



*Simulação Numérica de Escoamento Reativo em  
Motor-Foguete com Refrigeração Regenerativa*

Projeto CFD-5 apoiado pela  
Agência Espacial Brasileira (AEB)  
Anúncio de Oportunidades 01/2004 do Programa UNIESPAÇO  
Tema: Veículos Espaciais  
Tópico: Processos de Combustão em Motores-Foguete

## **Projeto CFD-5: relatório técnico 2; programa Gibbs 1.3**

### **TAXA FINITA PROPRIEDADES DE TRANSPORTE**

(Disponível em <ftp://ftp.demec.ufpr.br/cfd/projetos/cfd5>)

**Carlos Henrique Marchi**, Dr. Eng. Mec.  
**Luciano Kiyoshi Araki**, Eng. Mec.

Universidade Federal do Paraná (UFPR)  
Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC)

Curitiba, 8 de fevereiro de 2006.

## RESUMO

Este relatório 2 do Projeto CFD-5 está dividido em dois capítulos que complementam a teoria e os resultados do programa Gibbs, versão 1.3, abordados no primeiro relatório.

No capítulo 1, apresenta-se a teoria usada no programa Gibbs 1.3 para calcular as taxas de geração de massa das espécies envolvidas numa reação química com taxa finita de reação. São apresentados os seis modelos reativos disponíveis e o modelo numérico usado para resolvê-los. Os seis modelos reativos contêm de quatro a dezoito reações elementares, com seis ou oito espécies químicas ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ) envolvidas em reações do propelente  $H_2/O_2$ . São feitas comparações dos resultados das taxas de geração de massa das espécies fornecidos pelos seis modelos do programa Gibbs 1.3.

No capítulo 2, apresenta-se a teoria usada no programa Gibbs 1.3 para calcular a viscosidade ( $\mu$ ) e a condutividade térmica ( $k$ ) congelada para mistura de gases. São feitas comparações dos resultados de  $\mu$  e  $k$  fornecidos pelos programas Gibbs 1.3 e CEA da NASA.

Nos dois capítulos são considerados seis problemas com a temperatura variando entre 600 e 4000 K e a pressão entre 0.02 e 200 bar, para a razão em massa oxidante/combustível na condição estequiométrica dos reagentes  $H_2/O_2$ . Com base nas comparações realizadas, verificou-se que: (1) os valores obtidos para as taxas de geração de espécies são fortemente dependentes do modelo reativo adotado; (2) mesmo para modelos com igual número de espécies ou de reações, os resultados podem ser muito diferentes; (3) a grosso modo, o tempo de computação está diretamente ligado ao número de reações do modelo de taxa finita de reação empregado; (4) em geral, o erro relativo entre os resultados do programa Gibbs e do CEA é menor que 5% para a viscosidade, podendo chegar a 15% para a condutividade térmica; e (5) estes níveis de erro são comuns na literatura.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	símbolo de cada espécie química
$b_{ki}$	coeficiente $k$ da espécie $i$ para cálculo da viscosidade (adim.)
$B$	fator frequência de colisão, Eqs. (1.6) e (1.7)
$c_{ki}$	coeficiente $k$ da espécie $i$ para cálculo da condutividade térmica (adim.)
$C$	concentração total (mol/cm <sup>3</sup> )
$C_i$	concentração da espécie química $i$ (mol/cm <sup>3</sup> )
$D_3$	terceiro corpo
$g$	energia livre de Gibbs (J/mol)
$k$	condutividade térmica congelada da mistura (W/m.K)
$k_i$	condutividade térmica da espécie química $i$ (W/m.K)
$kb_j$	taxa de reação inversa ou reversa $j$
$Kc_j$	constante de equilíbrio da reação $j$ baseada nas concentrações molares
$kf_j$	taxa de reação direta $j$
$K_j$	constante de equilíbrio da reação $j$ baseada nas pressões parciais
$L$	número total de reações químicas
$L_3$	número de reações químicas com presença de terceiro corpo
$LH_2$	hidrogênio líquido
$LOX$	oxigênio líquido
$M_i$	massa molecular da espécie química $i$ (kg/kmol)
$N$	número total de espécies químicas
$OF$	razão mássica oxidante/combustível dos reagentes (adim.)
$p$	pressão total (Pa, bar ou atm)
$Ru$	constante universal dos gases perfeitos (8.314510 J/mol·K ou 1.986 cal/mol·K)
$t$	tempo (s)
$T$	temperatura (K)

$X$	fração molar (adim.)
$Y$	fração mássica (adim.)

