certo ângulo, a montante da câmara de combustão, ou através da injeção do ar perpendicularmente ou com um certo ângulo em relação ao eixo do queimador. O mecanismo responsável pela estabilização de chama é a criação de uma zona de baixas velocidades junto ao eixo do queimador. Se a velocidade de rotação for suficientemente elevada, surge uma zona de recirculação, como ilustrado na Figura 9.12, tanto maior quanto maior for essa velocidade. Em câmaras de combustão de turbinas a gás, este método pode ser combinado com o de jactos opostos, conforme esquematizado na Figura 9.11. A rotação do ar de combustão permite também controlar o comprimento da chama. De facto, o aumento da velocidade de rotação do ar facilita a mistura dos reagentes, causando uma redução do comprimento da chama.

9.5.2 Estabilização de chama por corpos não fuselados

Vamos agora analisar em mais pormenor a estabilização de chama por corpos não fuselados. Este método é um dos mais frequentemente empregues, como referido anteriormente. Além disso, o mecanismo físico responsável pela estabilização da chama, ou seja, a criação de uma zona de recirculação onde a velocidade do escoamento é reduzida, é também o mecanismo que explica a estabilização de chama por rotação do ar de combustão.

A Figura 9.13 mostra esquematicamente o processo de estabilização de chama. Na zona a jusante do obstáculo as velocidades são baixas comparativamente à velocidade a montante do obstáculo, mas suficientemente elevadas de modo a que o escoamento seja altamente turbulento. Os vórtices gerados nessa região contribuem para que o tempo de residência do fluido na zona de recirculação seja da ordem de 30 vezes o tempo característico do escoamento principal (Chomiak, 1990). A mistura de reagentes a montante do obstáculo é arrastada para a zona de recirculação onde se mistura com o fluido recirculado. Uma vez provocada a ignição da mistura na zona de

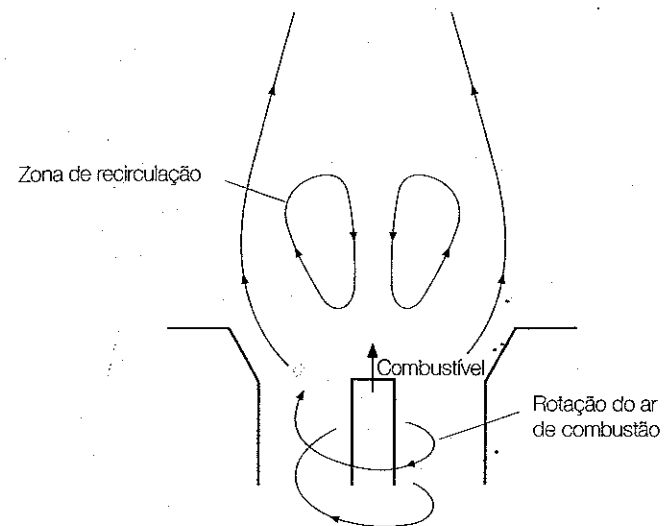


Figura 9.12
Estabilização de
chama promovida
pela rotação do ar
de combustão.

circulação, estabelece-se aí uma região estável de temperaturas elevadas, da ordem da temperatura adiabática de chama. Essa região comporta-se como uma chama piloto, pois estando a uma temperatura elevada, em virtude da presença de produtos da combustão, provoca a ignição da mistura exterior que é arrastada para o interior da zona de recirculação.

Se toda a mistura for reactiva, a jusante da zona onde a chama é estabilizada segue-se uma zona onde a chama se dispersa até eventualmente atingir as paredes da câmara onde o corpo não fuselado se encontra. O ângulo de dispersão da chama pode ser aproximado por $\arcsen(S_r/u_w)$, em que u_w é a velocidade do escoamento a montante do obstáculo e S_r é a velocidade de propagação de chama turbulenta.

Na estabilização de chama por corpos não fuselados podem ser usados corpos com diferentes tipos de geometria. As mais comuns são um cilindro ou um disco com o eixo normal à direcção do escoamento, ou uma cunha em forma de V. A geometria do corpo não fuselado influencia a velocidade máxima do escoamento para a qual é possível a estabilização da chama, a perda de carga e também o custo e facilidade de fabrico. Podem também ser usados vários corpos não fuselados, em paralelo, de modo a reduzir o comprimento da câmara de combustão. No entanto, este procedimento tem a desvantagem de aumentar a perda de carga, pelo que o número óptimo de corpos não fuselados é ditado pelo compromisso entre estes dois efeitos opostos.

A estabilização de chama por um corpo não fuselado é um processo fisicamente complexo, cuja descrição matemática é difícil. Consequentemente, têm sido propostas diversas teorias simplificadas que assumem um factor

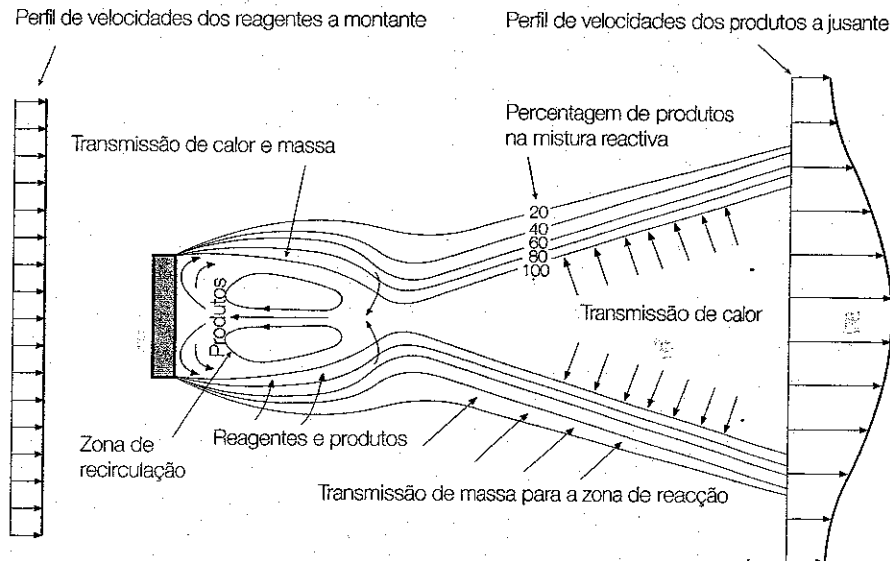


Figura 9.13
Representação esquemática da zona de recirculação e da chama estabilizada a jusante de um corpo não fuselado.

como o responsável pelo processo de estabilização, ignorando outros factores. Assim podemos distinguir três tipos de teorias.

O primeiro tipo de teorias trata a zona de recirculação como um reactor de mistura perfeita, com uma elevada intensidade de mistura e uma composição química homogénea. Este tipo de teoria é algo inconsistente com dados experimentais, os quais revelam que a temperatura dos gases na zona de recirculação se mantém aproximadamente constante quando a velocidade do escoamento se aproxima da velocidade de extinção da chama e que as espécies químicas nessa zona são quase exclusivamente produtos da combustão. Estas duas observações experimentais são contraditórias com as hipóteses usadas na teoria do reactor de mistura perfeita. Apesar disso, a relação funcional entre as variáveis que controlam a estabilidade da chama é análoga para esta e para as outras teorias.

O segundo tipo de teorias é baseado na troca de calor entre o escoamento principal e a zona de recirculação. Se a taxa de energia libertada na combustão for inferior à perda de calor para o exterior, a chama extingue-se.

O terceiro tipo de teorias assume que não há reacções químicas na zona de recirculação, sendo esta zona completamente constituída por produtos da combustão. A ignição da mistura dá-se na interface entre o escoamento principal e a zona de recirculação. Se o tempo de residência da mistura nessa interface for inferior ao tempo de atraso à ignição ou se a taxa de transmissão de calor da zona de recirculação para o exterior for inferior à requerida

para aquecer os reagentes até à temperatura de ignição, a chama extingue-se.

Spalding (1979) propôs um modelo matemático simplificado baseado no primeiro tipo de teorias supracitado, isto é, no tratamento da zona de reacção como um reactor de mistura perfeita, que se resume seguidamente. Assim, estabelecendo um balanço de energia à zona de recirculação, podemos escrever, de acordo com (9.31) e (9.32),

$$\dot{m}c_p\tau(T_{ad} - T_o) = -Q_p R_{fu} V \quad (9.43)$$

Esta equação é idêntica à equação (9.33), sendo \dot{m} a massa de reagentes que penetra na zona de recirculação, simulada como um reactor de mistura perfeita, por unidade de tempo e V o volume dessa zona.

Vamos de novo definir dois parâmetros adimensionais. Um é o parâmetro R_{fu}^* , definido como anteriormente (equação 9.40). O outro, designado por carga do corpo não fuselado, L_b , é definido por analogia com a carga de um reactor, L :

$$L_b = \frac{\rho_o u_\infty c_p (T_{ad} - T_o)}{-Q_p R_{fu, \max} D} \quad (9.44)$$

em que D é a dimensão característica do corpo não fuselado e ρ_o é a massa volumica da mistura à temperatura T_o . Atendendo à definição de R_{fu}^* e à equação (9.43), podemos rescrever a equação (9.44) do seguinte modo:

$$L_b = \frac{\rho_o u_\infty V R_{fu}^*}{\dot{m} D \tau} \quad (9.45)$$

O factor $\rho_o u_\infty V / \dot{m} D$ que aparece no segundo membro desta equação pode ser relacionado com o coeficiente de resistência do corpo não fuselado, a dimensão característica do corpo e o comprimento da zona de recirculação. De facto, o coeficiente de resistência, C_D , é definido como

$$C_D = \frac{F_D}{\frac{1}{2} \rho_o u_\infty^2 A_c} \approx \frac{\tau_r A_r}{\frac{1}{2} \rho_o u_\infty^2 A_c} \quad (9.46)$$

em que F_D é a força de resistência e A_c é a área da secção transversal do corpo não fuselado projectada na direcção normal à da velocidade do escoamento não perturbado, u_∞ . Por sua vez, a força de resistência pode ser aproximada pelo produto da tensão de corte ao longo da superfície de fronteira da zona de recirculação, τ_r , pela área dessa superfície, A_r .

A tensão de corte pode ser relacionada com o coeficiente de transmissão de calor por convecção através da analogia de Reynolds. Esta analogia rela-

ciona a transferência da quantidade de movimento com a transmissão de calor por convecção numa camada de corte. Assumindo que o gradiente de pressão na direcção do escoamento não perturbado é nulo e que os números de Prandtl laminar e turbulento são unitários, a analogia de Reynolds estabelece que

$$\frac{h_c}{c_p} = \frac{\tau_r}{u_\infty} \tag{9.47}$$

em que h_c é o coeficiente de transmissão de calor entre o fluido fora da zona de recirculação, à temperatura T_o , e o fluido no interior dessa zona, à temperatura T . A aplicação da analogia de Reynolds à situação em estudo é uma aproximação grosseira. Por exemplo, o gradiente de pressão é obviamente não nulo. Assim, ao utilizarmos a relação (9.47) estamos a introduzir mais uma simplificação no modelo.

Podemos ainda exprimir a energia transmitida através da fronteira da zona de recirculação do seguinte modo:

$$A_r h_c (T - T_o) = \dot{m} c_p (T - T_o) \tag{9.48}$$

A tensão de corte τ , dada pela equação (9.47), com o coeficiente de transmissão de calor expresso em função do caudal através da equação (9.48), pode ser substituída na equação (9.46). Por sua vez, a equação (9.46) pode ser combinada com a equação (9.45), conduzindo, após alguma álgebra, à relação

$$\left(\frac{C_D D}{2 l} L_b \right) \tau = R_{fu}^* \tag{9.49}$$

em que l é o comprimento da zona de recirculação, sendo $V = Al$. Obtém-se assim uma equação análoga à equação (9.42), válida para um reactor de mistura perfeita. O termo entre parêntesis na equação (9.49) desempenha o mesmo papel que desempenhava a carga do reactor, L , na equação (9.42), podendo analisar-se a estabilidade de chama num corpo não fuselado por analogia com a análise anteriormente apresentada para a estabilidade de um reactor de mistura perfeita. Assim, o termo entre parêntesis nesta equação tem o valor de, aproximadamente, 1,3 em condições críticas, para as quais ocorre extinção da chama.

Para um dado corpo não fuselado e para um número de Reynolds suficientemente elevado, C_D e l/D variam pouco com o número de Reynolds, pelo que para as condições críticas de extinção se tem L_b aproximadamente constante. Logo, a análise da equação (9.44) revela que a velocidade crítica de extinção aumenta com o aumento da dimensão característica do corpo e com o aumento de $R_{fu,max}$. Como, por outro lado, $R_{fu,max}$ é máximo para

uma razão de equivalência estequiométrica, ou próxima da estequiométrica, conclui-se que a velocidade de extinção é máxima quando a razão de equivalência é próxima da estequiométrica. Além disso, para uma reacção global de segunda ordem, $R_{fu,max}$ é directamente proporcional ao quadrado da pressão. Estas tendências são confirmadas pelos resultados experimentais de De Zubay (1950) apresentados na Figura 9.14.

Os resultados experimentais de De Zubay foram obtidos mediante a introdução de discos com diferentes diâmetros numa conduta de secção circular com diâmetro constante. O eixo dos discos coincidia com o eixo de simetria da conduta. Na conduta circulava uma pré-mistura de ar e de um hidrocarboneto à temperatura atmosférica, tendo sido efectuados ensaios a diferentes pressões. Para cada ensaio foi medida a velocidade máxima para a qual era possível manter a chama estabilizada a jusante do disco. Os resultados experimentais confirmam que essa velocidade aumenta com o aumento do diâmetro do disco, da pressão e da aproximação da razão de equivalência da mistura às condições estequiométricas, conforme previsto pelo modelo anteriormente apresentado. O facto de, nos dados experimentais, a velocidade de extinção variar com a potência 0,95 da pressão e com a potência 0,85 do diâmetro do disco, comparativamente a potências unitárias previstas pela teoria, deve-se, por um lado, a que a ordem da reacção não é 2, como assumido no modelo, e por outro lado, à influência da parede da conduta no escoamento, que é ignorada no modelo.

Uma outra teoria desenvolvida por Spalding (1955), que se pode classificar no segundo tipo de teorias atrás mencionadas, propõe a seguinte relação funcional (ver Glassman, 1996):

$$\frac{u_{oc,ext} D}{\alpha} = f \left(\frac{S_L D}{\alpha} \right) \tag{9.50}$$

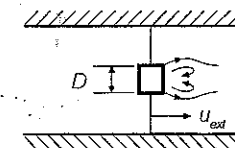
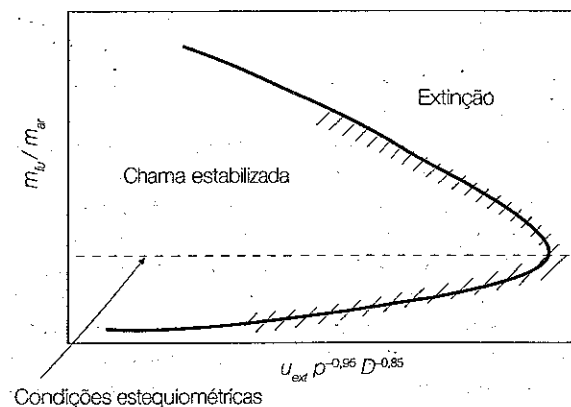


Figura 9.14 Resultados experimentais de De Zubay (1950) relativos à extinção de chama num disco perpendicular ao escoamento de uma mistura de ar e de um hidrocarboneto no interior de uma conduta. A região sombreada indica a localização dos valores experimentais. (Extraído de Spalding, 1979.)

em que $u_{\infty,ext}$ é a velocidade de extinção e o símbolo $f()$ designa uma função. Esta relação funcional, que correlaciona com bastante precisão diferentes dados experimentais, conforme indicado na Figura 9.15, pode ser rescrita de modo análogo ao da teoria anterior. De facto, para $u_{\infty,ext}D/\alpha > 10^4$, que corresponde à gama de valores para os quais se observa uma esteira turbulenta completamente desenvolvida, a Figura 9.15 mostra que a relação funcional tem a seguinte forma

$$\frac{u_{\infty,ext}D}{\alpha} \propto \left(\frac{S_L D}{\alpha}\right)^2 \quad (9.51a)$$

ou, de modo equivalente,

$$\frac{u_{\infty,ext}}{D} \propto \frac{S_L^2}{\alpha} \quad (9.51b)$$

Por outro lado, atendendo às equações (7.10) ou (7.39), tem-se que

$$S_L^2 \propto \frac{\alpha_o R_{fu}}{\rho_o} \quad (9.52)$$

Uma vez que, para uma reacção de segunda ordem, R_{fu} é directamente proporcional ao quadrado da pressão e a uma função da temperatura, então de (9.51b) e (9.52) resulta

$$\frac{u_{\infty,ext}}{Dp} = f(T) \quad (9.53)$$

Verifica-se, deste modo, a coerência entre esta teoria e a formulada anteriormente. De facto, também esta teoria prevê que $u_{\infty,ext}$ é directamente proporcional à dimensão característica do objecto e à pressão. Além disso, uma vez que R_{fu} e a temperatura aumentam quando a razão entre a massa de ar e a massa de combustível se aproxima da estequiométrica, $u_{\infty,ext}$ aumenta também quando aquela razão tende para o valor estequiométrico.

O terceiro tipo de teorias, cujo desenvolvimento pode ser encontrado nos livros de Glassman (1996) e Chomiak (1990), por exemplo, conduz a relações funcionais análogas às anteriores, conforme já referido.

A influência da geometria do corpo não fuselado manifesta-se através do coeficiente de resistência e do quociente entre o comprimento da zona de recirculação e a dimensão característica do corpo, como vimos anteriormente. A Figura 9.16 ilustra essa influência para três geometrias diferentes, uma placa perpendicular à direcção do escoamento a montante, uma cunha com um ângulo de 90° simetricamente colocada em relação ao escoamento

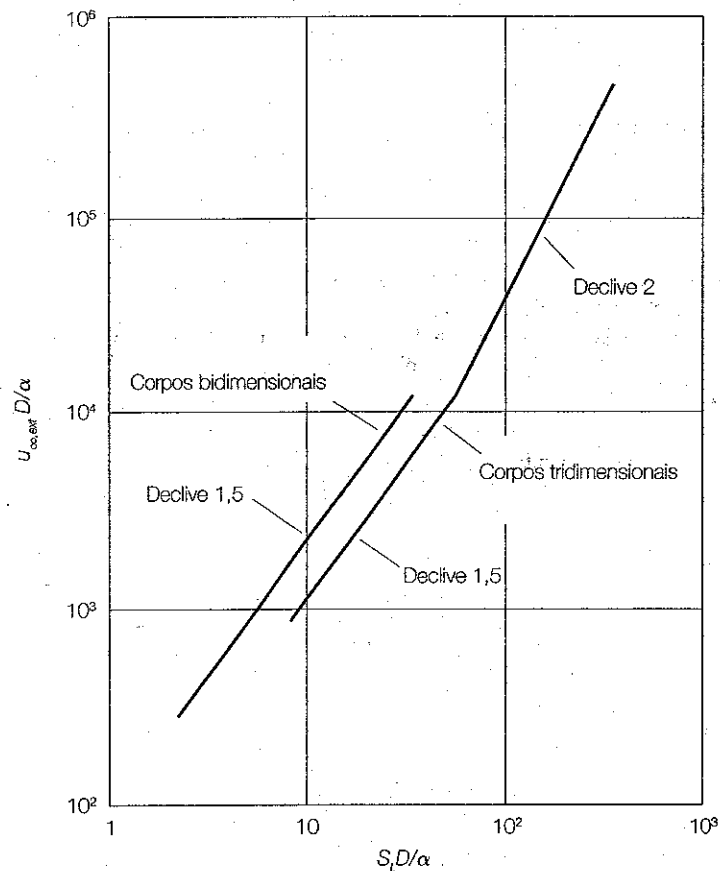


Figura 9.15 Correlação de Spalding (1955) para as condições de extinção de chama em corpos não fuselados. (Adaptado de Spalding, 1955.)

e um cilindro de secção circular. Todos os objectos têm a mesma dimensão característica $D = 5$ mm. As medidas foram efectuadas à pressão atmosférica, usando uma mistura de propano e ar à temperatura de 290 K, no interior de uma conduta de secção quadrangular com 30 mm de lado. Verifica-se que para os objectos 1 e 2 a velocidade de extinção é semelhante e superior à velocidade de extinção para o objecto 3. A velocidade de extinção é máxima para uma mistura ligeiramente rica, o que é atribuído ao facto de o número de Reynolds do escoamento não ser suficientemente elevado. Nestas condições, a diferença entre a difusibilidade mássica laminar do combustível, mais pesado, e do ar, mais leve, provoca uma diferença entre a razão ar/combustível no interior da zona de recirculação e no escoamento exterior, que será responsável pelo facto de a velocidade de extinção máxima se verificar para uma mistura ligeiramente rica.

Exemplo 9.5

A Figura 9.16 ilustra o estudo experimental de estabilização de chama em corpos não fuselados, colocados perpendicularmente ao escoamento, levado a cabo por Barrère e Mestre (1954). Considere o objecto 1 dessa figura, com $D = 5$ mm, sendo 30 mm o lado da secção quadrangular da conduta usada nos ensaios, e uma mistura estequiométrica de propano, C_3H_8 , e ar à temperatura de 290 K e à pressão atmosférica. O poder calorífico do propano é 46,357 MJ/kg. Assuma um valor de c_p da mistura constante e igual a 1,4 kJ/(kg K).

- Determine a velocidade de extinção de chama para essas condições.
- Estime a velocidade de extinção de chama para as condições do enunciado recorrendo aos resultados experimentais de De Zubay apresentados na Figura 9.14, sabendo que, para um disco com 25,4 mm de diâmetro e uma conduta com 70 mm de diâmetro, a velocidade de extinção medida foi 295,7 m/s.
- Estime a velocidade de extinção de chama para as condições do enunciado recorrendo aos resultados experimentais compilados na Figura 9.15.
- Estime a velocidade de extinção de chama para as condições do enunciado usando a teoria do reactor de mistura perfeita e assumindo $C_D = 1$ e $V/D = 3$.

Resolução

- Para uma mistura estequiométrica de propano e ar tem-se:

$$\frac{m_{ar}}{m_{fu}} = \frac{5 \times (32 + 3,76 \times 28)}{44} = 15,6$$

A Figura 9.16 mostra que, nestas condições, $u_{\infty,ext} \approx 40$ m/s.

- De acordo com os resultados de De Zubay, nas condições de extinção tem-se, para uma mistura estequiométrica, $u_{ext} D^{0,85} = \text{constante}$. Assim, uma vez que a pressão em ambos os casos é a atmosférica, tem-se:

$$295,7 \times 0,0254^{-0,85} = u_{ext} \times 0,005^{-0,85}$$

Daqui resulta $u_{ext} = 74,3$ m/s. Porém, De Zubay mediu a velocidade na secção onde se encontrava o corpo não fuselado (ver Figura 9.14), ao passo que a velocidade medida por Barrère e Mestre é a velocidade a montante do corpo não fuselado. Assim, designando por D_o o diâmetro da conduta de secção circular nos ensaios de De Zubay, um balanço de massa entre uma secção a montante do corpo não fuselado e a secção onde esse corpo se encontra conduz a

$$u_{\infty,ext} = u_{ext} \frac{D_o^2 - D^2}{D_o^2}$$

Assim, como $D/D_o = 0,36$, então $u_{\infty,ext} = 64,5$ m/s, valor este que excede por um factor de 1,6 o medido por Barrère e Mestre. Note-se, no entanto, que as geometrias da secção transversal da conduta e do corpo não fuselado são diferentes nos dois casos (secção quadrangular e placa plana no ensaio de Barrère e Mestre, secção circular e disco no ensaio de De Zubay), pelo que seria de esperar diferenças entre as velocidades de extinção.

- Precisamos de calcular $S_L D/\alpha$ e $u_{\infty,ext} D/\alpha$. A velocidade de propagação de chama laminar pode ser estimada através da correlação expressa pela equação (7.44), se bem que se deva ter em conta que a temperatura é ligeiramente menor do que a correspondente ao limite inferior de aplicabilidade dessa correlação:

$$\begin{aligned} S_L &= S_{L,ref} \left(\frac{T_o}{T_{o,ref}} \right)^{\alpha_T} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{\alpha_p} = \\ &= \left[0,34 - 1,38 \times (1 - 1,08)^2 \right] \times \left(\frac{290}{298} \right)^{2,18} = 0,31 \text{ m/s} \end{aligned}$$

A difusibilidade térmica da mistura pode ser tomada aproximadamente igual à difusibilidade térmica do ar, determinada à temperatura do reactor. Para determinarmos esta temperatura vamos primeiro determinar a temperatura adiabática de chama, igualando a energia requerida para elevar a temperatura dos reagentes até à temperatura adiabática de chama à energia libertada na combustão, por cada quilograma de combustível:

$$m_{ar} c_p (T_{ad} - T_o) = m_{fu} Q_p$$

Consequentemente,

$$T_{ad} = T_o + \frac{m_{fu} Q_p}{m_{ar} c_p} = 290 + \frac{44 \times 46,357 \times 10^6}{[44 + 5 \times (32 + 3,76 \times 28)] \times 1400} = 2285 \text{ K}$$

Assumindo que $\tau = 0,8$ nas condições de extinção tem-se

$$T = T_o + \tau (T_{ad} - T_o) = 1886 \text{ K}$$

A difusibilidade térmica a esta temperatura pode obter-se por interpolação da Tabela A3.1: $\alpha = 526 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Assim, tem-se:

$$S_L D/\alpha = 0,31 \times 0,005 / 526 \times 10^{-6} = 2,95$$

Através do gráfico da Figura 9.15, considerando objectos bidimensionais e $S_L D/\alpha = 2,95$, obtém-se, por interpolação,

$$u_{ext} D/\alpha \approx 400$$

Daqui resulta

$$u_{ext} = 400 \alpha/D = 400 \times 526 \times 10^{-6} / 0,005 = 42 \text{ m/s.}$$

- d) Tal como no exemplo 9.4, consideremos para condições críticas, com base na Figura 9.8, $\hat{n}_{gr}/Vp^2 = 75 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s atm})$ ou, atendendo a que $p = 1 \text{ atm}$, $\hat{n}_{gr}/V = 75 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$. Convertendo para caudal mássico de combustível por unidade de volume resulta, como vimos nesse exemplo, $\hat{m}_h/V = 138,66 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ s})$.

Em condições estequiométricas, a massa de reagentes que penetra na zona de recirculação por unidade de tempo e de volume é dada por

$$\begin{aligned} \frac{\dot{m}}{V} &= \frac{m_h + m_{gr}}{m_h} \frac{\hat{m}_h}{V} = \\ &= \frac{44 + 5 \times (32 + 3,76 \times 28)}{44} \times 138,66 = 2301,76 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ s}) \end{aligned}$$

A velocidade de extinção pode ser determinada através da equação (9.45):

$$u_{\infty} = \frac{L_b \tau \dot{m} D}{R_b \rho_0 V}$$

ou, atendendo a (9.49),

$$u_{\infty} = \frac{2l \dot{m} D}{C_D D \rho_0 V}$$

A massa volúmica da mistura pode ser considerada aproximadamente igual à do ar à temperatura T_0 . Assim, da lei dos gases perfeitos obtém-se

$$\rho_0 = \frac{p}{RT_0} = \frac{1,013 \times 10^5}{287 \times 290} = 1,22 \text{ kg/s}$$

pelo que

$$u_{\infty} = \frac{2l \dot{m} D}{C_D D V \rho_0} = 2 \times 3 \times 2301,76 \times \frac{0,005}{1,22} = 56,6 \text{ m/s}$$

Este resultado pode ser verificado através da equação (9.44). Para isso precisamos de calcular $R_{b,max}$. Ora de acordo com a equação (9.30) tem-se

$$R_b = \frac{\dot{m}(y_{b,ad} - y_{b,o})}{V}$$

ou, atendendo a (9.36),

$$R_b = \frac{\hat{m} \tau (y_{b,ad} - y_{b,o})}{V}$$

Como a mistura é estequiométrica tem-se $y_{b,ad} = 0$. Por outro lado, $\hat{m} y_{b,o} = \hat{m}_h$. Assim, tomando novamente $\tau = 0,8$ para condições de extinção, resulta

$$R_{b,max} = -\frac{\hat{m}_h \tau}{V} = -138,66 \times 0,8 = -110,93 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ s})$$

Igualando L_b dado pela equação (9.44) ao L_b que se obtém da equação (9.49) resulta:

$$\frac{\rho_0 u_{\infty} C_D (T_{ad} - T_0)}{-Q_p R_{b,max} D} = \frac{R_b l}{\tau D C_D}$$

ou

$$u_{\infty} = \frac{R_b l}{\tau D C_D} \frac{Q_p R_{b,max} D}{\rho_0 C_D (T_{ad} - T_0)}$$

Atendendo a que, em condições de extinção, se tem $R_b \approx 1$, então

$$u_{\infty} = \frac{1}{0,8} \times 3 \times 2 \times \frac{46,357 \times 10^5 \times 110,93 \times 0,005}{1,22 \times 1,4 \times 10^3 \times (2285 - 290)} = 56,6 \text{ m/s}$$

Fica assim confirmado o valor anteriormente obtido. Este valor é superior aos determinados nas alíneas a) e c), o que está relacionado com a dificuldade em obter um valor preciso de \hat{n}_{gr}/Vp^2 através da Figura 9.8, com os valores aproximados de C_D e l/D utilizados, bem como com as aproximações inerentes à descrição do fenómeno de estabilização de chama usando a teoria do reactor de mistura perfeita.

9.6 CHAMAS DE DIFUSÃO TURBULENTAS

9.6.1 Jacto turbulento isotérmico

Vimos no capítulo anterior que um jacto de combustível introduzido numa atmosfera oxidante dá origem a uma chama de difusão, constituindo uma configuração típica deste tipo de chamas. Tal como fizemos para os jactos laminares, iremos primeiramente analisar o caso de um jacto isotérmico.

As equações de conservação da massa e da quantidade de movimento que descrevem um escoamento turbulento são as apresentadas no Capítulo 4, à semelhança do que sucede com os escoamentos laminares. Contudo, uma das características inerentes a escoamentos turbulentos é o carácter não estacionário desses escoamentos. Assim, os termos não estacionários das equações de conservação têm de ser mantidos se se pretender resolver as equações exactas para escoamentos turbulentos. Porém, a resolução numérica dessas equações para escoamentos turbulentos requer uma discretização espacial em que os volumes de controlo da malha tenham uma dimensão inferior à escala de comprimento de Kolmogorov e uma discretização temporal em que o passo no tempo seja inferior à escala de tempo de Kolmogorov. Isso obriga a um tempo de cálculo que excede largamente a capacidade dos mais potentes computadores actualmente existentes ou potencialmente disponíveis a curto ou médio prazo (ver, por exemplo, Pope, 2000), excepto no caso de escoamentos relativamente simples, com interesse essencialmente académico, e para números de Reynolds moderados.

De modo a ultrapassar esta dificuldade, é comum introduzir a decomposição de Reynolds, apresentada na secção 9.2.1, ou a decomposição de Favre. Esta última decomposição exprime o valor instantâneo de um escalar num valor médio e numa flutuação, em que esse valor médio é definido através da ponderação do valor instantâneo pela massa volúmica do fluido, conforme se mostra no Apêndice 11. A decomposição de Favre, também conhecida por decomposição ponderada pela massa volúmica, é de utilização mais frequente em combustão do que a decomposição de Reynolds, uma vez que conduz a equações mais simples para os campos médios das variáveis dependentes. Para o caso de um escoamento isotérmico, os dois tipos de decomposição são idênticos.

A aplicação da decomposição de Reynolds às equações de conservação da massa e da quantidade de movimento para um jacto turbulento isotérmico, axi-simétrico, estatisticamente estacionário, conduz às seguintes equações de conservação da massa e da quantidade de movimento (ver, por exemplo, Kuo, 1986):

$$\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \bar{u}_r)}{\partial r} = 0 \tag{9.54}$$

$$\rho \bar{u}_x \frac{\partial \bar{u}_x}{\partial x} + \rho \bar{u}_r \frac{\partial \bar{u}_x}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial \bar{u}_x}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \overline{\rho u'_x u'_r} \right) \tag{9.55}$$

À excepção do último termo da equação (9.55), que envolve uma correlação entre flutuações das componentes x e r da velocidade, os restantes termos destas equações são análogos aos das equações homólogas (8.1) e (8.2) para um jacto laminar, substituindo as componentes da velocidade pelos seus valores médios. O novo termo resulta da decomposição de Reynolds e corresponde a uma tensão de origem turbulenta, vulgarmente designada por tensão de Reynolds. Este termo constitui uma incógnita adicional que deverá, de algum modo, ser expresso em termos de grandezas conhecidas, ou passíveis de serem determinadas, de modo a permitir a solução das equações anteriores. Existem muitas maneiras diferentes de tratar as tensões de Reynolds, sendo o modo como esses termos são tratados referido por modelo de turbulência.

Uma aproximação frequente, conhecida por hipótese de Boussinesq, consiste em assumir que as tensões de Reynolds são proporcionais ao gradiente de velocidades do campo médio, por analogia com as tensões de corte de origem laminar. Nestas condições, atendendo à equação (4.97c), podemos escrever

$$-\overline{\rho u'_x u'_r} = \mu_t \frac{\partial \bar{u}_x}{\partial r} \tag{9.56}$$

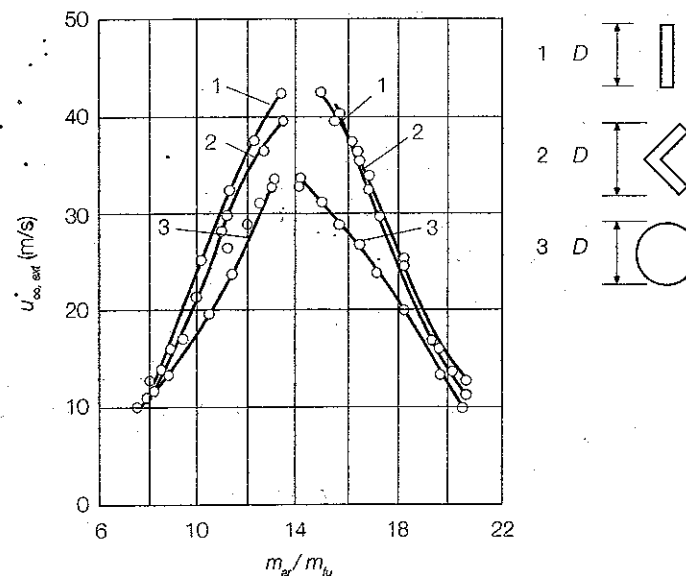


Figura 9.16 Influência da geometria do corpo não fuselado na velocidade de extinção de chama. Os resultados experimentais, de Barrère e Mestre (1954), foram obtidos para misturas de propano e ar, à pressão atmosférica e à temperatura de 290 K, colocando objectos de dimensão característica 5 mm no interior de uma conduta de secção quadrangular com 30 mm de lado. (Extraído de Spalding, 1979.)

em que μ_t é designado por viscosidade turbulenta ou viscosidade turbilhonar, por analogia com a viscosidade de origem molecular, designada também por viscosidade laminar. Note-se que o segundo termo de (4.97c) foi desprezado ao estabelecer a equação anterior devido às aproximações de camada limite, que podem ser usadas no caso de um jacto livre. É importante reconhecer que existe uma diferença substancial entre a viscosidade laminar, que é uma propriedade do fluido, e a viscosidade turbulenta, que não é uma propriedade do fluido, variando de ponto para ponto num escoamento. Assim, a relação (9.56) substituiu uma grandeza desconhecida, $u'_x u'_r$, por outra, μ_t , cabendo agora a determinação de μ_t ao modelo de turbulência utilizado.

O modelo de turbulência mais simples é o modelo do comprimento de mistura de Prandtl, proposto em 1925. O modelo de Prandtl estabelece uma analogia com a teoria cinética dos gases, segundo a qual a viscosidade molecular de um gás é directamente proporcional ao produto da massa volúmica pelo livre percurso médio das moléculas e pela velocidade média das moléculas. De modo análogo, a viscosidade turbulenta é assumida como sendo directamente proporcional ao produto da massa volúmica por uma escala de comprimento e uma escala de velocidade turbulenta. Prandtl postula que a escala de comprimento, designada neste modelo por comprimento de mistura, l_m , está relacionada com a distância na direcção transversal ao escoamento percorrida por um elemento de fluido até trocar a sua quantidade de movimento com outro elemento de fluido. O comprimento de mistura varia consoante o escoamento em estudo. Por sua vez, a escala de velocidade turbulenta é igual ao produto da escala de comprimento pelo gradiente de velocidades do campo médio. Nestas condições, tem-se

$$\mu_t = \rho l_m^2 \left| \frac{\partial \bar{u}_x}{\partial r} \right| \quad (9.57)$$

Para o caso de escoamentos não confinados, Prandtl sugeriu mais tarde uma formulação alternativa, em que a escala de velocidade turbulenta é tomada como a diferença entre o máximo e o mínimo da velocidade média na direcção longitudinal. Deste modo, chegou a

$$\mu_t = 0,1365 \rho l_m (\bar{u}_{x,max} - \bar{u}_{x,min}) \quad (9.58)$$

em que a constante 0,1365 foi determinada a partir de resultados experimentais. O comprimento de mistura para um jacto axi-simétrico é calculado do seguinte modo:

$$l_m = 0,075 \delta(x) \quad (9.59)$$

em que $\delta(x)$ designa a distância, medida na direcção radial, desde o eixo de simetria do jacto até ao ponto onde a velocidade decaiu para 1% da velocidade na linha central.

A gama de aplicabilidade do modelo do comprimento de mistura e de outros modelos que determinam a viscosidade turbulenta apenas à custa do campo médio, sem resolverem equações de transporte para outras grandezas, é bastante restrita. Em geral, só conduzem a resultados aceitáveis para os poucos tipos de escoamentos para os quais foram especialmente adaptados (por exemplo, através do ajustamento do comprimento de mistura a dados experimentais para esses escoamentos). O jacto livre é um desses casos, o que justifica a utilização deste modelo nos desenvolvimentos seguintes. Sublinhe-se, no entanto, que este modelo e outros similares são, actualmente, considerados obsoletos. Em termos computacionais utilizam-se geralmente modelos que resolvem duas equações de transporte adicionais para o cálculo da viscosidade turbulenta ou que resolvem as equações de transporte para as tensões de Reynolds, conforme discutido no Apêndice 11.

Para um jacto livre, isotérmico, axi-simétrico, numa atmosfera em repouso, tem-se $\bar{u}_{x,min} = 0$ e $\bar{u}_{x,max} = \bar{u}_x(r=0) = \bar{u}_{x,0}$. Assim, substituindo a equação (9.59) em (9.58) obtém-se

$$\mu_t = 0,0102 \rho \delta(x) \bar{u}_{x,0} \quad (9.60)$$

Os dados experimentais disponíveis para jactos turbulentos mostram que $\delta(x) \approx 2,5 r_{1/2}$, em que $r_{1/2}$ é a semi-espessura do jacto, definida no capítulo anterior (ver Figura 8.3). Além disso, à semelhança do que sucede para jactos laminares, tem-se $r_{1/2} \propto x$ e $\bar{u}_{x,0} \propto 1/x$. Consequentemente, resulta da equação anterior que μ_t é constante para um jacto isotérmico. Sublinhe-se que este resultado se aplica apenas ao escoamento em estudo, uma vez que a viscosidade turbulenta é, em geral, uma grandeza que varia de ponto para ponto do escoamento, conforme referido anteriormente.

Utilizando o modelo do comprimento de mistura de Prandtl e o resultado particular de μ_t ser constante, a equação de conservação da quantidade de movimento (9.55) toma a seguinte forma:

$$\bar{u}_x \frac{\partial \bar{u}_x}{\partial x} + \bar{u}_r \frac{\partial \bar{u}_x}{\partial r} = \frac{\nu + \nu_t}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \bar{u}_x}{\partial r} \right) \quad (9.61)$$

em que o termo das tensões de Reynolds foi aproximado de acordo com (9.56). Esta equação é semelhante à equação (8.2), com duas únicas diferenças: a viscosidade molecular foi substituída por uma viscosidade efectiva, dada pela soma das viscosidades molecular, ν , e turbulenta, ν_t ; e as componentes da velocidade são agora as componentes médias. Uma vez que as condições de fronteira (8.5) permanecem válidas, com as componentes da

velocidade substituídas pelas componentes médias, podemos concluir que a solução da equação (8.2) é também a solução da equação (9.61), com as duas diferenças mencionadas. Deste modo, as equações (8.7) a (8.14) continuam válidas para o jacto turbulento, desde que se introduzam essas duas modificações, incluindo a utilização da viscosidade efectiva em vez da viscosidade molecular na determinação do número de Reynolds que aparece nas equações (8.11) a (8.13).

Se na expressão de μ_t dada por (9.60) tomarmos $\delta(x) \approx 2,5r_{1/2}$, o que é aproximadamente válido para jactos turbulentos, como referido anteriormente, eliminarmos $r_{1/2}$ de acordo com a equação (8.13) e $\bar{u}_{x,0}$ de acordo com a equação (8.12), obtém-se

$$\mu_t = 0,0285\rho u_e R \quad (9.62)$$

em que u_e é a velocidade média do jacto na secção de saída do queimador. A viscosidade turbulenta é, de uma maneira geral, muito superior à viscosidade molecular, pelo que é comum aproximar a viscosidade efectiva pela viscosidade turbulenta. Procedendo deste modo, e substituindo a equação anterior em (8.12) e em (8.13), obtém-se

$$\frac{\bar{u}_{x,0}}{u_e} = 13,15 \left(\frac{x}{R} \right)^{-1} \quad (9.63)$$

e

$$\frac{r_{1/2}}{x} = 0,08468 \quad (9.64)$$

Daqui se conclui que, para um jacto turbulento, axi-simétrico e isotérmico, o decaimento da velocidade ao longo da linha central e a taxa de dispersão do jacto são independentes do número de Reynolds. Pelo contrário, no caso de um jacto laminar foi visto que o decaimento da velocidade na linha central é directamente proporcional ao número de Reynolds, ao passo que a taxa de dispersão do jacto é inversamente proporcional ao número de Reynolds.

9.6.2 Jacto turbulento com combustão

O modelo matemático de um jacto turbulento com combustão requer a solução das equações de conservação da fracção de mistura e da energia, para além das equações de conservação da massa e da quantidade de movimento. A aplicação da decomposição de Reynolds à equação de conservação de uma grandeza escalar genérica, ϕ , conduz ao aparecimento de fluxos turbulentos $u'_x \phi'$ na equação de conservação para o campo médio dessa grande-

za. Esses fluxos turbulentos constituem incógnitas adicionais que têm de ser expressas em termos de quantidades conhecidas, mediante o recurso a um modelo de turbulência. Sendo ϕ uma variável genérica que obedece a uma equação de conservação, a hipótese de Boussinesq pode ser aplicada do seguinte modo ao fluxo turbulento $\overline{u'_x \phi'}$:

$$-\rho \overline{u'_x \phi'} = \frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial r} \quad (9.65)$$

em que σ_t é um número de Prandtl ou de Schmidt turbulento, consoante a variável ϕ , o qual é tratado como uma constante: A viscosidade turbulenta pode ser determinada recorrendo, por exemplo, ao modelo do comprimento de mistura de Prandtl anteriormente apresentado.

Na formulação matemática de um jacto turbulento com combustão vamos utilizar, para além das hipóteses simplificativas 1 a 12 mencionadas na secção 8.3.2 para uma chama de difusão laminar, as seguintes hipóteses adicionais:

1. A difusão molecular de massa, quantidade de movimento e energia é desprezável em face da difusão turbulenta.
2. Os números de Prandtl, Schmidt e Lewis turbulentos são unitários. Esta hipótese é uma extensão para escoamentos turbulentos da hipótese 8 usada para escoamentos laminares.
3. A difusão turbulenta axial de quantidade de movimento, massa e energia é desprezável comparativamente à difusão turbulenta radial. Esta hipótese é uma extensão para escoamentos turbulentos da hipótese 9 usada para escoamentos laminares.
4. A viscosidade turbulenta é determinada através da equação (9.62). Isso pressupõe a validade do modelo de comprimento de mistura de Prandtl para escoamentos com massa volúmica variável.
5. As correlações resultantes da decomposição de Reynolds em que intervêm flutuações da massa volúmica são desprezadas (esta hipótese simplificada poderia ser evitada utilizando a decomposição de Favre).
6. As flutuações da fracção de mistura são ignoradas ao determinarmos os valores médios das fracções mássicas das espécies, da temperatura e da massa volúmica, isto é, as equações (8.30), (8.32), (8.33), (8.34), (8.38) e (8.41) permanecem válidas quando se substituímos os valores instantâneos pelos valores médios. Esta hipótese é bastante grosseira, sendo habitual em cálculos computacionais ter em conta as flutuações da fracção de mistura. Para esse efeito, é frequente assumir a função densidade de probabilidade da fracção de mistura e determinar os valores médios das grandezas que dependem da fracção de

mistura através da integração dos valores instantâneos dessas grandezas ponderados pela função densidade de probabilidade da fracção de mistura, conforme descrito no Apêndice 11.

Em face das hipóteses simplificativas acima descritas, as equações de conservação (8.19) a (8.21) tomam a seguinte forma para um jacto turbulento (relembre-se que, de acordo com as hipóteses simplificativas utilizadas, a equação de conservação da energia é redundante, sendo a sua solução obtida facilmente a partir da equação de conservação da fracção de mistura, em conformidade com a equação 8.27):

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{u}_x)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\bar{\rho}r\bar{u}_r)}{\partial r} = 0 \quad (9.66)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{u}_x\bar{u}_x)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\bar{\rho}r\bar{u}_r\bar{u}_x)}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\mu_t \frac{\partial\bar{u}_x}{\partial r} \right) \quad (9.67)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{u}_x\bar{Z})}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\bar{\rho}r\bar{u}_r\bar{Z})}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\mu_t \frac{\partial\bar{Z}}{\partial r} \right) \quad (9.68)$$

As condições de fronteira para um jacto livre numa atmosfera em repouso são as seguintes:

$$r = 0: \quad \frac{\partial\bar{u}_x}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial\bar{Z}}{\partial r} = 0 \quad (9.69)$$

$$x = 0: \quad \bar{u}_x = \begin{cases} u_e & \text{para } r < R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases}, \quad \bar{Z} = \begin{cases} 1 & \text{para } r < R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases} \quad (9.70)$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \bar{u}_x = 0, \quad \bar{Z} = 0 \quad (9.71)$$

em que se assumiu que o jacto tem uma velocidade média uniforme na secção de saída do queimador, u_e , e que R é o raio do queimador nessa secção.

Para completar a formulação do problema é necessário relacionar a massa volúmica com a fracção de mistura. Em face da hipótese 6, isso é conseguido através das relações algébricas (8.30), (8.32), (8.33) e (8.34) para calcular as fracções mássicas das espécies, das relações (8.38) e (8.41) para calcular a temperatura e da equação dos gases perfeitos para determinar a massa volúmica a partir da temperatura e das fracções mássicas das espécies.

Uma vez que $\sigma_i = 1$, de acordo com a hipótese 2, as equações (9.67) e (9.68) são semelhantes, diferindo apenas na variável dependente, \bar{u}_x num

caso e \bar{Z} no outro. O mesmo sucede se escrevermos a equação de conservação para \bar{u}_x^* , a componente média da velocidade na direcção x adimensionalizada por u_e . De facto, exprimindo a variável dependente da equação (9.67), \bar{u}_x , em termos de \bar{u}_x^* , obtém-se a equação de conservação para \bar{u}_x^* , que é idêntica às equações de conservação para \bar{u}_x e \bar{Z} , conforme se poderá facilmente verificar. Além disso, as condições de fronteira para \bar{u}_x^* e \bar{Z} são iguais. Daqui se conclui que $\bar{u}_x^* = \bar{u}_x/u_e = \bar{Z}$, pelo que basta resolver a equação (9.66) em simultâneo com uma só das equações (9.67) ou (9.68). Contudo, só é possível determinar a solução dessas equações através de métodos numéricos, o que transcende o âmbito do presente texto.

Os resultados obtidos através deste modelo não são muito precisos, em virtude das hipóteses simplificativas utilizadas, nomeadamente as hipóteses 5 e 6 acima referidas e a representação do processo de combustão através de uma reacção global, irreversível. No entanto, consegue-se obter resultados qualitativamente correctos.

A solução numérica das equações anteriores conduz à distribuição espacial da fracção de mistura representada na Figura 9.17. Definindo comprimento de chama como a distância, medida ao longo do eixo, desde a secção de saída do jacto até ao ponto onde a fracção de mistura é estequiométrica, conclui-se que o comprimento de chama calculado através deste modelo é cerca de 45 vezes o diâmetro do jacto na secção de saída.

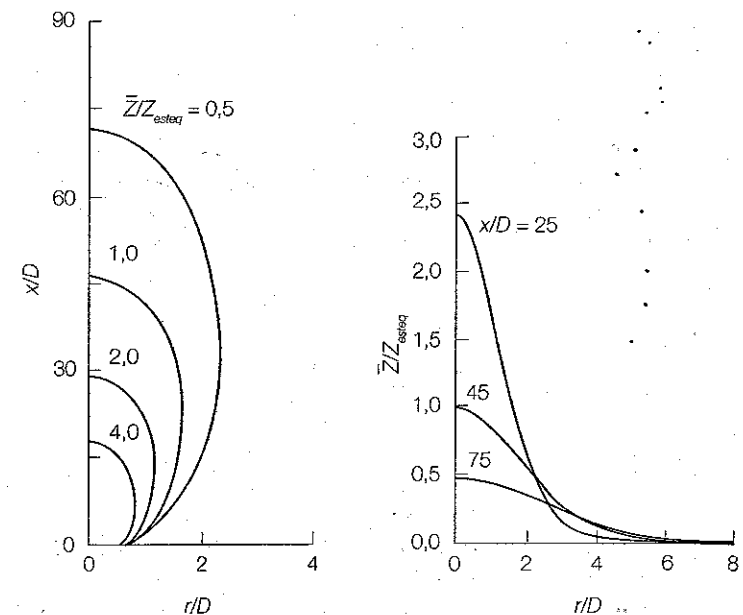


Figura 9.17 Distribuição espacial da fracção de mistura, normalizada pela fracção de mistura estequiométrica, para um jacto turbulento, axi-simétrico, numa atmosfera em repouso, calculada numericamente usando o modelo de comprimento de mistura de Prandtl e assumindo um sistema reactivo quimicamente simplificado. (Extraído de Turns, 2000.)

9.6.3 Comprimento de chama

O comprimento de chama pode ser medido e definido de diferentes modos, não havendo uma definição única consensualmente preferida. Isso requer algum cuidado na comparação de dados provenientes de diferentes referências e na utilização de correlações empíricas. Assim, o comprimento de chama pode ser determinado experimentalmente por observação visual ou fotográfica da chama em diferentes instantes, tomando a média dos comprimentos visíveis da chama em cada observação ou fotografia. Pode também ser definido como a distância da base até ao ponto, na linha central, onde a temperatura média é máxima. Uma outra definição corrente é a da distância da base até ao ponto, na linha central, onde a fracção de mistura média é igual à fracção de mistura estequiométrica. Em geral, o comprimento de chama visível tende a ser maior do que o baseado em medidas da temperatura ou da composição química da mistura. De acordo com Turns (2000), o comprimento de chama determinado a partir da temperatura varia entre 65 e 80% do determinado a partir do comprimento visível da chama, dependendo do tipo de combustível, enquanto Liñán e Williams (1993) referem diferenças da ordem de 10% consoante as definições.

Vimos no capítulo anterior que, para jactos reactivos laminares, o comprimento de chama é directamente proporcional ao caudal volúmico e inversamente proporcional ao coeficiente de difusão mássica, isto é,

$$L_f \propto \frac{\dot{V}_{fu}}{D^M} \propto \frac{D^2 u_e}{D^M} \quad (9.72)$$

em que D designa o diâmetro interior da secção de saída do queimador ou, de modo equivalente, o diâmetro do jacto à saída do queimador. No caso de jactos reactivos turbulentos, o coeficiente de difusão mássica deverá ser substituído por um coeficiente de difusão turbulenta que pode ser modelado como ν/σ_t . Assim, a relação anterior é substituída por

$$L_f \propto \frac{\dot{V}_{fu}}{\nu_t} \propto \frac{D^2 u_e}{\nu_t} \quad (9.73)$$

ou, atendendo à equação (9.62),

$$L_f \propto \frac{D^2 u_e}{u_e D} \propto D \quad (9.74)$$

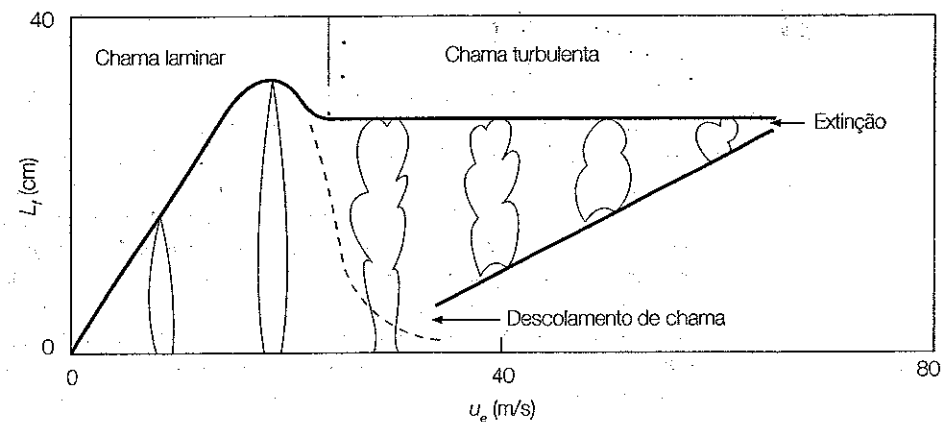
Esta relação mostra que o comprimento de um jacto reactivo turbulento é directamente proporcional ao diâmetro do queimador, sendo independente do caudal volúmico e da velocidade do jacto. Este resultado tem sido

amplamente comprovado pela experiência e está ilustrado na Figura 9.18.

A Figura 9.18 comprova a variação linear do comprimento de chama com a variação da velocidade de um jacto laminar na secção de saída do queimador (relação 9.72), revela um decréscimo do comprimento de chama na zona de transição de escoamento laminar para turbulento e confirma que o comprimento se mantém inalterável para um jacto turbulento (relação 9.74). Para velocidades relativamente baixas, a chama estabiliza na secção de saída do queimador, dizendo-se que a chama está colada ao queimador. À medida que a velocidade aumenta e o regime transita de laminar para turbulento, começam a surgir bolsas de oxidante junto à base da chama, na zona de reacção. Estas bolsas de oxidante acabam por coalescer, dando origem a uma chama descolada. Dependendo do combustível, a velocidade crítica a partir da qual a chama descola pode verificar-se para chama laminar ou apenas para chama turbulenta. Em qualquer dos casos, a altura de descolamento aumenta de um modo aproximadamente linear com o aumento da velocidade do jacto. Para uma velocidade suficientemente elevada, a chama extingue-se, isto é, atinge-se o "blowout".

Na Figura 9.19 apresentam-se os resultados experimentais de Wohl *et al.* (1949) relativos à variação do comprimento de chama de um jacto reactivo com a variação do caudal volúmico e do diâmetro do queimador. Estes resultados são consistentes com os apresentados anteriormente para diâmetros do queimador inferiores a 3,4 mm (0,133 polegadas). Em particular, note-se que, para jactos laminares, o comprimento de chama é independente do diâmetro do queimador, dependendo apenas do caudal volúmico. Contudo, para um queimador de diâmetro superior a 3,9 mm (0,152 polegadas), verifica-se um aumento do comprimento de chama de jactos turbulentos com o aumento do caudal volúmico, em contraste com o que tinha sido visto anteriormente. A explicação para este comportamento reside no efei-

Figura 9.18
Variação do comprimento de chama de um jacto reactivo em função da velocidade do jacto à saída do queimador. (Adaptado de Hottel e Hawthorne, 1949.)



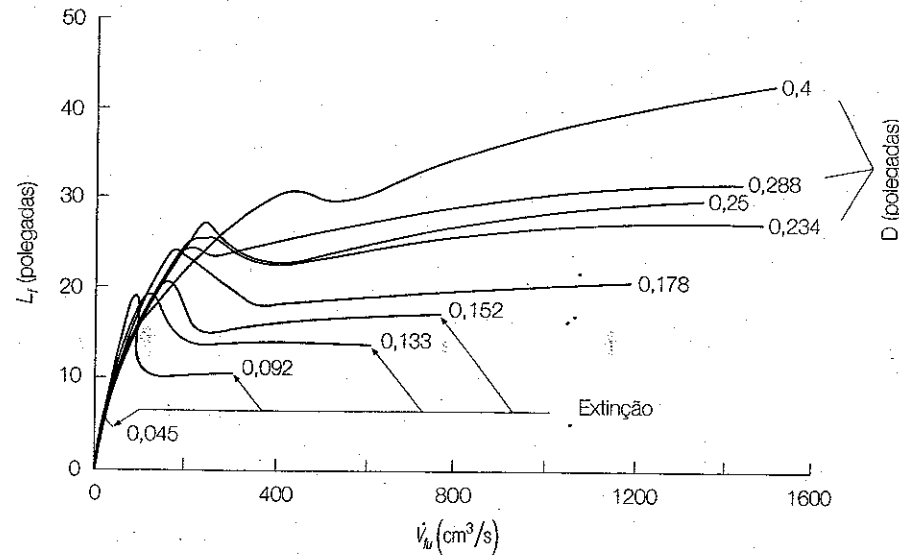


Figura 9.19
Variação do comprimento da chama de um jacto reactivo em função do caudal volumétrico e do diâmetro do queimador. (Extraído de Wohl et al., 1949.)

to da impulsão, que havia sido ignorado, conforme se explica em seguida.

A importância relativa da quantidade de movimento do jacto à saída do queimador e da impulsão pode ser quantificada através do número de Froude, conforme se viu para as chamas de difusão laminares. O número de Froude pode ser definido de diferentes maneiras, ainda que o seu significado físico seja o mesmo. Para jactos reactivos turbulentos, verticais, seguindo a definição de Turns (2000), tem-se

$$Fr = \frac{u_e Z_{esteq}^{3/2}}{\left(\frac{\rho_o}{\rho_\infty}\right)^{1/4} \left(\frac{T_f - T_o}{T_\infty} gD\right)^{1/2}} \quad (9.75)$$

Para valores pequenos do número de Froude, a chama é dominada pelo efeito da impulsão, ao passo que para números de Froude elevados, a chama é controlada pela quantidade de movimento do jacto à saída do queimador. Assim, o aumento do comprimento do jacto turbulento com o aumento do caudal volumétrico para queimadores a partir de um certo diâmetro, que foi observado na Figura 9.19, é consequência de a chama passar de um regime em que é controlada pela quantidade de movimento do jacto para um regime em que é dominada pela impulsão.

Para além do diâmetro do queimador e do número de Froude, há outros dois parâmetros que influenciam o comprimento de chama: a fracção de mistura estequiométrica, Z_{esteq} , e o quociente entre a massa volúmica do

fluido que constitui o jacto, tipicamente o combustível, e a massa volúmica do oxidante, ρ_o/ρ_∞ .

Um combustível com um valor baixo de Z_{esteq} requer mais ar, por unidade de massa de combustível, para ser completamente consumido. Logo, é necessário um maior arrastamento de ar exterior, o que conduz a uma chama mais longa, comparativamente a um combustível com Z_{esteq} superior. Por exemplo, Z_{esteq} é cerca de 0,060 para o propano e de 0,290 para o monóxido de carbono, sendo o comprimento de um jacto reactivo de propano cerca de sete vezes superior ao de um jacto reactivo de monóxido de carbono.

A influência do quociente ρ_o/ρ_∞ advém de, numa dada atmosfera, jactos com a mesma quantidade de movimento inicial originarem campos de velocidades idênticos. Assim, o aumento da massa volúmica do combustível, ρ_o , tem o mesmo efeito que o aumento do diâmetro do queimador.

O comprimento de um jacto turbulento com combustão pode ser estimado utilizando a seguinte correlação, proposta por Delichatsios (1993):

$$L_f = \frac{13,5 Fr^{2/5}}{(1 + 0,07 Fr^2)^{1/5}} \frac{D \sqrt{\rho_o/\rho_\infty}}{Z_{esteq}} \quad \text{para } Fr < 5 \quad (9.76a)$$

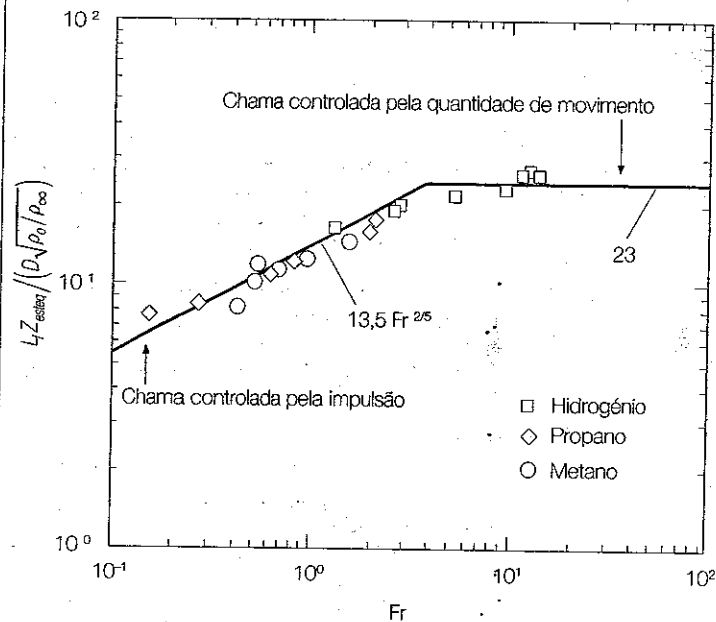
$$L_f = 23 \frac{D \sqrt{\rho_o/\rho_\infty}}{Z_{esteq}} \quad \text{para } Fr > 5 \quad (9.76b)$$

A primeira expressão é válida para chamas dominadas pela impulsão e a segunda para chamas controladas pela quantidade de movimento. Esta correlação, que evidencia a influência dos parâmetros indicados anteriormente, é comparada na Figura 9.20 com dados experimentais para chamas de metano, propano e hidrogénio.

9.6.4 Descolamento e extinção de chama

O descolamento e a extinção de jactos reactivos têm sido objecto de bastante trabalho de investigação, mas não são ainda perfeitamente compreendidos. Há várias teorias para explicar o descolamento de chama, que propõem diferentes métodos para estimar a altura de descolamento. A teoria mais antiga afirma que entre a saída do queimador e base da chama se dá a pré-mistura entre o combustível e o oxidante e que os reagentes estão completamente misturados na superfície onde a fracção de mistura é igual à estequiométrica. A chama estabiliza na posição onde o valor médio da componente axial da velocidade é igual à velocidade de propagação de uma chama turbulenta de pré-mistura (Vanquickenborne e van Tiggelen, 1966). Peters e Williams (1983) argumentam que não há pré-mistura suficiente entre os reagentes para que a explicação anterior seja aceitável.

Figura 9.20
Comprimento de chama para jactos turbulentos, verticais, com combustão. (Extraído de Delichatsios, 1993.)



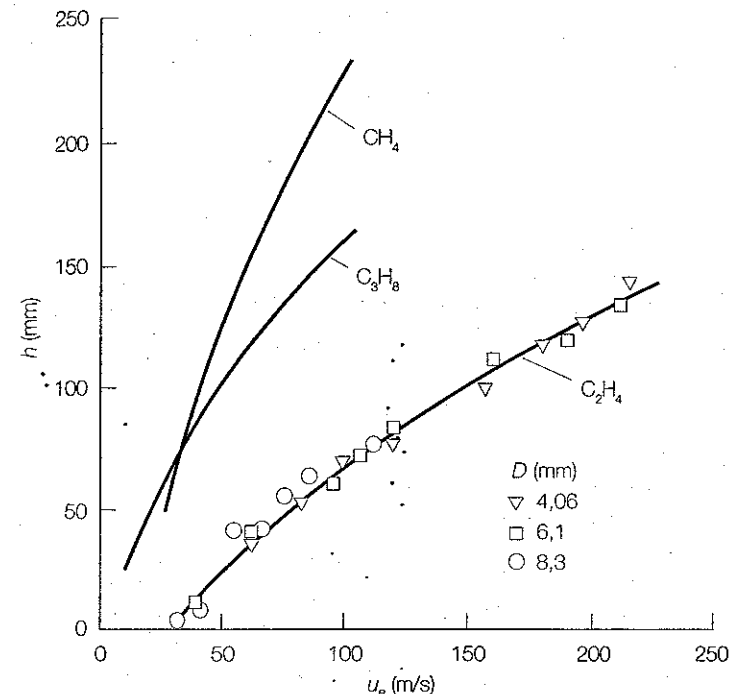
Sugerem que a chama se extingue na vizinhança do queimador devido ao facto de a taxa de deformação da chama exceder um valor crítico, conducente à extinção. A chama estabiliza na superfície onde a taxa de deformação atinge esse valor crítico. Broadwell *et al.* (1984) sugerem que a extinção se dá porque o tempo disponível para a mistura dos produtos quentes da combustão, arrastados para a base da chama pelos grandes turbilhões, com os reagentes é inferior ao tempo requerido para a ignição. A chama estabiliza quando esses tempos são iguais.

Kalghatgi (1984) propôs uma correlação para a determinação da altura de descolamento de chamas de hidrocarbonetos em ar, baseada na primeira das teorias supracitadas, que correlaciona os resultados experimentais apresentados na Figura 9.21. De acordo com essa correlação, a altura de descolamento de chama é dada por

$$h = \frac{50\mu_o}{\rho_o S_{L,max}} \frac{u_e}{S_{L,max}} \left(\frac{\rho_o}{\rho_{\infty}} \right)^{1,5} \quad (9.77)$$

em que $S_{L,max}$ é a velocidade máxima de propagação de chama laminar, que se regista para misturas aproximadamente estequiométricas. Estes resultados revelam que a altura de descolamento de chama é independente do diâmetro do queimador.

Figura 9.21
Altura de descolamento de chama para jactos reactivos de metano, propano e etileno. (Extraído de Kalghatgi, 1984.)



A extinção de chama para velocidades do jacto suficientemente elevadas ("blowout"/"blowoff") pode também ser interpretada à luz da teoria de Vanquickenborne e van Tiggelen (1966). De acordo com esta teoria, a extinção dá-se quando, na posição onde S_L é máximo, a velocidade de propagação de chama turbulenta decresce mais rapidamente para jusante do que a velocidade local do escoamento.

Kalghatgi (1981) propôs a seguinte correlação para estimar a velocidade de extinção em jactos reactivos turbulentos:

$$u_e = 0,017 Re_H \left(1 - 3,5 \times 10^{-6} Re_H \right) S_{L,max} \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_o} \right)^{1,5} \quad (9.78a)$$

em que o número de Reynolds é definido como

$$Re_H = \frac{\rho_o S_{L,max} H}{\mu_o} \quad (9.78b)$$

A dimensão característica H é a distância, ao longo do eixo, desde a saída do queimador até ao ponto onde a fracção mássica de combustível é igual

à fracção mássica de combustível numa mistura estequiométrica, ou seja, onde a fracção de mistura é igual à estequiométrica. Esta dimensão pode ser estimada através da seguinte expressão

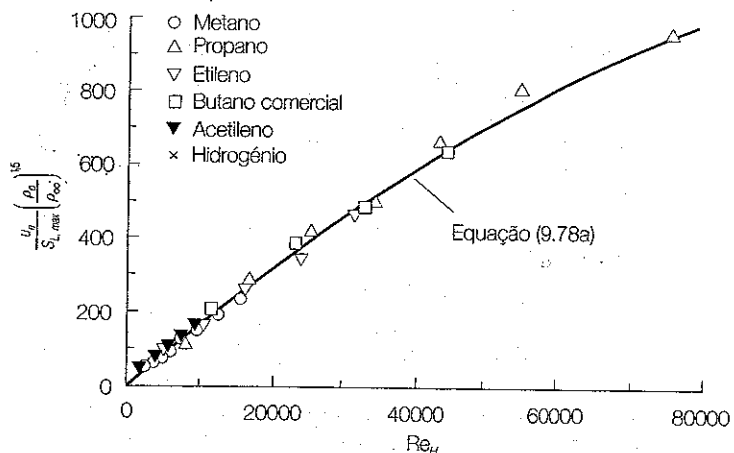
$$H = 4D \left[\left(\frac{y_{fu,o}}{Z_{esteq}} \right) \left(\frac{\rho_o}{\rho_\infty} \right)^{0,5} - 5,8 \right] \quad (9.79)$$

A Figura 9.22 mostra a comparação de resultados experimentais para velocidades de extinção de diferentes combustíveis com a correlação anterior. Verifica-se que, para um dado combustível, a velocidade de extinção aumenta com o aumento do diâmetro inicial do jacto.

9.6.5 Radiação emitida pela chama

As chamas emitem energia por radiação devido, por um lado, aos produtos da combustão, principalmente o dióxido de carbono e o vapor de água, e, por outro lado, à fuligem. A radiação devida aos gases é emitida em bandas limitadas do espectro electromagnético, enquanto a radiação devida à fuligem é emitida de forma contínua em todo o espectro. A fuligem forma-se junto à frente de chama, do lado rico da mistura, em chamas de hidrocarbonetos. A formação de fuligem, que será abordada no capítulo sobre poluentes, depende do tipo de combustível. Em combustíveis como o metano, a formação de fuligem é diminuta, sendo a radiação essencialmente devida ao CO_2 e ao H_2O . Pelo contrário, no caso do acetileno e do etileno, a formação de fuligem é significativa e contribui maioritariamente para a energia radiativa emitida por chamas destes combustíveis.

Figura 9.22
Velocidade de extinção para jactos reactivos de diversos combustíveis.
(Extraído de Kalghatgi, 1981.)



Exemplo 9.6

Considere uma chama de difusão formada à saída de um tubo vertical, colocado na atmosfera, à temperatura de 25 °C, através do qual se escoia um caudal de $2,5 \times 10^{-4}$ kg/s de hidrogénio à mesma temperatura. A temperatura adiabática de chama para o hidrogénio é 2383 K, a velocidade máxima de propagação de chama laminar é 3,06 m/s e a viscosidade dinâmica é $8,92 \times 10^{-6}$ kg/(m.s). Se o diâmetro do tubo for 0,005 m, determine:

- O número de Reynolds baseado na velocidade média do jacto na secção de saída do tubo e no diâmetro do tubo.
- O comprimento de chama.
- A velocidade máxima do jacto de hidrogénio sem que ocorra extinção de chama ("blowout"/"blowoff").

Resolução

- Relacionando a velocidade média do fluido na secção de saída do tubo com o caudal mássico obtém-se

$$Re = \frac{\rho_o u_e D}{\mu} = \frac{4\dot{m}}{\pi D \mu} = \frac{4 \times 2,5 \times 10^{-4}}{\pi \times 0,005 \times 8,92 \times 10^{-6}} = 7137$$

- Precisamos de calcular primeiro o número de Froude (equação 9.75). Para isso, começemos por calcular a fracção de mistura estequiométrica e as massas volúmicas do hidrogénio e do ar. A fracção de mistura estequiométrica pode determinar-se através da equação (4.72):

$$Z_{esteq} = \frac{y_{O_2}}{s y_{H_2} + y_{O_2}} = \frac{32}{\frac{16}{2} \times 1 + \frac{32}{32 + 3,76 \times 28}} = 0,0283$$

As massas volúmicas podem ser obtidas através da equação dos gases perfeitos:

$$\rho_o = \frac{p}{RT_o} = \frac{p}{(R_o/M)T_o} = \frac{1,013 \times 10^5}{(8314/2) \times 298} = 0,0818 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_\infty = \frac{p}{RT_\infty} = \frac{1,013 \times 10^5}{287 \times 298} = 1,184 \text{ kg/m}^3$$

Assim, tem-se

$$Fr = \frac{u_e z_{estq}^{3/2}}{\left(\frac{\rho_o}{\rho_{\infty}}\right)^{1/4} \left(\frac{T_f - T_o}{T_{\infty}} g D\right)^{1/2}} = \frac{2,5 \times 10^{-4}}{0,0818 \times (\pi \times 0,0025^2)} \times 0,0283^{3/2} = 2,47$$

$$= \frac{(0,0818)^{1/4}}{1,184} \times \left(\frac{2383 - 298}{298} \times 9,8 \times 0,005\right)^{1/2} = 2,47$$

Uma vez que $Fr < 5$, o comprimento de chama é calculado através da equação (9.75a):

$$L_f = \frac{13,5 Fr^{2/5} D \sqrt{\rho_o / \rho_{\infty}}}{(1 + 0,07 Fr^2) z_{estq}} = \frac{13,5 \times 2,47^{2/5} \times 0,005 \times \sqrt{0,0818 / 1,184}}{(1 + 0,07 \times 2,47^2) \times 0,0283} = 0,631 \text{ m}$$

c) Começemos por estimar a dimensão característica H dada pela equação (9.79):

$$H = 4D \left[\left(\frac{y_{fu}}{z_{estq}} \right) \left(\frac{\rho_o}{\rho_{\infty}} \right)^{0,5} - 5,8 \right] = 4 \times 0,005 \times \left[\frac{1}{0,0283} \times \sqrt{\frac{0,0818}{1,184}} - 5,8 \right] = 0,070 \text{ m}$$

O número de Reynolds baseado na velocidade máxima de propagação de chama laminar e na dimensão característica H é dado por

$$Re_H = \frac{\rho_o S_{L,max} H}{\mu} = \frac{0,0818 \times 3,06 \times 0,070}{8,92 \times 10^{-6}} = 1964$$

A correlação de Kalghatgi, dada pela equação (9.78a), conduz à seguinte velocidade de extinção ("blowout"/"blowoff"):

$$u_e = 0,017 \times Re_H \left(1 - 3,5 \times 10^{-6} \times Re_H \right) \times S_{L,max} \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_o} \right)^{1,5} = 0,017 \times 1964 \times \left(1 - 3,5 \times 10^{-6} \times 1964 \right) \times 3,06 \times \left(\frac{1,184}{0,0818} \right)^{1,5} = 5588 \text{ m/s}$$

Esta velocidade é extremamente elevada, pelo que uma chama de hidrogénio dificilmente se extingue por "blowout"/"blowoff".

A radiação emitida por uma chama pode ser quantificada através da fracção de energia radiativa, χ_R , definida como o quociente entre a potência radiativa transmitida pela chama para a vizinhança, Q_{rad} , e a energia total libertada na combustão por unidade de tempo:

$$\chi_R = \frac{Q_{rad}}{\dot{m}_{fu} Q_p} \quad (9.80)$$

A fracção de energia radiativa pode variar desde uma percentagem muito reduzida, inferior a 5%, até mais de 50%, consoante o combustível, o volume da chama e a taxa de libertação de energia na combustão. O volume da chama varia com o cubo do diâmetro interior do queimador, enquanto o caudal de combustível, e portanto a taxa de libertação de energia na combustão, varia com o quadrado desse diâmetro. Assim, é de prever que χ_R seja directamente proporcional ao diâmetro interior do queimador.

Os resultados experimentais de Delichatsios *et al.* (1988), apresentados na Figura 9.23, confirmam que, para um dado combustível, a fracção de energia radiativa diminui com o aumento da taxa de libertação de energia na combustão e com a diminuição do diâmetro do queimador. Por sua vez, para um dado queimador e uma certa taxa de libertação de energia, a fracção de energia radiativa é maior para o acetileno (C_2H_2) do que para o propeno (C_3H_6) e é maior para o propeno do que para o metano. Estas diferenças são explicadas pela tendência dos diferentes combustíveis para a formação de fuligem, que aumenta do metano para o propeno e deste para o acetileno.

Refira-se, para concluir, que a energia transmitida por radiação para a vizinhança pode ser benéfica ou não, consoante os casos. É benéfica, por exemplo, no caso de fornos ou caldeiras, em que é o modo fundamental de transmissão de calor para a carga ou para promover a ebulição da água e o sobreaquecimento do vapor. É prejudicial quando contribui para o decréscimo do rendimento do equipamento de combustão, por exemplo, em motores Diesel, quando conduz a um sobreaquecimento indesejado do material constituinte da câmara de combustão, como por vezes sucede em turbinas a gás, ou quando contribui para a propagação indesejada da combustão, como sucede em incêndios.

9.6.6 Outros tipos de chamas de difusão

Até ao momento temos apenas considerado jactos turbulentos em que o combustível é injectado através de um tubo numa atmosfera oxidante em repouso. Este tipo de configuração é utilizado, sobretudo, a nível laboratorial. Em equipamentos de combustão são utilizados queimadores que podem assumir múltiplas configurações, dependendo do tipo de aplicação e do estado físico do combustível (sólido, líquido ou gasoso). No entanto, os

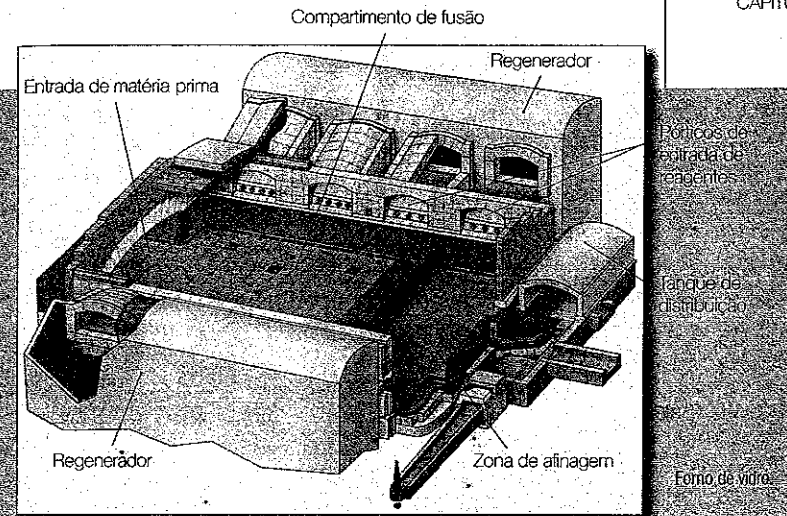
Fornos de fusão de vidro

Os fornos ou fornalhas industriais são usados em inúmeras unidades industriais, por exemplo, no fabrico de cimento, aço, alumínio, materiais cerâmicos e vidro. No caso do vidro, existem muitos tipos diferentes de fornos, os quais podem ser classificados consoante a fonte de energia (combustíveis fósseis ou electricidade), o modo de operação (contínuo ou intermitente), o produto final (vidro plano, vidro de embalagem, vidro de mesa, cristal, etc.), o oxidante (ar ou oxigénio) ou o modo do pré-aquecimento do oxidante (sem pré-aquecimento, com regenerador ou com recuperador de calor). Os fornos de vidro podem ainda distinguir-se no que diz respeito à localização da entrada da matéria-prima (lateral ou pelo topo), à localização dos queimadores (lateral ou de topo) e à configuração do escoamento (longitudinal, transversal, com ou sem inversão de sentido).

Um dos tipos mais comuns de fornos de vidro, usado no fabrico de vidro plano, é constituído por um compartimento de fusão e uma bacia de trabalho, separados por uma passagem estreita. A jusante da bacia de trabalho há um canal de alimentação que transporta o vidro para o processo de moldagem. O compartimento de fusão é constituído pela câmara de combustão, onde se dá a reacção do combustível com o ar, e pelo tanque de fusão, formado pela matéria-prima no estado líquido, isto é, que já sofreu fusão. A matéria-prima, constituída essencialmente por areias, carbonatos, vidro reciclado e aditivos, é introduzida continuamente no forno, ficando a flutuar sobre o tanque de fusão.

O aquecimento da matéria-prima e a sua subsequente fusão são garantidos através da combustão de gás ou fuel-oil com ar ou oxigénio. O oxidante é introduzido na câmara de combustão através de porticos situados na parede frontal ou longitudinalmente, nas paredes laterais, misturando-se e reagindo com o combustível que é introduzido através de queimadores. No caso de a entrada dos reagentes ser frontal, a saída dos produtos de combustão dá-se por um portico, situado também na parede frontal, adjacente ao portico de entrada, de tal modo que o escoamento no interior da câmara de combustão tem uma forma em U. No caso de a entrada ter lugar por uma parede lateral, a saída dos produtos dá-se por porticos simétricos, situados na parede lateral oposta, sendo o escoamento transversal. Quando o pré-aquecimento do ar é efectuado por meio de regeneradores, os porticos de saída também possuem queimadores, semelhantes aos dos porticos de entrada, mas que são desactivados, enquanto os produtos de combustão saem através desse portico. Isso permite que os porticos de entrada e de saída permitam com uma certa frequência, tipicamente 20 a 30 minutos, de modo a garantirem o pré-aquecimento do ar e a uniformizarem a distribuição do fluxo de calor sobre a superfície do tanque de fusão. Assim, os produtos de combustão são conduzidos a regeneradores, onde passam através de pilhas de tijolos refractários, para os quais transferem parte da sua energia. Quando se invertem as entradas e saídas de ar/combustível, o ar de combustão passa através das pilhas de tijolos dos regeneradores, que acumularam energia durante o período anterior, e que vão agora transferir parte dessa energia para o ar de combustão, garantindo o seu pré-aquecimento. O tecto, em abóbada, e as paredes da câmara de combustão são constituídos por material refractário, permitindo deste modo reduzir as perdas de calor através das paredes e aumentar os fluxos radiativos na superfície do tanque de fusão.

No interior do tanque, a matéria-prima sofre primeiro um conjunto de transformações que vão conduzir à sua fusão e à formação da matéria vítrea, e que consistem



na secagem da matéria-prima, à medida que a humidade é removida por acção do calor liberado na câmara de combustão; queima e decomposição de compostos orgânicos; reacções químicas no estado sólido entre os componentes da matéria-prima e reacções de oxidação/redução. Seguidamente dá-se a dissolução na matéria vítrea de grãos de sílica transportados pelo escoamento desde a região de vitrificação, a afinagem, que consiste na libertação de bolhas que ascendem até a superfície livre, e a homogeneização do vidro fundido, em que se atenuam diferenças locais na composição química. Estes processos que tem lugar no tanque de fusão são influenciados pela temperatura e pelo escoamento da matéria fundida. O material em fusão no tanque é um fluido com uma viscosidade muito elevada, que se escoa devido à alimentação contínua de matéria-prima, à convecção natural e à convecção forçada. A convecção natural é induzida por gradientes de temperatura, verificando-se que a temperatura máxima no tanque de fusão ocorre sensivelmente a meio do forno, junto à superfície da matéria em fusão, e a temperatura é menor junto às paredes, devido à perda de calor através destas. A convecção forçada é promovida por bolhas de ar, que é introduzido sob pressão através da base do tanque de fusão, na direcção vertical, transversalmente ao forno, e que estabelece a separação entre a região a montante, onde se dá a formação da matéria vítrea e a dissolução de grãos de sílica, e a região a jusante, onde se dá preferencialmente a afinagem e a homogeneização da matéria vítrea. As correntes de convecção natural e forçada aumentam o tempo de residência da matéria vítrea no tanque de fusão, contribuindo para ajudar a afinagem e homogeneização e influenciando a qualidade do vidro produzido.

Os processos físico-químicos que têm lugar em fornos de vidro, como sugendo pela descrição anterior, são bastante complexos e têm sido objecto de intenso trabalho de investigação. Problemas tais como a eficiência do forno, as emissões de poluentes, a melhoria da qualidade do vidro produzido ou o aumento da capacidade de produção são susceptíveis de serem analisados por meio de ferramentas de simulação computacional. Em particular, no Instituto Superior Técnico foi desenvolvido bastante trabalho nesta área, em particular entre 1985 e 2000, sobretudo de simulação computacional, quer da câmara de combustão quer do tanque de fusão. A título de exemplo, podemos referir os trabalhos de Carvalho e Lockwood (1985), Carvalho *et al.* (1987, 1988, 1992, 1998), Cassiano *et al.* (1994) e Costa *et al.* (1996).

parâmetros fundamentais que determinam os campos de velocidades, temperatura e concentrações das espécies, a estabilização e o comprimento de chama podem ser qualitativamente descritos e interpretados à luz da teoria e dos conceitos apresentados neste capítulo.

As chamas de difusão resultantes de jactos reactivos, abordadas anteriormente, são chamas não confinadas, em que o oxidante é o ar da atmosfera na qual o combustível é injectado. O queimador é um tubo no interior do qual se escoia o combustível. No caso de fogões ou esquentadores domésticos, o ar de combustão é também o ar atmosférico presente no local onde o equipamento se encontra instalado, se bem que os queimadores já não sejam um simples tubo, de modo a melhor controlar e estabilizar a chama. Contudo, na maioria dos equipamentos de combustão, a combustão dá-se num espaço confinado. Nestas condições, tanto o combustível como o ar de combustão são introduzidos através do queimador, num arranjo coaxial. Por exemplo, o combustível pode ser introduzido através de um tubo central e o ar através de um tubo anular. Neste caso, a chama é semelhante à de um jacto reactivo numa atmosfera em repouso. Jactos turbulentos reactivos são usados, por exemplo, em fornos de fusão de vidro (ver caixa "Fornos de fusão de vidro" na pág. 420) e em fornos da indústria cimenteira.

Na secção de saída do queimador pode haver uma expansão, designadamente uma secção cónica divergente ou um degrau, destinada a promover a estabilização da chama, mediante a redução da velocidade do escoamento ou de uma zona de recirculação. Ao ar pode também ser imposto um movimento de rotação que, como vimos, facilita a estabilização da chama e permite controlar o seu comprimento. Em caldeiras industriais e caldeiras de centrais termoeléctricas são usadas chamas estabilizadas pela rotação do ar de combustão. Pode também haver um corpo não fuselado, de modo a estabilizar a chama. As chamas estabilizadas a jusante de corpos não fuselados são usadas, por exemplo, na câmara de pós-combustão de turborreactores.

O ar de combustão pode também ser separado num caudal de ar primário e num caudal de ar secundário. Neste caso, é possível impor movimento de rotação apenas a um dos caudais. A separação do ar de combustão por dois caudais permite controlar melhor a chama, possibilitando, por exemplo, reduzir a emissão de NO_x , conforme se verá no Capítulo 12.

A descrição dos queimadores encontrados em equipamentos de combustão transcende o âmbito deste texto. Nos capítulos seguintes serão referidos certos aspectos de queimadores destinados a aplicações ou objectivos específicos, por exemplo, queimadores para a combustão de sprays (Capítulo 10), carvão pulverizado (Capítulo 11) ou queimadores projectados para emissões reduzidas de NO_x (Capítulo 12).

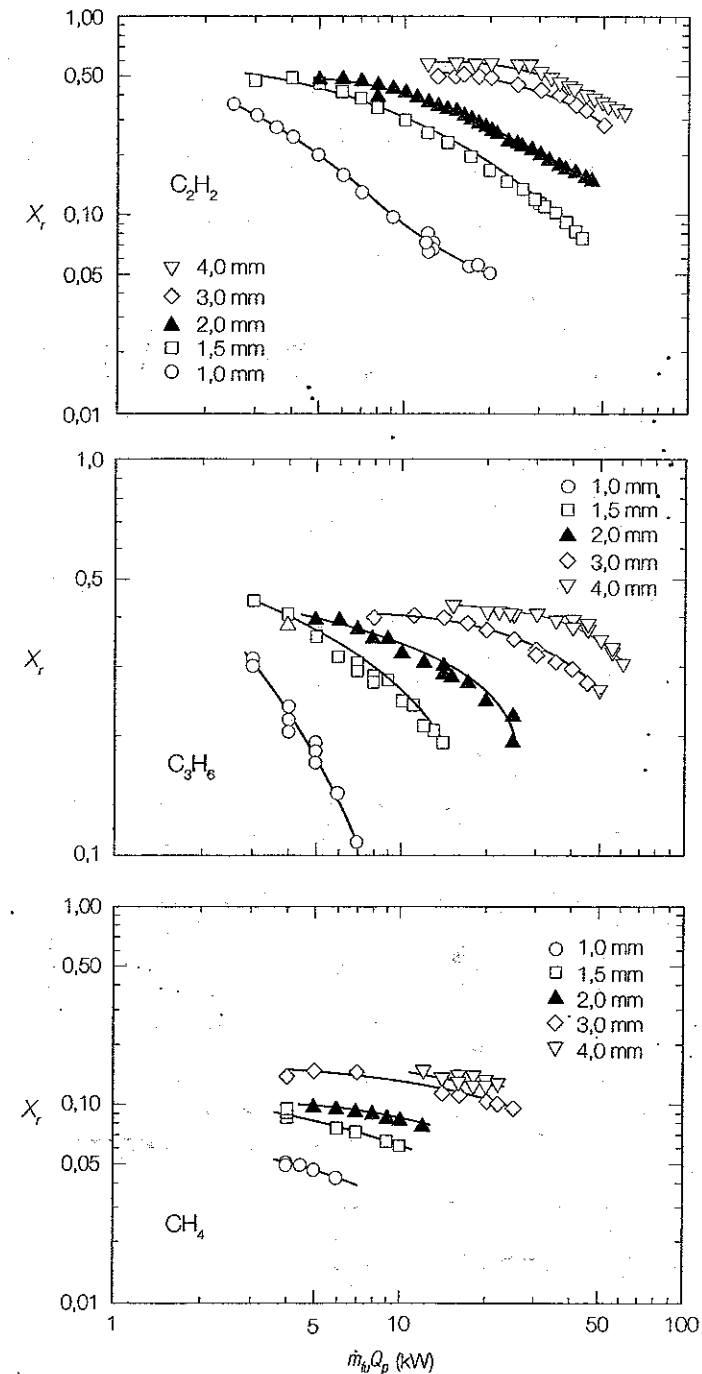


Figura 9.23
Fracção de energia radiativa transmitida para a vizinhança por jactos turbulentos com combustão. (Extraído de Delichatsios et al., 1988.)

QUESTIONÁRIO

- 9.1 O que são as escalas de Kolmogorov? Relacione-as com a energia cinética turbulenta e a sua taxa de dissipação.
- 9.2 Identifique os parâmetros adimensionais relevantes na identificação dos regimes de combustão turbulenta em chamas de pré-mistura. Qual o significado físico desses parâmetros?
- 9.3 Caracterize os regimes de combustão turbulenta para chamas de pré-mistura.
- 9.4 Explique o conceito de velocidade de propagação de chama turbulenta e indique as duas variáveis principais que influenciam essa velocidade. Por que razão este conceito se aplica a chamas de pré-mistura, mas não a chamas de difusão?
- 9.5 Explique o conceito de reactor de mistura perfeita e analise a sua estabilidade recorrendo a um gráfico apropriado.
- 9.6 Explique por que razão o reactor de mistura perfeita é um equipamento de combustão pouco eficiente. Em face disso, terá algum interesse prático? Justifique.
- 9.7 Diga o que entende por carga de um reactor de mistura perfeita. Como varia a taxa de reacção com a variação da carga de um reactor?
- 9.8 Quais as variáveis que influenciam a estabilidade de um reactor de mistura perfeita? Qual é a influência dessas variáveis?
- 9.9 Indique processos de estabilização de chamas turbulentas. Qual o mecanismo físico responsável pela estabilização de chama para cada um desses processos?
- 9.10 Diga, justificando, em que medida é que cada uma das seguintes variáveis afecta a estabilidade de uma chama formada a jusante de um corpo não fuselado:
- Velocidade do escoamento.
 - Temperatura dos reagentes.
 - Geometria do corpo não fuselado.

- 9.11 Como é que a velocidade de propagação de chama laminar e a difusibilidade térmica da mistura reactiva afectam a velocidade de extinção de uma chama turbulenta estabilizada a jusante de um corpo não fuselado?
- 9.12 Qual a influência do número de Reynolds, para um jacto turbulento isotérmico, nas seguintes variáveis:
- Decaimento da velocidade ao longo da linha central do jacto?
 - Taxa de dispersão do jacto?
 - Viscosidade turbulenta?
- 9.13 Diga qual a influência dos números de Reynolds e de Froude no comprimento de um jacto com combustão numa atmosfera de ar em repouso.
- 9.14 Diga qual a influência das seguintes variáveis no comprimento de um jacto turbulento com combustão, dominado pela quantidade de movimento, numa atmosfera de ar em repouso:
- Caudal mássico de combustível.
 - Caudal volúmico de combustível.
 - Velocidade do jacto na secção de saída do queimador.
 - Diâmetro do queimador.
 - Fracção de mistura estequiométrica.
 - Massa específica do combustível.
 - Adição de um inerte ao combustível.
- 9.15 Indique as variáveis que influenciam a altura de descolamento e a velocidade de extinção ("blowout"/"blowoff") de um jacto turbulento reactivo.

PROBLEMAS

- 9.1 Em escoamentos turbulentos, a escala integral de comprimento, l_0 , pode ser expressa como $l_0 = C_D k^{3/2} / \varepsilon$, em que k é a energia cinética turbulenta, ε a sua taxa de dissipação e C_D uma constante da ordem da unidade. Utilizando esta relação, deduza a equação (9.11).
- 9.2 Uma câmara de combustão laboratorial opera com uma pré-mistura de propano e ar. A mistura entra na câmara de combustão à temperatura T_0 e à pressão p_0 , sendo ϕ a razão de equivalência. A velocidade média é \bar{u} e a intensidade de turbulência é v'_{rms} / \bar{u} . Considere que a câmara de combustão pode ser tratada como um cilindro com 0,2 m

de diâmetro e que a escala de comprimento dos turbilhões de maiores dimensões é 10% do diâmetro. Identifique o regime em que se dá o processo de combustão, para as seguintes condições de funcionamento:

- $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 1 \text{ atm}$, $\phi = 1$, $\bar{u} = 100 \text{ m/s}$, $v'_{rms}/\bar{u} = 0,10$.
- $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 1 \text{ atm}$, $\phi = 1$, $\bar{u} = 50 \text{ m/s}$, $v'_{rms}/\bar{u} = 0,10$.
- $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 1 \text{ atm}$, $\phi = 1$, $\bar{u} = 100 \text{ m/s}$, $v'_{rms}/\bar{u} = 0,20$.
- $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 1 \text{ atm}$, $\phi = 0,8$, $\bar{u} = 100 \text{ m/s}$, $v'_{rms}/\bar{u} = 0,10$.
- $T_o = 600 \text{ K}$, $p_o = 10 \text{ atm}$, $\phi = 1$, $\bar{u} = 100 \text{ m/s}$, $v'_{rms}/\bar{u} = 0,10$.

9.3 Uma chama de pré-mistura turbulenta, confinada num canal de secção quadrangular com 5 cm de lado, é estabilizada através de um cilindro de pequeno diâmetro colocado perpendicularmente ao escoamento e equidistante das paredes do canal. O caudal de reagentes é 0,04 kg/s, a temperatura é 400 K e a pressão é igual à atmosférica. A massa molar da mistura é aproximadamente igual à massa molar do ar. Supondo que a frente de chama tem uma configuração média de um V, com vértice no cilindro e estendendo-se até às paredes do canal (chama subventilada), determine o ângulo de abertura da frente de chama, sabendo que a sua velocidade de propagação turbulenta é 6 m/s.

9.4 Num protótipo de um motor de explosão, em que os reagentes se encontram à temperatura de 800 K e à pressão de 6 atm, foi medida uma velocidade média de 20 m/s, sendo a intensidade de turbulência igual a 15%. Supondo que o combustível é propano e que a razão de equivalência é unitária, estime a velocidade de propagação de chama turbulenta.

9.5 Deduza a equação (9.39) e determine T_{opt}/T_{ad} para um reactor de mistura perfeita em que os reagentes são propano e ar, sendo $E_a/R_o = 15\,000 \text{ K}$. A temperatura adiabática de chama pode ser obtida através das Figuras 2.3 a 2.5 do Capítulo 2. Considere as seguintes condições de funcionamento:

- $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 1 \text{ atm}$, $\phi = 1$.
- $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 1 \text{ atm}$, $\phi = 0,8$.
- $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 1 \text{ atm}$, $\phi = 1,2$.
- $T_o = 800 \text{ K}$, $p_o = 1 \text{ atm}$, $\phi = 1$.
- $T_o = 300 \text{ K}$, $p_o = 10 \text{ atm}$, $\phi = 1$.

9.6 A zona primária da câmara de combustão de uma turbina a gás pode ser tratada como um reactor de mistura perfeita, adiabático. Suponha que o combustível é querosene, aproximado pela fórmula química

$C_{12}H_{24}$, com um poder calorífico de 42 MJ/kg, e que se encontra completamente vaporizado ao entrar na câmara de combustão, misturado com ar em proporção estequiométrica, à temperatura de 25 °C. No interior da câmara de combustão, a temperatura é 2000 K e a pressão é 10 atm. Considere uma reacção global de ordem 0,25 em relação ao querosene e ordem 1,5 relativamente ao oxigénio. A constante de reacção é $5 \times 10^8 \text{ l}/(\text{kmol}^{0,75} \text{ m}^{2,25} \text{ s})$, enquanto a energia de activação é 750 KJ/kg. A dissociação pode ser desprezada.

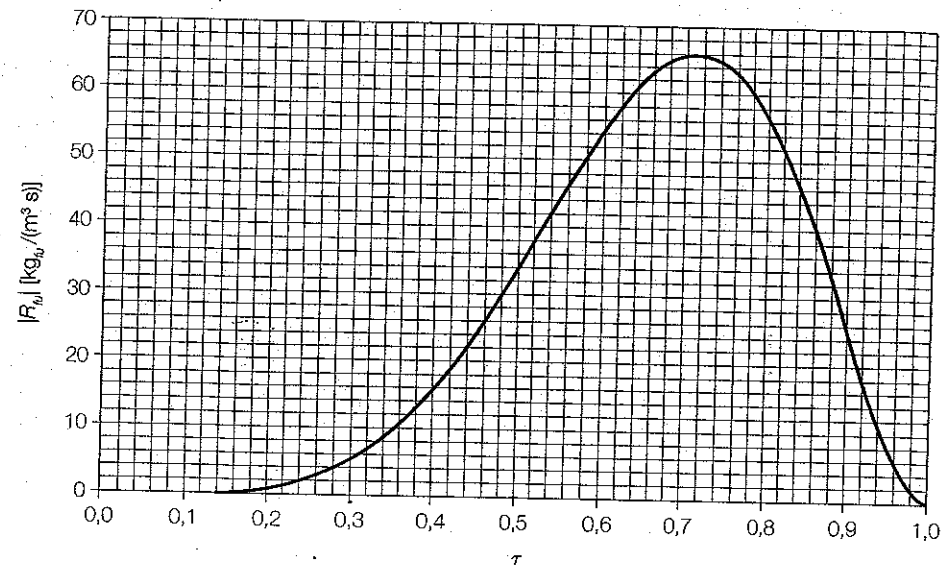
- Determine o rendimento do reactor, τ .
- Determine a taxa de libertação de calor.
- Determine o caudal mássico de combustível.
- Análise a influência da temperatura do reactor, da temperatura de pré-aquecimento dos reagentes e da razão da equivalência nos resultados das alíneas anteriores.

9.7 Uma câmara de combustão com 500 cm³ é alimentada por uma mistura estequiométrica de hidrocarbonetos e ar, em condições PTP, cuja composição química pode ser aproximadamente descrita por $C_{12}H_{20}$. O poder calorífico inferior do combustível é 42 MJ/kg e o calor específico da mistura pode ser aproximado como constante e igual a 1,25 kJ/(kg K). Suponha que a câmara de combustão pode ser modelada como um reactor de mistura perfeita e considere a taxa de reacção dada por $R_{\mu} = -4350(1-\tau)^2 \tau^5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ s})$.

- Determine a gama de valores de τ para os quais a reacção é estável.
- Calcule a temperatura na câmara de combustão para a qual a taxa de reacção é máxima.
- Calcule a potência máxima total supondo que imediatamente a jusante da câmara de combustão a reacção química prossegue até ao consumo total dos reagentes.

9.8 Um reactor de mistura perfeita com um volume de 10⁻³ m³ é alimentado à temperatura ambiente e pressão atmosférica por uma mistura de ar e hidrocarbonetos de composição média $C_{10}H_{20}$, com uma razão de equivalência 0,9. O poder calorífico inferior do combustível é 40 MJ/kg e o calor específico da mistura pode ser aproximado como constante e igual a 1,2 kJ/(kg K). A taxa de reacção do combustível encontra-se graficamente representada na figura da página seguinte.

- Determine a carga química do reactor para condições críticas.
- Determine a temperatura da mistura no interior do reactor nas condições da alínea anterior.



9.9 Na câmara de combustão de um estado-reactor, de geometria cilíndrica, a chama é estabilizada por meio de um pequeno cilindro de diâmetro 1,25 cm colocado perpendicularmente ao escoamento. O caudal mássico dos reagentes a partir do qual se dá a extinção da chama é 20 kg/s, para uma pressão de 3 atm. Mantendo a temperatura de entrada dos reagentes, bem como a estequiometria, duplicando o caudal mássico e baixando a pressão para 2 atm, qual é o tamanho mínimo do cilindro-requerido para estabilizar a chama?

9.10 Repita o Exemplo 9.5 para uma razão de equivalência de 0,8.

9.11 À saída de um tubo de secção circular com 1 cm de diâmetro emerge um jacto livre, turbulento, de ar à temperatura ambiente, com uma velocidade média de 30 m/s.

- Verifique que se trata de um jacto turbulento.
- Determine a que distância da secção de saída a sua velocidade média na linha central se reduz a metade da velocidade média na secção de saída do tubo.
- Determine a semi-espessura do jacto na secção determinada na alínea anterior.
- Determine a razão entre a viscosidade turbulenta e a viscosidade laminar.

e) Qual a influência do número de Reynolds nos resultados das alíneas b) a d)?

9.12 Repita o exemplo 9.6 para os seguintes casos:

- O combustível é metano.
- O combustível é propano.
- Determine a altura de descolamento de chama para as alíneas anteriores.

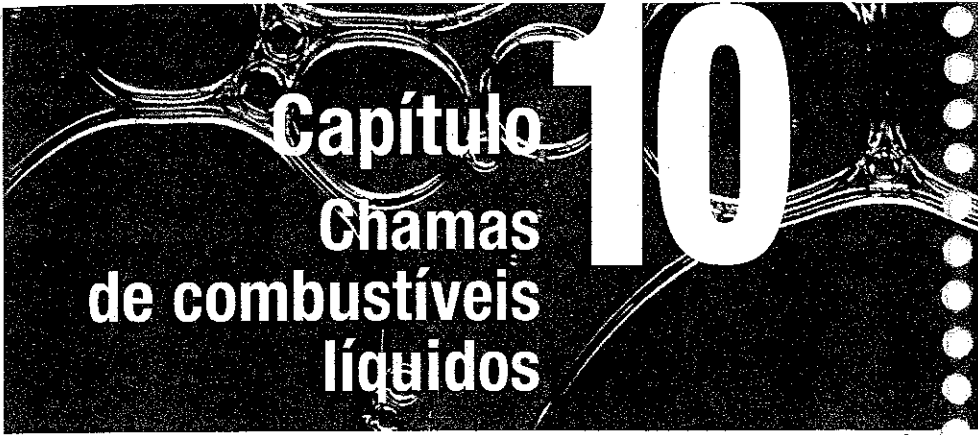
9.13 Determine a velocidade mínima do jacto de um combustível à saída do queimador, à temperatura ambiente, para que a chama seja dominada pelo efeito da quantidade de movimento para os seguintes casos:

- Chama de hidrogénio, sendo 7,5 mm o diâmetro do queimador.
- Chama de metano, para o queimador da alínea anterior.
- Chama de propano, para o queimador da alínea anterior.
- Chama de propano, sendo 5 mm o diâmetro do queimador.
- Discuta a influência da temperatura do combustível à saída do queimador nos resultados.

9.14 Determine a variação do comprimento de uma chama de acetileno, dominada pela quantidade de movimento, quando se dilui 30% de azoto, em volume, no combustível.

9.15 Um jacto de combustível com uma velocidade média de 50 m/s emerge de um tubo com 3 mm de diâmetro. A temperatura do combustível na secção de saída do tubo é 25 °C. Estime a potência radiativa transmitida pela chama para a vizinhança quando o combustível é:

- Metano.
- Acetileno (C₂H₂).
- Propeno (C₃H₆).



Capítulo 10

Chamas de combustíveis líquidos

10.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo consideramos as chamas de combustíveis líquidos, cuja relevância se estende a vários sistemas práticos de combustão, tais como, por exemplo, motores de combustão interna, câmaras de combustão de turbinas a gás, foguetões, fornos e fornalhas. Recorde-se que no Capítulo 5 introduzimos os principais combustíveis líquidos existentes e apresentámos as suas principais propriedades. A combustão de líquidos exige a sua atomização prévia num jacto de pequenas gotas (gotículas) de combustível (spray), o qual ao ser introduzido numa atmosfera oxidante origina uma chama de difusão. As chamas de difusão laminares e turbulentas foram analisadas em detalhe nos Capítulos 8 e 9, respectivamente. Nalguns casos, porém, é habitual pré-evaporar parte do combustível líquido atomizado antes da sua introdução numa atmosfera oxidante, realizando-se depois a combustão como se se tratasse de um combustível gasoso parcialmente pré-misturado com o oxidante. Noutros casos, embora possa não ser essa a intenção, parte das gotas de combustível evapora antes de se iniciar a combustão. Assim, é importante conhecer não só o tempo de combustão das gotas como também o tempo de evaporação na ausência de combustão.

A secção 10.2 é, justamente, dedicada à análise teórica simplificada da evaporação e combustão de uma gota de combustível. Em ambos os casos, estabelecem-se as equações que regem os fenómenos, cujas soluções permitem calcular taxas e tempos de evaporação e combustão. A secção fecha com uma breve referência a modelos mais complexos, que transcen-

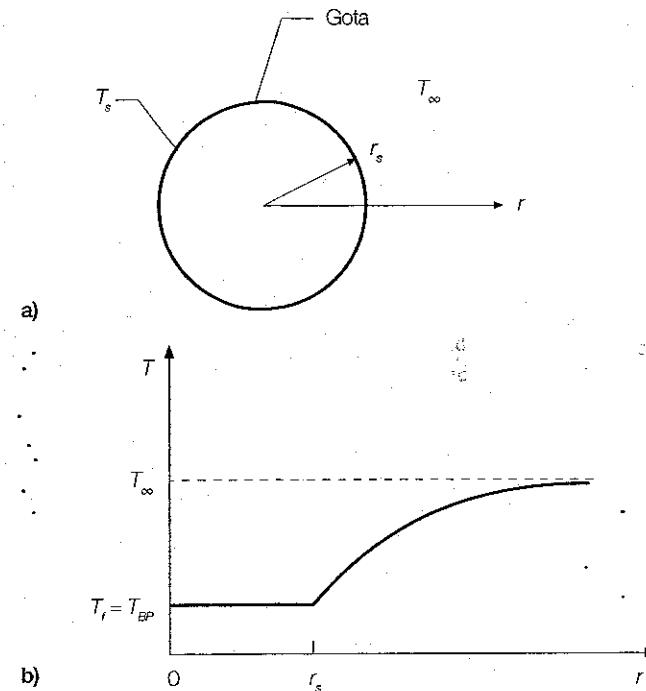
dem o âmbito do presente texto, disponíveis na literatura da especialidade. A secção 10.3 concentra-se na atomização e nos sprays de combustíveis líquidos, iniciando-se com uma breve descrição dos mecanismos básicos de atomização. De seguida, são descritos os principais tipos de atomizadores e introduzidos os métodos usados para quantificar os diâmetros médios e a distribuição dos diâmetros das gotas em sprays. A secção 10.3 termina com a apresentação e discussão de algumas correlações semi-empíricas disponíveis na literatura para a previsão de diâmetros médios de sprays produzidos pelos atomizadores mais comuns. A secção 10.4 é dedicada à combustão de sprays. Após uma breve referência à combustão de sprays em geometrias simples, são discutidos os modelos de combustão em grupo de nuvens de gotas ou sprays, sendo, de seguida, tratado o caso particular dos fuel-óleos residuais, incluindo a formação e oxidação das partículas, designadas por cenosferas, resultantes do "cracking" da fase líquida que ocorre no decurso do seu processo de combustão. Com efeito, o avanço tecnológico dos processos de refinação do petróleo bruto trouxe à combustão de sprays de fuel-óleos residuais, ainda largamente usados em Portugal, dificuldades acrescidas que importa discutir no presente texto. A secção 10.4 termina com uma breve discussão da combustão de sprays de fuel-óleos residuais em fornalhas industriais.

10.2 EVAPORAÇÃO E COMBUSTÃO DE UMA GOTA DE COMBUSTÍVEL

10.2.1 Modelo simplificado de evaporação da gota

Na presente análise vamos considerar que a temperatura superficial da gota é próxima da temperatura de ebulição do líquido e, conseqüentemente, a taxa de evaporação é controlada pela taxa de transmissão de calor do meio ambiente para a gota. Esta aproximação é provavelmente adequada em sistemas de combustão onde a temperatura do meio é elevada, sendo a descrição matemática do processo de evaporação assim considerado certamente a mais simples mas, ainda assim, útil para cálculos de engenharia. A Figura 10.1 apresenta o sistema de coordenadas aqui utilizado para a descrição matemática da evaporação de uma gota de líquido num ambiente em repouso.

Do ponto de vista físico, o meio ambiente fornece a energia necessária para evaporar a gota de combustível e, de seguida, o vapor resultante difunde da superfície da gota para o meio envolvente. Assim, a massa e, conseqüentemente, o raio da gota diminuem ao longo do tempo até à sua completa evaporação ($r_s = 0$). O problema que pretendemos resolver é a determinação da massa de combustível evaporado por unidade de tempo, \dot{m}_s , cujo conhecimento nos permitirá calcular o raio da gota em função do tempo, $r_s(t)$, e o tempo de vida da gota, t_d .



A resolução do referido problema é grandemente facilitada com a introdução das seguintes hipóteses simplificativas:

1. A gota evapora-se num meio em repouso, infinito.
2. O processo de evaporação é quase-estacionário; isto significa que, em cada instante, o processo pode ser descrito como estando em regime estacionário.
3. O combustível tem um único componente químico, sendo os gases insolúveis no combustível líquido.
4. A temperatura da gota é uniforme e igual à temperatura de ebulição do combustível, $T_s = T_{BP}$. Na maior parte dos problemas, a fase inicial de aquecimento do líquido afecta somente de forma marginal o tempo de vida da gota e, na realidade, cálculos mais rigorosos, em ambientes com reacção química, revelam que a temperatura superficial da gota é somente ligeiramente inferior a T_{BP} . Nesta simplificação está implícito que $T_\infty > T_s$.
5. Difusão binária com $Le = 1$ ($\alpha = D^M$), o que permite o uso da forma simplificada da equação da energia introduzida no Capítulo 4 (equação 4.107).

Figura 10.1
Evaporação de uma gota de líquido num ambiente em repouso.

6. Todas as propriedades termofísicas da fase gasosa, tais como λ_g , ρ e $c_{p,g}$, são constantes. Embora estas propriedades possam variar significativamente ao longo da direcção radial entre a superfície da gota e o meio envolvente longe da gota, isto é, entre T_s e T_∞ , uma escolha adequada da temperatura para cálculo de valores médios das propriedades permite obter resultados razoavelmente precisos.

Análise da fase gasosa

Com a introdução destas simplificações, podemos resolver o nosso problema recorrendo às equações de conservação da massa e energia da fase gasosa, a um balanço de energia na interface gota/fase gasosa e à equação de conservação da massa da gota.

Conservação da massa. De acordo com a simplificação 2, o caudal mássico, $\dot{m}(r)$, é constante, independentemente do raio; logo:

$$\dot{m} = \dot{m}_{fu} = \rho u_r 4\pi r^2 = \text{constante} \quad (10.1)$$

e

$$\frac{d}{dr}(\rho r^2 u_r) = 0 \quad (10.2)$$

Conservação da energia. Para regime estacionário, unidimensional, a equação (4.107), em coordenadas esféricas, reduz-se a:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}(\rho r^2 u_r h) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\lambda_g}{c_{p,g}} \frac{dh}{dr} \right) \quad (10.3)$$

Recorrendo à equação (10.1) e assumindo propriedades constantes podemos escrever:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi} c_{p,g} \frac{dT}{dr} = \lambda_g \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) \quad (10.4)$$

ou, rearranjando:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = \frac{\dot{m} c_{p,g}}{4\pi \lambda_g} \frac{dT}{dr} \quad (10.5)$$

Definindo agora, por conveniência, $Z = c_{p,g} / (4\pi \lambda_g)$ vem:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = Z \dot{m} \frac{dT}{dr} \quad (10.6)$$

A solução da equação (10.6) fornece a distribuição de temperaturas, $T(r)$, na fase gasosa. As condições de fronteira são $T = T_s$ para $r = r_s$ e $T = T_\infty$ para $r \rightarrow \infty$, sendo r_s o raio da gota. A equação (10.6) é facilmente solúvel, obtendo-se:

$$T(r) = \frac{T_s + (T_\infty - T_s) \exp(-Z\dot{m}/r) - T_\infty \exp(-Z\dot{m}/r_s)}{1 - \exp(-Z\dot{m}/r_s)} \quad (10.7)$$

Balanço de energia na interface gota/fase gasosa. A equação (10.7) não permite, por si só, a determinação da taxa de evaporação \dot{m} ; permite, contudo, avaliar a quantidade de calor transferida por condução para a superfície da gota a partir do meio quente envolvente. Uma vez que assumimos que a temperatura da gota é uniforme e igual à temperatura de ebulição do combustível (simplificação 4), esse calor tem que ser usado para evaporar o combustível, não existindo transmissão de calor para o interior da gota. Nestas condições, o balanço de energia na interface gota/fase gasosa pode ser expresso da seguinte forma:

$$q_{cond} = \dot{m}(h_{vap} - h_{liq}) = \dot{m} h_{fg} \quad (10.8)$$

Recorrendo à lei de Fourier resulta:

$$4\pi r_s^2 \lambda_g \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_s} = \dot{m} h_{fg} \quad (10.9)$$

Derivando agora a equação (10.7) obtemos o gradiente de temperatura na fase gasosa à superfície da gota:

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_s} = \frac{Z \dot{m}}{r_s^2} \left[\frac{(T_\infty - T_s) \exp(-Z\dot{m}/r_s)}{1 - \exp(-Z\dot{m}/r_s)} \right] \quad (10.10)$$

Substituindo este resultado na equação (10.9) e resolvendo em ordem a \dot{m} resulta:

$$\dot{m} = \frac{4\pi \lambda_g r_s}{c_{p,g}} \ln \left[\frac{c_{p,g} (T_\infty - T_s)}{h_{fg}} + 1 \right] \quad (10.11)$$

Em combustão, o primeiro termo dentro do parêntesis, adimensional, é conhecido como número de transferência (ou número de Spalding), B_q :

$$B_q = \frac{c_{p,g}(T_\infty - T_s)}{h_{fg}} \quad (10.12)$$

e, então:

$$\dot{m} = \frac{4\pi\lambda_g r_s}{c_{p,g}} \ln(B_q + 1) \quad (10.13)$$

Está assim completa a análise da fase gasosa. O conhecimento da taxa de evaporação instantânea (regime quase-estacionário) permite-nos agora calcular o tempo de vida da gota, isto é, o tempo necessário para que a gota evapore completamente.

Tempo de vida da gota

Balço de massa à gota. Notando que a taxa à qual a massa da gota diminui é igual à taxa de evaporação do líquido, podemos escrever:

$$\frac{dm_d}{dt} = -\dot{m} \quad (10.14)$$

A massa da gota, m_d , é dada por:

$$m_d = \rho_{liq} V = \rho_{liq} \pi D^3 / 6 \quad (10.15)$$

onde V e D são o volume e o diâmetro da gota, respectivamente.

Substituindo as equações (10.15) e (10.13) na equação (10.14) vem:

$$\frac{d}{dt} (\rho_{liq} \pi D^3 / 6) = -\frac{4\pi\lambda_g r_s}{c_{p,g}} \ln(B_q + 1) \quad (10.16)$$

Derivando, resulta:

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{4\lambda_g}{\rho_{liq} c_{p,g} D} \ln(B_q + 1) \quad (10.17)$$

É usual exprimir a equação (10.17) em termos de D^2 em vez de D . Assim:

$$\frac{dD^2}{dt} = -\frac{8\lambda_g}{\rho_{liq} c_{p,g}} \ln(B_q + 1) \quad (10.18)$$

A equação (10.18) mostra que a derivada do quadrado do diâmetro da gota relativamente ao tempo é constante e, portanto, D^2 varia linearmente com t , sendo o valor do declive igual a $-(8\lambda_g / \rho_{liq} c_{p,g}) \ln(B_q + 1)$, como ilustrado na Figura 10.2. O valor do declive define a constante de evaporação K :

$$K = \frac{8\lambda_g}{\rho_{liq} c_{p,g}} \ln(B_q + 1) \quad (10.19)$$

Integremos agora a equação (10.18) a fim de obtermos uma expressão geral para a variação de D (ou D^2) com o tempo. Vem sucessivamente:

$$\int_{D_0^2}^{D^2} dD^2 = -\int_0^t K dt \quad (10.20)$$

e

$$D^2(t) = D_0^2 - Kt \quad (10.21)$$

A equação (10.21) é conhecida como a lei do D^2 . A experimentação mostra que a lei do D^2 é válida após um período inicial transiente associado ao aquecimento da gota até um valor próximo do ponto de ebulição do líquido.

Uma vez conhecido o diâmetro inicial da gota e a constante de evaporação do líquido, a equação (10.21) permite-nos calcular o tempo que aquela demora a evaporar completamente, isto é, o seu tempo de vida, t_d , fazendo $D^2(t_d) = 0$:

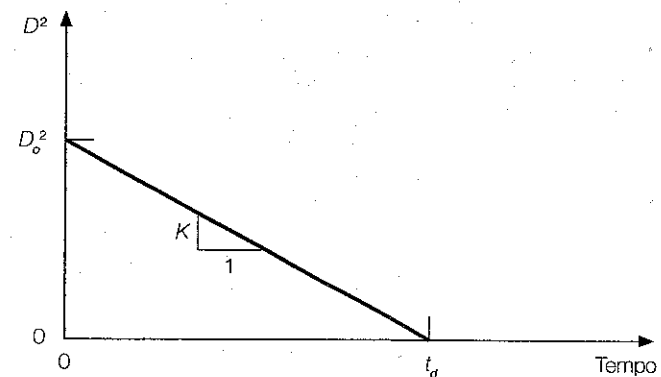


Figura 10.2
Lei do D^2 para a
evaporação de uma
gota.

$$t_d = \frac{D_o^2}{K} \quad (10.22)$$

Note que o uso das equações (10.21) e (10.22) requer a escolha de valores médios adequados para as propriedades $c_{p,g}$ e λ_g , as quais surgem na constante de evaporação K . Na presente análise, assumimos que $c_{p,g}$ e λ_g são constantes mas, na realidade, estas propriedades podem variar significativamente ao longo da fase gasosa entre a superfície da gota e o meio envolvente longe da gota, isto é, entre T_s e T_∞ . Law e Williams (1972) sugeriram as seguintes aproximações para o cálculo de $c_{p,g}$ e λ_g :

$$c_{p,g} = c_{p,fu}(\bar{T}) \quad (10.23)$$

$$\lambda_g = 0,4\lambda_{fu}(\bar{T}) + 0,6\lambda_{\infty}(\bar{T}) \quad (10.24)$$

onde o índice fu se refere ao combustível na fase gasosa (vapor) e \bar{T} é definido da seguinte forma:

$$\bar{T} = \frac{T_s + T_\infty}{2} \quad (10.25)$$

10.2.2 Modelo simplificado de combustão da gota

Suponhamos agora que existe uma chama de difusão esférica, simétrica, que envolve a gota. Tal como na secção 10.2.1, continuaremos a assumir que o meio ambiente está em repouso e que existe simetria esférica. Contudo, a restrição de a temperatura da gota ser igual à temperatura de ebulição do combustível, considerada na secção anterior, é agora eliminada. Nestas condições o problema torna-se mais complexo, requerendo a resolução da equação de conservação das espécies químicas na fase gasosa. À semelhança do que sucedeu na secção 10.2.1, também aqui a resolução do problema é grandemente facilitada com a introdução de um conjunto de hipóteses simplificativas, as quais, todavia, preservam o essencial da física do processo. Essas hipóteses simplificativas são as seguintes:

1. A gota em combustão, rodeada por uma chama de difusão, esférica, simétrica, encontra-se num meio em repouso, infinito. Não existem interações com outras gotas e os efeitos associados à convecção são ignorados.
2. O processo de combustão é quase-estacionário.
3. O combustível tem um único componente químico, sendo os gases insolúveis no combustível líquido. Existe equilíbrio entre as fases na interface líquido/vapor.

Exemplo 10.1

Considere gotas de n-hexano, com diâmetros iniciais de 10, 100 e 1000 μm , a evaporar em ar em repouso a temperatura de 800 K e à pressão de 1 atm.

- a) Calcule os tempos de evaporação das gotas.
- b) Calcule as taxas médias de evaporação das gotas.

Resolução

- a) Usemos a equação (10.22) para calcular os tempos de evaporação das gotas. Começemos por calcular a constante de evaporação K através da equação (10.19). Para isso, precisamos de determinar os valores de $c_{p,g}$ e λ_g através das equações (10.23) e (10.24), respectivamente, e B_g através da equação (10.12).

As propriedades de n-hexano à temperatura média entre a temperatura da gota (neste caso, $T_{BP} = 342$ K da Tabela A3.4 do Apêndice 3) e a temperatura do meio envolvente (T_∞), isto é, $\bar{T} = (342 + 800)/2 = 571$ K, podem ser calculadas por interpolação da Tabela A3.5 do Apêndice 3. Assim, as equações (10.23) e (10.24) conduzem a

$$c_{p,g} = c_{p,n\text{-hexano}}(571 \text{ K}) = 2784 \text{ J/(kg K)}$$

e

$$\lambda_g = 0,4\lambda_{n\text{-hexano}}(571 \text{ K}) + 0,6\lambda_{ar}(571 \text{ K}) = 0,4 \times 0,046 + 0,6 \times 0,045 = 0,045 \text{ W/(m K)}$$

em que $\lambda_{ar}(571 \text{ K})$ foi obtido por interpolação da Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Calculemos agora o valor de B_g através da equação (10.12):

$$B_g = \frac{c_{p,g}(T_\infty - T_s)}{h_g} = \frac{2784 \times (800 - 342)}{335\,000} = 3,806$$

em que o valor de h_g foi obtido da Tabela A3.4 do Apêndice 3. A constante de evaporação K é então (equação 10.19):

$$K = \frac{8\lambda_g}{\rho_{li}c_{p,g}} \ln(B_g + 1) = 3,1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

em que $\rho_{li} = 659 \text{ kg/m}^3$ (Tabela A3.4 do Apêndice 3). Podemos agora calcular os tempos de evaporação das gotas de n-hexano usando a equação (10.22). Assim, para as gotas com $D_o = 10 \mu\text{m}$ é

$$t_d = \frac{D_o^2}{K} = \frac{(10 \times 10^{-6})^2}{3,1 \times 10^{-7}} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}$$

para as gotas com $D_o = 100 \mu\text{m}$ tem-se

$$t_d = \frac{(100 \times 10^{-6})^2}{3,1 \times 10^{-7}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ s}$$

e, finalmente, para as gotas com $D_o = 1000 \mu\text{m}$, obtém-se

$$t_d = \frac{(1000 \times 10^{-6})^2}{3,1 \times 10^{-7}} = 3,2 \text{ s}$$

b) A taxa média de evaporação de uma gota por ser definida do seguinte modo:

$$\bar{m} = \frac{m_o}{t_d}$$

em que m_o é a massa inicial da gota.

Assim, para as gotas com $D_o = 10 \mu\text{m}$ é

$$\bar{m} = \frac{m_o}{t_d} = \frac{\rho_{li} V_d}{t_d} = \frac{\rho_{li} \pi D_o^3 / 6}{t_d} = \frac{659 \pi (10 \times 10^{-6})^3 / 6}{3,2 \times 10^{-4}} = 1,08 \times 10^{-9} \text{ kg/s}$$

Para as gotas com $D_o = 100 \mu\text{m}$ tem-se

$$\bar{m} = \frac{659 \pi (100 \times 10^{-6})^3 / 6}{3,2 \times 10^{-2}} = 1,08 \times 10^{-8} \text{ kg/s}$$

e, finalmente, para as gotas com $D_o = 1000 \mu\text{m}$, obtém-se

$$\bar{m} = \frac{659 \pi (1000 \times 10^{-6})^3 / 6}{3,2} = 1,08 \times 10^{-7} \text{ kg/s}$$

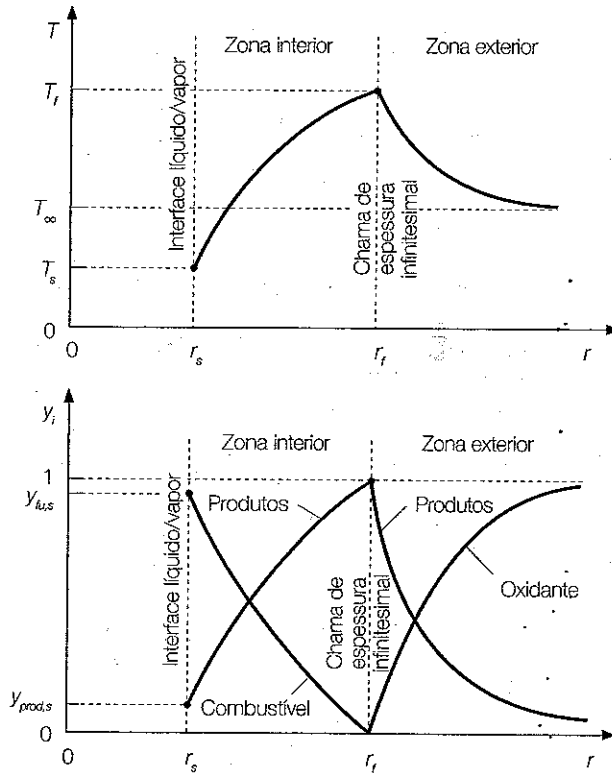
Verifica-se que a taxa média de evaporação das gotas aumenta proporcionalmente ao seu diâmetro inicial, D_o , dado que a massa inicial das gotas é directamente proporcional a D_o^3 , enquanto o tempo de evaporação é directamente proporcional a D_o^2 .

4. A pressão é uniforme e constante.
5. A fase gasosa é constituída somente por três 'espécies' que participam na combustão: combustível na fase gasosa, oxidante e produtos de combustão, e encontra-se dividida em duas zonas. A zona interior, situada entre a superfície da gota e a chama, onde só coexistem combustível na fase gasosa e produtos de combustão, e a zona exterior, na qual só há oxidante e produtos de combustão. Portanto, em cada uma destas zonas ocorre difusão binária. Podem existir também espécies inertes no oxidante. Nesse caso, assume-se que os inertes se transformam em produtos na frente de chama, embora permaneçam quimicamente inalterados.
6. O combustível e o oxidante reagem instantaneamente na frente de chama. A cinética química é assumida como infinitamente rápida, resultando numa chama com espessura infinitesimal.
7. O número de Lewis é unitário.
8. A transmissão de calor por radiação é desprezável.
9. As propriedades termofísicas da fase gasosa λ_g , c_{pg} e o produto ρD^M são constantes.
10. Há apenas combustível na fase líquida; não existe fuligem nem água no estado líquido.

O modelo básico resultante das hipóteses simplificativas 1 a 10 está ilustrado na Figura 10.3, a qual mostra os perfis de temperatura e espécies na zona interior, entre a superfície da gota e a chama, $r_s \leq r \leq r_f$, e na zona exterior, para além da chama, $r_f \leq r < \infty$. Como podemos observar existem três temperaturas importantes: a temperatura da superfície da gota, T_s , a temperatura da chama, T_f , e a temperatura do meio longe da gota, isto é, da atmosfera não perturbada pela combustão, T_∞ . A fracção mássica de combustível (vapor), y_{fu} , é máxima à superfície da gota, decrescendo monotonamente até zero na chama, onde o combustível é totalmente consumido. A fracção mássica de oxidante, y_{ox} , apresenta um máximo afastado da chama (valor igual a 1), decrescendo para zero na chama. Os produtos de combustão apresentam a sua concentração máxima na chama (valor igual a 1), difundindo no sentido da gota e no sentido da atmosfera não perturbada. Uma vez que a simplificação 3 impede a dissolução dos produtos no combustível, não pode existir escoamento de produtos da chama para a superfície da gota. Consequentemente, os produtos na zona interior formam uma película em repouso, na qual se difunde o vapor de combustível.

O principal objectivo da presente análise é determinar a taxa de combustão da gota, \bar{m}_{fu} , a partir do conhecimento do seu diâmetro inicial, D_o , e das condições longe da gota, isto é, T_∞ e $y_{O_2,\infty}$. Na persecução deste objectivo, obteremos também expressões para as distribuições de temperaturas e espécies químicas em cada região e, ainda, expressões que nos permitirão calcular o

Figura 10.3
Perfis de temperatura e espécies para o modelo simplificado de combustão da gota.



raio da chama, r_f , as temperaturas da chama, T_f , e da superfície da gota, T_s , e a fração mássica de combustível na superfície da gota, $y_{fu,s}$. As cinco equações necessárias para encontrar as cinco incógnitas (\dot{m}_{fu} , r_f , T_f , T_s e $y_{fu,s}$) são as que descrevem (i) o balanço de energia na superfície da gota, (ii) o balanço de energia na chama, (iii) a conservação das espécies na zona interior da chama, (iv) a conservação das espécies na zona exterior da chama e (v) o equilíbrio de fases na interface líquido/vapor. Após a determinação da taxa de combustão da gota, \dot{m}_{fu} , o tempo de vida da gota é calculado de maneira análoga à usada para a evaporação da gota na secção 10.2.1.

Equação de conservação da massa

A conservação da massa na fase gasosa é descrita tal como anteriormente (equações 10.1 e 10.2):

$$\dot{m} = \dot{m}_{fu} = \rho u_r 4\pi r^2 = \text{constante} \quad (10.1)$$

Equação de conservação das espécies - zona interior

Na zona interior, a espécie química importante é o combustível na fase gasosa (vapor). Para regime estacionário, unidimensional, a equação (4.104), em coordenadas esféricas, reduz-se a:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (\rho r^2 u_r y_{fu}) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (\rho r^2 D^M \frac{dy_{fu}}{dr}) \quad (10.26)$$

em que o termo $M_{fu} \dot{\omega}_{fu}$ da equação (4.104) é nulo uma vez que, por hipótese, a taxa de reacção é nula na região interior.

Recorrendo à equação (10.1) e assumindo propriedades constantes podemos escrever:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi} \frac{dy_{fu}}{dr} = \rho D^M \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dy_{fu}}{dr} \right) \quad (10.27)$$

Integrando uma vez a equação (10.27) obtém-se:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi} y_{fu} = \rho D^M r^2 \frac{dy_{fu}}{dr} + \text{constante} \quad (10.28)$$

Por outro lado, tem-se:

$$\frac{\dot{m}_{fu}}{4\pi r^2} = \rho_{fu} u_{r,fu} = \rho_{fu} u_r + \rho_{fu} (u_{r,fu} - u_r) \quad (10.29)$$

em que $u_{r,fu}$ é a velocidade absoluta do combustível e o último termo corresponde ao fluxo de difusão de massa do combustível (ver equação 4.8). Expressando este fluxo de acordo com a Lei de Fick, obtém-se:

$$\frac{\dot{m}_{fu}}{4\pi r^2} = \rho y_{fu} u_r - \rho D^M \frac{dy_{fu}}{dr} = y_{fu} \frac{\dot{m}}{4\pi r^2} - \rho D^M \frac{dy_{fu}}{dr} \quad (10.30a)$$

ou, de modo equivalente:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi} y_{fu} = \frac{\dot{m}_{fu}}{4\pi} + \rho D^M r^2 \frac{dy_{fu}}{dr} \quad (10.30b)$$

Conclui-se, deste modo, que a constante na equação (10.28) é igual a $\dot{m}_{fu}/4\pi$. Como $\dot{m} = \dot{m}_{fu}$ (ver equação 10.1), então tem-se:

$$\dot{m} = \dot{m}_{fu} = -4\pi r^2 \frac{\rho D^M}{1 - y_{fu}} \frac{dy_{fu}}{dr} \quad (10.31)$$

Integrando agora a equação (10.31), vem:

$$y_{fu} = 1 + \text{constante} \times \exp(-Z_{fu} \dot{m}_{fu} / r) \quad (10.32)$$

em que

$$Z_{fu} = \frac{1}{4\pi \rho D^M} \quad (10.33)$$

A constante de integração da equação (10.32) pode determinar-se notando que para $r = r_f$ se tem $y_{fu} = 0$, o que conduz a:

$$y_{fu} = 1 - \frac{\exp(-Z_{fu} \dot{m}_{fu} / r)}{\exp(-Z_{fu} \dot{m}_{fu} / r_f)} \quad (10.34)$$

Esta equação permite-nos obter uma relação entre três (\dot{m}_{fu} , r_f e $y_{fu,s}$) das cinco incógnitas do nosso problema. Notando que em $r = r_s$ é $y_{fu} = y_{fu,s}$ vem:

$$y_{fu,s} = 1 - \frac{\exp(-Z_{fu} \dot{m}_{fu} / r_s)}{\exp(-Z_{fu} \dot{m}_{fu} / r_f)} \quad (10.35)$$

Note que, na zona interior, a fracção mássica dos produtos de combustão é expressa da seguinte forma:

$$y_{prod} = 1 - y_{fu} \quad (10.36)$$

Equação de conservação das espécies - zona exterior

Na zona exterior, a espécie importante é o oxidante. À semelhança do desenvolvimento anterior para a zona interior, podemos escrever:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (\rho r^2 u_r y_{O_2}) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\rho r^2 D^M \frac{dy_{O_2}}{dr} \right) \quad (10.37)$$

Recorrendo de novo à equação (10.1) e assumindo propriedades constantes vem, integrando entre r_f e r :

$$\int_{r_f}^r \frac{\dot{m}}{4\pi} \frac{dy_{O_2}}{dr} dr = \int_{r_f}^r \rho D^M \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dy_{O_2}}{dr} \right) dr \quad (10.38)$$

donde resulta:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi} y_{O_2} = \rho D^M r^2 \frac{dy_{O_2}}{dr} - \rho D^M r_f^2 \frac{dy_{O_2}}{dr} \Big|_{r=r_f} \quad (10.39)$$

Na chama, o oxigénio e o combustível combinam-se em proporção estequiométrica de acordo com:

$$1 \text{ kg de combustível} + s \text{ kg de oxigénio} \rightarrow (s+1) \text{ kg de produtos} \quad (10.40)$$

em que s é o quociente entre a massa de oxigénio e a massa de combustível numa mistura estequiométrica de combustível e oxidante. Podemos, então, escrever:

$$\frac{dy_{O_2}}{dr} \Big|_{r=r_f} = -s \frac{dy_{fu}}{dr} \Big|_{r=r_f} \quad (10.41)$$

Atendendo a que $y_{fu} = 0$ para $r = r_p$ recorrendo à equação (10.31) obtém-se:

$$\frac{dy_{O_2}}{dr} \Big|_{r=r_f} = -s \frac{dy_{fu}}{dr} \Big|_{r=r_f} = s \frac{\dot{m}}{4\pi r_f^2 \rho D^M} \quad (10.42)$$

Substituindo este resultado na equação (10.39) resulta:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi} y_{O_2} = \rho D^M r^2 \frac{dy_{O_2}}{dr} - s \frac{\dot{m}}{4\pi} \quad (10.43)$$

ou, rearranjando:

$$\dot{m} = \dot{m}_{fu} = 4\pi r^2 \frac{\rho D^M}{s + y_{O_2}} \frac{dy_{O_2}}{dr} \quad (10.44)$$

cuja integração conduz a:

$$y_{O_2} = s \left[\frac{\exp(-Z_{fu} \dot{m}_{fu} / r)}{\exp(-Z_{fu} \dot{m}_{fu} / r_f)} - 1 \right] \quad (10.45)$$

A equação (10.45) permite-nos obter uma relação entre duas (\dot{m}_{fu} e r_p) das cinco incógnitas do nosso problema. Notando que $y_{O_2} \rightarrow y_{O_2,\infty}$ quando $r \rightarrow \infty$, vem:

$$\exp(Z_{fu} \dot{m}_{fu} / r_f) = \frac{y_{O_2, \infty}}{s} + 1 \quad (10.46)$$

Na zona exterior, a fracção mássica dos produtos de combustão é expressa da seguinte forma:

$$y_{prod} = 1 - y_{ox} \quad (10.47)$$

Equação de conservação da energia

Uma vez que, por hipótese, a reacção química só ocorre em $r = r_p$, a equação desenvolvida para a evaporação de uma gota, equação (10.5), mantém-se válida para o caso da sua combustão, dado que a taxa de reacção é nula na região interior, $[r_s, r_f]$, e exterior, $[r_p, +\infty]$. Temos, então:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = \frac{\dot{m} c_{p,g}}{4\pi \lambda_g} \frac{dT}{dr} \quad (10.5)$$

De novo, por conveniência, fazendo $Z_r = c_{p,g} / (4\pi \lambda_g)$ vem:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = Z_r \dot{m}_{fu} \frac{dT}{dr} \quad (10.48)$$

Note que o parâmetro Z_{fu} , definido na análise da conservação das espécies através da equação (10.33), é igual a Z_r , quando o número de Lewis é unitário, uma vez que, nestas condições, $\lambda_g / c_{p,g} = \rho D^M$.

As condições de fronteira da equação (10.48) são as seguintes:

- Região interior

$$T(r_s) = T_s \quad (10.49a)$$

$$T(r_f) = T_f \quad (10.49b)$$

- Região exterior

$$T(r_f) = T_f \quad (10.49c)$$

$$T(r \rightarrow \infty) = T_\infty \quad (10.49d)$$

Recordemos que das três temperaturas presentes nas condições de fronteira, somente T_∞ é conhecida; T_s e T_f são duas das cinco incógnitas do nosso problema.

Distribuição de temperaturas. A solução geral da equação (10.48) é:

$$T(r) = \frac{C_1 \exp(-Z_r \dot{m}_{fu} / r)}{Z_r \dot{m}_{fu}} + C_2 \quad (10.50)$$

e, para a zona interior, a distribuição de temperaturas resultante da aplicação das condições de fronteira (10.49a) e (10.49b) é

$$T(r) = \frac{(T_s - T_f) \exp\left(-\frac{Z_r \dot{m}_{fu}}{r}\right) + T_f \exp\left(-\frac{Z_r \dot{m}_{fu}}{r_s}\right) - T_s \exp\left(-\frac{Z_r \dot{m}_{fu}}{r_f}\right)}{\exp\left(-\frac{Z_r \dot{m}_{fu}}{r_s}\right) - \exp\left(-\frac{Z_r \dot{m}_{fu}}{r_f}\right)} \quad (10.51)$$

para $r_s \leq r \leq r_f$.

Para a zona exterior a aplicação das condições de fronteira (10.49c) e (10.49d) conduz a

$$T(r) = \frac{(T_f - T_\infty) \exp\left(-\frac{Z_r \dot{m}_{fu}}{r}\right) + T_\infty \exp\left(-\frac{Z_r \dot{m}_{fu}}{r_f}\right) - T_f}{\exp\left(-\frac{Z_r \dot{m}_{fu}}{r_f}\right) - 1} \quad (10.52)$$

para $r_f \leq r < \infty$.

Balço de energia na superfície da gota. A Figura 10.4 mostra esquematicamente as taxas de transmissão de calor por condução e os fluxos de entalpia na superfície da gota. O calor é transmitido da chama, através da fase gasosa, para a superfície da gota ($q_{g,i}$). Parte desta energia é usada na evaporação do combustível, sendo a parte restante transmitida para o interior da gota ($q_{i,i}$). Matematicamente, o balanço de energia na superfície da gota é expresso da seguinte forma:

$$q_{g-i} = \dot{m}_{fu} (h_{vap} - h_{liq}) + q_{i-i} \quad (10.53)$$

ou

$$q_{g-i} = \dot{m}_{fu} h_{fg} + q_{i-i} \quad (10.54)$$

O calor transmitido para o interior da gota, $q_{i,i}$, pode ser estimado de várias maneiras. Um método habitual é considerar a existência de duas zonas na gota: uma região interior na qual a temperatura é uniforme e igual à sua temperatura inicial, T_s , e uma região exterior de pequena espessura à temperatura superficial da gota, T_f . Nestas circunstâncias

$$q_{i-l} = \dot{m}_{fu} c_{p,l} (T_s - T_o) \quad (10.55)$$

é a energia necessária para elevar a temperatura do líquido que é evaporado desde T_o a T_s .

Outro método habitual para estimar q_{i-l} é assumir que a gota tem uma temperatura uniforme, com uma fase inicial, transiente, de aquecimento. Neste caso tem-se

$$q_{i-l} = m_d c_{p,l} \frac{dT_s}{dt} \quad (10.56)$$

em que m_d é a massa da gota. Este método, porém, requer a solução das equações de conservação da massa e energia da gota para se obter dT/dt .

Um terceiro método, o mais simples, consiste em assumir que o aquecimento da gota desde a sua temperatura inicial T_o até a temperatura T_s é muito rápido, isto é, assume-se que a inércia térmica da gota é desprezável. Neste caso tem-se:

$$q_{i-l} = 0 \quad (10.57)$$

Regressemos, entretanto, ao balanço de energia expresso pela equação (10.54). O calor transmitido da chama, através da fase gasosa, para a superfície da gota, q_{g-p} pode ser determinado através da lei de Fourier recorrendo à distribuição de temperaturas na região interior (equação 10.51) para calcular o gradiente da temperatura, isto é:

$$q_{g-i} = \lambda_g 4\pi r_s^2 \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_s} \quad (10.58)$$

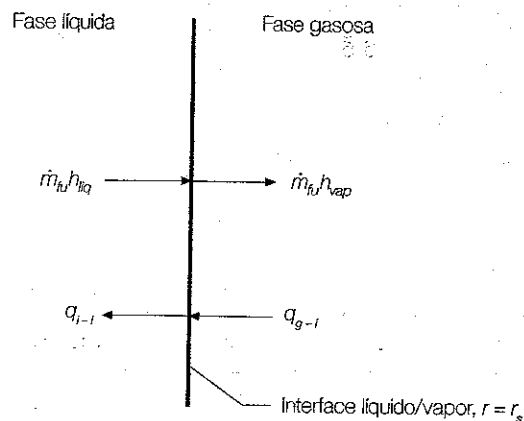


Figura 10.4
Balanço de energia na superfície da gota (interface líquido/vapor).

Substituindo esta equação na equação (10.54) obtém-se:

$$\lambda_g 4\pi r_s^2 \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_s} = \dot{m}_{fu} h_{fg} + q_{i-l} \quad (10.59)$$

em que, de acordo com a equação (10.51), se tem:

$$\frac{dT}{dr} = \frac{(T_s - T_f) Z_T \dot{m}_{fu} \exp\left(-\frac{Z_T \dot{m}_{fu}}{r}\right)}{r^2 \left[\exp\left(-\frac{Z_T \dot{m}_{fu}}{r_s}\right) - \exp\left(-\frac{Z_T \dot{m}_{fu}}{r_f}\right) \right]} \quad (10.60)$$

para $r_s \leq r \leq r_f$.

Calculando dT/dt em $r = r_s$ e substituindo na equação (10.59) resulta, após simplificação:

$$\frac{\dot{m}_{fu} c_{p,g} (T_f - T_s) \exp(-Z_T \dot{m}_{fu}/r_s)}{(q_{i-l} + \dot{m}_{fu} h_{fg}) \left[\exp(-Z_T \dot{m}_{fu}/r_s) - \exp(-Z_T \dot{m}_{fu}/r_f) \right]} + 1 = 0 \quad (10.61)$$

A equação (10.61) contém quatro (\dot{m}_{fu} , T_f , T_s e r_f) das cinco incógnitas do nosso problema.

Balanço de energia na chama. A Figura 10.5 mostra a relação entre os vários fluxos de calor na chama. Dado que a temperatura da chama é a mais elevada do sistema em estudo, o calor é transmitido não só na direcção da superfície da gota (q_{g-i}) mas também na direcção do meio ambiente ($q_{f-\infty}$). Matematicamente, o balanço de energia na chama é expresso da seguinte forma:

$$\dot{m}_{fu} h_{fu} + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{prod} h_{prod} = q_{f-i} + q_{f-\infty} \quad (10.62)$$

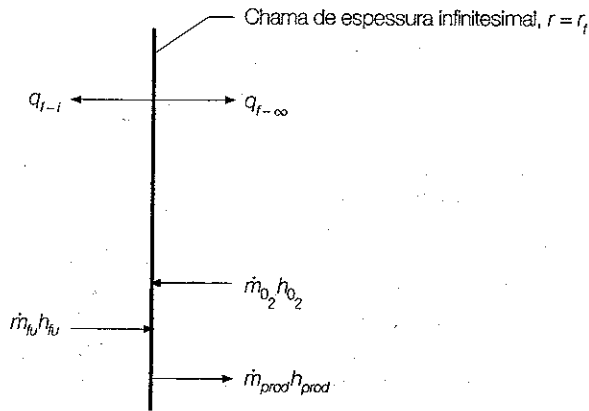
As entalpias são definidas como

$$h_{fu} = h_{f,fu}^o + c_{p,g} (T - T_{ref}) \quad (10.63a)$$

$$h_{O_2} = h_{f,O_2}^o + c_{p,g} (T - T_{ref}) \quad (10.63b)$$

$$h_{prod} = h_{f,prod}^o + c_{p,g} (T - T_{ref}) \quad (10.63c)$$

Figura 10.5
Balanço de energia
na chama.



e o poder calorífico, simétrico da entalpia de combustão por unidade de massa de combustível, Δh_p é dado por (ver equação 10.40):

$$Q_p = -\Delta h_R(T_{ref}) = h_{f,fu}^o + s h_{f,O_2}^o - (1+s) h_{f,prod}^o \quad (10.64)$$

Note que, apesar de existirem produtos de combustão na zona interior, não há transporte de produtos entre a superfície da gota e a chama, tal como foi salientado anteriormente, sendo a difusão de produtos de combustão igual mas de sinal contrário à convecção desses produtos. A equação (10.62) pode escrever-se da seguinte forma:

$$\dot{m}_{fu} [h_{fu} + s h_{O_2} - (s+1) h_{prod}] = q_{f-i} + q_{f-\infty} \quad (10.65)$$

Substituindo as equações (10.63) e (10.64) na equação (10.65) obtém-se:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{fu} Q_p + \dot{m}_{fu} c_{p,g} [(T - T_{ref}) + s(T - T_{ref}) - (s+1)(T - T_{ref})] = \\ = q_{f-i} + q_{f-\infty} \end{aligned} \quad (10.66)$$

uma vez que, por hipótese, c_{pg} é constante. Assim

$$\dot{m}_{fu} Q_p = q_{f-i} + q_{f-\infty} \quad (10.67)$$

Uma vez mais, podemos recorrer à lei de Fourier e às distribuições de temperaturas obtidas anteriormente para calcular q_{fi} e $q_{f\infty}$, isto é:

$$\dot{m}_{fu} Q_p = \lambda_g 4\pi r_f^2 \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_f} - \lambda_g 4\pi r_f^2 \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_f^*} \quad (10.68)$$

Na região interior, dT/dt em $r = r_f$ é calculado através da equação (10.60); na região exterior dT/dt em $r = r_f$ pode ser calculado a partir da distribuição de temperaturas dada pela equação (10.52). Calculando os referidos gradientes de temperatura e substituindo na equação (10.68) resulta, após simplificação:

$$\begin{aligned} \frac{c_{p,g} \left[\frac{(T_s - T_f) \exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_f)}{Q_p \left[\exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_s) - \exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_f) \right]} \right]}{\frac{(T_\infty - T_f) \exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_f)}{[1 - \exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_f)]}} - 1 = 0 \end{aligned} \quad (10.69)$$

A equação (10.69) contém quatro (\dot{m}_{fu} , T_f , T_s e r_f) das cinco incógnitas do nosso problema, justamente as que surgem na equação (10.61).

Equilíbrio de fases na interface líquido/vapor. Assumindo equilíbrio entre as fases líquida e gasosa (vapor de combustível) na superfície da gota, a pressão parcial do vapor de combustível pode relacionar-se com a temperatura através da equação de Clausius-Clapeyron, isto é:

$$p_{fu,s} = A \exp(-B/T_s) \quad (10.70)$$

em que A e B são constantes obtidas a partir da equação de Clausius-Clapeyron, que variam de acordo com o combustível.

A pressão parcial do vapor de combustível pode relacionar-se com as frações molar e mássica do combustível da seguinte forma:

$$x_{fu,s} = \frac{p_{fu,s}}{p} \quad (10.71)$$

e

$$y_{fu,s} = \frac{x_{fu,s} M_{fu}}{x_{fu,s} M_{fu} + (1 - x_{fu,s}) M_{prod}} \quad (10.72)$$

Substituindo as equações (10.70) e (10.71) na equação (10.72) obtém-se:

$$y_{fu,s} = \frac{A \exp(-B/T_s) M_{fu}}{A \exp(-B/T_s) M_{fu} + [p - A \exp(-B/T_s)] M_{prod}} \quad (10.73)$$

A equação (10.73) contém duas (T_s e $y_{fu,s}$) das cinco incógnitas do nosso problema e completa a descrição matemática do modelo simplificado de combustão da gota. É importante notar que se considerarmos $T_f \rightarrow T_\infty$ e $r_f \rightarrow \infty$ obtemos o modelo puro de evaporação da gota, mas incluindo os efeitos simultâneos de transmissão de calor e massa, em contraste com o modelo desenvolvido na secção 10.2.1.

Solução do sistema de equações

As equações (10.35), (10.46), (10.61), (10.69) e (10.73) constituem o sistema de equações que temos de resolver para encontrar as cinco incógnitas do nosso problema: \dot{m}_{fu} , r_f , T_f , T_s e $y_{fu,s}$. Tomando T_s como um parâmetro conhecido, isto é, o valor da primeira iteração de um processo iterativo, as equações (10.46), (10.61) e (10.69) permitem obter, sucessivamente, \dot{m}_{fu} , T_f e r_f .

$$\dot{m}_{fu} = \frac{4\pi\lambda_g r_s}{c_{p,g}} \ln \left[1 + \left(\frac{Q_p y_{O_2,\infty}}{s} + c_{p,g} (T_\infty - T_s) \right) \frac{\dot{m}_{fu}}{q_{i-1} + \dot{m}_{fu} h_{fg}} \right] \quad (10.74a)$$

ou, em termos do número de transferência, $B_{o,q}$:

$$\dot{m}_{fu} = \frac{4\pi\lambda_g r_s}{c_{p,g}} \ln(B_{o,q} + 1) \quad (10.74b)$$

em que:

$$B_{o,q} = \left(\frac{Q_p y_{O_2,\infty}}{s} + c_{p,g} (T_\infty - T_s) \right) \frac{\dot{m}_{fu}}{q_{i-1} + \dot{m}_{fu} h_{fg}} \quad (10.74c)$$

$$T_f = \frac{q_{i-1} + \dot{m}_{fu} h_{fg}}{\dot{m}_{fu} c_{p,g} (y_{O_2,\infty} + s)} (s B_{o,q} - y_{O_2,\infty}) + T_s \quad (10.75)$$

$$r_f = r_s \frac{\ln(B_{o,q} + 1)}{\ln \left(\frac{y_{O_2,\infty} + s}{s} \right)} \quad (10.76)$$

Agora da equação (10.35) obtém-se $y_{fu,s}$:

$$y_{fu,s} = \frac{B_{o,q} - y_{O_2,\infty}/s}{B_{o,q} + 1} \quad (10.77)$$

As equações (10.74) a (10.77) podem ser resolvidas para um dado valor de T_s . Por outro lado, a equação (10.73) pode ser usada para encontrar um novo valor para T_s :

$$T_s = \frac{-B}{\ln \left[\frac{-y_{fu,s} p M_{prod}}{A (y_{fu,s} M_{fu} - y_{fu,s} M_{prod} - M_{fu})} \right]} \quad (10.78)$$

e, depois, as equações (10.74) a (10.77) resolvidas novamente, e assim sucessivamente, até o processo convergir.

Note que se assumirmos que a gota está à temperatura de ebulição do líquido, à semelhança do que fizemos na análise da evaporação da gota na secção 10.2.1, o presente modelo de combustão da gota simplifica-se significativamente. Com esta hipótese, as equações (10.74) a (10.76) permitem obter directamente \dot{m}_{fu} , T_f e r_f , respectivamente. Esta simplificação é, em geral, razoável após o período inicial, transiente, associado ao aquecimento da gota.

Tempo de vida da gota

A expressão para \dot{m}_{fu} , em termos do número de transferência, $B_{o,q}$, expressa pela equação (10.74b), é semelhante à equação (10.13) deduzida para a evaporação da gota. Assim, à semelhança da constante de evaporação expressa pela equação (10.19), pode-se definir uma constante de taxa de queima para a gota da seguinte forma:

$$K = \frac{8\lambda_g}{\rho_{liq} c_{p,g}} \ln(B_{o,q} + 1) \quad (10.79)$$

Na realidade, K só é verdadeiramente constante depois de a temperatura à superfície da gota, T_s , atingir um valor constante, uma vez que somente nessa altura $B_{o,q}$ é constante.

Assumindo que o período inicial, transiente, de aquecimento da gota é desprezável face ao tempo de vida da gota, obtém-se a lei do D^2 para a combustão da gota:

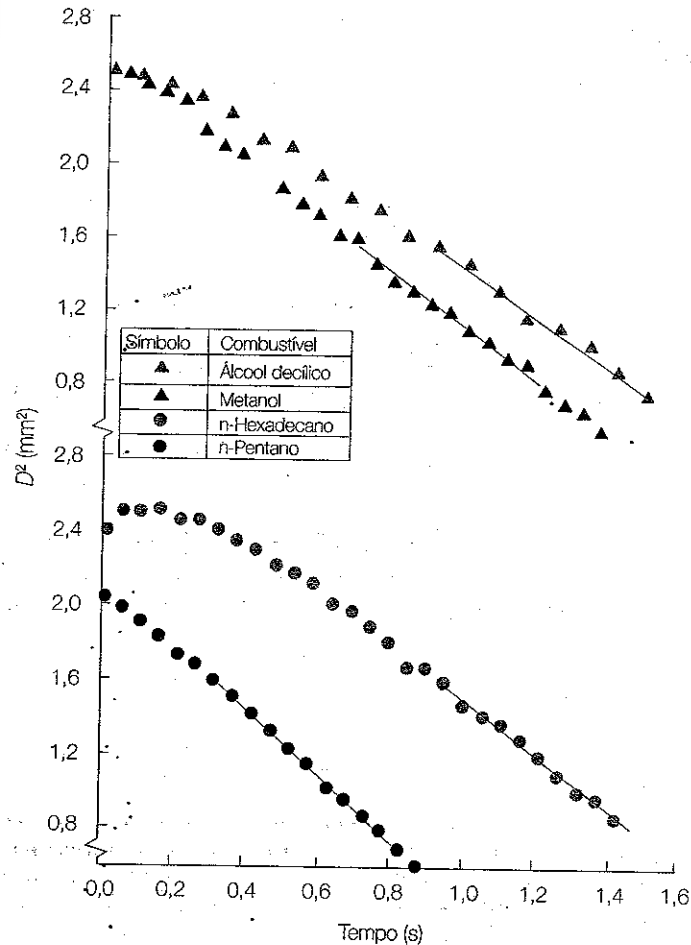
$$D^2(t) = D_0^2 - Kt \quad (10.80)$$

A partir desta equação podemos calcular o tempo de vida da gota, t_d , fazendo $D^2(t_d) = 0$:

$$t_d = \frac{D_0^2}{K} \quad (10.81)$$

A Figura 10.6 revela que a lei do D^2 prevê razoavelmente os resultados experimentais, após o período inicial, transiente, de aquecimento da gota.

Figura 10.6
Resultados experimentais para a combustão de gotas ilustrando a lei do D^2 após o período inicial, transiente, de aquecimento da gota. (Extraído de Faeth e Lazar, 1971.)



A semelhança do problema da evaporação da gota, também aqui necessitamos de definir valores médios adequados para as propriedades $c_{p,g}$, λ_g e ρ_{liq} que surgem na equação (10.79). Law e Williams (1972) sugeriram as seguintes aproximações para o cálculo destas propriedades:

$$c_{p,g} = c_{p,fa}(\bar{T}) \quad (10.82)$$

$$\lambda_g = 0,4\lambda_{fu}(\bar{T}) + 0,6\lambda_{ox}(\bar{T}) \quad (10.83)$$

$$\rho_{liq} = \rho_{liq}(T_s) \quad (10.84)$$

em que \bar{T} é definido da seguinte forma:

$$\bar{T} = \frac{T_s + T_f}{2} \quad (10.85)$$

O tempo de combustão da gota, ignorando os efeitos associados à convecção, é obtido por substituição do valor da constante de taxa de queima, K , dado pela equação (10.79) na equação (10.81). Assim, obtém-se:

$$t_d = \frac{D_o^2 \rho_{liq}}{8 \left(\frac{\lambda_g}{c_{p,g}} \right) \ln(B_{o,g} + 1)} \quad (10.86)$$

Analisemos a equação (10.86). A razão $\lambda_g/c_{p,g}$ é independente da pressão e varia pouco de gás para gás, sendo que as massas volúnicas dos combustíveis líquidos também não variam apreciavelmente de combustível para combustível. O número de transferência, $B_{o,g}$, dado pela equação (10.74c), depende do combustível, da composição química da atmosfera onde ocorre a combustão e das condições ambiente. Em todo o caso, para argumentos superiores à unidade, o logaritmo varia mais lentamente que o seu argumento. Deste modo $\ln(B_{o,g} + 1)$ varia mais lentamente que $B_{o,g}$. Por todas estas razões, D_o^2/t_d , isto é, a constante de taxa de queima, K (equação 10.79), não apresenta grandes variações de combustível para combustível. Isto significa que os factores que fazem variar $B_{o,g}$ (por exemplo, Q_p e h_{fg}) têm relativamente pouca influência em t_d , o qual é sobretudo função do diâmetro inicial da gota, D_o . Assim, t_d varia pouco com as condições ambiente e o combustível, dependendo acentuadamente da atomização do combustível.

Para a combustão de hidrocarbonetos em ar e oxigénio, a constante de taxa de queima, K , é aproximadamente igual a $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente, como se pode observar na Figura 10.7. Na realidade, em cada caso (ar ou oxigénio), o efeito da massa molar do hidrocarboneto no valor de K é marginal. Por outro lado, a Figura 10.8 revela que a constante de taxa de queima aumenta com a temperatura ambiente, embora para alguns hidrocarbonetos o aumento seja pouco significativo.

Extensão do modelo para convecção no meio

A simetria esférica assumida na análise acima pressupõe que não há movimento relativo entre a gota e o meio e ignora a impulsão. Para incorporar os efeitos convectivos no modelo simplificado da combustão da gota pode usar-se a teoria da película, a qual substitui as condições de fronteira impostas em $r \rightarrow \infty$ pelas mesmas condições impostas num raio δ_M para as

Exemplo 10.2

Considere a combustão de uma gota de n-hexano em ar em repouso à temperatura de 300 K e à pressão atmosférica. Assumindo que não há calor transmitido para o interior da gota (isto é, $q_{i-1} = 0$) e que a gota está à temperatura de ebulição do líquido, calcule:

- A taxa de combustão de uma gota com 100 μm de diâmetro.
- A temperatura da chama.
- A razão entre o raio da chama e o raio da gota quando o diâmetro da gota é 100 μm .
- O tempo de combustão de uma gota de n-hexano com 100 μm de diâmetro. Compare o resultado obtido com o tempo de evaporação da gota em ar em repouso à temperatura de 1650 K.
- A fração mássica de combustível na superfície da gota.

Resolução

- a) Vamos calcular a taxa de combustão da gota através da equação (10.74b). Começamos por calcular o número de transferência definido pela equação (10.74c). Precisamos de determinar os valores de $c_{p,g}$ e λ_g através das equações (10.82) e (10.83), respectivamente, e a massa de oxigénio necessária para consumir uma unidade de massa de combustível numa mistura estequiométrica de combustível e oxidante, s .

Arbitremos para temperatura da chama $T_f = 1650$ K e calculemos as propriedades do n-hexano à temperatura média entre a temperatura da chama e a temperatura da gota (neste caso, $T_{BP} = 342$ K da Tabela A3.4 do Apêndice 3), isto é, $\bar{T} = (1650 + 342)/2 = 996$ K, por interpolação da Tabela A3.5 do Apêndice 3. Assim, as equações (10.82) e (10.83) conduzem a

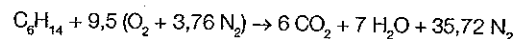
$$c_{p,g} = c_{p,n\text{-hexano}}(996 \text{ K}) = 3826 \text{ J/(kg K)}$$

e

$$\lambda_g = 0,4\lambda_{n\text{-hexano}}(996 \text{ K}) + 0,6\lambda_{ar}(996 \text{ K}) = 0,4 \times 0,134 + 0,6 \times 0,067 = 0,094 \text{ W/(m K)}$$

em que $\lambda_{ar}(996 \text{ K})$ foi obtido por interpolação da Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Agora, atendendo a que a reacção de combustão do n-hexano, C_6H_{14} , em ar, em condições estequiométricas é



tem-se:

$$s = \left(\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{fu}}} \right)_{\text{esteq}} = \frac{9,5 \times 32}{86} = 3,53 \text{ kg de oxigénio/kg de combustível}$$

e

$$y_{\text{O}_2,\infty} = 0,233$$

Calculemos então o número de transferência através da equação (10.74c). Notando que $q_{i-1} = 0$, vem:

$$B_{0,g} = \left(\frac{Q_p y_{\text{O}_2,\infty}}{s} + c_{p,g} (\bar{T}_\infty - T_s) \right) \frac{\dot{m}_{fu}}{q_{i-1} + \dot{m}_{fu} h_{fg}} = \\ = \left(\frac{45,1 \times 10^6 \times 0,233}{3,53} + 3826 \times (300 - 342) \right) \frac{1}{335\,000} = 8,41$$

em que os valores de Q_p e h_{fg} foram obtidos da Tabela A3.4 do Apêndice 3. A taxa de combustão da gota é então:

$$\dot{m}_{fu} = \frac{4\pi\lambda_g r_s}{c_{p,g}} \ln(B_{0,g} + 1) = \frac{4\pi \times 0,094 \times 50 \times 10^{-6}}{3826} \ln(8,41 + 1) = 3,46 \times 10^{-8} \text{ kg/s}$$

- b) A temperatura da chama pode ser calculada através da equação (10.75):

$$T_f = \frac{q_{i-1} + \dot{m}_{fu} h_{fg}}{\dot{m}_{fu} c_{p,g} (y_{\text{O}_2,\infty} + s)} (s B_{0,g} - y_{\text{O}_2,\infty}) + T_s = \\ = \frac{335\,000}{3826 \times (0,233 + 3,53)} (3,53 \times 8,41 - 0,233) + 342 = 1027 \text{ K}$$

Verifica-se que a temperatura da chama é significativamente inferior ao valor arbitrado ($T_f = 1650$ K). Todavia, o problema não está na temperatura arbitrada, mas na calculada, em virtude das hipóteses simplificativas introduzidas no desenvolvimento do modelo, em particular na hipótese 9 e na aproximação traduzida pela equação (10.82).

- c) A razão r_f/r_s pode ser calculada através da equação (10.76):

$$\frac{r_f}{r_s} = \frac{\ln(B_{0,g} + 1)}{\ln\left(\frac{y_{\text{O}_2,\infty} + s}{s}\right)} = \frac{\ln(8,41 + 1)}{\ln\left(\frac{0,233 + 3,53}{3,53}\right)} = 35$$

Este valor é significativamente superior aos experimentais, que são próximos de 10, o que pode ser explicado também pelas simplificações introduzidas no modelo utilizado.

- d) O tempo de combustão da gota de n-hexano pode ser calculado através da equação (10.86). Considerando $\rho_{o,q} = 659 \text{ kg/m}^3$ (Tabela A3.4 do Apêndice 3) vem:

$$t_d = \frac{D_o^2 \rho_{o,q}}{8 \left(\frac{\lambda_g}{c_{p,g}} \right) \ln(B_{o,q} + 1)} = \frac{(100 \times 10^{-6})^2 \times 659}{8 \left(\frac{0,094}{3826} \right) \ln(8,41 + 1)} = 0,015 \text{ s}$$

Comparemos agora este resultado com o tempo de evaporação da gota em ar em repouso à temperatura de 1650 K (valor arbitrado na primeira alínea para a temperatura de chama). Seguindo o Exemplo 10.1, vem sucessivamente:

$$B_q = \frac{c_{p,g}(T_\infty - T_s)}{h_{fg}} = \frac{3826 \times (1650 - 342)}{335000} = 14,94$$

$$K = \frac{8\lambda_g}{\rho_{o,q} c_{p,g}} \ln(B_q + 1) = \frac{8 \times 0,094}{659 \times 3826} \ln(14,94 + 1) = 8,26 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$t_d = \frac{D_o^2}{K} = \frac{(100 \times 10^{-6})^2}{8,26 \times 10^{-7}} = 0,012 \text{ s}$$

Contrariamente ao que seria de esperar, verifica-se que o tempo de evaporação é menor que o tempo de combustão no caso de $T_f = T_\infty$. Note, todavia, que a temperatura da chama calculada na alínea b) é 1027 K, portanto significativamente inferior a 1650 K. O tempo de evaporação com $T_\infty = 1027 \text{ K}$ é $t_d = 0,02 \text{ s}$, valor que é, na realidade, superior ao tempo de combustão, como seria de esperar.

- e) A fracção mássica de combustível na superfície da gota, $y_{o,s}$, pode ser calculada através da equação (10.77):

$$y_{o,s} = \frac{B_{o,q} - y_{o,\infty}}{B_{o,q} + 1} = \frac{8,41 - 0,233}{8,41 + 1} = 0,89$$

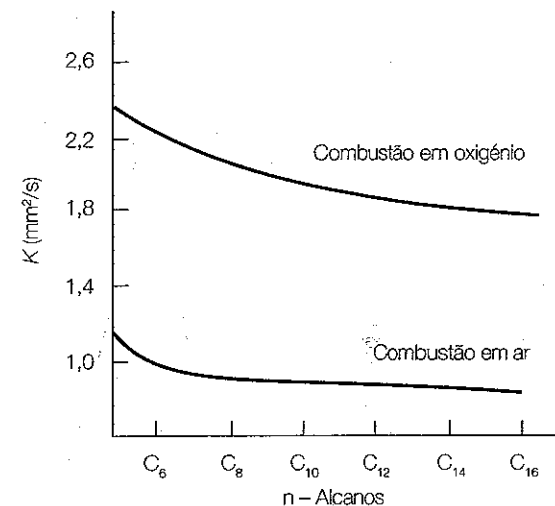


Figura 10.7 Constantes de taxa de queima, K , para a combustão de vários n-alcenos em ar e oxigênio. (Extraído de Williams, 1990.)

espécies e δ_T para a energia. A Figura 10.9 compara os perfis de temperatura e espécies com e sem convecção no meio, revelando o aumento das taxas de transmissão de calor e massa na superfície da gota no caso da presença dos efeitos convectivos.

Na teoria da película, os raios δ_T e δ_M (ver Figura 10.9) são definidos em termos dos números de Nusselt, Nu , e de Sherwood, Sh , respectivamente, da seguinte forma:

$$\frac{\delta_T}{r_s} = \frac{Nu}{Nu - 2} \quad (10.87)$$

e

$$\frac{\delta_M}{r_s} = \frac{Sh}{Sh - 2} \quad (10.88)$$

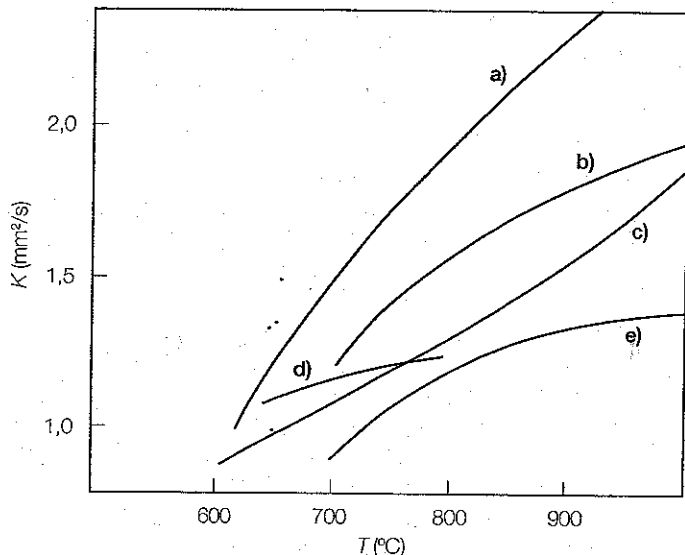
Note que para um meio em repouso, $Nu = 2$; conseqüentemente, $\delta_T \rightarrow \infty$ na ausência de convecção, como esperado. Em conformidade com a hipótese de $Le = 1$, vamos assumir $Nu = Sh$ e, conseqüentemente, $\delta_M = \delta_T$.

Para o caso da combustão de uma gota com convecção forçada, pode usar-se a seguinte correlação para o cálculo de Nu (Faeth, 1977):

$$Nu = 2 + \frac{0,555 Re^{1/2} Pr^{1/3}}{\left[1 + 1,232 / (Re Pr^{4/3}) \right]^{1/2}} \quad (10.89)$$

Figura 10.8

Influência da temperatura ambiente na constante de taxa de queima, K , para a combustão de vários hidrocarbonetos em ar. a) Cetano; b) Gasóleo; c) Querosene de aviação; d) *n*-Heptano; e) Benzeno (Extraído de Williams, 1990.)



em que o número de Reynolds, Re , é definido com base no diâmetro da gota e na velocidade relativa entre a gota e o meio. As propriedades podem ser calculadas à temperatura média do meio (equação 10.85).

Em termos de princípios básicos de conservação, a convecção afecta as relações de conservação das espécies na zona exterior (equações 10.45 e 10.46), e as relações de conservação da energia na zona exterior (equações 10.52 e 10.69).

Aplicando a condição de fronteira da teoria da película para a conservação das espécies

$$y_{O_2,\infty}(\delta_M) = 1 \quad (10.90)$$

à equação (10.45) obtém-se:

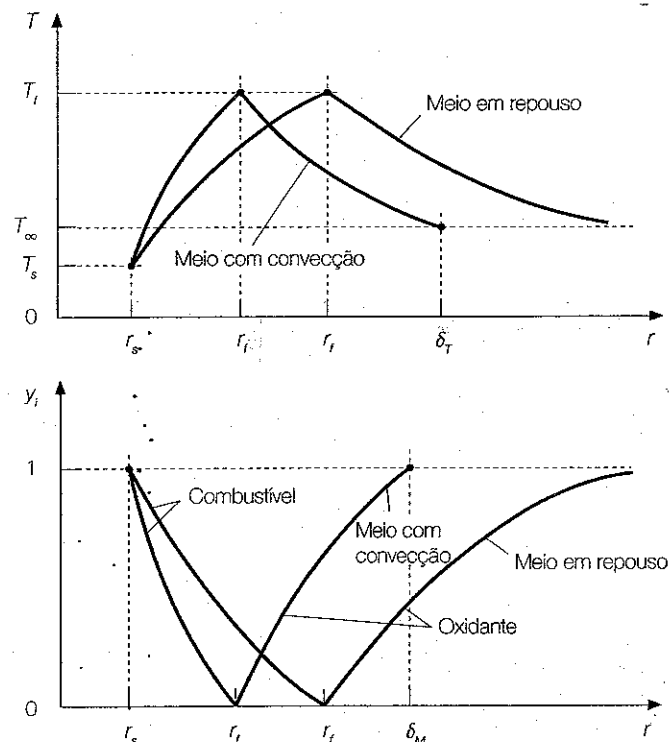
$$\frac{\exp\{-Z_{fu}\dot{m}_{fu}/[r_s \text{Nu}/(\text{Nu}-2)]\}}{\exp(-Z_{fu}\dot{m}_{fu}/r_f)} - \frac{y_{O_2,\infty} + s}{s} = 0 \quad (10.91)$$

Esta equação (com convecção) é equivalente à equação (10.46) para o caso sem convecção.

Aplicando a condição de fronteira da teoria da película para a conservação da energia

Figura 10.9

Comparação dos perfis de temperatura e da fracção mássica das espécies com e sem convecção no meio.



$$T(\delta_T) = T_\infty \quad (10.92)$$

à equação (10.48) obtém-se a distribuição de temperaturas para a zona exterior:

$$T(r) = \frac{(T_f - T_\infty)\exp(-Z_T\dot{m}_{fu}/r) + T_\infty \exp(-Z_T\dot{m}_{fu}/r_f)}{\exp(-Z_T\dot{m}_{fu}/r_f) - \exp[-Z_T\dot{m}_{fu}(\text{Nu}-2)/r_s \text{Nu}]} - \frac{T_f \exp(-Z_T\dot{m}_{fu}(\text{Nu}-2)/r_s \text{Nu})}{\exp(-Z_T\dot{m}_{fu}/r_f) - \exp[-Z_T\dot{m}_{fu}(\text{Nu}-2)/r_s \text{Nu}]} \quad (10.93)$$

Introduzindo a equação (10.93) no balanço de energia na chama (equação 10.68) obtém-se:

$$\frac{c_{p,g} \left[\frac{(T_f - T_s) \exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_f)}{Q_p \left[\exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_f) - \exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_s) \right]} \right]}{\frac{(T_f - T_\infty) \exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_f)}{\exp(-Z_T \dot{m}_{fu} / r_f) - \exp[-Z_T \dot{m}_{fu} (\text{Nu} - 2) / r_s \text{Nu}]}]} - 1 = 0 \quad (10.94)$$

que é equivalente à equação (10.69) para o caso sem convecção.

Temos agora um novo sistema de cinco equações a cinco incógnitas (\dot{m}_{fu} , r_f , T_f , T_s e $y_{f_{O_2}}$) no qual as equações (10.91) e (10.94) substituem as equações (10.46) e (10.69) no sistema encontrado para o caso sem convecção. Resolvendo para \dot{m}_{fu} , r_f e T_f obtém-se:

$$\dot{m}_{fu} = \frac{2\pi\lambda_g r_s \text{Nu}}{c_{p,g}} \ln \left[1 + \left(\frac{Q_p y_{f_{O_2}, \infty}}{s} + c_{p,g} (T_\infty - T_s) \right) \frac{\dot{m}_{fu}}{q_{f-1} + \dot{m}_{fu} h_{fg}} \right] \quad (10.95)$$

ou

$$\dot{m}_{fu} = \frac{2\pi\lambda_g r_s \text{Nu}}{c_{p,g}} \ln(B_{o,q} + 1) \quad (10.96)$$

Note que, para o caso de meio em repouso ($\text{Nu} = 2$), a equação (10.96) é idêntica à equação (10.74b), como seria de esperar.

10.2.3 Modelos avançados

A semelhança do que acontece com a maioria dos livros de combustão com um carácter introdutório (por exemplo, Spalding, 1979, Turns, 2000), os modelos físicos para a evaporação e combustão de uma gota de combustível descritos nas secções 10.2.1 e 10.2.2 são baseados nos trabalhos de Godsave (1953) e Spalding (1953), os quais resultaram da introdução de um conjunto importante de simplificações. Discussões detalhadas das consequências dessas simplificações podem ser encontradas em Spalding (1979) e Glassman (1996).

Nos modelos simplificados, todas as propriedades termodinâmicas da fase gasosa são tratadas como constantes. Na realidade, muitas dessas propriedades variam acentuadamente com a temperatura e/ou composição da fase gasosa. Abordagens mais complexas, que transcendem o âmbito do presente texto, incluem propriedades variáveis, tais como as consideradas por Law e Law (1996, 1997).

Outros modelos mais sofisticados para a evaporação e combustão de uma gota de combustível têm também em consideração a variação temporal da temperatura no interior da gota (Law e Sirignano, 1977). O tratamento ade-

quado da fase líquida é importante na evaporação e combustão de uma gota de um combustível com diversos componentes na sua composição, como, por exemplo, fuel-óleos residuais. A combustão dos fuel-óleos residuais é, aliás, tratada especificamente no presente texto na secção 10.4.3.

Um outro aspecto fundamental respeita à interacção entre as múltiplas gotas presentes num spray, a qual é omitida nos modelos simplificados, os quais consideram somente uma gota isolada. A modelação física da evaporação e combustão de um spray, de grande importância prática, é tratada em textos mais avançados, tais como, por exemplo, Faeth (1983) e Kuo (1986).

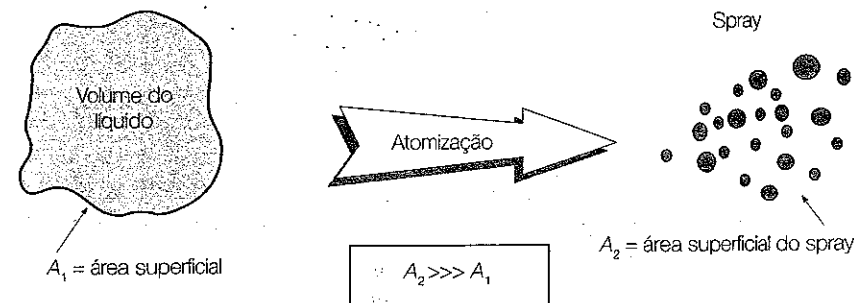
10.3 ATOMIZAÇÃO E SPRAYS

A atomização é o processo através do qual um volume de líquido é convertido numa multiplicidade de pequenas gotas (ver Figura 10.10). O seu principal objectivo é aumentar a área superficial específica do líquido, a qual é fundamental para se conseguirem elevadas taxas de evaporação e combustão. Por exemplo, uma gota com 3 mm de diâmetro pode ser atomizada num milhão de gotas com 30 µm de diâmetro. Como vimos anteriormente, o tempo de queima de uma gota é proporcional ao quadrado do seu diâmetro inicial; ora, se assumirmos que a combustão da gota de 3 mm e do milhão de gotas de 30 µm ocorrem em condições ambientes idênticas, aquele tempo é 10 000 vezes menor para as pequenas gotas, o que evidencia, por si só, a importância da atomização.

10.3.1 Mecanismos básicos de atomização

O caso mais simples de atomização é, talvez, a desintegração ("break-up", na literatura inglesa) de um jacto ou de uma película de líquido emergindo de um injector (atomizador). Ambos os casos foram objecto de um grande número de estudos teóricos e experimentais, os quais são abordados em grande detalhe em livros especializados, vide, por exemplo, Lefebvre

Figura 10.10
Processo de atomização: a elevada razão entre a superfície e o volume total da fase líquida no spray potencia elevadas taxas de evaporação, particularmente importantes no caso da combustão.



Exemplo 10.3

Numa câmara de combustão de uma turbina a gás semelhante à incluída na caixa "Câmaras de combustão de turbinas a gás" na página 498, as gotas de combustível de maior diâmetro à saída do atomizador não evaporam completamente na zona primária, atingindo a zona intermédia com diâmetros de 200 μm . Admitindo que na zona intermédia as gotas e os gases de combustão se deslocam à velocidade de 50 m/s, estime o comprimento dessa zona da câmara de combustão necessário para a evaporação completa do combustível, supondo condições estequiométricas. Considere que o combustível é n-hexano e assumá que não há calor transmitido para o interior da gota (isto é, $q_{r,i} = 0$), que a gota está à temperatura de ebulição do líquido e que as propriedades dos gases de combustão são idênticas às propriedades do ar à mesma temperatura. Admita que na zona intermédia da câmara de combustão a temperatura é 1400 K e a pressão é 10 atm. A esta pressão, a temperatura de ebulição do líquido é 442 K.

Resolução

O comprimento L da zona intermédia da câmara de combustão necessário para a evaporação completa das gotas de combustível que atingem essa zona com diâmetros de 200 μm pode ser calculado através da seguinte equação:

$$L = u_d t_d$$

em que u_d é a velocidade das gotas.

O tempo de combustão das gotas, t_d , pode ser calculado através da equação (10.86). Começemos por calcular o número de transferência definido pela equação (10.74c). Seguindo a alínea a) do Exemplo 10.2 vem:

$$\bar{T} = \frac{T_s + T_f}{2} = \frac{442 + 1650}{2} = 1046 \text{ K}$$

em que assumimos para T_f o valor utilizado no Exemplo 10.2.

Agora, por interpolação da Tabela A3.5 do Apêndice 3, tem-se:

$$c_{p,g} = c_{p,n\text{-hexano}}(1046 \text{ K}) = 3923 \text{ J/(kg K)}$$

Por outro lado é:

$$\lambda_g = 0,4\lambda_{n\text{-hexano}}(1046 \text{ K}) + 0,6\lambda_{ar}(1046 \text{ K}) = 0,4 \times 0,135 + 0,6 \times 0,069 = 0,095 \text{ W/(m K)}$$

em que $\lambda_{n\text{-hexano}}(1046 \text{ K})$ foi tomado a 1000 K dado não ser possível efectuar uma interpolação da Tabela A3.5 do Apêndice 3 e $\lambda_{ar}(1046 \text{ K})$ foi obtido por interpolação da Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Ainda da alínea a) do Exemplo 10.2 tem-se:

$$s = 3,53 \text{ kg de oxigénio/kg de combustível}$$

Assim, o número de transferência é

$$B_{o,g} = \left(\frac{Q_p y_{O_2, \infty}}{s} + c_{p,g} (T_\infty - T_s) \right) \frac{\dot{m}_g}{q_{r,i} + \dot{m}_g h_{fg}} = \\ = \left(\frac{45,1 \times 10^6 \times 0,233}{3,53} + 3923 \times (1400 - 442) \right) \frac{1}{335\,000} = 20,10$$

em que os valores de Q_p e h_{fg} foram obtidos da Tabela A3.4 do Apêndice 3 – portanto, desprezamos o efeito da pressão no valor de h_{fg} . Assumiu-se também que a fracção mássica de oxigénio nos gases de combustão é igual à fracção mássica de oxigénio no ar. O tempo de combustão das gotas é então

$$t_d = \frac{D_o^2 \rho_{o,g}}{8 \left(\frac{\lambda_g}{c_{p,g}} \right) \ln(B_{o,g} + 1)} = \frac{(200 \times 10^{-6})^2 \times 659}{8 \left(\frac{0,095}{3923} \right) \ln(20,10 + 1)} = 0,045 \text{ s}$$

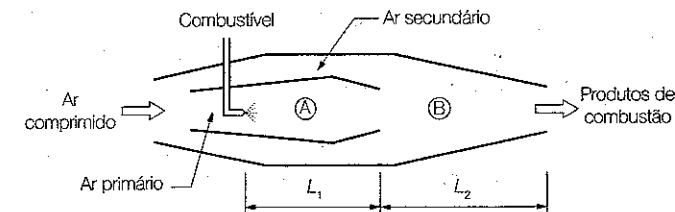
em que $\rho_{o,g}$ foi obtido da Tabela A3.4 do Apêndice 3. Finalmente, o comprimento da zona intermédia da câmara de combustão pretendido é:

$$L = u_d t_d = 50 \times 0,045 = 2,25 \text{ m}$$

Verifica-se que o valor obtido é significativamente maior que os comprimentos típicos destas câmaras de combustão. Isto significa que o tempo estimado para a combustão das gotas é excessivo, em consequência das hipóteses simplificativas introduzidas no desenvolvimento do modelo.

Exemplo 10.4

A figura representa esquematicamente uma câmara de combustão de uma turbina a gás na qual se considerou a separação do caudal de ar de combustão em primário e secundário e a pré-evaporação do combustível na conduta de ar primário.



O atomizador, alimentado com n-heptano, produz um spray com uma distribuição de diâmetros aproximadamente mono-dimensional ($D_o = 100 \mu\text{m}$). A zona A tem um comprimento $L_1 = 0,2 \text{ m}$, sendo nesta zona a razão de equivalência 0,8, a velocidade do ar e das gotas 15 m/s, a temperatura do ar primário 800 K e a pressão 1 atm. A combustão inicia-se no final da zona A (ou início da zona B) devido à presença de uma chama piloto. O caudal volumétrico de ar secundário alimentado à zona B é 60% do caudal volumétrico de ar primário, sendo a temperatura nesta zona 1400 K e a pressão 1 atm.

Assuma que as gotas estão à temperatura de ebulição do líquido em ambas as zonas. Na zona B admita que não há calor transmitido para o interior das gotas (isto é, $q_{r,i} = 0$) e que as propriedades dos gases de combustão são idênticas às propriedades do ar à mesma temperatura.

- Calcule a fracção mássica de oxigénio à saída da zona A.
- Calcule a fracção mássica média de oxigénio na zona B.
- Sabendo que na zona B as gotas e os gases de combustão se deslocam à velocidade de 30 m/s, estime o comprimento dessa zona da câmara de combustão necessário para a evaporação completa do combustível.

Resolução

- Comecemos por ver se o combustível se evapora completamente na zona A. O tempo de residência das gotas na zona A, t_A , é:

$$t_A = \frac{L_1}{u_A} = \frac{0,2}{15} = 0,013 \text{ s}$$

Calculemos agora o tempo de evaporação das gotas na zona A. Seguindo o Exemplo 10.1 vem:

$$\bar{T} = \frac{T_s + T_\infty}{2} = \frac{372 + 800}{2} = 586 \text{ K}$$

em que T_s foi tomado igual à temperatura de ebulição do n-heptano (Tabela A3.4 do Apêndice 3).

Agora, por interpolação da Tabela A3.5 do Apêndice 3 tem-se:

$$c_{p,g} = c_{p,n\text{-heptano}}(586 \text{ K}) = 2809 \text{ J/(kg K)}$$

e

$$\lambda_g = 0,4\lambda_{n\text{-heptano}}(586 \text{ K}) + 0,6\lambda_{ar}(586 \text{ K}) = 0,4 \times 0,043 + 0,6 \times 0,046 = 0,045 \text{ W/(m K)}$$

em que $\lambda_{ar}(586 \text{ K})$ foi obtido por interpolação da Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Calculemos agora o valor de B_q através da equação (10.12):

$$B_q = \frac{c_{p,g}(T_\infty - T_s)}{h_{fg}} = \frac{2809 \times (800 - 372)}{316\,000} = 3,805$$

em que o valor de h_{fg} foi obtido da Tabela A3.4 do Apêndice 3. A constante de evaporação K é então (equação 10.19):

$$K = \frac{8\lambda_g}{\rho_{m,g} c_{p,g}} \ln(B_q + 1) = 2,9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

em que $\rho_{m,g} = 684 \text{ kg/m}^3$ (Tabela A3.4 do Apêndice 3). Podemos agora calcular o tempo de evaporação das gotas de n-hexano usando a equação (10.22). Assim, para gotas com $D_o = 100 \mu\text{m}$ é

$$t_d = \frac{D_o^2}{K} = \frac{(100 \times 10^{-6})^2}{2,9 \times 10^{-7}} = 0,034 \text{ s}$$

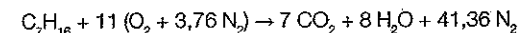
Como o tempo de evaporação é superior ao tempo de residência das gotas na zona A (0,013 s), as gotas não evaporam completamente nesta zona. Calculemos então o diâmetro das gotas à saída da zona A através da equação (10.21):

$$D(t=0,013) = \sqrt{(100 \times 10^{-6})^2 - 2,9 \times 10^{-7} \times 0,013} = 79 \times 10^{-6} \text{ m} = 79 \mu\text{m}$$

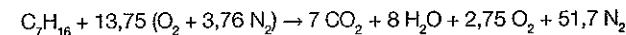
Assim, a fracção de combustível que se evapora na zona A é:

$$\frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} = \frac{V_{inicial} - V_{final}}{V_{inicial}} = \frac{D_o^3 - D_A^3}{D_o^3} = \frac{(100 \times 10^{-6})^3 - (79 \times 10^{-6})^3}{(100 \times 10^{-6})^3} = 0,51$$

Por outro lado, a reacção de combustão do n-heptano, C_7H_{16} , em ar, em condições estequiométricas é



Para uma razão de equivalência de 0,8 tem-se:



Podemos finalmente calcular a fracção mássica de oxigénio na fase gasosa à saída da zona A da seguinte forma:

$$y_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_{li} + m_{ar}} = \frac{13,75 \times 32}{0,51 \times 100 + 13,75 \times (32 + 3,76 \times 28)} = 0,227$$

em que m_{li} é a massa de combustível que evaporou na zona A. Note que a fracção mássica de oxigénio é calculada tendo apenas em conta a matéria na fase gasosa.