### Letras gregas

$\alpha$	fator de Boltzmann, Eq. (1.7)
$\alpha_{ij}$	eficiência da espécie $i$ na reação química $j$
$\gamma_j$	parâmetro da reação $j$ , Eq. (1.9)
$\Delta G_j$	variação da energia livre de Gibbs da reação $j$ , na pressão de 1 atm, em base molar
$\Delta \nu_{ij}$	variação do número de moles da espécie $i$ na reação $j$ (mol)
$\Delta \nu_j$	variação do número de moles da reação $j$ (mol)
$\varepsilon_a$	energia de ativação (Equação de <i>Arrhenius</i> )
$\theta_j$	parâmetro da reação $j$ , Eq. (1.8)
$\lambda_j$	parâmetro da reação $j$ , Eq. (1.10)
$\mu$	viscosidade da mistura (Pa.s)
$\mu_i$	viscosidade da espécie química $i$ (Pa.s)
$\nu_{ij}^{\prime}$	coeficiente estequiométrico do reagente $i$ na reação $j$ (mol)
$\nu_{ij}^{\prime\prime}$	coeficiente estequiométrico do produto $i$ na reação $j$ (mol)
$\Phi$	razão de equivalência
$\dot{\omega}_i$	taxa de geração de massa, por unidade de volume, da espécie $i$ ( $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ )

### Subíndices

<i>CEA</i>	programa CEA
<i>Gibbs</i>	programa Gibbs 1.3
$i$	número da espécie química
$j$	número da reação química

## SUMÁRIO

<b>1 TAXA FINITA .....</b>	<b>6</b>
1.1 Definições .....	6
1.2 Modelo numérico .....	9
1.3 Modelo 3.1 .....	10
1.4 Modelo 3.2 .....	12
1.5 Modelo 5 .....	13
1.6 Modelo 7 .....	15
1.7 Modelo 10 .....	17
1.8 Modelo 9 .....	19
1.9 Comparações .....	24
1.10 Conclusão .....	30
<b>2 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE .....</b>	<b>31</b>
2.1 Definições .....	31
2.2 Comparações .....	32
2.3 Conclusão .....	36
<b>3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>37</b>

# 1 TAXA FINITA

## Objetivos:

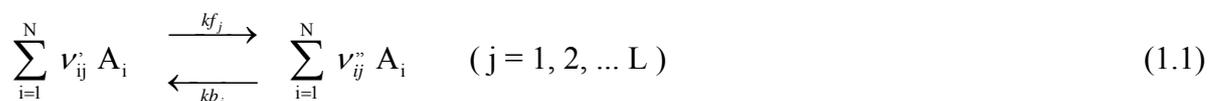
- 1) Apresentar a teoria usada no programa Gibbs 1.3 para calcular as taxas de geração de massa das espécies envolvidas numa reação química com taxa finita de reação.
- 2) Apresentar os seis modelos reativos disponíveis no programa Gibbs 1.3, que são usados para calcular as taxas de geração de massa das espécies químicas, e o modelo numérico usado para resolvê-los. Os seis modelos reativos contêm de quatro a dezoito reações elementares, com seis ou oito espécies químicas (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, OH, O, H, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) envolvidas em reações do propelente H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.
- 3) Comparar os resultados das taxas de geração de massa das espécies fornecidos pelos seis modelos do programa Gibbs 1.3. São considerados seis problemas com a temperatura variando entre 600 e 4000 K e a pressão entre 0.02 e 200 bar, para a razão em massa oxidante/combustível na condição estequiométrica dos reagentes H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

## 1.1 DEFINIÇÕES

Todos os processos vibracionais e químicos ocorrem devido a colisões moleculares e/ou a interações radiativas. Como exemplo, pode-se citar o caso de uma molécula de oxigênio (O<sub>2</sub>), que precisa experimentar um grande número de colisões (na ordem de 20000) antes de se tornar excitada vibracionalmente e um número ainda maior de colisões (na ordem de 200000) para que se dissocie. Essas colisões, contudo, requerem um determinado tempo para ocorrer, algo que nem sempre é factível em um escoamento. Têm-se, assim, regiões em que o equilíbrio não ocorre, ou seja, regiões de não-equilíbrio. E para tais regiões, técnicas adicionais devem ser desenvolvidas, de modo a se considerar o tempo requerido para colisões moleculares (ANDERSON JR., 1990).