- b) A fracção mássica de oxigénio à saída da zona B, considerando o ar secundário alimentado à zona B e admitindo combustão completa, é:

$$y_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_{li} + m_{ar}} = \frac{2,75 \times 32 + 0,6 \times (13,75 \times 32)}{(7 \times 44 + 8 \times 18 + 2,75 \times 32 + 51,7 \times 28) + 0,6 \times [13,75 \times (32 + 3,76 \times 28)]} = 0,113$$

Note que a massa de oxigénio é constituída pelo oxigénio do ar primário que não foi consumido na reacção (excesso de ar) e pelo oxigénio do ar secundário. No denominador, a massa total, dada pela soma da massa de combustível com a massa de ar (primário e secundário), é igual à soma da massa dos produtos da combustão, à saída da zona A, resultantes da reacção do ar primário com o combustível, com a massa do ar secundário.

Admitindo agora que a variação da fracção mássica de oxigénio na zona B é linear obtém-se para a fracção mássica de oxigénio média na zona B:

$$(\bar{y}_{O_2})_B = \frac{0,227 + 0,113}{2} = 0,17$$

- c) À semelhança do Exemplo 10.3, o comprimento L_2 da zona B pode ser calculado através da seguinte equação:

$$L_2 = u_g t_d$$

em que u_g é a velocidade das gotas na zona B.

Seguindo então o Exemplo 10.3 vem:

$$\bar{T} = \frac{T_s + T_f}{2} = \frac{372 + 1650}{2} = 1011 \text{ K}$$

em que arbitrámos o valor para T_f .

Agora, por interpolação da Tabela A3.5 do Apêndice 3 tem-se:

$$c_{p,g} = c_{p,n\text{-heptano}}(1011 \text{ K}) = 3827 \text{ J/(kg K)}$$

Por outro lado é:

$$\lambda_g = 0,4 \lambda_{n\text{-heptano}}(1011 \text{ K}) + 0,6 \lambda_{ar}(1011 \text{ K}) = 0,4 \times 0,097 + 0,6 \times 0,067 = 0,079 \text{ W/(m K)}$$

em que $\lambda_{n\text{-heptano}}(1011 \text{ K})$ foi tomado a 1000 K dado não ser possível efectuar uma interpolação da Tabela A3.5 do Apêndice 3 e $\lambda_{ar}(1011 \text{ K})$ foi obtido por interpolação da Tabela A3.1 do Apêndice 3.

Agora, a partir da reacção de combustão do n-heptano em ar, em condições estequiométricas, apresentada na alínea a), tem-se:

$$s = \left(\frac{m_{O_2}}{m_{li}} \right)_{esteq} = \frac{11 \times 32}{100} = 3,52 \text{ kg de oxigénio/kg de combustível}$$

Assim, o número de transferência é

$$B_{o,g} = \left(\frac{Q_p y_{O_2,\infty} + c_{p,g} (T_\infty - \bar{T}_s)}{s} \right) \frac{\dot{m}_g}{q_{l-1} + \dot{m}_g h_{fg}} = \left(\frac{44,926 \times 10^6 \times 0,17}{3,52} + 3827 \times (1400 - 372) \right) \frac{1}{316000} = 19,32$$

em que os valores de Q_p e h_{fg} foram obtidos da Tabela A3.4 do Apêndice 3, e o valor de $y_{O_2,\infty}$ é agora o valor médio da fracção mássica de oxigénio na zona B, o qual foi determinado na alínea anterior. O tempo de combustão das gotas é então

$$t_d = \frac{D_g^2 \rho_{li}}{8 \left(\frac{\lambda_g}{c_{p,g}} \right) \ln(B_{o,g} + 1)} = \frac{(79 \times 10^{-6})^2 \times 684}{8 \left(\frac{0,079}{3827} \right) \ln(19,32 + 1)} = 8,58 \times 10^{-3} \text{ s}$$

Finalmente, o comprimento da zona B da câmara de combustão é:

$$L_2 = u_g t_d = 30 \times 8,58 \times 10^{-3} = 0,26 \text{ m}$$

(1989). Os parágrafos seguintes descrevem sumariamente os principais estudos nesta área.

Quando um líquido emerge de um injetor sob a forma de um jacto ou película contínua, estabelece-se à superfície do jacto ou película uma competição entre as forças coesivas (forças associadas à tensão superficial do líquido) e as disruptivas (forças aerodinâmicas actuando na superfície do líquido), a qual origina oscilações e perturbações. Sob condições favoráveis, isto é, quando a magnitude das forças disruptivas excede a das forças coesivas, as oscilações intensificam-se e o jacto ou película de líquido desintegra-se em gotas (ver Figura 10.11). Este processo é, por vezes, referido como atomização primária. Se as gotas entretanto formadas excederem uma dada dimensão crítica, ocorrerá a sua desintegração em gotas mais pequenas – processo conhecido como atomização secundária.

Desintegração de gotas

Em geral, a desintegração de uma gota em gotas mais pequenas ocorre durante os estágios finais do processo de atomização. Um parâmetro fundamental que importa aqui introduzir é o número de Weber (We), definido como a razão entre as forças aerodinâmicas disruptivas, $\rho_{ar} u_{rel}^2$, e as forças coesivas da tensão superficial do líquido, σ_{liq}/D :

$$We = \frac{\rho_{ar} u_{rel}^2 D}{\sigma_{liq}} \quad (10.97)$$

em que u_{rel} é a diferença entre a velocidade axial da gota e a do meio envolvente e σ_{liq} é a tensão superficial do líquido.

A condição crítica para a desintegração de uma gota em gotas mais pequenas ocorre quando a resistência aerodinâmica iguala a força devida à tensão superficial, isto é:

$$C_D \left(\frac{\pi}{4} \right) D^2 \frac{1}{2} \rho_{ar} u_{rel}^2 = \pi D \sigma_{liq} \quad (10.98)$$

em que C_D é o coeficiente de resistência da gota.

Rearranjando a equação (10.98) obtém-se:

$$We_{crit} = 8/C_D \quad (10.99)$$

em que o índice *crit* indica que a condição crítica foi atingida.

Para combustíveis líquidos de baixa viscosidade, a experimentação mostra que:

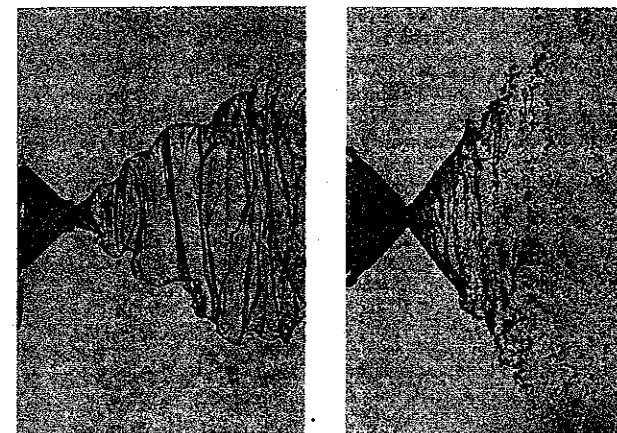


Figura 10.11
Desintegração de uma folha cônica de líquido: perturbações intensificam-se e a película de líquido desintegra-se em gotas. (Extraído de Borman e Ragland, 1998.)

$$We_{crit} = 12 \quad (10.100)$$

Para uma dada velocidade relativa, u_{rel} , o diâmetro máximo da gota para o qual não ocorre desintegração é portanto:

$$D_{max} = \frac{12 \sigma_{liq}}{\rho_{ar} u_{rel}^2} \quad (10.101)$$

Esta equação tem alguma relevância prática uma vez que em muitos cálculos de tempos de evaporação é somente necessário conhecer a gota com maior diâmetro no spray.

A influência da viscosidade do líquido na desintegração de gotas é contabilizada através do número de Ohnesorge (Oh), o qual é definido como:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} \quad (10.102)$$

em que $We = \rho_{liq} v_{liq}^2 D / \sigma_{liq}$ e $Re = \rho_{liq} v_{liq} D / \mu_{liq}$. Substituindo We e Re na equação anterior obtém-se:

$$Oh = \frac{\mu_{liq}}{\sqrt{\sigma_{liq} \rho_{liq} D}} \quad (10.103)$$

O efeito da viscosidade no We_{crit} pode ser expresso da seguinte forma:

$$We_{crit} = We_{crit}^* + 14Oh^{1.6} \quad (10.104)$$

em que We_{crit}^* é o número de Weber crítico para viscosidade nula.

Desintegração de gotas em escoamentos turbulentos. A discussão acima é baseada na hipótese de velocidades relativas elevadas entre a gota e o meio envolvente. Na maior parte dos sistemas práticos de combustão, todavia, é natural que não existam velocidades relativas elevadas uma vez que as gotas tenderão a ser transportadas pelo ar imediatamente após a sua formação, no injector ou próximo deste. É, então, mais lógico assumir que o diâmetro da gota maior será, essencialmente, determinado pela intensidade turbulenta do escoamento de ar. Nestas circunstâncias, o número de Weber crítico é:

$$We_{crit} = \frac{\rho_{ar} v_{rms}^2 D_{max}}{\sigma_{liq}} \quad (10.105)$$

De acordo com a literatura da especialidade (ver, por exemplo, Lefebvre, 1989) $We_{crit} = 1,04$. Portanto, tem-se:

$$D_{max} = \frac{1,04 \sigma_{liq}}{\rho_{ar} v_{rms}^2} \quad (10.106)$$

Desintegração de um jacto de líquido

Uma das primeiras investigações fundamentais do processo de desintegração de um jacto de líquido foi conduzida por Rayleigh (1878), o qual estudou matematicamente a instabilidade de um jacto líquido, com viscosidade nula, emergindo a baixas velocidades (regime laminar) de um injector. Rayleigh mostrou que um jacto de líquido afectado somente por forças de tensão superficial é instável na presença de perturbações de simetria axial com comprimentos de onda superiores ao diâmetro do jacto. Algumas décadas mais tarde, Weber (1931) generalizou a teoria de Rayleigh para o processo de desintegração de um jacto de líquido, com uma dada viscosidade, emergindo a baixas velocidades (regime laminar) de um injector, e concluiu que o comprimento de onda das perturbações óptimo para a ocorrência de desintegração do jacto de líquido é:

$$\lambda_{opt} = \sqrt{2} \pi d_o \left(1 + \frac{3 \mu_{liq}}{\sqrt{\rho_{liq} \sigma_{liq} d_o}} \right)^{0,5} \quad (10.107)$$

Para $\mu_{liq} = 0$, o comprimento de onda óptimo é $\sqrt{2} \pi d_o$, o qual concorda razoavelmente com o valor de $4,51 d_o$ previsto por Rayleigh (1878).

As condições analisadas por Rayleigh (1878) e Weber (1931) foram posteriormente generalizadas por diversos autores de forma a incluir velocidades mais elevadas do jacto e líquidos com diferentes propriedades. Esses autores

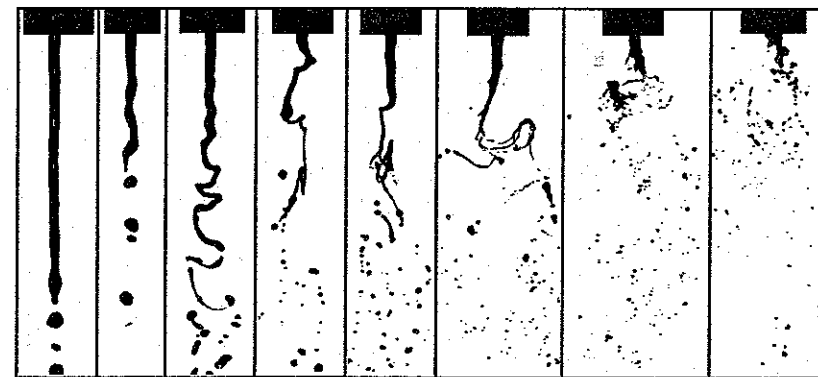
identificaram fotograficamente vários regimes de desintegração de um jacto líquido, os quais foram revistos por Lefebvre (1989). A Figura 10.12 mostra o desenvolvimento do processo de desintegração de um jacto de líquido com o aumento da sua velocidade de injeção num meio em repouso.

Em geral, com o aumento da velocidade de injeção do líquido num meio em repouso podem ser identificados quatro regimes de desintegração, os quais foram catalogados por Reitz (1978) da seguinte forma: a) desintegração de Rayleigh, b) desintegração "first wind-induced", na literatura inglesa, c) desintegração "second wind-induced", na literatura inglesa, e d) atomização. A desintegração de Rayleigh (ver Figura 10.13a) é causada pelo crescimento das oscilações de simetria axial da superfície do jacto induzidas pela tensão superficial (portanto sem influência do ar circundante) e origina tipicamente gotas com diâmetros maiores que o diâmetro do injector, tal como previsto por Rayleigh (1878). Os regimes b) e c) são induzidos pelo aumento gradual da fricção do líquido com o ar circundante (ver Figuras 10.13b e 10.13c), o que aumenta a instabilidade da coluna de líquido e origina gotas com diâmetros comparáveis ou menores que o diâmetro do injector, respectivamente. No regime d), o jacto é completamente desintegrado imediatamente à saída do injector e os diâmetros das gotas produzidas são muito menores do que o diâmetro do injector (ver Figura 10.13d). A Figura 10.14 mostra uma forma usual de identificar os regimes de desintegração de um jacto de líquido num gráfico Oh versus Re.

Desintegração de uma película de líquido

No caso da desintegração de uma película de líquido, três regimes de desintegração foram identificados e descritos por Fraser e Eisenklam (1953)

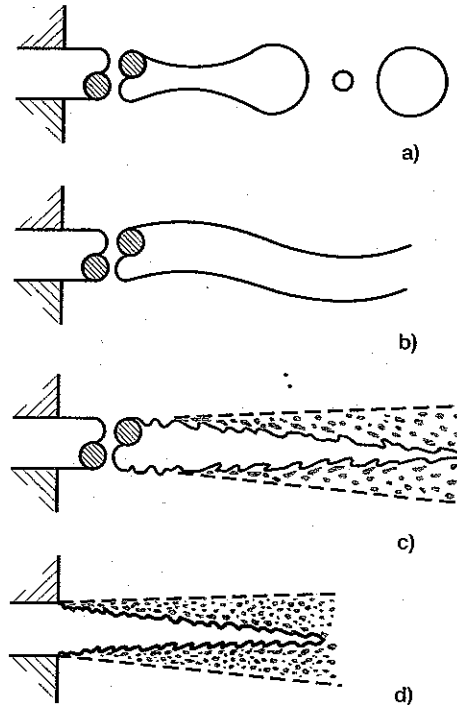
Figura 10.12
Desenvolvimento do processo de desintegração de um jacto de líquido com o aumento da sua velocidade de injeção num meio em repouso.
(Extraído de Williams, 1990.)



Aumento da velocidade de injeção do líquido

Figura 10.13

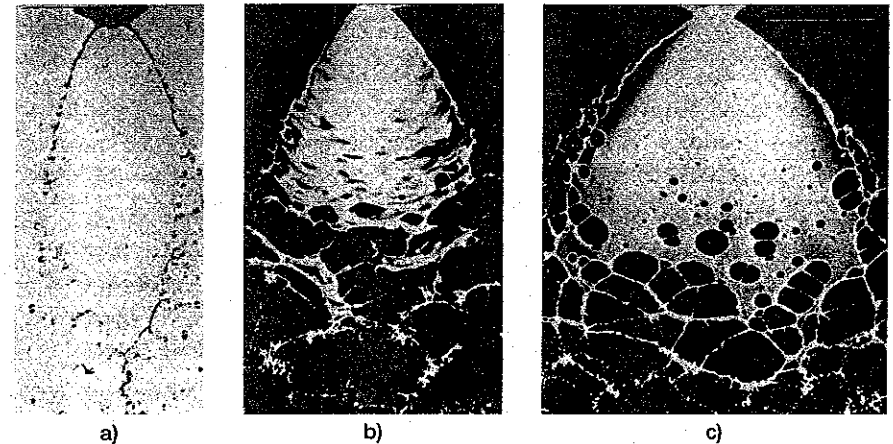
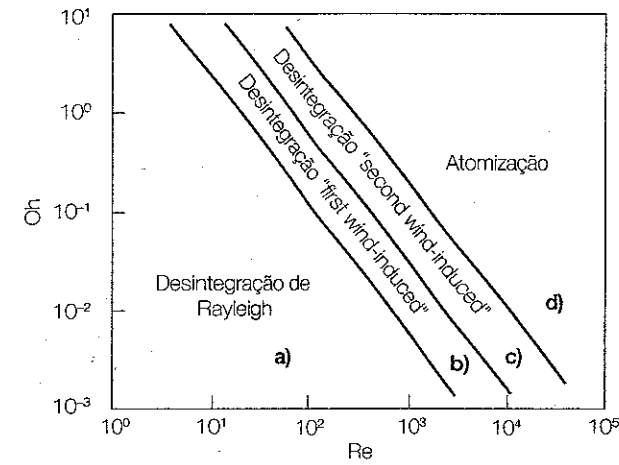
Regimes de desintegração de um jacto de líquido. a) Desintegração de Rayleigh; b) Desintegração "first wind-induced"; c) Desintegração "second wind-induced"; d) Atomização. (Extraído de Faeth, 1990.)



da seguinte forma: a) desintegração da borda, b) desintegração da onda e c) desintegração perfurada da folha. No regime a), as forças da tensão superficial fazem com que a borda livre da folha se contraia numa borda grossa, a qual se desintegra como um jacto livre (ver Figura 10.15a). Este regime de desintegração está geralmente associado a velocidades baixas da película e a líquidos com elevada viscosidade e tensão superficial e tende a produzir algumas gotas de grandes diâmetros. No regime b), a atomização ocorre através da geração de um movimento ondulatório na folha de tal forma que partes da folha são rasgadas e desintegradas em gotas (ver Figura 10.15b). Finalmente, no regime c), aparecem pequenos furos na folha, os quais se ampliam rapidamente quebrando a película em estrias, as quais se desintegram em gotas (ver Figura 10.15c).

Apesar da grande importância dos inúmeros estudos fundamentais centrados nos mecanismos básicos de atomização, é importante realçar que estes não conduziram ao estabelecimento de modelos matemáticos para prever o desempenho de atomizadores. Esta é, aliás, a razão pela qual a maioria dos estudos que tratam de atomizadores e atomização tem um carácter marcadamente empírico, como adiante se verá.

Figura 10.14
Identificação dos regimes de desintegração de um jacto de líquido. (Extraído de Reitz, 1978.)



10.3.2 Atomizadores

A atomização de um líquido resulta da acção disruptiva de uma fonte de energia sobre um jacto (ou película) de líquido. As forças resultantes da referida acção actuam sobre o jacto (ou película) de líquido até se atingir o ponto de ruptura do mesmo, ocorrendo então a sua desintegração e a formação de gotas. As técnicas de atomização existentes classificam-se de acordo com a fonte de energia utilizada. O quadro da Figura 10.16 apresenta sucintamente os tipos de atomizadores existentes.

Como se pode observar, existem diversos tipos de atomizadores, os quais, grosso modo, podem ser agrupados em quatro grandes categorias. Uma dessas categorias é a dos atomizadores de pressão, nos quais o líquido é forçado,

Figura 10.15

Regimes de desintegração de uma película de líquido. a) Desintegração da borda; b) Desintegração da onda; c) Desintegração perfurada da folha. (Extraído de Dombrowski e Fraser, 1954.)

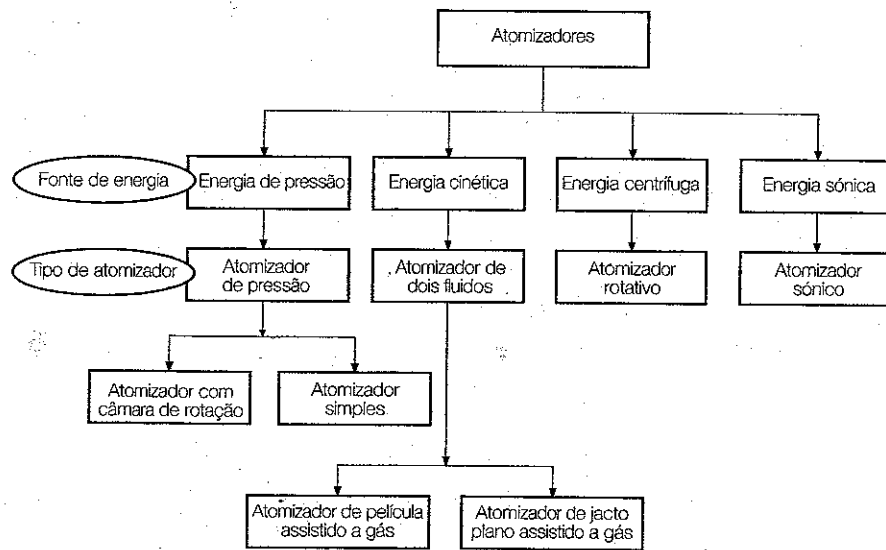


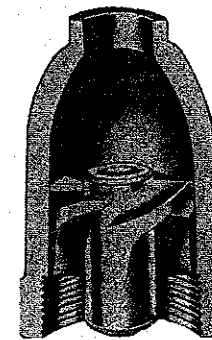
Figura 10.16
Tipos de atomizadores.

sob elevada pressão, a passar através de um pequeno orifício, tal como se pode observar na Figura 10.17a. Por vezes, os atomizadores de pressão estão munidos de uma câmara de rotação de forma a impor ao fluido um movimento de rotação, como se mostra na 10.17b. Atomizadores de pressão com geometrias mais complexas encontram-se representados nas Figuras 10.17c e 10.17d, nos quais o método utilizado para a atomização inclui a colisão entre jactos de líquido, além da injeção do líquido a elevada pressão.

A primeira função de um atomizador de pressão é acelerar e desintegrar um jacto de líquido, conduzindo à dispersão das gotas resultantes de forma a constituírem um spray. O efeito dominante no processo de desintegração provém da turbulência do jacto de líquido. O princípio do funcionamento deste género de atomizadores é a conversão da energia de pressão contida no líquido em energia cinética das películas de líquido em movimento à saída do atomizador. Estas películas de líquido ficam sujeitas a forças de fricção ao serem injectadas num meio em repouso, o que provoca a sua desintegração em gotas. Os parâmetros determinantes da qualidade do spray neste tipo de atomizadores são o diâmetro do injector, o diferencial de pressão no injector, o caudal de líquido atomizado e as suas propriedades físicas.

Uma segunda categoria de atomizadores engloba os atomizadores de dois fluidos ("twin-fluid atomizers", na literatura inglesa). O mecanismo de atomização deste tipo de atomizadores, contrariamente ao dos atomizadores de pressão, baseia-se na desintegração de películas finas ou ligamentos de líquido a baixa velocidade sujeitos a efeitos consideráveis de fricção,

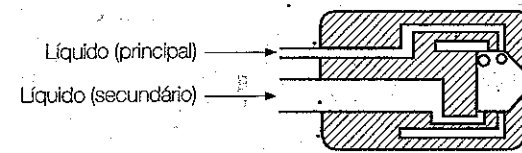
Figura 10.17
Atomizadores de pressão.



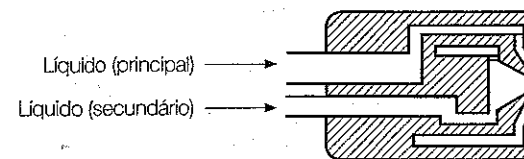
a) Atomizador simples de jacto cónico maciço



b) Atomizador com câmara de rotação de jacto cónico oco



c) Atomizador "duplex"



d) Atomizador de orifício duplo

quando expostos ao movimento de um gás a velocidades bastante elevadas. As Figuras 10.18 e 10.19 mostram esquematicamente vários atomizadores de dois fluidos, onde é patente a sua extrema diversidade. Consoante o contacto entre o líquido e o gás ocorra no interior do atomizador ou após a injeção de ambos os fluidos, assim se denominam por atomizadores de mistura interna (ver Figura 10.18a) ou atomizadores de mistura externa (ver Figura 10.18b). Nesta categoria de atomizadores, tem-se verificado experimentalmente que o processo de atomização é mais eficiente quando se expõe ambos os lados de uma película de líquido de pequena espessura a duas correntes de fluido a elevada velocidade, como no atomizador mostrado na Figura 10.18c. Neste caso, as fortes perturbações originadas na interface gás/líquido conduzem à rápida e eficiente desintegração do líquido. Importa, todavia, salientar que os atomizadores de película assistidos a gás apresentam geralmente geometrias extremamente complexas sendo, conseqüentemente, os seus custos de construção relativamente elevados.

Figura 10.18
Atomizadores de dois fluidos (ar-líquido).

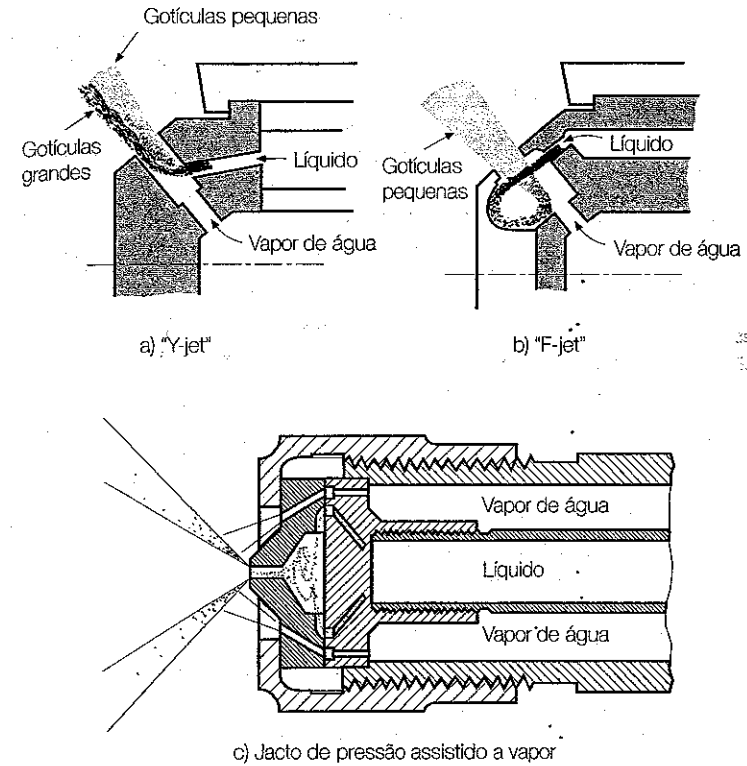
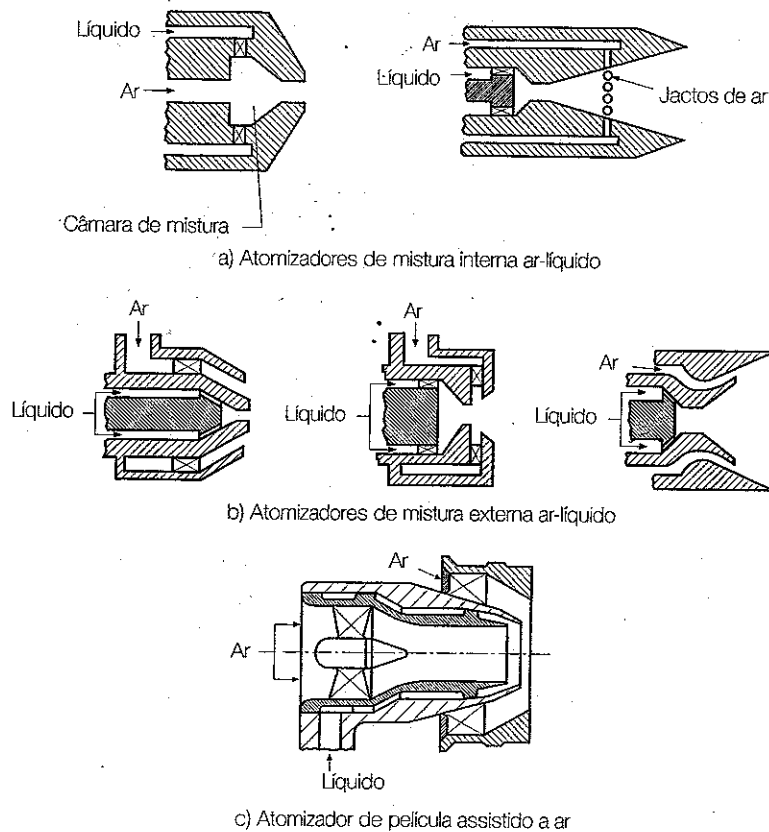


Figura 10.19
Atomizadores de dois fluidos (vapor de água-líquido).

Nos atomizadores de dois fluidos, a qualidade do spray obtido depende das propriedades físicas do líquido e do gás, da velocidade relativa entre os dois fluidos e da razão ar/líquido que passa pelo sistema de atomização.

Uma terceira categoria de atomizadores engloba os atomizadores rotativos, os quais utilizam a energia associada à força centrífuga. A Figura 10.20 mostra esquematicamente dois desses atomizadores. Nestes atomizadores, o líquido a atomizar é acelerado centrifugamente até atingir uma velocidade suficientemente elevada, sendo posteriormente descarregado para uma atmosfera gasosa através da aresta de um disco (ou copo) rotativo. O líquido encontra-se distribuído sob a forma de uma película fina em toda a superfície de rotação. De acordo com experiências efectuadas neste tipo de atomizadores (ver, por exemplo, Masters, 1988), a qualidade da atomização depende da velocidade periférica, do caudal de alimentação do líquido, das propriedades do líquido atomizado e da geometria do atomizador.

Finalmente, uma quarta categoria de atomizadores engloba os atomizadores sónicos, cuja utilização tem vindo a aumentar nos anos mais recentes.

Esta mudança é o resultado da necessidade, cada vez maior, de produzir sprays com fluidos menos vulgares, cuja atomização não é possível com o uso dos mecanismos mais convencionais. Os referidos fluidos são os fluidos não-Newtonianos e os fluidos com viscosidade excessivamente elevada e com longas cadeias atômicas na sua estrutura molecular. A desintegração destes fluidos é conseguida à custa da excitação sônica ou ultra-sônica da sua estrutura molecular. Este tipo de atomizadores transcende o âmbito do presente texto; no entanto, detalhes da sua construção e aplicação podem encontrar-se no texto de Masters (1988).

Importa notar que muitos sistemas práticos de atomização utilizam combinações dos métodos acima referidos, constituindo os chamados atomizadores híbridos. Uma excelente revisão dos diversos tipos de atomizadores pode ser encontrada em Lefebvre (1989).

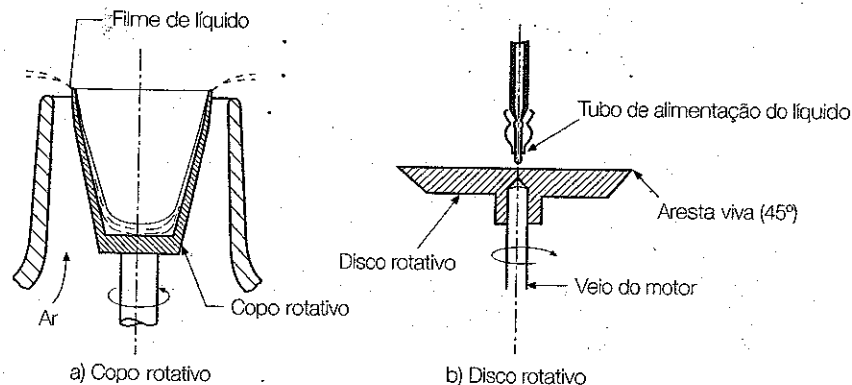
10.3.3 Distribuição dos diâmetros das gotas em sprays

Devido à natureza aleatória do processo da atomização, a maioria dos atomizadores produzem gotas com diâmetros que variam desde poucos micrómetros até cerca de 300-400 μm . Consequentemente, os sprays são geralmente caracterizados por um diâmetro médio das gotas e, mais precisamente, pela distribuição dos diâmetros das gotas. Os métodos usados para quantificar esses parâmetros são resumidos nos parágrafos seguintes.

Funções de distribuição dos diâmetros das gotas

Dado que uma boa representação da distribuição dos diâmetros das gotas num spray requer um grande número de amostras, vários investigadores optaram por recorrer a funções de distribuição (ver, por exemplo, Rosin e

Figura 10.20
Atomizadores rotativos.



Rammler, 1933, Nukiyama e Tanasawa, 1939, Mugele e Evans, 1951) para quantificar essa distribuição. Essas funções são baseadas ou na probabilidade ou em considerações empíricas e contêm somente alguns parâmetros, os quais podem ser obtidos a partir de um pequeno número de dados experimentais. A função de Rosin-Rammler, de origem empírica, é, talvez, a mais largamente usada e é expressa da seguinte forma

$$1 - V = \exp \left[- \left(\frac{D}{X} \right)^N \right] \quad (10.108)$$

em que V é a fracção volumica de gotas com diâmetros inferiores a D , e X e N são os dois parâmetros que caracterizam a função de distribuição. X é um diâmetro representativo (ver abaixo) - gotas com diâmetros inferiores a X representam 63,2% do volume total de líquido do spray - e N é um parâmetro adimensional indicador da uniformidade da distribuição dos diâmetros das gotas do spray. Assim, quanto mais elevado o valor de N , mais uniforme é o spray em termos de diâmetros das gotas.

Para informações adicionais acerca de funções de distribuição dos diâmetros das gotas sugere-se ao leitor o texto de Lefebvre (1989).

Diâmetros médios

O desempenho de um atomizador pode também ser quantificado em termos de diâmetros médios das gotas. Na literatura da especialidade pode ser encontrado um grande número de definições de diâmetro médio, de acordo com cada aplicação particular. Mugele e Evans (1951) generalizaram o conceito de diâmetro médio da seguinte forma

$$(D_{ab})^{a-b} = \frac{\int_{D_{min}}^{D_{max}} D^a \left(\frac{dN}{dD} \right) dD}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} D^b \left(\frac{dN}{dD} \right) dD} \quad (10.109)$$

em que D_{min} e D_{max} são os diâmetros mínimo e máximo das gotas, respectivamente, e a e b são os parâmetros que especificam o tipo de diâmetro médio.

Uma forma discretizada da equação (10.109) é

$$D_{ab} = \left(\frac{\sum N_i D_i^a}{\sum N_i D_i^b} \right)^{\frac{1}{a-b}} \quad (10.110)$$

em que N_i é o número de gotas no intervalo de diâmetros i e D_i é o diâmetro médio do intervalo i . Por exemplo, para $a = 1$ e $b = 0$ resulta

$$D_{10} = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (10.111)$$

que é o diâmetro médio linear do spray. Para $a = 3$ e $b = 2$ vem

$$D_{32} = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2} \quad (10.112)$$

que é o diâmetro da gota cuja razão volume/área superficial é igual à razão de todo o spray. Este diâmetro médio, conhecido como o diâmetro médio de Sauter (*SMD*), é largamente usado para caracterizar sprays de combustíveis líquidos devido à sua importância para o cálculo de taxas de evaporação e combustão.

Diâmetros representativos

O desempenho de um atomizador pode também ser descrito através do uso de diâmetros representativos, os quais indicam a percentagem do volume total de gotas do spray com diâmetro inferior a um dado valor – o diâmetro representativo. Além de X , definido na equação (10.108), o diâmetro representativo mais utilizado é o diâmetro médio mássico (*MMD* ou $D_{0,5}$) – gotas com diâmetro inferior a *MMD* representam 50% do volume total de líquido do spray. A Figura 10.21 mostra a localização de vários diâmetros representativos (e, também, do *SMD*) numa curva de distribuição dos diâmetros das gotas do tipo Rosin-Rammler.

É importante realçar a diferença entre diâmetros médios e diâmetros representativos. Por exemplo, enquanto o *SMD* permite comparações absolutas entre diferentes sprays (embora não defina completamente a distribuição dos diâmetros das gotas), o *MMD* não fornece uma ideia segura a respeito da qualidade do spray em termos dos diâmetros das suas gotas.

10.3.4 Caracterização de sprays. Estudos experimentais

A caracterização de um spray produzido por um dado atomizador envolve o conhecimento das seguintes propriedades: diâmetro médio das gotas, distribuição dos diâmetros das gotas, padrão do spray, isto é, distribuição da massa de líquido atomizado numa secção do spray normal ao eixo do atomizador (ver Figura 10.22) e ângulo do spray (ver Figura 10.23).

Tal como foi referido anteriormente, o desempenho de um atomizador, tipificado pela qualidade da atomização, é habitualmente expresso em

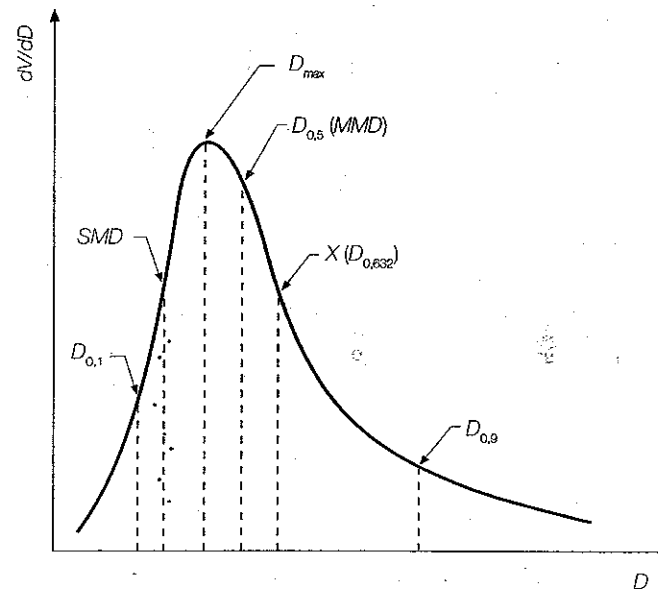


Figura 10.21
Localização de vários diâmetros representativos.

termos de diâmetros médios. Entre as várias definições de diâmetro apresentadas na secção 10.3.3, o *SMD* é o mais utilizado em combustão. Infelizmente, o conhecimento dos processos físicos envolvidos na atomização, a despeito dos inúmeros estudos fundamentais existentes na literatura da especialidade (ver secção 10.3.1), é insuficiente para o estabelecimento de equações para os diâmetros médios derivadas dos princípios básicos. Assim, não é de estranhar que a maioria dos estudos existentes na literatura tenham tido como principal objectivo a determinação dos diâmetros das gotas produzidas por atomizadores, recorrendo à experimentação. Estes estudos têm, no entanto, permitido obter informações importantes no que

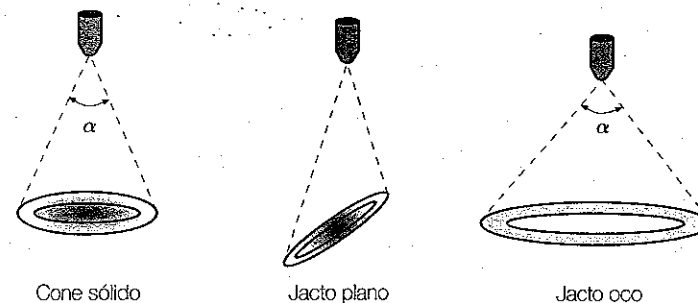
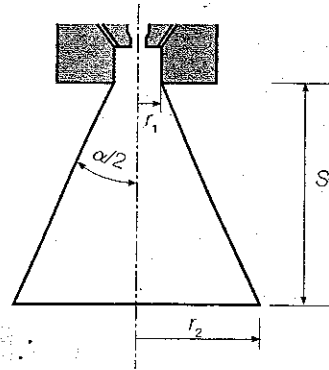


Figura 10.22
Padrões típicos de sprays.

Figura 10.23

Definição do ângulo de um spray: $\alpha/2 = \arctg [(r_2 - r_1)/S]$.



diz respeito aos parâmetros que influenciam a qualidade da atomização como, por exemplo, as propriedades do líquido e do fluido de atomização, as condições do meio circundante e a geometria e dimensões do atomizador. Os parágrafos seguintes resumem alguns desses estudos.

No caso dos atomizadores de pressão (ver Figura 10.17) foi verificado experimentalmente por vários autores que o *SMD* aumenta proporcionalmente com o aumento da tensão superficial e viscosidade do líquido, e do número do escoamento (*FN*). Por outro lado, o *SMD* aumenta proporcionalmente com a diminuição do valor da queda de pressão do líquido no atomizador (Δp_{liq}) e da massa volúmica do fluido de atomização através dos seus valores de pressão e temperatura. Saliente-se que *FN* está intimamente ligado com a dimensão do orifício de descarga do líquido sendo definido da seguinte forma:

$$FN = \frac{\dot{m}_{liq}}{\sqrt{\Delta p_{liq} \rho_{liq}}} \quad (10.113)$$

em que \dot{m}_{liq} é o caudal mássico do líquido.

Wang e Lefebvre (1987) conduziram um estudo para o atomizador de pressão representado na Figura 10.17b, tendo obtido a seguinte correlação semi-empírica para a previsão do *SMD*:

$$SMD = A \left(\frac{\sigma_{liq} \mu_{liq}^2}{\rho_{ar} \Delta p_{liq}^2} \right)^{0,25} [t \cos(\alpha/2)]^{0,25} + B \left(\frac{\sigma_{liq} \rho_{liq}}{\rho_{ar} \Delta p_{liq}} \right)^{0,25} [t \cos(\alpha/2)]^{0,75} \quad (10.114)$$

em que *A* e *B* são constantes que dependem das características geométricas do atomizador e *t* é a espessura do filme de líquido à saída do orifício de descarga do atomizador, cujo valor pode ser obtido através de:

$$t = 2,7 \left[\frac{d_o FN \mu_{liq}}{(\Delta p_{liq} \rho_{liq})^{0,5}} \right]^{0,25} \quad (10.115)$$

em que d_o representa o diâmetro do orifício de descarga do atomizador.

A equação (10.114) foi obtida com base em considerações físicas sobre os mecanismos básicos envolvidos na atomização de pressão: Partindo da ideia de que a desintegração de um jacto líquido, emanando de um orifício, é causada simultaneamente por forças aerodinâmicas superficiais e forças turbulentas (ou outras forças hidrodinâmicas de carácter desintegrante), Wang e Lefebvre (1987) supuseram que o diâmetro médio das gotas do spray era o resultado da soma de duas parcelas. O primeiro termo do segundo membro da equação (10.114), que promove o aparecimento de ondulações à superfície do líquido, representa o efeito das forças hidrodinâmicas e aerodinâmicas no processo de atomização. O segundo termo do segundo membro da equação (10.114) representa o efeito das forças aerodinâmicas na conversão de protuberâncias superficiais em ligamentos e depois em gotas, motivado pela elevada diferença entre as velocidades do líquido e do ar.

Como foi referido anteriormente, nos atomizadores de dois fluidos, o mecanismo de atomização baseia-se na desintegração de películas finas de líquido, a baixa velocidade, sujeitas a efeitos consideráveis de fricção, quando expostas ao movimento de um gás a velocidades bastante elevadas. Apesar da grande diversidade das suas geometrias, é possível identificar na literatura dois grupos distintos de atomizadores de dois fluidos: (i) atomizadores de película assistidos a gás e (ii) atomizadores de jacto plano assistidos a gás.

Os atomizadores de película assistidos a gás são, de longe, os que têm merecido maior atenção por parte dos investigadores, cabendo aqui destacar os trabalhos notáveis conduzidos por Rizkalla e Lefebvre (1975a, 1976b) e Jasuja (1979) para atomizadores semelhantes ao representado na Figura 10.18c. De uma forma geral, esses estudos conduziram ao estabelecimento de correlações empíricas para a previsão do *SMD*. Todavia, face à grande diversidade das geometrias dos atomizadores estudados e, também, aos diferentes métodos usados para determinar experimentalmente os diâmetros médios, alguns dos quais estão hoje completamente ultrapassados, não surpreende que, em geral, cada correlação se aplique somente ao caso particular do atomizador para o qual foi derivada e somente na gama de variação das variáveis estudadas.

Apesar disso, Lefebvre (1980) derivou uma correlação básica geral para a previsão do *SMD* de sprays produzidos por atomizadores de película assistidos a gás. A partir da análise do vasto conjunto de dados disponíveis na literatura para este tipo de atomizadores, Lefebvre (1980) notou que, para líquidos com baixa viscosidade, os principais parâmetros que afectam o *SMD* são a tensão superficial do líquido, a massa volúmica do fluido de atomização e a sua velocidade, enquanto para líquidos com elevada viscosidade, o impacto das propriedades do fluido de atomização no *SMD* são significativamente menos importantes que as propriedades do líquido, especialmente a viscosidade. Baseado nestas observações, Lefebvre (1980) propôs que o diâmetro médio do spray fosse o resultado da soma de duas parcelas: uma dominada pela massa volúmica e velocidade do fluido de atomização e outra dominada pela viscosidade do líquido. Saliente-se que a primeira parcela é função do número de Weber e a segunda depende do número de Ohnesorge. Recorrendo à análise dimensional, Lefebvre (1980) estabeleceu a seguinte equação:

$$\frac{SMD}{L_c} = A \left(\frac{\sigma_{liq}}{\rho_{ar} u_{rel}^2 L_d} \right)^{0,5} \left(1 + \frac{\dot{m}_{liq}}{\dot{m}_{ar}} \right) + B \left(\frac{\mu_{liq}^2}{\sigma_{liq} \rho_{liq} L_d} \right)^{0,5} \left(1 + \frac{\dot{m}_{liq}}{\dot{m}_{ar}} \right) \quad (10.116)$$

em que *A* e *B* são constantes que dependem das características geométricas do atomizador, *L_c* é uma dimensão característica do atomizador e *L_d* é uma dimensão característica do atomizador na zona onde o líquido contacta pela primeira vez com o fluido de atomização. Actualmente, esta forma de equação é a que prevê com mais sucesso o *SMD* de sprays produzidos por atomizadores de película assistidos a gás.

Subsequentemente, diversos autores usaram formas de equações semelhantes à equação (10.116) para prever o *SMD* de sprays produzidos por atomizadores de jacto plano assistidos a gás com relativo sucesso (ver, por exemplo, Rizk e Lefebvre, 1984). Este facto, combinado com forte evidência fotográfica revelada por Farago e Chigier (1990), sugere que os eventos determinantes na desintegração de líquidos em gotas usando atomizadores de película ou de jacto plano assistidos a gás são semelhantes e tem incentivado a aplicação desta forma de equação a atomizadores de jacto plano assistidos a gás (ver, por exemplo, Costa, 1992).

Tal como referido na secção 10.3.2, no caso dos atomizadores rotativos (Figura 10.20), a qualidade da atomização depende da velocidade periférica, do caudal de alimentação do líquido, das propriedades do líquido atomizado e da geometria do atomizador. À semelhança dos atomizadores de pressão e de dois fluidos, também este tipo de atomizadores foi objecto de inúmeros estudos experimentais, os quais conduziram ao estabelecimento de várias correlações semi-empíricas para a previsão do *SMD* (Lefebvre, 1989). A correlação mais interessante é, talvez, a seguinte

$$SMD = 0,26 N^{-0,79} \bar{V}_{liq}^{0,32} d^{-0,69} \rho_{liq}^{-0,29} \sigma_{liq}^{0,26} \left(1 + 1,027 \mu_{liq}^{0,65} \right) \quad (10.117)$$

uma vez que inclui todos os parâmetros relevantes que afectam o processo de atomização em atomizadores rotativos. Na equação (10.117), *N* é a velocidade de rotação do disco (ou copo) em rad/s, \bar{V}_{liq} é o caudal volúmico de líquido e *d* é o diâmetro do disco (ou copo).

10.4 COMBUSTÃO DE SPRAYS

A modelação teórica do comportamento de chamas de sprays em câmaras de combustão tem grande importância no projecto e/ou melhoramento de sistemas industriais de queima uma vez que, desta forma, muitos parâmetros operacionais podem ser rapidamente testados com muito menores custos do que em protótipos laboratoriais. Não é, pois, de estranhar a existência de inúmeros estudos efectuados sobre a queima de combustíveis líquidos, os quais incluíram não só a análise da evaporação e combustão de gotas isoladas, discutida na secção 10.2, mas também de sprays, mais ou menos densos, revistos por Williams (1973, 1976, 1990), Chigier (1976), Faeth (1977, 1983, 1987), Law (1982), Sirignano (1983) e Lawn *et al.* (1987), entre outros.

O fenómeno de combustão de um spray resultante da atomização de um combustível líquido é extremamente complexo. O trabalho de investigação nesta área originou a formulação de duas teorias fundamentais para a combustão de um spray. A primeira teoria, baseada em experiências efectuadas com gotas isoladas, assume que a combustão de um spray deve ser analisada como a combustão de um conjunto de gotas isoladas. Contudo, uma série de estudos experimentais com chamas de sprays revelaram que a maioria das gotas não arde individualmente com a presença de uma chama envolvente, tendo conduzido a uma segunda teoria. Com efeito, os referidos trabalhos revelaram que a chama envolvia o spray e resultava da nuvem de vapor de combustível, proveniente da evaporação das gotas, ardendo sob a forma de uma chama de difusão turbulenta. No entanto, a taxa de evaporação das gotas de um spray pode ser calculada com base nos resultados obtidos nas experiências de gotas individuais, sujeitas a um processo de evaporação numa atmosfera a temperatura elevada. De acordo com Chigier (1976), as gotas evaporam na região rica da mistura onde as temperaturas são significativamente mais baixas que o valor da temperatura na frente de chama. O calor proveniente da chama que é recebido por uma gota é convertido em energia interna, aumentando a sua temperatura e provocando a sua evaporação. A taxa de evaporação que ocorre à superfície da gota está restringida pelo calor que esta recebe e pelo nível da concentração de vapor de combustível que rodeia a gota. Em suma, se por um lado a combustão de um spray não deve ser

Motores de explosão e motores Diesel

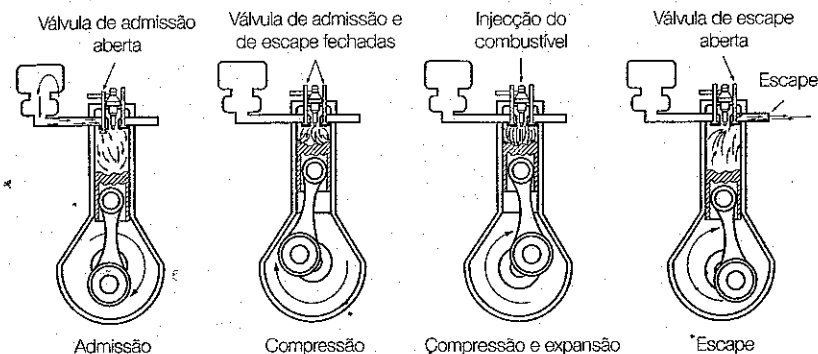
Os motores de explosão e motores Diesel são equipamentos que utilizam geralmente combustíveis fósseis e que convertem a energia térmica libertada na queima desses combustíveis no interior de um ou mais cilindros, em energia mecânica. Uma vez que a combustão se dá num espaço confinado, são também designados por motores de combustão interna. Os motores de explosão são utilizados sobretudo em veículos automóveis ligeiros, quer para transporte de passageiros quer para outros fins (por exemplo, máquinas agrícolas ou de transporte



de carga em unidades industriais de pequena dimensão onde a sua simplicidade funcional, compactidade e peso são mais relevantes do que o custo operacional). Os motores Diesel têm uma gama mais vasta de potências e de aplicações, desde os motores de grande potência, que podem atingir vários MW, e que são utilizados para propulsão de navios ou geração de energia eléctrica, até pequenos motores para diversas aplicações industriais, cuja potência é da ordem de 1 kW. Os veículos automóveis estão geralmente equipados com um motor de explosão ou um motor Diesel. A nível da combustão, as principais diferenças entre os motores de explosão e os motores Diesel reside no facto de os primeiros utilizarem geralmente a gasolina como combustível e de a ignição se dar por acção de uma faísca, enquanto nos segundos o combustível é geralmente o gasóleo e a ignição é espontânea, aproveitando a elevada pressão a que o ar é sujeito durante a fase de compressão.

Nos motores de explosão, o combustível (gasolina) é armazenado num depósito, de onde é aspirado por acção de uma bomba de combustível, e conduzido ao sistema de alimentação (carburador ou injectores electrónicos de combustível). Num sistema de alimentação com carburador, a gasolina é pulverizada no carburador em gotículas que se evaporam parcialmente e se misturam com o ar de combustão, formando uma mistura relativamente homogénea de ar e vapor de combustível, com a estequiometria requerida. Nos sistemas de injeção electrónica, mais modernos, a estequiometria da mistura vapor de combustível/ar é controlada de um modo mais preciso, permitindo economizar combustível assim como controlar as emissões de poluentes pelo escape.

Nos veículos automóveis, o ciclo de funcionamento mais comum em motores de explosão é o de quatro tempos. No primeiro tempo dá-se a admissão da mistura explosiva. Mantendo a válvula de admissão aberta e a válvula de escape fechada, a mistura reactiva proveniente do sistema de alimentação é aspirada para o cilindro à medida que o êmbolo desce do ponto morto superior (PMS) até ao ponto morto inferior (PMI). A válvula de admissão fecha quando o êmbolo se encontra próximo do PMI. No segundo tempo, a mistura reactiva é comprimida e a sua temperatura aumenta à medida que o êmbolo se desloca do PMI para o PMS. Quando o êmbolo se encontra de novo próximo do PMS dá-se a ignição da mistura reactiva através de uma faísca eléctrica.



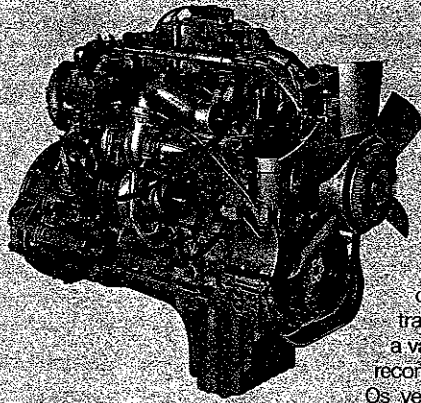
Motor de combustão interna Diesel a 4 tempos.

A chama propaga-se a toda a mistura desde o ponto de ignição, de tal modo que a mistura que ainda não sofreu combustão é comprimida pela expansão dos gases queimados. É desejável que não ocorra ignição espontânea da mistura ainda por queimar, isto é, que não se dê a detonação ("knocking") dessa mistura (ver caixa "Explosões, deflagrações, detonações e... detonações" na página 235).

Durante o terceiro tempo, a expansão dos produtos de combustão provoca novamente a descida do êmbolo até ao PMI. Este terceiro tempo, durante o qual a energia química libertada na combustão é convertida em energia mecânica, é o único que produz trabalho útil. Durante os restantes tempos, a energia acumulada no volante (disco pesado localizado numa das extremidades da cambota, que acumula energia mecânica durante o terceiro tempo) é libertada, mantendo o movimento de rotação da cambota com velocidade constante. A válvula de escape abre quando o êmbolo se encontra próximo do PMI e, durante o quarto tempo, o êmbolo sobe até ao PMS, expulsando os produtos de combustão do cilindro para o sistema de escape. Quando o êmbolo se encontra próximo do PMS, a válvula de escape fecha e a de admissão abre, repetindo-se o ciclo.

Nos motores Diesel, o combustível (gasóleo) é armazenado num depósito e transportado para a bomba de injeção por acção de uma bomba de alimentação do combustível. A bomba de injeção envia a quantidade de combustível necessária para os injectores que pulverizam o combustível em gotículas que são injectadas no seio do ar quente, comprimido, directamente no cilindro ou numa pré-câmara.

Nos motores Diesel a quatro tempos, o ar é aspirado para dentro do cilindro durante o primeiro tempo, mantendo a válvula de admissão aberta e a de escape fechada. A válvula de admissão começa a fechar quando o êmbolo se aproxima do PMI e acaba de fechar já no segundo tempo, quando o êmbolo sobe e comprime o ar no interior do cilindro, o que provoca um aumento da temperatura do ar. Quando o êmbolo se encontra próximo do PMS, o combustível é injectado, sofrendo ignição espontânea em contacto com o ar quente e comprimido algum tempo após a injeção, da ordem de milissegundos, designado por tempo de atraso à ignição. Este tempo de atraso deve-se à necessidade de o combustível injectado se evaporar, mis-



turar com o oxigênio e, finalmente, ocorrer a ignição espontânea. A expansão dos produtos de combustão provoca a desida do êmbolo durante o terceiro tempo do ciclo; abrindo-se a válvula de escape quando o êmbolo está quase a atingir o P.M.I. Os produtos da combustão vão sendo expulsos, especialmente durante a subida do êmbolo durante o quarto tempo. Quando o êmbolo se encontra de novo na vizinhança do P.M.S. fecha-se a válvula de escape e abre-se a de admissão, recomeçando o ciclo.

Os veículos automóveis estão equipados com vários cilindros, de modo que os tempos motores se encontram desfasados nos vários cilindros, possibilitando desta forma um funcionamento mais suave e equilibrado do motor. O êmbolo de cada cilindro encontra-se ligado à cambota através de uma biela, que transforma o movimento linear do êmbolo no movimento circular da cambota, o qual é transmitido às rodas de tracção, proporcionando a deslocação do veículo.

O rendimento de combustão nos motores de explosão é limitado pela razão de compressão, que não deverá exceder um certo limite acima do qual o combustível tem tendência a detonar ("knocking" na literatura inglesa), pelo intervalo de tempo em que se dá a combustão; pela velocidade de propagação da chama em misturas pobres; pela mistura não queimada que fica aprisionada nas folgas do motor; pela dissociação dos produtos da combustão; pela perda de calor através das paredes do cilindro e pela energia não aproveitada dos gases de escape. Estes três últimos factores contribuem também para a diminuição do rendimento nos motores Diesel. O rendimento dos motores de explosão e Diesel é ainda influenciado por outros factores, tais como, por exemplo, a perda de carga em válvulas e nas condutas.

Os motores Diesel têm um rendimento maior do que os motores de explosão com idêntica potência, essencialmente devido a maior razão de compressão com que operam e à inexistência de perda de carga introduzida pela borboleta presente nos motores de explosão; permitindo uma maior economia de combustível. Contudo, os motores Diesel são mais pesados, ruidosos e caros do que os motores de explosão e apresentam maiores problemas de emissões de poluentes, particularmente NO_x e fuligem, se bem que haja actualmente métodos que permitem emissões relativamente baixas destes poluentes. Em contrapartida, emitem menos monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e dióxido de carbono.

O rendimento dos motores de explosão e Diesel pode ser melhorado recorrendo à sobrealimentação, que consiste em comprimir o ar de admissão, através de um compressor (accionado através da energia libertada na combustão e transmitida à cambota) ou de um turbocompressor (em que o compressor é accionado por uma turbina onde se expandem os gases de escape do motor), de modo a aumentar a turbina onde se expandem os gases de escape do motor), de modo a aumentar o caudal introduzido nos cilindros. Uma vez que o compressor aumenta a temperatura do ar, é conveniente arrefecê-lo após ser comprimido, através de um arrefecedor de ar ("intercooler" na literatura inglesa) colocado a jusante do compressor, na conduta de admissão de ar aos cilindros.

simulada como a combustão de um conjunto de gotas individuais, por outro lado o cálculo da taxa de evaporação das gotas de um spray deve basear-se nas leis físicas obtidas para gotas isoladas.

10.4.1 Combustão de sprays em geometrias simples

As chamas de sprays de combustíveis líquidos usadas em equipamentos industriais constituem sistemas extremamente complexos em resultado de diversos factores, tais como a complexidade do escoamento na câmara de combustão, a transmissão de calor durante o processo de combustão e a heterogeneidade dos diâmetros das gotas que constituem o spray, entre outros. Em textos com carácter introdutório, como o presente, é habitual assumir que o sistema é unidimensional. Nestas condições, a chama pode ser considerada como um sistema reactivo no qual as suas propriedades (velocidade, temperatura, etc...) variam somente na direcção do escoamento, sendo constantes em qualquer secção perpendicular à direcção do escoamento.

A natureza geral dos processos presentes na combustão de sprays heterogéneos, no caso unidimensional acima referido, encontra-se esquematizada na Figura 10.24 para o caso de um spray ultra-diluído. Como se pode observar, a combustão de cada gota que constitui o spray ocorre individualmente, como uma chama de difusão, apresentando a chama uma cor amarela. A combustão de sprays também pode ocorrer de forma efectivamente homogénea no caso de as gotas evaporarem à medida que se aproximam da frente de chama como se encontra esquematizado na Figura 10.25. Neste caso, tem-se, na realidade, a combustão de uma nuvem de vapor de combustível, proveniente da evaporação das gotas, em vez da combustão de gotas isoladas. Este tipo de chama apresenta uma cor azul e está associada a sprays de combustíveis líquidos fortemente voláteis (por exemplo, combustíveis para aviação) com diâmetros de gotas iniciais relativamente pequenos (por exemplo, $10 \mu\text{m}$).

No caso da combustão de sprays heterogéneos (Figura 10.24), as gotas, à medida que se aproximam da frente de chama, são pré-aquecidas e evaporam parcialmente. Ao atingirem a zona da chama, a sua temperatura aumenta rapidamente e, conseqüentemente, inicia-se o processo de combustão do vapor de combustível. Assim, a zona da chama estabelece-se entre, por um lado, a mistura fria de combustível e oxidante e, por outro lado, os produtos de combustão. Se admitirmos escoamento unidimensional, a frente de chama é plana. Note, no entanto, que a natureza dos produtos de combustão depende significativamente das propriedades do spray, isto é, das características de atomização do líquido. Com efeito, no caso de o processo de atomização produzir gotas com diâmetros relativamente grandes, a evaporação e combustão destas gotas poderá não se completar na zona principal de reacção e, assim, vapor de combustível, ou mesmo gotas, poderão penetrar na região dos produtos de combustão. Se, pelo contrário, todas as gotas resul-

tantes do processo de atomização forem suficientemente pequenas, teremos uma situação muito próxima das chamas de pré-mistura de combustíveis gasosos tratadas nos Capítulos 7 e 9, uma vez que a reduzida dimensão das gotas potencia a sua evaporação completa na zona de pré-aquecimento, localizada a montante da frente de chama.

As primeiras formulações matemáticas da combustão de sprays em sistemas de queima eram baseadas em modelos unidimensionais do tipo mostrado na Figura 10.24. Apesar de hoje em dia esses modelos simplificados terem sido largamente substituídos por modelos bidimensionais e tridimensionais que permitem a análise de configurações mais complexas, aqueles são ainda usados em muitas circunstâncias, sendo extremamente úteis para ilustrar os princípios básicos da combustão de sprays.

10.4.2 Modelos de combustão em grupo

Um aspecto essencial na combustão de sprays é estabelecer se esse processo é controlado pela combustão de um conjunto de gotas isoladas, cada uma com a presença de uma chama envolvente ou, pelo contrário, pela combustão de vapor de combustível, envolvendo o spray, proveniente da evaporação de uma nuvem de gotas. Em sprays ultra-diluídos de combustíveis líquidos com baixa volatilidade é altamente provável a ocorrência de combustão de gotas de forma isolada. A formulação e solução para uma gota isolada de combustível foi apresentada na secção 10.2. Nesta secção, vamos introduzir o conceito da combustão em grupo de nuvens de gotas, o qual é especialmente útil na combustão de sprays densos em motores de combustão interna, câmaras de combustão de turbinas a gás e fornalhas industriais. Com

Figura 10.24
Modelo simplificado
para a combustão
de sprays heterogé-
neos.

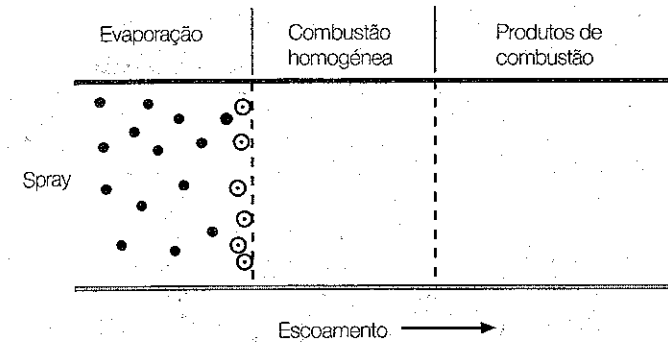
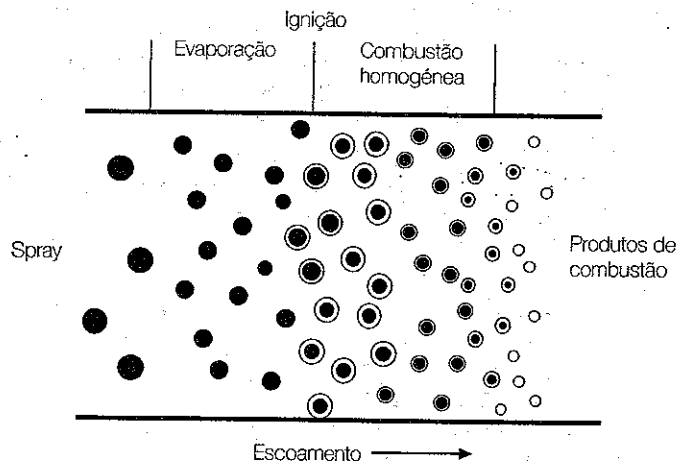


Figura 10.25
Modelo simplificado
para a combustão
de sprays homogé-
neos.

efeito, a combustão de sprays de gotas de combustíveis líquidos pode ser profundamente afectada pela interacção entre gotas, à qual pode impedir a adequada mistura vapor de combustível/oxidante originando, assim, misturas não inflamáveis, deficientes em ar, em várias regiões dos sprays. Por outro lado, a presença de um grande número de gotas tende a diminuir a temperatura do escoamento bifásico. Os efeitos combinados das baixas concentrações de oxigénio e do "quenching" térmico tornam as regiões densas dos sprays não inflamáveis.

Chiu e colaboradores (ver, por exemplo, Chiu e Liu, 1977, Chiu *et al.*, 1982) desenvolveram uma série de modelos de combustão em grupo para estudar o modo de combustão de nuvens de gotas em sprays densos. Os seus modelos foram, em grande parte, baseados nos trabalhos experimentais de Onuma e Ogasawara (1975), os quais observaram uma similaridade estrutural entre duas chamas diferentes: uma de um querosene líquido e outra de um combustível gasoso. Estes autores sugeriram que a combustão do spray de querosene era limitada pela taxa de mistura entre o vapor de combustível e o ar, e não pela taxa de evaporação das gotas (note, todavia, que para combustíveis líquidos com menor volatilidade e gotas com maiores diâmetros, a evaporação da gota é um dos factores determinantes na combustão de sprays). Chigier e colaboradores (ver, por exemplo, Chigier, 1977) forneceram evidência experimental adicional da combustão em grupo. Estes investigadores conduziram uma série de estudos experimentais sistemáticos em chamas de sprays produzidos por atomizadores de pressão e atomizadores de dois fluidos, tendo observado a existência de regiões com baixas concentrações de oxigénio e baixas temperaturas no interior dos sprays. A existência de regiões com estas características no interior dos sprays causa o deslocamento da chama para as fronteiras exteriores do spray. De acordo com a teoria da combustão em grupo de Chiu e colaboradores, o comportamento colectivo das gotas em sprays líquidos origina uma mistura rica em combustível na região do núcleo do spray, a qual não é inflamável devido à

penetração insuficiente de ar. O transporte radial do vapor de combustível por convecção e difusão conduz à formação de misturas inflamáveis a uma certa distância da linha central do spray, as quais queimam como chamas de difusão.

A medida que as gotas se afastam da região densa do núcleo do spray, a distância entre gotas aumenta e os seus tamanhos diminuem, de tal forma que a concentração de oxidante aumenta. Nestas circunstâncias, a combustão de algumas gotas pode ocorrer de forma individual ou em grupo. Nos modelos de combustão em grupo, o comportamento colectivo das gotas origina uma região heterogénea interna e uma região homogénea exterior.

Uma das características notáveis da combustão em grupo de uma nuvem de gotas é a possibilidade de ocorrência de quatro modos de combustão, a saber: combustão na fronteira externa ("external sheath combustion", na literatura inglesa), combustão em grupo externo ("external group combustion", na literatura inglesa), combustão em grupo interno ("internal group combustion", na literatura inglesa) e combustão de gotas isoladas. A ocorrência de cada um destes modos de combustão numa nuvem de gotas ou spray é determinada pelo chamado número de combustão em grupo ("group combustion number", na literatura inglesa), G . Este representa a razão entre a taxa de evaporação da gota e o transporte das espécies gasosas por difusão, sendo definido da seguinte forma (Kuo, 1986):

$$G = 3 \left(1 + 0,276 \text{Re}_{d,s,ref}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \right) \text{Le} N^{2/3} \left(\frac{r_{s,ref}}{d} \right) \quad (10.118)$$

em que $\text{Re}_{d,s,ref}$ é o número de Reynolds da gota, Sc é o número de Schmidt, Le é o número de Lewis, N é o número total de gotas presentes na nuvem, $r_{s,ref}$ é o raio de referência da gota (ver Kuo, 1986) e d é a distância média entre duas gotas. O número adimensional G representa o grau de interacção entre as duas fases (gasosa e líquida), e serve para distinguir interacções fortes e fracas.

A Figura 10.26 mostra esquematicamente os quatro modos de combustão possíveis numa nuvem de gotas. De acordo com os estudos de Chiu e colaboradores, em sprays com $G > 10^2$, o modo que prevalece é o da combustão na fronteira externa (Figura 10.26a), o qual consiste numa nuvem interna de gotas, não evaporando, rodeada por uma camada de gotas em evaporação, com a chama de difusão localizada a uma dada distância da fronteira do spray. Sprays com valores de G elevados apresentam, em geral, elevadas taxas de queima em grupo e baixas temperaturas na região do núcleo do spray. No caso de sprays com valores de G entre 10^{-1} a 1 e 10^2 prevalece o modo de combustão em grupo externo (Figura 10.26b). Neste caso, a zona do spray consiste numa nuvem interna de gotas em evaporação com a chama de difusão localizada a uma dada distância da fronteira do spray. Para sprays que

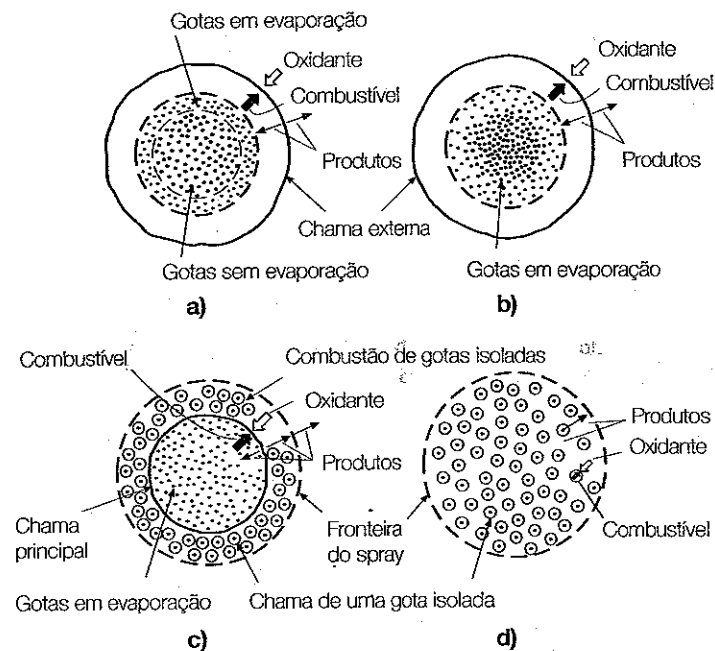


Figura 10.26 Representação esquemática dos modos de combustão em grupo. a) Combustão na fronteira externa; b) Combustão em grupo externo; c) Combustão em grupo interno; d) Combustão de gotas isoladas. (Adaptado de Chiu et al., 1982.)

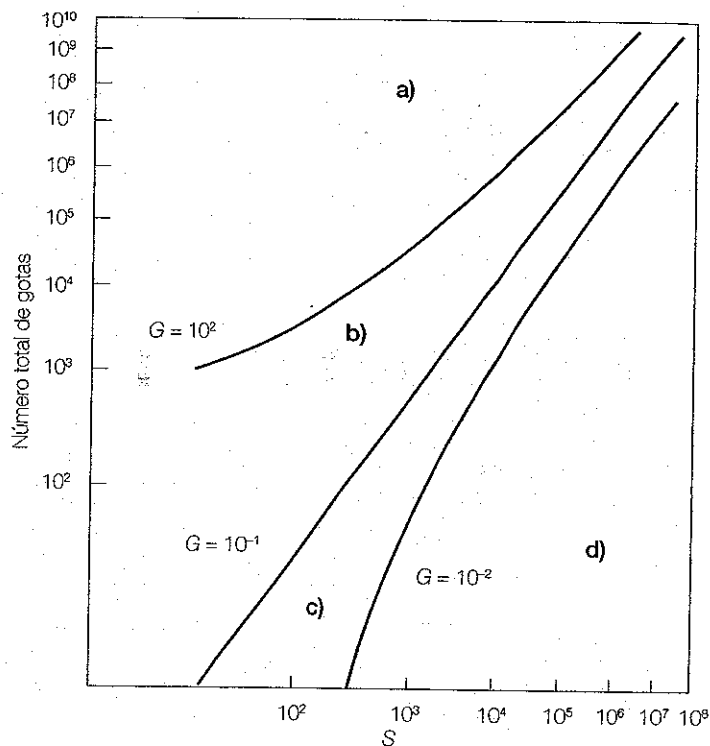
apresentem valores de G entre 10^{-2} e 10^{-1} a 1, ocorre o modo de combustão em grupo interno (Figura 10.26c), caracterizado por uma zona interna de pré-aquecimento e uma zona exterior de combustão. Na zona interna, as gotas evaporam sem combustão. O vapor de combustível assim gerado difunde-se para a zona exterior onde se mistura com o oxidante e se estabelece uma chama envolvendo o spray. As gotas presentes na zona exterior têm acesso ao oxidante e, assim, a combustão de cada gota pode ocorrer de forma isolada, tal como descrito pela teoria clássica da combustão da gota. Para valores muito baixos de G ($< 10^{-2}$), este modo é substituído pelo modo de combustão de gotas isoladas em toda a estrutura do spray (Figura 10.26d).

A Figura 10.27 identifica os modos de combustão em grupo numa nuvem de gotas num gráfico que representa o número total de gotas presentes no spray, ou nuvem de gotas, em função da separação adimensional entre gotas, S , definida da seguinte forma:

$$S = \frac{0,05d}{\left(1 + 0,276 \text{Re}_{d,s,ref}^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \right) r_s} \quad (10.119)$$

em que Pr é o número de Prandtl e r_s é o raio da gota.

Figura 10.27
 Identificação dos modos de combustão em grupo numa nuvem de gotas.
 a) Combustão na fronteira externa;
 b) Combustão em grupo externo;
 c) Combustão em grupo interno;
 d) Combustão de gotas isoladas.
 (Adaptado de Chiu et al., 1982.)



Na maioria dos sistemas práticos de combustão, tais como, por exemplo, câmaras de combustão de turbinas a gás, foguetões e fornalhas, o processo de combustão de sprays é muito mais complicado do que aqui foi considerado, em grande parte devido ao carácter turbulento do escoamento, existência de zonas de recirculação e efeitos da transmissão de calor por radiação e, como tal, não pode ser completamente representado pelos presentes modelos simplificados.

Em todo o caso, apesar da extrema complexidade dos sistemas práticos de combustão, muita informação valiosa tem sido obtida a partir dos modelos simplificados. O problema fundamental que tem sido considerado pelos vários investigadores, e em grande parte resolvido, diz respeito ao mecanismo da combustão das gotas individuais que constituem um spray. Na realidade, a compreensão completa dos processos envolvidos na combustão de sprays requer o conhecimento profundo de aspectos tais como:

- Taxas de evaporação e combustão das gotas individuais que constituem um spray;

- Descrição das gotas que constituem um spray, em particular no que diz respeito à distribuição dos seus diâmetros;
- Interação entre gotas individuais no processo de combustão de um spray.

Destes, os mecanismos de evaporação e combustão de uma gota, tal como discutido na secção 10.2, e os processos básicos de atomização, assim como as propriedades dos sprays, tal como discutido na secção 10.3, encontram-se, hoje em dia, razoavelmente bem estabelecidos. A interação entre gotas no processo de combustão de um spray constitui um campo de investigação em plena actividade, que transcende o âmbito do presente texto.

10.4.3 Fuel-óleos residuais

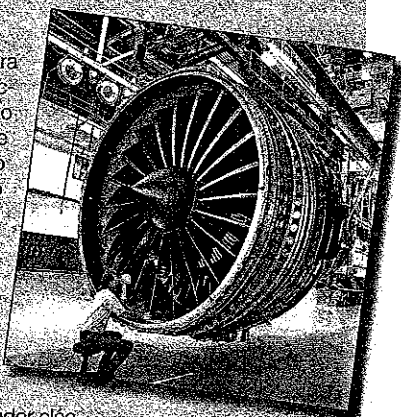
Formação e oxidação de cenosferas

Até ao momento, considerámos apenas a evaporação e combustão de combustíveis líquidos com um único componente químico. No entanto, como vimos no Capítulo 5, qualquer combustível líquido derivado do petróleo produzido numa refinaria é, na realidade, constituído por uma mistura de vários componentes. No caso de combustíveis líquidos constituídos por hidrocarbonetos que possuam pontos de ebulição relativamente próximos (por exemplo, querosene), a experimentação mostra que a sua evaporação e combustão obedecem razoavelmente à lei do D^2 (ver, por exemplo, Williams, 1973). Esta observação não é, todavia, válida para combustíveis líquidos constituídos por hidrocarbonetos que apresentem pontos de ebulição significativamente diferentes, como é o caso dos fuel-óleos residuais.

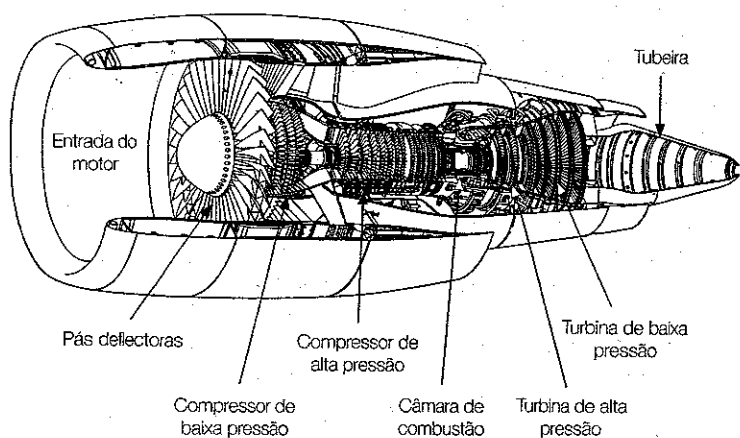
No caso de fuel-óleos residuais, a evaporação e combustão da gota é acompanhada de ebulição disruptiva, dilatação (ou empolamento) da gota e formação de um resíduo carbonoso e, como tal, a lei do D^2 não é válida. Williams (1976) resumiu o curso da combustão de uma gota de fuel-óleo residual da seguinte forma: (i) pré-aquecimento da gota e início da evaporação dos hidrocarbonetos do fuel-óleo com menores pontos de ebulição; (ii) auto-ignição, combustão (homogénea) da matéria volátil em redor da gota, "cracking" da fase gasosa (formação de fuligem, abordada no Capítulo 12), ligeiro "cracking" da fase líquida e continuação da evaporação dos componentes líquidos; (iii) extensiva ebulição disruptiva e dilatação da gota acompanhadas de expressivo "cracking" da fase líquida e formação de alcatrão; (iv) combustão da restante matéria volátil e gases resultantes da decomposição do alcatrão, o qual, após a extinção da chama, colapsa formando um resíduo carbonoso com uma estrutura porosa (cenosfera) – ver Figura 10.28 – e (v) combustão lenta (heterogénea) da cenosfera (designam-se por reacções heterogéneas as reacções entre uma espécie gasosa e uma superfície

Câmaras de combustão de turbinas a gás

As turbinas a gás são equipamentos utilizados para produção de energia eléctrica, em centrais termoeléctricas ou instalações industriais, ou para propulsão de aviões, helicópteros ou navios. As instalações de turbinas a gás funcionam em ciclo aberto, sendo constituídas um compressor que eleva a pressão do ar atmosférico antes de este ser introduzido na câmara de combustão, a câmara de combustão onde se dá a queima de um combustível fóssil e a turbina onde os produtos de combustão são expandidos antes de serem devolvidos à atmosfera. No caso de turbinas destinadas à produção de energia eléctrica, a energia libertada na turbina é parcialmente utilizada para accionar o compressor e a restante é transmitida por um veio a um gerador eléctrico que converte a energia mecânica em energia eléctrica. O rendimento do ciclo de turbina a gás referido é relativamente baixo, devido à temperatura elevada dos gases de escape. Contudo, a energia dos gases de escape pode ser aproveitada para pré-aquecer o ar antes de este entrar no compressor, para aquecer água (co-geração) ou para aquecer o vapor antes da sua compressão num ciclo combinado de



Turbina a gás de um avião.

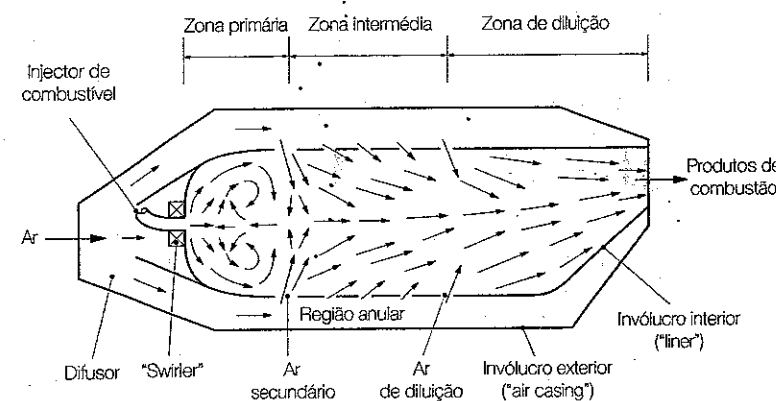


turbina a gás e turbina a vapor. Por isso, em instalações para produção de energia, as turbinas a gás são geralmente utilizadas em co-geração ou em ciclos combinados. São também utilizadas para satisfazer a procura de energia eléctrica quando esta é elevada, uma vez que o tempo decorrido desde o arranque até ao funcionamento a plena carga é substancialmente menor do que, em instalações de turbinas a vapor.

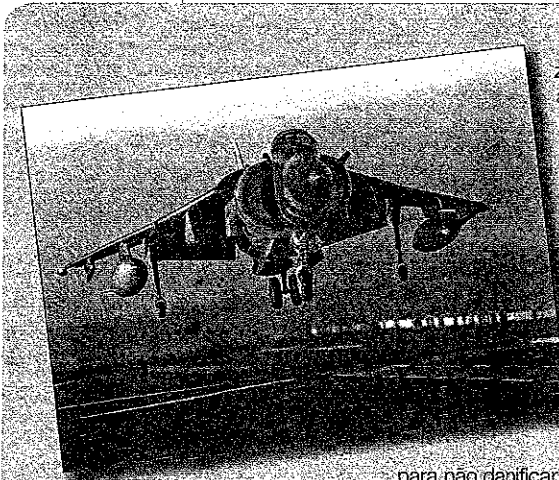
Nas turbinas a gás, a potência produzida por unidade de volume é superior à dos motores de explosão e Diesel, o que justifica a sua utilização em detrimento desses motores na aeronáutica. Em turbinas usadas na aeronáutica, a energia resultante da expansão dos gases na turbina, para além de accionar o compressor, é utilizada para propulsão sob a forma de energia cinética dos produtos da combustão.

As câmaras de combustão de turbinas a gás têm de satisfazer um conjunto de requisitos básicos. Assim, a ignição tem de ser fiável, a chama tem de manter-se estabilizada, o intervalo dos limites de flamaabilidade deve ser amplo, o funcionamento estável numa vasta gama de razões de equivalência, a eficiência de combustão elevada, com baixas emissões de fumo e de poluentes e a temperatura de saída uniforme e suficientemente baixa para não deteriorar as pás da turbina. Além disso, as flutuações de pressão devem ser pequenas, a queda de pressão relativamente baixa, a durabilidade elevada, o que implica temperaturas das paredes da câmara de combustão moderadas, e ainda a manutenção fácil e o custo mínimo. O peso é outro factor importante para turbinas usadas na aviação.

A câmara de combustão pode ser dividida tipicamente em três zonas: primária, intermédia e de diluição. A função da zona primária é a de permitir a ignição e a estabilização da chama resultante da reacção entre o combustível e o ar de combustão primário. O escoamento nesta zona apresenta uma recirculação promovida por jactos radiais opostos, introduzidos entre a zona primária e a zona intermédia, e cujo caudal se distribui por estas duas zonas. A combustão ocorre essencialmente na



Representação esquemática da câmara de combustão de uma turbina a gás.



zona primária, com uma razão ar/combustível aproximadamente estequiométrica, sendo grande parte do combustível queimado nesta zona. Na zona intermédia, todo o combustível remanescente é consumido. Entre a zona intermédia e a zona de diluição é introduzido mais ar que se destina a garantir uma distribuição de temperaturas tanto quanto possível uniforme e suficientemente baixa à saída da câmara de combustão,

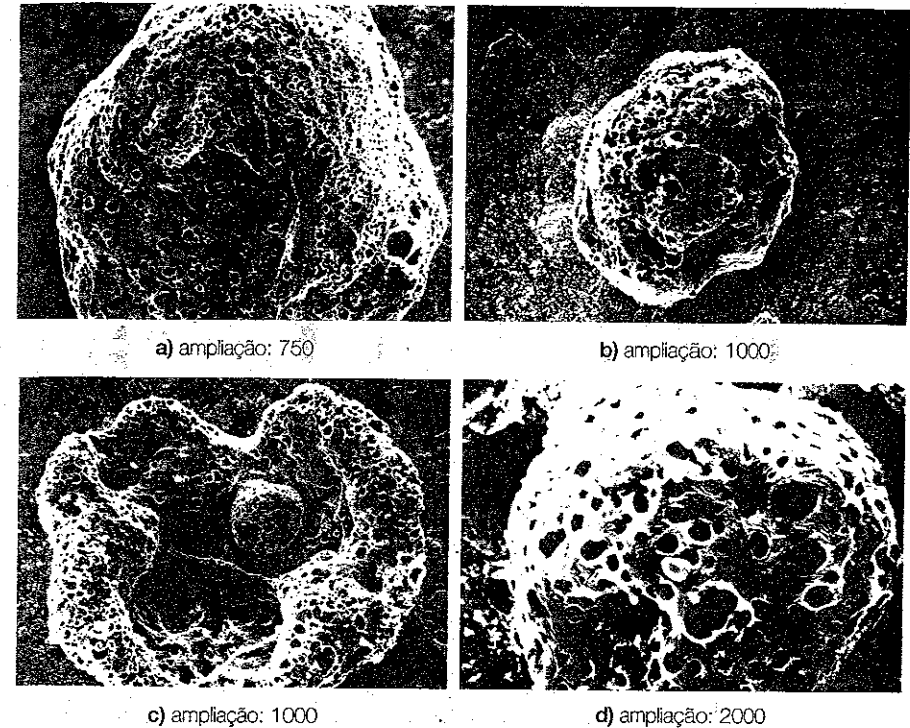
para não danificar as pás da turbina. Para além dos orifícios de entrada do ar secundário e de diluição, nas paredes da câmara de combustão encontram-se geralmente muitos entalhes através dos quais o ar é gradualmente introduzido na câmara de combustão, de modo a manter a temperatura da superfície interior num nível adequado.

A câmara de combustão de uma turbina a gás (invólucro interior, designado por "liner" na literatura inglesa) é delimitada por um invólucro exterior ("air casing", na literatura inglesa) e tem um difusor à entrada. A velocidade do ar é reduzida no difusor, que contribui assim para a estabilização da chama, sendo uma parte do ar (ar primário) conduzida para a zona primária da câmara de combustão enquanto o restante ar (ar secundário e de diluição) se escoia no espaço delimitado pelos invólucros exterior e interior. O combustível, geralmente líquido, é atomizado e introduzido na zona primária da câmara de combustão sob a forma de um spray. A ignição é provocada por uma faísca eléctrica.

Para além da configuração básica acima descrita, podem encontrar-se muitas outras, algumas das quais apenas foram investigadas a nível laboratorial, que procuram otimizar o funcionamento global da turbina a gás.

As câmaras de combustão podem classificar-se em tubulares, anulares e tubo-anulares. As câmaras de combustão tubulares, usadas para produção de energia eléctrica, são constituídas por um único invólucro exterior cilíndrico. Nas câmaras de combustão anulares, usadas na aeronáutica, os invólucros interior e exterior são anulares e concêntricos, havendo um conjunto de injectores de combustível e de entradas de ar primário equidistantes ao longo da região anular. As câmaras de combustão tubo-anulares, usadas em aviões mais antigos e em turbinas de grande potência para produção de energia, são compostas por vários invólucros interiores cilíndricos, que constituem câmaras de combustão independentes, e que se encontram equidistantes no interior de um invólucro exterior anular.

No Instituto Superior Técnico foi desenvolvido algum trabalho de investigação sobre transmissão de calor por radiação em câmaras de combustão de turbinas a gás utilizadas em aviação através de simulação computacional (Carvalho *et al.*, 1983; Carvalho e Coelho, 1989).



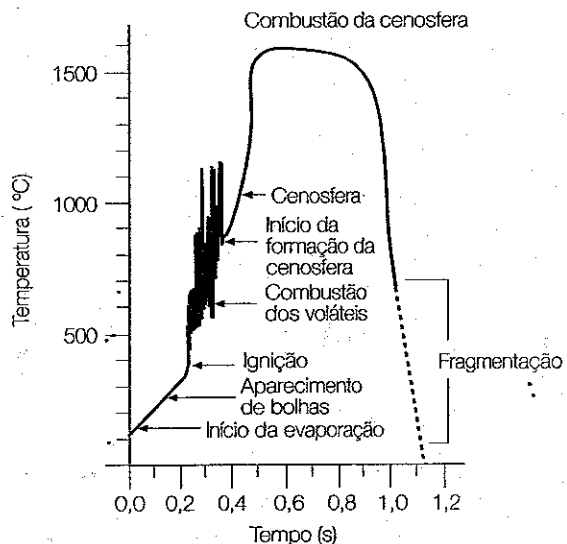
sólida). A Figura 10.29 mostra a evolução da temperatura ao longo do tempo de uma gota de fuel-óleo residual, indicando a temperatura à qual se observam alguns dos fenómenos descritos por Williams (1976).

A Figura 10.30 mostra fotografias de cenosferas recolhidas na conduta de exaustão de uma caldeira industrial. A figura inclui um raio-X de uma cenosfera e uma tabela com a composição química típica das cenosferas. Como se pode observar na figura, as cenosferas possuem geometria aproximadamente esférica, são ocas, e as suas paredes apresentam uma rede de poros extremamente complexa. A tabela incluída na figura revela que as cenosferas são essencialmente constituídas por carbono.

A Figura 10.31 mostra a evolução ao longo do tempo do diâmetro de gotas isoladas de fuel-óleos residuais em ar a 1300 °C, nas quais é claramente evidente a não aplicabilidade da lei do D^2 ao caso da sua combustão. Note que no caso do fuel-óleo com baixo teor de alfastenos, o diâmetro da gota é cerca de duas vezes maior do que o diâmetro inicial da gota ao fim de aproximadamente 0,5 s. Em face disto, vários autores sugeriram métodos para o cálculo de uma constante de taxa de queima equivalente para fuel-óleos residuais. O método mais simples foi proposto por Kobayasi (1955):

Figura 10.28
Fotografias de cenosferas após a combustão dos voláteis. (Extraído de Costa, 1992.)

Figura 10.29
Evolução da temperatura ao longo do tempo de uma gota de fuel-óleo residual com um diâmetro inicial de 600 µm. (Extraído de Lightman e Street, 1983.)



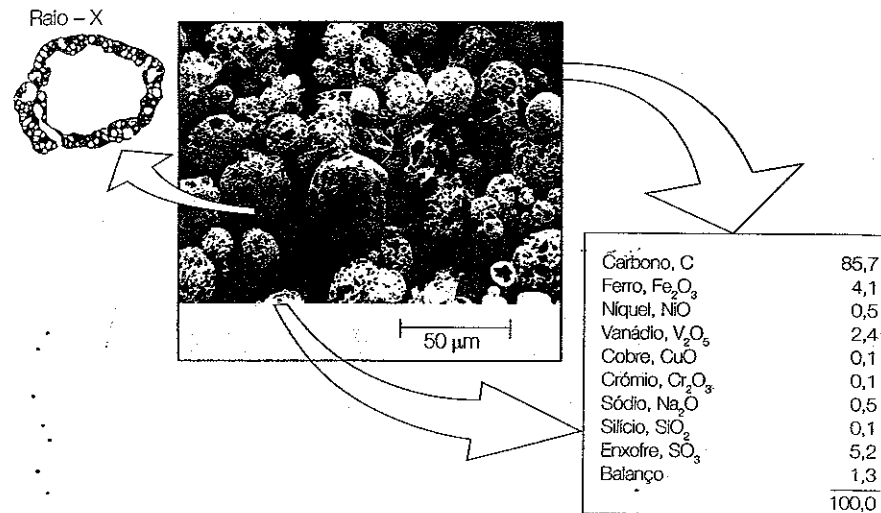
$$K_{ap} = \frac{(D_o^2 - D_{cen,t_{d,ext}}^2)}{t_{d,ext}} \quad (10.120)$$

em que $D_{cen,t_{d,ext}}$ é o diâmetro da cenosfera na altura da extinção da chama, $t_{d,ext}$ Peterson (1973) propôs, entretanto, a seguinte equação para o cálculo daquela constante de taxa de queima:

$$K_{ap} = \frac{2}{3} \frac{D_o^2}{t_{d,ext}} \ln \left(\frac{m_{d,o}}{m_{cen,t_{d,ext}}} \right) \quad (10.121)$$

em que $m_{d,o}$ é a massa inicial da gota e $m_{cen,t_{d,ext}}$ é a massa da cenosfera na altura da extinção da chama.

A formação das cenosferas depende significativamente das propriedades do fuel-óleo residual, das quais a mais importante é a fração de asfaltenos – fração do fuel-óleo solúvel em sulfureto de carbono e em tetracloreto de carbono, mas insolúvel em n-heptano – presente no combustível (Lightman e Street, 1983). Estes autores mostraram, todavia, que a fração solúvel em n-heptano (os chamados maltenos) desempenham igualmente um papel fundamental na formação das cenosferas. Com efeito, ensaios realizados com um fuel-óleo residual, ao qual foi retirada a fração de asfaltenos, revelaram a formação de cenosferas com aproximadamente 40% da massa das cenosferas produzidas pelo fuel-óleo residual original nas mesmas condições (Marrone *et al.*, 1984). O estudo de Lightman e Street (1983) permitiu



Todos os valores em % mássica

concluir que, para fuel-óleos residuais com teores mássicos de asfaltenos inferiores a 7,5%, a contribuição dos maltenos para a formação das cenosferas é, na realidade, superior à dos asfaltenos. É interessante realçar que, mais recentemente, um estudo conduzido por Urban e Dryer (1990) revelou que o diâmetro inicial das gotas resultantes do processo de atomização do combustível tem um impacto marginal na fração mássica de combustível que se transforma em cenosferas (de acordo com as propriedades do fuel-óleo residual, cerca de 3 a 6% da massa inicial das gotas transforma-se em cenosferas durante o processo de combustão das gotas). Isto significa que em sistemas industriais de queima, melhoramentos na qualidade da atomização originam menor emissão de partículas (cenosferas) devido às maiores taxas de combustão associadas às cenosferas de menores dimensões geradas e não devido às menores quantidades formadas.

A oxidação das cenosferas depende de variáveis tais como o ambiente onde decorre a sua combustão (concentração de oxigénio e temperatura), o seu tamanho e porosidade e presença de eventuais catalisadores no combustível. No que respeita à presença dos catalisadores, vários autores mostraram que a presença de vanádio potencia a oxidação das cenosferas (ver, por exemplo, Allen *et al.*, 1984); este é um resultado afortunado uma vez que os fuel-óleos com elevados teores de asfaltenos são aqueles que, em geral, também apresentam os mais elevados teores de vanádio. Nestas circunstâncias, apesar de os fuel-óleos com elevados teores de asfaltenos serem os que apresentam uma maior tendência para a formação de cenosferas, são também aqueles em que a oxidação das cenosferas resultantes é mais fortemente catalisada.

Figura 10.30
Fotografia de cenosferas recolhidas na conduta de exaustão de uma fornalha industrial. (Adaptado de Kelly *et al.*, 1989.)

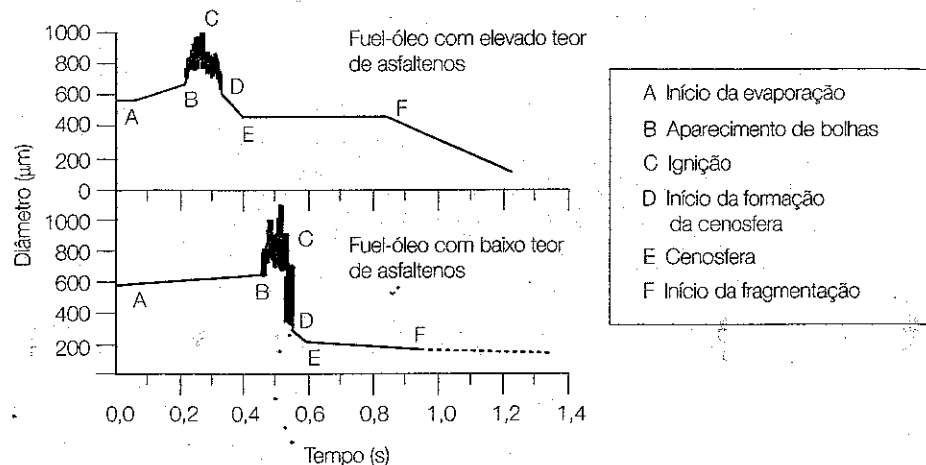


Figura 10.31
Evolução ao longo do tempo do diâmetro de gotas isoladas de fuel-óleos residuais em ar a 1300 °C. (Extraído de Lightman e Street, 1983.)

Em sistemas industriais de queima de fuel-óleo residual, as cenosferas contribuem para a formação de depósitos, corrosão a elevadas temperaturas, emissão de partículas e redução da eficiência global da combustão. Como tal, do ponto de vista prático, a combustão da cenosfera é uma etapa extremamente importante no processo de combustão de um fuel-óleo residual, apesar daquelas representarem apenas uma pequena percentagem da massa do combustível. Na realidade, a oxidação em fase heterogênea é a etapa mais lenta de todo o processo de combustão de um fuel-óleo residual. Tal como foi referido acima, a temperatura e a concentração de oxigénio livre na vizinhança da cenosfera desempenham um papel determinante no processo de oxidação da cenosfera. É habitual definirem-se três regimes de queima distintos, em função da temperatura e concentração de oxigénio livre em torno da cenosfera e, ainda, das suas dimensões (Lawn *et al.*, 1987):

- **Regime I.** A temperatura do meio é relativamente baixa e, como tal, a taxa de reacção química é lenta comparada com a taxa de difusão do oxigénio para o interior da cenosfera (taxa de oxidação da cenosfera é controlada pela cinética química). Nestas circunstâncias, o oxigénio penetra em toda a cenosfera e a combustão ocorre sobretudo no interior da cenosfera, junto aos poros. Neste regime, no decorrer do seu processo de oxidação, a cenosfera sofre uma redução de densidade significativa acompanhada de uma ligeira diminuição do seu diâmetro.
- **Regime II.** Com o aumento da temperatura do meio, a taxa de reacção química é mais rápida e, assim, a taxa de difusão de oxigénio para o interior dos poros da cenosfera surge como um factor limitativo (taxa de oxidação da cenosfera é controlada pela cinética química e

pela difusão de oxigénio). A combustão ocorre agora na superfície e nos poros exteriores da cenosfera. Neste regime, no decorrer do seu processo de oxidação, a cenosfera sofre uma redução não só da sua densidade mas também do seu diâmetro.

- **Regime III.** A temperatura do meio é mais elevada e a taxa de reacção química é extremamente rápida (taxa de oxidação da cenosfera é inteiramente controlada pela difusão de oxigénio para a sua superfície). A combustão ocorre agora somente na superfície exterior da cenosfera onde todo o oxigénio é consumido. Neste regime, no decorrer do seu processo de oxidação, a cenosfera sofre apenas uma redução do seu diâmetro.

Combustão de sprays de fuel-óleos residuais

A combustão de fuel-óleos residuais em sistemas industriais envolve um grande número de processos extremamente complexos, a saber: atomização do combustível em gotas (spray) com distribuição de diâmetros apropriada; mistura do spray com o ar de combustão e produtos de combustão; transmissão de calor para as gotas, por convecção dos gases quentes e por radiação das paredes da câmara de combustão; evaporação das gotas; mistura dos vapores combustíveis com o ar de combustão e produtos de combustão; combustão homogênea dos vapores combustíveis; estabilização da chama; formação de poluentes, incluindo fuligem e cenosferas e combustão heterogênea da fuligem e cenosferas, entre outros. Note que alguns destes processos ocorrem simultaneamente, o que dificulta ainda mais a compreensão física e modelação matemática do processo de combustão de fuel-óleos residuais.

No caso de chamas de sprays de fuel-óleos residuais em equipamento industrial, a estabilização da chama é, em geral, conseguida através da criação de uma zona de recirculação promovida pelo movimento de rotação imposto ao ar de combustão, tal como discutido na secção 9.5.1 do Capítulo 9. A Figura 10.32 mostra uma fotografia de uma chama típica de um fuel-óleo residual numa fornalha. No caso presente, como se mostra na figura, o queimador é constituído por dois tubos concêntricos. O tubo interior possui na sua extremidade um atomizador de dois fluidos a fim de assegurar a atomização do fuel-óleo residual. O tubo exterior, que termina num difusor ("quarl", na literatura inglesa), é responsável pela introdução do ar de combustão na fornalha. Neste caso, o ar está animado de movimento de rotação, o qual é conseguido através de blocos fixos, com um certo ângulo, situados a montante do queimador. A rotação imposta ao ar de combustão juntamente com o difusor promovem a criação de uma zona de recirculação no escoamento junto ao queimador, tal como se mostra esquematicamente na Figura 9.12, a qual desempenha um papel crucial na estabilização das presentes chamas. As gotas de combustível são introduzidas directamente no interior

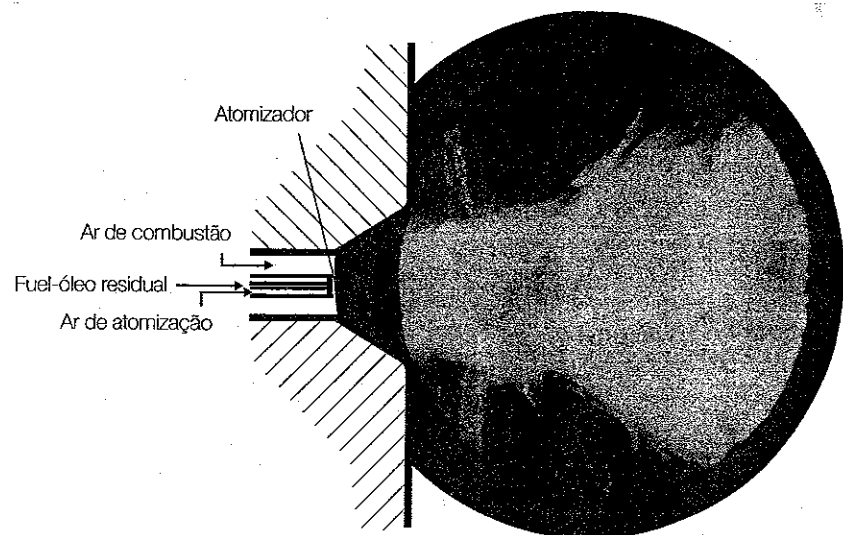


Figura 10.32
Fotografia de uma
chama típica de um
fuel-óleo residual
numa fornalha.
(Adaptado
de Costa, 1992.)

da zona de recirculação, onde sofrem um aumento de temperatura extremamente rápido, devido à mistura com os gases quentes recirculados, proporcionando-lhes elevadas taxas de evaporação. Note que a penetração do spray no interior da zona de recirculação depende não só do grau de rotação do ar secundário, mas também da quantidade de movimento do spray.

Com base nos inúmeros estudos existentes na literatura sobre a combustão de gotas isoladas e chamas de sprays de fuel-óleos residuais é possível construir um diagrama esquemático da estrutura típica das chamas de fuel-óleos residuais em equipamentos industriais, tal como se mostra na Figura 10.33.

Na região imediatamente a jusante da saída do queimador, zona (a), completa-se o processo de atomização e inicia-se o processo de mistura das gotas de combustível que constituem o spray com os gases quentes e o ar de combustão, o qual promove o rápido aquecimento das gotas assegurando, desta forma, a evaporação dos hidrocarbonetos com menores pontos de ebulição e respectiva ignição.

Na zona (b) o processo de evaporação das gotas e a combustão homogénea dos voláteis prosseguem. Nesta região, o processo de combustão é muito intenso e, conseqüentemente, são aqui atingidas temperaturas extremamente elevadas, da ordem de 2000 K. Na região central do spray, existem, geralmente, condições ricas devido à elevada concentração de vapores de combustível originados da evaporação das gotas. Este facto, isto é, a deficiência de oxigénio, juntamente com as elevadas temperaturas promovem o "cracking" da fase gasosa dando origem à formação de fuligem. É, ainda, nesta zona que ocorre significativo "cracking" da fase líquida, originando a

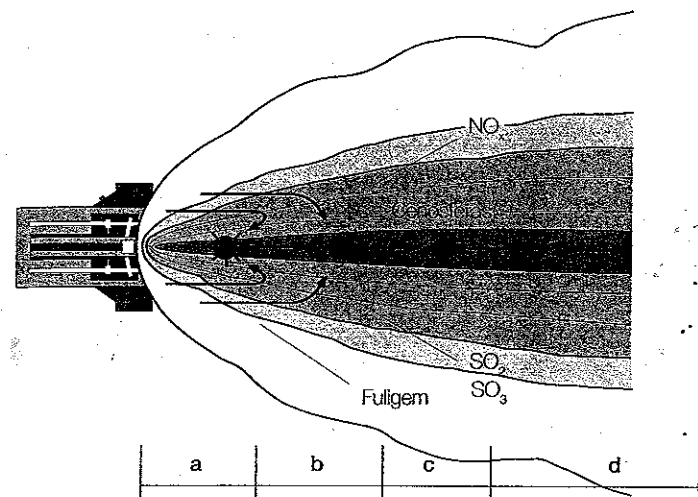


Figura 10.33
Representação
esquemática da
estrutura típica das
chamas de fuel-óleos
residuais.
a) Pré-aquecimento
das gotas, evapora-
ção dos hidrocarbo-
netos com menores
pontos de ebulição e
ignição; b) Continua-
ção da evaporação,
combustão dos vo-
láteis (homogénea),
"cracking" da fase
gasosa (formação
de fuligem), signi-
ficativo "cracking"
da fase líquida
(formação de alcat-
rões) e formação de
poluentes gasosos;
c) Combustão dos
restantes voláteis
e gases libertados
pelos alcatrões, for-
mação de poluentes
gasosos e formação
de cenosferas;
d) Destruição de
poluentes gasosos
e combustão lenta
(heterogénea) das
cenosferas. (Adap-
tado de Kelly et al.,
1989.)

formação de alcatrões. Por outro lado, no decurso do processo de evaporação são libertados compostos orgânicos de azoto e enxofre, presentes no fuel-óleo residual, originando NO_x e SO_2/SO_3 . Finalmente, nas regiões periféricas do spray (zona da chama), as elevadas temperaturas contribuem para a formação de NO_x a partir do azoto atmosférico (os poluentes, tais como o NO_x e SO_2/SO_3 , são abordados em detalhe no Capítulo 12).

Na zona (c) têm lugar a combustão da restante matéria volátil e gases libertados pelos alcatrões, continuação da formação de poluentes gasosos e, ainda, a formação de cenosferas. Finalmente, na zona (d) uma pequena fracção dos poluentes gasosos presentes, nomeadamente NO , são eliminados à custa de um conjunto complexo de reacções químicas e inicia-se a combustão lenta das cenosferas em fase heterogénea.

Como nota final, importa chamar a atenção para um problema recorrente na combustão de fuel-óleos residuais: as condições de operação de um dado sistema de queima que permitem reduzir as emissões das partículas (cenosferas) têm, na maior parte dos casos, efeitos contrários nas emissões de NO_x . O melhoramento da qualidade da atomização, por exemplo, permite obter temperaturas de chama mais elevadas na região próxima dos queimadores, o que favorece a estabilidade da chama e aumenta a eficiência global da combustão, resultando também em menores quantidades de partículas nos produtos de combustão. No entanto, aumentos na temperatura da chama conduzem, como veremos no Capítulo 12, ao aumento das emissões de óxidos de azoto para a atmosfera. A redução simultânea das emissões de NO_x e partículas na combustão de fuel-óleos residuais é, pois, uma matéria a necessitar de crescente atenção à medida que os processos de refinação do petróleo bruto evoluem tecnologicamente, dando origem a fuel-óleos residuais cada vez mais pesados e, conse-

quentemente, com maior tendência para a formação de partículas (cenosferas) no seu processo de combustão. Este aspecto é abordado no Capítulo 12.

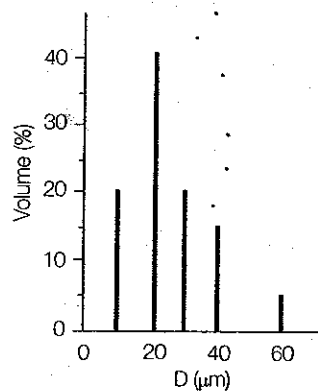
QUESTIONÁRIO

- 10.1 Interprete fisicamente a equação (10.14).
- 10.2 Enuncie a lei do D^2 .
- 10.3 Quais os parâmetros que influenciam o tempo de evaporação de uma gota de combustível e de que forma o fazem?
- 10.4 Diga, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:
- A constante de evaporação de uma gota de combustível depende das propriedades térmicas do combustível e das do meio envolvente.
 - O tempo de vida de uma gota de combustível é directamente proporcional ao quadrado do seu raio.
 - O tempo de combustão de uma gota de combustível é independente da concentração de oxigénio no meio envolvente.
 - A taxa de combustão de uma gota de combustível num meio em repouso é inferior à dessa taxa quando há convecção, isto é, movimento relativo entre a gota e o meio.
- 10.5 Discuta a influência do tipo de combustível, razão ar/combustível e temperatura do meio envolvente no tempo de combustão de uma gota de combustível.
- 10.6 Represente qualitativamente a evolução da temperatura e das fracções mássicas de combustível, oxidante e produtos em função da coordenada radial numa gota em combustão numa atmosfera em repouso.
- 10.7 Como é que os perfis representados na questão anterior são afectados quando a gota se desloca no meio?
- 10.8 Qual a importância da atomização na combustão de combustíveis líquidos?
- 10.9 Identifique os parâmetros adimensionais relevantes no processo de formação de gotas. Qual o significado físico desses parâmetros?
- 10.10 Descreva os regimes de desintegração de um jacto de líquido e de uma película de líquido.

- 10.11 Faça uma breve exposição comparativa sobre atomizadores de pressão e de dois fluidos. Refira, em especial, as suas principais características, vantagens e inconvenientes.
- 10.12 Quais os parâmetros que influenciam a qualidade da atomização em atomizadores de pressão, de dois fluidos e rotativos e de que forma o fazem?
- 10.13 Quais os principais diâmetros médios usados na análise de sprays? E diâmetros representativos? Qual a diferença entre ambos?
- 10.14 Indique razões que justificam o recurso a aquecimento prévio de alguns combustíveis líquidos antes da sua combustão. Explique.
- 10.15 Descreva as principais diferenças entre os processos de combustão de sprays ultra-diluídos e sprays densos.
- 10.16 Diga, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:
- O comprimento de uma chama resultante da combustão de um spray ultra-diluído é aproximadamente proporcional ao diâmetro médio das gotas.
 - O comprimento de uma chama resultante da combustão de um spray (ultra-diluído ou denso) é fortemente dependente da viscosidade do líquido no momento da injeção.
 - O comprimento de uma chama resultante da combustão de um spray ultra-diluído é praticamente independente do calor específico do vapor do combustível.
- 10.17 Na combustão em grupo de uma nuvem de gotas é possível a ocorrência de quatro modos de combustão. Indique quais, descreva-os e identifique o parâmetro adimensional que determina a ocorrência de cada um desses modos de combustão. Qual o significado físico desse parâmetro?
- 10.18 Descreva o curso da combustão de uma gota de fuel-óleo residual.
- 10.19 Represente qualitativamente a evolução da temperatura e do diâmetro ao longo do tempo de uma gota isolada de fuel-óleo residual em combustão numa atmosfera em repouso.
- 10.20 Quais os parâmetros que influenciam a formação e a oxidação das cenosferas que surgem na combustão de fuel-óleos residuais e de que forma o fazem?

PROBLEMAS

- 10.1 Repita o Exemplo 10.2 para uma gota de benzeno.
- 10.2 Repita o Exemplo 10.2 para o caso de o oxidante ser oxigénio puro.
- 10.3 Repita o Exemplo 10.2 para o caso em que a gota se encontra inicialmente à temperatura de 300 K.
- 10.4 Deduza a equação (10.69).
- 10.5 Deduza as equações (10.74), (10.75), (10.76) e (10.77).
- 10.6 Considere de novo problema apresentado no Exemplo 10.3, neste caso, admitindo que na zona intermédia as gotas se deslocam à velocidade de 40 m/s e os gases de combustão à velocidade de 50 m/s. Compare a taxa de combustão das gotas à entrada da zona intermédia deste caso com a do Exemplo 10.3.
- 10.7 Pretende-se construir uma câmara de combustão, semelhante à do Exemplo 10.4, com uma potência de 10 MW, alimentada a n-octano. O atomizador produz um spray com a distribuição de diâmetros apresentada na figura. As condições de projecto exigem que na zona A a razão de equivalência seja 1 e que o caudal volúmico de ar secundário alimentado à zona B seja 70% do caudal volúmico de ar primário.



Assuma que as gotas estão à temperatura de ebulição do líquido em ambas as zonas. Na zona B admita que não há calor transmitido para

o interior das gotas (isto é, $q_{r,i} = 0$) e que as propriedades dos gases de combustão são idênticas às propriedades do ar à mesma temperatura.

- a) Sabendo que o ar primário é alimentado à câmara de combustão à temperatura de 700 K e à pressão de 1 atm, calcule o comprimento da zona A de modo a que a evaporação das gotas de 40 μm seja total. Assuma que a área da secção transversal da câmara na zona A é 0,4 m².
- b) Sabendo que na zona B as gotas e os gases de combustão se deslocam à velocidade de 30 m/s, estime o comprimento dessa zona da câmara de combustão necessário para a evaporação completa do combustível. Admita que na zona B da câmara de combustão a temperatura é 1400 K e a pressão é 1 atm.
- 10.8 Um dado processo industrial necessita de uma potência de 500 kW e de uma chama com um comprimento de 70 cm, o que pode ser alcançado utilizando uma chama de n-hexano e ar, com um excesso de ar de 25%, num sistema de combustão apropriado funcionando à pressão de 1 bar. O atomizador a utilizar produz um spray com uma distribuição de gotas aproximadamente mono-dimensional à saída daquele e velocidade média das gotas de 10 m/s.
- a) Calcule os caudais mássicos de n-hexano e ar.
- b) Estime o diâmetro das gotas à saída do atomizador de modo a obter o comprimento de chama pretendido. Assuma que as gotas estão à temperatura de ebulição do líquido, admita que não há calor transmitido para o interior das gotas (isto é, $q_{r,i} = 0$) e que as propriedades dos gases de combustão são idênticas às propriedades do ar à mesma temperatura. Considere que a temperatura na câmara de combustão é 1400 K.



Capítulo 11

Chamas de combustíveis sólidos

11.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo é dedicado às chamas de combustíveis sólidos. Recorde-se que no Capítulo 5 introduzimos os principais combustíveis sólidos existentes e apresentámos as suas principais propriedades. O combustível sólido mais importante é o carvão, em grande parte devido à sua abundância sem rival na natureza, sendo, por isso, a sua combustão o objecto principal do presente capítulo. Em geral, o carvão para ser usado como combustível em equipamentos de queima é previamente pulverizado em partículas com diâmetros inferiores a cerca de 300-350 μm . Por exemplo, numa central termoeléctrica convencional, cerca de 75% das partículas de carvão que alimentam a(s) caldeira(s) possuem diâmetros inferiores a 75 μm . As caldeiras que recorrem à combustão de carvão pulverizado são, a nível mundial, as mais comuns. Entre as outras tecnologias de combustão de sólidos existentes, importa destacar a combustão em grelha e a combustão em leito fluidizado, as quais utilizam combustíveis sólidos com granulometrias relativamente grossas (partículas com diâmetros da ordem dos milímetros e, mesmo, centímetros). Em termos fundamentais, a combustão de combustíveis sólidos é muito mais complexa do que a combustão de combustíveis gasosos e líquidos (exceptuando o caso particular dos fuel-óleos residuais considerado na secção 10.4.3 do Capítulo 10). No caso dos combustíveis sólidos, as reacções heterogéneas desempenham um papel fundamental no processo de combustão, o que contrasta com a combustão de combustíveis gasosos e líquidos, onde as reacções homogéneas são determinantes,

mesmo considerando a oxidação heterogénea da fuligem que se forma em certos casos.

A secção 11.2 descreve sumariamente os principais processos físico-químicos associados à combustão de sólidos, em especial, a volatilização, ignição e combustão do resíduo carbonoso. A secção 11.3 é dedicada às reacções heterogéneas e a secção 11.4 concentra-se na combustão de uma partícula de carbono. Esta secção descreve os modelos teóricos simplificados para a combustão de uma partícula de carbono (modelos teóricos simplificados de uma e de duas camadas), discute as suas simplificações e limitações e apresenta as soluções que permitem determinar a taxa e o tempo de combustão da partícula. A secção 11.5 examina a combustão de partículas em suspensão, evidenciando a importância da rotação do ar de combustão em queimadores convencionais de carvão pulverizado, em particular nos tempos de residência das partículas na zona próxima do queimador que determinam, em grande parte, a estabilidade e estrutura da chama; a extensão da oxidação do resíduo carbonoso e a eficiência global da combustão. Finalmente, as secções 11.6 e 11.7 introduzem sumariamente a combustão de partículas em grelha e em leito fluidizado, respectivamente.

11.2 PROCESSO DE COMBUSTÃO DE SÓLIDOS

A combustão de sólidos envolve a sua volatilização, seguida da combustão homogénea dos produtos de volatilização e da combustão heterogénea do resíduo carbonoso ("char", na literatura inglesa) resultante após a volatilização. O assunto é complexo. Este facto, aliado ao carácter introdutório do presente texto, leva a que a abordagem da combustão de sólidos seja aqui relativamente simples e sucinta, devendo ser consultados livros mais avançados para mais informação sobre este assunto (ver, por exemplo, Smoot e Smith, 1985, Wall, 1987, Tillman, 1991, Williams *et al.*, 2000).

Grande parte do conhecimento actual dos processos básicos envolvidos na combustão de sólidos, tais como, por exemplo, aquecimento da partícula, ignição, volatilização, combustão dos voláteis e oxidação do resíduo carbonoso, emergiu de estudos sobre a queima de pequenas quantidades de partículas de carvão em escoamentos laminares ou com baixos níveis de turbulência. Assim, encontra-se hoje bem estabelecido que o processo de combustão de partículas combustíveis envolve as seguintes etapas:

- Secagem das partículas e aquecimento daquelas até à temperatura à qual se inicia a libertação da matéria volátil presente no combustível sólido;
- Volatilização das partículas sólidas originando voláteis combustíveis e não combustíveis e ignição; no decurso do processo de volatilização cada partícula sólida origina uma partícula de resíduo carbonoso;

- Oxidação homogénea da matéria volátil e oxidação heterogénea do resíduo carbonoso.

Não há uma sequência bem definida para estas etapas. Por exemplo, o aquecimento da partícula pode ocorrer simultaneamente com a volatilização e oxidação dos voláteis e, mesmo, do resíduo carbonoso.

Secagem e aquecimento da partícula

A secagem e o aquecimento da partícula sólida iniciam uma série de alterações físicas. A mudança de fase da humidade presente na partícula pode originar fissuras em número suficiente para partir a própria partícula, caso o vapor não seja libertado rapidamente. Este fenómeno é comum em ambientes com elevadas taxas de aquecimento e temperaturas, como aqueles existentes em equipamento industrial.

A secagem e o aquecimento são processos endotérmicos controlados pela transmissão de calor e massa dependendo, por isso, de variáveis tais como a temperatura e a dimensão das partículas. A quantidade de energia necessária é função da humidade presente nas partículas, das suas dimensões e propriedades, tais como a difusibilidade mássica, a capacidade calorífica e a condutibilidade térmica. O processo de secagem inicia-se quando a temperatura da partícula atinge cerca de 105 °C, isto é, quando a humidade passa para o estado gasoso e se move através dos poros da partícula para a sua superfície.

Volatilização

O termo volatilização refere-se à libertação da matéria volátil presente no combustível sólido. No carvão, a volatilização inicia-se, em geral, para temperaturas da partícula entre 350 e 400 °C, ao passo que na maior parte das biomassas essa gama de temperaturas se situa entre 200 e 260 °C. Para um dado combustível sólido, a quantidade e a natureza dos produtos libertados no decurso da volatilização dependem de inúmeros factores, tais como, por exemplo, taxa de aquecimento da partícula, temperatura final, tempo durante o qual a partícula permanece à temperatura final e dimensões das partículas.

Os resultados experimentais disponíveis na literatura da especialidade revelam que a quantidade total de matéria volátil libertada no decurso do processo de volatilização aumenta significativamente com o aumento da taxa de aquecimento da partícula até valores de cerca de 10⁴ K/s; para valores superiores, todavia, o seu efeito é marginal (ver, por exemplo, Saxena, 1990). Já no que diz respeito à temperatura final, a literatura mostra que o seu efeito na quantidade total de matéria volátil libertada é significativo,

com esta a aumentar claramente com o aumento da temperatura final da partícula, quer no caso do carvão (ver, por exemplo, Suuberg *et al.*, 1979), quer no caso da biomassa, nomeadamente, madeira, casca de pinho e palha (ver, por exemplo, Sjöstrom *et al.*, 1994). Um factor importante relacionado com a temperatura final é o tempo de permanência da partícula a essa temperatura: neste caso, a literatura indica que a quantidade de voláteis aumenta significativamente com o tempo de permanência à temperatura final (ver, por exemplo, Saxena, 1990). A dimensão das partículas é outra variável importante quer no caso do carvão quer no caso da biomassa, verificando-se que a quantidade de matéria volátil libertada é tanto maior quanto menor for a dimensão das partículas (ver, por exemplo, Niksa *et al.*, 1982, Godoy *et al.*, 1986b, Sjöstrom *et al.*, 1994).

A quantidade de matéria volátil efectivamente libertada por um dado combustível sólido (MVE), em condições semelhantes àquelas que se encontram em sistemas industriais de queima, excede o valor da matéria volátil dado pela análise imediata (ver Capítulo 5). Isto prende-se com o facto de o valor da matéria volátil da análise imediata de um combustível sólido (MV) ser obtido em condições laboratoriais padrão com taxas de aquecimento e temperaturas finais relativamente baixas, 15-20 K/s e 925 °C, respectivamente, ao passo que a maioria dos equipamentos de combustão industriais operam com taxas de aquecimento e temperaturas finais superiores a 10⁵ K/s e 1000 °C, respectivamente. Para a combustão de carvão pulverizado em suspensão em caldeiras de centrais termoeléctricas, Wall (1987) indicou valores para a razão MVE/MV entre 1,35 e 1,85 para carvões betuminosos com elevado teor de matéria volátil e entre 2 e 2,5 para carvões betuminosos com baixo teor de matéria volátil.

Diversos autores estudaram experimentalmente a composição química da matéria volátil que emerge da combustão de combustíveis sólidos, em particular do carvão. Os produtos libertados consistem, principalmente, em H₂O, CO₂, CO, hidrocarbonetos leves (sobretudo, CH₄), H₂ e hidrocarbonetos pesados – os chamados alcatrões (“tars”, na literatura inglesa) – com massas molares superiores a 300 kg/kmol. Suuberg *et al.* (1979) verificaram que a quantidade libertada de um dado componente volátil aumenta monotonicamente com o aumento da temperatura. Estes autores observaram ainda que os produtos de volatilização das lenhites são dominados por espécies oxigenadas, enquanto os dos carvões betuminosos são dominados por hidrocarbonetos, especialmente alcatrões. A partir da análise dos resultados obtidos para doze carvões betuminosos e uma lenhite, Solomon e Colket (1979) concluíram que, apesar de a quantidade de cada produto libertado ser diferente para cada carvão e de as taxas de evolução serem diferentes de produto para produto, a taxa para um dado produto é praticamente a mesma para todos os carvões.

Ignição

Com base em estudos experimentais sobre a queima de pequenas quantidades de partículas de carvão em escoamentos laminares, Howard e Essenhigh (1965, 1966, 1967) sugeriram que, ao contrário de teorias antigas, alguma combustão poderia ocorrer na superfície das partículas antes de o processo de volatilização se tornar apreciável. Aqueles autores sugeriram também que para partículas com diâmetros superiores a um dado valor crítico (65 µm), o fluxo de voláteis que delas emerge é suficiente para impedir a oxidação da sua superfície de modo que, nestes casos, a combustão é iniciada pela ignição dos voláteis, enquanto para partículas com diâmetros inferiores ao valor crítico, o oxigénio disponível em torno das partículas é suficiente para suportar as reacções heterogéneas, as quais decorrem em paralelo com a volatilização e combustão da matéria volátil.

As conclusões de Howard e Essenhigh (isto é, ocorrência de ignição heterogénea no caso de partículas com diâmetros pequenos) foram objecto de controvérsia por parte de outros investigadores (ver, por exemplo, Kimber e Gray, 1967), mas estudos teóricos e experimentais posteriores provaram que, de facto, a ignição de partículas de carvão pode ocorrer na sua superfície para determinadas combinações de diâmetros das partículas, taxas de aquecimento e pressão parcial do oxigénio. Por exemplo, Annamalai e Durbetaki (1977) previram que é possível a ocorrência de ignição heterogénea para partículas de carvão com diâmetros inferiores a 350 µm; Suuberg *et al.* (1979) e Seeker *et al.* (1979) estimaram que o estabelecimento da ignição era devido à combustão heterogénea para partículas com diâmetros inferiores a 40 e 10 µm, respectivamente; e Midkiff *et al.* (1986) concluíram que a ocorrência de ignição heterogénea é possível para partículas com diâmetros até 78 µm, dependendo das condições ambiente e tipo de carvão. Apesar destes e doutros estudos, conclusões definitivas acerca do complexo mecanismo de ignição de partículas combustíveis são ainda difíceis de estabelecer actualmente: por exemplo, McLean *et al.* (1981) concluíram que a ignição homogénea é o mecanismo dominante para partículas com diâmetros de cerca de 65 µm e Timothy *et al.* (1982) asseguram que a ignição homogénea ocorre para partículas com diâmetros na gama de 38 a 45 µm.

Os estudos teóricos conduzidos por Bandyopadhyay e Bhaduri (1972) e Annamalai e Durbetaki (1977) sugeriram que o diâmetro das partículas não é o único factor que influencia o comportamento da ignição das partículas de carvão e, na verdade, estudos experimentais mais recentes mostram que a temperatura de ignição diminui com o aumento do diâmetro das partículas, concentração de oxigénio em redor das partículas e teor de matéria volátil do carvão (Karcz *et al.*, 1980, Tognotti *et al.*, 1985, Chen *et al.*, 1984, Brooks e Essenhigh, 1986, Gupta *et al.*, 1990).

Combustão do resíduo carbonoso

O resíduo carbonoso que resulta do processo de volatilização tem na sua composição essencialmente carbono e cinzas com pequenas quantidades de hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre (Laurendeau, 1978). O resíduo carbonoso é frequentemente esférico (especialmente no caso de pequenas partículas), pode apresentar muitas fissuras ou cavidades em resultado do escape dos gases resultantes do processo de volatilização, pode ter dilatado para diâmetros maiores relativamente à partícula que lhe deu origem e ser muito poroso internamente, com a estrutura dos poros e o tamanho do resíduo dependentes do tipo de sólido, da dimensão das partículas e das condições sob as quais decorreu a volatilização (Smoot e Smith, 1985).

A classificação morfológica das complexas estruturas dos resíduos carbonosos tem merecido grande atenção por parte de muitos investigadores (ver, por exemplo, Wall *et al.*, 2002, Yu *et al.*, 2004). Essas classificações recorrem, essencialmente, a técnicas de processamento de imagem para obter os parâmetros que descrevem a morfologia do resíduo carbonoso, nomeadamente a porosidade, espessura da casca e forma do resíduo carbonoso, entre outros. A Tabela 11.1 apresenta uma dessas classificações, a qual é relativamente popular entre os investigadores face à sua praticabilidade na avaliação das características da oxidação de resíduos carbonosos.

Muitos investigadores estudaram as taxas de reacção de diversos resíduos carbonosos de carvões com vários gases (O_2 , CO_2 , vapor de água e H_2). Embora reacções do resíduo carbonoso com CO_2 e vapor de água sejam importantes em aplicações de gaseificação, somente a reacção heterogénea de oxidação do resíduo carbonoso com O_2 , cuja taxa de reacção é geralmente muito mais elevada do que a das reacções resíduo carbonoso/ CO_2 e resíduo carbonoso/vapor de água, necessita de ser considerada em equipamentos de combustão convencionais (Smoot e Smith, 1985).

Tabela 11.1
Classificação morfológica de resíduos carbonosos. (Tabela adaptada de Wall *et al.*, 2002.)

Grupos de resíduo carbonoso	Grupo I	Grupo II	Grupo III
Representação esquemática bidimensional			
Porosidade (%)	> 70	Variável, 40-70	< 40
Espessura média da casca (μm)	< 5	> 5	> 5
Forma do resíduo carbonoso	Esférica	Não-esférica	Angular

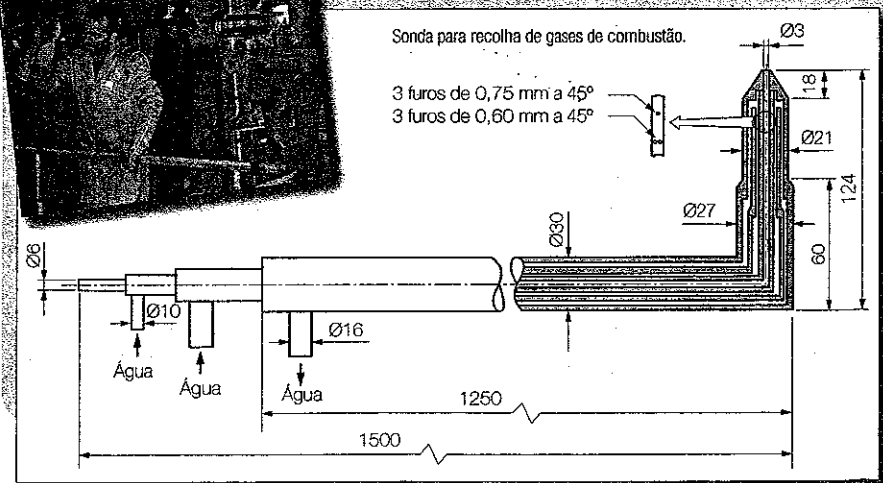
Métodos experimentais em equipamentos de combustão

A compreensão de muitos fenómenos físicos e químicos associados aos processos de combustão teve, tem e continuará a ter origem directa ou indirectamente, na experimentação. Esta recorre a um conjunto de técnicas de medida, mais ou menos sofisticadas, que possibilita a análise de grandezas vectoriais e escalares, tais como velocidades, temperaturas e concentrações de espécies químicas, em escoamentos com reacção química. Esses resultados têm possibilitado grandes avanços no conhecimento actual de muitos processos fundamentais em escoamentos reactivos e, simultaneamente, têm contribuído decisivamente para o desenvolvimento e validação dos modelos físico-matemáticos usados no projecto e na análise das condições de funcionamento de equipamentos industriais de queima.

As técnicas de diagnóstico disponíveis para analisar escoamentos com combustão podem dividir-se em técnicas intrusivas e técnicas ópticas, não intrusivas. As primeiras, consideravelmente menos dispendiosas do que as segundas, mas ainda frequentemente utilizadas, incluem, por exemplo, sondas de aspiração, refrigeradas a água, para a recolha de amostras de gases de combustão do interior de sistemas de combustão (ou chamas) e consequente medição das concentrações das espécies químicas presentes na amostra com o auxílio de analisadores, e pirómetros de aspiração ou termopares para a medição de temperaturas de chamas. As técnicas ópticas, não intrusivas, baseadas em fontes de luz laser, incluem, entre muitas outras, a velocimetria laser que permite caracterizar o campo de velocidades num escoamento com reacção química, a espectroscopia de fluorescência induzida por laser e a espectroscopia Raman anti-Stokes coerente que permitem obter medidas de concentrações de espécies químicas, incluindo espécies químicas activas tal como OH, e temperaturas. A utilização de técnicas intrusivas está naturalmente associada a perturbações aerodinâmicas, térmicas ou químicas em contraste com as técnicas ópticas, as quais, todavia, também têm limitações relacionadas principalmente com a necessidade de acesso óptico, problemas de intensidade de sinal e interferências de luz, e a dificuldade em obter dados de alta qualidade em ambientes luminosos e com partículas (Heitor, 1991).

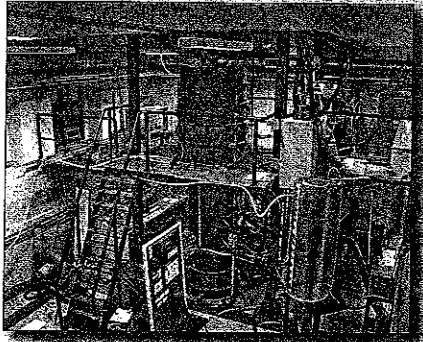


Recolha de gases de combustão de um forno de vidro com o auxílio de uma sonda.





Análizadores de gases



Fornalha semi industrial do Instituto Superior Técnico

Descrições detalhadas dos princípios de funcionamento, incluindo os vários factores que afectam a incerteza dos resultados, as vantagens e limitações das técnicas de diagnóstico actualmente existentes para a análise de escoamentos reactivos podem-se encontrar em Chedaille e Braud (1972), Eckbreth (1980, 1996), Chigier (1991), Heitor (1991), Durão *et al.* (1992), Taylor (1992) e Heitor e Moreira (1993), entre outros.

A realização de medidas em sistemas de queima industriais, tais como fornos de vidro e caldeiras de centrais termoeléctricas, sendo possível e de grande utilidade (ver, por exemplo, Cassiano *et al.*, 1994, Carvalho *et al.*, 1994, Costa *et al.*, 1996, 1997, 2003, 2007), é infelizmente extremamente difícil e onerosa. Além disso, o detalhe de tais medidas é muitas vezes limitado devido a dificuldades (ou impossibilidade) de acesso físico (através de sondas) ou óptico às zonas de combustão dos equipamentos, bem como aos ambientes quentes e extremamente hostis que predominam nessas regiões. Estes inconvenientes associados a experimentação em equipamentos industriais justificam a grande importância atribuída, ao estudo de processos de combustão em modelos laboratoriais. Estes estudos recorrem habitualmente a secções de teste de pequena ou média dimensão que permitem, de forma

aproximada, a simulação dos principais processos físicos e químicos que ocorrem em equipamento industrial. A título de exemplo, o Instituto Superior Técnico possui no Departamento de Engenharia Mecânica uma fornalha semi-industrial de 0,5 MW de potência, cuja câmara de combustão é suficientemente grande para garantir o estabelecimento de escoamentos completamente turbulentos, combinados com uma significativa transmissão de calor por radiação, assegurando assim a simulação dos principais fenómenos físicos e químicos que ocorrem em fornalhas industriais, mas, ainda assim, suficientemente pequena para permitir a aquisição de medidas detalhadas e fiáveis recorrendo não só a métodos convencionais baseados em técnicas intrusivas mas também a técnicas avançadas de diagnóstico.

Em geral, a qualidade, fiabilidade e detalhe dos resultados obtidos em modelos laboratoriais permite, por um lado, aumentar o conhecimento dos processos físico-químicos envolvidos em processos de combustão e, por outro lado, esses resultados constituem valiosas bases de dados para o desenvolvimento e validação de modelos matemáticos que são uma ferramenta imprescindível para melhorar a eficiência de equipamentos de queima industriais, reduzir as emissões de poluentes e potenciar o uso de combustíveis alternativos (ver caixa "Simulação computacional de equipamentos de combustão" na página 526).

Em ambientes oxidantes, o resíduo carbonoso participa numa reacção de oxidação heterogénea com o oxigénio. Esta reacção pode ser controlada quimicamente (cinética química) ou fisicamente (difusão), sendo muito mais lenta que a volatilização. De acordo com vários trabalhos realizados com partículas de carvão (ver, por exemplo, Hampartsoumian *et al.*, 1989) consideram-se três zonas de temperatura que determinam os factores que controlam a oxidação do resíduo carbonoso (ver Figuras 11.1 e 11.2):

- **Zona I.** Zona de temperaturas relativamente baixas onde a combustão é controlada quimicamente. A taxa de reacção é baixa e a maioria das moléculas de oxidante difunde-se para dentro e para fora da estrutura de poros da partícula sem reagir. As poucas moléculas de oxidante que reagem são rapidamente substituídas por oxidante. A concentração de oxigénio nos poros é semelhante à existente na vizinhança das partículas.
- **Zona II.** Com o aumento da temperatura da partícula, a reacção entre o carbono e o oxigénio torna-se mais rápida. A taxa de reacção é controlada não só pela cinética química, mas também pela difusão de oxigénio no interior da estrutura de poros.
- **Zona III.** A temperaturas elevadas, a reacção na superfície da partícula torna-se muito intensa e o oxigénio é todo consumido nessa zona. Por esta razão, a taxa de reacção é controlada pela transferência de moléculas de oxigénio do gás que rodeia a partícula para a sua superfície.

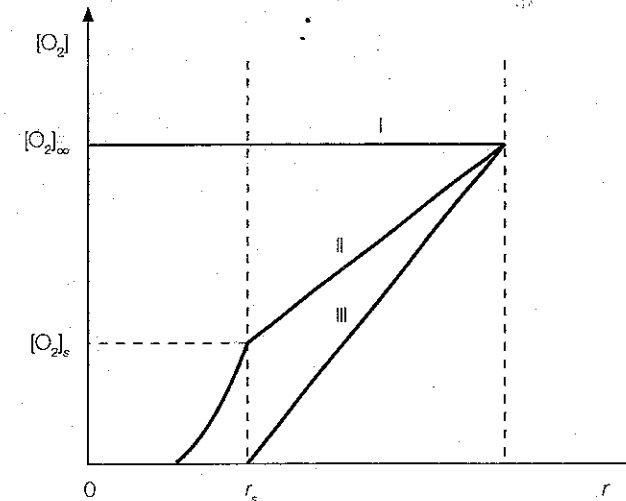
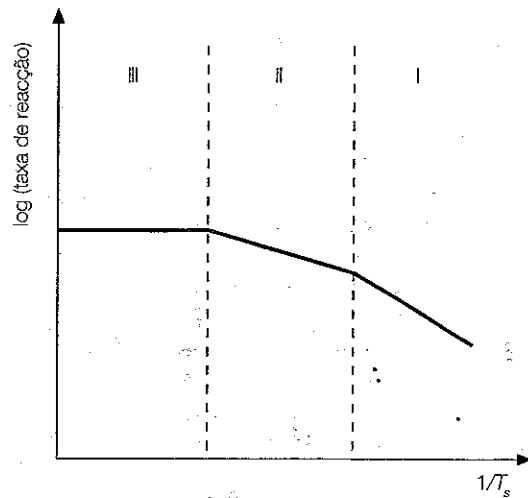


Figura 11.1
Perfis da concentração de oxigénio na vizinhança e no interior do resíduo carbonoso para as três zonas.

Figura 11.2
Variação da taxa de reacção em função da temperatura do resíduo carbonoso nas três zonas.



11.3 REACÇÕES HETEROGÉNEAS

Enquanto as reacções homogéneas envolvem apenas espécies químicas no mesmo estado físico, as reacções heterogéneas envolvem espécies químicas em diferentes estados físicos, como, por exemplo, reacções gás-sólido.

O processo global de reacções gás-sólido pode ser subdividido nos seguintes passos:

1. Transporte das moléculas de reagente para a superfície por convecção e/ou difusão.
2. Adsorção das moléculas de reagente na superfície.
3. Reacção(ões) elementar(es) envolvendo várias combinações de moléculas adsorvidas, a própria superfície e moléculas na fase gasosa.
4. Dessorção das moléculas de produtos da superfície.
5. Transporte das moléculas de produtos para longe da superfície por convecção e/ou difusão.

Os passos 1 e 5 podem ser tratados recorrendo aos conhecimentos de transmissão de massa, enquanto a complexidade dos passos intermédios transcende o âmbito do presente texto, obrigando-nos a tratá-los aqui da seguinte forma simplificada. Em primeiro lugar, se a adsorção da molécula A de reagente for fraca, então a taxa de reacção, R , é proporcional à concentração de A na fase gasosa na vizinhança imediata da superfície, isto é:

$$R = k(T)[A] \quad (11.1)$$

em que $k(T)$ é a constante de reacção. Em segundo lugar, se a adsorção da molécula A de reagente for forte, então a taxa de reacção, R , é independente da concentração de A na fase gasosa, isto é:

$$R = k(T) \quad (11.2)$$

Finalmente, se a adsorção da molécula A for fraca e a adsorção da molécula de produto B for forte, então tem-se:

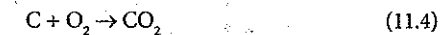
$$R = k(T) \frac{[A]}{[B]} \quad (11.3)$$

em que $[A]$ e $[B]$ são as concentrações de A e B na fase gasosa na vizinhança imediata da superfície.

11.4 COMBUSTÃO DE UMA PARTÍCULA DE CARBONO

A análise da combustão de uma partícula de carbono ilustra, por um lado, a natureza geral da combustão de sólidos e, por outro lado, é interessante do ponto de vista prático. Com efeito, o resíduo carbonoso que resulta do processo de volatilização do carvão (e outros combustíveis sólidos, tais como a biomassa) apresenta na sua composição essencialmente carbono, tal como salientámos na secção 11.2. Por outro lado, como a oxidação heterogénea do resíduo carbonoso é a etapa mais lenta de todo o processo de combustão de sólidos, é fundamental compreender os fenómenos envolvidos nesta etapa. Por exemplo, na combustão de carvão pulverizado em caldeiras é a combustão do resíduo carbonoso que determina o tempo de residência das partículas necessário e, portanto, o volume da câmara de combustão, para se atingirem elevadas eficiências globais de combustão.

Antes de iniciarmos a análise teórica simplificada da combustão de uma partícula de carbono, vejamos os processos envolvidos. Na superfície, o carbono pode reagir com O_2 , CO_2 ou H_2O , dependendo essencialmente da temperatura da superfície, através das seguintes reacções globais (heterogéneas):



O produto principal na superfície é o CO, o qual difunde através da camada limite que rodeia a superfície, reagindo com o O₂ que difunde em direcção à superfície, de acordo com a seguinte reacção global (homogénea):



Em princípio, o problema da combustão da partícula de carbono podia ser resolvido através da resolução das equações de conservação da massa, energia e espécies químicas, definindo as reacções elementares, com as condições de fronteira apropriadas. A superfície do carbono, mais especificamente do resíduo carbonoso é, contudo, porosa e a sua estrutura não permanece constante durante o processo de oxidação. Assim sendo, há difusão para o interior da partícula, o que complica significativamente o problema.

Os modelos teóricos simplificados para a combustão de carbono baseiam-se nas reacções globais (11.4) a (11.8) e assumem, geralmente, que a superfície é impermeável à difusão. De acordo com as hipóteses simplificativas introduzidas na cinética química na superfície e na fase gasosa, estes modelos podem ser classificados como modelos de uma camada (ou película), duas camadas ou de camada contínua. No modelo de uma camada, não há chama na fase gasosa e a temperatura é máxima na superfície. No modelo de duas camadas, a frente de chama encontra-se a uma certa distância da superfície, onde o CO produzido na superfície reage com o O₂. No modelo de camada contínua, a zona da chama está distribuída pela camada limite.

No presente texto, vamos concentrar-nos somente nos dois primeiros modelos. O modelo de uma camada, apesar da sua simplicidade, ilustra convenientemente os efeitos combinados da cinética química na superfície da partícula de carbono e da difusão na fase gasosa. O modelo de duas camadas, apesar de mais realista é, também, relativamente simples, evidenciando a produção e subsequente oxidação do CO. Ambos os modelos, a despeito das simplificações introduzidas, permitem estimar o tempo de queima de uma partícula de carbono, como aqui veremos.

11.4.1 Modelo teórico simplificado de uma camada

Consideremos a combustão de uma partícula de carbono sujeita às seguintes hipóteses simplificativas:

1. O processo de combustão é quase-estacionário.
2. A partícula de carbono é esférica e a combustão ocorre num meio em repouso, infinito, que contém apenas oxigénio e um gás inerte (por exemplo, azoto). Não existem interacções com outras partículas e os efeitos convectivos são ignorados.

3. Na superfície da partícula, o carbono reage com oxigénio e produz dióxido de carbono, isto é, a reacção (11.4), $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, prevalece. Em geral, esta hipótese é pouco realista, porquanto o CO é o principal produto às temperaturas típicas de combustão. Contudo, esta hipótese permite eliminar o problema de 'onde e como' oxida o CO. O modelo de duas camadas permitirá tratar este problema de modo mais rigoroso, como se verá na secção 11.4.2.
4. A fase gasosa é constituída somente por três espécies químicas: O₂, CO₂ e gás inerte. O O₂ difunde-se para a superfície, onde reage com o carbono para formar CO₂, o qual se difunde na direcção oposta.
5. As propriedades termofísicas da fase gasosa λ_g, c_{pg} e o produto ρD^M são constantes. Assumiremos, ainda, que o número de Lewis é unitário, isto é, $Le = \lambda_g / (\rho c_{pg} D^M) = 1$.
6. A partícula de carbono é impermeável às espécies na fase gasosa, isto é, a difusão para o interior da partícula é ignorada.
7. A partícula está a uma temperatura uniforme e radia como um corpo cinzento para a vizinhança. O meio é transparente à radiação.

O modelo básico resultante das hipóteses simplificativas 1 a 7 está ilustrado na Figura 11.3, a qual mostra a variação dos perfis de temperatura e espécies ao longo da coordenada radial. Como podemos observar, a fracção mássica de CO₂ é máxima na superfície e nula no meio longe da partícula. Inversamente, a fracção mássica de O₂ é mínima na superfície. Uma vez que assumimos que não há reacção química na fase gasosa, mas somente à superfície da partícula, a temperatura é máxima na superfície, decrescendo monotonamente no sentido da atmosfera não perturbada até T_∞.

O principal objectivo da presente análise é determinar a taxa de combustão da partícula, \dot{m}_C e a temperatura da superfície, T_s. Outras variáveis de interesse são as fracções mássicas de O₂ e CO₂ na superfície da partícula de carbono. O nosso problema exige somente o recurso às equações de conservação das espécies e energia.

Equações de conservação da massa e das espécies

A Figura 11.4 mostra a relação entre os caudais mássicos das três espécies, \dot{m}_C , \dot{m}_{O_2} e \dot{m}_{CO_2} . À superfície da partícula de carbono tem-se:

$$\dot{m}_C(r_s) = \dot{m}_{\text{CO}_2}(r_s) - \dot{m}_{\text{O}_2}(r_s) \quad (11.9)$$

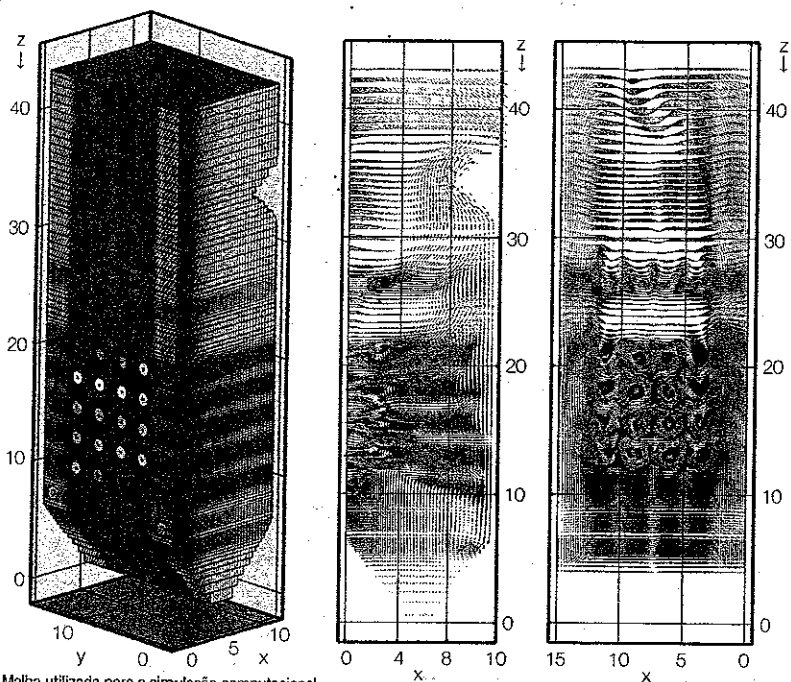
De forma semelhante, em qualquer posição radial podemos escrever:

$$\dot{m}(r) = \dot{m}_{\text{CO}_2}(r) - \dot{m}_{\text{O}_2}(r) \quad (11.10)$$

Simulação computacional de equipamentos de combustão

A simulação computacional do escoamento reactivo em equipamentos de combustão é, actualmente, uma ferramenta imprescindível no projecto e na análise das condições de funcionamento desses equipamentos. Essa simulação passa pela resolução numérica das equações diferenciais que governam a conservação da massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas. Para resolver estas equações é necessário recorrer a modelos de turbulência, combustão, radiação e formação de poluentes. Para cada um destes fenómenos há um número apreciável de modelos que podem ser usados, com diferente grau de complexidade e precisão. Quaisquer que sejam os modelos seleccionados, há aproximações inerentes a esses modelos que fatalmente se reflectem nos resultados numéricos, os quais não são mais do que uma aproximação, por vezes grosseira, da realidade.

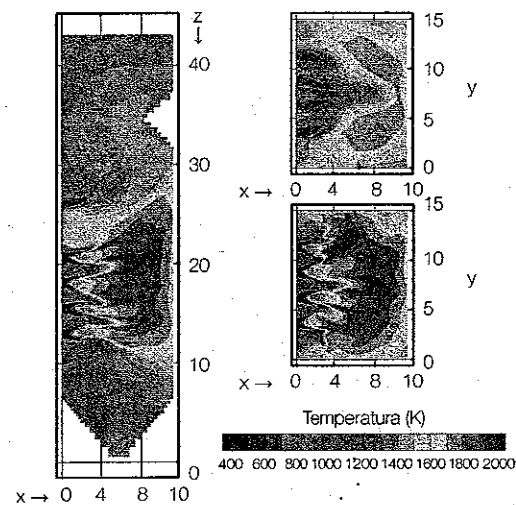
A solução numérica das equações que descrevem o escoamento reactivo é também um problema delicado. Ao longo das últimas décadas têm sido desenvolvidos muitos métodos para discretização dessas equações, utilizando diferentes tipos de



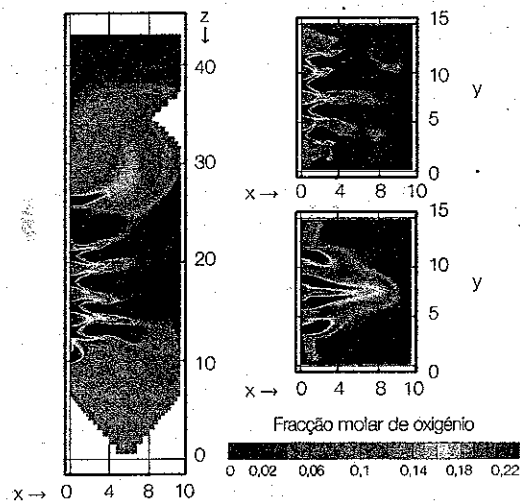
Malha utilizada para a simulação computacional da caldeira de uma central termoeléctrica.

Campo de velocidades em dois planos da caldeira.

Distribuição de temperaturas em vários planos da caldeira.



Distribuição das frações molares de oxigénio.



malhas e sistemas de coordenadas, bem como diferentes algoritmos de cálculo. Consequentemente, é necessário, por um lado, que o utilizador tenha consciência das vantagens e limitações dos modelos físicos utilizados, e, por outro lado, dos métodos numéricos disponíveis para a resolução das equações e das vantagens e limitações inerentes a cada método. Esse conhecimento é necessário para poder seleccionar os modelos físicos e os métodos numéricos de maneira adequada e para poder interpretar apropriadamente os resultados obtidos. Por outro lado, é necessário encarar os resultados obtidos com espírito crítico e estimar os erros da solução numérica, associados aos modelos físicos e ao algoritmo de solução.

A simulação numérica de escoamentos reactivos pode ser levada a cabo através da utilização de programas especificamente desenvolvidos pelo utilizador ou de programas comerciais. O primeiro caso é utilizado sobretudo a nível académico ou de indústrias de ponta, com equipas de investigação permanentes. Tem grandes vantagens, na medida em que ao desenvolver o programa computacional, o investigador conhece exactamente o programa, os modelos utilizados e as suas limitações. Contudo, o esforço envolvido é bastante elevado, sobretudo se o programa for escrito de raiz. Além disso, este tipo de programas é, em geral, muito mais limitado em termos de flexibilidade a nível de "input"/"output", generalidade e diversidade de opções disponíveis comparativamente a códigos comerciais. Os códigos comerciais, por sua vez, têm também as suas desvantagens. Para além do custo da licença de utilização, o utilizador desconhece os detalhes do programa e é facilmente tentado a seleccionar modelos ou opções que não conhece em pormenor, bem como a usar parâmetros delimitados por defeito e que poderão não ser os mais adequados para o problema em análise. Mesmo conhecendo bem os modelos seleccionados, frequentemente não sabe exactamente como estão implementados no programa, e isso pode levar a uma utilização inadequada desses mesmos modelos. Isso reforça a importância, já salientada, de análise crítica dos resultados.

Relativamente aos programas comerciais, os mais usados actualmente na simulação computacional de escoamentos reactivos são o FLUENT (<http://www.fluent.com>) e o CFX. Ambas as companhias responsáveis pelo desenvolvimento destes programas foram recentemente adquiridas pela ANSYS (<http://www.ansys.com>), inicialmente mais vocacionada para problemas estruturais, resolvidos através do método dos elementos finitos. O CFX tem actualmente a designação de ANSYS-FLUENT. Um outro programa comercial também bastante versátil, mas não tanto como os anteriores para escoamentos reactivos, é o STAR-CD (<http://www.cd-adapco.com>). Um programa que também merece referência é o KIVA (<http://www.lanl.gov/orgs/1/3/codes/kiva.html>), desenvolvido para a simulação do escoamento reactivo em motores de combustão interna. Uma compilação exhaustiva de *software* de mecânica de fluidos computacional, incluindo a simulação de escoamentos reactivos ou não, pode ser encontrada em <http://www.cfd-online.com/Links/soft.html>.

No Instituto Superior Técnico tem sido desenvolvido bastante trabalho de simulação computacional de equipamentos de combustão. Em capítulos anteriores foram citadas várias referências versando a simulação de fornos de vidro e de câmaras de combustão de turbinas de gás. As caldeiras de centrais termoeléctricas têm sido também um campo profícuo de investigação (Coimbra *et al.*, 1994; Coelho *et al.*, 1995; Coelho e Carvalho, 1996; Coimbra *et al.*, 1996; Coelho, 1999; Coelho *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2002).

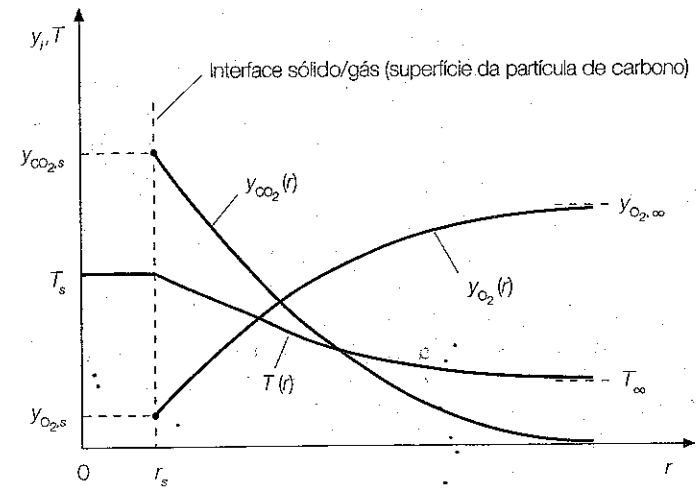


Figura 11.3 Perfil de temperatura e espécies para o modelo de uma camada da combustão de uma partícula esférica de carbono assumindo que o CO_2 é o único produto de combustão na sua superfície.

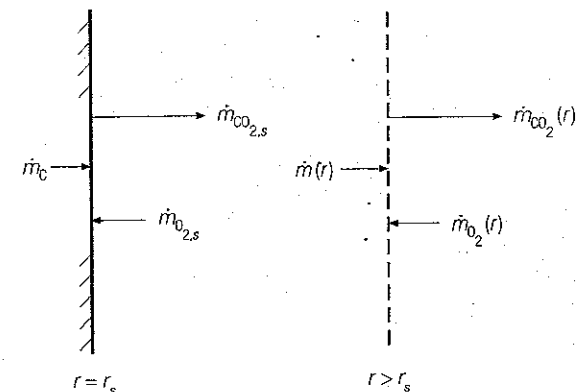
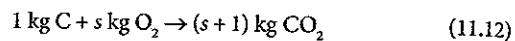


Figura 11.4 Caudais mássicos das espécies à superfície da partícula de carbono e numa posição radial arbitrária.

Uma vez que o caudal mássico de cada espécie é constante ao longo da posição radial (não há reacção química na fase gasosa) e do tempo (processo estacionário), temos:

$$\dot{m}_C(r_s) = \dot{m}(r) = \dot{m}_{\text{CO}_2}(r) - \dot{m}_{\text{O}_2}(r) \quad (11.11)$$

e, portanto, o caudal mássico no sentido da atmosfera não perturbada é, justamente, a taxa de combustão do carbono. Os caudais mássicos de CO_2 e O_2 podem ser relacionados através da estequiometria associada à reacção na superfície. Por kg de carbono temos:



em que $s = 32 \text{ kg O}_2 / 12 \text{ kg C} = 2,667$. Podemos agora relacionar os caudais mássicos das espécies gasosas com a taxa de combustão da partícula de carbono:

$$\dot{m}_{\text{O}_2} = s \dot{m}_{\text{C}} \quad (11.13)$$

e

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = (s+1) \dot{m}_{\text{C}} \quad (11.14)$$

O problema agora é determinar os caudais mássicos das espécies. Seguindo um procedimento análogo ao descrito para o modelo simplificado de combustão da gota, podemos escrever, atendendo a que o oxigénio se desloca no sentido negativo do eixo dos r ,

$$\frac{\dot{m}_{\text{O}_2}}{4\pi r^2} = -\rho_{\text{O}_2} u_{r,\text{O}_2} = -\rho_{\text{O}_2} u_r - \rho_{\text{O}_2} (u_{r,\text{O}_2} - u_r) \quad (11.15)$$

em que u_{r,O_2} é a velocidade absoluta do oxigénio e o último termo corresponde ao fluxo de difusão de massa de oxigénio (ver equação 4.8). Expressando este fluxo de acordo com a lei de Fick, obtém-se:

$$\frac{\dot{m}_{\text{O}_2}}{4\pi r^2} = -\rho y_{\text{O}_2} u_r + \rho D^M \frac{dy_{\text{O}_2}}{dr} = -y_{\text{O}_2} \frac{\dot{m}}{4\pi r^2} + \rho D^M \frac{dy_{\text{O}_2}}{dr} \quad (11.16)$$

ou, atendendo às equações (11.11) e (11.13),

$$\frac{s \dot{m}_{\text{C}}}{4\pi r^2} = -y_{\text{O}_2} \frac{\dot{m}_{\text{C}}}{4\pi r^2} + \rho D^M \frac{dy_{\text{O}_2}}{dr} \quad (11.17)$$

A resolução desta equação em ordem a \dot{m}_{C} conduz a:

$$\dot{m}_{\text{C}} = \frac{4\pi r^2 \rho D^M dy_{\text{O}_2}}{s + y_{\text{O}_2} dr} \quad (11.18)$$

As condições de fronteira são $y_{\text{O}_2} = y_{\text{O}_2,s}$ para $r = r_s$ e $y_{\text{O}_2} = y_{\text{O}_2,\infty}$ para $r \rightarrow \infty$. A equação (11.18) é facilmente solúvel, obtendo-se

$$\dot{m}_{\text{C}} = 4\pi r_s \rho D^M \ln \left(\frac{1 + \frac{y_{\text{O}_2,\infty}}{s}}{1 + \frac{y_{\text{O}_2,s}}{s}} \right) \quad (11.19)$$

Esta equação para determinação do consumo de carbono

Dado que $y_{\text{O}_2,\infty}$ é aqui tratado como uma quantidade conhecida, o nosso problema estaria resolvido se fosse conhecido o valor de $y_{\text{O}_2,s}$. Para o determinar vamos aplicar o modelo de cinética química na superfície da partícula de carbono.

Cinética química na superfície. Vamos assumir que a reacção (11.4), $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, é de primeira ordem em relação à concentração de O_2 e segue a forma da equação (11.1). Nestas condições, a taxa de reacção do carbono, R_{C} [$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$], é expressa da seguinte forma:

$$R_{\text{C}} = k_{\text{C}} M_{\text{C}} [\text{O}_2]_s \quad (11.20)$$

em que $[\text{O}_2]_s$ é a concentração molar de O_2 na superfície e k_{C} é a constante de reacção expressa por:

$$k_{\text{C}} = A \exp \left(-\frac{E_a}{R_0 T_s} \right) \quad (11.21)$$

A relação entre a taxa de combustão da partícula, \dot{m}_{C} , e a taxa de reacção do carbono, R_{C} , à superfície é:

$$\dot{m}_{\text{C}} = 4\pi r_s^2 R_{\text{C}} \quad (11.22)$$

Se escrevermos agora a concentração molar de O_2 , que surge na equação (11.20), em termos de fracção mássica

$$[\text{O}_2]_s = \frac{p_{\text{O}_2}}{R_0 T_s} = x_{\text{O}_2,s} \frac{p}{R_0 T_s} = y_{\text{O}_2,s} \frac{M_{\text{mist}}}{M_{\text{O}_2}} \frac{p}{R_0 T_s} \quad (11.23)$$

e, de seguida, substituímos a equação (11.20) na equação (11.22) resulta:

$$\dot{m}_{\text{C}} = 4\pi r_s^2 k_{\text{C}} M_{\text{C}} \frac{M_{\text{mist}}}{M_{\text{O}_2}} \frac{p}{R_0 T_s} y_{\text{O}_2,s} \quad (11.24)$$

ou, de forma mais compacta:

$$\dot{m}_{\text{C}} = K_{\text{kin}} y_{\text{O}_2,s} \quad (11.25)$$

Note que o parâmetro K_{kin} depende da pressão, temperatura da superfície e raio da partícula.

Resolvendo a equação (11.25) em relação a $y_{\text{O}_2,s}$ e substituindo na equação (11.19) obteríamos uma equação não linear para a taxa de combustão

da partícula, \dot{m}_C . Em vez de seguirmos essa via, vamos adoptar a analogia com um circuito eléctrico para exprimirmos a nossa solução de uma forma mais conveniente.

Análogo eléctrico. A analogia com um circuito eléctrico exige a transformação das equações (11.19) e (11.25) em formas semelhantes à lei de Ohm, envolvendo uma 'diferença de potencial' e uma 'resistência'. No caso da equação (11.25), a transformação é imediata:

$$\dot{m}_C = \frac{(y_{O_2,s} - 0)}{\frac{1}{K_{kin}}} \equiv \frac{\Delta y_{O_2}}{R_{kin}} \quad (11.26)$$

A transformação da equação (11.19) exige alguma manipulação matemática. Rearranjando o argumento do logaritmo podemos escrever:

$$\dot{m}_C = 4\pi r_s \rho D^M \ln \left(1 + \frac{y_{O_2,\infty} - y_{O_2,s}}{s + y_{O_2,s}} \right) \quad (11.27)$$

Definindo agora um número de transferência, $B_{o,m}$, como

$$B_{o,m} = \frac{y_{O_2,\infty} - y_{O_2,s}}{s + y_{O_2,s}} \quad (11.28)$$

a equação (11.27) fica:

$$\dot{m}_C = 4\pi r_s \rho D^M \ln(1 + B_{o,m}) \quad (11.29)$$

A expansão do logaritmo em série de Taylor conduz a:

$$\ln(1 + B_{o,m}) = B_{o,m} - \frac{1}{2} B_{o,m}^2 + \frac{1}{3} B_{o,m}^3 - \dots \quad (11.30)$$

Para valores de $B_{o,m}$ pequenos, a equação (11.29) pode ser linearizada truncando a série depois do primeiro termo, isto é:

$$\ln(1 + B_{o,m}) \approx B_{o,m} \quad (11.31)$$

Dado que $s = 2,667$, como vimos acima, e $y_{O_2,s}$ toma valores entre 0 e $y_{O_2,\infty}$ (= 0,233 para ar), o primeiro termo da série é, de facto, dominante. Assim, a desejada versão linearizada da equação (11.19) é:

$$\dot{m}_C = 4\pi r_s \rho D^M \left(\frac{y_{O_2,\infty} - y_{O_2,s}}{s + y_{O_2,s}} \right) \quad (11.32)$$

ou, em função de uma 'diferença de potencial' e uma 'resistência':

$$\dot{m}_C = \frac{y_{O_2,\infty} - y_{O_2,s}}{\left(\frac{s + y_{O_2,s}}{4\pi r_s \rho D^M} \right)} \equiv \frac{\Delta y_{O_2}}{R_{diff}} \quad (11.33)$$

Note que $y_{O_2,s}$ aparece em R_{diff} e, como tal, a relação entre Δy_{O_2} e \dot{m}_C não é linear.

Dado que a taxa de combustão da partícula expressa pela equação (11.26), derivada da cinética química à superfície, tem que ser a mesma que a expressa pela equação (11.33); derivada somente com base em considerações de transmissão de massa, podemos estabelecer um análogo eléctrico como se mostra na Figura 11.5, em que escolhemos as fracções mássicas de O_2 para potenciais. Note que o fluxo de carbono ocorre de baixos para elevados potenciais, ao contrário do fluxo de oxigénio. A analogia é, todavia, perfeitamente consistente notando que $\dot{m}_C = \dot{m}_{O_2}/s$, de acordo com a equação (11.13), como indicado na Figura 11.5.

Podemos agora determinar a taxa de combustão da partícula, \dot{m}_C , recorrendo ao análogo eléctrico. Assim vem:

$$\dot{m}_C = \frac{\dot{m}_{O_2}}{s} = \frac{y_{O_2,\infty} - 0}{R_{kin} + R_{diff}} \quad (11.34)$$

relação entre \dot{m}_{O_2} e \dot{m}_C

em que

$$R_{kin} \equiv \frac{1}{K_{kin}} = \frac{M_{O_2} R_o T_s}{4\pi r_s^2 k_C M_C M_{mist} p} \quad (11.35)$$

e

$$R_{diff} \equiv \frac{s + y_{O_2,s}}{4\pi r_s \rho D^M} \quad (11.36)$$

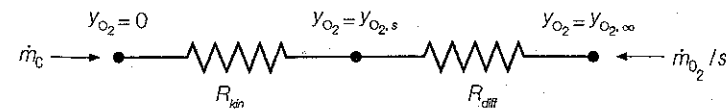


Figura 11.5
Análogo eléctrico para a combustão de uma partícula de carbono, mostrando duas resistências em série, uma associada à cinética química e outra associada à difusão.

Dado que R_{diff} inclui a incógnita $y_{O_2,s}$ é ainda necessário um processo iterativo para encontrar a solução.

Casos limite. De acordo essencialmente com a temperatura e tamanho da partícula, o valor de uma das resistências, R_{kin} ou R_{diff} , pode ser dominante. Recorrendo às definições de R_{kin} e R_{diff} , equações (11.35) e (11.36), obtemos:

$$\frac{R_{kin}}{R_{diff}} = \frac{s}{s + y_{O_2,s}} \frac{R_o T_s}{M_{mist} p} \frac{\rho D^M}{k_C} \frac{1}{r_s} \quad (11.37)$$

Um caso limite ocorre quando $R_{kin}/R_{diff} \ll 1$. Neste caso dizemos que a taxa de combustão é controlada pela difusão e, como tal, a fracção mássica de O_2 à superfície da partícula de carbono, $y_{O_2,s}$, é próxima de zero. A análise da equação (11.37) revela que a razão entre as resistências é muito pequena quando forem elevados, entre outros, os seguintes parâmetros: k_C (o que implica que a taxa de reacção à superfície é rápida), dimensão da partícula, r_s , pressão, p , ou a temperatura da superfície da partícula, T_s . Note que apesar de T_s surgir explicitamente no numerador, a sua influência em k_C é dominante (ver equação 11.21).

O outro caso limite ocorre quando $R_{kin}/R_{diff} \gg 1$. Nesta situação dizemos que a taxa de combustão é controlada pela cinética química, com a particularidade de as fracções mássicas de O_2 à superfície, $y_{O_2,s}$, e na atmosfera não perturbada, $y_{O_2,\infty}$, apresentarem aproximadamente o mesmo valor. Analisando de novo a equação (11.37) verificamos que a taxa de combustão é controlada pela cinética química quando os valores de k_C , r_s , p ou T_s forem baixos.

Equação de conservação da energia

Na nossa análise até ao momento tratámos a temperatura da superfície, T_s , como um parâmetro conhecido; contudo esta temperatura tem um valor bem definido, o qual depende da conservação da energia na superfície da partícula.

A Figura 11.6 ilustra os vários fluxos de calor associados à queima em ar da superfície da partícula esférica de carbono. O balanço de energia na superfície da partícula é:

$$\dot{m}_C h_C + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} = q_{s-i} + q_{s-f} + q_{rad} \quad (11.38)$$

em que q_{s-i} é a taxa de transmissão de calor por condução da superfície para o interior da partícula (aqui $q_{s-i} = 0$ dado que estamos a assumir que a combustão ocorre em regime estacionário) e q_{s-f} é a taxa de transmissão de calor por convecção da superfície para o fluido.

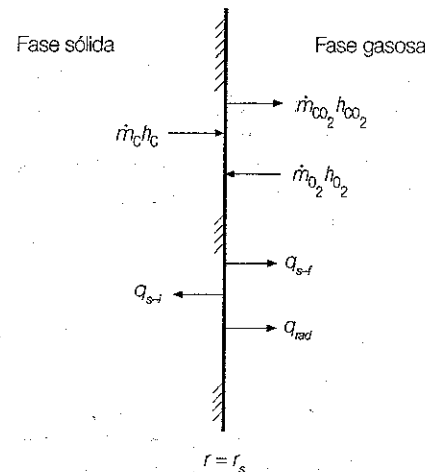


Figura 11.6
Balanço de energia na superfície da partícula esférica de carbono queimando em ar.

Seguindo o desenvolvimento do Capítulo 10 (equações 10.62 a 10.65), é fácil mostrar que o primeiro membro da equação (11.38) é simplesmente $\dot{m}_C Q_p$, em que Q_p é o poder calorífico da reacção carbono-oxigénio. A equação (11.38) fica

$$\dot{m}_C Q_p = -\lambda_g 4\pi r_s^2 \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_s} + \epsilon_s 4\pi r_s^2 \sigma (T_s^4 - T_{viz}^4) \quad (11.39)$$

em que ϵ_s é a emissividade do material constituinte da partícula, σ é a constante de Stefan-Boltzmann e T_{viz} é a temperatura do meio envolvente.

A obtenção de uma expressão para a derivada da temperatura na superfície da partícula de carbono requer a resolução da equação da energia para a fase gasosa. Dado que já fizemos isto para o caso da evaporação da gota, vamos simplesmente usar o resultado obtido no Capítulo 10 (equação 10.10), isto é:

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_s} = \frac{Z \dot{m}_C}{r_s^2} \left[\frac{(T_\infty - T_s) \exp(-Z \dot{m}_C / r_s)}{1 - \exp(-Z \dot{m}_C / r_s)} \right] \quad (11.40)$$

em que $Z = c_{pg} / (4\pi \lambda_g)$. Substituindo agora a equação (11.40) na equação (11.39) obtemos:

equação da conservação da energia

$$\dot{m}_C Q_p = \dot{m}_C c_{p,g} \left[\frac{\exp\left(\frac{-\dot{m}_C c_{p,g}}{4\pi \lambda_g r_s}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-\dot{m}_C c_{p,g}}{4\pi \lambda_g r_s}\right)} \right] (T_s - T_\infty) + \epsilon_s 4\pi r_s^2 \sigma (T_s^4 - T_{viz}^4) \quad (11.41)$$

Note que a equação (11.41) contém duas incógnitas, \dot{m}_C e T_s . Assim, para determinar as duas incógnitas, esta equação tem de ser resolvida em simultâneo com a equação (11.34), o que requer um processo iterativo, dado que são ambas equações não lineares. Finalmente, note que no regime intermédio (isto é, quando R_{kin} e R_{diff} são da mesma ordem de grandeza), $y_{O_2,s}$ é uma incógnita adicional e, como tal, é necessário adicionar uma terceira equação ao sistema de equações - a equação (11.24).

11.4.2 Modelo teórico simplificado de duas camadas

Como referimos anteriormente, o modelo de duas camadas é mais realista do que o modelo de uma camada. Enquanto no modelo de uma camada não há chama na fase gasosa, resultando CO_2 directamente da oxidação do carbono à superfície, no modelo de duas camadas a frente de chama encontra-se a uma certa distância da superfície. Neste modelo, o carbono reage à superfície com CO_2 de acordo com a reacção (11.6), $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$. O CO produzido na superfície, por via da reacção (11.6), reage com o O_2 na frente de chama para formar CO_2 . Apesar desta importante diferença, os métodos básicos aplicados em ambos os modelos são iguais e, por isso, esta secção é mais sucinta.

A Figura 11.7 mostra os perfis de temperatura e espécies nas duas camadas de gás consideradas no modelo, uma zona interior, situada entre a superfície da partícula e a chama, $r_s \leq r \leq r_f$, e uma zona exterior, para além da chama, $r_f \leq r < \infty$. O CO produzido à superfície difunde-se radialmente, através da camada limite que rodeia a superfície da partícula, sendo consumido na frente de chama através da reacção (11.8), $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$. A taxa desta reacção é assumida infinita e, como tal, as

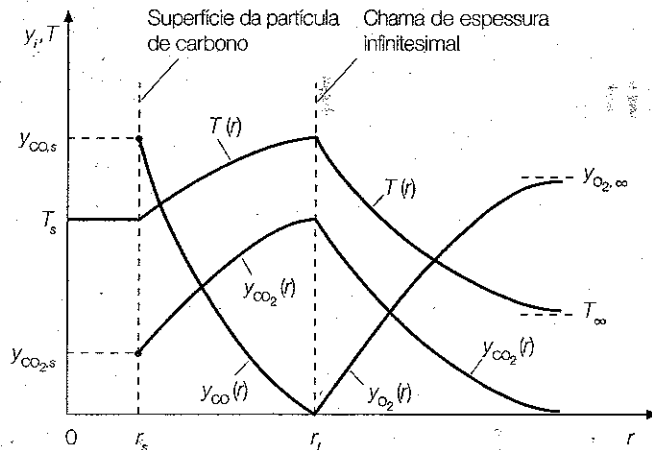


Figura 11.7 Perfis de temperatura e espécies para o modelo de duas camadas da combustão de uma partícula esférica de carbono.

Exemplo 11.1

Considere a combustão de partículas de carbono em ar à temperatura de 300 K e pressão de 1 atm. Usando o modelo de combustão de uma camada, determine as taxas de combustão de partículas com diâmetros de 10, 100 e 1000 μm . Para cada caso, indique se a combustão da partícula é controlada pela difusão, pela cinética química ou por ambas. Assuma valores de T_s e D^M (a 1500 K) iguais a 1500 K e $1,2 \times 10^{-4} m^2/s$, respectivamente, e considere $k_c = 3 \times 10^8 \exp(-17\ 966/T_s) m/s$.

Resolução

Vamos determinar a taxa de combustão da partícula, \dot{m}_C , através da equação (11.34). Para esse efeito precisamos de calcular R_{kin} e R_{diff} . Começemos por determinar R_{kin} através da equação (11.35). Tem-se

$$R_{kin} = \frac{M_{O_2} R_s T_s}{4\pi r_s^2 k_c M_C M_{mist} \rho} = \frac{32 \times 8314 \times 1500}{4\pi \times 3 \times 10^{-5} \exp(-17\ 966/1500) \times 12 \times 29 \times 1013 \times 10^5} \frac{1}{r_s^2}$$

em que se assumiu que a massa molar da mistura é igual à do ar, isto é, $M_{mist} = 29$ kg/kmol. Aplicando agora esta equação às partículas com diâmetros de 10, 100 e 1000 μm , obtém-se:

r_s (m)	R_{kin} (s/kg)
5×10^{-6}	$1,9 \times 10^{10}$
50×10^{-6}	$1,9 \times 10^8$
500×10^{-6}	$1,9 \times 10^6$

Calculemos agora R_{diff} através da equação (11.36). Tem-se

$$R_{diff} = \frac{s + y_{O_2,s}}{4\pi r_s \rho D^M} = \frac{2,667 + y_{O_2,s}}{4\pi r_s \frac{1013 \times 10^5}{29} \times 1,2 \times 10^{-4}}$$

em que $s = 32$ kg O_2 / 12 kg C = 2,667. Se aplicarmos agora esta equação às partículas com diâmetros de 10, 100 e 1000 μm , obtém-se:

r_s (m)	R_{diff} (s/kg)
5×10^{-6}	$1,5 \times 10^9 + 5,6 \times 10^8 y_{O_2,s}$
50×10^{-6}	$1,5 \times 10^8 + 5,6 \times 10^7 y_{O_2,s}$
500×10^{-6}	$1,5 \times 10^7 + 5,6 \times 10^6 y_{O_2,s}$

Necessitamos, portanto, de calcular $y_{O_2,s}$. Recorrendo ao análogo eléctrico mostrado na Figura 11.5 pode-se escrever:

$$\dot{m}_C = \frac{y_{O_2,s} - 0}{R_{kin}} = \frac{y_{O_2,\infty} - y_{O_2,s}}{R_{diff}}$$

em que $y_{O_2,\infty} = 0,233$ é a fracção mássica do oxigénio no ar. Rearranjando esta equação obtém-se

$$R_{diff} y_{O_2,s} = R_{kin} y_{O_2,\infty} - R_{diff} y_{O_2,s}$$

Substituindo agora nesta equação os valores de R_{kin} e R_{diff} calculados anteriormente obtém-se as seguintes equações do segundo grau

$$5,6 \times 10^8 y_{O_2,s}^2 + (2,05 \times 10^{10}) y_{O_2,s} - 1,9 \times 10^{10} y_{O_2,\infty} = 0$$

$$5,6 \times 10^7 y_{O_2,s}^2 + (3,4 \times 10^8) y_{O_2,s} - 1,9 \times 10^8 y_{O_2,\infty} = 0$$

$$5,6 \times 10^6 y_{O_2,s}^2 + (1,69 \times 10^7) y_{O_2,s} - 1,9 \times 10^6 y_{O_2,\infty} = 0$$

para as partículas com diâmetros de 10, 100 e 1000 μm , respectivamente. Recorrendo agora à fórmula resolvente, e notando que só uma das soluções é positiva, vem:

r_s (m)	$\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$	$y_{O_2,s}$
5×10^{-6}	$\frac{-2,05 \times 10^{10} + \sqrt{(2,05 \times 10^{10})^2 + 4 \times 5,6 \times 10^8 \times 1,9 \times 10^{10} \times 0,233}}{2 \times 5,6 \times 10^8}$	0,215
50×10^{-6}	$\frac{-3,4 \times 10^8 + \sqrt{(3,4 \times 10^8)^2 + 4 \times 5,6 \times 10^7 \times 1,9 \times 10^8 \times 0,233}}{2 \times 5,6 \times 10^7}$	0,128
500×10^{-6}	$\frac{-1,69 \times 10^7 + \sqrt{(1,69 \times 10^7)^2 + 4 \times 5,6 \times 10^6 \times 1,9 \times 10^6 \times 0,233}}{2 \times 5,6 \times 10^6}$	0,026

A taxa de combustão das partículas com diâmetros de 10, 100 e 1000 μm é então:

r_s (m)	$\frac{y_{O_2,\infty} - 0}{R_{kin} + R_{diff}}$	\dot{m}_C (kg/s)
5×10^{-6}	$\frac{0,233}{1,9 \times 10^{10} + 1,5 \times 10^9 + 5,6 \times 10^8 \times 0,215}$	$1,13 \times 10^{-11}$
50×10^{-6}	$\frac{0,233}{1,9 \times 10^8 + 1,5 \times 10^8 + 5,6 \times 10^7 \times 0,128}$	$6,71 \times 10^{-10}$
500×10^{-6}	$\frac{0,233}{1,9 \times 10^6 + 1,5 \times 10^7 + 5,6 \times 10^6 \times 0,026}$	$1,37 \times 10^{-8}$

Finalmente, no que respeita ao regime de combustão consideram-se os seguintes casos limites:

- se $R_{kin} \ll R_{diff}$ a taxa de combustão é controlada pela difusão;
- se $R_{kin} \gg R_{diff}$ a taxa de combustão é controlada pela cinética química.

A tabela seguinte identifica o regime de combustão em cada caso:

r_s (m)	R_{kin}	R_{diff}	Regime
5×10^{-6}	$1,9 \times 10^{10}$	$1,62 \times 10^9$	Combustão controlada pela cinética química.
50×10^{-6}	$1,9 \times 10^8$	$1,57 \times 10^8$	Combustão controlada pela difusão e pela cinética química.
500×10^{-6}	$1,9 \times 10^6$	$1,51 \times 10^7$	Combustão controlada pela difusão.

fracções mássicas de CO e O₂ na frente de chama são ambas zero. À parte estas diferenças, as hipóteses simplificativas subjacentes ao modelo de uma camada mantêm-se aqui. Determinemos então a taxa de combustão da partícula, \dot{m}_C .

Equações de conservação da massa e das espécies

A Figura 11.8 mostra os caudais mássicos das várias espécies à superfície da partícula de carbono e na frente de chama. Na superfície da partícula de carbono tem-se:

$$\dot{m}_C = \dot{m}_{CO} - \dot{m}_{CO_2,int} \quad (11.42)$$

enquanto na frente de chama se tem:

$$\dot{m}_{CO} + \dot{m}_{O_2} = \dot{m}_{CO_2,int} + \dot{m}_{CO_2,ext} \quad (11.43a)$$

ou

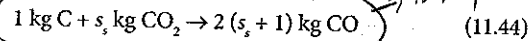
$$\dot{m}_{CO} - \dot{m}_{CO_2,int} = \dot{m}_{CO_2,ext} - \dot{m}_{O_2} \quad (11.43b)$$

ou ainda, recorrendo à equação (11.42):

$$\dot{m}_C = \dot{m}_{CO_2,ext} - \dot{m}_{O_2} \quad (11.43c)$$

Os índices *int* e *ext* referem-se às zonas interior e exterior, respectivamente.

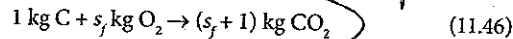
Podemos recorrer às relações estequiométricas na superfície e na frente de chama para relacionar os caudais mássicos com a taxa de combustão da partícula, \dot{m}_C . Assim, na superfície, por kg de carbono, temos:



em que

$$s_f = \frac{M_{CO_2}}{M_C} \quad (11.45)$$

Na frente de chama, por kg de carbono, temos (ver equação 11.43c):



em que

$$s_f = \frac{M_{O_2}}{M_C} = \frac{M_{CO_2} - M_C}{M_C} = s_s - 1 \quad (11.47)$$

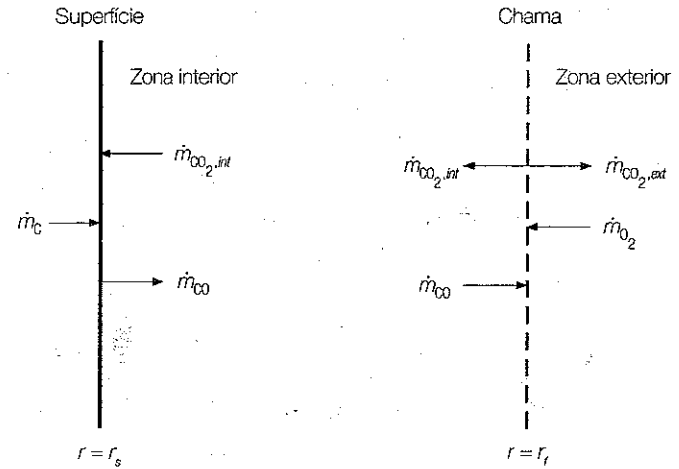


Figura 11.8
Caudais mássicos das espécies na superfície e na frente de chama.

Consequentemente, as relações entre os caudais mássicos das espécies gasosas e a taxa de combustão da partícula de carbono são:

$$\dot{m}_{CO_2,int} = s_s \dot{m}_C \quad (11.48)$$

$$\dot{m}_{O_2} = s_f \dot{m}_C = (s_s - 1) \dot{m}_C \quad (11.49)$$

$$\dot{m}_{CO_2,ext} = (s_f + 1) \dot{m}_C = s_s \dot{m}_C \quad (11.50)$$

Recorrendo agora à lei de Fick (equação 4.103) podemos obter equações diferenciais para descrever a distribuição de CO₂ nas zonas interior e exterior e, de forma semelhante, uma equação para a espécie inerte (N₂).

A equação diferencial para a distribuição de CO₂ na zona interior é (ver equação 11.18):

$\dot{m}_C = \frac{4\pi r^2 \rho D^M dy_{CO_2}}{s_s + y_{CO_2} dr}$ → distribuição de CO₂ na zona interior (11.51)

e as respectivas condições de fronteira são $y_{CO_2} = y_{CO_2,s}$ para $r = r_s$ e $y_{CO_2} = y_{CO_2,f}$ para $r = r_f$

No caso do CO₂ na zona exterior, a equação diferencial é:

$\dot{m}_C = \frac{4\pi r^2 \rho D^M dy_{CO_2}}{s_s - y_{CO_2} dr}$ → zona exterior (distribuição de CO₂) (11.52)

sendo as respectivas condições de fronteira $y_{CO_2} = y_{CO_2,f}$ para $r = r_f$ e $y_{CO_2} = 0$ para $r \rightarrow \infty$.

Finalmente, para o N_2 , a equação diferencial é:

$$\dot{m}_C = \frac{4\pi r^2 \rho D^M dy_{N_2}}{y_{N_2} dr} \quad (11.53)$$

→ distribuição de N_2 (zona exterior)

e as condições de fronteira são $y_{N_2} = y_{N_2,f}$ para $r = r_f$ e $y_{N_2} = y_{N_2,\infty}$ para $r \rightarrow \infty$.

A resolução das equações (11.51) a (11.53) conduz, respectivamente, às seguintes soluções:

$$\dot{m}_C = 4\pi \frac{r_s r_f}{r_f - r_s} \rho D^M \ln \left[\frac{1 + \frac{y_{CO_2,f}}{s_s}}{1 + \frac{y_{CO_2,s}}{s_s}} \right] \quad (11.54)$$

$$\dot{m}_C = -4\pi r_f \rho D^M \ln \left[1 - \frac{y_{CO_2,f}}{s_s} \right] \quad (11.55)$$

$$y_{N_2,f} = y_{N_2,\infty} \exp \left[-\frac{\dot{m}_C}{4\pi r_f \rho D^M} \right] \quad (11.56)$$

Dado que $\sum y_i = 1$, uma equação adicional é:

$$y_{CO_2,f} = 1 - y_{N_2,f} \quad (11.57)$$

→ equação auxiliar

As quatro equações (11.54) a (11.57) contêm cinco incógnitas ($\dot{m}_C, y_{CO_2,s}, y_{CO_2,f}, y_{N_2,f}$ e r_f). A equação em falta para fechar o sistema de equações é obtida recorrendo à cinética química na superfície.

Cinética química na superfície. A reacção (11.6), $C + CO_2 \rightarrow 2CO$, é de primeira ordem em relação à concentração de CO_2 e, como tal, à semelhança do que foi feito no modelo de uma camada, tem-se:

$$\dot{m}_C = 4\pi r_s^2 k_C M_C \frac{M_{mist}}{M_{CO_2}} \frac{P}{R_0 T_s} y_{CO_2,s} \quad (11.58)$$

ou, de forma mais compacta:

$$\dot{m}_C = K_{kin} y_{CO_2,s} \quad (11.59)$$

6ª equação

em que

$$K_{kin} = 4\pi r_s^2 k_C M_C \frac{M_{mist}}{M_{CO_2}} \frac{P}{R_0 T_s} \quad (11.60)$$

Solução do sistema de equações

As equações (11.54) a (11.57) e (11.59) constituem o sistema de equações que temos de resolver para encontrar as cinco incógnitas do nosso problema: $\dot{m}_C, y_{CO_2,s}, y_{CO_2,f}, y_{N_2,f}$ e r_f . As equações (11.54) a (11.57) podem ser manipuladas de forma a eliminar todas as incógnitas, excepto \dot{m}_C e $y_{CO_2,s}$, resultando:

$$\dot{m}_C = 4\pi r_s \rho D^M \ln(1 + B_{CO_2,m}) \quad (11.61)$$

em que

$$B_{CO_2,m} = \frac{2y_{O_2,\infty} - \left[\frac{s_s - 1}{s_s} \right] y_{CO_2,s}}{s_s - 1 + \left[\frac{s_s - 1}{s_s} \right] y_{CO_2,s}} \quad (11.62)$$

A equação (11.61) pode ser resolvida iterativamente juntamente com a equação (11.59) de modo a calcular a taxa de combustão da partícula \dot{m}_C (e $y_{CO_2,s}$). Note que se a combustão for controlada pela difusão tem-se $y_{CO_2,s} \approx 0$ e, portanto, \dot{m}_C pode ser calculado directamente da equação (11.61).

Como nota final, refira-se que para obter a temperatura da superfície, T_s , é necessário estabelecer e resolver as equações de balanço de energia na superfície da partícula e na frente de chama, à semelhança do que foi feito previamente na secção 11.4.1 e no Capítulo 10, na secção 10.2.2, para a combustão da gota.

Tempo de queima da partícula

Para combustão controlada pela difusão, o tempo de queima da partícula pode ser calculado de modo ao análogo ao que foi visto para o tempo de vida da gota, aquando do estabelecimento da lei do D^2 , no Capítulo 10. O diâmetro da partícula de carbono pode ser expresso em função do tempo da seguinte forma:

$$D^2(t) = D_0^2 - K_B t \quad (11.63)$$

em que a constante da taxa de queima da partícula, K_B , é dada por:

$$K_B = \frac{8\rho D^M}{\rho_c} \ln(1+B) \quad (11.64)$$

Fazendo $D = 0$ na equação (11.63), obtém-se o tempo de queima da partícula de carbono:

$$t_c = \frac{D_o^2}{K_B} \quad \text{Tempo de queima da partícula} \quad (11.65)$$

Note que para o modelo de uma camada, o número de transferência é $B \equiv B_{o,m}$ (equação 11.28), enquanto para o modelo de duas camadas é $B \equiv B_{CO_2,m}$ (equação 11.62), com $y_{O_2,s} \approx 0$ ou $y_{CO_2,s} \approx 0$, respectivamente, para o caso da combustão controlada pela difusão.

Extensão do modelo para convecção no meio

Para incorporar no modelo de combustão da partícula os efeitos convectivos pode usar-se a teoria da película, introduzida no Capítulo 10. Assim, para um meio com convecção e para combustão controlada pela difusão, a taxa de queima é aumentada por um factor $Sh/2$, onde Sh é o número de Sherwood. Para $Le = 1$ tem-se $Sh = Nu$ e, portanto, resulta:

$$\left(\dot{m}_{C,diff}\right)_{\text{com convecção}} = \frac{Nu}{2} \left(\dot{m}_{C,diff}\right)_{\text{sem convecção}} \quad \text{relação do tempo de queima com convecção} \quad (11.66)$$

O número de Nusselt pode ser avaliado, com razoável aproximação, recorrendo à equação (10.89).

11.5 COMBUSTÃO DE PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO

Do ponto de vista industrial, os sistemas de queima mais comuns são os que recorrem à combustão de combustíveis sólidos, essencialmente carvão, sob a forma de pequenas partículas em suspensão numa corrente de ar. A Figura 11.9 apresenta um esquema simplificado de uma caldeira típica de uma central termoelectrica que recorre à referida tecnologia. Neste tipo de caldeiras, os queimadores encontram-se geralmente localizados numa das paredes laterais da câmara de combustão. O carvão é previamente pulverizado em partículas de tal forma que cerca de 75% do combustível, que é transportado pneumáticamente para os queimadores, possui diâmetros inferiores a 75 μm . A configuração dos queimadores usados nestas caldeiras

Exemplo 11.2

Usando o modelo de combustão de uma camada, determine o tempo de queima de uma partícula de carbono com 500 μm de diâmetro em ar à temperatura de 300 K e pressão de 1 atm. Assuma valores de T_s , ρ_c e D^M (a 2000 K) iguais a 2000 K, 1900 kg/m^3 e $1,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente.

Resolução

Vamos assumir que a combustão é controlada por difusão, uma vez que o diâmetro da partícula e a temperatura da superfície são elevados. Então, o tempo de queima da partícula de carbono pode ser calculado através da equação (11.65). Começamos por calcular K_B (equação 11.64):

$$K_B = \frac{8\rho D^M}{\rho_c} \ln(1+B)$$

em que o número de transferência B , dado pela equação (11.28), é aqui simplesmente

$$B = B_{o,m} = \frac{y_{O_2,\infty}}{s} = \frac{0,233}{2,667} = 0,0874$$

uma vez que $y_{O_2,s} = 0$ porque a combustão da partícula é controlada pela difusão. Regressando à equação (11.64) tem-se:

$$K_B = \frac{8 \times \frac{1,013 \times 10^5}{8314} \times 1,8 \times 10^{-4}}{1900} \ln(1+0,0874) = 1,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

em que, tal como no Exemplo 11.1, se assumiu $M_{mist} = 29 \text{ kg/kmol}$. Assim, o tempo de queima da partícula de carbono com 500 μm de diâmetro é (equação 11.65):

$$t_c = \frac{D_o^2}{K_B} = \frac{(500 \times 10^{-6})^2}{1,1 \times 10^{-8}} = 22,7 \text{ s}$$

Exemplo 11.3

Considere a combustão de uma partícula de carbono com 10 μm de diâmetro em ar à temperatura de 300 K e pressão de 1 atm. Usando o modelo de combustão de duas camadas, determine a taxa de combustão da partícula e indique se a sua combustão é controlada pela difusão, pela cinética química ou por ambas. Assuma valores de T_s e D^M (a 2000 K) iguais a 2000 K e $1,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente, e considere $k_c = 4,016 \times 10^8 \exp(-29790/T) \text{ m/s}$.

Resolução

Neste caso, para calcularmos a taxa de combustão da partícula, \dot{m}_C , necessitamos de resolver a equação (11.61) iterativamente juntamente com a equação (11.59). Começemos por calcular $B_{CO_2,m}$ (equação 11.62), assumindo, na primeira iteração, $y_{CO_2,s} = 0$. Assim, tem-se

$$B_{CO_2,m} = \frac{2y_{O_2,\infty} - \frac{s_s - 1}{s_s} y_{CO_2,s}}{s_s - 1 + \frac{s_s - 1}{s_s} y_{CO_2,s}} = \frac{2 \times 0,233 - \frac{3,667 - 1}{3,667} \times 0}{3,667 - 1 + \frac{3,667 - 1}{3,667} \times 0} = 0,175$$

em que $y_{O_2,\infty} = 0,233$ e $s_s = 44 \text{ kg CO}_2 / 12 \text{ kg C} = 3,667$. Calculemos agora \dot{m}_C (equação 11.61):

$$\begin{aligned} \dot{m}_C &= 4\pi r_s \rho D^M \ln(1 + B_{CO_2,m}) = \\ &= 4\pi (5 \times 10^{-6}) \frac{1013 \times 10^5}{8314 \times 2000} 1,8 \times 10^{-4} \ln(1 + 0,175) = 3,22 \times 10^{-10} \text{ kg/s} \end{aligned}$$

em que $M_{mist} = 29 \text{ kg/kmol}$. Agora, recorrendo à equação (11.59), podemos calcular um novo valor para $y_{CO_2,s}$:

$$\begin{aligned} y_{CO_2,s} &= \frac{\dot{m}_C}{K_{inh}} = \frac{\dot{m}_C}{4\pi r_s^2 k_c M_C \frac{M_{mist} D}{M_{CO_2} R_o T_s}} = \\ &= \frac{3,22 \times 10^{-10}}{4\pi (5 \times 10^{-6})^2 \times 4,016 \times 10^9 \exp(-29790/2000) \times 12 \times \frac{29}{44} \times \frac{1013 \times 10^5}{8314 \times 2000}} = \\ &= 0,156 \end{aligned}$$

Podemos agora repetir os cálculos fazendo $y_{CO_2,s} = 0,156$. A tabela seguinte resume o processo iterativo:

Iteração	$y_{CO_2,s}$	$B_{CO_2,m}$ (equação 11.62)	\dot{m}_C (kg/s) (equação 11.61)	$y_{CO_2,s}$ (equação 11.59)
1	0	0,175	$3,22 \times 10^{-10}$	0,156
2	0,156	0,127	$2,38 \times 10^{-10}$	0,116
3	0,116	0,139	$2,60 \times 10^{-10}$	0,126
4	0,126	0,136	$2,55 \times 10^{-10}$	0,123
5	0,123	0,137	$2,56 \times 10^{-10}$	0,124

A taxa de combustão da partícula é então:

$$\dot{m}_C = 2,56 \times 10^{-10} \text{ kg/s}$$

Verifica-se que o processo de combustão da partícula é essencialmente controlado pela cinética química ($y_{CO_2,s} = 0,124$).

Exemplo 11.4

Repita o problema apresentado no Exemplo 11.2 usando o modelo de combustão de duas camadas.

Resolução

O número de transferência B é agora dado pela equação (11.62). Atendendo a que a combustão da partícula é controlada pela difusão tem-se $y_{CO_2,s} = 0$ e, portanto, a equação (11.62) fica

$$B = B_{CO_2,m} = \frac{2y_{O_2,\infty}}{s_s - 1} = \frac{2 \times 0,233}{3,667 - 1} = 0,175$$

em que $y_{O_2,\infty} = 0,233$ e $s_s = 44 \text{ kg CO}_2 / 12 \text{ kg C} = 3,667$.

À semelhança do Exemplo 11.2, calculemos K_B através da equação (11.64):

$$K_B = \frac{8 \times \frac{1013 \times 10^5}{8314 \times 2000} \times 1,8 \times 10^{-4}}{1900} \ln(1 + 0,175) = 2,2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

em que $M_{mist} = 29 \text{ kg/kmol}$. Assim, o tempo de queima da partícula de carbono com $500 \mu\text{m}$ de diâmetro é (equação 11.65):

$$t_C = \frac{D_p^2}{K_B} = \frac{(500 \times 10^{-6})^2}{2,2 \times 10^{-8}} = 11,4 \text{ s}$$

Verifica-se que o tempo de queima estimado através do modelo de combustão de duas camadas é cerca de metade do tempo estimado através do modelo de combustão de uma camada. Saliente-se, todavia, que a reacção $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ é ignorada no cálculo do tempo de queima da partícula de carbono no modelo de duas camadas.

Exemplo 11.5

Usando o modelo de combustão de duas camadas, estime a influência da quantidade de oxigénio presente no meio onde ocorre a combustão, sempre em condições

PTP, no tempo de queima de partículas de carbono com 50 μm de diâmetro para os seguintes casos: i) meio constituído por 15% de oxigénio e 85% de azoto, ii) meio constituído por ar atmosférico e iii) meio constituído por 50% de oxigénio e 50% de azoto. Considere que a combustão da partícula é controlada pela difusão e assuma valores de T_s , M_{mist} , ρ_c e D^M (a 2000 K) iguais a 2000 K, 29 kg/kmol, 1900 kg/m³ e $1,8 \times 10^{-4}$ m²/s, respectivamente.

Resolução

Caso i)

À semelhança do Exemplo 11.4, vamos determinar o tempo de queima da partícula de carbono através da equação (11.65). Dado que a combustão da partícula é controlada pela difusão tem-se $y_{\text{CO}_2,s} = 0$ e, portanto, o número de transferência B (equação 11.62) é:

$$B = B_{\text{CO}_2,m} = \frac{2y_{\text{O}_2,\infty}}{s_s - 1} = \frac{2 \times 0,168}{3,667 - 1} = 0,126$$

em que $s_s = 44 \text{ kg CO}_2 / 12 \text{ kg C} = 3,667$ e

$$y_{\text{O}_2,\infty} = \frac{x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}} = \frac{0,15 \times 32}{0,15 \times 32 + 0,85 \times 28} = 0,168$$

Por outro lado, K_B é calculado através da equação (11.64):

$$K_B = \frac{8 \times \frac{1013 \times 10^5}{8314} \times 1,8 \times 10^{-4}}{29 \times 2000} \ln(1 + 0,126) = 1,59 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

Assim, o tempo de queima da partícula é (equação 11.65):

$$t_c = \frac{D_p^2}{K_B} = \frac{(50 \times 10^{-6})^2}{1,59 \times 10^{-8}} = 0,16 \text{ s}$$

Casos ii) e iii)

Procedendo de forma análoga para os casos ii) e iii) obtém-se:

Meio	$y_{\text{O}_2,\infty}$	K_B (m ² /s)	t_c (s)
Ar atmosférico	0,233	$2,16 \times 10^{-8}$	0,12
50% O ₂ e 50% de N ₂	0,533	$4,51 \times 10^{-8}$	0,06

Tal como esperado, verifica-se que o tempo de queima da partícula de carbono decresce significativamente com o aumento da quantidade de oxigénio presente no meio onde ocorre a combustão.

é frequentemente semelhante à mostrada na Figura 9.12. O tubo interior é utilizado para a introdução do carvão pulverizado juntamente com o ar de transporte (ou ar primário) e o tubo exterior, que termina num difusor, assegura a introdução do ar de combustão, animado de movimento de rotação, na câmara de combustão da caldeira. A rotação imposta ao ar de combustão juntamente com o difusor promovem o estabelecimento de uma zona de recirculação no escoamento junto ao queimador, tal como se mostra esquematicamente na Figura 9.12, a qual desempenha um papel crucial na estabilização e estrutura da chama, extensão da oxidação do resíduo carbonoso e eficiência global da combustão.

A estrutura deste tipo de chamas de carvão pulverizado pode ser observada na Figura 11.10, a qual mostra previsões numéricas do escoamento e trajetórias das partículas para chamas do mesmo carvão na região próxima de um queimador do tipo representado na Figura 9.12, para dois valores distintos do número de rotação do ar de combustão, S_r , definido como (Beér e Chigier, 1972):

$$S_r = \frac{\int_{r_{ei}}^{r_{ie}} 2\pi\rho w r^2 dr}{r_{ie} \int_{r_{ei}}^{r_{ie}} 2\pi\rho u^2 r dr} \quad (11.67)$$

em que r_{ei} é o raio exterior do tubo interior e r_{ie} é o raio interior do tubo exterior.

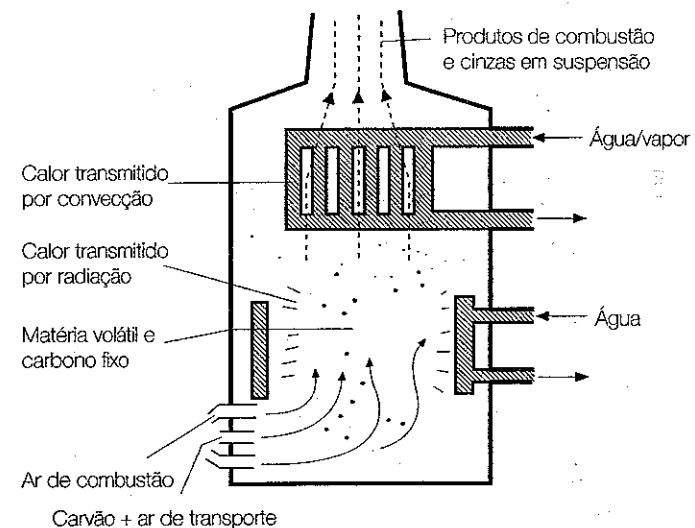
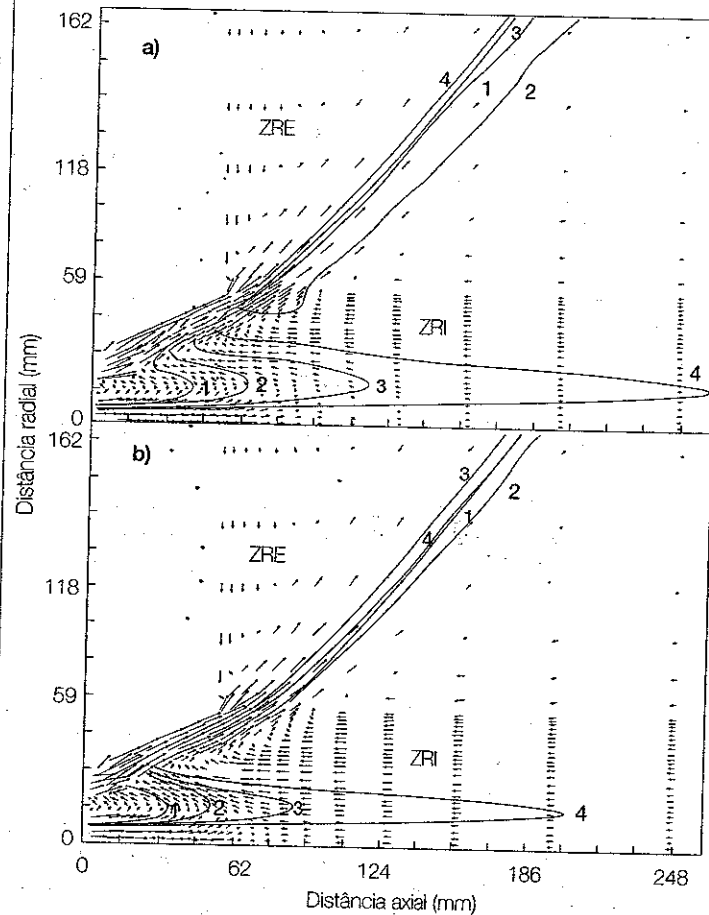


Figura 11.9
Esquema de uma caldeira com combustão de partículas em suspensão. (Extraído de Ramage, 2003.)

A Figura 11.10 revela que o número de rotação do ar de combustão é, em ambos os casos, suficientemente elevado para estabelecer uma forte zona de recirculação interna (ZRI) junto ao queimador de tal forma que as partículas são redireccionadas no sentido contrário ao da sua injeção na câmara de combustão. Na figura, ZRE designa a zona de recirculação externa, que se estabelece devido à expansão súbita. O tipo de trajectórias das partículas observado na figura potencia tempos de residência relativamente elevados na região próxima do queimador. Ora, como esta região é caracterizada por temperaturas elevadas, os processos discutidos na secção 11.2 (isto é, volatilização, ignição, oxidação homogénea da matéria volátil e oxidação heterogénea inicial do resíduo carbonoso) são, naturalmente, fortemente favorecidos nessa região.

Figura 11.10
Previsões numéricas do campo de velocidades (vectores) e trajectórias das partículas de carvão (linhas a cheio) na região próxima de um queimador do tipo representado na Figura 9.12. a) $S_r = 1$; b) $S_r = 1,4$. Diâmetro das partículas: 1 ($10 \mu\text{m}$), 2 ($25 \mu\text{m}$), 3 ($50 \mu\text{m}$) e 4 ($105 \mu\text{m}$). (Extraído de Costa et al., 1990.)



Importa, todavia, notar que a extensão da penetração das partículas na ZRI (isto é, o seu tempo de residência na ZRI) depende não só do valor de S_r mas também da dimensão das partículas (ver Figura 11.10). Em relação ao número de rotação do ar de combustão, a figura revela que a penetração das partículas na ZRI é menor para a chama que apresenta maior valor de S_r . Por outro lado, é preciso notar que para valores de S_r inferiores a 0,4-0,5 não se estabelece uma ZRI (Beér e Chigier, 1972, Gupta et al., 1984). Podemos, assim, concluir que existe um valor de S_r que maximiza o tempo de residência médio das partículas na ZRI – a maior parte dos trabalhos disponíveis na literatura da especialidade refere um valor óptimo de S_r à volta da unidade.

No que respeita à dimensão das partículas, a Figura 11.10 revela que, para um dado valor de S_r , a penetração das partículas na ZRI é tanto maior quanto maior é o seu diâmetro. Isto é uma consequência da maior quantidade de movimento das partículas de maiores dimensões. Nestas circunstâncias, podemos antecipar que partículas de grandes dimensões tenderão a atravessar completamente a ZRI, estendendo a oxidação heterogénea do resíduo carbonoso para regiões da caldeira com menores temperaturas e, conseqüentemente, afectando negativamente a eficiência global da combustão. Note que as dimensões das partículas representadas na Figura 11.10 variam entre 10 e 105 μm sendo que, tal como foi referido anteriormente, cerca de 75% do carvão pulverizado que alimenta os queimadores de uma caldeira convencional possui diâmetros inferiores a 75 μm .

Um aspecto de grande importância na operação de caldeiras que recorrem à combustão de partículas em suspensão é a estabilidade da chama. Com efeito, não é possível operar em segurança uma caldeira de uma central termoelectrica na ausência de garantias absolutas relativamente à estabilidade da chama. Por exemplo, durante os períodos de funcionamento das caldeiras a cargas inferiores à carga nominal, é pratica comum recorrer-se a queimadores auxiliares, alimentados a fuel-óleo ou gás, para assegurar a estabilidade da chama principal.

No âmbito da estabilidade de chamas de partículas em suspensão, importa aqui referir sumariamente os trabalhos de investigação conduzidos numa fornalha semi-industrial no Imperial College em Londres (Godoy et al., 1986a, 1986b, Hassan et al., 1991, Costa, 1992, entre outros). Estes estudos correlacionaram, com sucesso assinalável, a estabilidade da chama com os seguintes parâmetros: número de rotação do ar de combustão, S_r , e razão entre as quantidades de movimento axial do jacto central (carvão pulverizado + ar de transporte) e do ar de combustão, R_m . A título de exemplo, a Figura 11.11 mostra curvas de estabilidade para chamas de carvão pulverizado obtidas num dos estudos acima referidos (Costa, 1992). Como se pode observar, a figura compara o desempenho de dois queimadores distintos (A e B), mostrados na Figura 11.12, e dois tipos de carvões (A e B), cujas principais propriedades se encontram resumidas na Tabela 11.2.

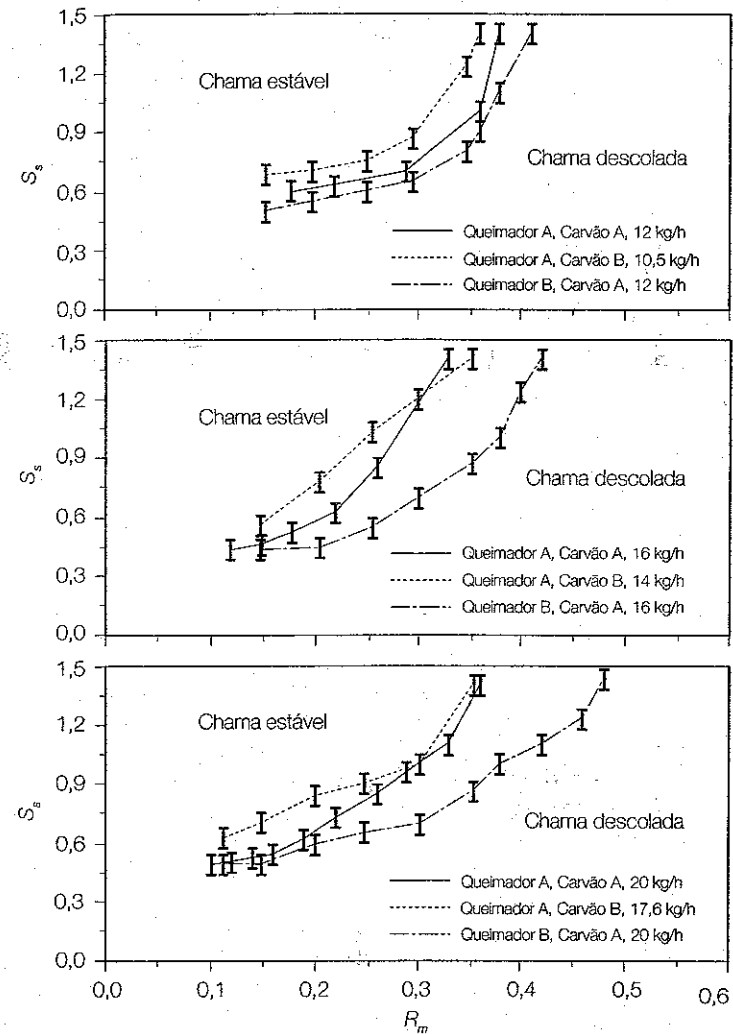
A Figura 11.11 mostra que todas as curvas de estabilidade são limitadas por um valor mínimo de S_s ($S_{s,min}$) e um valor máximo de R_m ($R_{m,max}$). Note também que ao longo de cada curva de estabilidade, a cada valor de R_m está associado um valor crítico de S_s , abaixo do qual a chama é instável¹. Os significados físicos de $S_{s,min}$ e $R_{m,max}$ são imediatos: o primeiro é o menor valor de S_s que assegura o estabelecimento de uma ZRI e o segundo é o maior valor de R_m para o qual as partículas não atravessam completamente a ZRI. Assim, não é possível assegurar combustão estável com valores inferiores a $S_{s,min}$ ou superiores a $R_{m,max}$ dado que, em ambas as situações, os tempos de residência médios das partículas na zona próxima do queimador são insuficientes para a ocorrência de significativa libertação de matéria volátil do carvão nessa região e consequente estabelecimento de uma chama imediatamente à saída do queimador.

As circunstâncias para as quais foram estabelecidas as curvas de estabilidade mostradas na Figura 11.11 permitem analisar o efeito da configuração do queimador e do tipo de carvão nos valores de $S_{s,min}$ e de $R_{m,max}$. No que respeita à configuração do queimador (ver Figura 11.12), a Figura 11.11 revela que o queimador B apresenta maiores limites de estabilidade que o queimador A na queima do carvão A (note que a configuração do queimador A é semelhante à mostrada na Figura 9.12 ao passo que o queimador B possui um tubo maciço – corpo não fuselado – no interior do tubo central, de tal forma que a alimentação à câmara de combustão do carvão pulverizado juntamente com o ar de transporte se processa através da coroa circular). De facto, apesar de os valores de $S_{s,min}$ serem semelhantes para ambos os queimadores, os valores de $R_{m,max}$ são notavelmente mais elevados para o queimador B.

Como vimos anteriormente, em ambos os queimadores existem condições para o estabelecimento de uma ZRI, a qual é crucial para assegurar a estabilidade da chama. Consequentemente, para valores de S_s relativamente pequenos ($\approx 0,5$) as diferenças, em termos de estabilidade da chama, entre os dois queimadores é marginal, como revelado pelos valores semelhantes de $S_{s,min}$.

Em ambos os queimadores, as instabilidades na chama surgem quando o valor de R_m é de tal forma elevado que grande parte das partículas tende a atravessar completamente a ZRI. Nestas circunstâncias, os tempos de residência médios das partículas na ZRI são insuficientes para permitirem a libertação de quantidades de matéria volátil adequadas para a ocorrência de ignição e estabelecimento de uma chama estável imediatamente à saída do queimador. Os dados da Figura 11.11 indicam que as instabilidades na

¹ Chama instável é aqui definida como uma chama descolada (ver secção 7.9), em contraste com uma chama estável que se inicia imediatamente à saída do queimador.



chama surgem no queimador B para valores de R_m muito maiores do que no queimador A. Como se mostra na Figura 11.12, isto resulta do facto da ZRI no caso do queimador B ser mais forte (isto é, possuir velocidades do escoamento no sentido do queimador mais elevadas) em consequência da presença do corpo não fuselado – na realidade, no caso do queimador B, estudos numéricos (Costa, 1992) revelam que a zona de recirculação associada ao corpo não fuselado coalesce com a zona de recirculação induzida pelo movimento de rotação do ar de combustão. Nestas circunstâncias, a

Figura 11.11
Curvas de estabilidade para várias combinações de configuração do queimador/tipo de carvão/caudal de carvão pulverizado. Queimadores A e B: ver Figura 11.12. Propriedades dos carvões A e B: ver tabela 11.2. As barras verticais indicam a incerteza das medidas. (Extraído de Costa, 1992.)

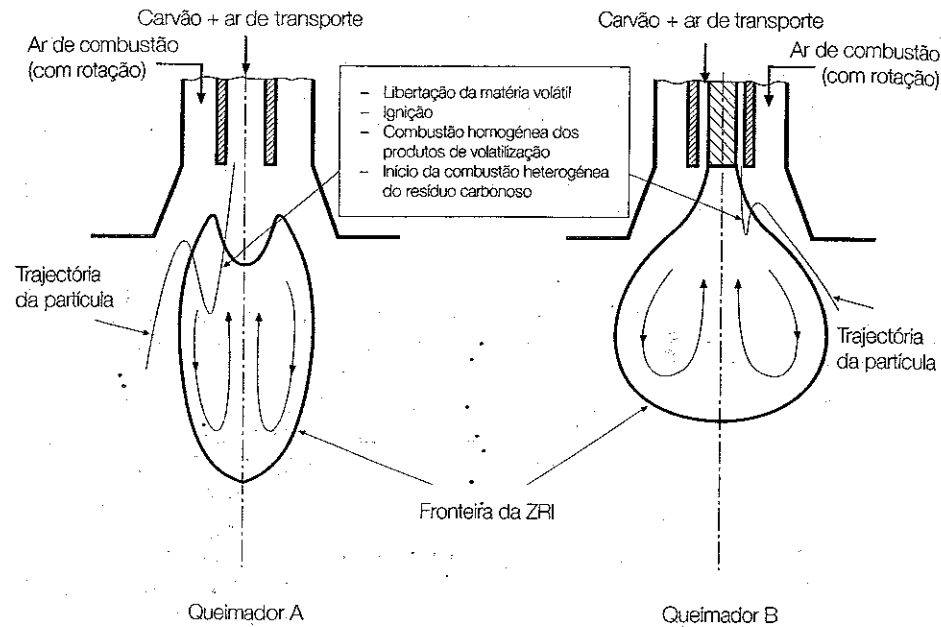


Figura 11.12
Configuração dos queimadores A e B e respectivas estruturas qualitativas do tipo de chama. (Extraído de Costa, 1992.)

penetração das partículas de carvão, com igual quantidade de movimento, na ZRI será menor no queimador B do que no queimador A. Importa, ainda, realçar que a extensão da oxidação do resíduo carbonoso e, conseqüentemente, a eficiência global da combustão é superior em caldeiras munidas com queimadores do tipo B em virtude da mais rápida liberação e combustão da matéria volátil e ignição do resíduo carbonoso comparativamente ao queimador A (ver Figura 11.12).

A Figura 11.11 revela ainda que o desempenho em termos de estabilidade de chama do carvão B é ligeiramente inferior ao do carvão A. A Tabela 11.2 revela que a diferença principal entre os dois carvões reside nos teores em matéria volátil e em carbono fixo. De facto, as diferenças entre os dois carvões em termos dos teores em humidade e cinzas e, ainda, granulometria² são demasiado pequenas para se manifestarem na estabilidade das respectivas chamas. Deste modo, as diferenças observadas na Figura 11.11 são atribuíveis essencialmente aos diferentes teores em matéria volátil e em carbono fixo dos dois carvões. Como se pode observar na figura, é possível

2 A granulometria de carvão afecta significativamente a estabilidade de chamas de partículas em suspensão, uma vez que quanto menor for o diâmetro da partícula maior é a taxa de liberação da matéria volátil do carvão (ver, por exemplo, Godoy *et al.*, 1986b).

Quantidade	Carvão A	Carvão B
Análise imediata (% mássica)		
Humidade	6,3	0,9
Matéria volátil	35,8	19,1
Carbono fixo	53,7	70,8
Cinzas	4,2	9,2
Análise elementar (% mássica)		
Carbono	67,9	81,1
Hidrogénio	4,7	4,2
Azoto	1,2	1,3
Enxofre	1,4	0,5
Oxigénio	14,3	2,8
PCS (MJ/kg)	29,3	33,3
Granulometria		
% mássica ≤ 25 μm	35	38
% mássica ≤ 50 μm	62	65
% mássica ≤ 75 μm	72	76
% mássica ≤ 100 μm	83	85
% mássica ≤ 150 μm	92	93

Tabela 11.2
Propriedades dos carvões A e B. (Tabela extraída de Costa, 1992.)

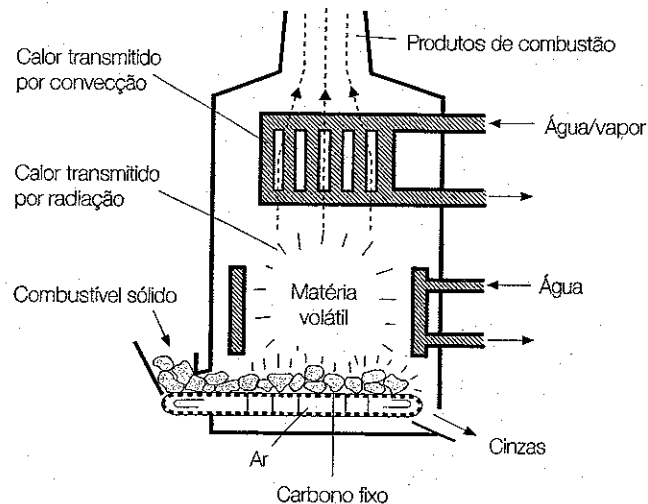
estabelecer chamas estáveis para o carvão com maior teor de matéria volátil com valores de S_i ligeiramente inferiores, mas as diferenças não se manifestam nos valores de $R_{m,max}$. Isto sugere que a taxa de liberação de matéria volátil para o carvão com menor teor de matéria volátil é ainda suficientemente elevada para assegurar uma ZRI eficaz em termos de estabilidade da chama. É, todavia, apropriado notar que em contraste com os comparáveis limites de estabilidade de chama, o carvão com menor teor de matéria volátil origina eficiências globais de combustão significativamente inferiores às do carvão com maior teor de matéria volátil em consequência do impacto da combustão heterogênea da maior quantidade de resíduo carbonoso do carvão B.

Os parágrafos acima evidenciam a grande complexidade dos fenómenos físico-químicos associados à combustão de partículas em suspensão em equipamentos industriais. Em todo o caso, alguns dos aspectos essenciais foram aqui abordados, sendo importante reter que o tempo de residência médio das partículas na região próxima do queimador determina, em grande parte, a estabilidade e estrutura da chama, a extensão da oxidação do resíduo carbonoso e a eficiência global da combustão.

11.6 COMBUSTÃO DE PARTÍCULAS EM GRELHA

A Figura 11.13 mostra esquematicamente uma caldeira com combustão em grelha móvel (na realidade, a grelha pode também ser fixa e, em ambos os casos, o seu posicionamento pode ser horizontal ou inclinado). Neste processo, o combustível sólido é triturado em pedaços com dimensões até cerca de 20 mm. A caldeira é alimentada por uma tremonha que pode ser carregada por um transportador de correia, e o combustível é, de seguida, transportado para uma das extremidades da grelha. Ao longo da grelha, o combustível é atravessado por uma corrente de ar ascendente. Com este dispositivo, o carbono fixo é queimado na grelha e a matéria volátil no espaço imediatamente acima da grelha. Nalgumas caldeiras deste tipo, somente uma parte do ar (ar primário) é introduzida através da grelha, para reagir com o carbono fixo, sendo a parte restante (ar secundário) introduzida na caldeira acima da grelha, para assegurar a queima da matéria volátil. Nestas caldeiras, a taxa de combustão é basicamente controlada pelo caudal de ar fornecido, sendo que quanto maior for o teor de matéria volátil do combustível maior é a quantidade de ar secundário necessária. As partículas finas, arrastadas pelos gases quentes, são recolhidas em equipamentos apropriados, tais como ciclones e precipitadores electrostáticos, enquanto as partículas maiores, essencialmente constituídas por cinzas, são descarregadas na extremidade oposta da grelha, relativamente à da alimentação dos sólidos, como se mostra na Figura 11.13.

Figura 11.13
Esquema de uma caldeira com combustão em grelha móvel. (Extraído de Ramage, 2003.)



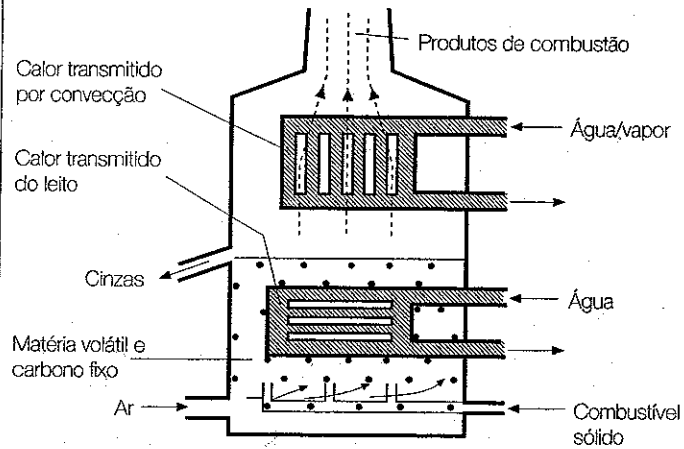
As caldeiras deste tipo possuem capacidades relativamente pequenas e utilizam como combustível essencialmente resíduos florestais. A queima de combustíveis sólidos em grelha é praticada em Portugal, sendo a central termoeléctrica de Mortágua, referida na secção 5.4.2, um dos exemplos mais notáveis (ver Figura 5.16).

11.7 COMBUSTÃO DE PARTÍCULAS EM LEITO FLUIDIZADO

A combustão de partículas em leito fluidizado é uma tecnologia particularmente adequada para a queima de combustíveis 'pobres', isto é, com altos teores de inertes e baixo poder calorífico, tais como carvões com altos teores de cinzas, resíduos agrícolas e urbanos, entre outros. A Figura 11.14 mostra esquematicamente uma caldeira com combustão em leito fluidizado. Neste processo, a queima do combustível, triturado em pedaços geralmente com dimensões inferiores a 8 mm, ocorre no seio de um leito de material inerte (areia, cascalho e também cinzas). O material inerte assenta numa base perfurada com muitos orifícios de pequena dimensão, através dos quais é injectado ar a uma velocidade tal que o leito e o combustível se mantêm em movimento permanente (leito fluidizado). Esta tecnologia proporciona intenso contacto entre o combustível e o ar de combustão de forma que quer as matérias voláteis quer o carbono fixo são queimados rapidamente, aquecendo todo o leito. As partículas finas, arrastadas pelos gases quentes, são recolhidas em equipamentos apropriados, tais como ciclones e precipitadores electrostáticos, à semelhança do que acontece nas caldeiras com combustão de partículas em suspensão ou em grelha, enquanto as partículas maiores, essencialmente constituídas por cinzas, são geralmente retiradas da caldeira imediatamente acima do leito, como mostra a Figura 11.14.

Importa ainda notar que, como os tubos de circulação de água estão colocados no leito (ver Figura 11.14), o contacto térmico com o material em constante movimento proporciona elevadas taxas de transmissão de calor sem que seja necessário atingir as elevadas temperaturas exigidas nas caldeiras com combustão de partículas em suspensão ou em grelha. Este tipo de caldeiras opera tipicamente numa gama de temperaturas situada entre 800 e 1000 °C (na realidade, a temperatura de funcionamento da caldeira tem que ser inferior em cerca de 200 °C à temperatura de fusão das cinzas), o que inibe a formação de NO_x a partir do azoto atmosférico (os poluentes são abordados em detalhe no Capítulo 12). Ainda no âmbito da formação e emissão de poluentes, esta tecnologia permite a captura eficaz de SO_2 à custa da adição de calcário ao leito. A principal desvantagem desta tecnologia reside nas grandes quantidades de cinzas geradas.

Figura 11.14
Esquema de uma caldeira com combustão em leito fluidizado. (Extraído de Ramage, 2003.)



Finalmente, a Tabela 11.3 compara algumas das características principais dos processos de combustão de partículas em suspensão, em grelha e em leito fluidizado.

Característica	Processo de combustão		
	Suspensão	Grelha	Leito fluidizado
Eficiência da combustão (%)	99	70-90	90-99
Eficiência térmica global (%)	35-45	25-35	40-55
Excesso de ar (%)	15-50	20-40	10-25
Granulometria do combustível (mm)	< 0,5	12-20	8
Temperatura de operação (°C)	1400-1700	1400-1700	800-1000
Emissões de NO _x	Alta	Alta	Baixa
Captura de SO _x (%)	-	-	80-90
"Turndown" *	5:1	3:1	3:1

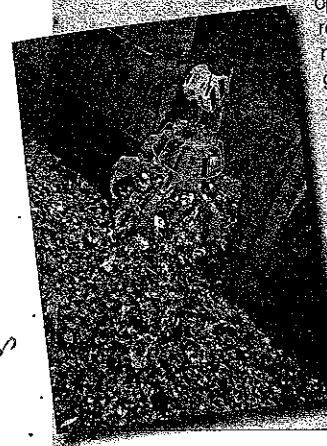
deve ser 2000°C abaixo da T de fusão das cinzas

* Relação entre a capacidade (potência) nominal e a capacidade mínima de operação.

Tabela 11.3
Comparação de algumas das características principais dos processos de combustão de partículas em suspensão, em grelha e em leito fluidizado. (Dados extraídos de várias fontes.)

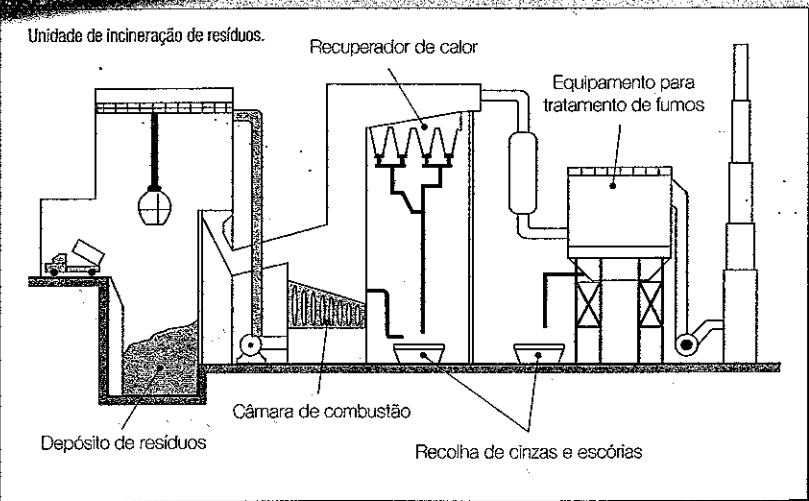
Incineração (dedicada) de resíduos

A incineração é uma tecnologia utilizada para o tratamento térmico de uma vasta gama de resíduos, incluindo resíduos sólidos urbanos (RSU), lamas de depuração, resíduos hospitalares e resíduos industriais perigosos. O objectivo da incineração de resíduos é proceder ao seu tratamento de forma a reduzir o seu volume e perigosidade e, simultaneamente, capturar ou destruir substâncias potencialmente prejudiciais para a saúde ou para o ambiente. Além disso, muitas instalações de incineração de resíduos podem também proporcionar a recuperação energética, mineral e/ou química dos resíduos. Basicamente, a incineração de resíduos consiste na oxidação controlada dos materiais combustíveis contidos neles, que não apresentam potencialidades de valorização pelos processos de reciclagem orgânica e multimaterial, recuperando a sua energia endógena para a produção de energia eléctrica. A estrutura básica de uma unidade de incineração de resíduos inclui as seguintes operações: recepção, armazenamento e pré-tratamento dos resíduos, alimentação dos resíduos ao sistema de combustão, recuperação de energia, tratamento dos efluentes gasosos, gestão dos resíduos resultantes desse tratamento, monitorização e controlo das emissões de poluentes, controlo e tratamento das águas residuais e gestão e tratamento das cinzas resultantes do processo de combustão. Algumas destas operações podem ser identificadas na figura.



As tecnologias mais comuns para o tratamento térmico dos resíduos incluem sistemas de combustão em grelha e leito fluidizado (discutidos nas secções 11.6 e 11.7, respectivamente) e, ainda, fornos rotativos sendo, de uma forma geral, a sua escolha feita de acordo com o tipo de resíduos a tratar. Os RSU podem ser incinerados em qualquer destes sistemas de combustão, embora os sistemas de

Fossa de recepção de RSU da VALORSUL

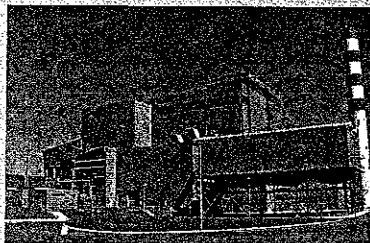


leito fluidizado exigem partículas com determinadas dimensões, tal como discutido na secção 11.7, o que geralmente requer algum grau de pré-tratamento e/ou recolha selectiva dos resíduos. As lamas de depuração são essencialmente tratadas em sistemas de combustão em leito fluidizado ou em fornos rotativos dedicados. No caso das lamas, porém, o seu elevado teor em humidade requer geralmente uma pré-secagem ou o recurso a combustíveis auxiliares (por exemplo, gás natural) para assegurar o estabelecimento de um processo de combustão estável e eficiente. Os resíduos hospitalares e os resíduos industriais perigosos são maioritariamente tratados em fornos rotativos dedicados e, menos frequentemente, em sistemas de combustão em grelha e leito fluidizado, muitas vezes em co-combustão com outros resíduos geralmente pré-tratados. Importa ainda referir que, além da incineração dedicada aqui considerada, existem situações em que o tratamento térmico dos resíduos é realizado em processos de co-incineração em fornos de cimento e em grandes instalações de combustão.

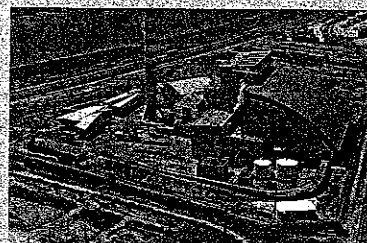
Em Portugal Continental existem duas unidades de incineração (dedicada) de RSU com recuperação de energia: a Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos da VALORSUL, situada em S. João da Talha, no concelho de Loures e a Central de Valorização Energética LIPOR, localizada no lugar de Crestins, no concelho da Maia. A primeira é responsável pelo tratamento dos RSU produzidos pelos municípios da Amadora, Lisboa, Loures e Vila Franca de Xira, e a segunda pelo tratamento dos RSU produzidos pelos municípios de Espinho, Gondomar, Maia, Matosinhos, Porto, Póvoa de Varzim, Valongo e Vila do Conde. Em ambos os casos, o processo de incineração utilizado é a combustão em grelha ("mass burning" na literatura inglesa), com recuperação de energia. A Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos da VALORSUL possui três linhas de tratamento, enquanto a Central de Valorização Energética LIPOR tem duas linhas de tratamento. A tabela seguinte apresenta alguns dados de 2006 para as duas centrais.

Central*	RSU processados (toneladas)	PCI médio dos RSU (MJ/kg)	Energia eléctrica (GWh)	
			Produzida	Exportada para a Rede Eléctrica Nacional
VALORSUL	575 583	8,57	351	304
LIPOR	375 565	7,55	181	156

*Dados relativos a 2006 (cortesia das centrais).



Central de Valorização Energética LIPOR.



Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos da VALORSUL.

QUESTIONÁRIO

- 11.1 Descreva o processo de combustão de uma partícula de carvão.
- 11.2 Quais os factores que influenciam a quantidade e a composição dos produtos libertados no decurso da volatilização de combustíveis sólidos e de que forma o fazem?
- 11.3 Explique a razão pela qual a quantidade de matéria volátil libertada por um combustível sólido num sistema industrial de queima excede o valor da matéria volátil dado pela análise imediata.
- 11.4 Explique em que consiste a ignição heterogénea de partículas.
- 11.5 Quais os factores que controlam a oxidação do resíduo carbonoso e de que forma o fazem?
- 11.6 Represente graficamente os perfis radiais de temperatura e fracções mássicas de O_2 e CO_2 para o modelo de uma camada da combustão de uma partícula esférica de carbono.
- 11.7 A combustão de uma partícula de carbono pode ser controlada pela difusão, pela cinética química ou por ambas. Indique em que condições o controlo da combustão é devido essencialmente ou à difusão ou à cinética química.
- 11.8 Diga, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:
 - a) Numa reacção heterogénea, a taxa de reacção é sempre proporcional à concentração do reagente na fase gasosa.
 - b) Na combustão de uma partícula de carbono, o modelo de combustão de uma camada assume que na superfície sólida o carbono oxida formando-se CO_2 .
 - c) A taxa de combustão de uma partícula de carbono é controlada pela difusão quando a taxa de reacção é elevada.
- 11.9 Refira a principal diferença entre os modelos de uma e de duas camadas da combustão de uma partícula esférica de carbono.
- 11.10 Represente graficamente os perfis radiais de temperatura e fracções mássicas de O_2 , CO e CO_2 para o modelo de duas camadas da combustão de uma partícula esférica de carbono.

- 11.11 Descreva a estrutura da chama de carvão pulverizado que se estabelece num queimador semelhante ao representado na Figura 9.12.
- 11.12 Quais os parâmetros que influenciam a estabilidade de chamas de partículas em suspensão e de que forma o fazem?
- 11.13 Faça uma breve exposição comparativa sobre a combustão de partículas em suspensão, em grelha e em leito fluidizado. Refira, em especial, as suas principais características, vantagens e inconvenientes.

PROBLEMAS

- 11.1 Estime o tempo de queima das partículas de carbono do Exemplo 11.1. Considere $\rho_c = 1900 \text{ kg/m}^3$.
- 11.2 Usando o modelo de combustão de uma camada, determine a temperatura da superfície de uma partícula de carbono, com $80 \mu\text{m}$ de diâmetro, queimando em ar à temperatura de 300 K e pressão de 1 atm . O meio envolvente encontra-se também à temperatura de 300 K . Considere que a combustão da partícula é controlada pela difusão e assuma valores de D^M , Q_p e ϵ_c iguais a $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $3,2765 \times 10^7 \text{ J/kg}$ e 1 , respectivamente.
- 11.3 Deduza a expressão da resistência associada à difusão de CO_2 para a superfície da partícula no modelo de combustão de duas camadas.
- 11.4 Estabeleça a equação de balanço de energia:
- Na superfície da partícula de carbono para o modelo de combustão de uma camada.
 - Na superfície da partícula para o modelo de combustão de duas camadas.
 - Na frente de chama para o modelo de combustão de duas camadas.
- 11.5 Deduza a equação (11.61).
- 11.6 Deduza a lei do D^2 , expressa pela equação (11.63), para o tempo de queima de uma partícula de carbono considerando:
- O modelo de combustão de uma camada.
 - O modelo de combustão de duas camadas.
- 11.7 Numa caldeira é queimado um carvão com 15% de excesso de ar à pressão de 1 bar . O carvão possui 30% de matéria volátil (base seca,

sem cinzas). Após a volatilização e combustão homogênea dos voláteis na caldeira, as partículas do resíduo carbonoso resultante são aproximadamente esféricas e a sua composição é essencialmente carbono. Assuma valores de T_c , ρ_c e D^M (a 1500 K) iguais a 1500 K , 1300 kg/m^3 e $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente, e considere $k_c = 4,016 \times 10^8 \exp(-29\,790/T) \text{ m/s}$.

- Introduzindo as simplificações que achar convenientes, estime a temperatura média dos gases e a fracção mássica média do oxigénio na zona de combustão do resíduo carbonoso.
- A combustão das partículas de resíduo carbonoso com $300 \mu\text{m}$ de diâmetro é controlada pela difusão ou pela cinética química? Justifique.
- Estime o tempo de queima das partículas referidas na alínea anterior.

Capítulo Poluentes

12

12.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo é dedicado aos poluentes, cujo controlo de emissões é um aspecto crucial no projecto actual de sistemas de queima. Com efeito, a par dos seus inúmeros benefícios, a combustão contribui também fortemente para a degradação ambiental por via dos vários poluentes emitidos para a atmosfera. No caso particular dos processos de combustão, os poluentes mais comuns incluem hidrocarbonetos não queimados¹ (HC)², monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃), óxidos de azoto (NO e NO₂) e partículas (fuligem e cenosferas) e, ainda, gases que provocam o efeito de estufa, tais como o dióxido de carbono (CO₂). O CO₂ não é abordado no presente capítulo porque o seu efeito principal no ambiente é bastante diferente relativamente aos outros poluentes referidos – contribui para o aquecimento global do nosso planeta segundo o processo vulgarmente conhecido por efeito de estufa (ver, no entanto, a caixa “Emissões de CO₂ e efeito de estufa” na página 569).

- 1 Em termos de legislação ambiental, é usual incluir os hidrocarbonetos na categoria dos chamados compostos orgânicos voláteis, que engloba um conjunto de compostos químicos de diferentes tipos e de diferentes origens, incluindo álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e espécies que contêm halogéneos tais como, por exemplo, o metilclorofórmio e o tricloroetano.
- 2 Note-se que HC não é a fórmula química de um composto químico, mas sim um modo abreviado de designar os hidrocarbonetos não queimados (UHC, na literatura inglesa).

A secção 12.2 centra-se nas fontes e efeitos nocivos dos principais poluentes, enfatizando os efeitos dos poluentes na saúde humana. De seguida, a secção 12.3 introduz as formas mais usuais de exprimir quantitativamente as emissões de poluentes. Finalmente, a secção 12.4 aborda os mecanismos de formação e métodos de controlo das emissões dos principais poluentes resultantes dos processos de combustão (hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de enxofre, óxidos de azoto e partículas), com particular incidência no NO_x , atendendo à sua importância no contexto ambiental.

12.2 FONTES E EFEITOS NOCIVOS

As emissões de poluentes atmosféricos podem classificar-se em:

- Antropogénicas: aquelas provocadas pela acção do homem, como resultado, por exemplo, de processos industriais;
- Naturais: aquelas causadas por processos naturais, tais como, por exemplo, emissões vulcânicas e processos microbiológicos.

As principais fontes antropogénicas de poluentes atmosféricos são as instalações de combustão – centrais termoeléctricas, caldeiras industriais e incineradoras –, os processos industriais e os veículos a motor, destacando-se os veículos automóveis³.

Por seu lado, os poluentes podem ser classificados em:

- Primários: aqueles que são emitidos directamente pela fonte, tais como, por exemplo, CO , SO_2 , NO_x e partículas;
- Secundários: aqueles que resultam de reacções fotoquímicas que ocorrem na atmosfera envolvendo poluentes primários, tais como o ozono troposférico (O_3).

Os poluentes primários e secundários afectam o meio ambiente e a saúde humana de diversas formas. De acordo com Seinfeld (1986), os principais efeitos da poluição do ar na troposfera – a camada inferior da atmosfera – são a alteração das propriedades da atmosfera, os danos na vegetação, a deterioração dos materiais e o potencial agravamento dos problemas de saúde

³ Em Portugal, as emissões de poluentes atmosféricos são calculadas anualmente pelo Instituto do Ambiente (IA), de acordo com uma metodologia estabelecida pela Comissão Europeia. Assim, as emissões anuais, ao longo dos últimos anos, dos diversos poluentes atmosféricos e os contributos dos diversos sectores para o total das emissões estimadas de cada poluente podem ser encontrados nos relatórios publicados pelo IA – ver, por exemplo, REA2004 (2005).

e mortalidade nos seres humanos. A Tabela 12.1 resume as principais fontes e efeitos dos poluentes atmosféricos mais comuns.

Apesar do carácter exaustivo da Tabela 12.1, é importante incluir aqui alguns dados quantitativos disponíveis na literatura da especialidade relativos aos efeitos dos poluentes sobre a saúde humana. Esses efeitos dependem essencialmente da concentração dos poluentes e do tempo de exposição dos indivíduos, podendo exposições prolongadas a baixas concentrações serem mais nocivas do que exposições de curta duração a concentrações elevadas. Existem ainda factores de sensibilidade nos indivíduos que determinam a maior ou menor severidade dos efeitos, tais como idade, estado nutricional, condição física ou mesmo predisposições genéticas, o que torna necessária a avaliação para diferentes grupos de risco.

Apesar das dificuldades, por razões óbvias, em quantificar o efeito dos poluentes sobre a saúde humana, a Figura 12.1 documenta inequivocamente

Tabela 12.1
Fontes e efeitos dos poluentes atmosféricos mais comuns.
(Tabela extraída de REA1999, 2000.)

Poluente	Principais fontes	Efeitos
Monóxido de carbono (CO)	Fontes naturais: erupções vulcânicas e decomposição da clorofila. Fontes antropogénicas: fogos florestais, combustão incompleta de combustíveis fósseis ou outros materiais orgânicos, sendo os transportes rodoviários o sector que mais contribui para as emissões deste poluente. Pode também ser formado por oxidação de poluentes orgânicos, tais como o metano.	Capacidade de se combinar irreversivelmente com a hemoglobina (210 vezes superior à do oxigénio), dando lugar à formação da carboxihemoglobina. Esta situação pode provocar dificuldades respiratórias e asfíxia e, em casos de 50% de transformação da hemoglobina em carboxihemoglobina, pode conduzir à morte. Diminuição da percepção visual, da capacidade de trabalho, da destreza manual, da capacidade de aprendizagem e do desempenho de tarefas complexas.
Dióxido de enxofre (SO_2)	Fontes naturais: actividade vulcânica. Fontes antropogénicas: queima de combustíveis fósseis (sector da produção de energia, e de diversos processos industriais, podendo também ser emitido em pequenas quantidades pelos veículos a diesel).	Irritante para as mucosas dos olhos e vias respiratórias. Agravante de problemas cardiovasculares. Responsável pela acidificação das águas e dos solos e pela ocorrência de lesões nas plantas. Concentrações elevadas podem provocar alterações nos processos metabólicos das plantas, nomeadamente a redução da taxa de crescimento e da taxa fotossintética. Provoca corrosão de edificações e materiais de construção, pela deposição seca e húmida do SO_2 e de aerossóis sulfurados.
Óxidos de azoto (NO_x)	Fontes naturais: transformações microbianas nos solos e descargas eléctricas na atmosfera. Fontes antropogénicas: queima de combustíveis a altas temperaturas, quer em instalações industriais, quer nos veículos automóveis. Na maior parte das situações, o NO emitido para a atmosfera é posteriormente transformado em NO_2 por oxidação fotoquímica.	Podem provocar lesões, reversíveis ou irreversíveis, nos brônquios e nos alvéolos pulmonares. Podem também aumentar a reactividade a alérgenos de origem natural. Podem provocar edema pulmonar, em doses elevadas, e, em concentrações mais fracas, bronquite crónica e enfisemas. Provocam efeitos nocivos sobre a vegetação, quando presentes em concentrações elevadas, tais como danos nos tecidos das folhas e redução do crescimento. Concentrações elevadas de NO_x na atmosfera provocam danos em materiais, sendo os polímeros naturais e sintéticos os mais afectados. O NO não é considerado um poluente perigoso para as concentrações normalmente presentes na atmosfera.

Poluente	Principais fontes	Efeitos
Partículas em suspensão	Fontes naturais (partículas presentes na atmosfera): vulcões, aerossóis marinhos e a acção do vento sobre o solo. Fontes antropogénicas: queima de combustíveis fósseis, processos industriais e tráfego rodoviário. As partículas na atmosfera podem ser classificadas como primárias, quando são emitidas directamente a partir de fontes poluidoras, ou secundárias, quando se formam na atmosfera pela condensação de gases, ou como resultado de reacções químicas entre outros poluentes, em especial, SO_2 , NO_2 , compostos orgânicos voláteis e amoníaco.	Quanto menor o tamanho das partículas, maiores os riscos para a saúde. As partículas mais finas podem transportar substâncias tóxicas (sulfatos, nitratos, metais pesados e hidrocarbonetos) para as vias respiratórias inferiores, acentuando os efeitos dos poluentes ácidos. Em muitas cidades europeias, as partículas com diâmetros inferiores a $10 \mu\text{m}$ são o poluente que suscita maiores preocupações, estando a sua acção relacionada com todos os tipos de problemas de saúde, desde a irritação nasal, tosse, até à bronquite, asma e mesmo a morte. A fracção mais fina destas partículas pode penetrar profundamente nos pulmões e atingir os alvéolos pulmonares, provocando dificuldades respiratórias e, por vezes, danos permanentes. As partículas desta dimensão penetram facilmente no interior dos edifícios. As partículas finas, principalmente as emitidas pelos veículos a diesel, são da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível, podendo, por este motivo, reduzir sensivelmente a visibilidade.
Ozono troposférico (O_3)	Resulta de um conjunto de reacções fotoquímicas complexas, envolvendo compostos orgânicos voláteis, óxidos de azoto, oxigénio e radiação solar. É um dos principais constituintes do nevoeiro fotoquímico.	Provoca irritações nos olhos, nariz e garganta, seguindo-se tosse e dor de cabeça. Penetra profundamente nas vias respiratórias, afectando os brônquios e os alvéolos pulmonares. A sua acção faz-se sentir, mesmo para concentrações baixas e para exposições de curta duração, principalmente em crianças. Provoca efeitos nocivos na vegetação e nas culturas, provocando manchas significativas nas folhas, reduções de crescimento e completa destruição de culturas mais sensíveis.

Tabela 12.1
(continuação)

os efeitos que o CO pode ter sobre aquela. A perigosidade do CO deriva da sua grande capacidade de reacção com a hemoglobina do sangue, transformando-a em carboxihemoglobina que não se combina com o oxigénio. Portanto, ao ocorrer uma intoxicação por CO, a transformação de uma parte dos glóbulos vermelhos do sangue reduz a sua capacidade de transporte de oxigénio, com efeitos observáveis na Figura 12.1, entre os quais a morte.

O SO_2 é um gás tóxico, altamente solúvel e, por isso, é absorvido pelo sistema respiratório. Quando inalado em concentrações suficientemente elevadas produz edema pulmonar e, tal como o CO, também forma compostos com a hemoglobina. A Figura 12.2 mostra os dados registados sobre o efeito de diferentes concentrações de SO_2 , para diferentes tempos de exposição, sobre a saúde humana.

As partículas também podem afectar directamente a actividade do sistema respiratório. A taxa de deposição de partículas em diferentes partes do sistema respiratório depende das suas dimensões. Como se pode observar na Figura 12.3, a fracção de partículas com dimensões inferiores a $10 \mu\text{m}$ depositadas na traqueia, brônquios e pulmões pode apresentar valores apreciáveis. A Figura 12.4 mostra a relação entre a concentração de partículas em suspensão de pequenas dimensões e a mortalidade. Importa, todavia, notar que é difícil diferenciar os efeitos adversos das partículas dos efeitos da poluição do ar em geral sobre a saúde humana (Lora, 2002).

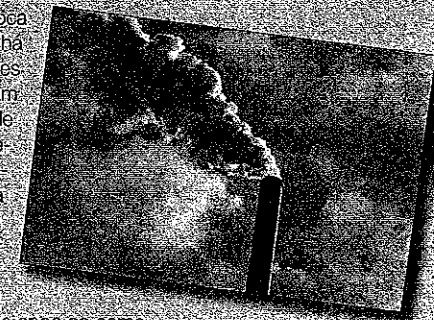
Emissões de CO_2 e efeito de estufa

A queima de combustíveis fósseis, provoca inevitavelmente a formação de CO_2 . Até há relativamente poucos anos, estas emissões eram consideradas inocuas e não causavam qualquer preocupação, nem na comunidade científica nem na população em geral, apesar de já nos primórdios do século XIX Joseph Fourier ter descrito o efeito de estufa e reconhecido o consequente aumento da temperatura da atmosfera. Em 1897 Arrhenius publicou um artigo em que investiga quantitativamente o efeito de estufa devido ao CO_2 . Contudo, só há poucas décadas de anos se começou a tomar consciência deste problema, em consequência do aquecimento global, isto é, do aumento da temperatura média da atmosfera terrestre e dos oceanos, verificado de um modo consistente desde há várias décadas. A temperatura média da atmosfera junto a superfície terrestre aumentou $0,6 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ durante o século XX, sendo a década de 90 a mais quente desde 1861.

Se não houvesse CO_2 na atmosfera, a temperatura média da atmosfera junto a superfície terrestre seria $30 \text{ }^\circ\text{C}$ inferior. Antes da revolução industrial, a concentração de CO_2 na atmosfera era cerca de 280 ppm. Em 1900, a concentração de CO_2 na atmosfera tinha subido para 300 ppm e é actualmente de 370 ppm; acréscimo esse que se pensa ser fundamentalmente devido à queima de combustíveis fósseis. De facto, cerca de 75% das emissões de CO_2 resultantes da actividade humana são atribuídas à queima de combustíveis fósseis, sendo as restantes emissões devidas a alterações provocadas na superfície terrestre, em particular à agricultura e desflorestação. Estima-se que, se não forem tomadas medidas preventivas eficazes, o aumento da concentração de CO_2 na atmosfera continue (ver Figura 1.17), atingindo uma concentração de cerca de 560 ppm no fim do presente século. Prevê-se também que tal possa conduzir a um aumento da temperatura média do ar entre $1,4$ e $5,6 \text{ }^\circ\text{C}$ em 2100 relativamente a temperatura média em 1990. As zonas mais afectadas são as latitudes altas do hemisfério norte.

O efeito de estufa deve-se ao facto de determinados gases, tais como o CO_2 , H_2O , CH_4 ou CO , serem transparentes à radiação solar, que é emitida em comprimentos de onda tipicamente inferiores a $1 \mu\text{m}$. De facto, a temperatura da superfície solar é cerca de 5800 K, pelo que 72% da energia solar é radiada com comprimentos de onda inferiores a $1 \mu\text{m}$ e 94% dessa energia tem comprimentos de onda inferiores a $2 \mu\text{m}$. Estes comprimentos de onda são inferiores aos das principais bandas de absorção do CO_2 . Contudo, a energia radiada pela superfície terrestre tem comprimentos de onda mais elevados, sendo desprezável a energia radiada pela superfície terrestre com comprimentos de onda inferiores a $2 \mu\text{m}$. Daqui resulta que os gases supracitados deixam que a radiação solar atinja a superfície terrestre, mas absorvem parte da energia radiada por esta superfície, impedindo que esta energia seja libertada para fora da atmosfera terrestre. Daqui resulta um aumento da temperatura da atmosfera.

A queima de combustíveis fósseis produz essencialmente CO_2 e H_2O . A concentração de H_2O na atmosfera é muito superior a de CO_2 . Porém, enquanto o H_2O liber-



tado para a atmosfera forma nuvens que, a prazo, provocarão chuva, evitando que haja uma acumulação de vapor de água na atmosfera, o mesmo não se passa com o CO₂. Apesar de o CO₂ ser absorvido pelos vegetais no processo de fotossíntese, tal não é suficiente para manter constante a concentração de CO₂ na atmosfera, ao ritmo actual de emissões de CO₂.

O facto de o aumento da concentração de CO₂ e de outros gases com efeito de estufa na atmosfera conduzir, na ausência de outros factores, ao aquecimento global é incontestável. Porém, não é consensual que o aumento da concentração de CO₂ e de outros gases com efeito de estufa na atmosfera, em resultado da actividade do homem, seja a causa do aumento da temperatura média na atmosfera que se tem observado desde há algumas décadas, embora seja essa a opinião maioritária na comunidade científica. Entre as hipóteses alternativas que têm sido propostas para explicar o aquecimento global podemos citar a evolução natural do clima, dado que ao longo do tempo a temperatura média na superfície terrestre sofre flutuações, e variações na radiação solar.

Sublinhe-se que, de facto, o efeito de estufa não é o único factor responsável pela variação da temperatura da atmosfera. Com efeito, os aerossóis, o vulcanismo e a alteração da cobertura vegetal do planeta por intervenção humana (por exemplo, o derrube de florestas) contribuem também para a variação da temperatura, enquanto outros factores são relevantes a longo prazo, tais como a tectónica de placas, a variação da intensidade da radiação solar, variações na órbita terrestre. Porém, como referido, a opinião maioritária na comunidade científica é que estes efeitos não justificam o aumento rápido e consistente da temperatura que se tem registado nas últimas décadas, e que o aumento da concentração na atmosfera dos gases com efeito de estufa é a causa primordial do aquecimento global.

As consequências directas do aquecimento global são o aumento do nível da água dos mares, devido ao degelo das calotes polares, e alterações na precipitação. Estas mudanças climáticas podem aumentar a frequência e a intensidade de inundações e de tempestades em regiões húmidas, devido ao ar mais quente que tem tendência a acelerar o ciclo da precipitação. Nas regiões com clima seco, a humidade do solo e da vegetação tem tendência a diminuir, provocando maiores secas e ondas de calor mais prolongadas. O recuo dos glaciares, que já afecta cerca de 85% dos glaciares em todo o mundo, é outra consequência do aquecimento global. Alguns destes efeitos já começaram a manifestar-se, mas não é ainda claro se tal se deve ao aquecimento global. Todas estas alterações, caso venham a concretizar-se, terão consequências nefastas para o nosso planeta, quer para o homem quer para as espécies animais e vegetais, muitas das quais poderão mesmo desaparecer.

De modo a evitar o aumento da concentração de gases com efeito de estufa na atmosfera é essencial um novo paradigma energético que aposte numa maior utilização de energias renováveis e em investigação em novas tecnologias de energia (pilhas de combustível, biocombustíveis e, a longo prazo, fusão nuclear) em detrimento da queima de combustíveis fósseis. Embora, nas décadas mais próximas, a queima de combustíveis fósseis continue a ser dominante na satisfação da procura energética a nível mundial, conforme se viu no Capítulo 1, é essencial avançar-se desde já para esse novo paradigma. O Protocolo de Quioto é um primeiro passo nesse sentido. Este Protocolo é um acordo assinado e ratificado no fim do século XX pela grande maioria dos países, mas onde não se incluem os Estados Unidos da América, e no âmbito do qual foi assumido um compromisso para a redução das emissões de gases com efeito de estufa até 2012.

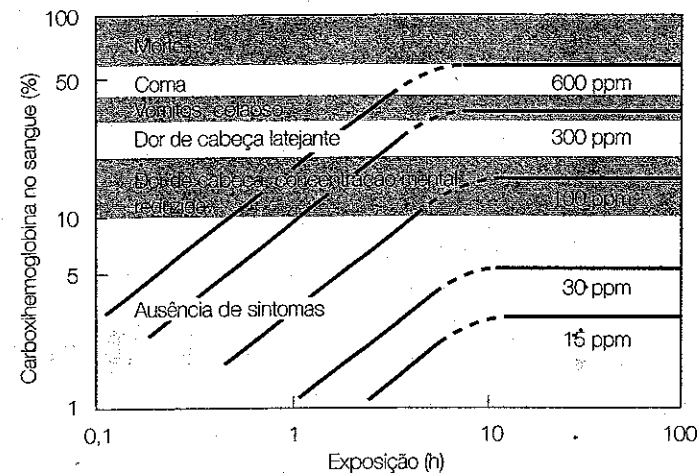


Figura 12.1
Efeito do CO sobre a saúde humana (ppm designa partes por milhão, por exemplo $x_{CO} = 600 \text{ ppm} = 600 \times 10^{-6}$). (Extraído de Seinfeld, 1986.)

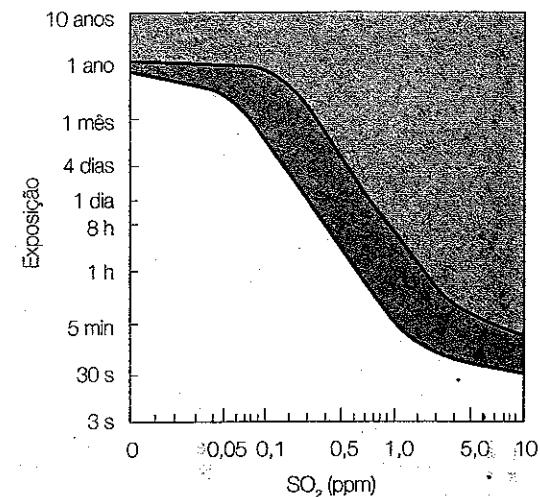


Figura 12.2
Efeito do SO₂ sobre a saúde humana. A área a cinzento claro representa a faixa de exposição para a qual têm sido registadas mortes e a área a cinzento escuro a faixa de exposição na qual se suspeita que ocorram efeitos sobre a saúde. (Extraído de Williamson, 1973.)

Os efeitos quantitativos de outros poluentes sobre a saúde humana não se encontram claramente identificados na literatura da especialidade. De acordo com Lora (2002), alguns estudos indicam que exposições prolongadas em ambientes com concentrações de NO_x de cerca de 1 ppm provocam irritação dos alvéolos pulmonares com sintomas semelhantes ao enfisema pulmonar; outros estudos revelam que exposições prolongadas (cerca de 7 horas) a baixos níveis de O₃ (0,08-0,12 ppm)⁴ provocam um decréscimo da função pulmonar em indivíduos jovens e saudáveis.

⁴ ppm designa partes por milhão.

Figura 12.3
Influência da dimensão das partículas na fracção depositada no sistema respiratório. (Extraído de Lora, 2002.)

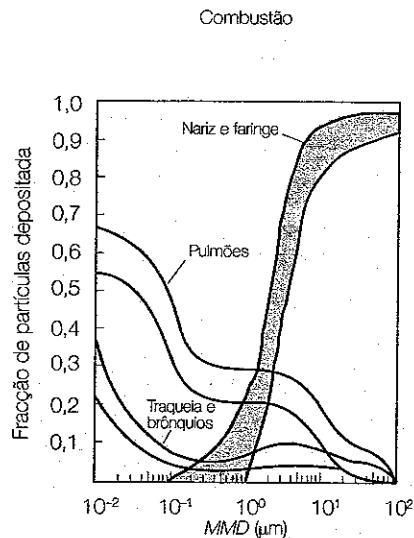
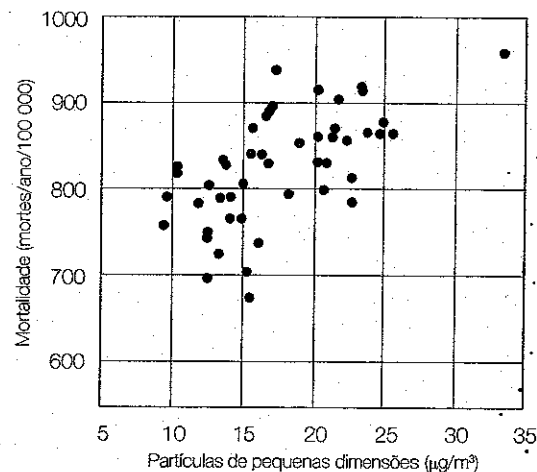


Figura 12.4
Relação entre a concentração de partículas em suspensão de pequenas dimensões e a mortalidade. (Extraído de Reichhardt, 1995.)



12.3 QUANTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES

As emissões de poluentes são expressas de várias formas de acordo com a aplicação; por exemplo, na indústria automóvel é usual exprimir as emissões em g/km, no sector de produção de energia em mg/MJ e, em muitos outros casos, em ppm (ou mg/Nm³)⁵ para uma dada concentração de O₂ nos produtos de combustão. Apesar da interconversão entre as várias formas de quantificar as emissões ser relativamente simples, é útil introduzir aqui as formas mais comumente usadas.

5 Nm³ designa metro cúbico em condições normais de pressão e temperatura.

Índice de emissão

O índice de emissão (IE) de uma espécie *i* é a razão entre a massa emitida dessa espécie e a massa de combustível queimado:

$$IE_i = \frac{m_{i,emitida}}{m_{fu,queimado}} \quad (12.1)$$

O índice de emissão é uma grandeza especialmente útil dado que exprime inequivocamente a quantidade emitida de um dado poluente por massa de combustível, independentemente do grau de diluição dos produtos de combustão ou eficiência do processo de combustão.

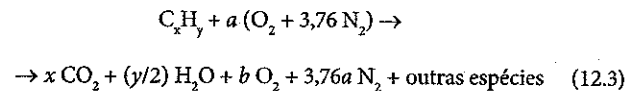
Para a combustão de um hidrocarboneto (C_xH_y) em ar, o índice de emissão de uma espécie pode ser determinado a partir da medida da fracção molar dessa espécie, juntamente com as medidas das fracções molares de todas as espécies químicas que possuam carbono na sua estrutura molecular. Assim, assumindo que todo o carbono inicialmente presente no combustível surge nos produtos de combustão na forma de CO₂ ou CO, o IE de uma espécie *i* é expresso da seguinte forma:

$$IE_i = \left(\frac{x_i}{x_{CO} + x_{CO_2}} \right) \left(\frac{xM_i}{M_{fu}} \right) \quad (12.2)$$

em que *x* é o número de átomos de carbono presente numa molécula de combustível, C_xH_y.

Concentrações corrigidas

Na literatura da especialidade, é muito frequente o recurso a concentrações corrigidas para um nível particular de [O₂] nos produtos de combustão, para quantificar as emissões de poluentes. O objectivo da correcção das emissões para um valor específico de [O₂] é eliminar o efeito do grau de diluição dos produtos de combustão e, assim, permitir comparações inequívocas entre as emissões resultantes de equipamentos operando com diversos níveis de excesso de ar. Antes de discutirmos as concentrações corrigidas, necessitamos de definir a concentração (ou fracção molar) em base seca e húmida de uma espécie *i* numa dada corrente de produtos de combustão, dado que as concentrações corrigidas podem ser expressas numa base seca ou húmida. Consideremos a reacção de um hidrocarboneto (C_xH_y) em ar. Assumindo que o processo de combustão ocorre em condições estequiométricas ou pobres, a combustão de uma mole de combustível em ar pode ser expressa da seguinte forma:



em que 'outras espécies' designa as concentrações de poluentes (CO e NO_x, entre outros). Nesta equação, a concentração de poluentes nos produtos de combustão é assumida como sendo muito baixa relativamente à concentração de CO₂, H₂O, O₂ e N₂ podendo ser desprezada em balanços mássicos. Em muitas aplicações, o vapor de água é removido da amostra de produtos de combustão, recolhida da exaustão do sistema de combustão com o auxílio de sondas, antes de se proceder à medição das concentrações em analisadores apropriados. Nestas condições, a fracção molar de uma espécie *i* numa base seca é definida da seguinte forma:

$$x_{i,seca} = \frac{n_i}{n_{mist,seca}} = \frac{n_i}{x + b + 3,76a} \quad (12.4)$$

A fracção molar húmida correspondente é:

$$x_{i,húmida} = \frac{n_i}{n_{mist,húmida}} = \frac{n_i}{x + y/2 + b + 3,76a} \quad (12.5)$$

e, assim, tem-se:

$$x_{i,seca} = x_{i,húmida} \frac{n_{i,húmida}}{n_{i,seca}} \quad (12.6)$$

Regressemos ao conceito de concentrações corrigidas, através do qual podemos converter (isto é, corrigir) uma fracção molar, seca ou húmida, medida para um dado nível de O₂, para outro nível de O₂, especificado, por exemplo, por uma portaria governamental. A correcção de uma fracção molar de uma espécie *i* de um dado nível de O₂ para outro faz-se recorrendo à seguinte relação:

$$x_i \left(\begin{array}{l} \text{corrigida para} \\ O_2 - \text{nível 2} \end{array} \right) = x_i \left(\begin{array}{l} \text{corrigida para} \\ O_2 - \text{nível 1} \end{array} \right) \frac{n_{mist,O_2 - \text{nível 1}}}{n_{mist,O_2 - \text{nível 2}}} \quad (12.7)$$

em que, para concentrações em base húmida, é:

$$n_{mist,húmida} = 4,76 \left[\frac{x + (1 + x_{O_2,húmida}) y/4}{1 - 4,76 x_{O_2,húmida}} \right] + y/4 \quad (12.8)$$

e, para concentrações em base seca, tem-se:

$$n_{mist,seca} = 4,76 \left[\frac{x + (1 - x_{O_2,seca}) y/4}{1 - 4,76 x_{O_2,seca}} \right] - y/4 \quad (12.9)$$

12.4 MECANISMOS DE FORMAÇÃO E MÉTODOS DE CONTROLO DAS EMISSÕES DE POLUENTES

12.4.1 Hidrocarbonetos e monóxido de carbono

No caso de equipamentos que recorrem a chamas de pré-mistura, tratadas nos Capítulos 7 e 9, as emissões de hidrocarbonetos não queimados são geralmente desprezáveis, excepto no caso dos motores de explosão. Dada a especificidade dos motores de explosão, o problema das suas emissões não é aqui abordado em detalhe, sugerindo-se ao leitor a consulta do livro de texto de Heywood (1988):

Tal como vimos no Capítulo 2, forma-se CO sempre que o processo de combustão ocorre em condições ricas ($\phi > 1$). Na maior parte dos equipamentos que recorrem a chamas de pré-mistura, as misturas ricas são geralmente evitadas em condições normais de operação. Contudo, no caso dos motores de explosão são usadas misturas ricas durante o aquecimento, para evitar a paragem do motor, e em condições de potência máxima. Para misturas estequiométricas ou ligeiramente pobres, forma-se CO em quantidades apreciáveis devido à dissociação do CO₂, tal como foi discutido no Capítulo 2.

Em sistemas de combustão que utilizam chamas de difusão, tratadas nos Capítulos 8 e 9, existem duas fontes de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono intrinsecamente ligadas à natureza das próprias chamas de difusão. Uma dessas fontes está relacionada com o estabelecimento na câmara de combustão de regiões onde a mistura é muito pobre. Nestas circunstâncias, o processo de combustão é lento, o que faz com que a oxidação do combustível seja somente parcial e origine produtos tais como aldeídos e CO, entre outros. As características da injecção do combustível e do processo de mistura ar/combustível são parâmetros determinantes neste mecanismo de formação de HC e CO. Este mecanismo é particularmente importante em equipamentos operando a cargas reduzidas onde o excesso de ar é elevado.

A outra fonte de HC e CO associada à natureza das chamas de difusão está relacionada com a criação de regiões onde a mistura é muito rica. Nestas condições, os fragmentos de combustível que deixam essas regiões não se misturam com ar adicional suficiente ou, se isso acontecer, os seus tempos de residência na câmara de combustão são insuficientes para que a sua combustão seja completa. Este mecanismo é particularmente importante em equipamentos operando a carga máxima, onde o excesso de ar é mínimo.

Exemplo 12.1

Uma câmara de combustão queima propano, C_3H_8 , com excesso de ar. A análise volúmica seca dos produtos de combustão conduziu aos seguintes resultados: $x_{CO_2} = 0,03$, $x_{CO_2} = 0,117$, $x_{CO} = 0,001$ e $x_{C_3H_8} = 400 \times 10^{-6}$. Calcule o índice de emissão de CO.

Resolução

Contrariamente ao que sucedeu aquando do estabelecimento da equação (12.2), no caso presente nem todo o carbono inicialmente presente no combustível surge nos produtos de combustão na forma de CO_2 ou CO (aqui também surge C_3H_8). Assim, a equação (12.2) tem de incluir os hidrocarbonetos presentes nos produtos de combustão e, como tal, é:

$$IE_{CO} = \left(\frac{x_{CO}}{x_{CO} + x_{CO_2} + 3x_{C_3H_8}} \right) \left(\frac{xM_{CO}}{M_{C_3H_8}} \right) \text{ kg de CO/kg de } C_3H_8$$

em que x é o número de átomos de carbono presente na molécula de combustível, C_3H_8 . Substituindo valores vem:

$$IE_{CO} = \left(\frac{0,001}{0,001 + 0,117 + 3 \times 400 \times 10^{-6}} \right) \left(\frac{3 \times 28}{44} \right) = 0,016 \text{ kg de CO/kg de } C_3H_8$$

Note que, como IE_{CO} é calculado a partir do quociente entre as fracções molares medidas, é indiferente usarmos fracções molares secas ou húmidas.

Exemplo 12.2

Considere que os produtos de combustão que deixam uma dada câmara de combustão têm a seguinte composição química: $x_{O_2} = 0,017$, $x_{CO_2} = 0,087$, $x_{H_2O} = 0,174$, $x_{HC} = x_{CO} \approx 0$ e $x_{NO} = 220 \times 10^{-6}$. Supondo que a câmara de combustão é alimentada por uma mistura de metano, CH_4 , e ar, calcule:

- O índice de emissão de NO.
- O índice de emissão de NO_x .

Resolução

- Recorrendo à equação (12.2) podemos escrever

$$IE_{NO} = \left(\frac{x_{NO}}{x_{CO} + x_{CO_2}} \right) \left(\frac{xM_{NO}}{M_{CH_4}} \right) \text{ kg de NO/kg de } CH_4$$

em que x é o número de átomos de carbono presente na molécula de combustível, CH_4 . Substituindo valores vem:

$$IE_{NO} = \left(\frac{220 \times 10^{-6}}{0 + 0,087} \right) \left(\frac{1 \times 30}{16} \right) = 4,74 \times 10^{-3} \text{ kg de NO/kg de } CH_4$$

- Para calcular IE_{NO_x} é habitual considerar que todo o NO se oxida originando NO_2 . Nestas circunstâncias é:

$$IE_{NO_x} = IE_{NO} \left(\frac{M_{NO_2}}{M_{NO}} \right) = 4,74 \times 10^{-3} \times \frac{46}{30} = 7,27 \times 10^{-3} \text{ kg de } NO_x/\text{kg de } CH_4$$

Exemplo 12.3

Medidas efectuadas na exaustão de uma turbina a gás, alimentada por uma mistura de gás natural e ar, revelaram que as fracções molares de oxigénio e óxido de azoto em base seca eram $0,13$ e 30×10^{-6} , respectivamente. Assumindo que o gás natural que alimenta a turbina é essencialmente constituído por metano, CH_4 , calcule a fracção molar de NO corrigida a 8% de O_2 nos produtos de combustão.

Resolução

Para calcularmos a fracção molar de NO corrigida a 8% de O_2 nos produtos de combustão, sabendo que $x_{NO} = 30 \times 10^{-6}$ para $x_{O_2} = 0,13$, podemos usar a equação (12.7). Começemos por calcular $n_{mist,seca}$ para os dois níveis de oxigénio através da equação (12.9):

$$n_{mist,O_2-13\%O_2} = 4,76 \left[\frac{x + (1 - x_{O_2,seca})y/4}{1 - 4,76x_{O_2,seca}} \right] - y/4 = 4,76 \left[\frac{1 + (1 - 0,13)4/4}{1 - 4,76 \times 0,13} \right] - 4/4 = 22,35 \text{ kmol}$$

e

$$n_{mist,O_2-8\%O_2} = 4,76 \left[\frac{1 + (1 - 0,08)4/4}{1 - 4,76 \times 0,08} \right] - 4/4 = 13,76 \text{ kmol}$$

Recorrendo agora à equação (12.7) vem:

$$x_{NO} \left(\frac{\text{corrigida para } O_2-8\%O_2}{O_2-13\%O_2} \right) = x_{NO} \left(\frac{\text{corrigida para } n_{mist,O_2-13\%O_2}}{n_{mist,O_2-8\%O_2}} \right) = 30 \times 10^{-6} \times \frac{22,35}{13,76} = 48,73 \times 10^{-6}$$

Verifica-se que a correcção de 13 para 8% de O_2 nos produtos de combustão aumenta as emissões de NO de 30 ppm para cerca de 49 ppm. Na realidade, quando as emissões são reportadas em fracções molares é necessário que o efeito da diluição seja tido em consideração para podermos estabelecer comparações directas.

Entre os outros mecanismos que podem originar hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono destacam-se os seguintes: fenómenos de "quenching" nas paredes das câmaras de combustão (por exemplo, em motores Diesel), fenómenos de "quenching" induzidos por jactos de ar de diluição ou ar secundário (por exemplo, em turbinas a gás) e atomização ocasionalmente deficiente no caso de combustíveis líquidos (por exemplo, em caldeiras).

Os maiores produtores de hidrocarbonetos e monóxido de carbono são, de longe, os motores de explosão. Nestes, o tratamento catalítico dos produtos de combustão, através dos chamados conversores catalíticos, é o método principal para controlar simultaneamente as emissões de HC e CO (e também as emissões de NO_x). Actualmente, os conversores mais comuns são os catalisadores de três vias, nos quais são utilizados metais nobres, tais como a platina, paládio ou ródio, para promoverem as reacções de oxidação de HC e CO (e simultaneamente promoverem a redução do NO_x a N_2).

A Figura 12.5 mostra a relação entre as eficiências de conversão e a razão ar/combustível num catalisador de três vias típico. Como se pode observar, é necessário manter a razão ar/combustível numa estreita gama, próximo de $\phi = 1$ (região a tracejado na figura), para que a eficiência de conversão dos HC, CO e NO_x pelo catalisador seja elevada, isto é, para que a destruição dos poluentes seja eficaz.

Como nota final, é importante realçar que vários autores sustentam que, apesar dos notáveis avanços no aperfeiçoamento dos conversores catalíticos, esta é apenas uma solução temporária, porquanto a solução definitiva do problema das emissões em motores de explosão está no melhoramento da combustão no interior do cilindro para misturas pobres.

12.4.2 Óxidos de enxofre

Nos processos de combustão, todo o enxofre presente no combustível reage com o O_2 para formar dióxido de enxofre (SO_2) e uma pequena quantidade de trióxido de enxofre (SO_3), os quais se designam genericamente por SO_x .

A generalidade dos sistemas de combustão com pré-mistura utiliza combustíveis com teores em enxofre muito baixos e, conseqüentemente, a formação e emissão de SO_x nestes sistemas é pouco relevante. Na realidade, as centrais de produção de energia a fuel-óleo e carvão são as principais produtoras de SO_x , dado o elevado teor em enxofre presente nestes combustíveis (ver Capítulo 5).

Os métodos de controlo das emissões de óxidos de enxofre incluem a dessulfurização dos combustíveis, a remoção dos compostos de enxofre dos produtos de combustão, antes de estes serem lançados na atmosfera e,

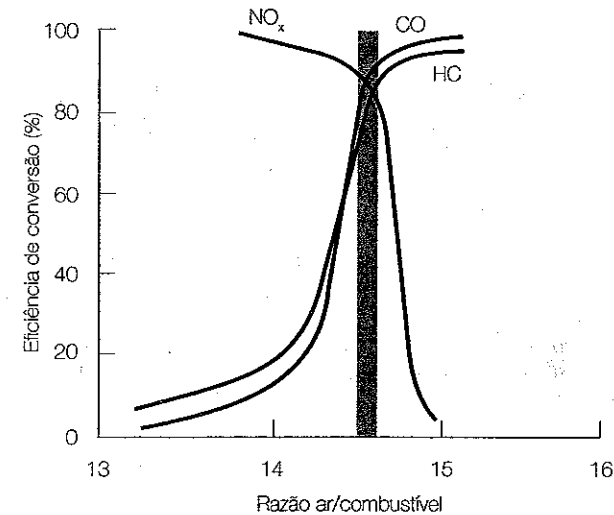


Figura 12.5
Relação entre as eficiências de conversão e a razão ar/combustível num catalisador de três vias. Na região a tracejado as eficiências de conversão são superiores a 85% para os três poluentes. (Extraído de Mondt, 1989.)

ainda, a remoção do enxofre durante o processo de combustão, tal como foi brevemente referido na secção 11.7, a respeito da combustão de partículas em leito fluidizado.

Os processos de dessulfurização dos combustíveis são geralmente extremamente onerosos. Como quer que seja, em muitos países, incluindo Portugal, já existe legislação que limita o teor de enxofre presente nos combustíveis usados pela generalidade da indústria.

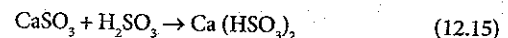
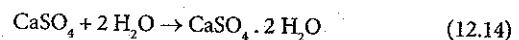
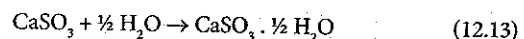
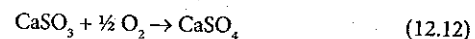
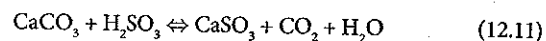
Existe um grande número de métodos para a remoção de SO_2 dos produtos de combustão (dessulfurização dos produtos) tais como, por exemplo, dessulfurização por calcário ou cal hidratada, dessulfurização com óxidos de magnésio e dessulfurização com sulfureto de sódio. Actualmente, o método de dessulfurização dos produtos por calcário é o mais utilizado, dado que permite elevadas eficiências de remoção dos óxidos de enxofre a custos relativamente baixos. A dessulfurização com cal é mais efectiva; a cal é, porém, mais cara.

Os processos de dessulfurização dos produtos com calcário podem efectuar-se de várias formas, destacando-se as seguintes vias:

- **Via seca:** o absorvente seco é injectado na corrente de produtos de combustão e separado, logo após a dessulfurização, num separador de partículas (por exemplo, em filtros de manga - ver secção 12.4.4). Os óxidos de enxofre são absorvidos no ponto de injeção e durante a separação das partículas no separador (portanto, a remoção e deposição das partículas ocorre conjuntamente com as cinzas volantes). A eficiência de remoção de SO_x nestes sistemas varia entre 50 e 70%.

- Via húmida: os produtos de combustão entram no dessulfurizador e ascendem através da sua zona de absorção, onde contactam com uma solução aquosa de absorvente que se movimenta em contracorrente (neste caso, produzem-se enormes quantidades de lamas calcárias). A eficiência de remoção de SO_x nestes sistemas é superior a 95%.

As reacções químicas mais importantes que ocorrem durante a dessulfurização dos produtos de combustão com calcário são as seguintes:



A reacção (12.10) é comum nos processos de dessulfurização húmida e a reacção (12.12) só ocorre quando é injectado oxigénio na zona de absorção do dessulfurizador - caso contrário só ocorre a reacção (12.13). As reacções (12.13) e (12.14) originam os produtos finais, $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, enquanto a reacção (12.15) reduz o pH do meio.

Finalmente, consideremos a remoção do enxofre durante o processo de combustão. Este método é somente usado em equipamentos que recorrem à combustão de partículas em leito fluidizado, discutida na secção 11.7. Nestes casos, o processo de dessulfurização é assegurado através da injeção de, por exemplo, calcário na região do leito. Nesse caso ocorre a seguinte reacção:



Em caldeiras de leito fluidizado, a eficiência do processo de dessulfurização no leito é fortemente dependente de variáveis tais como o tipo de absorvente, a sua granulometria e caudal e, ainda, altura e temperatura do leito, entre outras.

12.4.3 Óxidos de azoto

Os óxidos de azoto designam-se genericamente por NO_x e incluem o conjunto formado pelo óxido de azoto (NO) e dióxido de azoto (NO_2). Apesar de nalguns sistemas de combustão se poderem formar quantidades apreciáveis de NO_2 , habitualmente proveniente da conversão $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ ⁶, o NO é, de longe, a principal fonte de NO_x . Por esta razão, esta secção concentra-se somente nos mecanismos de formação de NO.

Os óxidos de azoto que se formam durante os processos de combustão resultam de duas fontes distintas, a saber:

- oxidação do azoto molecular proveniente do ar de combustão;
- oxidação dos compostos de azoto presentes no combustível.

Assim, em combustíveis que não possuem azoto na sua composição encontra-se actualmente bem estabelecido que existem fundamentalmente três mecanismos que podem promover a formação de NO envolvendo o azoto molecular proveniente do ar de combustão, Bowman (1992). Esses mecanismos são os seguintes:

- Mecanismo térmico, dominante a altas temperaturas (superiores a 1800 K), numa vasta gama de razões de equivalência;
- Mecanismo imediato, ou de Fenimore, no qual o azoto atmosférico reage com radicais do hidrocarboneto formando HCN e CN que conduzem à formação de NO; é particularmente importante para misturas ricas;
- Mecanismo com óxido nitroso (N_2O) como intermédio, o qual desempenha um papel importante na produção de NO em chamas pobres de pré-mistura ($\phi < 0,8$) com baixas temperaturas.

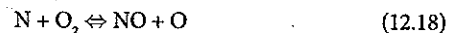
Por seu lado, em combustíveis que possuam azoto na sua composição, além dos três mecanismos referidos, existe um quarto mecanismo que contribui para a formação de NO:

6 Em regiões das chamas com temperaturas relativamente baixas podem existir radicais HO_2 , em resultado da reacção $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$. O HO_2 pode reagir com NO originando NO_2 ($\text{NO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$). Por outro lado, em regiões de elevadas temperaturas, com significativas concentrações de radicais H e O, a conversão de NO_2 em NO ocorre rapidamente ($\text{NO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$ ou $\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$), o que impede a sua formação nessas zonas. O tempo de vida do NO_2 em câmaras de combustão com temperaturas superiores a 1500 K é inferior a 2 ms, o que sugere que as suas emissões só são importantes em instalações que operem a baixas temperaturas (Bowman, 1992).

- Mecanismo do combustível, no qual o NO resulta da oxidação dos compostos de azoto presentes no combustível; importante e, por vezes, dominante no caso de combustíveis como o fuel-óleo e o carvão.

Mecanismo térmico

O mecanismo térmico envolve a formação de NO a partir do azoto atmosférico através das seguintes reacções:



As reacções (12.17) e (12.18) constituem o chamado mecanismo de Zeldovich, enquanto que o conjunto das três reacções é habitualmente designado por mecanismo de Zeldovich estendido. A reacção (12.17) apresenta uma elevada energia de activação (a energia de dissociação da molécula de N_2 é 941 kJ/mol, Hayhurst e Vince, 1980) e, como tal, a formação de NO via mecanismo térmico depende fortemente da temperatura. É habitual ignorar a formação de NO através deste mecanismo para temperaturas inferiores a 1800 K. De acordo com Newbold *et al.* (2000), o mecanismo térmico contribui significativamente para a formação de NO em chamas de difusão turbulentas de hidrocarbonetos sendo, de acordo com Miller e Bowman (1989), também fortemente dependente da concentração local de O_2 e do tempo de residência em zonas de elevadas temperaturas.

No caso da formação de NO via mecanismo térmico, se considerarmos que:

- as reacções inversas do mecanismo de Zeldovich estendido são desprezáveis, o que é aproximadamente válido se as concentrações de NO forem muito inferiores aos valores de equilíbrio,
- a aproximação de estado estacionário (ver secção 3.7.1) é válida para o átomo de azoto,

a taxa de reacção pode ser aproximada por (ver Exemplo 3.4)

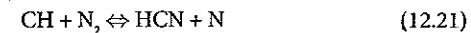
$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_{f1}[\text{O}][\text{N}_2] \quad (12.20)$$

em que k_{f1} é a taxa da reacção directa (12.17). Em sistemas de combustão a temperatura elevada, essa reacção directa de formação de NO é muito mais

lenta do que outras reacções envolvendo O e O_2 . Por isso, a concentração de O pode ser determinada a partir da concentração de O_2 assumindo que a reacção $\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2$ se encontra em equilíbrio.

Mecanismo imediato

O mecanismo imediato, inicialmente proposto por Fenimore (1971), envolve reacções de radicais de hidrocarbonetos com azoto molecular, as quais originam os denominados compostos de ciano. Estes, por sua vez, são convertidos em compostos intermédios que potenciam a formação de NO. Ignorando os mecanismos que conduzem à formação de CH, o mecanismo de Fenimore pode ser descrito através das seguintes reacções:



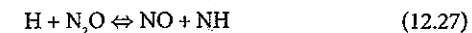
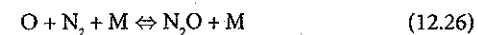
De acordo com Miller e Bowman (1989), a reacção entre o radical CH e o azoto molecular (N_2) é a que mais contribui para a formação de NO via mecanismo imediato. A conversão do HCN, formado através da reacção (12.21), em NO segue o seguinte conjunto de reacções sequenciais:



Segundo Bowman (1992), este mecanismo tem expressão a baixas temperaturas e pode, nesses casos, contribuir significativamente para a emissão total de NO. Com efeito, Rokke *et al.* (1992) e Meunier *et al.* (1998) concluíram que o mecanismo imediato é dominante em chamas de difusão turbulentas, não confinadas, de metano e propano.

Mecanismo com N_2O como intermédio

O mecanismo com N_2O como intermédio envolve as seguintes reacções:



Exemplo 12.4

A tabela seguinte apresenta as fracções molares medidas em condições PTP, em base seca, nos gases de escape de um motor Diesel a funcionar em regime de carga nominal:

Espécie	Fracção molar (base seca)
O ₂	13,2%
CO	45 ppm
NO _x	398 ppm
SO ₂	503 ppm

Sabendo que a legislação ambiental aplicável a este motor Diesel estabelece valores limite para as emissões de CO, NO_x e SO₂ de 100, 1500 e 2700 mg/Nm³, respectivamente, para a situação de referência de 8% de O₂ nos produtos de combustão, verifique se o equipamento cumpre a lei no que diz respeito às emissões destes poluentes.

De acordo com a regulamentação do Ministério do Ambiente relativa às emissões industriais para a atmosfera, a fórmula a utilizar para o cálculo das concentrações mássicas normalizadas é:

$$\rho_{i,ref} = \rho_{i,med} \left(\frac{21 - 100x_{O_2,ref}}{21 - 100x_{O_2,med}} \right) \left(\frac{1}{1 - x_{H_2O,med}} \right) \left(\frac{T_{ref}}{T_{med}} \right) \left(\frac{p_{ref}}{p_{med}} \right) \quad (E12.4-1)$$

em que $\rho_{i,ref}$ é a concentração mássica normalizada (mg/Nm³), $\rho_{i,med}$ é a concentração mássica real, não normalizada, (mg/m³), e os índices *med* e *ref* referem-se aos valores medido e de referência, respectivamente. Note que o factor $1/(1 - x_{H_2O,med})$ é usado para a conversão de fracções molares em base húmida para fracções molares em base seca.

Resolução

Para verificarmos se o equipamento cumpre a legislação ambiental aplicável temos de converter as fracções molares medidas para a situação de referência de 8% de O₂ nos produtos de combustão recorrendo à equação (E12.4-1). Para esse efeito, começemos por converter as fracções molares medidas, em ppm, para concentrações mássicas em mg/m³. Ora, sabe-se que em condições PTP uma mole de um gás ideal ocupa 0,0245 m³, conforme se conclui aplicando a equação dos gases perfeitos:

$$V = \frac{nR_p T}{p} = \frac{1 \times 8,314 \times 298}{1013 \times 10^5} = 0,0245 \text{ m}^3$$

e, portanto, tem-se:

$$\rho_{i,med} \text{ (mg/m}^3\text{)} = x_{i,med} \text{ (ppm)} \times 10^{-6} \times \frac{M_i \text{ (kg/kmol)} \times (10^6 \text{ mg/kg})}{V \text{ (m}^3\text{/mol)} \times (10^3 \text{ mol/kmol})}$$

Agora, para cada espécie, o cálculo de $\rho_{i,ref}$ é imediato a partir da equação (E12.4-1). Note que as fracções molares dadas no enunciado estão em base seca e, como tal, na equação (E12.4-1), tem-se $1/(1 - x_{H_2O,med}) = 1$. Além disso, na equação (E12.4-1), $T_{med}/T_{ref} = 298/273$ e $p_{ref}/p_{med} = 1$.

A tabela seguinte apresenta os resultados dos cálculos referidos acima:

Espécie <i>i</i>	$x_{i,med}$ (ppm)	$\rho_{i,med}$ (mg/m ³)	$\rho_{i,ref}$ (mg/Nm ³)	Valores limite (mg/Nm ³)
CO	45 ppm	$45 \times 10^{-6} \times \frac{28 \times 10^3}{0,0245} = 51,4$	93,5	100
NO _x	398 ppm	$398 \times 10^{-6} \times \frac{46 \times 10^3}{0,0245} = 747,3$	1359,6	1500
SO ₂	503 ppm	$503 \times 10^{-6} \times \frac{64 \times 10^3}{0,0245} = 1314,0$	2390,5	2700

em que 28, 46 e 64 são as massas molares do CO, NO_x (note que estamos a expressar as emissões de NO_x em termos de emissões NO₂ - ver Exemplo 12.2b) e SO₂, respectivamente.

Verifica-se que as emissões de CO, NO_x e SO₂ são inferiores aos limites legislados e, portanto, o equipamento cumpre a legislação ambiental.

Exemplo 12.5

Considere que no caso do mecanismo térmico de formação de NO a taxa de reacção pode ser aproximada por

$$\frac{dx_{NO}}{dt} = 2k_1 K_p \frac{(p^0 p)^{1/2}}{R_p T} x_{O_2}^{1/2} x_{N_2} \quad 1/s$$

em que $k_1 = 7,6 \times 10^{10} \exp(-38\,000/T) \text{ m}^3/(\text{kmol s})$ e $K_p = 3,6 \times 10^3 \exp(-31\,090/T)$. Represente graficamente a taxa de formação inicial de NO para $x_{O_2} = 0,02$, $x_{N_2} = 0,67$, $p = 1 \text{ atm}$ e temperaturas entre 1500 e 2200 K.

Resolução

Exemplifiquemos o cálculo da taxa de formação inicial de NO para $T = 2000$ K. Tem-se sucessivamente:

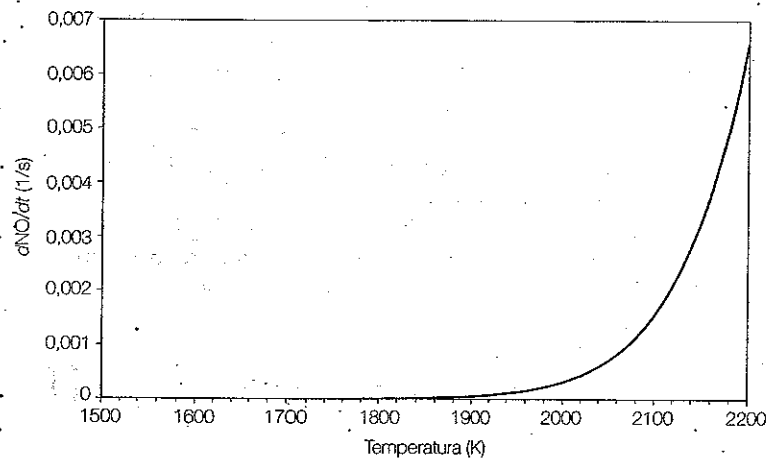
$$k_{r1} = 7,6 \times 10^{10} \exp(-38000/2000) = 425,81 \text{ m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$$

$$K_p = 3,6 \times 10^3 \exp(-31090/2000) = 6,39 \times 10^{-4}$$

e, finalmente

$$\frac{dx_{\text{NO}}}{dt} = 2 \times 425,81 \times 6,39 \times 10^{-4} \frac{(1,013 \times 10^5 \times 1,013 \times 10^5)^{1/2}}{8314 \times 2000} 0,02^{1/2} \times 0,67 = 3,14 \times 10^{-4} \text{ 1/s}$$

A figura seguinte mostra a taxa de formação inicial de NO em função da temperatura:



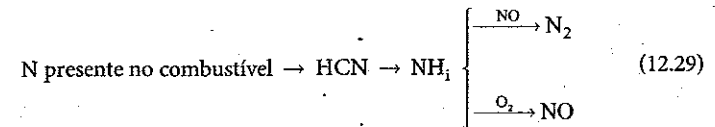
Tal como discutido na secção 12.4.3, verifica-se que a formação de NO através do mecanismo térmico é fortemente dependente da temperatura para $T > 1800$ K; para temperaturas inferiores, a sua formação através deste mecanismo é insignificante.



Tal como referido anteriormente, este mecanismo é importante na formação de NO em chamas pobres de pré-mistura ($\phi < 0,8$), portanto, caracterizadas por baixas temperaturas, Turns (2000).

Mecanismo do combustível

O mecanismo de formação de NO a partir do azoto presente no combustível (mecanismo do combustível) é particularmente importante na combustão de fuel-óleo e carvão. Inicialmente, o azoto emerge do combustível na forma de radicais HCN, os quais rapidamente originam radicais NH_i ($i = 0, 1, 2, 3$). De seguida, os radicais NH_i reagem competitivamente com O_2 e NO formando NO e N_2 , respectivamente, de acordo com as seguintes reacções globais:



A formação de NO através do mecanismo do combustível é fortemente dependente da fracção mássica de azoto presente no combustível e da concentração local de O_2 . Em contraste, a sua dependência da temperatura da chama é marginal (Hayhurst e Vince, 1980).

Importa realçar que não existem regras definitivas para avaliar a importância relativa de cada um dos mecanismos de formação de NO num dado sistema de combustão. Com efeito, a importância relativa de cada um é uma função complexa da configuração do sistema (queimador e câmara de combustão), combustível, natureza da chama (pré-mistura ou difusão) e condições de operação do equipamento, entre outras.

Métodos de controlo das emissões de óxidos de azoto. Nos últimos anos, o controlo das emissões de óxidos de azoto tem sido, de longe, a área dos poluentes atmosféricos com origem em processos de combustão que tem merecido mais atenção por parte de centros de investigação, indústrias e governos. A título elucidativo da importância do controlo das emissões de NO_x , importa referir que a Agência Ambiental Norte Americana (EPA) monitoriza desde 1970 a evolução de seis dos principais poluentes atmosféricos (compostos orgânicos voláteis, CO, chumbo, SO_x , NO_x e partículas), observando que somente as emissões de NO_x aumentaram (em cerca de 10%) nos últimos 30 anos. É assim natural o empenho dos países industrializados no sentido de legislar valores limite para as emissões de NO_x cada vez mais restritivos. De forma a cumprir a legislação têm sido desenvolvidos vários

métodos que permitem reduzir o nível de emissões de NO_x para a atmosfera. Os métodos disponíveis para controlar as emissões de NO_x inserem-se em duas categorias distintas:

- alterações no processo de combustão;
- métodos pós-combustão.

Nos primeiros, o objectivo é controlar os fenómenos físico-químicos que estão na origem da formação de NO sendo, portanto, soluções preventivas. Os métodos pós-combustão representam soluções correctivas, menos interessantes do que as primeiras do ponto de vista da gestão ambiental e filosofia de produção mais limpa.

Os métodos de controlo das emissões de NO_x que envolvem alterações no processo de combustão visam essencialmente o controlo da temperatura e/ou da concentração de oxigénio disponível na zona da chama de forma a minimizar a formação de NO e, conseqüentemente, a sua emissão sem, todavia, prejudicar o desempenho energético das instalações. Assim, por exemplo, a operação de equipamentos de combustão com baixos níveis de excesso de ar limita a quantidade de oxigénio disponível na zona de reacção permitindo a redução simultânea da formação de NO via mecanismos térmico e combustível; todavia, as reduções nas emissões de NO_x assim conseguidas tenderão a ser limitadas pelo aumento da formação/emissões de CO associadas a chamas ricas.

Além da combustão com baixo excesso de ar, os métodos de controlo das emissões de NO_x que envolvem alterações no processo de combustão incluem principalmente:

- Recirculação dos produtos de combustão;
- Injecção de água ou vapor de água;
- Estagiamento do ar de combustão;
- Estagiamento do combustível;
- "Reburning";
- Queimadores com baixas emissões de NO_x ;
- Pré-misturas pobres.

Por sua vez, os métodos pós-combustão incluem:

- Redução não catalítica selectiva;
- Redução catalítica selectiva.

Vejamos em detalhe a fundamentação dos principais métodos de controlo das emissões de NO_x . A Figura 12.6 representa esquematicamente os métodos de controlo das emissões de NO_x que abordaremos de seguida.

Recirculação de produtos de combustão

A recirculação de produtos de combustão (RPC) consiste em reenviar parte dos produtos de combustão, provenientes da câmara de combustão de um sistema de queima, para a zona da chama, geralmente através do queimador, no qual são introduzidos juntamente com o ar de combustão e/ou o combustível (ver Figura 12.6b). A recirculação de produtos da combustão, por um lado, aumenta a capacidade térmica dos gases queimados para uma dada quantidade de energia libertada na combustão, o que permite baixar a temperatura da combustão (ver também secção 2.7.2) e, por outro lado, reduz a disponibilidade de oxigénio na zona de reacção. Assim, este método é particularmente apropriado para a redução das emissões de NO_x em sistemas onde a formação de NO ocorra predominantemente via mecanismo térmico, tal como, por exemplo, em motores de combustão interna e queimadores industriais que usem combustíveis com baixos teores de azoto na sua composição (essencialmente combustíveis gasosos). Importa chamar a atenção do leitor que, actualmente, as alterações no processo de combustão em veículos automóveis, tal como, por exemplo, a RPC, são insuficientes para, de *per si*, reduzir as emissões de NO_x de modo a cumprir os limites legislados. Nestes casos é necessário usar conversores catalíticos (incluídos nos métodos pós-combustão), abordados na secção 12.4.1, para conseguir as reduções desejadas.

Refira-se, ainda, que Baltasar *et al.* (1997) alegam que a RPC apresenta também potencial para a redução da formação de NO via mecanismo imediato na combustão de combustíveis gasosos.

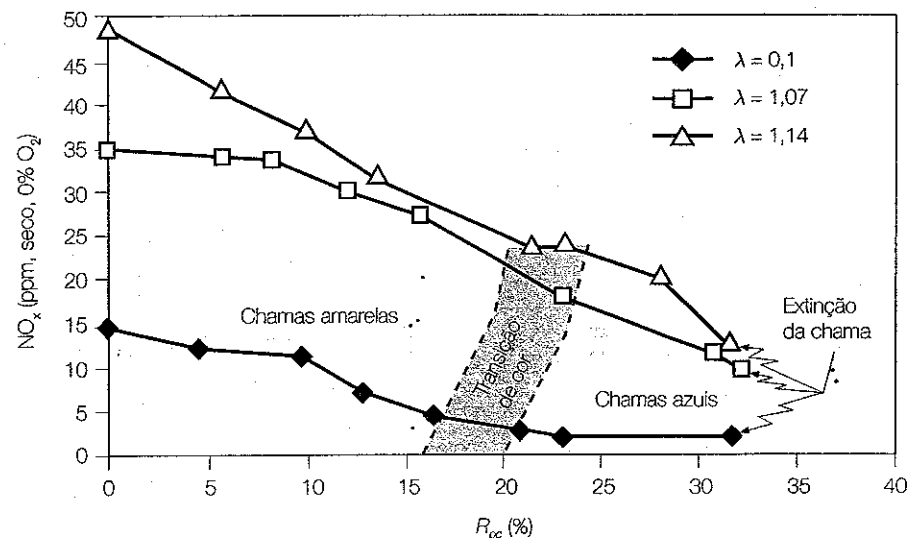
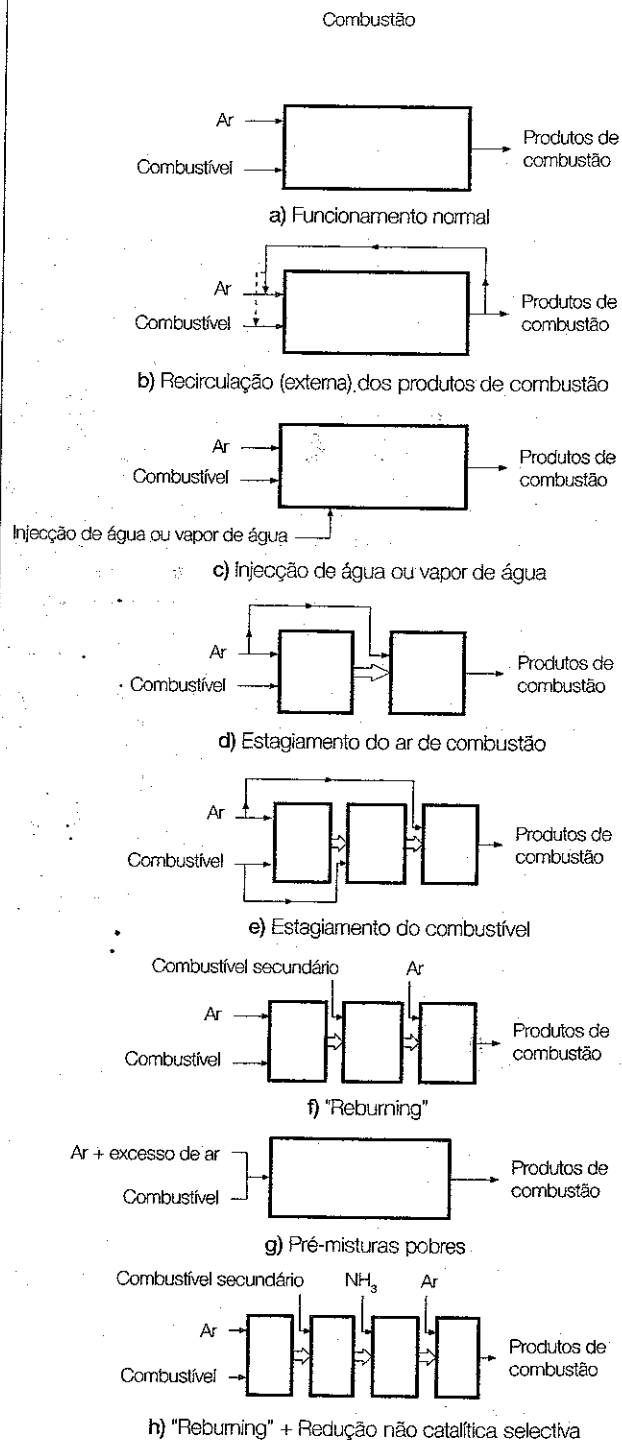
A Figura 12.7 mostra o efeito da RPC nas emissões de NO_x de uma fornalha laboratorial equipada com um queimador do tipo representado na Figura 9.12 alimentado à propano. A taxa de recirculação de produtos de combustão (R_{pc}) é definida como:

$$R_{pc} (\%) = \frac{\dot{m}_{pcr}}{\dot{m}_{ar} + \dot{m}_{fu}} \quad (12.30)$$

em que \dot{m}_{pcr} é o caudal de produtos de combustão recirculados.

A Figura 12.7 revela que as emissões de NO_x diminuem significativamente com o aumento da taxa de recirculação de produtos de combustão, independentemente do excesso de ar considerado. Observa-se, todavia, que para valores de R_{pc} ligeiramente superiores a 30% as chamas se extinguem, sendo esta uma consequência negativa da RPC. Por outro lado, é importante notar também que a RPC pode ter consequências adversas nas emissões de CO e HC , particularmente para valores elevados de R_{pc} .

Figura 12.6
Representação esquemática de diversos métodos de controlo das emissões de NO_x.



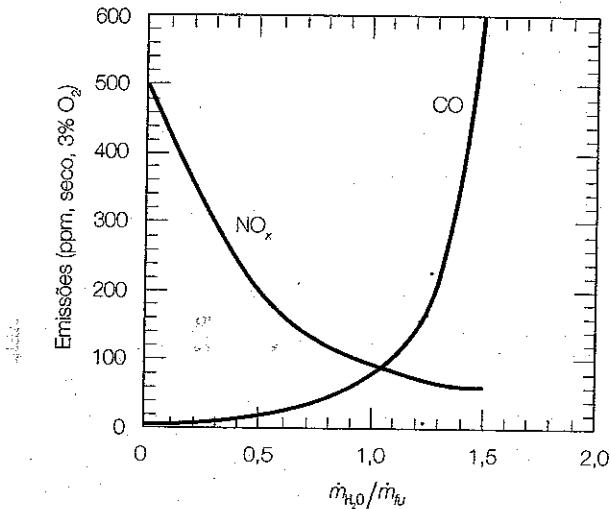
Este método de controlo das emissões de NO_x revela-se, por si só, pouco eficaz no caso da combustão de combustíveis que possuam azoto na sua composição, tal como, por exemplo, fuel-óleos residuais e carvão, devido à formação de NO via mecanismo do combustível, o qual é praticamente independente da temperatura da chama, embora dependente da concentração local de O₂, como vimos anteriormente.

Injecção de água ou vapor de água

A semelhança da RPC, a injecção de água ou vapor de água na câmara de combustão de um sistema de queima (ver Figura 12.6c) permite baixar a temperatura da combustão, sendo este método também especialmente adequado para a redução das emissões de NO_x em sistemas onde a formação de NO ocorra predominantemente via mecanismo térmico. É este o caso das turbinas a gás que operam geralmente a temperaturas e pressões elevadas. A Figura 12.8 mostra o efeito da injecção de água nas emissões de NO_x e CO de turbinas a gás industriais. Como se pode observar, este método permite reduzir significativamente as emissões de NO_x em turbinas a gás; porém, com o aumento da quantidade de água injectada as emissões de CO aumentam, o que constitui um factor limitativo importante na aplicação deste método de redução das emissões de NO_x.

Figura 12.7
Efeito da RPC nas emissões de NO_x de uma fornalha laboratorial equipada com um queimador do tipo representado na Figura 9.12 alimentado a propano, para vários excessos de ar. (Extraído de Baltasar et al., 1997.)

Figura 12.8
Efeito da injeção de água nas emissões de NO_x e CO de turbinas a gás industriais. (Extraído de Bowman, 1992.)



Estagiamento do ar de combustão

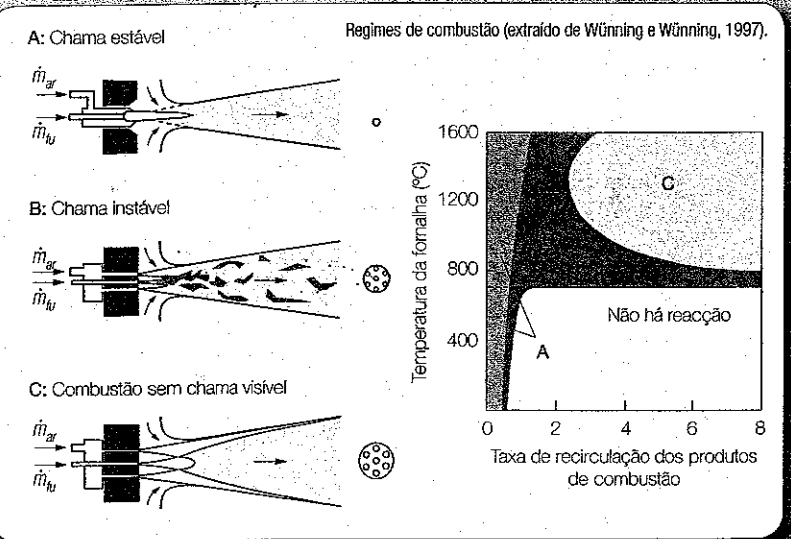
O estagiamento do ar de combustão é um processo em que o ar de combustão é introduzido, regra geral, em dois estágios na câmara de combustão de um sistema de queima (ver Figura 12.6d). No primeiro estágio é introduzido apenas parte do ar de combustão, estabelecendo-se uma zona de combustão rica. O ar necessário para completar a combustão é introduzido no segundo estágio, numa região a jusante do queimador, onde se estabelece uma zona de combustão pobre. Este método de controlo das emissões de NO_x permite, por um lado, fasear a combustão reduzindo simultaneamente a temperatura e a concentração de O_2 no primeiro estágio. Por outro lado, permite completar a combustão no segundo estágio em condições pobres e, como tal, a temperaturas relativamente baixas. Nestas circunstâncias, no primeiro estágio tira-se partido da baixa formação de NO em condições ricas e, subsequentemente, no segundo estágio, assegura-se a combustão completa em condições pobres, onde a produção adicional de NO também é reduzida.

A Figura 12.9 mostra o efeito do estagiamento do ar de combustão nas emissões de NO_x e CO de uma fornalha semi-industrial equipada com um queimador do tipo representado na Figura 10.32 alimentado a fuel-óleo residual. Como se pode observar, as emissões de NO_x diminuem com a diminuição do coeficiente de excesso de ar da zona primária (primeiro estágio), λ_{sp} . Todavia, para valores de λ_{sp} inferiores a 1 são perceptíveis os efeitos adversos do estagiamento do ar de combustão nas emissões de CO . Este facto

Combustão sem chama visível

A recirculação dos produtos de combustão é um dos métodos que podem ser usados em câmaras de combustão para reduzir as emissões de NO_x . Porém, se a taxa de recirculação for elevada, isto é, se o quociente entre o caudal de gases recirculados e a soma dos caudais de combustível e de ar de combustão exceder um valor crítico, tipicamente da ordem de 0,3 a 0,5 para hidrocarbonetos, a chama torna-se instável, descola e acaba por se extinguir ("blowout"). Todavia, no início dos anos noventa, trabalhos de natureza experimental levados a cabo simultaneamente na indústria, quer no Japão quer na Alemanha, e num laboratório na Holanda (IFRF - International Flame Research Foundation), levaram à descoberta de que uma elevada recirculação dos produtos de combustão, tipicamente uma taxa de recirculação superior a 2, combinada com o pré-aquecimento do ar de combustão, de tal modo que a temperatura dos reagentes excede a temperatura de auto-ignição da mistura, produz um modo de combustão estável.

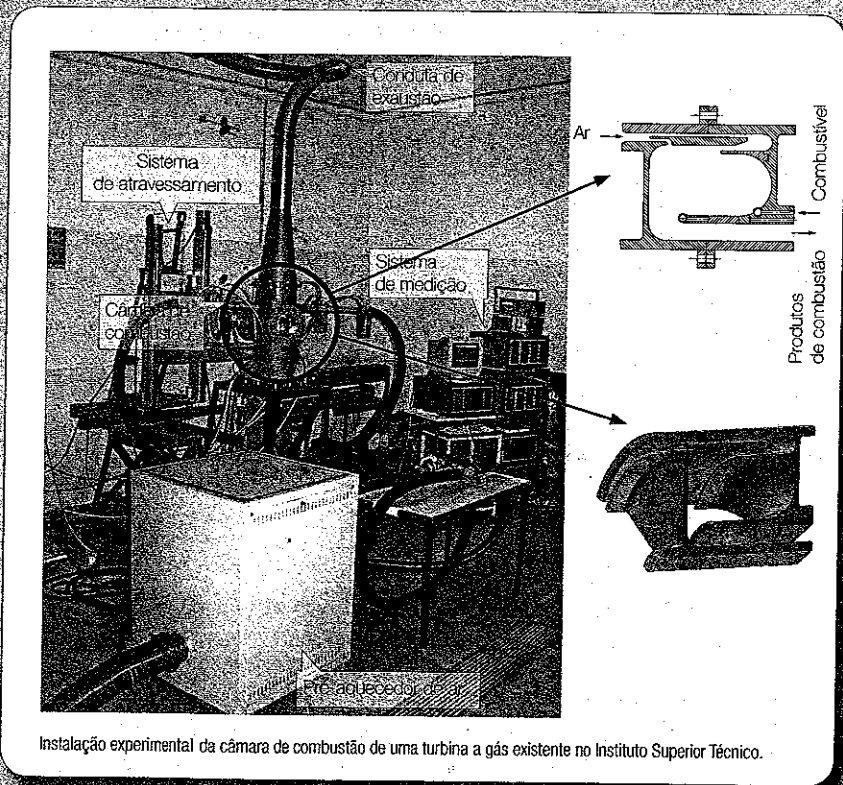
Este regime de combustão, distinto dos anteriormente conhecidos, é caracterizado pela ausência de uma zona de combustão localizada, isto é, pela ausência de uma chama de pré-mistura ou de difusão. Em contraste com as chamas usuais, a região de combustão não se consegue visualizar devido à ausência de luminosidade, encontrando-se disseminada pela câmara de combustão, e os gradientes de temperatura e de concentrações de espécies químicas são pequenos. Para que este modo de combustão tenha lugar é necessário que a temperatura das paredes da câmara de combustão seja elevada, tipicamente superior a 800 °C. Este regime de combustão, foi designado por combustão sem chama visível (na literatura de língua inglesa são usadas diferentes designações, nomeadamente "flameless combustion", "mild combustion" e "high temperature air combustion") e é ainda pouco conhecido do ponto de vista teórico. Não é consensual a sua definição nem



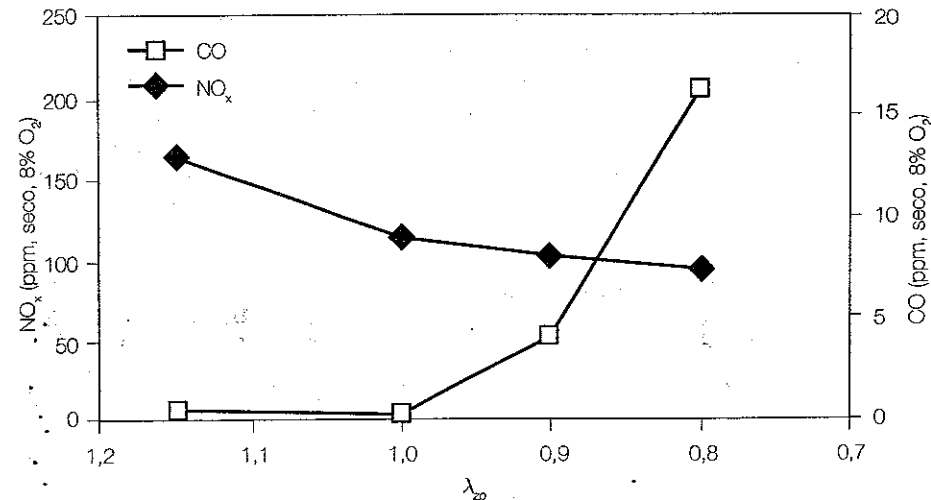
são totalmente claras as condições necessárias para que se obtenha este regime de combustão. Porém, o regime de combustão sem chama visível tem suscitado grande interesse em virtude das vantagens que se referem em seguida.

O ar de combustão é diluído com um caudal elevado de produtos recirculados antes de se misturar e reagir com o combustível, de tal modo que a fracção massica de oxigénio na zona de reacção é muito inferior a que se teria sem diluição. Portanto, a temperatura da chama é também menor, o mesmo se verificando com as flutuações de temperatura resultantes da turbulência do escoamento. Consequentemente, a quantidade de NO_x formada pelo mecanismo térmico é extremamente reduzida, mesmo para temperaturas de pré-aquecimento do ar elevadas. As emissões de CO são também muito baixas e o ruído emitido como resultado do processo de combustão é drasticamente reduzido.

A operação de fornos industriais neste regime de combustão foi já demonstrada, mas encontra-se ainda pouco disseminada. A aplicação a câmaras de combustão de turbinas a gás encontra-se ainda em fase de investigação. No Instituto Superior Técnico tem sido desenvolvido algum trabalho de investigação nesta área, conforme descrito em Coelho e Peters (2001); Melo *et al.* (2006).



Instalação experimental da câmara de combustão de uma turbina a gás existente no Instituto Superior Técnico.



ilustra um aspecto comum a diversos métodos de controlo das emissões de NO_x : o seu impacto negativo nas emissões de outros poluentes, em particular CO , mas também partículas, como veremos na próxima secção.

A aplicação do estagiamento do ar a sistemas de combustão que usam combustíveis com azoto na sua composição exige cuidados especiais. Na realidade, nesses casos, o sucesso do método é influenciado pela volatilidade do azoto presente no combustível, sendo benéfico que todo o azoto do combustível seja libertado no primeiro estágio. É também benéfico minimizar as concentrações dos compostos de azoto (HCN e NH_3) que abandonam a zona rica da chama, a fim de minimizar a conversão destes em NO , via mecanismo do combustível, no segundo estágio (England *et al.*, 1981).

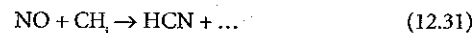
Estagiamento do combustível e "reburning"

Do ponto de vista conceptual, o estagiamento do combustível e o "reburning" são métodos semelhantes. Ambos os processos envolvem o estabelecimento de três zonas de reacção distintas ao longo da câmara de combustão de um sistema de queima (ver Figuras 12.6e e 12.6f). Na primeira zona de reacção é queimado combustível em condições pobres. Subsequentemente, a jusante, na zona de reacção secundária é introduzido somente combustível. Finalmente, na zona de reacção terciária, é introduzido ar adicional para permitir a queima dos fragmentos de combustível ainda presentes na câmara de combustão. Como se pode observar nas Figuras 12.6e e 12.6f, no caso do estagiamento do combustível, o combustível introduzido na zona de reacção secundária é uma parte do combustível fornecido ao sistema de quei-

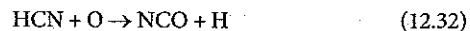
Figura 12.9
Efeito do estagiamento do ar de combustão nas emissões de NO_x e CO de uma fornalha semi-industrial equipada com um queimador do tipo representado na Figura 10.32 alimentado a fuel-óleo residual. (Adaptado de Rebola e Costa, 2002.)

ma em funcionamento normal (ver Figura 12.6a), enquanto no "reburning", o combustível secundário pode ser diferente do combustível principal.

Vejamos sucintamente os mecanismos de redução de NO que ocorrem nestes métodos. Na zona de reacção secundária, a oxidação parcial e a pirólise do combustível originam radicais CH_i que reagem com NO, formado na zona primária, de acordo com a seguinte reacção (Myerson, 1975):



O HCN produzido pela reacção (12.31) é convertido em N_2 através da seguinte sequência de reacções (Thorne *et al.*, 1986):

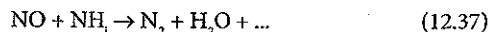


A sequência de reacções (12.32) a (12.35) é favorecida em condições ricas, característica da zona de reacção secundária destes dois métodos de controlo. Na realidade, em condições pobres ocorre a seguinte reacção:



e, consequentemente, as reacções (12.31) e (12.36) consomem CH_i competitivamente. Assim, o objectivo nos métodos de estagiamento do combustível e "reburning" é promover a reacção entre o NO e os radicais CH_i e limitar a reacção entre o O_2 e os radicais CH_i (Smoot *et al.*, 1998).

Reacções adicionais na zona de reacção secundária podem conduzir à formação de NH e NH_2 , os quais podem também auxiliar na redução do NO, proveniente da primeira zona de reacção, através da seguinte reacção (Wendt *et al.*, 1973):



Note que no caso de concentrações elevadas de HCN e NH_3 , provenientes da zona secundária, atingirem a zona terciária (pobre) poderá haver significativa formação de NO nesta zona e, assim, a eficácia dos dois métodos no controlo das emissões de NO_x será reduzida.

No "reburning" podem ser usados todos os tipos de combustíveis gasosos, líquidos e sólidos como combustível secundário. Os hidrocarbonetos

gasosos foram identificados como os combustíveis secundários mais eficazes na redução de NO devido ao teor mínimo de azoto que apresentam na sua composição e, ainda, devido à sua capacidade para produzir radicais CH_i activos (Bilbao *et al.*, 1997). O recurso a carvão pulverizado como combustível secundário em modelos laboratoriais de caldeiras de centrais termoeléctricas (ver, por exemplo, Smart e Morgan, 1994, Kicherer *et al.*, 1994, Liu *et al.*, 1997, Morgan *et al.*, 1998) permite obter reduções nas emissões de NO_x acima de 60-70% usando cerca de 25% de carvão (relativamente à carga térmica total) como combustível secundário. Na maior parte dos casos, todavia, o uso de carvão como combustível secundário tem um impacto negativo na percentagem de carbono nas cinzas, isto é, na eficiência global da combustão. Nestas circunstâncias, o uso de biomassa como combustível secundário (ver, por exemplo, Maly *et al.*, 1999, Harding e Adams, 2000, Casaca e Costa, 2005) é uma excelente alternativa ao carvão, eliminando ou, pelo menos, reduzindo o efeito negativo do "reburning" na eficiência global da combustão, devido ao seu teor mais elevado de matéria volátil (ver Capítulo 5). Além disso, do ponto de vista ambiental, a biomassa apresenta várias vantagens relativamente aos combustíveis fósseis convencionais. Para além da sua natureza renovável, a biomassa tem níveis mais baixos de enxofre e, normalmente, metais pesados tóxicos, e é neutra em termos de CO_2 . Por outro lado, o combustível secundário normalmente representa apenas 25-30% da carga térmica total, de forma que somente pequenas quantidades de biomassa são necessárias para o "reburning" ser efectivo.

O sucesso do estagiamento do combustível e do "reburning" no controlo das emissões de NO_x é fortemente influenciado pelas condições que prevalecem na zona de reacção secundária. Assim, a temperatura, a fracção de combustível secundário em relação à carga térmica total (note que a fracção de combustível secundário determina a estequiometria da zona secundária) e o tempo de residência dos gases na zona secundária são parâmetros cruciais para a optimização destes métodos.

A temperatura da zona secundária afecta a taxa de formação dos radicais CH_i e, também, a cinética química do processo subsequente de destruição de NO visto anteriormente. O estagiamento do combustível e o "reburning" tornam-se, em princípio, mais eficientes com o aumento da temperatura na zona secundária. No entanto, temperaturas demasiado elevadas (superiores a 1500 °C) podem levar à formação de quantidades apreciáveis de NO via mecanismo térmico (Bilbao *et al.*, 1997).

Fracções de combustível secundário entre 25 e 35%, dependendo do combustível secundário, proporcionam as maiores reduções nas emissões de NO_x , tal como se exemplifica na Figura 12.10. Esta figura mostra o efeito da fracção de combustível secundário (F_{sc}) nas emissões de NO_x de uma fornalha semi-industrial equipada com um queimador do tipo representado na Figura 11.12 (queimador A) alimentado a carvão pulverizado, para três

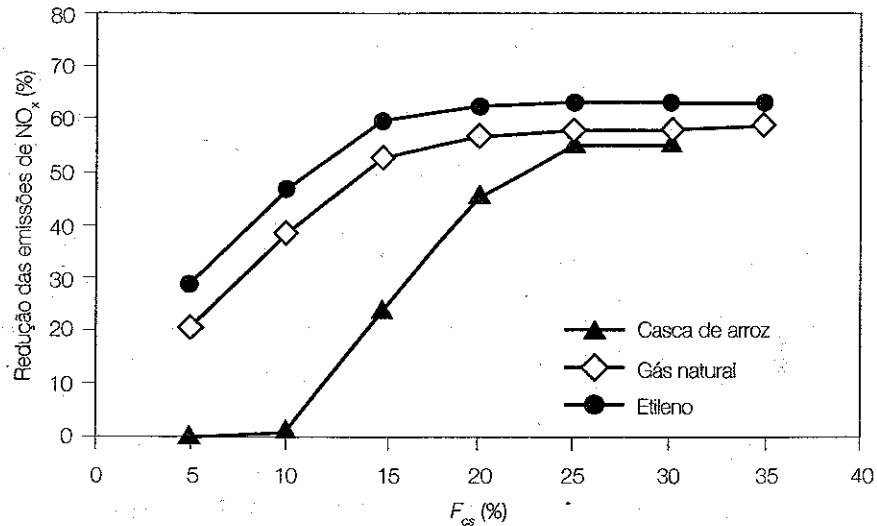


Figura 12.10
"Reburning":
efeito da fração
de combustível
secundário nas
emissões de NO_x de
uma fornalha semi-
industrial equipada
com um queimador
do tipo representado
na Figura
11.12 (queimador
A) alimentado a
carvão pulverizado.
(Extraído de Casa-
ca e Costa, 2005.)

combustíveis secundários distintos. Importa notar que no caso de combustíveis com azoto na sua composição, frações de combustível secundário superiores a um dado valor (em geral cerca de 35%) provocam um aumento das emissões de NO_x , porque parte do azoto do combustível pode oxidar na zona de reacção terciária na presença de oxigénio.

O aumento do tempo de residência na zona de reacção secundária até um dado valor melhora a eficiência do estagiamento do combustível e "reburning" no controlo das emissões de NO_x ; todavia, aumentos do tempo de residência para além desse valor não têm qualquer efeito nas emissões de NO_x . Os combustíveis gasosos requerem tempos de residência na zona de reacção secundária inferiores aos exigidos pelos combustíveis líquidos e sólidos, uma vez que os processos de evaporação e/ou volatilização dos últimos atrasam a formação dos radicais CH_3 , essenciais para o início do processo de destruição do NO , como vimos anteriormente. A melhoria da mistura entre o combustível secundário e os gases provenientes da chama principal intensifica o processo de combustão na zona secundária, reduzindo o tempo de residência mínimo dos gases nesta zona para o qual o estagiamento do combustível e o "reburning" se tornam processos eficazes no controlo das emissões de NO_x .

Queimadores com baixas emissões de NO_x

Nos anos mais recentes, os chamados queimadores com baixas emissões de NO_x têm merecido grande aceitação por parte da indústria. Estes queimadores recorrem ao estagiamento do ar de combustão ou do combustível para

produzirem baixas emissões de NO_x . No entanto, em contraste com o estagiamento do ar de combustão ou do combustível discutidos anteriormente, onde se recorre à injeção de ar e combustível ao longo da câmara de combustão do sistema de queima, nestes queimadores as zonas de mistura rica e mistura pobre são obtidas através da aerodinâmica do próprio queimador. Assim, o queimador com baixas emissões de NO_x permite estabelecer a combustão estagiada na zona da câmara de combustão localizada junto à saída do queimador. As Figuras 12.11 e 12.12 mostram esquematicamente dois queimadores com baixas emissões de NO_x . O queimador da Figura 12.11 recorre ao estagiamento do combustível criando uma sequência mistura pobre/mistura menos pobre; o da Figura 12.12 recorre ao estagiamento do ar de combustão originando uma sequência mistura rica/mistura pobre.

Refira-se que os queimadores com baixas emissões de NO_x são particularmente efectivos na redução das emissões de NO_x quando combinados com a RPC e injeção de ar adicional a jusante na câmara de combustão (na literatura inglesa é habitual designar este ar por "overfire air" - OFA).

Pré-misturas pobres

A combustão de pré-misturas pobres (ver Figura 12.6g) emergiu recentemente como um método de redução das emissões de NO_x com grande potencial, particularmente para o caso de turbinas a gás (ver, por exemplo, Cabot *et al.*, 2004). Este método permite suprimir fortemente a formação de NO via mecanismo térmico à custa da redução efectiva dos valores máximos de temperatura nas zonas de reacção na câmara de combustão de alguns

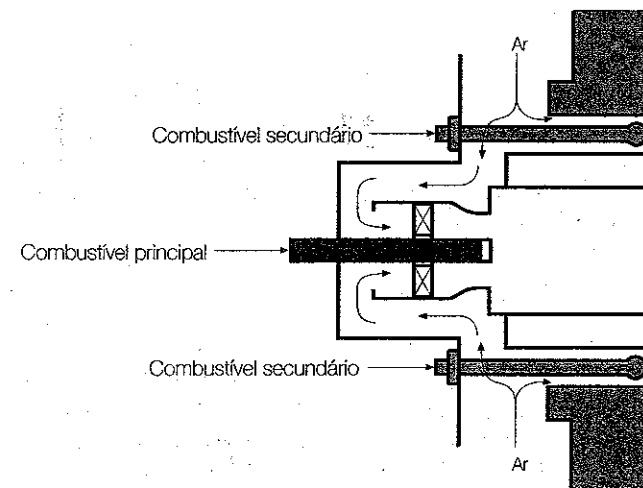
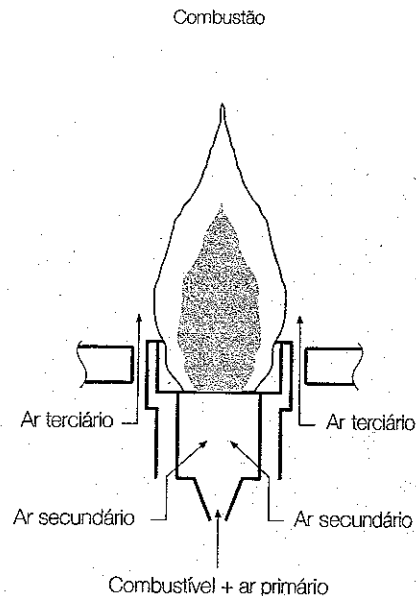


Figura 12.11
Esquema de um
queimador com
baixas emissões de
 NO_x que recorre
ao estagiamento
do combustível (se-
quência mistura po-
bre/mistura menos
pobre). (Extraído de
Beggs, 1986.)

Figura 12.12
Esquema de um queimador com baixas emissões de NO_x que recorre ao estagiamento do ar de combustão (sequência mistura rica/mistura pobre). (Extraído de Beggs, 1986.)



sistemas de queima. Os resultados da intensa investigação em curso nesta área parecem sugerir que este método pode restringir as emissões de NO_x a valores inferiores a 10 ppm, corrigidos para 3% de O_2 nos produtos de combustão, em equipamentos de combustão industriais tais como turbinas a gás (Bowman, 1992). Refira-se, todavia, que a combustão de pré-misturas pobres como método de redução das emissões de NO_x é, de alguma forma, limitada pelo aparecimento de instabilidades no processo de combustão que provocam elevadas flutuações de pressão, as quais podem, por sua vez, provocar danos na turbina, extinção da chama e emissões de CO.

Redução não catalítica selectiva

Tal como referido anteriormente, este método de controlo das emissões de NO_x enquadra-se nos chamados métodos pós-combustão, consistindo em injectar aditivos químicos, com azoto na sua composição, nos produtos de combustão de sistemas de queima. Os aditivos mais comuns são amoníaco (NH_3), ureia ($[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$) e ácido cianúrico ($[(\text{HOCN})_2]$). Ao serem misturados com os produtos de combustão, aqueles aditivos iniciam uma sequência de reacções homogéneas que, sob determinadas condições, reduzem o NO presente nos produtos de combustão. Entre as variáveis críticas deste método encontra-se a temperatura dos produtos de combustão. A Figura 12.13 mostra a relação entre a eficiência de redução das emissões de NO_x e a temperatura dos produtos de combustão numa instalação piloto usando os três aditivos referidos. Como se pode observar, o máximo de eficiência de redução das emissões de NO_x ocorre para valores em torno de 1250 K nos

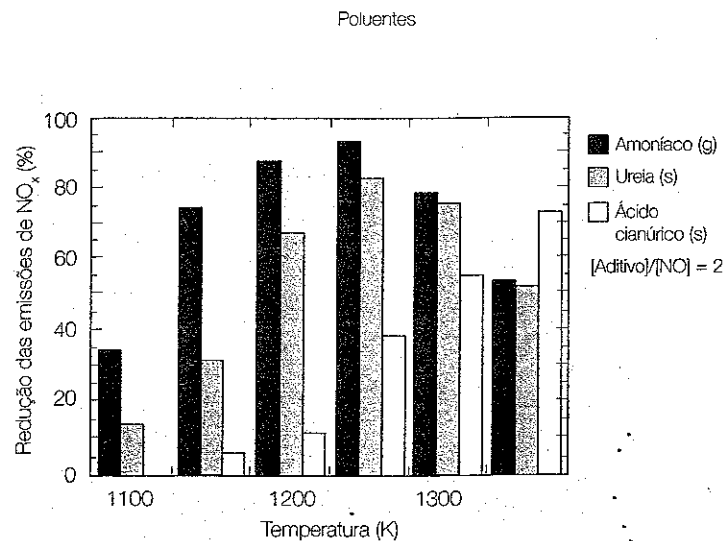


Figura 12.13
Relação entre a eficiência de redução das emissões de NO_x e a temperatura dos produtos de combustão numa instalação piloto usando o método de redução não catalítica selectiva. (Extraído de Bowman, 1992.)

casos do amoníaco e da ureia. Na realidade, este método é efectivo somente num intervalo de temperaturas relativamente estreito porque, por um lado, a temperaturas suficientemente elevadas o azoto presente nos aditivos oxida e produz NO e, por outro lado, a baixas temperaturas as reacções que ocorrem são incapazes de gerar radicais em número suficiente para assegurar a redução do NO.

Outras variáveis importantes que afectam a eficiência de redução das emissões de NO_x do presente método são as características do sistema de queima, o próprio combustível, o tempo de residência na zona de temperatura óptima, a razão molar aditivo/NO e a concentração de NO_x inicialmente presente nos produtos de combustão, entre outras.

Redução catalítica selectiva

Neste método pós-combustão é usado um catalisador em conjunto com injeção de NH_3 para reduzir os óxidos de azoto presentes nos produtos de combustão de um sistema de queima. Assim, neste caso, as reacções de redução ocorrem sobretudo sobre a superfície do catalisador. Em comparação com o método de redução não catalítica selectiva abordado anteriormente, o presente método permite maiores reduções nas emissões de NO_x , embora a custos muito mais elevados.

7 Refira-se que o recurso a métodos pós-combustão para a redução das emissões de NO_x em sistemas de queima alimentados a fuel-óleo ou carvão é significativamente mais complexo, comparativamente aos que queimam combustíveis gasosos, devido à presença de enxofre na composição daqueles combustíveis e, também, devido à presença de partículas nos produtos da sua combustão (ver secção 12.4.4).

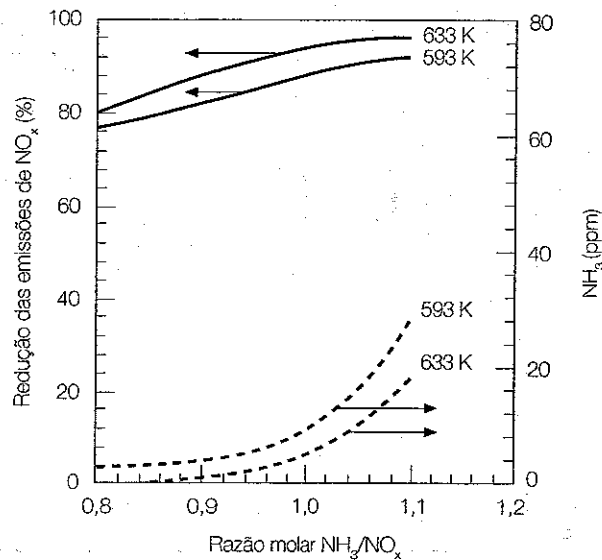
No presente método, o intervalo de temperaturas óptimo dos produtos de combustão para assegurar elevadas reduções das emissões de NO_x situa-se entre 570 e 720 K. A Figura 12.14 mostra a relação entre a eficiência de redução das emissões de NO_x e a razão molar NH_3/NO_x nos produtos de combustão numa caldeira a carvão pulverizado usando o método de redução catalítica selectiva. Como se pode observar, na prática é possível conseguir eficiências de redução das emissões de NO_x entre 80 e 90%, com concentrações de NH_3 em excesso inferiores a 5 ppm.

"Reburning" + Redução não catalítica selectiva

De uma forma geral, os métodos acima discutidos são insuficientes para, isoladamente, reduzir as emissões de NO_x de modo a cumprir os limites legislados. Na prática utilizam-se vários destes métodos simultaneamente. A Figura 12.6h mostra esquematicamente um método no qual se combinam dois dos métodos já discutidos: "reburning" e redução não catalítica selectiva. Note que no caso de combinações entre um método que envolva alterações no processo de combustão e um método pós-combustão, a redução global possível nas emissões de NO_x é, em princípio, a soma das reduções associadas a cada um dos métodos individualmente considerados.

A Tabela 12.2 resume a eficácia de vários métodos, considerados individualmente ou em conjunto, na redução das emissões de NO_x em vários sistemas de queima.

Figura 12.14
Relação entre a eficiência de redução das emissões de NO_x e a razão molar NH_3/NO_x nos produtos de combustão numa caldeira a carvão pulverizado usando o método de redução catalítica selectiva. (Extraído de Bowman, 1992.)



Legislação nacional sobre emissões para a atmosfera de poluentes provenientes de instalações de combustão

A limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão foi regulada, pela primeira vez, através do Decreto-Lei n.º 352/90. Este diploma, complementado pela Portaria n.º 286/93, veio estabelecer limites às emissões de NO_x , SO_2 e partículas das instalações de combustão e fixar obrigações de redução das emissões de tais poluentes, por parte dessas fontes fixas, através do estabelecimento de um programa nacional. A transposição para a ordem jurídica nacional da Directiva n.º 96/62/CE, relativa a gestão da qualidade do ar, concretizada através da publicação do Decreto-Lei n.º 276/99, veio, entretanto, dar início a um processo de reforma legislativa do Decreto-Lei n.º 352/90, revogando-o na parte correspondente aos objectivos de avaliação sistemática e da gestão de qualidade do ar, introduzindo mecanismos e instrumentos de intervenção mais eficazes e modernos.

Principais diplomas que estabelecem limitações às emissões de poluentes para a atmosfera provenientes de instalações de combustão

Documento	Objecto e âmbito de aplicação
Decreto-Lei n.º 352/90 de 09-11-1990	Estabelece o regime de protecção e controlo da qualidade do ar.
Portaria n.º 286/93 de 12-03-1993	Fixa os valores limites e os valores guias no ambiente para o SO_2 , partículas em suspensão, NO_2 e CO, o valor limite para o Pb e os valores guias para o O_3 .
Decreto-Lei n.º 276/99 de 23-07-1999	Define as linhas de orientação da política de gestão da qualidade do ar e transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 96/62/CE, do Conselho, de 27 de Setembro, relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente.
Decreto-Lei n.º 178/2003 de 05-08-2003	Estabelece limites às emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão, transpondo para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2001/80/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro. O presente diploma aplica-se às instalações de combustão com potência térmica nominal igual ou superior a 50 MW, independentemente de ser utilizado combustível sólido, líquido ou gasoso, e que sejam destinadas à produção de energia.
Decreto-Lei n.º 78/2004 de 03-04-2004	Estabelece o regime da prevenção e controlo das emissões de poluentes para a atmosfera, fixando os princípios, objectivos e instrumentos apropriados à garantia da protecção do recurso natural ar, bem como as medidas, procedimentos e obrigações dos operadores das instalações abrangidas, com vista a evitar ou reduzir a níveis aceitáveis a poluição atmosférica originada nessas mesmas instalações.
Portaria n.º 80/2006 de 23-01-2006	Fixa os limiares mássicos mínimos e os limiares mássicos máximos que definem as condições de monitorização das emissões de poluentes para a atmosfera, previstas nos artigos 19.º e 20.º do Decreto-Lei n.º 78/2004.

Na linha de orientação do Decreto-Lei n.º 352/90, o Programa Nacional de Redução das Emissões das Grandes Instalações de Combustão, adoptado em 1996, estabeleceu metas de redução das emissões de NO_x e SO_2 para as instalações. Considerando o quadro da estratégia comunitária para reduzir a poluição atmosférica, importava assegurar a continuidade dos objectivos de redução dos poluentes atmosféricos acima referidos, tendo em conta que a evolução tecnológica tornou possível não só conceber instalações novas menos poluentes como melhorar as instalações existentes. Neste sentido, o Decreto-Lei n.º 178/2003 fixou valores limite de emissão para as novas instalações de forma a controlar os níveis de poluição atmosférica gerada pela possível entrada em funcionamento de outras grandes instalações de combustão. Os objectivos e condições estabelecidos neste diploma transpuseram para a ordem interna as obrigações da Directiva n.º 2001/80/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à limitação das emissões de certos poluentes para a atmosfera de grandes instalações de combustão.

Posteriormente, a necessidade de introduzir uma profunda revisão do regime das emissões de poluentes, reconhecida ao nível dos mais diversos quadrantes, compreendendo operadores e agentes económicos, agentes da administração central e local e entidades fiscalizadoras, impôs a alteração da parte remanescente do referido Decreto-Lei n.º 352/90, e da respectiva legislação complementar, conduzindo à sua completa reforma. Neste contexto, o Decreto-Lei n.º 78/2004 veio consagrar a reforma das normas vigentes em matéria de emissões constantes da legislação e instituir um novo regime legal de protecção e controlo da poluição atmosférica, possibilitando uma resposta mais eficaz e ajustada às necessidades de actualização de conceitos, metodologias, princípios e objectivos e, de um modo geral, definir os traços fundamentais de uma verdadeira política de prevenção e controlo da poluição atmosférica, estabelecendo um adequado regime sancionatório. Assim, o regime legal instituído pelo Decreto-Lei n.º 78/2004, a par do regime das normas constantes do Decreto-Lei n.º 276/99 constituem actualmente o enquadramento legislativo da política de gestão do ar em Portugal, na dupla vertente, respectivamente, da prevenção e controlo das emissões de poluentes atmosféricos e da avaliação e gestão da qualidade do ar.

O Decreto-Lei n.º 78/2004 reconhece ser indispensável tomar as medidas e os procedimentos adequados de prevenção e controlo da poluição provocada por instalações responsáveis pela descarga de poluentes para a atmosfera e estabelece um regime de monitorização diferenciado em função do caudal mássico dos poluentes, para os quais esteja fixado o valor limite de emissão. Neste sentido, a Portaria n.º 80/2006 fixa os limiares mássicos máximos (valor do caudal mássico de um dado poluente atmosférico acima do qual se torna obrigatória a monitorização em contínuo desse poluente) e os limiares mássicos mínimos (valor do caudal mássico de um dado poluente atmosférico abaixo do qual não é obrigatório o cumprimento do respectivo valor limite de emissão) de poluentes atmosféricos que possibilitam a determinação do regime de monitorização aplicável a todas as fontes fixas de emissão.

Excerto dos valores limite de emissão de aplicação geral incluídos na Portaria n.º 286/93

Poluente	Valor limite de emissão (mg/Nm ³) para um valor de referência de 8% de O ₂
CO	1000
Compostos orgânicos voláteis (expressos em carbono total)	50
NO _x (expressos em NO ₂)	1500
SO ₂	2700
Partículas	300

Excerto dos limiares mássicos mínimos e máximos de poluentes atmosféricos incluídos na Portaria n.º 80/2006

Poluente	Limiar mínimo (kg/h)	Limiar máximo (kg/h)
CO	5	100
Compostos orgânicos voláteis (expressos em carbono total)	2	30
NO _x (expressos em NO ₂)	2	30
SO ₂	2*	50*
Partículas	0,5	5

* Não aplicável às instalações de combustão que consomem como combustível para as quais o regime de monitorização em contínuo é de carácter obrigatório independentemente do caudal mássico.

Excerto dos valores limite de emissão de NO_x a respeitar pelas novas instalações, com excepção das turbinas a gás, incluídos no Decreto-Lei n.º 178/2003

Poluente	Tipo de combustível	Potência térmica nominal (MW)	Valor limite (mg/Nm ³)	O ₂ de referência (%)	
NO _x (expresso em NO ₂)	Sólido	Biomassa	50 a 100	400	6
			100 a 300		
			> 300		
	Sólido	Caso geral	50 a 100	400	
			100 a 300		
			> 300		
	Líquido		50 a 100	400	
			100 a 300		
> 300					
200*					
Gasoso	Gás natural	50 a 300	150	3	
		> 300			
	Outros gases	50 a 300	150		
		> 300			

Excerto dos valores limite de SO₂ emissão a respeitar pelas novas instalações, com excepção das turbinas a gás incluídos no Decreto-Lei n.º 178/2003.

Poluente	Tipo de combustível		Potência térmica nominal (MW)	Valor limite (mg/Nm ³)	O ₂ de referência (%)
SO ₂	Sólido	Biomassa	50 a 100	200	6
			100 a 300	200	
			> 300	200	
		Caso geral	50 a 100	850	
			100 a 300	200*	
			> 300	200	
	Líquido		50 a 100	850	
			100 a 300	400 a 200 (redução linear)**	
			> 300	200	
	Gasoso	Caso geral	Não especificada	35	3
		Gás liquefeito	Não especificada	5	
		Gás de baixo poder calorífico proveniente de coqueria	Não especificada	400	
Gás de baixo poder calorífico proveniente de altos fornos		Não especificada	200		

Excepção no caso das Regiões Autónomas dos Açores e da Madeira, em que se aplicará um limite de 300 mg/Nm³.

** Excepção no caso das Regiões Autónomas dos Açores e da Madeira, em que se aplicará um limite de 850 mg/Nm³ a 200 mg/Nm³ (redução linear).

Excerto dos valores limite de emissão de partículas a respeitar pelas novas instalações, com excepção das turbinas a gás, incluídos no Decreto-Lei n.º 178/2003.

Poluente	Tipo de combustível		Potência térmica nominal (MW)	Valor limite (mg/Nm ³)	O ₂ de referência (%)	
Partículas	Sólido		50 a 100	50	6	
			> 100	30		
			50 a 100	50		
	Líquido		> 100	30	3	
			Caso geral	Não especificada		5
			Gás de altos fornos	Não especificada		10
			Gasoso	Gasos produzidos pela indústria siderúrgica que possam ser utilizados noutras instalações		Não especificada

Combustível	Sistema de combustão	Método de controlo*	Emissões de NO _x (Valores estimados)	
			Redução (%)	NO _x (ppm, 3% O ₂)
Gás natural	Caldeiras	QBE + OFA + RPC "Reburning" RCS	70-80	20-50
			50-60	30-50
Fuel-óleo	Caldeiras	QBE + OFA + RPC QBE + OFA + RCS	70-80	70-100
			80-90	30-50
			80-90	30-50
Carvão	Caldeiras de carvão pulverizado	QBE + OFA "Reburning" QBE + OFA + RNCS QBE + OFA + RCS	60-70	150-250
			50-60	100-150
Carvão	Caldeiras de leito fluidizado	Combustão estagiada RNCS RCS	30-75	100-200
			80-90	80-100
			50-60	100-150
Gasolina	Motores Diesel	RNCS	70-90	50-60
			70-80	30-120
			80-90	30-60
Gasolina	Motores de explosão	Catalisador de três vias	90-95	0,12 g/km

* QBE = queimadores com baixas emissões de NO_x; RPC = recirculação de produtos de combustão; OFA = "overfire air", RCS = redução catalítica selectiva; PMP = pré-misturas pobres; RNCS = redução não catalítica selectiva.

12.4.4 Partículas

A formação de partículas em processos de combustão é essencialmente função do combustível, natureza da chama (pré-mistura ou difusão) e condições de operação do equipamento. Para tornar a exposição mais clara, agrupemos as partículas que se podem formar durante um processo de combustão em dois grupos: fuligem ("soot", na literatura inglesa) e cenosferas.

O processo de formação de partículas de fuligem é extremamente complexo e, ainda hoje, objecto de intensa investigação. Sumariamente, a fuligem forma-se nas regiões ricas de uma chama, caracterizadas por elevadas temperaturas e baixas concentrações de oxigénio. Nestas circunstâncias, ocorre o chamado "cracking" da fase gasosa que produz as partículas de fuligem, as quais são essencialmente constituídas por carbono (por exemplo, C₄H₂ e C₈H₂). Na realidade, as partículas de fuligem são agregados que resultam de um grande número de partículas esféricas ligadas de forma irregular, cuja maior dimensão é, tipicamente, cerca de 0,1 µm (Nettleton, 1979).

Face ao exposto no que diz respeito às condições que conduzem à formação de fuligem, podemos antecipar que a sua formação ocorre predominantemente

Tabela 12.2
Métodos de controlo de emissões de NO_x e potencial de redução das emissões. (Tabela extraída de Bowman, 1992.)

temente em chamas de difusão de hidrocarbonetos, nas quais se forma junto à frente de chama, do lado rico da mistura. Com efeito, em chamas de pré-mistura, a formação de fuligem só é importante para razões de equivalência superiores a um dado valor crítico, ϕ_{crit} , isto é, para misturas ricas. A Tabela 12.3 apresenta valores de ϕ_{crit} para vários combustíveis.

Apesar de a fuligem se formar na maior parte das chamas de difusão de combustíveis gasosos, líquidos e sólidos e, como vimos, em chamas de pré-mistura ricas, a sua emissão depende da competição entre os seus processos de formação e de oxidação. Ora, sucede que na maior parte dos sistemas industriais de combustão alimentados a combustíveis gasosos, líquidos ou sólidos, o processo de oxidação da fuligem é suficientemente intenso para assegurar a sua destruição no interior da câmara de combustão. Uma excepção importante são os motores Diesel, nos quais as emissões de partículas de fuligem são significativas; neste caso usam-se métodos pós-combustão, tais como filtros, para controlar as emissões de partículas.

Regressemos agora ao outro grupo de partículas que se podem formar durante um processo de combustão: as cenosferas. Estas formam-se no caso da combustão de combustíveis líquidos constituídos por uma mistura de hidrocarbonetos que apresentem pontos de ebulição significativamente diferentes, como é o caso dos fuel-óleos residuais, e no caso da combustão de combustíveis sólidos – por exemplo, carvão. Os processos de formação destas partículas já foram discutidos na secção 10.4.3, para o caso dos combustíveis líquidos, e na secção 11.2 para o caso dos combustíveis sólidos. Note que no caso de combustíveis sólidos, chamamos cenosfera ao resíduo carbonoso que deixa a câmara de combustão. Tal como vimos anteriormente, em ambos os casos, as cenosferas são essencialmente constituídas por carbono e cinzas, constituindo uma importante fonte de emissão de partículas em sis-

Tabela 12.3
Valores de ϕ_{crit}
para a formação de
fuligem em chamas
de pré-mistura.
(Tabela extraída
de Street e Thomas,
1955.)

Combustível	ϕ_{crit}
Etano	1,67
Propano	1,56
n-Hexano	1,45
n-Octano	1,39
iso-Octano	1,45
iso-Decano	1,41
Acetileno	2,08
Etileno	1,82
Propeno	1,67
Etanol	1,52
Benzeno	1,43
Tolueno	1,33

temas de queima alimentados a fuel-óleo residual ou carvão. Saliente-se que mesmo no caso de combustão completa, as emissões mínimas de partículas são limitadas pelo teor de cinzas inicialmente presente no combustível.

Os métodos de controlo das emissões de partículas são baseados na sua captura após deixarem a câmara de combustão e incluem equipamentos tais como câmaras de sedimentação, ciclones, filtros de manga e precipitadores electrostáticos. Nas câmaras de sedimentação os produtos de combustão são forçados através de uma câmara de grandes dimensões de modo a permitir velocidades reduzidas e tempos de residência elevados dos produtos de combustão na câmara, possibilitando assim a remoção das partículas. Este método é usado para capturar partículas de diâmetro superior a 50 μm . Com efeito, a remoção de partículas mais pequenas exigiria tempos de residência dos produtos de combustão na câmara de tal ordem elevados que tornariam impraticáveis as dimensões do equipamento.

Os ciclones têm como princípio de funcionamento a acção da força centrífuga sobre as partículas em movimento num escoamento gasoso ao longo de uma espiral circular apertada. A força centrífuga força as partículas a moverem-se em direcção a uma parede onde são recolhidas. Estas unidades possuem eficiências de remoção de cerca de 80% para partículas de diâmetros compreendidos entre 5 μm e 20 μm .

Os filtros de manga são um método amplamente usado em várias indústrias, particularmente nos fornos da indústria cimenteira. Neste método, os produtos de combustão são forçados através de mangas, ficando as partículas retidas no tecido da manga. Após vários ciclos de operação e limpeza, uma fracção de partículas fica retida permanentemente no tecido, passando o tecido e as partículas retidas a constituir o meio filtrante definitivo. É devido a este fenómeno que os filtros de manga apresentam elevadas eficiências na remoção de pequenas partículas dos produtos de combustão (são comuns eficiências superiores a 99%).

Os precipitadores electrostáticos utilizam forças eléctricas para atrair as partículas presentes nos produtos de combustão até eléctrodos colectores, sendo o único método de controlo das emissões de partículas no qual as forças de remoção só actuam sobre as partículas (não sobre os produtos de combustão na sua totalidade). A eficiência deste método na remoção de partículas é superior a 99,5%.

A Tabela 12.4 apresenta alguns parâmetros de operação de ciclones, filtros de manga e precipitadores electrostáticos.

No caso da combustão de fuel-óleos residuais têm sido feitos esforços assinaláveis no sentido de desenvolver métodos de controlo das emissões de partículas que envolvam alterações no processo de combustão. Tal como foi referido na secção 10.4.3, a literatura da especialidade revela que as condições de operação de um dado sistema de queima que permitem reduzir as emissões das partículas (cenosferas) têm, na maior parte dos casos, efeitos

Método	Dimensão das partículas retidas (μm)	Perda de carga ($\text{mm H}_2\text{O}$)	Eficiência de remoção das partículas
Ciclones	> 10	25-75	80% para partículas com diâmetros inferiores a 20 μm e mais de 95% para partículas com diâmetros superiores a 50 μm .
Filtros de manga	> 0,5-1	25-250	95-99% para partículas com diâmetros inferiores a 5 μm .
Precipitadores electrostáticos	> 0,001	6-12	99,9% das partículas com diâmetros inferiores a 5 μm .

Tabela 12.4
Parâmetros de operação típicos de equipamentos para o controlo das emissões de partículas.

contrários nas emissões de NO_x . A Figura 12.15 mostra o efeito da qualidade da atomização, em resultado do aumento da razão mássica ar de atomização/fuel-óleo (ver secção 10.3.4), nas emissões de NO_x , CO e partículas de uma fornalha semi-industrial equipada com um queimador do tipo representado na Figura 9.12 alimentado a fuel-óleo. Como se pode observar, o melhoramento da qualidade da atomização permite reduzir as emissões de partículas e de CO; todavia, as emissões de NO_x aumentam significativamente. Recentemente, Rebola e Costa (2002) demonstraram, a nível laboratorial, que a atomização de fuel-óleos residuais recorrendo a misturas de ar e metano permite reduzir simultaneamente as emissões de NO_x e partículas, como se ilustra na Figura 12.16.

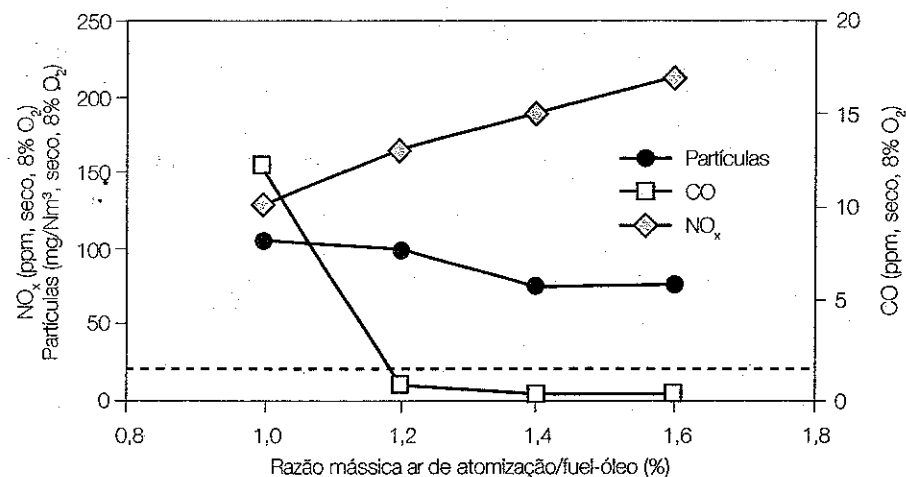


Figura 12.15
Efeito da qualidade da atomização nas emissões de NO_x , CO e partículas de uma fornalha semi-industrial, equipada com um queimador do tipo representado na Figura 9.12, alimentado a fuel-óleo. A linha a tracejado representa o limite mínimo das emissões de partículas calculado assumindo combustão completa. (Extraído de Rebola e Costa, 2002.)

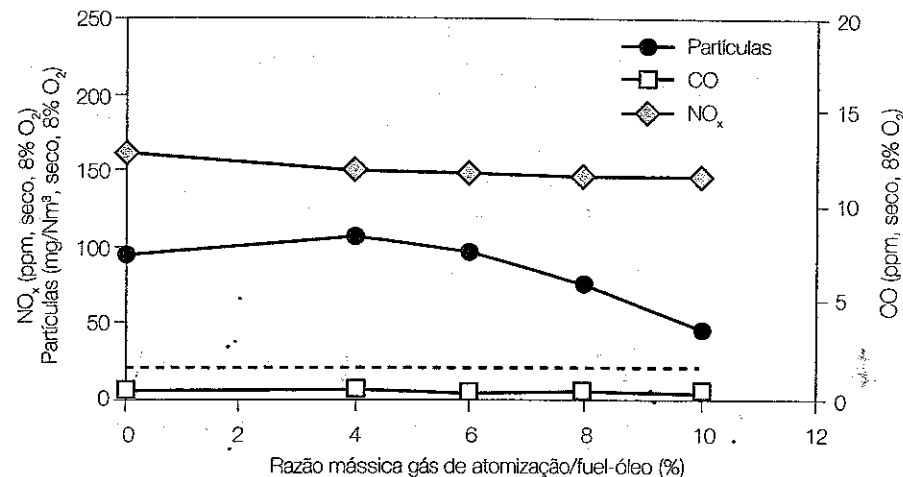


Figura 12.16
Efeito da atomização com misturas de ar e metano nas emissões de NO_x , CO e partículas de uma fornalha semi-industrial, equipada com um queimador do tipo representado na Figura 9.12, alimentado a fuel-óleo. A linha a tracejado representa o limite mínimo das emissões de partículas calculado assumindo combustão completa. (Extraído de Rebola e Costa, 2002.)

QUESTIONÁRIO

- 12.1 Distinga entre fontes antropogénicas e naturais de poluentes atmosféricos e entre poluentes primários e secundários.
- 12.2 Indique os principais poluentes com origem em sistemas de queima e discuta os seus efeitos nocivos no meio ambiente, incluindo os seus efeitos na saúde humana.
- 12.3 Quais são as formas mais usuais de exprimir quantitativamente as emissões de poluentes?
- 12.4 Defina índice de emissão de uma espécie e explique o seu interesse prático.
- 12.5 Diga quais os mecanismos de formação de hidrocarbonetos e monóxido de carbono em chamas de difusão? Qual é o método principal para controlar as emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono?
- 12.6 Caracterize os mecanismos de formação de óxidos de azoto, indicando para cada um deles as reacções químicas envolvidas.

- 12.7 Descreva o processo de formação de partículas de fuligem.
- 12.8 Descreva os principais métodos de controlo das emissões de:
- Óxidos de enxofre.
 - Óxidos de azoto.
 - Partículas.

PROBLEMAS

- 12.1 Deduza as equações (12.8) e (12.9).
- 12.2 Considere de novo o problema do Exemplo 12.1. Calcule:
- O índice de emissão de HC.
 - A fracção molar de HC corrigida a 8% de O_2 nos produtos de combustão.
- 12.3 A composição química dos produtos de combustão de uma caldeira de uma central termoeléctrica é: $x_{O_2} = 0,032$, $x_{CO_2} = 0,097$, $x_{H_2O} = 0,13$, $x_{CO} = 30 \times 10^{-6}$ e $x_{NO_x} = 220 \times 10^{-6}$. Assumindo que o gás natural que alimenta a caldeira da central termoeléctrica é essencialmente constituído por metano, calcule:
- As fracções molares de CO e NO_x corrigidas a 8% de O_2 nos produtos de combustão.
 - Os índices de emissão de CO e NO_x .
- 12.4 Uma caldeira de uma central termoeléctrica é alimentada com um fuel-óleo residual que apresenta a seguinte composição mássica elemental: carbono: 86,4%; hidrogénio: 9,8%; azoto: 0,35%; enxofre: 1,13%; oxigénio: 2,28% e cinzas: 0,04%. Considerando combustão completa com 25% de excesso de ar, estime a concentração mássica de SO_2 nos produtos de combustão. Justifique.
- 12.5 Sabendo que a legislação ambiental aplicável a caldeiras de centrais termoeléctricas estabelece valores limite para as emissões de SO_2 de 200 mg/Nm^3 , para a situação de referência de 3% de O_2 nos produtos de combustão, verifique se uma caldeira a operar nas condições do Problema 12.4 cumpriria a lei no que diz respeito às emissões de SO_2 . Use a equação (E12.4-1), incluída no Exemplo 12.4, para o cálculo da concentração mássica normalizada.
- 12.6 Considere de novo a caldeira do Problema 12.4. Calcule, justificando, a concentração mássica de partículas nos produtos de combustão.



APÊNDICE 1 ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO

Espécie	$\bar{h}_f^\circ(25^\circ\text{C})$ (kJ/kmol)	Espécie	$\bar{h}_f^\circ(25^\circ\text{C})$ (kJ/kmol)
CO	-110 527	O_2	0
CO_2	-393 522	OH	38 987
H	217 999	CH_4 (metano)	-74 873
H_2	0	C_2H_2 (acetileno)	226 731
H_2O	-241 826	C_2H_4 (eteno)	52 467
H_2O_2	-136 110	C_2H_6 (etano)	-83 860
N	472 683	C_3H_6 (propeno)	20 460
N_2	0	C_3H_8 (propano)	-103 850
N_2O	82 050	C_4H_8 (buteno)	1172
NO	90 291	C_4H_{10} (n-butano)	-124 733
NO_2	33 095	C_6H_6 (benzeno)	82 927
O	249 173	CH_3OH (metanol)	-201 100

Tabela A1.1

Entalpias de formação padrão. (Dados extraídos de JANAF Thermochemical Tables, 1985.)

APÊNDICE 2 PROPRIEDADES TERMOQUÍMICAS DE ESPÉCIES QUÍMICAS RELEVANTES EM COMBUSTÃO

$$\bar{c}_p/R_0 = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\frac{\bar{h}^o}{R_0 T} = a_1 + \frac{a_2 T}{2} + \frac{a_3 T^2}{3} + \frac{a_4 T^3}{4} + \frac{a_5 T^4}{5} + \frac{a_6}{T}$$

$$\bar{s}^o/R_0 = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + a_7$$

Espécie	T (K)	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇
CO	1000 - 5000	3,0250780E+00	1,4426885E-03	-5,6308270E-07	1,018813E-10	-6,9108510E-15	-1,4268350E+04	6,1082170E+00
	300 - 1000	3,2624510E+00	1,5119409E-03	-3,8817550E-06	5,5819440E-09	-2,4749510E-12	-1,4310539E+04	4,8488970E+00
	1000 - 5000	4,4536230E+00	3,1401680E-03	-1,2784105E-06	2,3939960E-10	-1,8690333E-14	-4,8966960E+04	-9,5539590E-01
CO ₂	300 - 1000	2,2757240E+00	9,9220720E-03	-1,0409113E-05	6,8666860E-09	-2,1172800E-12	-4,8373140E+04	1,0188489E+01
	1000 - 5000	2,5000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00	2,5471620E+04	-4,6011760E-01
	300 - 1000	2,5000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00	0,0000000E+00	2,5471620E+04	-4,6011760E-01
H ₂	1000 - 5000	2,9914230E+00	7,0006440E-04	-5,6333828E-08	-9,2315780E-12	1,5827519E-15	-8,3503400E+02	-1,3551101E+00
	300 - 1000	3,2981240E+00	8,2494410E-04	-8,1430150E-07	-9,4754340E-11	4,1348720E-13	-1,0125209E+03	-3,2940940E+00
	1000 - 5000	2,6721450E+00	3,0562930E-03	-8,7302600E-07	1,2009964E-10	-6,3916180E-15	-2,9899210E+04	6,8828170E+00
H ₂ O	300 - 1000	3,3958420E+00	3,4749820E-03	-6,3546960E-06	6,9685810E-09	-2,5065880E-12	-3,0208110E+04	2,5902320E+00
	1000 - 5000	4,5731670E+00	4,3361360E-03	-1,4746888E-06	2,3489030E-10	-1,4318536E-14	-1,8000960E+04	5,0113690E-01
	300 - 1000	3,3887530E+00	6,5692260E-03	-1,4850125E-07	-4,6258050E-09	2,4715140E-12	-1,7663140E+04	6,7853630E+00
N	1000 - 5000	2,4502680E+00	1,0661458E-04	-7,4653370E-08	1,8796520E-11	-1,0259839E-15	5,6116040E-04	4,4487580E+00
	300 - 1000	2,5030710E+00	-2,1800180E-05	5,4205290E-08	-5,6476600E-11	2,0999040E-14	5,6098900E-04	4,1675660E+00
	1000 - 5000	2,9266400E+00	1,4879768E-03	-5,6947600E-07	1,0097038E-10	-6,7533510E-15	-9,2279770E+02	5,9805280E+00
N ₂	300 - 1000	3,2986770E+00	1,4082404E-03	-3,9632220E-06	5,6415150E-09	-2,4448540E-12	-1,0208999E+03	3,9503720E+00

Espécie	T (K)	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇
N ₂ O	1000 - 5000	4,7189770E+00	2,8737130E-03	-1,1974958E-06	2,2505510E-10	-1,5755370E-14	8,1658110E-03	-1,6572504E+00
	300 - 1000	2,5430570E+00	9,4921930E-03	-9,7927750E-06	6,2638440E-09	-1,9018250E-12	8,7651000E-03	9,5112220E+00
	1000 - 5000	3,2454350E+00	1,2691383E-03	-5,0158900E-07	9,1692830E-11	-6,2754190E-15	9,8008400E-03	6,4172830E+00
NO	300 - 1000	3,3765410E+00	1,2530634E-03	-3,3027500E-06	5,2178100E-09	-2,4462620E-12	9,8179610E-03	5,8295900E+00
	1000 - 5000	4,6828590E+00	2,4624290E-03	-1,0422585E-06	1,9769020E-10	-1,3917169E-14	2,2612920E+03	9,8859850E-01
	300 - 1000	2,6706000E+00	7,8385000E-03	-8,06338640E-06	6,1617140E-09	-2,3201500E-12	2,8962900E-03	1,1612071E+01
O	1000 - 5000	2,5420590E+00	-2,7550610E-05	-3,1028030E-09	4,5510670E-12	-4,3680510E-16	2,9230800E+04	4,9203080E+00
	300 - 1000	2,9464280E+00	-1,6381665E-03	2,4210310E-06	-1,6028431E-09	3,8906960E-13	2,9147640E-04	2,9639950E+00
	1000 - 5000	3,6975780E+00	6,1351970E-04	-1,2588420E-07	1,7752810E-11	-1,1364354E-15	-1,2339301E+03	3,1891650E+00
O ₂	300 - 1000	3,2129360E+00	1,1274864E-03	-5,7561500E-07	1,3139773E-09	-8,7685540E-13	-1,0052490E+03	6,0347370E+00
	1000 - 5000	2,8827300E+00	1,0139743E-03	-2,2768770E-07	2,1746830E-11	-5,1263050E-16	3,8868880E+03	5,5967120E+00
	300 - 1000	3,6372660E+00	1,8509100E-04	-1,6761646E-06	2,3872020E-09	-8,4314420E-13	3,6087810E+03	1,3588605E+00
SO ₂	1000 - 5000	5,2544980E+00	1,9785450E-03	-8,2042260E-07	1,5763830E-10	-1,1204512E-14	-3,7568850E+04	-1,1460563E+00
	300 - 1000	2,9114380E+00	8,1030220E-03	-6,9067100E-06	3,3290150E-09	-8,7771210E-13	-3,6878810E+04	1,1117403E+01
	1000 - 5000	1,6834780E+00	1,0237236E-02	-3,8751280E-06	6,7858550E-10	-4,5034230E-14	-1,0080787E+04	9,6233950E+00
CH ₄ (metano)	300 - 1000	7,7874150E-01	1,7476680E-02	-2,7834090E-05	3,0497080E-08	-1,2239307E-11	-9,8252290E+03	1,3722195E+01
	1000 - 5000	4,4367700E+00	5,3760390E-03	-1,9128160E-06	3,2863790E-10	-2,1567090E-14	2,5667660E+04	-2,8003380E+00
	300 - 1000	2,0135620E+00	1,5190446E-02	-1,6163189E-05	9,0789920E-09	-1,9127460E-12	2,6124440E+04	8,6033780E+00
C ₂ H ₆ (etano)	1000 - 5000	3,5284180E+00	1,1485185E-02	-4,4183860E-06	7,8446000E-10	-5,2669480E-14	4,4282880E+03	2,2303890E+00
	300 - 1000	-8,6148800E-01	2,7961620E-02	-3,3886770E-05	2,7851520E-08	-9,7378790E-12	5,5730460E-03	2,4211480E-01

Tabela A2.1

Coefficientes polinomiais para a determinação do calor específico, entalpia específica e entropia específica. (Dados extraídos de Kee et al., 1987.) (continua)

Espécie	T (K)	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇
C ₂ H ₆ (etano)	1000-5000	4,8259380E+00	1,3840429E-02	-4,5572590E-06	6,7249670E-10	-3,5981610E-14	-1,2717793E-04	-5,2395060E+00
	300-1000	1,4625388E+00	1,5494667E-02	5,7805070E-06	-1,2578319E-08	4,6862670E-12	-1,1239176E+04	1,4432295E+01
C ₃ H ₈ (propano)	1000-5000	6,7322570E+00	1,4908336E-02	-4,9498990E-06	7,2120220E-10	-3,7662040E-14	-9,2357030E+02	-1,3313348E+01
	300-1000	1,4933071E+00	2,0925170E-02	4,4867940E-06	-1,6689121E-08	7,1581460E-12	1,0748264E+03	1,6145340E+01
C ₃ H ₈ (propano)	1000-5000	7,5252170E+00	1,8890340E-02	-6,2839240E-06	9,1793730E-10	-4,8124100E-14	-1,6464548E+04	-1,7843900E+01
	300-1000	8,9692080E-01	2,6689860E-02	5,4314250E-06	-2,1260000E-08	9,2433300E-12	-1,3954918E+04	1,93555330E+01
C ₄ H ₁₀ (butano)	1000-5000	2,0535840E+00	3,4360600E-02	-1,5883196E-05	3,3089660E-09	-2,5361040E-13	-2,1397230E+03	1,5543201E+01
	300-1000	1,1811380E+00	3,0853380E-02	5,0865240E-06	-2,4654880E-08	1,1110192E-11	-1,7904000E+03	2,1062470E+01
C ₄ H ₁₀ (n-butano)	1000-5000	1,9987840E+01	1,0372807E-02	-9,6108180E-07	-4,6230170E-10	8,2028280E-14	-2,6255710E+04	-8,8379070E+01
	300-1000	-2,2566180E+00	5,8817320E-02	-4,5257820E-05	2,0371150E-08	-4,0794580E-12	-1,7602330E+04	3,3295950E+01
C ₆ H ₆ (benzeno)	1000-5000	1,2910740E+01	1,7232960E-02	-5,0242100E-06	5,8934970E-10	-1,9475210E-14	3,6645110E+03	-5,0026990E+01
	300-1000	-3,1380120E+00	4,7231030E-02	-2,9622070E-06	-3,2628190E-08	1,7186910E-11	8,8900310E+03	3,6575730E+01
CH ₃ OH (metanol)	1000-5000	4,0290610E+00	9,3765830E-03	-3,0502540E-06	4,3587930E-10	-2,2247230E-14	-2,6157910E+04	2,3781950E+00
	300-1000	2,6601150E+00	7,3415080E-03	7,1700500E-06	-8,7931940E-09	2,3905700E-12	-2,5353480E+04	1,1232631E+01

Tabela A2.1

Coefficientes polinomiais para a determinação do calor específico, entalpia específica e entropia específica. (Dados extraídos de Kee et al., 1987.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p (kJ/(kmol K))	$(\bar{h}_f^\circ(T) - \bar{h}_f^\circ(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^\circ(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^\circ(T)$ (kJ/(kmol K))	$\bar{g}_f^\circ(T)$ (kJ/kmol)
200	28,687	-2 835	-111 308	186,018	-128 532
298	29,072	0	-110 541	197,548	-137 163
300	29,078	54	-110 530	197,728	-137 328
400	29,433	2 979	-110 121	206,141	-146 332
500	29,857	5 943	-110 017	212,752	-155 403
600	30,407	8 955	-110 156	218,242	-164 470
700	31,089	12 029	-110 477	222,979	-173 499
800	31,860	15 176	-110 924	227,180	-182 473
900	32,629	18 401	-111 450	230,978	-191 386
1000	33,255	21 697	-112 022	234,450	-200 238
1100	33,725	25 046	-112 619	237,642	-209 030
1200	34,148	28 440	-113 240	240,595	-217 768
1300	34,530	31 874	-113 881	243,344	-226 453
1400	34,872	35 345	-114 543	245,915	-235 087
1500	35,178	38 847	-115 225	248,332	-243 674
1600	35,451	42 379	-115 925	250,611	-252 214
1700	35,694	45 937	-116 644	252,768	-260 711
1800	35,910	49 517	-117 380	254,814	-269 164
1900	36,101	53 118	-118 132	256,761	-277 576
2000	36,271	56 737	-118 902	258,617	-285 948
2100	36,421	60 371	-119 687	260,391	-294 281
2200	36,553	64 020	-120 488	262,088	-302 576
2300	36,670	67 682	-121 305	263,715	-310 835
2400	36,774	71 354	-122 137	265,278	-319 057
2500	36,867	75 036	-122 984	266,781	-327 245

Tabela A2.2

Monóxido de carbono (CO). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2600	36,950	78 727	-123 847	268,229	-335 399
2700	37,025	82 426	-124 724	269,625	-343 519
2800	37,093	86 132	-125 616	270,973	-351 606
2900	37,155	89 844	-126 523	272,275	-359 661
3000	37,213	93 562	-127 446	273,536	-367 684
3100	37,268	97 287	-128 383	274,757	-375 677
3200	37,321	101 016	-129 335	275,941	-383 639
3300	37,372	104 751	-130 303	277,090	-391 571
3400	37,422	108 490	-131 285	278,207	-399 474
3500	37,471	112 235	-132 283	279,292	-407 347
3600	37,521	115 985	-133 295	280,349	-415 192
3700	37,570	119 739	-134 323	281,377	-423 008
3800	37,619	123 499	-135 366	282,380	-430 796
3900	37,667	127 263	-136 424	283,358	-438 557
4000	37,716	131 032	-137 497	284,312	-446 291
4100	37,764	134 806	-138 585	285,244	-453 997
4200	37,810	138 585	-139 687	286,154	-461 677
4300	37,855	142 368	-140 804	287,045	-469 330
4400	37,897	146 156	-141 935	287,915	-476 957
4500	37,936	149 948	-143 079	288,768	-484 558
4600	37,970	153 743	-144 236	289,602	-492 134
4700	37,998	157 541	-145 407	290,419	-499 684
4800	38,019	161 342	-146 589	291,219	-507 210
4900	38,031	165 145	-147 783	292,003	-514 710
5000	38,033	168 948	-148 987	292,771	-522 186

Tabela A2.2

Monóxido de carbono (CO). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ [kJ/(kmol K)]
200	32,387	-3423	-393 483	199,876	-394 126
298	37,198	0	-393 546	213,736	-394 428
300	37,280	69	-393 547	213,966	-394 433
400	41,276	4003	-393 617	225,257	-394 718
500	44,569	8 301	-393 712	234,833	-394 983
600	47,313	12 899	-393 844	243,209	-395 226
700	49,617	17 749	-394 013	250,680	-395 443
800	51,550	22 810	-394 213	257,436	-395 635
900	53,136	28 047	-394 433	263,603	-395 799
1000	54,360	33 425	-394 659	269,268	-395 939
1100	55,333	38 911	-394 875	274,495	-396 056
1200	56,205	44 488	-395 083	279,348	-396 155
1300	56,984	50 149	-395 287	283,878	-396 236
1400	57,677	55 882	-395 488	288,127	-396 301
1500	58,292	61 681	-395 691	292,128	-396 352
1600	58,836	67 538	-395 897	295,908	-396 389
1700	59,316	73 446	-396 110	299,489	-396 414
1800	59,738	79 399	-396 332	302,892	-396 425
1900	60,108	85 392	-396 564	306,132	-396 424
2000	60,433	91 420	-396 808	309,223	-396 410
2100	60,717	97 477	-397 065	312,179	-396 384
2200	60,966	103 562	-397 338	315,009	-396 346
2300	61,185	109 670	-397 626	317,724	-396 294
2400	61,378	115 798	-397 931	320,333	-396 230
2500	61,548	121 944	-398 253	322,842	-396 152
2600	61,701	128 107	-398 594	325,259	-396 061

Tabela A2.3

Dióxido de carbono (CO₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	61,839	134 284	-398 952	327,590	-395 957
2800	61,965	140 474	-399 329	329,841	-395 840
2900	62,083	146 677	-399 725	332,018	-395 708
3000	62,194	152 891	-400 140	334,124	-395 562
3100	62,301	159 116	-400 573	336,165	-395 403
3200	62,406	165 351	-401 025	338,145	-395 229
3300	62,510	171 597	-401 495	340,067	-395 041
3400	62,614	177 853	-401 983	341,935	-394 838
3500	62,718	184 120	-402 489	343,751	-394 620
3600	62,825	190 397	-403 013	345,519	-394 388
3700	62,932	196 685	-403 553	347,242	-394 141
3800	63,041	202 983	-404 110	348,922	-393 879
3900	63,151	209 293	-404 684	350,561	-393 602
4000	63,261	215 613	-405 273	352,161	-393 311
4100	63,369	221 945	-405 878	353,725	-393 004
4200	63,474	228 287	-406 499	355,253	-392 683
4300	63,575	234 640	-407 135	356,748	-392 346
4400	63,669	241 002	-407 785	358,210	-391 995
4500	63,753	247 373	-408 451	359,642	-391 629
4600	63,825	253 752	-409 132	361,044	-391 247
4700	63,881	260 138	-409 828	362,417	-390 851
4800	63,918	266 528	-410 539	363,763	-390 440
4900	63,932	272 920	-411 267	365,081	-390 014
5000	63,919	279 313	-412 010	366,372	-389 572

Tabela A2.3

Dióxido de carbono (CO₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	28,522	-2818	0	119,137	0
298	28,871	0	0	130,595	0
300	28,877	53	0	130,773	0
400	29,120	2954	0	139,116	0
500	29,275	5874	0	145,632	0
600	29,375	8807	0	150,979	0
700	29,461	11 749	0	155,514	0
800	29,581	14 701	0	159,455	0
900	29,792	17 668	0	162,950	0
1000	30,160	20 664	0	166,106	0
1100	30,625	23 704	0	169,003	0
1200	31,077	26 789	0	171,687	0
1300	31,516	29 919	0	174,192	0
1400	31,943	33 092	0	176,543	0
1500	32,356	36 307	0	178,761	0
1600	32,758	39 562	0	180,862	0
1700	33,146	42 858	0	182,860	0
1800	33,522	46 191	0	184,765	0
1900	33,885	49 562	0	186,587	0
2000	34,236	52 968	0	188,334	0
2100	34,575	56 408	0	190 013	0
2200	34,901	59 882	0	191,629	0
2300	35,216	63 388	0	193,187	0
2400	35,519	66 925	0	194,692	0
2500	35,811	70 492	0	196,148	0
2600	36,091	74 087	0	197,558	0

Tabela A2.4

Hidrogénio (H₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	36,361	77 710	0	198,926	0
2800	36,621	81 359	0	200,253	0
2900	36,871	85 033	0	201,542	0
3000	37,112	88 733	0	202,796	0
3100	37,343	92 455	0	204,017	0
3200	37,566	96 201	0	205,206	0
3300	37,781	99 968	0	206,365	0
3400	37,989	103 757	0	207,496	0
3500	38,190	107 566	0	208,600	0
3600	38,385	111 395	0	209,679	0
3700	38,574	115 243	0	210,733	0
3800	38,759	119 109	0	211,764	0
3900	38,939	122 994	0	212,774	0
4000	39,116	126 897	0	213,762	0
4100	39,291	130 817	0	214,730	0
4200	39,464	134 755	0	215,679	0
4300	39,636	138 710	0	216,609	0
4400	39,808	142 682	0	217,522	0
4500	39,981	146 672	0	218,419	0
4600	40,156	150 679	0	219,300	0
4700	40,334	154 703	0	220,165	0
4800	40,516	158 746	0	221,016	0
4900	40,702	162 806	0	221,853	0
5000	40,895	166 886	0	222,678	0

Tabela A2.4

Hidrogénio (H₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	20,786	-2040	217 346	106,305	207 999
298	20,786	0	217 977	114,605	203 276
300	20,786	38	217 989	114,733	203 185
400	20,786	2117	218 617	120,713	198 155
500	20,786	4196	219 236	125,351	192 968
600	20,786	6274	219 848	129,141	187 657
700	20,786	8353	220 456	132,345	182 244
800	20,786	10 431	221 059	135,121	176 744
900	20,786	12 510	221 653	137,569	171 169
1000	20,788	14 589	222 234	139,759	165 528
1100	20,786	16 667	222 793	141,740	159 830
1200	20,786	18 746	223 329	143,549	154 082
1300	20,786	20 824	223 843	145,213	148 291
1400	20,786	22 903	224 335	146,753	142 461
1500	20,786	24 982	224 806	148,187	136 596
1600	20,786	27 060	225 256	149,528	130 700
1700	20,786	29 139	225 687	150,789	124 777
1800	20,786	31 217	226 099	151,977	118 830
1900	20,786	33 296	226 493	153,101	112 859
2000	20,786	35 375	226 868	154,167	106 869
2100	20,786	37 453	227 226	155,181	100 860
2200	20,786	39 532	227 568	156,148	94 834
2300	20,786	41 610	227 894	157,072	88 794
2400	20,786	43 689	228 204	157,956	82 739
2500	20,786	45 768	228 499	158,805	76 672
2600	20,786	47 846	228 780	159,620	70 593

Tabela A2.5

Átomo de hidrogénio (H). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	20,786	49 925	229 047	160,405	64 504
2800	20,786	52 003	229 301	161,161	58 405
2900	20,786	54 082	229 543	161,890	52 298
3000	20,786	56 161	229 772	162,595	46 182
3100	20,786	58 239	229 989	163,276	40 058
3200	20,786	60 318	230 195	163,936	33 928
3300	20,786	62 396	230 390	164,576	27 792
3400	20,786	64 475	230 574	165,196	21 650
3500	20,786	66 554	230 748	165,799	15 502
3600	20,786	68 632	230 912	166,384	9 350
3700	20,786	70 711	231 067	166,954	3 194
3800	20,786	72 789	231 212	167,508	-2 967
3900	20,786	74 868	231 348	168,048	-9 132
4000	20,786	76 947	231 475	168,575	-15 299
4100	20,786	79 025	231 594	169,088	-21 470
4200	20,786	81 104	231 704	169,589	-27 644
4300	20,786	83 182	231 805	170,078	-33 820
4400	20,786	85 261	231 897	170,556	-39 998
4500	20,786	87 340	231 981	171,023	-46 179
4600	20,786	89 418	232 056	171,480	-52 361
4700	20,786	91 497	232 123	171,927	-58 545
4800	20,786	93 575	232 180	172,364	-64 730
4900	20,786	95 654	232 228	172,793	-70 916
5000	20,786	97 733	232 267	173,213	-77 103

Tabela A2.5

Átomo de hidrogênio (H). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	30,140	-2948	38 864	171,607	35 808
298	29,932	0	39 985	183,604	34 279
300	29,928	55	38 987	183,789	34 250
400	29,718	3037	39 030	192,369	32 662
500	29,570	6001	39 000	198,983	31 072
600	29,527	8955	38 909	204,369	29 494
700	29,615	11 911	38 770	208,925	27 935
800	29,844	14 883	38 599	212,893	26 399
900	30,208	17 884	38 410	216,428	24 885
1000	30,682	20 928	38 220	219,635	23 392
1100	31,186	24 022	38 039	222,583	21 918
1200	31,662	27 164	37 867	225,317	20 460
1300	32,114	30 353	37 704	227,869	19 017
1400	32,540	33 586	37 548	230,265	17 585
1500	32,943	36 860	37 397	232,524	16 164
1600	33,323	40 174	37 252	234,662	14 753
1700	33,682	43 524	37 109	236,693	13 352
1800	34,019	46 910	36 969	238,628	11 958
1900	34,337	50 328	36 831	240,476	10 573
2000	34,635	53 776	36 693	242,245	9 194
2100	34,915	57 254	36 555	243,942	7 823
2200	35,178	60 759	36 416	245,572	6 458
2300	35,425	64 289	36 276	247,141	5 099
2400	35,656	67 843	36 133	248,654	3 746
2500	35,872	71 420	35 986	250,114	2 400
2600	36,074	75 017	35 836	251,525	1 060

Tabela A2.6

Hidróxido (OH). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	36,263	78 634	35 682	252,890	-275
2800	36,439	82 269	35 524	254,212	-1604
2900	36,604	85 922	35 360	255,493	-2927
3000	36,759	89 590	35 191	256,737	-4245
3100	36,903	93 273	35 016	257,945	-5556
3200	37,039	96 970	34 835	259,118	-6862
3300	37,166	100 681	34 648	260,260	-8162
3400	37,285	104 403	34 454	261,371	-9457
3500	37,398	108 137	34 253	262,454	-10 745
3600	37,504	111 882	34 046	263,509	-12 028
3700	37,605	115 638	33 831	264,538	-13 305
3800	37,701	119 403	33 610	265,542	-14 576
3900	37,793	123 178	33 381	266,522	-15 841
4000	37,882	126 962	33 146	267,480	-17 100
4100	37,968	130 754	32 903	268,417	-18 353
4200	38,052	134 555	32 654	269,333	-19 600
4300	38,135	138 365	32 397	270,229	-20 841
4400	38,217	142 182	32 134	271,107	-22 076
4500	38,300	146 008	31 864	271,967	-23 306
4600	38,382	149 842	31 588	272,809	-24 528
4700	38,466	153 685	31 305	273,636	-25 745
4800	38,552	157 536	31 017	274,446	-26 956
4900	38,640	161 395	30 722	275,242	-28 161
5000	38,732	165 264	30 422	276,024	-29 360

Tabela A2.6

Hidróxido (OH). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	32,255	-3227	-240 838	175,602	-232 779
298	33,448	0	-241 845	188,715	-228 608
300	33,468	62	-241 865	188,922	-228 526
400	34,437	3458	-242 858	198,686	-223 929
500	35,337	6947	-243 822	206,467	-219 085
600	36,288	10 528	-244 753	212,992	-214 049
700	37,364	14 209	-245 638	218,665	-208 861
800	38,587	18 005	-246 461	223,733	-203 550
900	39,930	21 930	-247 209	228,354	-198 141
1000	41,315	25 993	-247 879	232,633	-192 652
1100	42 638	30 191	-248 475	236,634	-187 100
1200	43,874	34 518	-249 005	240,397	-181 497
1300	45,027	38 963	-249 477	243,955	-175 852
1400	46,102	43 520	-249 895	247,332	-170 172
1500	47,103	48 181	-250 267	250,547	-164 464
1600	48,035	52 939	-250 597	253,617	-158 733
1700	48,901	57 786	-250 890	256,556	-152 983
1800	49,705	62 717	-251 151	259,374	-147 216
1900	50,451	67 725	-251 384	262,081	-141 435
2000	51,143	72 805	-251 594	264,687	-135 643
2100	51,784	77 952	-251 783	267,198	-129 841
2200	52,378	83 160	-251 955	269,621	-124 030
2300	52,927	88 426	-252 113	271,961	-118 211
2400	53,435	93 744	-252 261	274,225	-112 386
2500	53,905	99 112	-252 399	276,416	-106 555
2600	54,340	104 524	-252 532	278,539	-100 719

Tabela A2.7

Água (H₂O). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	54,742	109 979	-252 659	280,597	-94 878
2800	55,115	115 472	-252 785	282,595	-89 031
2900	55,459	121 001	-252 909	284,535	-83 181
3000	55,779	126 563	-253 034	286,420	-77 326
3100	56,076	132 156	-253 161	288,254	-71 467
3200	56,353	137 777	-253 290	290,039	-65 604
3300	56,610	143 426	-253 423	291,777	-59 737
3400	56,851	149 099	-253 561	293,471	-53 865
3500	57,076	154 795	-253 704	295,122	-47 990
3600	57,288	160 514	-253 852	296,733	-42 110
3700	57,488	166 252	-254 007	298,305	-36 226
3800	57,676	172 011	-254 169	299,841	-30 338
3900	57,856	177 787	-254 338	301,341	-24 446
4000	58,026	183 582	-254 515	302,808	-18 549
4100	58,190	189 392	-254 699	304,243	-12 648
4200	58,346	195 219	-254 892	305,647	-6 742
4300	58,496	201 061	-255 093	307,022	-831
4400	58,641	206 918	-255 303	308,368	5085
4500	58,781	212 790	-255 522	309,688	11 005
4600	58,916	218 674	-255 751	310,981	16 930
4700	59,047	224 573	-255 990	312,250	22 861
4800	59,173	230 484	-256 239	313,494	28 796
4900	59,295	236 407	-256 501	314,716	34 737
5000	59,412	242 343	-256 774	215,915	40 684

Tabela A2.7

Água (H₂O). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	28,793	-2841	0	179,959	0
298	29,071	0	0	191,511	0
300	29,075	54	0	191,691	0
400	29,319	2973	0	200,088	0
500	29,636	5920	0	206,662	0
600	30,086	8905	0	212,103	0
700	30,684	11 942	0	216,784	0
800	31,394	15 046	0	220,927	0
900	32,131	18 222	0	224,667	0
1000	32,762	21 468	0	228,087	0
1100	33,258	24 770	0	231,233	0
1200	33,707	28 118	0	234,146	0
1300	34,113	31 510	0	236,861	0
1400	34,477	34 939	0	239,402	0
1500	34,805	38 404	0	241,792	0
1600	35,099	41 899	0	244,048	0
1700	35,361	45 423	0	246,184	0
1800	35,595	48 971	0	248,212	0
1900	35,803	52 541	0	250,142	0
2000	35,988	56 130	0	251,983	0
2100	36,152	59 738	0	253,743	0
2200	36,298	63 360	0	255,429	0
2300	36,428	66 997	0	257,045	0
2400	36,543	70 645	0	258,598	0
2500	36,645	74 305	0	260,092	0
2600	36,737	77 974	0	261,531	0

Tabela A2.8

Azoto (N₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	36,820	81 652	0	262,919	0
2800	36,895	85 338	0	264,259	0
2900	36,964	89 031	0	265,555	0
3000	37,028	92 730	0	266,810	0
3100	37,088	96 436	0	268,025	0
3200	37,144	100 148	0	269,203	0
3300	37,198	103 865	0	270,347	0
3400	37,251	107 587	0	271,458	0
3500	37,302	111 315	0	272,539	0
3600	37,352	115 048	0	273,590	0
3700	37,402	118 786	0	274,614	0
3800	37,452	122 528	0	275,612	0
3900	37,501	126 276	0	276,586	0
4000	37,549	130 028	0	277,536	0
4100	37,597	133 786	0	278,464	0
4200	37,643	137 548	0	279,370	0
4300	37,688	141 314	0	280,257	0
4400	37,730	145 085	0	281,123	0
4500	37,768	148 860	0	281,972	0
4600	37,803	152 639	0	282,802	0
4700	37,832	156 420	0	283,616	0
4800	37,854	160 205	0	284,412	0
4900	37,868	163 991	0	285,193	0
5000	37,873	167 778	0	285,958	0

Tabela A2.8

Azoto (N_2). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	20,790	-2040	472 008	144,889	461 026
298	20,786	0	472 629	153,189	455 504
300	20,786	38	472 640	153,317	455 398
400	20,786	2117	473 258	159,297	449 557
500	20,786	4196	473 864	163,935	443 562
600	20,786	6274	474 450	167,725	437 446
700	20,786	8353	475 010	170 929	431 234
800	20,786	10 431	475 537	173,705	424 944
900	20,786	12 510	476 027	176,153	418 590
1000	20,786	14 589	476 483	178,343	412 183
1100	20,729	16 668	476 911	180,325	405 732
1200	20,795	18 747	477 316	182,134	399 243
1300	20,795	20 826	477 700	183,798	392 721
1400	20,793	22 906	478 064	185,339	386 171
1500	20,790	24 985	478 411	186,774	379 595
1600	20,786	27 064	478 742	188,115	372 996
1700	20,782	29 142	479 059	189,375	366 377
1800	20,779	31 220	479 363	190,563	359 740
1900	20,777	33 298	479 656	191,687	353 086
2000	20,776	35 376	479 939	192,752	346 417
2100	20,778	37 453	480 213	193,766	339 735
2200	20,783	39 531	480 479	194,733	333 039
2300	20,791	41 610	480 740	195,657	326 331
2400	20,802	43 690	480 995	196 542	319 612
2500	20,818	45 771	481 246	197,391	312 883
2600	20,838	47 853	481 494	198,208	306 143

Tabela A2.9

Átomo de azoto (N). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	20,864	49 938	481 740	198,995	299 394
2800	20,895	52 026	481 985	199,754	292 636
2900	20,931	54 118	482 230	200,488	285 870
3000	20,974	56 213	482 476	201,199	279 094
3100	21,024	58 313	482 723	201,887	272 311
3200	21,080	60 418	482 972	202,555	265 519
3300	21,143	62 529	483 224	203,205	258 720
3400	21,214	64 647	483 481	203,837	251 913
3500	21,292	66 772	483 742	204,453	245 099
3600	21,378	68 905	484 009	205,054	238 276
3700	21,472	71 048	484 283	205,641	231 447
3800	21,575	73 200	484 564	206,215	224 610
3900	21,686	75 363	484 853	206,777	217 765
4000	21,805	77 537	485 151	207,328	210 913
4100	21,934	79 724	485 459	207,868	204 053
4200	22,071	81 924	485 779	208,398	197 186
4300	22,217	84 139	486 110	208,919	190 310
4400	22,372	86 368	486 453	209,431	183 427
4500	22,536	88 613	486 811	209,936	176 536
4600	22,709	90 875	487 184	210,433	169 637
4700	22,891	93 155	487 573	210,923	162 730
4800	23,082	95 454	487 979	211,407	155 814
4900	23,282	97 772	488 405	211,885	148 890
5000	23,491	100 111	488 850	212,358	141 956

Tabela A2.9

Átomo de azoto (N). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	29,374	-2901	90 234	198,856	87 811
298	29,728	0	90 297	210,652	86 607
300	29,735	55	90 298	210,836	96 584
400	30,103	3046	90 341	219,439	85 340
500	30,570	6079	90 367	226,204	84 086
600	31,174	9165	90 382	231,829	82 828
700	31,908	12 318	90 393	236,688	81 568
800	32,715	15 549	90 405	241,001	80 307
900	33,489	18 860	90 421	244,900	79 043
1000	34,076	22 241	90 443	248,462	77 778
1100	34,483	25 669	90 465	251,729	76 510
1200	34,850	29 136	90 486	254,745	75 241
1300	35,180	32 638	90 505	257,548	73 970
1400	35,474	36 171	90 520	260,166	72 697
1500	35,737	39 732	90 532	262,623	71 423
1600	35,972	43 317	90 538	264,937	70 149
1700	36,180	46 925	90 539	267,124	68 875
1800	36,364	50 552	90 534	269,197	67 601
1900	36,527	54 197	90 523	271,168	66 327
2000	36,671	57 857	90 505	273,045	65 054
2100	36,797	61 531	90 479	274,838	63 782
2200	36,909	65 216	90 447	276,552	62 511
2300	37,008	68 912	90 406	278,195	61 243
2400	37,095	72 617	90 358	279,772	59 976
2500	37,173	76 331	90 303	281,288	58 711
2600	37,242	80 052	90 239	282,747	57 448

Tabela A2.10

Óxido de azoto (NO). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	37,305	83 779	90 168	284,154	56 188
2800	37,362	87 513	90 089	285,512	54 931
2900	37,415	91 251	90 003	286,824	53 677
3000	37,464	94 995	89 909	288,093	52 426
3100	37,511	98 744	89 809	289,322	51 178
3200	37,556	102 498	89 701	290,514	49 934
3300	37,600	106 255	89 586	291,670	48 693
3400	37,643	110 018	89 465	292,793	47 456
3500	37,686	113 784	89 337	293,885	46 222
3600	37,729	117 555	89 203	294,947	44 992
3700	37,771	121 330	89 063	295,981	43 766
3800	37,815	125 109	88 918	296,989	42 543
3900	37,858	128 893	88 767	297,972	41 325
4000	37,900	132 680	88 611	298,931	40 110
4100	37,943	136 473	88 449	299,867	38 900
4200	37,984	140 269	88 283	300,782	37 693
4300	38,023	144 069	88 112	301,677	36 491
4400	38,060	147 873	87 936	302,551	35 292
4500	38,093	151 681	87 755	303,407	34 098
4600	38,122	155 492	87 569	304,244	32 908
4700	38,146	159 305	87 379	305,064	31 721
4800	38,162	163 121	87 184	305,868	30 539
4900	38,171	166 938	86 984	306,655	29 361
5000	38,170	170 755	86 779	307,426	28 187

Tabela A2.10

Óxido de azoto (NO). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	32,936	-3432	33 961	226,016	45 453
298	36,881	0	33 098	239,925	51 291
300	36,949	68	33 085	240,153	51 403
400	40,331	3937	32 521	251,259	57 602
500	43,227	8118	32 173	260,578	63 916
600	45,737	12 569	31 974	268,686	70 285
700	47,913	17 255	31 885	275,904	76 679
800	49,762	22 141	31 880	282,427	83 079
900	51,243	27 195	31 938	288,377	89 476
1000	52,271	32 375	32 035	293,834	95 864
1100	52,989	37 638	32 146	298,850	102 242
1200	53,625	42 970	32 267	303,489	108 609
1300	54,186	48 361	32 392	307,804	114 966
1400	54,679	53 805	32 519	311,838	121 313
1500	55,109	59 295	32 643	315,625	127 651
1600	55,483	64 825	32 762	319,194	133 981
1700	55,805	70 390	32 873	322,568	140 303
1800	56,082	75 984	32 973	325,765	146 620
1900	56,318	81 605	33 061	328,804	152 931
2000	56,517	87 247	33 134	331,698	159 238
2100	56,685	92 907	33 192	334,460	165 542
2200	56,826	98 583	33 233	337,100	171 843
2300	56,943	104 271	33 256	339,629	178 143
2400	57,040	109 971	33 262	342,054	184 442
2500	57,121	115 679	33 248	344,384	190 742
2600	57,188	121 394	33 216	346,626	197 042

Tabela A2.11

Dióxido de azoto (NO₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	57,244	127 116	33 165	348,785	203 344
2800	57,291	132 843	33 095	350,868	309 648
2900	57,333	138 574	33 007	352,879	215 955
3000	57,371	144 309	32 900	354,824	222 265
3100	57,406	150 048	32 776	356,705	228 579
3200	57,440	155 791	32 634	358,529	234 898
3300	57,474	161 536	32 476	360,297	241 221
3400	57,509	167 285	32 302	362,013	247 549
3500	57,546	173 038	32 113	363,680	253 883
3600	57,584	178 795	31 908	365,302	260 222
3700	57,624	184 555	31 689	366,880	266 567
3800	57,665	190 319	31 456	368,418	272 918
3900	57,708	196 088	31 210	369,916	279 276
4000	57,750	201 861	30 951	371,378	285 639
4100	57,792	207 638	30 678	372,804	292 010
4200	57,831	213 419	30 393	374,197	298 387
4300	57,866	219 204	30 095	375,559	304 772
4400	57,895	224 992	29 783	376,889	311 163
4500	57,915	230 783	29 457	378,190	317 562
4600	57,925	236 575	29 117	379,464	323 968
4700	57,922	242 367	28 761	380,709	330 381
4800	57,902	248 159	28 389	381,929	336 803
4900	57,862	253 947	27 998	383,122	343 232
5000	57,798	259 730	27 586	384,290	349 670

Tabela A2.11

Dióxido de azoto (NO₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	28,473	-2836	0	193,518	0
298	29,315	0	0	205,043	0
300	29,331	54	0	205,224	0
400	30,210	3031	0	213,782	0
500	31,114	6097	0	220,620	0
600	32,030	9254	0	226,374	0
700	32,927	12 503	0	231,379	0
800	33,757	15 838	0	235,831	0
900	34,454	19 250	0	239,849	0
1000	34,936	22 721	0	243,507	0
1100	35,270	26 232	0	246,852	0
1200	35,593	29 775	0	249,935	0
1300	35,903	33 350	0	252,796	0
1400	36,202	36 955	0	255,468	0
1500	36,490	40 590	0	257,976	0
1600	36,768	44 253	0	260,339	0
1700	37,036	47 943	0	262,577	0
1800	37,296	51 660	0	264,701	0
1900	37,546	55 402	0	266,724	0
2000	37,788	59 169	0	268,656	0
2100	38,023	62 959	0	270,506	0
2200	38,250	66 773	0	272,280	0
2300	38,470	70 609	0	273,985	0
2400	38,684	74 467	0	275,627	0
2500	38,891	78 346	0	277,210	0
2600	39,093	82 245	0	278,739	0

Tabela A2.12

Oxigênio (O₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	39,289	86 164	0	280,218	0
2800	39,480	90 103	0	281,651	0
2900	39,665	94 060	0	283,039	0
3000	39,846	98 036	0	284,387	0
3100	40,023	102 029	0	285,697	0
3200	40,195	106 040	0	286,970	0
3300	40,362	110 068	0	288,209	0
3400	40,526	114 112	0	289,417	0
3500	40,686	118 173	0	290,594	0
3600	40,842	122 249	0	291,742	0
3700	40,994	126 341	0	292,863	0
3800	41,143	130 448	0	293,959	0
3900	41,287	134 570	0	295,029	0
4000	41,429	138 705	0	296,076	0
4100	41,566	142 855	0	297,101	0
4200	41,700	147 019	0	298,104	0
4300	41,830	151 195	0	299,087	0
4400	41,957	155 384	0	300,050	0
4500	42,079	159 586	0	300,994	0
4600	42,197	163 800	0	301,921	0
4700	42,312	168 026	0	302,829	0
4800	42,421	172 262	0	303,721	0
4900	42,527	176 510	0	304,597	0
5000	42,627	180 767	0	305,457	0

Tabela A2.12

Oxigênio (O₂). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
200	22,477	-2176	248 439	152,085	237 374
298	21,899	0	249 197	160,945	231 778
300	21,890	41	249 211	161,080	231 670
400	21,500	2209	249 890	167,320	225 719
500	21,256	4345	250 494	172,089	219 605
600	21,113	6463	251 033	175,951	213 375
700	21,033	8570	251 516	179,199	207 060
800	20,986	10 671	251 949	182,004	200 679
900	20,952	12 768	252 340	184,474	194 246
1000	20,915	14 861	252 698	186,679	187 772
1100	20,898	16 952	253 033	188,672	181 263
1200	20,882	19 041	253 350	190,490	174 724
1300	20,867	21 128	253 650	192,160	168 159
1400	20,854	23 214	253 934	193,706	161 572
1500	20,843	25 299	254 201	195,145	154 966
1600	20,834	27 383	254 454	196,490	148 342
1700	20,827	29 466	254 692	197,753	141 702
1800	20,822	31 548	254 916	198,943	135 049
1900	20,820	33 630	255 127	200,069	128 384
2000	20,819	35 712	255 325	201,136	121 709
2100	20,821	37 794	255 512	202,152	115 023
2200	20,825	39 877	255 687	203,121	108 329
2300	20,831	41 959	255 852	204,047	101 627
2400	20,840	44 043	256 007	204,933	94 918
2500	20,851	46 127	256 152	205,784	88 203
2600	20,865	48 213	256 288	206,602	81 483

Tabela A2.13

Átomo de oxigênio (O). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continua)

T (K)	\bar{c}_p [kJ/(kmol K)]	$(\bar{h}_f^o(T) - \bar{h}_f^o(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^o(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{s}^o(T)$ [kJ/(kmol K)]	$\bar{g}_f^o(T)$ (kJ/kmol)
2700	20,881	50 300	256 416	207,390	74 757
2800	20,899	52 389	256 535	208,150	68 027
2900	20,920	54 480	256 648	208,884	61 292
3000	20,944	56 574	256 753	209,593	54 554
3100	20,970	58 669	256 852	210,280	47 812
3200	20,998	60 768	256 945	210,947	41 068
3300	21,028	62 869	257 032	211,593	34 320
3400	21,061	64 973	257 114	212,221	27 570
3500	21,095	67 081	257 192	212,832	20 818
3600	21,132	69 192	257 265	213,427	14 063
3700	21,171	71 308	257 334	214,007	7 307
3800	21,212	73 427	257 400	214,572	548
3900	21,254	75 550	257 462	215,123	-6 212
4000	21 299	77 678	257 522	215,662	-12 974
4100	21,345	79 810	257 579	216,189	-19 737
4200	21,392	81 947	257 635	216,703	-26 501
4300	21,441	84 088	257 688	217,207	-33 267
4400	21,490	86 235	257 740	217,701	-40 034
4500	21,541	88 386	257 790	218,184	-46 802
4600	21,593	90 543	257 840	218,658	-53 571
4700	21,646	92 705	257 889	219,123	-60 342
4800	21,699	94 872	257 938	219,580	-67 113
4900	21,752	97 045	257 987	220,028	-73 886
5000	21,805	99 223	258 036	220,468	-80 659

Tabela A2.13

Átomo de oxigênio (O). (Valores determinados a partir das expressões do Apêndice 2.) (continuação)

**APÊNDICE 3
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO AR, AZOTO,
OXIGÊNIO E ALGUNS COMBUSTÍVEIS**

T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p [kJ/(kg K)]	$\mu \times 10^7$ (Ns/m ²)	$\nu \times 10^6$ (m ² /s)	$\lambda \times 10^5$ [W/(m K)]	$\alpha \times 10^6$ (m ² /s)
300	1,1614	1,007	184,6	15,89	26,3	22,5
350	0,9950	1,009	208,2	20,92	30,0	29,9
400	0,8711	1,014	230,1	26,41	33,8	38,3
450	0,7740	1,021	250,7	32,39	37,3	47,2
500	0,6964	1,030	270,1	38,79	40,7	56,7
550	0,6329	1,040	288,4	45,57	43,9	66,7
600	0,5804	1,051	305,8	52,89	46,9	76,9
650	0,5356	1,063	322,5	62,21	49,7	87,3
700	0,4975	1,075	338,8	68,10	52,4	98,0
750	0,4643	1,087	354,6	76,37	54,9	109
800	0,4354	1,099	369,8	84,93	57,3	120
850	0,4097	1,110	384,3	93,80	59,6	131
900	0,3868	1,121	398,1	102,9	62,0	143
950	0,3666	1,131	411,3	112,2	64,3	155
1000	0,3482	1,141	424,4	121,9	66,7	168
1100	0,3166	1,159	449,0	141,8	71,5	195
1200	0,2902	1,175	473,0	162,9	76,3	224
1300	0,2679	1,189	496,0	185,1	82	238
1400	0,2488	1,207	530	213	91	303
1500	0,2322	1,230	557	240	100	350
1600	0,2177	1,248	584	268	106	390
1700	0,2049	1,267	611	298	113	435
1800	0,1935	1,286	637	329	120	482
1900	0,1833	1,307	663	362	128	534
2000	0,1741	1,337	689	396	137	589
2100	0,1658	1,372	715	431	147	646
2200	0,1582	1,417	740	468	160	714
2300	0,1513	1,478	766	506	175	783
2400	0,1448	1,558	792	547	196	869
2500	0,1389	1,665	818	589	222	960
3000	0,1135	2,726	955	841	486	1570

Tabela A3.1

Propriedades do ar a 1 atm. (Dados extraídos de Incropera e DeWitt, 1990.)

T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p [kJ/(kg K)]	$\mu \times 10^7$ (N s/m ²)	$\nu \times 10^6$ (m ² /s)	$\lambda \times 10^8$ [W/(m K)]	$\alpha \times 10^6$ (m ² /s)
300	1,1233	1,041	178,2	15,86	25,9	22,1
350	0,9625	1,042	200,0	20,78	29,3	29,2
400	0,8425	1,045	220,4	26,16	32,7	37,1
450	0,7485	1,050	239,6	32,01	35,8	45,6
500	0,6739	1,056	257,7	38,24	38,9	54,7
550	0,6124	1,065	274,7	44,86	41,7	63,9
600	0,5615	1,075	290,8	51,79	44,6	73,9
700	0,4812	1,098	321,0	66,71	49,9	94,4
800	0,4211	1,220	349,1	82,90	54,8	116
900	0,3743	1,146	375,3	100,3	59,7	139
1000	0,3368	1,167	399,9	118,7	64,7	165
1100	0,3062	1,187	423,2	138,2	70,0	193
1200	0,2807	1,204	445,3	158,6	75,8	224
1300	0,2591	1,219	466,2	179,9	81,0	256

Tabela A3.2

Propriedades do azoto a 1 atm. (Dados extraídos de Incropera e DeWitt, 1990.)

T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p [kJ/(kg K)]	$\mu \times 10^7$ (N s/m ²)	$\nu \times 10^6$ (m ² /s)	$\lambda \times 10^8$ [W/(m K)]	$\alpha \times 10^6$ (m ² /s)
300	1,284	0,920	207,2	16,14	26,8	22,7
350	1,100	0,929	233,5	21,23	29,6	29,0
400	0,9620	0,942	258,2	26,84	33,0	36,4
450	0,8554	0,956	281,4	32,90	36,3	44,4
500	0,7698	0,972	303,3	39,40	41,2	55,1
550	0,6998	0,988	324,0	46,30	44,1	63,8
600	0,6414	1,003	343,7	53,59	47,3	73,5
700	0,5498	1,031	380,8	69,26	52,8	93,1
800	0,4810	1,054	415,2	86,32	58,9	116
900	0,4275	1,074	447,2	104,6	64,9	141
1000	0,3848	1,090	477,0	124,0	71,0	169
1100	0,3498	1,103	505,5	144,5	75,8	196
1200	0,3206	1,115	532,5	166,1	81,9	229
1300	0,2960	1,125	588,4	188,6	87,1	262

Tabela A3.3

Propriedades do oxigénio a 1 atm. (Dados extraídos de Incropera e DeWitt, 1990.)

Combustível	Fórmula química	Massa molar (kg/kmol)	PCI (MJ/kg)	PCS (MJ/kg)	T_{BP} (°C)	h_{fg} (kJ/kg)	ρ_{ig}^* (kg/m ³)
Metano	CH ₄	16,043	50,016	55,528	-164,0	509	300
Acetileno	C ₂ H ₂	23,038	48,225	49,923	-84,0	-	-
Eteno	C ₂ H ₄	28,054	47,161	50,313	-103,7	-	-
Etilano	C ₂ H ₆	30,069	47,489	51,901	-88,6	488	370
Propeno	C ₃ H ₆	42,080	45,784	48,936	-47,4	437	514
Propano	C ₃ H ₈	44,096	46,357	50,368	-42,1	425	500
1-Butano	C ₄ H ₁₀	56,107	45,319	48,471	-63,0	391	585
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58,123	45,742	49,546	-0,5	386	579
1-Pentano	C ₅ H ₁₂	70,134	45,000	48,152	30,0	358	641
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,150	45,355	49,032	36,1	358	626
Benzeno	C ₆ H ₆	78,113	40,579	42,277	80,1	393	879
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	84,161	44,803	47,955	63,4	335	673
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86,177	45,100	48,696	69,0	335	659
1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	98,188	44,665	47,817	93,6	-	-
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	100,203	44,926	48,456	98,4	316	684
1-Octeno	C ₈ H ₁₆	112,214	44,560	47,712	121,3	-	-
n-Octano	C ₈ H ₁₈	114,230	44,791	48,275	125,7	300	703

* Para líquidos à temperatura de 20 °C e para gases à temperatura de ebulição do gás liquefeito.

Tabela A3.4

Propriedades de alguns combustíveis à temperatura de 25 °C (excepto T_{BP} e ρ_{ig}) e à pressão de 1 atm. (Dados extraídos de Turns, 2000.)

Combustível	Fórmula química	Propriedade	Temperatura (K)									
			300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
Metano	CH ₄	λ [W/(m K)]	0,034	0,048	0,067	0,089	0,110	0,133	0,155	0,169	-	-
		μ × 10 ⁶ (N s/m ²)	11,175	14,248	16,982	19,436	21,685	23,792	25,767	27,545	-	-
		c _p [J/(kg K)]	2198	2568	2905	3237	3574	3912	4231	4498	4712	4906
Propano	C ₃ H ₈	λ [W/(m K)]	0,019	0,031	0,046	0,065	0,086	0,110	0,164	-	-	
		μ × 10 ⁶ (N s/m ²)	8,196	10,819	13,290	15,585	17,695	19,619	21,361	-	-	
		c _p [J/(kg K)]	1677	2134	2549	2917	3237	3512	3749	3960	4120	4267
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	λ [W/(m K)]	0,013	0,023	0,035	0,050	0,067	0,087	0,109	0,135	-	
		μ × 10 ⁶ (N s/m ²)	6,666	8,731	10,797	12,803	14,717	16,538	18,293	-	-	
		c _p [J/(kg K)]	1715	2140	2539	2884	3176	3423	3638	3834	4027	4231
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	λ [W/(m K)]	0,012	0,021	0,032	0,045	0,057	0,071	0,085	0,097	-	
		μ × 10 ⁶ (N s/m ²)	6,078	7,929	9,813	-	-	-	-	-	-	
		c _p [J/(kg K)]	1671	2112	2509	2858	3156	3405	3621	3809	3974	4117
n-Octano	C ₈ H ₁₈	λ [W/(m K)]	0,014	0,023	0,033	-	-	-	-	-	-	
		μ × 10 ⁶ (N s/m ²)	5,641	7,403	9,178	10,923	-	-	-	-	-	
		c _p [J/(kg K)]	1698	2124	2512	2855	3149	3393	3608	3795	3957	4098
Metanol	CH ₃ OH	λ [W/(m K)]	0,014	0,025	0,035	-	-	-	-	-	-	
		μ × 10 ⁶ (N s/m ²)	9,871	13,141	16,470	19,779	-	-	-	-	-	
		c _p [J/(kg K)]	1373	1620	1862	2091	2302	2491	2656	2795	2906	3009
Etanol	C ₂ H ₅ OH	λ [W/(m K)]	0,047	0,025	0,033	-	-	-	-	-	-	
		μ × 10 ⁶ (N s/m ²)	8,995	11,765	14,410	16,929	-	-	-	-	-	
		c _p [J/(kg K)]	1620	1905	2169	2410	2631	2829	3006	3161	3294	3406

Tabela A3.5

Propriedades de alguns combustíveis na fase gasosa à pressão de 1 atm. (Dados extraídos de Turns, 2000.)

APÊNDICE 4
CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

T (K)	log ₁₀ K _p com as pressões parciais em atmosferas									
	$\frac{A_{H_2O}}{A_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}$	$\frac{P_{CO}}{P_{CO} \sqrt{P_{O_2}}}$	$\frac{(A_{H_2O}/P_{CO})}{(A_{H_2}/P_{CO})}$	$\frac{A_{H_2O}}{P_{OH} \sqrt{P_{H_2}}}$	$\frac{A_{H_2O}}{\sqrt{P_{O_2}} \sqrt{A_{H_2}}}$	$\frac{P_{H_2}}{(A_{H_2})^2}$	$\frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})^2}$	$\frac{A_{H_2}}{(A_{H_2})^2}$		
298	40,048	45,066	-5,018	46,181	-15,171	71,232	81,202	159,600		
300	39,786	44,760	-4,974	45,876	-15,073	70,762	80,664	158,578		
400	29,240	32,431	-3,191	33,600	-11,142	51,758	58,944	117,408		
600	18,633	20,087	-1,454	21,264	-7,210	32,676	37,146	76,162		
800	13,289	13,916	-0,627	15,060	-5,243	23,082	26,202	55,488		
1000	10,062	10,221	-0,159	11,322	-4,062	17,294	19,612	43,056		
1200	7,899	7,764	0,135	8,822	-3,275	13,416	15,208	34,754		
1400	6,347	6,014	0,333	7,030	-2,712	10,632	12,054	28,812		
1600	5,180	4,706	0,474	5,686	-2,290	8,534	9,684	24,350		
1800	4,270	3,693	0,577	4,638	-1,962	6,896	7,836	20,874		
2000	3,540	2,884	0,656	3,799	-1,699	5,582	6,356	18,092		
2200	2,942	2,226	0,716	3,113	-1,484	4,504	5,142	15,810		
2400	2,443	1,679	0,764	2,541	-1,305	3,602	4,130	13,908		

Tabela A4.1

Constantes de equilíbrio. (Dados extraídos de Rogers e Mayhew, 1994.) (continua)

$\log_{10} K_p$ com as pressões parciais em atmosferas

T (K)	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \sqrt{P_{O_2}}}$	$\frac{(A_{H_2O})/P_{O_2}}{(A_{H_2})/P_{O_2}}$	$\frac{P_{H_2O}}{P_{O_2} \sqrt{P_{H_2}}}$	$\frac{P_{CO_2}}{\sqrt{P_{O_2}} \sqrt{P_{H_2}}}$	$\frac{A_{H_2}}{(A_{H_2})^2}$	$\frac{P_{O_2}}{(P_{O_2})^2}$	$\frac{A_{H_2}}{(A_{H_2})^2}$
2600	2,021	1,219	0,802	2,057	-1,154	2,836	3,272	12,298
2800	1,658	0,825	0,833	1,642	-1,025	2,178	2,536	10,914
3000	1,343	0,485	0,858	1,282	-0,913	1,608	1,898	9,716
3200	1,067	0,189	0,878	0,967	-0,815	1,108	1,340	8,664
3400	0,824	-0,071	0,895	0,690	-0,729	0,664	0,846	7,736
3600	0,607	-0,302	0,909	0,444	-0,653	0,270	0,408	6,910
3800	0,413	-0,508	0,921	0,223	-0,585	-0,082	0,014	6,172
4000	0,238	-0,692	0,930	0,025	-0,524	-0,400	-0,340	5,504
4500	-0,133	-1,079	0,946	-0,394	-0,397	-1,072	-1,086	4,094
5000	-0,430	-1,386	0,956	-0,728	-0,296	-1,612	-1,686	2,962
5500	-0,675	-1,635	0,960	-1,002	-0,214	-2,054	-2,176	2,032
6000	-0,880	-1,841	0,961	-1,230	-0,147	-2,422	-2,584	1,250

Tabela A4.1
Constantes de equilíbrio. (Dados extraídos de Rogers e Mayhew, 1994.) (continuação)

APÊNDICE 5 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA EXPRESSA EM TERMOS DA ENERGIA INTERNA ESPECÍFICA

Começamos por determinar a equação de balanço para a energia cinética. Efectuando o produto interno de \vec{v} por ambos os membros da equação de conservação da quantidade de movimento (4.32a) obtém-se:

$$\left[\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right] \cdot \vec{v} = \left(\nabla \cdot \vec{\sigma} \right) \cdot \vec{v} + \rho \vec{g} \cdot \vec{v} \quad (A5.1)$$

O primeiro termo do primeiro membro pode ser rearranjado do seguinte modo:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \cdot \vec{v} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) - \frac{\vec{v} \cdot \vec{v} \partial \rho}{2 \partial t} \quad (A5.2)$$

Aplicando a propriedade (A9.20) ao segundo termo do primeiro membro de (A5.1) tem-se

$$(\rho \vec{v} \cdot \nabla \vec{v}) \cdot \vec{v} = \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{v} \cdot \vec{v} \right) \cdot \rho \vec{v} = \rho \vec{v} \cdot \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{v} \cdot \vec{v} \right) \quad (A5.3)$$

e recorrendo agora à propriedade (A9.21) resulta

$$(\rho \vec{v} \cdot \nabla \vec{v}) \cdot \vec{v} = \nabla \cdot \left[\rho \vec{v} \left(\frac{1}{2} \vec{v} \cdot \vec{v} \right) \right] - \frac{1}{2} (\vec{v} \cdot \vec{v}) \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \quad (A5.4)$$

Introduzindo (A5.2) e (A5.4) na equação (A5.1) e aplicando a propriedade (A9.23) ao primeiro termo do segundo membro de (A5.1) resulta

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) - \frac{\vec{v} \cdot \vec{v} \partial \rho}{2 \partial t} \right] + \left[\nabla \cdot \left[\rho \vec{v} \left(\frac{1}{2} \vec{v} \cdot \vec{v} \right) \right] - \frac{1}{2} (\vec{v} \cdot \vec{v}) \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \right] = \\ & = \left[\nabla \cdot \left(\vec{\sigma} \cdot \vec{v} \right) - \vec{\sigma} : \nabla \vec{v} \right] + \rho \vec{g} \cdot \vec{v} \end{aligned} \quad (A5.5)$$

A soma do segundo com o quarto termos do primeiro membro desta equação é nula, conforme resulta da equação da continuidade (4.6). Definindo v^2 como sendo $\vec{v} \cdot \vec{v}$, obtém-se a equação de balanço da energia cinética:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^2) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} \right) = \nabla \cdot \left(\vec{\sigma} \cdot \vec{v} \right) - \vec{\sigma} : \nabla \vec{v} + \rho \vec{g} \cdot \vec{v} \quad (A5.6)$$

Vamos agora deduzir uma equação de balanço para a energia potencial, partindo, para esse efeito, da identidade

$$\frac{\partial(\rho G)}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} G + \rho \frac{\partial G}{\partial t} \quad (\text{A5.7})$$

O potencial gravítico, G , é independente do tempo, pelo que o último termo do segundo membro é nulo. O primeiro termo pode ser manipulado mediante a aplicação da equação da continuidade (4.6), resultando

$$\frac{\partial(\rho G)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{v}) G \quad (\text{A5.8})$$

ou, recorrendo à propriedade (A9.21),

$$\frac{\partial(\rho G)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{v} G) + \rho \vec{v} \cdot \nabla G \quad (\text{A5.9})$$

Atendendo à definição de potencial gravítico, equação (4.36), a equação de balanço da energia potencial pode ser escrita do seguinte modo:

$$\frac{\partial(\rho G)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} G) = -\rho \vec{v} \cdot \vec{g} \quad (\text{A5.10})$$

A equação de conservação da energia interna específica é obtida subtraindo à equação da energia total as equações de balanço da energia cinética e da energia potencial, conforme sugerido pela igualdade (4.35). Assim, introduzindo (4.35) em (4.37) resulta

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial(\rho v^2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho G)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} u) + \\ & + \nabla \cdot \left(\rho \vec{v} \frac{v^2}{2} \right) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} G) = \\ & = \nabla \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{v}) - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \end{aligned} \quad (\text{A5.11})$$

Subtraindo (A5.6) e (A5.10) a esta equação obtém-se a equação de conservação da energia interna específica (4.38):

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} u) = \vec{\sigma} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \quad (\text{4.38})$$

APÊNDICE 6 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA EXPRESSA EM TERMOS DA ENTALPIA ESPECÍFICA

A partir da relação (2.32) entre a energia interna e a entalpia específicas podemos escrever:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{A6.1})$$

$$\nabla \cdot (\rho h \vec{v}) = \nabla \cdot (\rho u \vec{v}) + \nabla \cdot (p \vec{v}) \quad (\text{A6.2})$$

Recorrendo à propriedade (A9.21), a equação (A6.2) pode escrever-se na forma

$$\nabla \cdot (\rho h \vec{v}) = \nabla \cdot (\rho u \vec{v}) + \vec{v} \cdot \nabla p + p \nabla \cdot \vec{v} \quad (\text{A6.3})$$

Por sua vez, da definição de $\vec{\sigma}$, equação (4.26), tem-se

$$\vec{\sigma} : \nabla \vec{v} = -p \vec{I} : \nabla \vec{v} + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} \quad (\text{A6.4})$$

ou, fazendo uso da relação (A9.23),

$$\vec{\sigma} : \nabla \vec{v} = -p \left[\nabla \cdot (\vec{I} \cdot \vec{v}) - (\nabla \cdot \vec{I}) \cdot \vec{v} \right] + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} \quad (\text{A6.5})$$

Uma vez que

$$\vec{I} \cdot \vec{v} = \vec{v} \quad (\text{A6.6})$$

e

$$\nabla \cdot \vec{I} = 0 \quad (\text{A6.7})$$

resulta

$$\vec{\sigma} : \nabla \vec{v} = -p \nabla \cdot \vec{v} + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} \quad (\text{A6.8})$$

Introduzindo (A6.1), (A6.3) e (A6.8) em (4.38) obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) - \vec{v} \cdot \nabla p - p \nabla \cdot \vec{v} = \\ = -p \nabla \cdot \vec{v} + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \end{aligned} \quad (\text{A6.9})$$

Simplificando, obtém-se a equação de conservação da entalpia específica (4.39):

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla p + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \quad (\text{4.39})$$

APÊNDICE 7 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA ENERGIA EXPRESSA EM TERMOS DA TEMPERATURA

A entalpia específica de uma mistura de gases perfeitos é dada pela equação (2.26a), a partir da qual podemos escrever (omitindo o índice *mist*):

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial h_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^N h_i \frac{\partial y_i}{\partial t} = \\ &= \sum_{i=1}^N y_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{i=1}^N h_i \frac{\partial y_i}{\partial t} = \\ &= c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{i=1}^N h_i \frac{\partial y_i}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{A7.1})$$

Com base nesta equação e na equação (4.46), a derivada total da entalpia específica é dada por

$$\begin{aligned} \frac{Dh}{Dt} &= \frac{\partial h}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla h = \\ &= c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_{i=1}^N h_i \frac{\partial y_i}{\partial t} + \vec{v} \cdot \left(\sum_{i=1}^N h_i \nabla y_i + c_p \nabla T \right) = \\ &= c_p \frac{DT}{Dt} + \sum_{i=1}^N h_i \frac{Dy_i}{Dt} \end{aligned} \quad (\text{A7.2})$$

Introduzindo a equação de conservação da massa da espécie *i* (4.9) no último termo do segundo membro desta equação resulta

$$\rho c_p \frac{Dh}{Dt} = \rho c_p \frac{DT}{Dt} + \sum_{i=1}^N h_i \left(-\nabla \cdot \vec{j}_i + M_i \dot{\omega}_i \right) \quad (\text{A7.3})$$

Substituindo nesta equação a derivada total da entalpia dada pela equação (4.40) podemos escrever

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \sum_{i=1}^N h_i \left(\nabla \cdot \vec{j}_i - M_i \dot{\omega}_i \right) + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} - \nabla \cdot \vec{j}_q + \dot{q}_R''' \quad (\text{A7.4})$$

Exprimindo o vector fluxo de calor através da equação (4.45), o que pressupõe que o efeito Dufour é desprezável, e tendo em atenção a propriedade (A9.21), tem-se

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^N h_i \nabla \cdot \vec{j}_i - \nabla \cdot \vec{j}_q = \\
 & = \sum_{i=1}^N h_i \nabla \cdot \vec{j}_i + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \nabla \cdot \left(\sum_{i=1}^N h_i \vec{j}_i \right) = \\
 & = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \sum_{i=1}^N \left[h_i \nabla \cdot \vec{j}_i - \nabla \cdot (h_i \vec{j}_i) \right] = \\
 & = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^N \vec{j}_i \cdot \nabla h_i \\
 & = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^N c_{p,i} \vec{j}_i \cdot \nabla T \quad (A7.5)
 \end{aligned}$$

Substituindo esta relação em (A7.4) obtém-se a equação de conservação da energia expressa em termos da temperatura (4.55):

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^N c_{p,i} \vec{j}_i \cdot \nabla T - \sum_{i=1}^N h_i M_i \dot{\omega}_i + \vec{\tau} : \nabla \vec{v} + \dot{q}_R''' \quad (4.55)$$

APÊNDICE 8 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA FRACÇÃO DE MISTURA

A fim de se obter uma equação de conservação para a fracção de mistura, convém começar por definir o conceito de fracção mássica de um elemento. Assim, por analogia com a definição de fracção mássica de uma espécie, a fracção mássica de um elemento i , Z_i , é o quociente entre a massa desse elemento, m_i , e a massa da mistura, m_{tot} :

$$Z_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \sum_{j=1}^N \mu_{ij} y_j \quad (A8.1)$$

em que μ_{ij} é o quociente entre a massa do elemento i na espécie j e a massa da espécie j . Por exemplo, para um hidrocarboneto $C_x H_y$, tem-se

$$\mu_{C,C,H_y} = \frac{xM_C}{xM_C + yM_H} \quad (A8.2a)$$

$$\mu_{H,C,H_y} = \frac{yM_H}{xM_C + yM_H} \quad (A8.2b)$$

em que M_C e M_H são as massas molares de carbono e de hidrogénio, respectivamente.

Multiplicando por μ_{ij} ambos os membros da equação de conservação da massa da espécie j (equação 4.9) e somando as equações para as N espécies resulta

$$\sum_{j=1}^N \mu_{ij} \left[\frac{\partial(\rho y_j)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} y_j) \right] = \sum_{j=1}^N \mu_{ij} (-\nabla \cdot \vec{j}_j + M_j \dot{\omega}_j) \quad (A8.3)$$

ou, atendendo a (A8.1),

$$\frac{\partial(\rho Z_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Z_i) = -\nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^N \mu_{ij} \vec{j}_j \right) + \sum_{j=1}^N \mu_{ij} M_j \dot{\omega}_j \quad (A8.4)$$

O último termo do segundo membro é nulo, pois da equação (3.55) obtém-se

$$\sum_{j=1}^N \mu_{ij} M_j \dot{\omega}_j = \sum_{j=1}^N \mu_{ij} M_j \sum_{m=1}^M \nu_{jm} q_m = \sum_{m=1}^M q_m \sum_{j=1}^N \mu_{ij} \nu_{jm} M_j \quad (A8.5)$$

e

$$\sum_{j=1}^N \mu_{ij} \nu_{jm} M_j = 0 \quad (\text{A8.6})$$

Este somatório em j é nulo por conservação da massa do elemento i na reacção m (Warnatz *et al.*, 1996, Poinso e Veynante, 2001). De facto, cada um dos N termos deste somatório representa a massa do elemento i na espécie j para a reacção m , ponderada pelo respectivo coeficiente estequiométrico. Uma vez que estamos a contabilizar todas as espécies químicas que intervêm na reacção m (sendo nulo o coeficiente estequiométrico para as espécies que não intervêm nessa reacção) e que a massa de um elemento é conservada numa reacção química, então o somatório tem de ser nulo. A identidade (A8.6), que traduz a conservação da massa de um elemento numa reacção química, pode ser comparada com a identidade (3.53), que traduz a conservação da massa total numa reacção química.

Admitindo que a aproximação (4.18) é válida para o fluxo de difusão de massa e que todos os coeficientes de difusão D_i^M são iguais, sendo $D_i^M = D^M$, então o primeiro termo do segundo membro de (A8.4) pode ser expresso do seguinte modo:

$$-\nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^N \mu_{ij} \bar{j}_j \right) = \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^N \mu_{ij} \rho D^M \nabla y_j \right) = \nabla \cdot (\rho D^M \nabla Z_i) \quad (\text{A8.7})$$

Nestas condições, a equação (A8.4) toma a forma seguinte

$$\frac{\partial(\rho Z_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} Z_i) = \nabla \cdot (\rho D^M \nabla Z_i) \quad (\text{A8.8})$$

Daqui se conclui que a fracção mássica de um elemento é uma variável escalar estritamente conservada.

Para uma mistura reactiva de um caudal de combustível com um caudal de oxidante, a fracção mássica de um elemento está relacionada com a fracção de mistura através de (4.69):

$$Z_i = Z Z_{i1} + (1 - Z) Z_{i2} \quad (\text{A8.9})$$

ou, de modo equivalente,

$$Z = \frac{Z_i - Z_{i2}}{Z_{i1} - Z_{i2}} \quad (\text{A8.10})$$

Sendo, por hipótese, os coeficientes de difusão iguais para todas as espécies, então é irrelevante qual o elemento químico i usado na equação anterior. Qualquer que seja o elemento químico considerado, obtém-se o mesmo valor da fracção de mistura.

Substituindo (A8.9) em (A8.8) obtém-se

$$\begin{aligned} Z_{i1} \frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + Z_{i2} \frac{\partial[\rho(1-Z)]}{\partial t} + Z_{i1} \nabla \cdot (\rho \bar{v} Z) + Z_{i2} \nabla \cdot [\rho \bar{v}(1-Z)] = \\ = Z_{i1} \nabla \cdot (\rho D^M \nabla Z) + Z_{i2} \nabla \cdot [\rho D^M \nabla(1-Z)] \end{aligned} \quad (\text{A8.11})$$

Atendendo à equação da continuidade (4.6) facilmente se verifica que

$$\begin{aligned} (Z_{i1} - Z_{i2}) \frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + (Z_{i1} - Z_{i2}) \nabla \cdot (\rho \bar{v} Z) = \\ = (Z_{i1} - Z_{i2}) \nabla \cdot (\rho D^M \nabla Z) \end{aligned} \quad (\text{A8.12})$$

Assim, a fracção de mistura obedece à equação de conservação (4.68):

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} Z) = \nabla \cdot (\rho D^M \nabla Z) \quad (\text{4.68})$$

sendo, portanto, uma variável escalar estritamente conservada.

**APÊNDICE 9
OPERADORES DIFERENCIAIS: DEFINIÇÕES
E PROPRIEDADES**

Neste apêndice estão compiladas as definições dos operadores diferenciais e propriedades desses operadores utilizadas no Capítulo 4. Nas expressões seguintes, s designa um escalar, \vec{v} e \vec{w} são vectores, \vec{P} e \vec{T} são tensores e \vec{I} é o tensor identidade.

A9.1 Definições em coordenadas cartesianas

- Gradiente de um escalar: é um vector dado por

$$\nabla s = \text{grad } s = \frac{\partial s}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial s}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial s}{\partial z} \vec{k} \quad (\text{A9.1})$$

- Gradiente de um vector \vec{v} : é um tensor dado por

$$\nabla \vec{v} = \text{grad } \vec{v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (\text{A9.2})$$

- Divergência de um vector: é um escalar dado por

$$\nabla \cdot \vec{v} = \text{div } \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (\text{A9.3})$$

- Divergência de um tensor \vec{T} : é um vector dado por

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{T} = \text{div } \vec{T} &= \left(\frac{\partial T_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zx}}{\partial z} \right) \vec{i} + \\ &+ \left(\frac{\partial T_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zy}}{\partial z} \right) \vec{j} + \\ &+ \left(\frac{\partial T_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zz}}{\partial z} \right) \vec{k} \end{aligned} \quad (\text{A9.4})$$

- Produto tensorial de dois vectores: é um tensor dado por

$$\vec{v} \otimes \vec{w} = \begin{pmatrix} v_x w_x & v_x w_y & v_x w_z \\ v_y w_x & v_y w_y & v_y w_z \\ v_z w_x & v_z w_y & v_z w_z \end{pmatrix} \quad (\text{A9.5})$$

- Contração de dois tensores: é um escalar dado por

$$\begin{aligned} \vec{P} : \vec{T} &= P_{xx} T_{xx} + P_{xy} T_{yx} + P_{xz} T_{zx} + P_{yx} T_{xy} + P_{yy} T_{yy} + P_{yz} T_{zy} + \\ &+ P_{zx} T_{xz} + P_{zy} T_{yz} + P_{zz} T_{zz} \end{aligned} \quad (\text{A9.6})$$

A9.2 Definições em coordenadas cilíndricas

- Gradiente de um escalar: é um vector dado por

$$\nabla s = \text{grad } s = \frac{\partial s}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial s}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \quad (\text{A9.7})$$

- Gradiente de um vector \vec{v} : é um tensor dado por

$$\nabla \vec{v} = \text{grad } \vec{v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_r}{\partial x} & \frac{\partial v_\theta}{\partial x} \\ \frac{\partial v_x}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial v_x}{\partial \theta} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \end{pmatrix} \quad (\text{A9.8})$$

- Divergência de um vector: é um escalar dado por

$$\nabla \cdot \vec{v} = \text{div } \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rv_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} \quad (\text{A9.9})$$

- Divergência de um tensor \vec{T} : é um vector dado por

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{T} = \text{div } \vec{T} &= \left(\frac{\partial T_{xx}}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rT_{rx})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{\theta x}}{\partial \theta} \right) \vec{e}_x + \\ &+ \left(\frac{\partial T_{xr}}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rT_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{\theta r}}{\partial \theta} - \frac{T_{\theta\theta}}{r} \right) \vec{e}_r + \\ &+ \left(\frac{\partial T_{x\theta}}{\partial x} + \frac{\partial T_{r\theta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{T_{r\theta} + T_{\theta r}}{r} \right) \vec{e}_\theta \end{aligned} \quad (\text{A9.10})$$

- Produto tensorial de dois vectores: é um tensor dado por

$$\vec{v} \otimes \vec{w} = \begin{bmatrix} v_x w_x & v_x w_r & v_x w_\theta \\ v_r w_x & v_r w_r & v_r w_\theta \\ v_\theta w_x & v_\theta w_r & v_\theta w_\theta \end{bmatrix} \quad (A9.11)$$

- Contração de dois tensores: é um escalar dado por

$$\vec{P} : \vec{T} = P_{xx} T_{xx} + P_{xr} T_{rx} + P_{x\theta} T_{\theta x} + P_{rx} T_{xr} + P_{rr} T_{rr} + P_{r\theta} T_{\theta r} + P_{\theta x} T_{x\theta} + P_{\theta r} T_{r\theta} + P_{\theta\theta} T_{\theta\theta} \quad (A9.12)$$

A9.3 Definições em coordenadas esféricas

- Gradiente de um escalar: é um vector dado por

$$\nabla s = \text{grad } s = \frac{\partial s}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial s}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi \quad (A9.13)$$

- Gradiente de um vector \vec{v} : é um tensor dado por

$$\nabla \vec{v} = \text{grad } \vec{v} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{v_\varphi}{r} & \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \varphi} - \frac{v_\varphi \text{cotg} \theta}{r} & \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{v_r}{r} + \frac{v_\theta \text{cotg} \theta}{r} \end{bmatrix} \quad (A9.14)$$

- Divergência de um vector: é um escalar dado por

$$\nabla \cdot \vec{v} = \text{div } \vec{v} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 v_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial(v_\theta \text{sen} \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} \quad (A9.15)$$

- Divergência de um tensor \vec{T} : é um vector dado por

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{T} = \text{div } \vec{T} &= \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 T_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial(T_{\theta r} \text{sen} \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial T_{\varphi r}}{\partial \varphi} - \frac{T_{\theta\theta} + T_{\varphi\varphi}}{r} \right) \vec{e}_r + \\ &+ \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 T_{r\theta})}{\partial r} + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial(T_{\theta\theta} \text{sen} \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial T_{\varphi\theta}}{\partial \varphi} + \frac{T_{\theta r}}{r} - \frac{\text{cotg} \theta}{r} T_{\varphi\varphi} \right) \vec{e}_\theta + \\ &+ \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 T_{r\varphi})}{\partial r} + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial(T_{\theta\varphi} \text{sen} \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial T_{\varphi\varphi}}{\partial \varphi} + \frac{T_{\varphi r}}{r} + \frac{\text{cotg} \theta}{r} T_{\varphi\theta} \right) \vec{e}_\varphi \end{aligned} \quad (A9.16)$$

- Produto tensorial de dois vectores: é um tensor dado por

$$\vec{v} \otimes \vec{w} = \begin{bmatrix} v_r w_r & v_r w_\theta & v_r w_\varphi \\ v_\theta w_r & v_\theta w_\theta & v_\theta w_\varphi \\ v_\varphi w_r & v_\varphi w_\theta & v_\varphi w_\varphi \end{bmatrix} \quad (A9.17)$$

- Contração de dois tensores: é um escalar dado por

$$\begin{aligned} \vec{P} : \vec{T} &= P_{rr} T_{rr} + P_{r\theta} T_{\theta r} + P_{r\varphi} T_{\varphi r} + P_{\theta r} T_{r\theta} + P_{\theta\theta} T_{\theta\theta} + P_{\theta\varphi} T_{\varphi\theta} + \\ &+ P_{\varphi r} T_{r\varphi} + P_{\varphi\theta} T_{\theta\varphi} + P_{\varphi\varphi} T_{\varphi\varphi} \end{aligned} \quad (A9.18)$$

A9.4 Propriedades

$$\nabla \cdot (s \vec{I}) = \nabla s \quad (A9.19)$$

$$\vec{v} \cdot \nabla \vec{v} = \nabla \left(\frac{1}{2} \vec{v} \cdot \vec{v} \right) - \vec{v} \times (\nabla \times \vec{v}) \quad (A9.20)$$

$$\nabla \cdot (s \vec{v}) = \vec{v} \cdot \nabla s + s \nabla \cdot \vec{v} \quad (A9.21)$$

$$\nabla \cdot (\vec{v} \otimes \vec{w}) = \vec{v} \cdot \nabla \vec{w} + \vec{w} \cdot \nabla \vec{v} \quad (A9.22)$$

$$\nabla \cdot (\vec{T} \cdot \vec{v}) = (\nabla \cdot \vec{T}) \cdot \vec{v} + \vec{T} : \nabla \vec{v} \quad (A9.23)$$

Esta última propriedade pressupõe que \vec{T} é um tensor simétrico. Na equação (A9.20), o símbolo \times designa produto externo e $\nabla \times$ é o operador rotacional.

APÊNDICE 10
DEDUÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA
E A FRACÇÃO DE MISTURA PARA UM SISTEMA
REACTIVO QUIMICAMENTE SIMPLIFICADO

Admitamos como válidas as hipóteses simplificativas 1 a 12 listadas na secção 8.3.2. A equação de transporte da fracção mássica de combustível (4.96) é dada por

$$\frac{\partial(\rho u_x y_{fu})}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_r y_{fu})}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho r D_{fu}^M \frac{\partial y_{fu}}{\partial r} \right) + M_{fu} \dot{\omega}_{fu} \quad (A10.1)$$

enquanto a equação da energia, tomando a temperatura como variável dependente, (4.100), se pode escrever na forma

$$\frac{\partial(\rho u_x T)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r u_r T)}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} \quad (A10.2)$$

Note-se que, de acordo com a hipótese 8, se tem $\rho D_{fu}^M = \rho D^M = \lambda/c_p$. Utilizando a relação (7.15), o último termo da equação anterior pode ser reescrito como

$$-\sum_{i=1}^N \frac{h_i M_i \dot{\omega}_i}{c_p} = -\frac{Q_p M_{fu} \dot{\omega}_{fu}}{c_p} \quad (A10.3)$$

As condições de fronteira destas equações são

$$r = 0: \quad \frac{\partial y_{fu}}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (A10.4)$$

$$x = 0: \quad y_{fu} = \begin{cases} 1 & \text{para } r < R \\ 0 & \text{para } r > R \end{cases}, \quad T = \begin{cases} T_1 & \text{para } r < R \\ T_2 & \text{para } r > R \end{cases} \quad (A10.5)$$

$$r = R_o: \quad y_{fu} = 0, \quad T = T_2 \quad (A10.6)$$

Multiplicando ambos os membros da equação (A10.1) por Q_p , ambos os membros da equação (A10.2) por c_p e adicionando as duas equações obtém-se

$$\frac{\partial[\rho u_x (y_{fu} Q_p + c_p T)]}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\rho r u_r (y_{fu} Q_p + c_p T)]}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\rho r D^M \frac{\partial (y_{fu} Q_p + c_p T)}{\partial r} \right] \quad (A10.7)$$

Verifica-se assim que a variável $y_{fu} Q_p + c_p T$ é um escalar conservado, o mesmo sucedendo com $y_{fu} Q_p + c_p (T - T_{ref})$. Este escalar pode ser tomado como a definição de entalpia específica da mistura:

$$h = y_{fu} Q_p + c_p (T - T_{ref}) \quad (A10.8)$$

Nesta definição, a entalpia específica de referência foi tomada como $y_{fu} Q_p$, ao passo que na definição (8.26) a entalpia específica de referência é a média ponderada das entalpias de formação das espécies. Daqui resulta que as duas definições conduzem a valores diferentes da entalpia. Contudo, o valor absoluto da entalpia não é relevante, mas somente a variação de entalpia entre dois estados. Consequentemente, a entalpia de referência é arbitrária.

É fácil de ver que as duas definições, (8.26) e (A10.8), conduzem à mesma variação de entalpia numa reacção química. De facto, à temperatura de referência T_{ref} , a variação de entalpia específica calculada usando a definição (8.26) é igual à entalpia de combustão por unidade de massa de mistura, $\Delta h_R(T_{ref})$, conforme se viu no Capítulo 2 (equação 2.27a). Por sua vez, a entalpia de combustão é igual ao simétrico do poder calorífico multiplicado pela massa de combustível consumida na reacção. Logo,

$$h_{prod}(T_{ref}) - h_{reag}(T_{ref}) = \Delta h_R(T_{ref}) = \left[(y_{fu})_{prod} - (y_{fu})_{reag} \right] Q_p \quad (A10.9)$$

em que $(y_{fu})_{reag} - (y_{fu})_{prod}$ representa a massa de combustível consumida na reacção por unidade de massa de mistura. Esta relação é igual à que se obtém a partir da definição (A10.8) para a entalpia específica. O mesmo resultado se obteria se determinássemos a variação de entalpia a uma temperatura arbitrária, o que comprova que ambas as definições, (8.26) e (A10.8), conduzem à mesma variação de entalpia numa reacção química.

Nestas condições, atendendo a (4.76) tem-se

$$Z = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2} = \frac{y_{fu} Q_p + c_p (T_f - T_{ref}) - [y_{fu,2} Q_p + c_p (T_2 - T_{ref})]}{y_{fu,1} Q_p + c_p (T_1 - T_{ref}) - [y_{fu,2} Q_p + c_p (T_2 - T_{ref})]} = \frac{y_{fu} Q_p + c_p (T_f - T_2)}{y_{fu,1} Q_p + c_p (T_1 - T_2)} \quad (A10.10)$$

pois $y_{fu,2} = 0$.

Para uma mistura rica y_{fu} é dado por (8.30). Substituindo essa relação em (A10.10) obtém-se a relação (8.38):

$$T_f = T_2 + Z(T_1 - T_2) + \frac{(1-Z)y_{fu,1}Q_p}{c_p} \frac{Z_{esteq}}{1-Z_{esteq}} \quad (Z_{esteq} \leq Z \leq 1) \quad (8.38)$$

Para uma mistura pobre tem-se $y_{fu} = 0$, pelo que a equação (A10.10) conduz à relação (8.41):

$$T_f = T_2 + Z(T_1 - T_2) + \frac{Zy_{fu,1}Q_p}{c_p} \quad (0 \leq Z \leq Z_{esteq}) \quad (8.41)$$

APÊNDICE 11 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ESCOAMENTOS TURBULENTOS REACTIVOS

A11.1 Decomposição de Favre

Na decomposição de Favre, uma grandeza escalar $\phi(\vec{r}, t)$ é expressa como a soma de um valor médio ponderado pela massa volúmica, $\bar{\phi}(\vec{r})$, e de uma flutuação, $\phi''(\vec{r}, t)$:

$$\phi(\vec{r}, t) = \bar{\phi}(\vec{r}) + \phi''(\vec{r}, t) \quad (A11.1)$$

O valor médio ponderado pela massa volúmica é definido como

$$\bar{\phi}(\vec{r}) = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\bar{\rho} \Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \rho \phi(\vec{r}, t) dt \quad (A11.2)$$

O valor médio da flutuação é nulo na decomposição de Reynolds, conforme se pode demonstrar através da definição (9.2):

$$\overline{\phi'(\vec{r}, t)} = 0 \quad (A11.3)$$

Analogamente, na decomposição de Favre tem-se

$$\overline{\phi''(\vec{r}, t)} = 0 \quad (A11.4a)$$

mas

$$\overline{\rho \phi''(\vec{r}, t)} \neq 0 \quad (A11.4b)$$

Porém, é fácil verificar que

$$\overline{\rho \phi''(\vec{r}, t)} = 0 \quad (A11.5)$$

De facto, multiplicando por ρ ambos os membros da equação (A11.1) e tomando valores médios resulta

$$\overline{\rho \phi(\vec{r}, t)} = \bar{\rho} \bar{\phi}(\vec{r}) + \overline{\rho \phi''(\vec{r}, t)} \quad (A11.6)$$

Aplicando as definições de média de Reynolds, dada pela equação (9.2), e de média de Favre, dada pela equação (A11.2), verifica-se que o primeiro membro desta equação é igual ao primeiro termo do segundo membro.

Consequentemente, o segundo termo do segundo membro da equação é nulo, conforme expresso pela equação (A11.5). Assim, explicitando $\bar{\phi}(\bar{r})$ na equação anterior obtém-se a seguinte relação:

$$\bar{\phi}(\bar{r}) = \frac{\overline{\rho \phi(\bar{r}, t)}}{\bar{\rho}} \quad (A11.7)$$

Para comparar a decomposição de Reynolds com a de Favre, consideremos o produto $\rho u \phi$ que surge no termo convectivo, segundo a direcção x , da equação de conservação da variável ϕ . Utilizando a decomposição de Reynolds para cada uma das variáveis, o valor médio (Reynolds) do produto é:

$$\overline{\rho u \phi} = \overline{\rho \bar{u} \bar{\phi}} + \overline{\rho u' \phi'} + \overline{\rho' \bar{u} \bar{\phi}} + \overline{\rho' u' \phi'} + \overline{\rho' u' \phi'} \quad (A11.8)$$

ao passo que usando a decomposição de Favre, o valor médio (Reynolds) se resume a:

$$\overline{\rho u \phi} = \overline{\rho \bar{u} \bar{\phi}} + \overline{\rho u'' \phi''} \quad (A11.9)$$

Facilmente se constata que é bastante mais simples lidar com a relação (A11.9) do que com a relação (A11.8), o que justifica a preferência pela decomposição de Favre em escoamentos reactivos, nos quais a massa volúmica apresenta flutuações.

Aplicando a decomposição de Favre às equações de conservação apresentadas no Capítulo 4, em coordenadas cartesianas, obtém-se (Kuo, 1986, Poinot e Veynante, 2001):

- Equação de conservação da massa (4.77):

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{u}_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (A11.10)$$

- Equação de conservação da massa da espécie i com fluxo de massa dado pela lei de Fick (4.80a):

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \bar{y}_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{u}_j \bar{y}_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{\rho D_i^M \frac{\partial y_i}{\partial x_j}} - \bar{\rho} u_j'' y_i'' \right) + M_i \bar{\omega}_i \quad (A11.11)$$

- Equação de conservação da quantidade de movimento (4.83a):

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{u}_j \bar{u}_i)}{\partial x_j} &= \\ &= -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} - \bar{\rho} u_j'' u_i'' \right] + \bar{\rho} g_i \end{aligned} \quad (A11.12)$$

- Equação de conservação da energia (4.88):

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{h})}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{u}_j \bar{h})}{\partial x_j} &= \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_j} + \\ &+ u_j'' \frac{\partial p}{\partial x_j} + \bar{\tau}_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i''}{\partial x_j} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial \bar{h}}{\partial x_j} - \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{1}{Le_i} \right) \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial y_i}{\partial x_j} - \bar{\rho} u_j'' h'' \right] + \bar{q}_R'' \end{aligned} \quad (A11.13)$$

- Equação de conservação da fracção de mistura (4.93):

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \bar{Z})}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{u}_j \bar{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{\rho D^M \frac{\partial Z}{\partial x_j}} - \bar{\rho} u_j'' Z'' \right) \quad (A11.14)$$

A11.2 Modelos de turbulência

Os modelos de turbulência exprimem as tensões de Reynolds que surgem nas equações de conservação da quantidade de movimento e os fluxos turbulentos de grandezas escalares que aparecem nas equações de transporte de escalares em termos de quantidades conhecidas ou passíveis de serem calculadas. É possível calcular as tensões de Reynolds e os fluxos escalares resolvendo as respectivas equações de transporte. Porém, a solução de equações de transporte para as tensões de Reynolds ou para os fluxos escalares requer a modelação das correlações de terceira ordem (isto é, correlações que envolvem um produto de três quantidades flutuantes, ou seja, que variam no tempo devido às flutuações de origem turbulenta) que surgem nessas equações – fecho de segunda ordem para as tensões de Reynolds. Alternativamente, as tensões de Reynolds e os fluxos escalares podem ser expressos como uma função do campo médio à custa da viscosidade turbulenta – fecho de primeira ordem para as tensões de Reynolds. Apresentaremos apenas aqui uma descrição sucinta do modelo $k-\epsilon$, que se enquadra nos modelos de fecho de primeira ordem.

O modelo $k-\varepsilon$ (Jones e Launder, 1972) assume que as tensões de Reynolds e os fluxos turbulentos estão linearmente relacionados com a taxa de deformação de acordo com as seguintes relações:

$$-\bar{\rho} \overline{u_i'' u_j''} = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) - \frac{2}{3} \bar{\rho} k \delta_{ij} \quad (\text{A11.15})$$

$$-\bar{\rho} \overline{u_i'' \phi''} = \frac{\mu_t}{\sigma_\phi} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x_j} \quad (\text{A11.16})$$

em que σ_ϕ é um número de Prandtl turbulento para o escalar ϕ . A viscosidade turbulenta é dada por

$$\mu_t = C_\mu \bar{\rho} \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{A11.17})$$

sendo C_μ uma constante. É possível deduzir equações exactas para a energia cinética turbulenta, k , e para a sua taxa de dissipação, ε . Nessas equações surgem diversos termos que necessitam de ser modelados, conduzindo às seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\bar{\rho}k)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\bar{u}_j k)}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] - \\ - \bar{\rho} \overline{u_i'' u_j''} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \frac{\mu_t}{\bar{\rho}^2} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x_j} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_j} - \bar{\rho} \varepsilon \end{aligned} \quad (\text{A11.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\bar{\rho}\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\bar{u}_j \varepsilon)}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] - \\ - C_1 \frac{\varepsilon}{k} \left(\bar{\rho} \overline{u_i'' u_j''} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\mu_t}{\bar{\rho}^2} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x_j} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_j} \right) - C_2 \bar{\rho} \frac{\varepsilon^2}{k} \end{aligned} \quad (\text{A11.19})$$

em que C_1 , C_2 , σ_k e σ_ε são constantes do modelo. O termo do segundo membro de cada uma destas equações que envolve as tensões de Reynolds é determinado de acordo com a relação (A11.15). Para as constantes do modelo são recomendados os seguintes valores:

$$C_\mu = 0,09, C_1 = 1,44, C_2 = 1,92, \sigma_k = 1,0, \sigma_\varepsilon = 1,3$$

Este modelo é muito utilizado devido à sua relativa simplicidade, generalidade e baixos requisitos computacionais. Contudo, apresenta importantes limitações (ver, por exemplo, Poinso e Veynante, 2001). Mais informação sobre modelos de turbulência pode ser encontrada na literatura especializada, por exemplo, Pope (2000).

A11.3 Modelos de combustão baseados na função densidade de probabilidade da fracção de mistura

O cálculo do valor médio da taxa de reacção de uma espécie química, que surge no último termo do segundo membro da equação (A11.11) é particularmente difícil (ver, por exemplo, Kuo, 1986, Poinso e Veynante, 2001), devido à não linearidade desse termo (ver equações 3.57 e 3.41). Por isso, a determinação da composição química da mistura no domínio físico é feita, frequentemente, de tal modo que as equações de conservação das espécies químicas não são resolvidas. Entre os modelos de combustão mais utilizados estão aqueles que determinam essa composição química a partir de uma função densidade de probabilidade, a qual é determinada numericamente ou assumida. Referiremos aqui apenas o caso em que se assume a forma da função densidade de probabilidade da fracção de mistura. Uma descrição mais detalhada deste e de outros modelos pode ser encontrada nas duas referências acima indicadas.

Há dois tipos de funções densidade de probabilidade da fracção de mistura que se verificou descreverem de forma adequada o comportamento de misturas reactivas: a distribuição de Gauss truncada e a função beta. Tem sido amplamente verificado que a influência da forma dessa função nos resultados numéricos que se obtêm, pelo menos para as espécies químicas mais abundantes, não é relevante. Ambas as funções ficam completamente especificadas a partir de dois parâmetros: o valor médio e a variância da fracção de mistura. Para determinar estes parâmetros é necessário resolver as respectivas equações de transporte. Utilizando a aproximação (A11.16) para o cálculo dos fluxos turbulentos, desprezando os fluxos difusivos de origem molecular e modelando os termos da equação para a variância da fracção de mistura, obtêm-se:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\bar{u}_j \bar{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{\mu_t}{\sigma_z} \frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_j} \right] \quad (\text{A11.20})$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{Z}''^2)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\bar{u}_j \bar{Z}''^2)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{\mu_t}{\sigma_z} \frac{\partial \bar{Z}''^2}{\partial x_j} \right] + 2 \frac{\mu_t}{\sigma_z} \left(\frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_j} \right)^2 - \bar{\rho} \chi \quad (\text{A11.21})$$

em que o número de Prandtl turbulento, σ_p , é uma constante cujo valor é tomado geralmente entre 0,7 e 0,9. Por vezes, os fluxos difusivos de origem molecular são contabilizados usando a viscosidade efectiva, igual à soma da viscosidade molecular com a turbulenta, em vez da viscosidade turbulenta no primeiro termo do segundo membro destas equações. A taxa de dissipação escalar, χ , que surge no último termo da equação (A11.21) pode ser determinada do seguinte modo:

$$\chi = C_\chi \frac{\varepsilon}{k} \overline{Z'^2} \quad (A11.22)$$

em que C_χ é geralmente tomado como constante e igual a 2.

Uma vez conhecidos o valor médio e a variância da fracção de mistura, mediante a solução das equações de transporte anteriores, a função densidade de probabilidade da fracção de mistura fica completamente especificada. Assim, para a distribuição de Gauss truncada tem-se:

$$\begin{aligned} \tilde{p}(Z) = & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{Z-\mu}{\sigma}\right)^2\right] [H(Z) - H(Z-1)] + \\ & + \delta(Z) \int_{-\infty}^0 \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{Z-\mu}{\sigma}\right)^2\right] dZ + \\ & + \delta(1-Z) \int_1^{+\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{Z-\mu}{\sigma}\right)^2\right] dZ \end{aligned} \quad (A11.23)$$

em que os parâmetros μ e σ são o valor médio e a variância, respectivamente, da distribuição de Gauss não truncada, $H(\cdot)$ é a função de Heaviside e $\delta(\cdot)$ é a função de Dirac. Estes parâmetros são calculados a partir do valor médio e da variância da fracção de mistura, resolvendo numericamente as seguintes equações em ordem a μ e σ :

$$\bar{Z} = \int_0^1 Z \tilde{p}(Z) dZ \quad (A11.24)$$

$$\overline{Z'^2} = \int_0^1 (Z - \bar{Z})^2 \tilde{p}(Z) dZ \quad (A11.25)$$

No caso da função beta tem-se

$$\tilde{p}(Z) = Z^{a-1} (1-Z)^{b-1} \frac{\Gamma(a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \quad (A11.26)$$

Em rigor, a função beta é o quociente que aparece na equação anterior, sendo $\Gamma(\cdot)$ a função gama (Abramowitz e Stegun, 1965). Os parâmetros a e b são determinados através das equações (A11.24) e (A11.25). Esse cálculo pode ser feito analiticamente, conduzindo a:

$$a = \bar{Z} \left(\frac{\bar{Z}(1-\bar{Z})}{\overline{Z'^2}} - 1 \right) \quad (A11.27)$$

$$b = (1-\bar{Z}) \left(\frac{\bar{Z}(1-\bar{Z})}{\overline{Z'^2}} - 1 \right) \quad (A11.28)$$

Uma vez conhecida a função densidade de probabilidade da fracção de mistura, os valores médios (média de Favre) das fracções mássicas das espécies químicas e da temperatura podem ser calculados através das seguintes relações:

$$\bar{y}_i = \int_0^1 y_i(Z) \tilde{p}(Z) dZ \quad (A11.29)$$

$$\bar{T} = \int_0^1 T(Z) \tilde{p}(Z) dZ \quad (A11.30)$$

As relações entre valores instantâneos das fracções mássicas e a fracção de mistura que entram na equação (A11.29) dependem do modelo de combustão utilizado. Por exemplo, no caso de se considerar uma reacção global com taxa de reacção infinita, essas relações são dadas pelas equações (8.30), (8.32), (8.33) e (8.34). De modo análogo, para um escoamento adiabático, a relação $T(Z)$ seria dada pelas equações (8.38) e (8.41).

Os valores médios de Reynolds podem ser obtidos a partir dos valores médios de Favre tendo em atenção a equação (A11.7) e a definição de função densidade de probabilidade. Assim, tem-se

$$\overline{\rho\phi} = \bar{\rho}\bar{\phi} = \int_0^1 \rho\phi p(Z) dZ = \bar{\rho} \int_0^1 \phi \tilde{p}(Z) dZ \quad (A11.31)$$

Daqui resulta, considerando $\phi = y_i/\rho$ ou $\phi = T/\rho$ na equação anterior,

$$\bar{y}_i = \bar{\rho} \int_0^1 \frac{y_i(Z) \tilde{p}(Z)}{\rho} dZ \quad (A11.32)$$

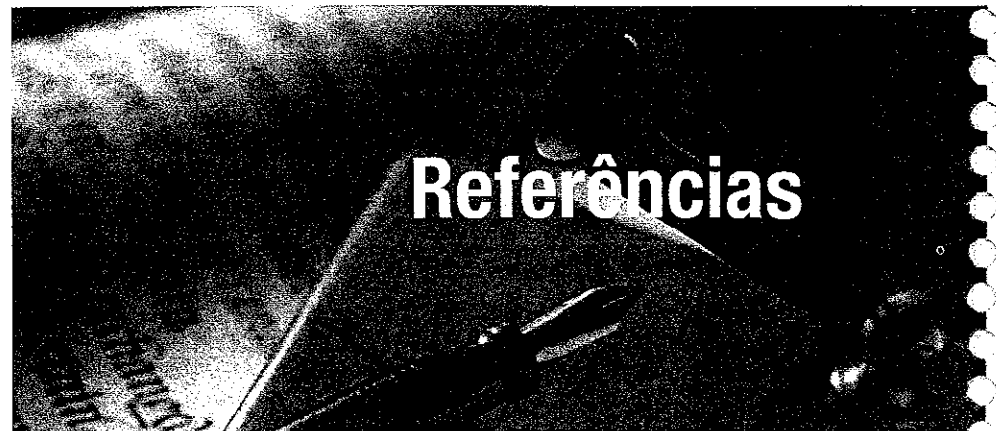
$$\bar{T} = \bar{\rho} \int_0^1 \frac{T(Z) \tilde{p}(Z)}{\rho} dZ \quad (A11.33)$$

Nestas equações, a relação entre a massa volúmica e a fracção de mistura pode ser obtida recorrendo à equação dos gases perfeitos, que relaciona a massa volúmica com a temperatura e a composição química, as quais por sua vez são função da fracção de mistura. O valor médio (média de Reynolds) da massa volúmica é determinado através da equação (A11.31) fazendo $\phi = 1/\rho$:

$$\bar{\rho} = \left(\int_0^1 \frac{\bar{\rho}(Z)}{\rho} dZ \right)^{-1} \quad (\text{A11.34})$$

A sequência de cálculo na simulação computacional de um escoamento reactivo pode resumir-se do seguinte modo:

1. Resolução das equações de conservação da massa, quantidade de movimento, energia (no caso de a energia da chama perdida por radiação ser desprezável, não é necessário resolver a equação da energia, uma vez que a temperatura pode ser determinada a partir da fracção de mistura), quantidades turbulentas (k e ε , no caso de ser usado o modelo k - ε), fracção de mistura e variância da fracção de mistura, assumindo um determinado campo de massa volúmica. Uma vez que se trata de um campo provisório, apenas se efectua uma iteração ou um número reduzido de iterações.
2. Determinação, para cada volume de controlo, da função densidade de probabilidade da fracção de mistura, com base no valor médio e na variância determinados em 1.
3. Determinação, para cada volume de controlo, da massa volúmica através da equação (A11.34), recorrendo à equação dos gases perfeitos para relacionar a massa volúmica com a temperatura e as fracções mássicas das espécies, bem como às relações entre estas grandezas e a fracção de mistura. Na prática, o cálculo dos integrais (equação A11.34) é efectuado *a priori*, para um conjunto representativo de valores da fracção de mistura média e respectiva variância, e os resultados tabelados para utilização no decurso do presente processo iterativo.
4. Repetição dos passos 1 a 3 até ser satisfeito o critério de convergência especificado.
5. Determinação dos campos de temperaturas e de fracções mássicas das espécies através das equações (A11.32) e (A11.33).



Referências

Abdel-Gayed, R.G., Bradley, D., Hamid, M.N. e Lawes, M., "Lewis Number Effects on Turbulent Burning Velocity", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 20, pp. 505-512 (1984).

Abramowitz, M. e Stegun, I.A., "Handbook of Mathematical Functions", Dover Publications (1965).

Allen, G.C., Hocking, W.H., Watson, D.G., Wild, R.J. e Street, P.J., "Surface Studies of Coke Particles from Residual Fuel Oil Combustion", *Journal of the Institute of Energy*, Vol. 57, pp. 260-265 (1984).

American Standard Testing Methods, ASTM D396-06: Standard Specification for Fuel Oils (2006).

André, J.C.S., Urbano, J.M. e Viegas, D.X., "Forest Fire Spread Models: The Local Quasi-equilibrium Approach", *Combustion Science and Technology*, Vol. 178, pp. 2115-2143 (2006).

Andrews, G.E. e Bradley, D., "The Burning Velocity of Methane Air Mixtures", *Combustion and Flame*, Vol. 19, pp. 275-288 (1972).

Annamalai, K. e Durbetaki, P., "A Theory on Transition of Ignition Phase of Coal Particles", *Combustion and Flame*, Vol. 29, pp. 193-208 (1977).

B

Baltasar, J., Carvalho, M.G., Coelho, P. e Costa, M., "Flue Gas Recirculation in a Gas-Fired Laboratory Furnace: Measurements and Modelling", *Fuel*, Vol. 76, pp. 919-929 (1997).

Bandyopadhyay, S. e Bhaduri, D., "Prediction of Ignition Temperature of a Single Coal Particle", *Combustion and Flame*, Vol. 18, pp. 411-415 (1972).

Barnett, H.C. e Hibbard, R.R. (editores), "Basic Considerations in the Combustion of Hydrocarbon Fuels with Air", Relatório NACA TR-1300 (1957).

Barrère, M. e Mestre, A., "Stabilisation des Flames par des Obstacles", em "Selected Combustion Problems: Fundamentals and Aeronautical Applications", pp. 426-446, Butterworths Scientific Publications (1954).

Bartholomé, E., "Die Flammgeschwindigkeit in Stationar Brennenden Flammen", *Naturwissenschaften*, Vol. 36, pp. 171-175 (1949).

Baukal, C.E. (editor), "Industrial Burners Handbook", CRC Press LLC (2004).

Beér, J.M. e Chigier, N.A., "Combustion Aerodynamics", Applied Science Publishers Limited (1972).

Beggs, T., "Nitrogen Oxide Control for Stationary Combustion Sources", Environmental Protection Agency, EPA/625/5-86/020 (1986).

Benson, S.W., "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill (1960).

Bilbao, R., Millera, A., Alzueta, M.U. e Prada, L., "Evaluation of the Use of Different Hydrocarbon Fuels for Gas Reburning", *Fuel*, Vol. 76, pp. 1401-1407 (1997).

Bilger, R.W., Starner, S.H. e Kee, R.J. "On Reduced Mechanisms for Methane-Air Combustion in Nonpremixed Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 80, pp. 135-149 (1990).

Bird, R.B., Stewart, W.E. e Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, 2ª Edição (2002).

Blanc, M.V., Guest, P.G., von Elbe, G. e Lewis, B., "Ignition of Explosive Gas Mixtures by Electric Sparks. 2. Minimum Ignition Energies and Quenching Distances of Mixtures of Methane, Oxygen and Inert Gases", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 15, pp. 798-802 (1947).

Borghi, R., "Turbulent Combustion Modelling", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 14, pp. 245-292 (1988).

Borman, G.L. e Ragland, K.W., "Combustion Engineering", McGraw-Hill (1998).

Bowman, C.T., "Control of Combustion-Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 24, pp. 859-878 (1992).

Broadwell, J.E., Dahm, W.J.A. e Mungal, M.G., "Blowout of Turbulent Diffusion Flames", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 20, pp. 303-310 (1984).

Brooks, P.J. e Essenhigh, R.H., "Variation of Ignition Temperatures of Fuel Particles in Vitiated Oxygen Atmospheres: Determination of Reaction Mechanism", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 21, pp. 293-302 (1986).

Burcat, A., "Thermochemical Data for Combustion Calculations", capítulo 8 em "Combustion Chemistry", W.C. Gardiner, Jr. (editor), Springer-Verlag (1984).

Burke, S.P. e Schumann, T.E.W., "Diffusion Flames", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 998-1004 (1928).

Cabot, G., Vauchelles, D., Taupin, B. e Boukhalfa, A., "Experimental Study of Lean Premixed Turbulent Combustion in a Scale Gas Turbine Chamber", *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 28, pp. 683-690 (2004).

Carvalho, M.G. e Coelho, P.J. "Heat Transfer in Gas Turbine Combustors", *AIAA Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 3, pp. 123-131 (1989).

Carvalho, M.G., Coelho, P.J., Moreira, A.L.N., Silva, A.M.C. e Silva, T.F., "Comparison of Measurements and Predictions of Wall Heat Flux and Gas Composition in an Oil-Fired Utility Boiler", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 25, pp. 227-234 (1994).

Carvalho, M.G., Durão, D.F.G. e Lockwood, F.C., "Computation of Thermal Radiation for Gas Turbine Conditions", *Proceedings of the AGARD Conference n° 390, Artigo n° 20* (1983).

C

- Carvalho, M.G., Durão, D.F.G. e Pereira, J.C.F., "Prediction of the Flow, Reaction and Heat Transfer in an Oxy-Fuel Glass Furnace", *International Journal of Engineering Computations*, Vol. 4, pp. 23-34 (1987).
- Carvalho, M.G. e Lockwood, F.C., "Mathematical Simulation of an End-Port Regenerative Glass Furnace", *Proceedings Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 199, pp. 113-120 (1985).
- Carvalho, M.G., Oliveira, P. e Semião, V., "A Three-dimensional Modelling of an Industrial Glass Furnace", *Journal of the Institute of Energy*, Vol. 61, pp. 143-156 (1988).
- Carvalho, M.G., Semião, V.S. e Coelho, P.J., "Modelling and Optimization of the NO Formation in an Industrial Glass Furnace", *ASME Journal of Engineering for Industry*, Vol. 114, pp. 514-523 (1992).
- Carvalho, M.G., Wang, J. e Nogueira, M., "Investigation of Glass Melting and Fining Processes by Means of Comprehensive Mathematical Models" em *Advances in Fusion and Processing of Glass*, *Ceramic Transactions*, The American Ceramic Society, Vol. 82, pp. 143-152 (1998).
- Casaca, C. e Costa, M., "Co-combustion of Biomass in a Natural Gas-Fired Furnace", *Combustion Science and Technology*, Vol. 175, pp. 1953-1977 (2003).
- Casaca, C. e Costa, M., "The Effectiveness of Reburning using Rice Husk as Secondary Fuel for NO_x Reduction in a Furnace", *Combustion Science and Technology*, Vol. 177, pp. 539-557 (2005).
- Cassiano, J., Heitor, M.V. e Silva, T.F., "Combustion Tests on an Industrial Glass-Melting Furnace", *Fuel*, Vol. 73, pp. 1638-1642 (1994).
- Chedaille, J. e Braud, Y., "Measurements in Flames", J.M. Beér e M.W. Thring (editores), *Edward Arnold Limited* (1972).
- Chen, M.R., Fan, L.S. e Essenhigh, R.H., "Prediction and Measurement of Ignition Temperatures of Coal Particles", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 20, pp. 1513-1521 (1984).
- Chigier, N.A., "The Atomization and Burning of Liquid Fuel Sprays", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 2, pp. 97-114 (1976).

- Chigier, N.A., "Instrumentation Techniques for Studying Heterogeneous Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 3, pp. 175-189 (1977).
- Chigier, N.A. (editor), "Combustion Measurements", *Hemisphere Publishing Corporation* (1991).
- Chiu, H.H., Kim, H.Y. e Croke, E.J., "Internal Group Combustion of Liquid Droplets", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 19, pp. 971-980 (1982).
- Chiu, H.H. e Liu, T.M., "Group Combustion of Liquid Droplets", *Combustion Science and Technology*, Vol. 17, pp. 127-142 (1977).
- Chomiak, J., "Combustion. A Study in Theory, Fact and Application", *Gordon and Breach Science Publishers* (1990).
- Chung, T.J. (editor), "Numerical Modeling in Combustion", *Taylor & Francis* (1993).
- Clavin, P. e Williams, F.A., "Effects of Molecular Diffusion and of Thermal Expansion on the Structure and Dynamics of Premixed Flames in Turbulent Flows of Large Scale and Low Intensity", *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 116, pp. 251-282 (1982).
- Clingman, W.H., Brokaw, R.S. e Pease, R.N., "Burning Velocities of Methane with Nitrogen-Oxygen, Argon-Oxygen, and Helium-Oxygen Mixtures", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 4, pp. 310-313 (1953).
- Coelho, P.J., "Mathematical Modeling of the Convection Chamber of a Utility Boiler - The Theory", *Numerical Heat Transfer. Part A: Applications*, Vol. 36, pp. 429-447 (1999).
- Coelho, P.J., Azevedo, J.L. e Carvalho, M.G., "The Mathematical Modelling of Utility Boilers. Part II: The Research Carried Out at IST", *Proceedings of the Third European Conference on Industrial Furnaces and Boilers*, Lisboa, 18-21 de Abril (1995).
- Coelho, P.J., Azevedo, J.L.T. e Coelho, L.M.R., "The Mathematical Modeling of Utility Boilers at IST", *ASME HTD-Vol. 366-5*, J.H. Kim (editor), *Nova Iorque*, pp. 13-20 (2000).

Coelho, P.J. e Carvalho, M.G., "Evaluation of a Three-Dimensional Mathematical Model of a Power Station Boiler", ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 118, pp. 887-895 (1996).

Coelho, P.J. e Peters, N., "Numerical Simulation of a Mild Combustion Burner", Combustion and Flame, Vol. 124, pp. 503-518 (2001).

Coimbra, C.F.M., Azevedo, J.L.T. e Carvalho, M.G., "3-D Numerical-Model for Predicting NO_x Emissions from an Industrial Pulverized Coal Combustor", Fuel, Vol. 73, pp.1128-1134 (1994).

Coimbra, C.F.M., Coelho, P.J., McQuay, M.Q. e Carvalho, M.G., "The Comparison of Two Comprehensive Combustion Codes to Simulate Large-Scale Oil-Fired Boilers", Combustion Science and Technology, Vol. 120, pp. 55-81 (1996).

Costa, M., "On Combustion of Heavy Fuel Oil and Pulverised Coal in a Large-Scale Laboratory Furnace", Tese de Doutorado, Universidade de Londres, Reino Unido (1992).

Costa, M. e Azevedo, J.L.T., "Experimental Characterization of an Industrial Pulverized Coal Fired Furnace under Deep Staging Conditions. Combustion Science and Technology, Vol. 179, pp. 1923-1935 (2007).

Costa, M., Azevedo, J.L.T. e Carvalho, M.G. (1997). "Combustion Characteristics of a Front-Wall-Fired Pulverized-Coal 300 MW_e Utility Boiler", Combustion Science and Technology, Vol. 129, pp. 277-293 (1997).

Costa, M., Costen, P., Lockwood, F.C. e Mahmud, T., "Detailed Measurements in and Modelling of an Industry-Type Pulverised-Coal Flame", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 23, pp. 973-980 (1990).

Costa, M., Mourão, M., Baltasar, J. e Carvalho, M.G., "Combustion Measurements in an Industrial Glass-Melting Furnace", Journal of the Institute of Energy, Vol. 69, pp. 80-86 (1996).

Costa, M., Silva, P. e Azevedo, J.L.T., "Measurements of Gas Species, Temperature, and Char Burnout in a Low-NO_x Pulverized-Coal-Fired Utility Boiler", Combustion Science and Technology, Vol. 175, pp. 271-289 (2003).

D Damköhler, G., "The Effect of Turbulence on the Flame Velocity in Gas Mixtures", Zeitschrift für Elektrochemie, Vol. 46, pp. 601-626 (1940). (Tradução inglesa em NACA TM 1112, 1947).

Dark, T., Ackland, J. e White, J., "Fuels", capítulo 5 em "The John Zink Combustion Handbook", C.E. Baukal e R. Schwartz (editores), CRC Press LLC (2001).

De Zubay, E.A., "Characteristics of Disk-Controlled Flame", Aero. Digest, Vol. 61, pp. 54-56 (1950).

Delichatsios, M.A., "Transition from Momentum to Buoyancy-Controlled Turbulent Jet Diffusion Flames and Flame Height Relationships", Combustion and Flame, Vol. 92, pp. 349-364 (1993).

Delichatsios, M.A., Markstein, G.H. Orloff, L. e de Ris, J., "Turbulent Flow Characterization and Radiation from Gaseous Fuel Jets", Relatório Final, GRI 88/0100, Gas Research Institute (1988).

Dombrowski, N. e Fraser, R.P., "A Photographic Investigation into the Disintegration of Liquid Sheets", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 247, pp. 101-130 (1954).

Dugger, G.L., Weast, R.C. e Heimel, S., "Flame Velocity and Preflame Reaction in Heated Propane-Air Mixtures", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 47, pp. 114-116 (1955).

Durão, D.F.G., Heitor, M.V., Whitelaw, J.H. e Witze, P.O. (editores), "Combusting Flow Diagnostics", Kluwer Academic Publishers (1992).

Eckbreth, A.C., "CARS Thermometry in Practical Combustors", Combustion and Flame, Vol. 39, pp. 133-147 (1980).

Eckbreth, A.C., "Laser Diagnostics for Combustion, Temperature and Species", Taylor & Francis, 2ª Edição (1996).

EDP, "Relatório & Contas 2003 - Caderno Institucional", EDP - Electricidade de Portugal, S. A. (2004).

EEA - European Environment Agency, "Emissions of Atmospheric Pollutants in Europe, 1990-1999", Relatório nº 5/2002 (2002). Disponível em <http://reports.eea.eu.int>.

EIA - Energy Information Administration, "International Energy Outlook 2006", Relatório DOE/EIA-0484 (2006). Disponível em <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>.

E

F

England, G.C., Heap, M.P., Pershing, D.W., Nihart, R.K. e Martin, G.B., "Mechanisms of NO_x Formation and Control: Alternative and Petroleum-Derived Liquid Fuels", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 18, pp. 163-174 (1981).

Faeth, G.M., "Current Status of Droplet and Liquid Combustion", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 3, pp. 191-224 (1977).

Faeth, G.M., "Evaporation and Combustion of Sprays", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 9, pp. 1-76 (1983).

Faeth, G.M., "Mixing, Transport and Combustion in Sprays", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 13, pp. 293-345 (1987).

Faeth, G.M., "Structure and Atomization Properties of Dense Turbulent Sprays", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 23, pp. 1345-1352 (1990).

Faeth, G.M. e Lazar, R.S., "Fuel Droplet Burning Rates in a Combustion Gas Environment", AIAA Journal, Vol. 9, pp. 2165-2171 (1971).

Farago, Z. e Chigier, N., "Breakup of Coaxial Liquid Jets", Proceedings of the Sixth Annual Conference on Liquid Atomisation and Spray Systems, ILASS, Pisa, Itália, pp. 159-163 (1990).

Fay, J.A., "The Distributions of Concentration and Temperature in a Laminar Jet Diffusion Flame", Journal of the Aeronautical Sciences, Vol. 21, pp. 681-689 (1954).

Fenimore, C.P., "Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 13, pp. 373-380 (1971).

G

Gardiner, W.C., Jr., "Rates and Mechanisms of Chemical Reactions", N.A. Benjamin, Inc. (1972).

Gardiner, W.C., Jr. (editor), "Combustion Chemistry", Springer-Verlag (1984).

Gas Processors Suppliers Association, GPSA Engineering Data Book, Vol. II, 10ª Edição (1987).

Gear, C.W., "The Automatic Integration of Ordinary Differential Equations", Communications of the ACM, Vol. 14, n° 3, pp. 176-179 (1971).

Glarborg, P., Kee, R.J., Grcar, J.F. e Miller, J.A., "PSR: A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors", Sandia National Laboratories, Relatório SAND86-8209 (1986).

Glassman, I., "Combustion", Academic Press, 3ª Edição (1996).

Godoy, S., Hirji, K., Ismail, M. e Lockwood, F.C., "Stability Limits of Pulverized Coal Firing", Journal of the Institute of Energy, Vol. 59, pp. 38-44 (1986a).

Godoy, S., Hirji, K., Lockwood, F.C. e Miller, J., "Stability Limits of Pulverized Coal Burners", Combustion Science and Technology, Vol. 44, pp. 319-335 (1986b).

Godsave, G.A.E., "Studies of the Combustion of Drops in a Fuel Spray: The Burning of Single Drops of Fuel", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 4, pp. 818-830 (1953).

Goodger, E.M., "Combustion Calculations - Theory, Worked Examples and Problems", The MacMillan Press Limited (1977).

Gordon, S. e McBride, B.J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations", NASA SP-273 (1971).

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

Gupta, A.K., Lilley, D.G. e Syred, N., "Swirl Flows", Abacus Press (1984).

Gupta, R.P., Gururajan, V.S., Lucas, J.A. e Wall, T.F., "Ignition Temperature of Pulverized Coal Particles: Experimental Techniques and Coal-Related Influences", Combustion and Flame, Vol. 79, pp. 333-339 (1990).

Hampartsoumian, E., Pourkashanian, M. e Williams, A., "Combustion Rates of Chars and Carbonaceous Residues", Journal of the Institute of Energy, Vol. 62, pp. 48-56 (1989).

Harding, N.S. e Adams, B.R., "Biomass as a Reburning Fuel: a Specialized Cofiring Application", Biomass and Bioenergy, Vol. 19, pp. 429-445 (2000).

H

Hassan, M.A., Ismail, M.A. e Lockwood, F.C., "Pulverized-Coal Flame Stability: Effect of the Burner Quarl Cooling", *Chemical Engineering Science*, Vol. 46, pp. 2543-2550 (1991).

Hayhurst, A.N. e Vince, I.M., "Nitric Oxide Formation from N₂ in Flames: the Importance of 'Prompt' NO", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 6, pp. 35-51 (1980).

Heitor, M.V., "Técnicas Instrumentais para a Análise de Escoamentos com Combustão", *Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico, Secção de Folhas* (1991).

Heitor, M.V. e Moreira, A.L.N., "Thermocouples and Sampling Probes for Combustion Studies", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 19, pp. 259-278 (1993).

Heywood, J.B., "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill (1988).

Hindmarsh, A.C., "LSODE and LSODI, Two New Initial Value Ordinary Differential Equation Solvers", *ACM-Signum Newsletter*, Vol. 15, n° 4, pp. 10-11 (1980).

Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. e Bird, R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons (1954).

Hottel, H.C. e Hawthorne, W.R., "Diffusion in Laminar Flame Jets", *Proceedings of the Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena*, Williams & Wilkins, Baltimore, pp. 254-266 (1949).

Howard, J.B. e Essenhigh, R.H., "The Mechanism of Ignition of Pulverized Coal", *Combustion and Flame*, Vol. 9, pp. 337-339 (1965).

Howard, J.B. e Essenhigh, R.H., "Combustion Mechanism in Pulverized Coal Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 10, pp. 92-93 (1966).

Howard, J.B. e Essenhigh, R.H., "Mechanism of Solid-Particle Combustion with Simultaneous Gas-Phase Volatiles Combustion", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 11, pp. 399-408 (1967).

I IEA - International Energy Agency, "World Energy Outlook 2004", OECD/IEA (2004).

Incropera, F.P. e DeWitt, D.P., "Fundamentals of Heat and Mass Transfer", John Wiley & Sons, 3ª Edição (1990).

JANAF Thermochemical Tables, 3ª Edição, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 14, Suplemento 1 (1985).

Jasuja, A.K., "Atomization of Crude and Residual Fuel Oils", *Transactions ASME, Journal of Engineering for Power*, Vol. 101, pp. 250-258 (1979).

Jones, W.P. e Launder, B.E., "The Prediction of Laminarization with a Two-Equation Model of Turbulence", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 15, pp. 301-314 (1972).

Jost, W., "Explosion and Combustion Processes in Gases", McGraw-Hill (1946).

Kalghatgi, G.T., "Blow-out Stability of Gaseous Jet Diffusion Flames. Part 1: in Still Air", *Combustion Science and Technology*, Vol. 26, pp. 233-239 (1981).

Kalghatgi, G.T., "Lift-off Heights and Visible Lengths of Vertical Turbulent Jet Diffusion Flames in Still Air", *Combustion Science and Technology*, Vol. 41, pp. 17-29 (1984).

Karcz, H., Kordylewski, W. e Rybak, W., "Evaluation of Kinetic Parameters of Coal Ignition", *Fuel*, Vol. 59, pp. 799-802 (1980).

Keating, E.L., "Applied Combustion", Marcel Dekker (1993).

Kee, R.J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M.E. e Miller, J.A., "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multi-component Transport Properties", *Sandia National Laboratories, Relatório SAND86-8246* (1986).

Kee, R.J., Grcar, J.F., Smooke, M.D. e Miller, J.A., "A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames", *Sandia National Laboratories, Relatório SAND85-8240* (1985).

Kee, R.J., Miller, J.A. e Jefferson, T.H., "CHEMKIN: A General-Purpose, Problem-Independent, Transportable, Fortran Chemical Kinetics Code Package", *Sandia National Laboratories, Relatório SAND80-8003* (1980).

Kee, R.J., Rupley, F.M. e Miller, J.A., "The CHEMKIN Thermodynamic Data Base", Sandia National Laboratories, Relatório SAND87-8215B (1987).

Kee, R.J., Rupley, F.M. e Miller, J.A., "CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", Sandia National Laboratories, Relatório SAND89-8009 (1989).

Kelly, F.T., Liddy, J.P., Sutherland, H., Sutton, G.W. e Whitehead, D.M., "Clean Combustion of Heavy Fuels", Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, Vol. 42, pp. 408-412 (1989).

Kicherer, A., Spliethoff, H., Maier, H. e Hein, K.R.G., "The Effect of Different Reburning Fuels on NO_x-Reduction", Fuel, Vol. 73, pp. 1443-1446 (1994).

Kimber, G.M. e Gray, M.D., "Rapid Devolatilization of Small Coal Particles", Combustion and Flame, Vol. 11, pp. 360-362 (1967).

Klimov, A.M., "Premixed Turbulent Flames - Interplay of Hydrodynamic and Chemical Phenomena", Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Nova York, Vol. 88, pp. 133-146 (1983).

Kobayasi, K., "An Experimental Study on the Combustion of a Fuel Droplet", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 5, pp. 141-148 (1955).

Kondepudi, D. e Prigogine, I., "Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures", John Wiley & Sons (1998).

Kuo, K.K., "Principles of Combustion", John Wiley & Sons (1986).

L

Laidler, K.J., "Chemical Kinetics", Harper and Row, 3ª Edição (1987).

Laurendeau, N.M., "Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 4, pp. 221-270 (1978).

Law, C.K., "Recent Advances in Droplet Vaporization and Combustion", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 8, pp. 171-201 (1982).

Law, C.K., "A Compilation of Experimental Data on Laminar Burning Velocities" em "Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems", N. Peters e B. Rogg (editores), pp. 15-26, Springer-Verlag (1993).

Law, C.K. e Law, H.K., "Quasi-Steady Diffusion Flame Theory with Variable Specific Heats and Transport Coefficients", Combustion Science and Technology, Vol. 12, pp. 207-216 (1976).

Law, C.K. e Law, H.K., "Theory of Quasi-Steady One-Dimensional Diffusional Combustion with Variable Properties Including Distinct Binary Diffusion Coefficients", Combustion and Flame, Vol. 29, pp. 269-275 (1977).

Law, C.K. e Sirignano, W.A., "Unsteady Droplet Combustion with Droplet Heating - II: Conduction Limit", Combustion and Flame, Vol. 28, pp. 175-186 (1977).

Law, C.K. e Williams, F.A., "Kinetics and Convection in the Combustion of Alkane Droplets", Combustion and Flame, Vol. 19, pp. 393-405 (1972).

Lawn, C.J., Cunningham, A.T.S., Street, P.J., Matthews, K.J., Sarjeant, M. e Godridge, A.M., "The Combustion of Heavy Fuel-Oils", capítulo 2 em "Principles of Combustion Engineering for Boilers", C.J. Lawn (editor), Academic Press (1987).

Lefebvre, A.H., "Airblast Atomization", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 6, pp. 233-261 (1980).

Lefebvre, A.H., "Atomization and Sprays", Hemisphere Press (1989).

Lewis, B. e von Elbe, G., "Combustion, Flames and Explosions of Gases", Academic Press, 3ª Edição (1987).

Libby, P.A. e Williams, F.A. (editores), "Turbulent Reacting Flows", Academic Press (1994).

Lightman, P. e Street, P.J., "Single Drop Behaviour of Heavy Fuel Oils and Fuel Oil Fractions", Journal of the Institute of Energy, Vol. 56, pp. 3-11 (1983).

Liñán, A. e Williams, F.A., "Fundamental Aspects of Combustion", Oxford University Press (1993).

Liu, H., Hampartsoumian, E. e Gibbs, B.M., "Evaluation of the Optimal Fuel Characteristics for Efficient NO Reduction by Coal Reburning", Fuel, Vol. 76, pp. 985-993 (1997).

Longwell, J.P. e Weiss, M.A., "High Temperature Reaction Rates in Hydrocarbon Combustion", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 47, pp. 1634-1643 (1955).

Lora, E.E.S., "Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte", Editora Interciência, 2ª Edição (2002).

M

Maly, P.M., Zamansky, V.M., Ho, L. e Payne, R., "Alternative Fuel Reburning", *Fuel*, Vol. 78, pp. 327-334 (1999).

Marrone, N.J., Kennedy, I.M. e Dryer, F.L., "Coke Formation in the Combustion of Isolated Heavy Oil Droplets", *Combustion Science and Technology*, Vol. 36, pp. 149-170 (1984).

Masters, K., "Spray Drying Handbook", Longman Scientific & Technical (1988).

McLean, W.J., Hardesty, D.R. e Pohl, J.H., "Direct Observations of Devolatilizing Pulverized Coal Particles in a Combustion Environment", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 18, pp. 1239-1248 (1981).

Melo, M.J., Sousa, J.M.M., Costa, M., Coelho, P.J., Barbosa, C. e Levy, Y., "Combustion Characteristics of a Novel Combustor Model for Gas Turbines", *Proceedings of the Seventh European Conference on Industrial Furnaces and Boilers*, Porto, 18-21 de Abril (2006).

Mendes, R.A.L., Campos, J.L.S.D., Plaksin, I.Y. e Ribeiro, J.M.B.M., "Divergent Detonation Wave Processes in PBX Based on RDX", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 29, pp. 146-149 (2004).

Mendes-Lopes, J.M.C., Ventura, J.M.P. e Amaral, J.M.P., "Flame Characteristics, Temperature-Time Curves, and Rate of Spread in Fires Propagating in a Bed of Pinus Pinaster Needles", *International Journal of Wildland Fire*, Vol. 12, pp. 67-84 (2003).

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

Meunier, Ph., Costa, M. e Carvalho, M.G., "On NO_x Emissions from Turbulent Propane Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 112, pp. 221-230 (1998).

Midkiff, K.C., Altenkirch, R.A. e Peck, R.E., "Stoichiometry and Coal-Type Effects on Homogeneous vs. Heterogeneous Combustion in Pulverized-Coal Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 64, pp. 253-266 (1986).

Miller, J.A. e Bowman, C.T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, pp. 287-338 (1989).

Mitchell, R.E., Sarofim, A.F. e Clomburg, L.A., "Experimental and Numerical Investigation of Confined Laminar Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 37, pp. 227-244 (1980).

Mondt, J.R., "An Historical Overview of Emission-Control Techniques for Spark Ignition Engines: Part B - Using Catalytic Converters", em "History of the Internal Combustion Engine", E.F.C. Sommerscales e A.A. Zagotta (editores), ICE-Vol. 8, American Society of Mechanical Engineers, Nova York (1989).

Morgan, D.J., Dacombe, P.J. e van de Kamp, W.L., "Semi-Industrial Scale Investigations into NO_x Emissions Control Using Coal-over-Coal Reburn Techniques", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 27, pp. 3045-3051 (1998).

Mugele, R.A. e Evans, H.D., "Droplet Size Distributions in Sprays", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, pp. 1317-1324 (1951).

Mullins, B.P., "Spontaneous Ignition of Liquid Fuels", capítulo 11 em *Agardograph* nº 4, Butterworths (1955).

Myerson, A.L., "The Reduction of Nitric Oxide in Simulated Combustion Effluents by Hydrocarbon-Oxygen Mixtures", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 15, pp. 1085-1092 (1975).

Nettleton, M.A., "Particulate Formation in Power Station Boiler Furnaces", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 5, pp. 223-243 (1979).

Newbold, G.J.R., Nathan, G.J., Nobes, D.S. e Turns, S.R., "Measurement and Prediction of NO_x Emissions from Unconfined Propane Flames from Turbulent-Jet, Bluff-Body, Swirl, and Precessing Jet Burners", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28, pp. 481-487 (2000).

N

Niksa, S., Russel, W.B. e Saville, D.A., "Time-Resolved Weight Loss Kinetics for the Rapid Devolatilization of a Bituminous Coal", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 19, pp. 1151-1157 (1982).

Nukiyama, S. e Tanasawa, Y., "Experiments on the Atomization of Liquids in an Air Stream", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol. 5, pp. 62-67 (1939).

O Odgers, J. e Kretschmer, D., "Gas Turbine Fuels and Their Influence on Combustion", Abacus Press (1986).

Olikara, C. e Borman, G., "A Computer Program for Calculating Properties of Equilibrium Combustion Products with Some Applications to I.C. Engines", SAE, Artigo nº 750468 (1975).

Onuma, Y e Ogasawara, M., "Studies on the Structure of a Spray Combustion Flame", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 15, pp. 453-465 (1975).

Oran, E.S. e Boris, J.P., "Numerical Simulation of Reactive Flow", Cambridge University Press, 2ª Edição (2001).

P Peters, N., "Turbulent Combustion", Cambridge University Press (2000).

Peters, N. e Williams, F.A., "Lift-off Characteristics of Turbulent Jet Diffusion Flames", *AIAA Journal*, Vol. 21, pp. 423-429 (1983).

Poinsot, T. e Veynante, D., "Theoretical and Numerical Combustion", Edwards, Inc. (2001).

Pope, S.B., "Turbulent Flows", Cambridge University Press (2000).

R Radhakrishnan, K., "LSSENS - A General Chemical Kinetics and Sensitivity Analysis Code for Homogeneous Gas-Phase Reactions", NASA Reference Publication 1328 (1994).

Ramage, J., "Guia da Energia", Monitor - Projectos e Edições, Lda, 1ª Edição, Lisboa (2003).

Rayleigh, L., "On the Instability of Jets", *Proceedings of the London Mathematical Society*, Vol. s1-10, pp. 4-13 (1878).

REA1999 - "Relatório do Estado do Ambiente 1999", Direcção Geral do Ambiente (2000).

REA2004 - "Relatório do Estado do Ambiente 2004", Instituto do Ambiente (2005).

Rebola, A. e Costa, M., "Simultaneous Reduction of NO_x and Particulate Emissions from Heavy Fuel Oil-Fired Furnaces", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 29, pp. 2243-2250 (2002).

Reichhardt, T., "Weighing the Health Risks of Airborne Particulates", *Environmental Science and Technology*, Vol. 29, pp. 360A-364A (1995).

Reitz, R.D., "Atomization and other Breakup Regimes of a Liquid Jet", Tese de Doutoramento, Universidade de Princeton, Estados Unidos da América (1978).

Reynolds, T.W. e Gerstein, M., "Influence of Molecular Structure of Hydrocarbons on Rate of Flame Propagation", *Proceedings of the Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena*, Williams & Wilkins, Baltimore, pp. 190-194 (1949).

Reynolds, W.C., "The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis: Implementation in the Interactive Program STANJAN", Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Stanford, Estados Unidos da América (1986).

Ribeiro, J., Campos, J., Mendes, R. e Plaksin, I., "Wide Range Shock Wave Data for Polyester Syntactic Foams", *Journal de Physique IV*, Vol. 110, pp. 785-790 (2003).

Rizk, N.K. e Lefebvre, A.H., "Spray Characteristics of Plain-Jet Airblast Atomizers", *Transactions ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 106, pp. 634-638 (1984).

Rizkalla, A.A. e Lefebvre, A.H., "Influence of Liquid Properties on Airblast Atomizer Spray Characteristics", *Transactions ASME, Journal of Engineering for Power*, Vol. 97, pp. 173-179 (1975a).

Rizkalla, A.A. e Lefebvre, A.H., "Influence of Air and Liquid Properties on Airblast Atomization", *Transactions ASME, Journal of Fluids Engineering*, Vol. 97, pp. 316-320 (1975b).

Rogers, G.F. e Mayhew, Y.R., "Engineering Thermodynamics. Work and Heat Transfer", Longman Scientific & Technical (1980).

Rogers, G.F. e Mayhew, Y.R., "Thermodynamic and Transport Properties of Fluids: SI Units", Blackwell Publishing, Inc., 5ª Edição (1994).

Rogg, B., "RUN-1DL: The Cambridge Universal Laminar Flamelet Computer Code" em "Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems", N. Peters e B. Rogg (editores), Apêndice C, Springer-Verlag (1993).

Rokke, N.A., Hustad, J.E., Sønju, O.K. e Williams, F.A., "Scaling of Nitric Oxide Emissions from Buoyancy Dominated Hydrocarbon Turbulent-Jet Diffusion Flames", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 24, pp. 385-393 (1992).

Ronney, P.D., "Some Open Issues in Premixed Turbulent Combustion", em "Modeling in Combustion Science", J.D. Buckmaster e T. Takeno (editores), Lecture Notes in Physics, Vol. 449, Springer-Verlag, pp. 3-22 (1995).

Roper, F.G., "The Prediction of Laminar Jet Diffusion Flame Sizes: Part I. Theoretical Model", Combustion and Flame, Vol. 29, pp. 219-226 (1977).

Roper, F.G., Smith, C. e Cunningham, A.C., "The Prediction of Laminar Jet Diffusion Flame Sizes: Part II. Experimental Verification", Combustion and Flame, Vol. 29, pp. 227-234 (1977).

Rosin, P. e Rammler, E., "The Laws Governing the Fineness of Powdered Coal", Journal of the Institute of Fuel, Vol. 7, pp. 29-36 (1933).

S Sachsse, H. e Bartholomé, E., "Beitrage Zur Frage der Flammgeschwindigkeit", Zeitschrift fur Elektrochemie, Vol. 53, pp. 183-190 (1949).

Saxena, S.C., "Devolatilization and Combustion Characteristics of Coal Particles", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 16, pp. 55-94 (1990).

Schelkin, K.I., "On Combustion in a Turbulent Flow", NACA TM 1110 (1947).

Schlichting, H., "Boundary-Layer Theory", McGraw-Hill (1968).

Seeker, W.R., Wegener, D.C., Lester, T.W. e Merklin, J.F., "Single Pulse Shock Tube Studies of Pulverized Coal Ignition", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 17, pp. 155-166 (1979).

Seinfeld, J.H., "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", John Wiley & Sons (1986).

Sirignano, W.A., "Fuel Droplet Vaporization and Spray Combustion Theory", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 9, pp. 291-322 (1983).

Sjostrom, K., Bjornbom, E., Zanzi, R., Brage, C., Gahnemizadeh, B. e Qizhuang, Y., "The Pyrolysis Step in Combustion of Biomass and Coals", APAS, COAL-CT92-0002, Bruxelas (1994).

Smart, J.P. e Morgan, D.J., "The Effectiveness of Multi-Fuel Reburning in an Internally Fuel-Staged Burner for NO_x Reduction", Fuel, Vol. 73, pp. 1437-1442 (1994).

Smooke, M.D., Mitchell, R.E. e Keyes, D.E., "Numerical Solution of Two-Dimensional Axisymmetric Laminar Diffusion Flames", Combustion Science and Technology, Vol. 67, pp. 85-122 (1989).

Smoot, L.D., Hill, S.C. e Xu, H., "NO_x Control Through Reburning", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 24, pp. 385-408 (1998).

Smoot, L.D. e Smith, P.J., "Coal Combustion and Gasification", Plenum Press (1985).

Solomon, P.R. e Colket, M.B., "Coal Devolatilization", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 17, pp. 131-143 (1979).

Spalding, D.B., "The Combustion of Liquid Fuels", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 4, pp. 847-864 (1953).

Spalding, D.B., "Some Fundamentals of Combustion", Butterworths (1955).

Spalding, D.B., "Combustion and Mass Transfer", Pergamon Press (1979).

Street, J.C. e Thomas, A., "Carbon Formation in Pre-mixed Flames", Fuel, Vol. 34, pp. 4-36 (1955).

Strehlow, R.A., "Fundamentals of Combustion", International Textbook Company (1968).

Suuberg, E.M., Peters, W.A. e Howard, J.B., "Product Compositions and Formation Kinetics in Rapid Pyrolysis of Pulverized Coal - Implications for Combustion", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 17, pp. 117-130 (1979).

T Taylor, A., "Instrumentation for Flows with Combustion", Academic Press (1992).

Thorne, L.R., Branch, M.C., Chandler, D.W., Kee, R.J. e Miller, J.A., "Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in Low-Pressure Flames", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 21, pp. 965-977 (1986).

Tillman, D.A., "The Combustion of Solid Fuels and Wastes", Academic Press (1991).

Timothy, L.D., Sarofim, A.F. e Béer, J.M., "Characteristics of Single Particle Coal Combustion", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 19, pp. 1123-1130 (1982).

Tognotti, L., Malotti, A., Petarca, L. e Zanelli, S., "Measurement of Ignition Temperature of Coal Particles using a Thermogravimetric Technique", *Combustion Science and Technology*, Vol. 44, pp. 15-28 (1985).

Troe, J., "Thermal Dissociation and Recombination of Polyatomic Molecules", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 15, pp. 667-680 (1975).

Turns, S.R. "An Introduction to Combustion - Concepts and Applications", McGraw-Hill, 2ª Edição (2000).

U Urban, D.L. e Dryer, F.L., "New Results on Coke Formation in the Combustion of Heavy-Fuel Droplet", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 23, pp. 1437-1443 (1990).

V Vanquickenborne, L. e van Tiggelen, A., "The Stabilization Mechanism of Lifted Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 10, pp. 59-66 (1966).

Viegas, D.X., "Forest Fire Propagation", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical Physical and Engineering Sciences*, Vol. 356, pp. 2907-2928 (1998).

W Wall, T.F., "The Combustion of Coal as Pulverized Fuel Through Swirl Burners", capítulo 3 em "Principles of Combustion Engineering for Boilers", C.J. Lawn (editor), Academic Press (1987).

Wall, T.F., Liu, G.S., Wu, H.W., Roberts, D.G., Benfell, K.E., Gupta, S., Lucas, J.A. e Harris, D.J., "The Effects of Pressure on Coal Reactions During Pulverised Coal Combustion and Gasification", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 28, pp. 405-433 (2002).

Wang, X.F. e Lefebvre, A.H., "Influence of Ambient Air Pressure on Pressure-Swirl Atomization", *Atomisation and Spray Technology*, Vol. 3, pp. 209-226 (1987).

Warnatz, J., "Resolution of Gas Phase and Surface Combustion Chemistry into Elementary Reactions", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 24, pp. 553-579 (1992).

Warnatz, J., Maas, U. e Dibble, R.W., "Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation", Springer-Verlag (1996).

Weber, C., "Disintegration of Liquid Jets", *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, Vol. 11, pp. 136-159 (1931).

WEC & IIASA, "Global Energy Perspectives", WEC & IIASA - World Energy Council & International Institute for Applied Systems Analysis (1998). Disponível em <http://www.worldenergy.org/wec-geis/edc/scenario.asp>.

Weinberg, F.J., "The First Half-million Years of Combustion Research and Today's Burning Problems", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 15, pp. 1-17 (1975).

Wendt, J.O.L., Sternling, C.V. e Matovich, M.A., "Reduction of Sulphur Trioxide and Nitrogen Oxides by Secondary Fuel Injection", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 14, pp. 897-904 (1973).

Westbrook, C.K. e Dryer, F.L., "Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 10, pp. 1-57 (1984).

Williams, A., "Combustion of Droplets of Liquid Fuels: A Review", *Combustion and Flame*, Vol. 21, pp. 1-31 (1973).

Williams, A., "Fundamentals of Oil Combustion", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 2, pp. 167-179 (1976).

Williams, A., "Combustion of Liquid Fuel Sprays", Butterworths (1990).

Williams, A., Pourkashanian, M., Jones, J.M. e Skorupska, N., "Combustion and Gasification of Coal", Taylor & Francis (2000).

Williams, F.A., "The Role of Theory in Combustion Science", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 24, pp. 1-17 (1992).

Williamson, S., "Fundamentals of Air Pollution", Addison-Wesley (1973).

Wohl, K., "Quenching, Flash-back, Blow-off - Theory and Experiment", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 4, pp. 68-89 (1953).

Wohl, K., Gazley, C. e Kapp, N., "Diffusion Flames", Proceedings of the Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, Williams & Wilkins, Baltimore, pp. 288-300 (1949).

Wüning, J.A. e Wüning, J.G., "Flameless Oxidation to Reduce Thermal NO-Formation", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 23, pp. 81-94 (1997).

X Xu, M.H., He, X.G., Azevedo, J.L.T. e Carvalho, M.G., "An Advanced Model to Assess Fouling and Slagging in Coal Fired Boilers", International Journal of Energy Research, Vol. 26, pp. 1221-1236 (2002).

Y Yakhot, V., "Propagation Velocity of Premixed Turbulent Flames", Combustion Science and Technology, Vol. 60, pp. 191-214 (1988).

Yu, J., Lucas, J., Wall, T., Liu, G. e Sheng, C., "Modeling the Development of Char Structure During the Rapid Heating of Pulverized Coal", Combustion and Flame, Vol. 136, pp. 519-532 (2004).

Z Zabetakis, M.G., "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", U.S. Bureau of Mines, Bulletin nº 627 (1965).

Zeldovich, Y.B., "Theory of Limit of Quiet Flame Propagation", Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki, Vol. 11, pp. 159-169 (1941). (Tradução inglesa em Shchetnikov, E.S., "The Physics of the Combustion of Gases", Wright-Patterson AFB, 1969).

Zhou, X.Y. e Pereira, J.C.F., "A Multidimensional Model for Simulating Vegetation Fire Spread using a Porous Media Sub-Model", Fire and Materials, Vol. 24, pp. 37-43 (2000).



Índice remissivo

Ácido cianúrico, 600-601

Alcanos, 166, 192, 195

propriedades, 180, 289, 643-644

Alcatrão, 184, 497, 516

Alcenos, 166, 195

propriedades, 180, 643

Alcinos, 166

Álcool, 192-193, 565 (*ver também*
etanol, metanol)

Álcool etílico (*ver etanol*)

Amoníaco, 600-601

Análise de Frank-Kamenetskii (*ver*
ignição espontânea num sistema não
homogêneo e não adiabático)

Análise de Semenov (*ver ignição*
espontânea num sistema homogêneo
e não adiabático)

Análise elementar, 194, 206

de biomassa, 210

de carvões, 203

Análise imediata, 200, 206

de biomassa, 210

de carvões, 204

Ângulo de dispersão (*ver jacto isotér-*
mico)

Antracite (*ver carvão*)

Aproximação de Boussinesq (*ver hipó-*
tese de Boussinesq)

Aproximação de equilíbrio químico
parcial, 112, 117-118

Aproximação de estado estacionário,
109-112

Aquecimento global, 21, 565, 569-570

Ar de diluição (*ver ar secundário*)

Ar primário, 263, 351-352, 422, 549,
556

Ar secundário, 422, 506, 556, 578

Areias asfálticas, 181, 185, 188, 191

"As received" (*ver combustíveis sólidos*)

Asfaltenos, 196, 501-503

Atomização, 463-487

diâmetros médios das gotas,

480-487

diâmetros representativos das gotas,
482

distribuição dos diâmetros das gotas,
480-482

mecanismos básicos, 463, 470-474

primária, 470

secundária, 470

- Atomizadores, 463, 475-487
 de dois fluidos, 476, 478, 485-486
 de pressão, 475-477, 484
 híbridos, 480
 rotativos, 479-480, 486
 sónicos, 479
- Auto-ignição (*ver* ignição espontânea)
- Base húmida/seca (*ver* combustíveis sólidos; concentração; fracção molar)
- Betume, 191
- Bico de Bunsen (*ver* queimador de Bunsen)
- Biocombustíveis, 191, 193
- Biodiesel, 193
- Bioetanol, 193
- Biogás, 174-175
 composição, 177
 digestor, 176
 propriedades, 179
- Biomassa, 7, 163, 203-204, 206
 combustíveis gasosos derivados, 174-175
 combustíveis líquidos derivados, 192
 propriedades, 210-211
 utilização como combustível secundário, 597
 volatilização, 515-516
- Biometano (*ver* biogás)
- "Blowoff", 313-315, 411, 415
- "Blowout", 313-315
- Bomba de Longwell (*ver* reactor de Longwell)
- Bunsen, 275 (*ver também* queimador de Bunsen)
- Butano, 165-166, 168
 propriedades, 180, 643
- Caldeira, 6, 11, 13, 42, 138, 196, 262, 322, 359, 419, 578
 câmara de combustão, 544, 549
 de combustão de carvão pulverizado, 513, 523, 544, 549, 551, 554
 de combustão em grelha, 556-557
 de combustão em leito fluidizado, 557-558, 580
- de uma central termoelétrica, 422, 513, 516, 526-528, 544, 597
- emissões, 602, 607
- industrial, 422, 501, 566
- Calor específico
 a pressão constante, 36
 a volume constante, 43
- coeficientes polinomiais, 615-616
- Calor latente de vaporização, 44
- Calor molar
 a pressão constante, 36
 a volume constante, 43
- Câmara de combustão, 138, 390-391, 523, 550, 552, 587, 589, 591-595, 599, 608
 de uma turbina de gás (*ver* turbina de gás)
- Câmara de pós-combustão, 422
- Câmara de sedimentação, 609
- Capacidade calorífica específica (*ver* calor específico)
- Carbonização, 188, 201
- Carbono fixo, 200, 556
- Carga de um corpo não fuselado, 393
- Carga de um reactor de mistura perfeita (*ver* reactor de mistura perfeita)
- Carvão, 197, 199-206, 513-518, 521-522, 544, 549-558
 antracite, 199, 201-202
 betuminoso, 199, 209
 classe, 202
 classificação, 202-206
- combustão
 de partículas em grelha, 556-558
 de partículas em leito fluidizado, 557-558
 de partículas em suspensão, 544, 549-555, 558
 do resíduo carbonoso, 518, 521-523
 processos físico-químicos, 514-518, 521-522
- composição, 199-200

- consumo, 7-9
 distribuição por sector de actividade, 18-19
 evolução, 15-17
- granulometria, 513, 554
- grau ("grade") 202
- ignição, 517
- lenhite, 199, 201-202
- liquefacção, 188-190
- propriedades, 211
- pulverizado, 13, 513, 523
- reservas, 7-8
- temperatura de ignição, 517
- turfa, 199, 201
- utilização como combustível secundário, 597
- volatilização, 170, 523
- Catalisador, 86, 503, 601
 de três vias, 578-579
- CEC, 75
- Célula de combustível, 173
- Cenosferas, 432, 497, 501-505, 565, 607
 combustão, 503-507
 emissões, 503, 507, 609
 formação, 501-503, 507-508, 608
 oxidação (*ver* cenosferas, combustão)
 regimes de queima, 504-505
- Central termoelétrica, 2, 206, 498, 513, 516, 520, 528, 544, 551, 557, 566
- Chama, 261
 comprimento (*ver* jacto laminar com combustão; jacto turbulento com combustão)
 descolada, 263, 312 (*ver também* descolamento de chama)
 estabilidade / estabilização (*ver* estabilização de chama)
 extinção (*ver* extinção de chama)
 instável (*ver* chama - descolada)
 mecanismo de controlo (*ver* controlo de processos de combustão)
 não confinada, 422
 sobre-/sub-ventilada, 330
 temperatura adiabática (*ver* tempera-
- tura adiabática de chama)
- velocidade de propagação (*ver* velocidade de propagação de chama laminar / turbulenta)
- Chama de carvão pulverizado, 549-555
 curvas de estabilidade, 552-553
 eficiência de combustão, 549, 551, 554-555
 estabilidade de chama, 554-555
 estrutura de chama, 549-550
 tempo de residência, 550-552, 555
- Chama de difusão, 262
 laminar, 321-353
 estrutura, 327-328, 330
 turbulenta, 402-423
- Chama de pré-mistura, 262
 laminar, 261-316
 espessura de chama, 285-286
 estabilização de chama, 310-316
 estrutura de chama, 263-265
 velocidade de propagação (*ver* velocidade de propagação de chama)
 turbulenta, 360-371
 estrutura de chama, 360-367
 regimes de combustão, 363-367
- Chama de pré-mistura parcial, 263
- "Char" (*ver* resíduo carbonoso)
- CHEMKIN, 102, 286, 377
- Chumbo, 194-195, 587
- Ciclones, 556-557, 609
- Cinética química, 81-120
 no controlo de um processo de combustão (*ver* controlo de um processo de combustão)
- Cinzas, 194, 199-200, 518
 na composição da biomassa, 210
 na composição da madeira, 204
 na composição de combustíveis líquidos, 198
 na composição de combustíveis sólidos, 199-200, 211
 na composição do carvão, 188, 201-202, 204-205

- CO (*ver* monóxido de carbono)
 CO₂ (*ver* dióxido de carbono)
 Coeficiente de difusão
 binária, 128-129
 de massa *ou* mássico (*ver* coeficiente de difusão binária/médio/ordinária multicomponente)
 médio, 128
 ordinária multicomponente, 128
 térmica, 128
 turbulenta, 410
 Coeficiente de excesso de ar, 31
 Coeficiente estequiométrico, 56, 100, 103
 Co-incineração, 2, 560
 Combustão da gota, 438-463
 de fuelóleo residual, 497
 efeitos da convecção, 455, 459-462
 taxa de combustão, 441, 452, 462
 tempo de combustão, 453-455
 tempo de vida (*ver* combustão da gota, tempo de combustão)
 Combustão de carvão (*ver* carvão; chama de carvão pulverizado)
 Combustão de fuelóleo residual (*ver* fuelóleo)
 Combustão de pré-misturas pobres, 588, 599-600
 Combustão de sprays, 487-508
 de fuelóleos residuais, 505-508
 atomização, 506
 combustão dos voláteis, 506-507
 estrutura da chama, 507
 evaporação das gotas, 506
 formação de alcatrões, 507
 formação de fuligem, 507
 formação e oxidação de censofe-
 ras, 507
 formação e oxidação de poluen-
 tes, 507
 modelos de combustão em grupo, 492-497
 sprays densos, 492-493
 sprays heterogéneos, 491-492
 sprays homogéneos, 491, 493
 sprays ultra-diluídos, 491-492
 Combustão de uma partícula de carbono
 controlada pela cinética química, 534
 controlada pela difusão, 534, 543-544
 modelo de duas camadas, 536, 540-544
 modelo de uma camada, 524-525, 529-536
 taxa de combustão, 525, 530-534, 540-543
 tempo de combustão, 543-544
 Combustão em grelha (*ver* carvão; caldeira de combustão em grelha)
 Combustão em leito fluidizado (*ver* carvão; caldeira de combustão em leito fluidizado)
 Combustão sem chama visível, 593-594
 Combustíveis, 163-211
 fósseis, 7, 163
 consumo, 16-18
 gasosos, 164-180
 manufacturados (*ver* gases manufacturados)
 propriedades, 175-180, 643-644
 líquidos, 179-198
 alternativos, 191-192
 propriedades, 192-198
 sintéticos, 187-191
 sólidos, 197-211
 composição "as-received", 199
 composição em base húmida/
 /seca, 199
 propriedades, 209-211
 Complexo activado, 93
 Compostos de ciano, 583
 Compostos orgânicos voláteis, 565, 587
 Comprimento de chama (*ver* jacto laminar com combustão, jacto turbulento com combustão)
 Comprimento de mistura, 404

- Concentração
 corrigida para um nível particular de [O₂] nos produtos, 573-574
 em base seca/húmida, 573-574
 mássica, 29
 molar, 28
 conversão para fracção mássica/
 /molar, 29
 Condições de pressão e temperatura normais (PTN), 178
 Condições de pressão e temperatura padrão (PTP), 35
 Conservação da energia, aplicação a combustão da gota, 446
 combustão de uma partícula de carbono, 534
 evaporação da gota, 434
 ignição espontânea, 232
 jacto de difusão laminar com combustão, 334
 propagação de uma chama de pré-mistura laminar, 279
 reactor de mistura perfeita, 376
 Conservação da fracção de mistura, aplicação a
 jacto de difusão laminar com combustão, 333
 jacto de difusão turbulento com combustão, 408
 Conservação da massa, aplicação a combustão da gota, 442
 combustão de uma partícula de carbono, 525, 540
 evaporação da gota, 434
 jacto de difusão laminar com combustão, 333
 jacto de difusão laminar isotérmico, 324
 jacto de difusão turbulento com combustão, 408
 jacto de difusão turbulento isotérmico, 402
 reacção química, 100
 Conservação da massa de uma espécie, aplicação a
 combustão da gota, 443-444
 combustão de uma partícula de carbono, 525, 540
 jacto de difusão laminar isotérmico, 324
 reactor de mistura perfeita, 376
 Conservação da quantidade de movimento, aplicação a
 jacto de difusão laminar com combustão, 333
 jacto de difusão laminar isotérmico, 324
 jacto de difusão turbulento com combustão, 408
 jacto de difusão turbulento isotérmico, 403, 405
 Constante de equilíbrio, 57-58, 62-64, 645-646
 influência da temperatura, 62
 relação com as constantes de reacção, 104
 significado físico, 58
 Constante de evaporação (*ver* evaporação da gota)
 Constante de reacção, 83-86, 95-96
 calculada pela teoria das colisões, 95
 directa, 104
 expressão empírica, 95 (*ver também* equação de Arrhenius)
 influência da pressão, 104, 107-109
 influência da temperatura, 95-96
 inversa, 104
 medição, 96
 relação com a constante de equilíbrio, 104
 Constante de taxa de queima da gota, 453, 455
 de hidrocarbonetos, 455
 de uma partícula de carbono, 544
 equivalente para fuel-óleos residuais, 501-502
 influência da temperatura ambiente, 460

- Constante do gás, 28
 Constante universal dos gases perfeitos, 28
 Consumo de energia (*ver energia*)
 Controlo de um processo de combustão
 pela cinética química, 367, 372, 504, 521, 534
 pela impulsão, 344, 346, 412-413
 pela quantidade de movimento, 344, 346, 412-413
 pela taxa de difusão, 321, 521, 534, 543-544
 Conversão catalítica Fischer-Tropsch, 189-190
 Conversores catalíticos, 20, 578, 589
 COSILAB, 286
 "Cracking", 166
 da fase gasosa, 497, 506-507, 607
 da fase líquida, 432, 497, 506-507
 na combustão de fuel-óleos residuais, 497, 506-507
 "Cracking" catalítico, 166, 168
 do carvão, 170
 do petróleo bruto, 182, 184-185
 "Cracking" térmico, 166, 168
 do carvão, 170-171
 do petróleo bruto, 182, 184-185
 Critério de Klimov-Williams, 367
 Decomposição de Favre, 402, 663-665
 Decomposição de Reynolds, 360-361, 402, 664
 Decomposição ponderada pela massa volúmica (*ver decomposição de Favre*)
 Deflagração, 235-236, 265
 Descolamento de chama, 312-316, 413-416
 altura, 411, 413-415
 velocidade crítica, 411
 Desintegração
 de um jacto de líquido, 463, 472-475
 de uma gota, 470-472
 de uma película de líquido, 463, 473-475
 Dessorção, 522
 Dessulfurização, 578-580
 Destilação, 182, 184, 188
 Detonação ("detonation"), 235-236, 265
 Detonação ("knocking"), 195, 216, 235-236, 489
 Diagrama de Borghi, 363, 365-366
 Diagrama de estabilidade de chama (*ver estabilização de chama*)
 Diâmetro de "quenching" (*ver "quenching"*)
 Diferença de potencial, 241, 532-533
 Difusão
 de calor (*ver transmissão de calor*)
 de massa, 273
 de radicais, 241, 277-278, 308, 314
 controlo (*ver controlo de um processo de combustão*)
 molecular, 321, 359
 ordinária, 128
 turbulenta, 359
 Difusibilidade mássica (*ver coeficiente de difusão de massa*)
 Difusibilidade térmica, 135, 277
 influência da pressão/temperatura, 289
 turbulenta, 369
 Difusor, 505, 549
 Digestor, 175-176
 Dióxido de azoto (NO₂), 20, 565, 581
 Dióxido de carbono (CO₂), 21, 167, 197, 416, 565, 569-570
 Dióxido de enxofre (SO₂), 20, 557, 565, 568, 578
 efeitos na saúde, 567-568, 571
 emissões, 20
 Dissipação viscosa, 137-138
 Dissociação, 45-46, 49-50
 Distância de "quenching" (*ver "quenching"*)
 Efeito de Dufour, 133
 Efeito de estufa, 20-21, 565, 569-570
 Efeito de Soret, 128

- total, 132
 Energia livre de Gibbs, 51, 53, 55-58
 de formação, 55
 sensível, 55
 Entalpia
 absoluta, 25, 36
 específica, 36-37, 42, 661
 de combustão, 37, 42
 padrão, 37, 43-44
 de formação, 25, 31, 35-36, 613
 de reacção, 37, 39-41, 48-49, 93
 padrão, 37, 49
 molar, 36
 relação com a energia interna, 42
 relação com a temperatura, 36, 334
 sensível, 25, 36
 Entropia, 51, 615-616
 Equação da continuidade (*ver equação de conservação da massa*)
 Equação de Arrhenius, 95
 forma modificada, 96
 Equação de balanço, 123 (*ver também equação de conservação*)
 da energia cinética, 647
 da energia potencial, 648
 Equação de Clausius-Clapeyron, 451
 Equação de conservação da energia, 132-133, 137-138
 em coordenadas
 cartesianas, 150-151
 cilíndricas, 153
 esféricas, 158
 resultante da decomposição de Favre, 665
 variável dependente
 energia interna específica, 133, 150, 647-648
 energia total específica, 132, 150
 entalpia específica, 137, 150-151, 153, 158, 649-650
 temperatura, 138, 151, 153, 158, 651-652
 Eficiência catalítica, 86
 Eficiência da combustão, 200, 504, 507, 523, 555
 Eficiência de remoção de partículas, 609-610
 Eficiência de remoção de SO_x, 579-580
 Emissões de poluentes, 20-22, 565-611
 CO (*ver monóxido de carbono*)
 CO₂ (*ver dióxido de carbono*)
 de partículas (*ver cenosferas; fuligem; partículas sólidas*)
 efeitos da poluição, 567-568
 fontes de emissão, 566
 mecanismos de formação, 575, 578, 581-583, 587, 605-607
 métodos de controlo, 575-611
 NO_x (*ver óxidos de azoto*)
 primários, 566
 secundários, 566
 SO_x (*ver óxidos de enxofre*)
 Energia
 cinética, 86, 92
 cinética turbulenta, 361, 666
 taxa de dissipação, 362, 666
 consumo, 14-19
 de activação, 92-93
 de Gibbs (*ver energia livre de Gibbs*)
 de ligação, 93
 equação de conservação (*ver equação de conservação da energia*)
 final, 16, 18-19
 fontes, 14-19
 interna
 de combustão, 42-44
 de formação, 42
 de reacção, 42
 específica, 42
 relação com a entalpia, 42
 mínima de ignição (*ver ignição*)
 primária, 14-15, 17-18
 produção, 2, 9, 11, 13-14, 16, 19-21, 572
 radiativa, 419, 423

- Equação de conservação da fracção de mistura, 144
em coordenadas
cartesianas, 151
cilíndricas, 153
esféricas, 158
modelada para escoamentos turbulentos, 667
resultante da decomposição de Favre, 665
- Equação de conservação da fracção mássica de um elemento, 654
- Equação de conservação da massa, 125-126
em coordenadas
cartesianas, 147
cilíndricas, 151
esféricas, 153
resultante da decomposição de Favre, 664
- Equação de conservação da massa de uma espécie, 126, 129-130
em coordenadas
cartesianas, 147, 149
cilíndricas, 152
esféricas, 153
resultante da decomposição de Favre, 664
- Equação de conservação da quantidade de movimento, 130-132
em coordenadas
cartesianas, 149
cilíndricas, 152
esféricas, 158
resultante da decomposição de Favre, 665
- Equação de conservação numa forma geral, 124-125
- Equação de Semenov, 231
- Equação de transporte (*ver também* equação de conservação)
da energia cinética turbulenta, 666
da taxa de dissipação da energia cinética turbulenta, 666
da variância da fracção de mistura, 667
- Equação dos gases perfeitos, 28
- Equilíbrio químico, 49-54, 64-66, 104
cálculo da composição, 55, 64-66, 70-75
critérios de equilíbrio, 50-51, 53-54
formulação do problema, 64-66
programas de cálculo, 66, 75
- Escalar conservado/estritamente conservado/passivo, 144-147
- Escalas de comprimento, 361-362
- Escalas de Kolmogorov, 362
- Escalas de tempo, 362, 366
- Escalas de velocidade, 362
- Escoamento estatisticamente estacionário, 360
- Esgotos, 163, 175, 203
- Espessura de chama (*ver* chama de pré-mistura laminar)
- Estabilização de chama, 310-316, 384-401, 422, 505
diagrama de estabilidade, 314-316
mecanismos de estabilização, 384
métodos de estabilização
chama piloto, 389
corpo não fuselado, 390-397
expansão, 384
fio quente, 389
jactos opostos, 389-390
rotação do ar de combustão, 389-390
num queimador de Bunsen, 310-315
num reactor de mistura perfeita, 379-381
teorias explicativas da estabilização de chama num corpo não fuselado, 392
- Estado de referência, 35
- Estado estacionário/quase estacionário (*ver* aproximação de estado estacionário)

- Estagiamento do ar, 588, 592, 595
- Estagiamento do combustível, 588, 595-598
- Estequiometria, 29-31
- Estrume, 163, 175, 203
- Etanol, 192-193
propriedades, 180, 196, 644
- Evaporação da gota, 432-438
constante de evaporação, 437-438
taxa de evaporação, 432, 436
tempo de evaporação, 437-438
- Excesso de ar, 31
- Explosão
limites (*ver* limites de explosão)
por ramificação em cadeia de radicais, 237-239
térmica, 223, 237, 241
- Extinção de chama
influência da intensidade de turbulência, 369, 371-372
num corpo não fuselado, 394-397, 403
num jacto, 413-416
num queimador de Bunsen, 308, 313, 315,
num reactor de mistura perfeita, 379-382
velocidade de extinção, 394-397, 403
de um jacto turbulento, 415-416
- Factor de Boltzmann, 92
- Factor pré-exponencial, 95
- Fermentação anaeróbica, 175
- Filtros de manga, 579, 609
- "Flamelets", 367
- Flutuação, 360, 402, 663
da fracção de mistura, 407
da massa volúmica, 407
da pressão, 600
intensidade (*ver* turbulência)
- Fluxo convectivo, 124, 130, 132
- Fluxo de calor, 132-133, 150, 449, 534
- Fluxo de condução de calor, 133
- Fluxo de difusão de massa, 126-128, 135, 443, 530
em coordenadas
cartesianas, 149
cilíndricas, 152
esféricas, 153
- Fluxo de massa, 125
de uma espécie, 126
- Fluxo difusivo, 124, 130
- Fluxo radiativo, 132, 138
- Fluxos escalares (*ver* fluxos turbulentos)
- Fluxos turbulentos, 406-407, 665-666
- Foguetão, 431, 496
- Fontes de energia (*ver* energia)
- Fontes de poluentes (*ver* emissões de poluentes)
- Força
centrífuga, 479, 609
coesiva, 470
de impulsão, 344
de inércia, 344
de resistência, 393
de tensão superficial, 470, 472, 474
disruptiva, 470
gravítica, 130
- Fornalhas, 262, 322, 431, 492, 505, 551, 589, 592, 597-598, 610-611
- Fornos, 11, 13, 42, 138, 196, 359, 419, 431
da indústria cimenteira, 422, 609
de fusão de vidro, 420-422
- Fracção de mistura, 144-147
distribuição espacial num jacto turbulento, 409
flutuações, 407
função densidade de probabilidade, 407-408, 667-669
relação com a entalpia específica, 147
relação com a fracção mássica de um elemento, 654
relação com a massa volúmica, 670
relação com a razão de equivalência, 146

- relação com a temperatura num sistema reactivo quimicamente simplificado, 338-340, 660-662
- relação com as fracções mássicas num sistema reactivo quimicamente simplificado, 335, 337
- valor médio, 667-668
- variância, 667-668
- Fracção mássica de um elemento, 653
- Fracção mássica de uma espécie, 26
- conversão para concentração molar, 29
- conversão para fracção molar, 27
- Fracção molar, 26
- conversão para concentração molar, 29
- conversão para fracção mássica, 27
- corrigida para um nível particular de $[O_2]$ nos produtos, 573-574
- em base húmida / seca, 573-574
- Fracção volúmica (ver fracção molar)
- Frente de chama
- numa chama de difusão, 327, 342
- espessura, 327
- numa chama de pré-mistura, 310
- espessura (ver chama de pré-mistura laminar)
- Frequência de colisão, 89, 91-92
- Fuel-óleo, 7, 13, 163, 196, 587
- propriedades, 196-198
- residual, 196
- combustão, 497, 501-508
- produção a partir do petróleo, 182, 184
- Fuligem, 195, 265
- emissões, 316, 608
- formação, 316, 419, 505-507, 607-608
- oxidação, 608
- radiação emitida, 416
- Função de Gibbs (ver energia livre de Gibbs)
- Função de Helmholtz, 51, 53
- Função de Shvab-Zeldovich (ver escalar conservado)
- Função densidade de probabilidade da fracção de mistura (ver fracção de mistura)
- Gás azul (ver gás de água carburado)
- Gás de água carburado, 171-172, 174, 179
- Gás de alto forno, 169, 174, 179
- Gás de ar, 170-171, 174, 179
- Gás de cidade, 169, 174, 179
- Gás natural, 164-166, 174
- composição química, 165-166
- consumo, 11-13
- distribuição por sector de actividade, 18-19
- evolução, 15-17
- limites de flamabilidade, 305-306
- propriedades, 177-178
- reservas, 11-12
- sintético (ver biogás)
- Gaseificação do carvão, 170
- Gaseificação termoquímica, 175
- Gases com efeito de estufa (ver efeito de estufa)
- Gases de refinaria, 174, 179
- Gases do petróleo liquefeitos (ver GPL)
- Gases manufacturados, 164, 169-175
- propriedades, 179
- Gases sintéticos (ver gases manufacturados)
- Gasóleo, 7, 12-13, 163, 195, 488-489
- produção a partir de xistos betuminosos, 191
- produção a partir do petróleo bruto, 182, 184, 192, 194
- propriedades, 196, 198
- Gasolina, 7, 12, 163, 195, 488
- produção a partir de gases sintéticos, 189
- produção a partir de xistos betuminosos, 191

- produção a partir do carvão, 189
- produção a partir do petróleo bruto, 182, 184, 192, 194
- propriedades, 196, 198
- tendência para detonar, 194-195
- Gotas (ver atomização; combustão da gota; evaporação da gota)
- GPL, 166, 168-169
- propriedades, 177-178
- Halogéneos, 306-307, 565
- HC (ver hidrocarbonetos não queimados)
- Hidrocarbonetos, 164-166, 168-169, 176-177, 181-182, 191-192, 194-195
- alifáticos, 166
- aromáticos, 166, 194
- etilénicos (ver alcenos)
- não queimados, 20, 565, 575, 578
- parafínicos (ver alcanos)
- propriedades, 180, 643-644
- Hidrocarbonização, 189
- Hidrogaseificação, 172
- Hidrogenação, 184-186, 188-189
- Hidrogénio
- limites de explosão, 238
- mecanismo de reacção, 119
- propriedades, 180, 289, 620-621
- utilização como combustível, 167
- Hipótese de Boussinesq, 403
- Ignição, 215-257
- contínua, 389
- critérios para ocorrência, 241-242
- energia mínima, 241-248, 254
- relação com a distância de "quenching", 245, 248
- espontânea, 215-240
- condições críticas de ocorrência, 234
- num sistema homogéneo e adiabático, 217-218, 222-225
- num sistema homogéneo e não adiabático, 225-228-232
- num sistema não homogéneo e não adiabático, 232-234
- forçada, 215-216, 241-257
- num motor de explosão (ver motor de explosão)
- num motor Diesel (ver motor Diesel)
- por compressão adiabática da mistura, 241
- por contacto com uma superfície quente, 247-248, 254-257
- por faísca, 241-248, 254
- por uma chama piloto, 389
- temperatura de (auto-), 194, 229-230, 234, 237
- tempo de (atraso à), 216, 223-225, 239-240
- Incêndios, 7, 216, 419
- Incêndios florestais, 219-221
- Incineração, 2, 14, 559-560
- Incineradoras, 12-13, 559-560, 566
- Índice de cetano, 194-195
- Índice de emissão, 573
- Índice de expansão ("swelling index"), 206, 209
- Índice de octano, 166, 184, 192, 194-195
- Índice de trituração de Hardgrove, 209
- Índice de Wobbe, 176-177
- Injecção de água ou vapor para controlo das emissões de NO_x , 588, 591-592
- Injecção de ar adicional, 599
- Jacto isotérmico, 322-327
- ângulo de dispersão, 326
- equações de conservação, 324
- fronteira, 323
- laminar, 322-327
- semi-espessura, 325-326
- taxa de dispersão, 326, 406
- turbulento, 402-406
- Jacto laminar com combustão, 327-353
- comprimento de chama, baseado na solução para jacto isotérmico, 330
- definição, 328
- factores de influência, 346-353

- solução de Burke-Schumann, 342
 solução de Fay, 343
 solução de Roper, 344-346
 equações de conservação, 333-334
 estrutura da chama, 327-328, 330
 Jacto turbulento com combustão, 406-409
 comprimento de chama, 409-413
 definição, 410
 descolamento (ver descolamento de chama)
 equações de conservação, 408
 radiação, 416, 419, 423
 Jacto turbulento isotérmico, 402-406
 JANAF (ver tabelas JANAF)
 "Knock" ou "knocking" (ver detonação; motor de explosão)
 Legislação nacional sobre emissões, 603-606
 Lei da soma das energias (ver lei de Hess)
 Lei de Fick, 128
 Lei de Fourier, 133
 Lei de Hess, 39
 Lei do D^2 , 497, 501
 • para combustão da gota, 453
 • para evaporação da gota, 437
 Lei dos gases perfeitos (ver equação dos gases perfeitos)
 Leis da termodinâmica (ver termodinâmica)
 Leito fluidizado (ver carvão; caldeira de combustão em leito fluidizado)
 Lenhite (ver carvão)
 Limites de explosão
 por ramificação em cadeia de radicais, 237-239
 térmica, 231-232
 Limites de flamabilidade, 177-178, 300, 305-307
 factores de influência da impulsão, 300, 305-307
 tabela, 178-180, 289
 Limites de inflamabilidade (ver limites de flamabilidade)
 Liquefacção do carvão (ver carvão)
 Lixo, 7, 199
 Madeira, 7, 14-15, 163, 199, 203-204
 propriedades, 199-200, 211
 Maltenos, 502-503
 Massa molar, 27
 Matéria volátil, 170, 200, 497, 514-516, 556
 Mecanismo com óxido nitroso, 581, 583, 587
 Mecanismo de Fenimore, 581
 Mecanismo de reacção, 83, 100, 118
 do hidrogénio, 119
 Mecanismo de Zeldovich, 111-112, 117, 581-583
 estendido, 582
 Mecanismo do combustível, 582, 587
 Mecanismo imediato (ver mecanismo de Fenimore)
 Mecanismo térmico (ver mecanismo de Zeldovich)
 Metais pesados, 181, 194-195, 597
 Metano, 165
 propriedades, 180, 289, 643-644
 Metanol, 189, 193
 propriedades, 180, 196, 289, 644
 Métodos experimentais em equipamentos de combustão, 519-520
 Métodos ópticos de visualização de chama
 "schlieren", 269
 "shadowgraph", 269
 Mistura reactiva
 estequiométrica, 30
 pobre, 31, 145
 rica, 31, 145
 Modelo de turbulência, 403-404, 665-667
 comprimento de mistura, 404-405
 fecho de primeira ordem, 665

- fecho de segunda ordem, 665
 modelo $k-\epsilon$, 665-667
 Momento linear (ver quantidade de movimento)
 Monóxido de azoto (NO), 20, 72, 581
 (ver também óxidos de azoto)
 mecanismos de formação, 111-112, 117, 581-583,
 Monóxido de carbono (CO), 20,
 524-525, 536, 540, 542, 565-566, 587
 efeitos na saúde, 567-568, 571
 emissões, 578, 588-589, 591-592,
 594-595, 600, 610-611
 mecanismo de formação, 575
 propriedades, 178, 180
 Motor de combustão interna, 6, 11-12,
 42, 137, 195, 359, 431, 488-489, 492,
 589
 Motor de explosão, 12, 195, 241, 262,
 488-490
 auto-ignição, 195
 câmara de combustão, 216, 262
 detonação ("knocking"), 194,
 235-236, 489-490
 emissões, 575, 578, 607
 ignição, 216
 Motor de ignição por compressão (ver motor Diesel)
 Motor Diesel, 6, 12-13, 193, 195-196,
 262-263, 322, 488-490, 578
 câmara de combustão, 215, 419
 emissões, 567-568, 607-608
 ignição espontânea, 215-216, 390
 N_2O (ver óxido nitroso)
 Nafta, 184
 NO (ver monóxido de azoto)
 NO térmico (ver mecanismo de Zeldovich)
 NO_2 (ver dióxido de azoto)
 NO_x (ver óxidos de azoto)
 Número de combustão em grupo, 494
 Número de Damköhler, 366
 Número de Froude, 344-345, 412
 Número de Karlovitz, 366
 Número de Lewis, 135, 137
 Número de Nusselt, 256, 459, 544
 Número de Ohnesorge, 471
 Número de Prandtl, 135
 turbulento, 407, 666, 668
 Número de Reynolds, 325, 343, 363,
 415, 460, 494
 turbulento, 363
 Número de rotação do ar, 549-551
 Número de Schmidt, 135
 turbulento, 407
 Número de Sherwood, 459, 544
 Número de Spalding (ver número de transferência)
 Número de "swirl" (ver número de rotação do ar)
 Número de transferência
 para combustão da gota, 452
 para combustão da partícula de carbono
 modelo de duas camadas, 543
 modelo de uma camada, 532
 para evaporação da gota, 435
 Número de Weber, 470
 crítico, 471-472
 Número do escoamento, 484
 Olefinas (ver alcenos)
 Óleo de origem animal, 191
 Óleo de xistos betuminosos, 191
 Óleo vegetal, 191, 193
 Onda de combustão (ver deflagração; detonação, "detonation")
 Ordem de reacção, 84
 "Overfire air" (ver injeção de ar adicional)
 Óxidos de azoto (NO_x) 20, 565-566, 581
 efeitos na saúde, 567, 571
 emissões, 20, 197, 578, 581-611
 influência da temperatura adiabática de chama, 74
 métodos de controlo, 587-592,
 595-602, 607-611
 na combustão de fuel-óleos residuais, 507

- mecanismos de formação, 581 (*ver também* mecanismo de Zeldovich; mecanismo de Fenimore; mecanismo do combustível)
- queimadores com baixas emissões, 598-600
- Oxidos de enxofre (SO_x), 566, 578-580, 587 (*ver também* dióxido de enxofre)
- métodos de controlo das emissões, 568-580
- Oxido nitroso (N₂O), 581, 583, 587
- Ozono, 20, 566
- Parafinas (*ver* alcanos)
- Partícula de carbono (*ver* combustão de uma partícula de carbono)
- Partículas (*ver* cenosferas; partículas sólidas)
- Partículas de carvão (*ver* partículas sólidas)
- Partículas de fuligem (*ver* fuligem)
- Partículas sólidas, 20, 587
- aquecimento, 514-515
- de carvão, 170-171, 513-514, 517, 521, 549-558
- efeitos na saúde, 568, 571-572
- emissões, 20-21, 197, 566, 607-611
- em leito fluidizado, 557-558, 580
- em suspensão, 13, 544, 549-558, 568, 571-572
- secagem, 514-515
- volatilização, 514-516 (*ver também* biomassa; carvão)
- PCI (*ver* poder calorífico inferior)
- PCS (*ver* poder calorífico superior)
- PER, 66, 70
- Petróleo bruto, 163, 179, 181-187, 192-196
- aromático, 194
- combustíveis gasosos derivados, 174
- consumo, 9-11
- distribuição por sector de actividade, 18-19
- evolução, 15-17
- nafténico, 194
- parafínico, 192
- reservas, 9-10
- sintético, 189, 191
- Pilha de combustível, 167, 173
- Pirólise, 170-171, 188
- Poder calorífico, 43-44
- inferior, 43
- superior, 44
- Poluentes (*ver* emissões de poluentes; cenosferas; fuligem; dióxido de azoto; dióxido de enxofre; monóxido de carbono; monóxido de azoto; óxidos de azoto; ozono; partículas sólidas)
- Ponto de equilíbrio estável / instável / meta-estável, 229
- Ponto de fumo, 195
- Ponto estacionário (*ver* ponto de equilíbrio)
- Porosidade, 181, 518
- Potencial gravítico, 132, 648
- Potencial químico, 53-54
- Precipitador electrostático, 556-557, 609
- Pré-exponencial (*ver* factor pré-exponencial)
- Pressão parcial, 28
- Princípio de conservação da energia (*ver* conservação da energia, equação de conservação da energia)
- Princípio de conservação da massa (*ver* conservação da massa, equação de conservação da massa)
- Princípio de conservação da quantidade de movimento (*ver* conservação da quantidade de movimento, equação de conservação quantidade de movimento)
- Princípio de Le Châtelier, 62-63
- Processo quase-estacionário, 433
- Produção de energia (*ver* energia)
- Produto tensorial, 130, 656-659
- Produtos da reacção, 29
- Propano, 165-166, 168
- propriedades, 180, 289, 643-644

- Propriedades extensivas / intensivas, 37
- "Prompt"-NO (*ver* óxidos de azoto, mecanismo de Fenimore)
- PSR, 377
- Quantidade de movimento
- controlo (*ver* controlo de um processo de combustão)
- de um jacto, 325
- equação de conservação (*ver* equação de conservação da quantidade de movimento)
- "QuarI" (*ver* difusor)
- Queimador
- com baixas emissões de NO_x, 588, 598-600
- de Bunsen, 263-265, 268-269 (*ver também* estabilização de chama)
- limites de operação, 314-315
- de chama plana, 272-274
- industrial, 241, 390, 589
- "Quenching", 308
- diâmetro, 308
- distância, 245, 308-310
- factores de influência, 310-311
- tabela, 289
- Querosene, 7, 13, 163, 195
- produção a partir do petróleo bruto, 182, 184, 192
- propriedades, 198
- Radiação, 132, 264-265
- devida à fuligem (*ver* fuligem)
- emitida por uma chama, 416, 419, 423
- fluxo (*ver* fluxo radiativo)
- Radicais, 82
- Raio crítico (para a ocorrência de ignição), 242-243
- Razão de equivalência, 30
- relação com o (coeficiente de) excesso de ar, 31
- Reacção química
- bimolecular, 84-85
- de fim de cadeia, 119, 237-239
- de início de cadeia, 118, 238
- de propagação de cadeia, 118, 238
- de quebra de cadeia (*ver* de fim de cadeia)
- de ramificação de cadeia, 119, 237-239
- directa, 99
- elementar, 82
- em cadeia, 118-119
- endotérmica, 50, 62-63, 93
- exotérmica, 37, 50, 62, 93
- global, 29, 82
- heterogénea, 238, 497, 522-523
- inversa, 99
- taxa (*ver* taxa de reacção)
- trimolecular, 84-85
- unimolecular, 84
- Reactor de Longwell, 375
- Reactor de mistura perfeita, 372-384
- carga química, 379, 381-382
- crítica, 383
- conceito, 372-374
- condições de funcionamento e de estabilidade, 380-384
- extinção, 379-382
- modelo matemático
- detalhado, 376-377
- simplificado, 377-380
- rendimento, 378, 383-384
- Reagentes, 29
- "Reburning", 588, 595-598, 602
- Recirculação de produtos da combustão, 74, 588-591, 593
- taxa de recirculação, 589, 593
- Recuperador de calor, 74, 420
- Redução catalítica selectiva, 588, 601-602
- Redução não catalítica selectiva, 588, 600-602
- Refinaria, 182
- Reformação ("reforming"), 166, 182, 184, 186
- Regenerador, 420

- Regimes de combustão numa chama de pré-mistura turbulenta, 367
- Regime quase-estacionário (ver processo quase-estacionário)
- Resíduo carbonoso, 170, 201, 497, 608
classificação morfológica, 518
combustão, 514-515, 518, 521-523
ignição, 554
- Resíduos
agrícolas, 203, 557
animais, 163, 174, 203
florestais, 206, 557
industriais, 2, 13, 163, 174, 203
sólidos-urbanos, 2, 13, 163, 174, 203, 557
vegetais, 174
- Resistência
aerodinâmica, 393, 470
associada à cinética química, 532-534
associada à difusão de massa, 532-534
- Retorno de chama, 308, 312-316
gradiente, 313-314
- Riqueza da mistura (ver razão de equivalência)
- Rotação do ar (ver estabilização de chama, rotação do ar de combustão)
- RPC (ver recirculação de produtos da combustão)
- RUN-IDL, 286
- "Schlieren" (ver métodos ópticos de visualização de chama)
- "Shadowgraph" (ver métodos ópticos de visualização de chama)
- Simulação computacional de equipamentos de combustão, 526-528
- Sistema reactivo quimicamente simplificado, 48-49, 338
- SMD (ver atomização, diâmetro médio das gotas)
- Solução de Burke-Schumann, 341-342
- SO₂ (ver dióxido de enxofre)
- SO₃ (ver óxidos de enxofre)
- SO_x (ver óxidos de enxofre)
- Sprays (ver também atomização; combustão de sprays)
ângulo, 482, 484
padrão, 482-483
- STANJAN, 75
- "Swirl" (ver estabilização de chama, rotação do ar de combustão)
- Tabelas JANAF, 35, 57
- Taxa de combustão (ver combustão da gota; combustão de uma partícula de carbono)
- Taxa de deformação, 414, 666
- Taxa de difusão no controlo de um processo de combustão (ver controlo de um processo de combustão)
- Taxa de dispersão (ver jacto isotérmico)
- Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta (ver energia cinética turbulenta)
- Taxa de dissipação escalar, 668
- Taxa de libertação de calor (ver taxa de libertação de energia)
- Taxa de libertação de energia, 229, 247, 286, 300, 309, 379, 381, 419
- Taxa de mistura, 359, 367, 372, 376
- Taxa de perda de calor, 229, 200, 309
- Taxa de reacção, 83-102, 126
calculada pela teoria das colisões, 93-95
controlo (ver controlo de um processo de combustão)
de uma reacção elementar, 84-86
de uma reacção global, 83
de uma reacção heterogénea, 522-523
em unidades do sistema internacional, 96-98
influência da temperatura, 98-99
num sistema com volume variável, 86-87
para um mecanismo de reacção genérico, 102

- para um mecanismo de reacção simples, 100
- Tecnologia e ciência da combustão, 4-6
- Temperatura adiabática de chama
a pressão constante, 44-46
a volume constante, 46, 48
factores de influência, 70-75
programas de cálculo, 66
- Temperatura de auto-ignição (ver ignição)
- Temperatura de escoamento, 194
- Temperatura de ignição (ver ignição)
- Temperatura de inflamação, 194
- Tempo de (atraso à) ignição (ver ignição)
- Tempo de combustão (ver combustão de uma partícula de carbono; combustão da gota)
- Tempo de evaporação (ver evaporação da gota)
- Tempo de residência, 72
- Tensões de Reynolds, 403, 665-666
- Tensor, 656-659
das tensões moleculares, 130, 149
das tensões viscosas, 130
desviador das tensões, 130, 149, 152, 153
- Teorema da divergência, 125, 376-377
- Teorema de Gauss (ver teorema da divergência)
- Teoria cinética dos gases, 91, 404
- Teoria da combustão em grupo (ver combustão de sprays)
- Teoria da película, 455, 459-460, 544
- Teoria das colisões, 89, 91, 95
- Termodinâmica
1ª lei, 31, 37, 39, 42, 50, 217
2ª lei, 50
- Termoquímica, 25-75
- Transição de regime laminar para turbulento, 411
- Transmissão de calor, 264, 284, 308, 314, 392, 432, 515
- Trióxido de enxofre, 578 (ver também óxidos de enxofre)
- Triturabilidade, 209
- Turbilhões, 359, 361-362, 366-367
- Turbina de gás, 6, 13, 22, 195, 375, 498-500
câmara de combustão, 11, 42, 322, 359, 389-390, 419, 431, 492, 496, 498-500, 594
zona de diluição, 499
zona intermédia, 499
zona primária, 499
emissões, 578, 591-592, 599-600, 607
ignição, 241
- Turbocompressor, 490
- Turboreactor, 422
- Turbulência, 359, 363, 366-367, 369
escalas, 361-363 (ver também escalas)
intensidade, 360, 371-372
isotrópica, 361
modelo (ver modelo de turbulência)
- Turfa (ver carvão)
- Ureia, 600-601
- Valor médio, 360, 402, 663-664
da massa volúmica, 670
da taxa de reacção, 667
da temperatura, 669
das fracções mássicas das espécies, 669
de Favre, 402, 663
de Reynolds, 663
ponderado pela massa volúmica (ver valor médio de Favre)
- Vanádio, 194-196, 503
- Veículos automóveis, 12, 20-21, 488-490, 566, 589
- Veículos motorizados, 192, 196
- Velocidade absoluta, 126-127
- Velocidade de difusão mássica, 126
- Velocidade de extinção de chama (ver extinção de chama)

- Velocidade de propagação de chama
 laminar
 definição, 263–264
 factores de influência, 284, 288, 290, 295–299
 métodos de cálculo
 correlações empíricas, 288, 290, 295
 métodos numéricos, 285–288
 teoria de difusão de Tanford e Pease, 277–278
 teoria de Zeldovich, Frank-Kamenetskii e Semenov, 278–285
 teoria térmica de Mallard e Le Châtelier, 274–277
 teorias de difusão, 273, 278
 teorias globais, 273
 teorias térmicas, 273, 278
 métodos de medição, 265, 268–273
 tabela, 289
 Velocidade de propagação de chama
 turbulenta, 369–372
 Velocidade relativa, 126
- Viscosidade
 cinemática, 135
 efectiva, 405–406, 668
 laminar, 362, 404–406
 molecular (ver viscosidade laminar)
 turbulenta ou turbilhonar, 404–407, 665–666
 Volatilização (ver biomassa; carvão; partículas sólidas)
 Volume de controlo, 124–125, 144, 688
 Xistos betuminosos, 181, 185, 187–189, 191
 Zona de pré-aquecimento numa chama de pré-mistura, 264, 274, 276, 278, 280–281, 286
 Zona de reacção numa chama de pré-mistura, 264, 274, 276, 278, 280–281, 286
 Zona de recirculação, 384, 389–394, 505–506, 549–550, 553
 Zona escura numa chama de pré-mistura, 264
 Zona luminosa numa chama de pré-mistura, 264, 269



Os autores desejam agradecer às seguintes pessoas, organizações e editoras a permissão dada para reproduzir ou adaptar figuras e/ou tabelas das suas publicações neste livro:

- Professor J.L.T. Azevedo, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal, pelas figuras incluídas na caixa "Simulação computacional de equipamentos de combustão" nas páginas 526 e 527.
- Dr. F. Birol, International Energy Agency, Paris, França, pelas Figuras 1.5, 1.11, 1.15 e 1.16 de "World Energy Outlook 2004", OECD/IEA (2004).
- Professor M.A. Delichatsios, Universidade de Ulster, Belfast, Reino Unido, pela Figura 9.20 de "Transition from Momentum to Buoyancy-Controlled Turbulent Jet Diffusion Flames and Flame Height Relationships" de M.A. Delichatsios, Combustion and Flame, Vol. 92, pp. 349–364 (1993) e pela Figura 9.23 de "Turbulent Flow Characterization and Radiation from Gaseous Fuel Jets" de M.A. Delichatsios, G.H. Markstein, L. Orloff e J. de Ris, Relatório Final, GRI 88/0100, Gas Research Institute (1988).
- Professor D. Kretschmer, Universidade de Laval, Québec, Canada, pelas Figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.14, 5.15 e 5.16 e Tabelas 5.7 (parte), 5.13 e 5.17 (parte) de "Gas Turbine Fuels and Their Influence on Combustion" de J. Odgers e D. Kretschmer, Abacus Press (1986).
- Dr. J. A. Miller, Sandia National Laboratories, Livermore, Estados Unidos da América, pela Tabela A2.1 de "The Chemkin Thermodynamic Data Base" de R.J. Kee, F.M. Rupley e J.A. Miller, Relatório SAND87-8215B (1987).
- Professor R.D. Reitz, Universidade de Wisconsin-Madison, Madison, Estados Unidos da América, pela Figura 10.14 de "Atomization and other Breakup Regimes of a Liquid Jet", Tese de Doutoramento, Universidade de Princeton, Estados Unidos da América (1978).

- Professor P.D. Ronney, Universidade da Califórnia (Sul), Los Angeles, Estados Unidos da América, pela Figura 9.4 de "Some Open Issues in Premixed Turbulent Combustion" de P.D. Ronney, em "Modeling in Combustion Science", J.D. Buckmaster e T. Takeno (editores), Lecture Notes in Physics, Vol. 449, Springer-Verlag, pp. 3-22 (1995).
- Professor J.P. Smith, Universidade de Utah, Salt Lake City, Estados Unidos da América, pela Tabela 5.17 (parte) de "Coal Combustion and Gasification" de L.D. Smoot e P.J. Smith, Plenum Press (1985).
- Professor D.B. Spalding, CHAM - Combustion, Heat and Momentum, Londres, Reino Unido, pelas Figuras 9.14 e 9.16 de "Combustion and Mass Transfer" de D.B. Spalding, Pergamon Press (1979) e pela Figura 9.15 de "Some Fundamentals of Combustion" de D.B. Spalding, Butterworths (1955).
- Professores J. Warnatz, Universidade de Heidelberg, Heidelberg, Alemanha, U. Maas, Universidade de Karlsruhe, Karlsruhe, Alemanha e R.W. Dibble, Universidade da Califórnia, Berkeley, Estados Unidos da América, pela Figura 3.6 e Tabela 3.3 de "Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation" de J. Warnatz, U. Maas e R.W. Dibble, Springer-Verlag (1996).
- American Chemical Society, Washington, Estados Unidos da América, pela Figura 9.8 de "High Temperature Reaction Rates in Hydrocarbon Combustion" de J.P. Longwell e M.A. Weiss, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 47, pp. 1634-1643 (1955).
- American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, Estados Unidos da América, pela Figura 6.7 de "Fuel Droplet Burning Rates in a Combustion Gas Environment" de G.M. Faeth e R.S. Lazar, AIAA Journal, Vol. 9, pp. 2165-2171 (1971).
- American Institute of Physics, Nova York, Estados Unidos da América, pelas Figuras 6.7 e 6.11 de "Ignition of Explosive Gas Mixtures by Electric Sparks. 2. Minimum Ignition Energies and Quenching Distances of Mixtures of Methane, Oxygen and Inert Gases" de M.V. Blanc, P.G. Guest, G. von Elbe e B. Lewis, Journal of Chemical Physics, Vol. 15, pp. 798-802 (1947).
- American Society of Mechanical Engineers, Nova York, Estados Unidos da América, pela Figura 12.5 de "An Historical Overview of Emission-Control Techniques for Spark Ignition Engines: Part B - Using Catalytic Converters" de J.R. Mondt em "History of the Internal Combustion Engine", E.F.C. Sommerscales e A.A. Zagotta (editores), ICE-Vol. 8 (1989).
- Elsevier Limited, Oxford, Reino Unido, pelas Figuras 6.8, 6.10, 7.16, 7.17, 7.20, 7.21 e 7.22 de "Combustion, Flames and Explosions of Gases" de B. Lewis e G. von Elbe, Academic Press (1987), pelas Figuras 7.5, 7.6, 7.8, 7.13, 7.19, 7.23, 7.25 e 9.1 e Tabela 6.1 (parte) de "Combustion" de I. Glassman, Academic Press (1996), pela Figura 7.11 de "Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion" de C.K. Westbrook e F.L. Dryer, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 10, pp. 1-57 (1984), pelas Figuras 10.7, 10.8 e 10.12 de "Combustion of Liquid Fuel Sprays" de A. Williams, Butterworths (1990), pela Tabela 11.1 de "The Effects of Pressure on Coal Reactions During Pulverised Coal Combustion and Gasification" de T.F. Wall, G.S. Liu, H.W. Wu, D.G. Roberts, K.E. Benfell, S. Gupta, J.A. Lucas e D.J. Harris, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 28, pp. 405-433 (2002), pela figura incluída na caixa "Combustão sem chama visível" na página 593 de "Flameless

- Oxidation to Reduce Thermal NO-Formation" de J.A. Wüning e J.G. Wüning, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 23, pp. 81-94 (1997) e pela Tabela 12.3 de "Carbon Formation in Pre-mixed Flames" de J.C. Street e A. Thomas, Fuel, Vol. 34, pp. 4-36 (1955).
- Energy Information Administration, Washington, Estados Unidos da América, pelas Figuras 1.2, 1.3, 1.4, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 1.10, 1.12, 1.13 e 1.17 de "International Energy Outlook 2006", Relatório DOE/EIA-0484 (2006).
- Environmental Protection Agency, Washington, Estados Unidos da América, pelas Figuras 12.11 e 12.12 de "Nitrogen Oxide Control for Stationary Combustion Sources" de T. Beggs, EPA/625/5-86/020 (1986).
- International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Áustria, pela Figura 1.14 de "Global Energy Perspectives" de World Energy Council & International Institute for Applied Systems Analysis (1998).
- John Wiley & Sons, West Sussex, Reino Unido, pelas Figuras 7.3, 7.4, 7.9, 7.10 e 8.2 de "Principles of Combustion" de K.K. Kuo (1986) e pela Figura 12.1 de "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution" de J.H. Seinfeld (1986).
- John Zink Company, LLC, Oklahoma, Estados Unidos da América, pela Figura 5.11 e Tabelas 5.2, 5.5, 5.7 (parte) e 5.8 (parte) de "Fuels" de T. Dark, J. Ackland e J. White, capítulo 5 em "The John Zink Combustion Handbook", C.E. Baukal e R. Schwartz (editores), CRC Press LLC (2001).
- Marcel Dekker, através do agente Copyright Clearance Center, Danvers, Estados Unidos da América, pelas Figuras 5.1, 5.2 e 5.10 e Tabela 5.10 de "Applied Combustion" de E.L. Keating (1993).
- Maney Publishing, Leeds, Reino Unido, pelas Figuras 10.29 e 10.31 de "Single Drop Behaviour of Heavy Fuel Oils and Fuel Oil Fractions" de P. Lightman e P.J. Street, Journal of the Institute of Energy, Vol. 56, pp. 3-11 (1983).
- McGraw-Hill Companies, Nova York, Estados Unidos da América, pela Figura 10.11 e Tabelas 5.1, 5.9, 5.11 e 5.14 de "Combustion Engineering" de G.L. Borman e K.W. Ragland (1998) e pelas Figuras 8.4, 8.9, 8.10, 8.11, 8.12, 9.3 e 9.17 e Tabelas 6.2, A3.4 e A3.5 de "An Introduction to Combustion - Concepts and Applications" de S.R. Turns (2000).
- Monitor - Projectos e Edições, Lda., Lisboa, Portugal, pelas Figuras 5.3, 5.12, 11.9, 11.13 e 11.14 de "Guia da Energia" de J. Ramage (2003).
- Oil Gas Publisher, Hamburgo, Alemanha, pelas Figuras 10.30 e 10.33 de "Clean Combustion of Heavy Fuels" de F.T. Kelly, J.P. Liddy, H. Sutherland, G.W. Sutton e D.M. Whitehead, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, Vol. 42, pp. 408-412 (1989).
- Springer Science and Business Media, Heidelberg, Alemanha, pela Figura 3.6 e Tabela 3.3 de "Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation" de J. Warnatz, U. Maas e R.W. Dibble, Springer-Verlag (1996).
- The Combustion Institute, Pittsburgh, Estados Unidos da América, pela Figura 6.6 de "Resolution of Gas Phase and Surface Combustion Chemistry into Elementary Reactions" de J. Warnatz, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 24, pp. 553-579 (1992), pela Figura 7.12 de "Burning Velocities of Methane with Nitrogen-Oxygen, Argon-Oxygen, and Helium-Oxygen Mixtures" de W.H. Clingman, R.S. Brokaw e R.N. Pease, Proceedings of

- the Combustion Institute, Vol. 4, pp. 310-313 (1953), pela Figura 7.14 de "Influence of Molecular Structure of Hydrocarbons on Rate of Flame Propagation" de T.W. Reynolds e M. Gerstein, Proceedings of the Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, pp. 190-194 (1949), pela Figura 7.24 de "Quenching, Flash-back, Blow-off - Theory and Experiment" de K. Wohl, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 4, pp. 68-89 (1953), pela Figura 9.5 de "Lewis Number Effects on Turbulent Burning Velocity" de R.G. Abdel-Gayed, D. Bradley, M.N. Hamid e M. Lawes, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 20, pp. 505-512 (1984), pela Figura 9.18 de "Diffusion in Laminar Flame Jets" de H.C. Hottel e W.R. Hawthorne, Proceedings of the Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, pp. 254-266 (1949), pela Figura 9.19 de "Diffusion Flames" de K. Wohl, C. Gazley e N. Kapp, Proceedings of the Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, pp. 288-300 (1949), pela Figura 10.13 de "Structure and Atomization Properties of Dense Turbulent Sprays" de G.M. Faeth, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 23, pp. 1345-1352 (1990), pelas Figuras 10.26 e 10.27 de "Internal Group Combustion of Liquid Droplets" de H.H. Chiu, H.Y. Kim e E.J. Croke, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 19, pp. 971-980 (1982) e pelas Figuras 12.8, 12.13 e 12.14 e Tabela 12.2 de "Control of Combustion-Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation" de C.T. Bowman, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 24, pp. 859-878 (1992).
- The Royal Society, Londres, Reino Unido, pela Figura 10.15 de "A Photographic Investigation into the Disintegration of Liquid Sheets" de N. Dombrowski e R.P. Fraser, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 247, pp. 101-130 (1954).

Nalguns casos pontuais, apesar de ter sido tentado, não foi possível identificar os detentores dos direitos das figuras e/ou tabelas. Agradece-se que qualquer informação que permita essa identificação seja comunicada aos autores.