Ao se obter uma expressão para a constante de equilíbrio de uma reação química reversível e em equilíbrio químico, observa-se que não ocorre influência do terceiro corpo (D<sub>3</sub>) sobre tal constante, uma vez que o terceiro corpo atua somente como um catalisador, ou seja, não sofre alterações em sua composição durante a reação global. É ele, porém, responsável pelas colisões moleculares que fornecem a energia necessária à ocorrência da reação global.

Uma reação química geral  $j$  pode ser escrita na forma



onde  $A$  representa o símbolo de cada espécie química,  $i$  representa o número de cada espécie química (ver Tabela 1.1 do Relatório 1, Marchi e Araki, 2005),  $N$  é o número total de espécies,  $j$  é o número de uma reação química específica,  $L$  é o número total de reações químicas,  $\nu_{ij}^r$  e  $\nu_{ij}^p$  são, respectivamente, os coeficientes estequiométricos da espécie química  $i$  na reação  $j$  dos reagentes e dos produtos,  $k_f$  e  $k_b$  representam, nesta ordem, as taxas de reação direta e inversa.

A taxa geral de variação da concentração de uma espécie  $i$  numa reação  $j$  devido às reações químicas em que tal espécie participa, é dada por

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = (\nu_{ij}^p - \nu_{ij}^r) \left\{ k_f \prod_{i=1}^N C_i^{\nu_{ij}^r} - k_b \prod_{i=1}^N C_i^{\nu_{ij}^p} \right\} \quad (1.2)$$

sendo  $C_i$  a concentração molar da espécie química  $i$  na mistura.

No equilíbrio químico, a derivada existente no lado esquerdo da equação se anula, de modo que a Eq. (1.2) pode ser escrita como

$$Kc_j = \frac{k_f}{k_b} \quad (1.3)$$

que é válida para uma reação  $j$ , sendo  $Kc$  a constante de equilíbrio químico baseada nas concentrações molares.

As constantes de equilíbrio baseadas na concentração molar e nas pressões parciais ( $K_j$ ) se relacionam entre si através da seguinte equação

$$Kc_j = \frac{K_j}{(RuT)^{\Delta\nu_j}} \quad (1.4)$$

onde  $K_j$  é obtido através das Eqs. (2.15) e (2.16) do Relatório 1,  $Ru$  é a constante universal dos gases perfeitos,  $T$  é a temperatura e  $\Delta\nu_j$  é a variação do número de moles da reação  $j$ , obtida por

$$\Delta\nu_j = \sum_{i=1}^N (\nu_{ij}^p - \nu_{ij}^r) \quad (1.5)$$

As taxas de reação são comumente medidas experimentalmente. Isso ocorre pois, embora existam métodos provenientes da cinética química que permitam uma estimativa teórica dos valores

das constantes da reação, tais resultados apresentam, por vezes, incertezas que chegam a várias ordens de grandeza. Os resultados experimentais para muitas reações químicas elementares podem ser correlacionados através de relações empíricas da forma (lei de Arrhenius)

$$kf_j = B_j \cdot \exp(-\varepsilon_a/Ru \cdot T)_j \quad (1.6)$$

em que  $\varepsilon_a$  é a energia de ativação e B é o fator frequência de colisão, ambos obtidos experimentalmente. A Eq. (1.6) é conhecida como equação de Arrhenius e possui variantes, como a equação a seguir,

$$kf_j = B_j \cdot T_j^\alpha \cdot \exp(-\varepsilon_a/Ru \cdot T)_j \quad (1.7)$$

em que há a inclusão de um fator pré-exponencial de temperatura  $\alpha$ , chamado fator de Boltzmann. Nesta equação, B,  $\alpha$  e  $\varepsilon_a$  são obtidos experimentalmente.

Com a finalidade de se obterem as taxas de geração de massa para as diversas espécies presentes na reação entre hidrogênio e oxigênio líquidos, a seguir são definidos alguns parâmetros adicionais:

$$\theta_j = \lambda_j \cdot \gamma_j \quad (1.8)$$

$$\gamma_j = \left\{ kf_j \prod_{i=1}^N C_i^{v_{ij}^*} - kb_j \prod_{i=1}^N C_i^{v_{ij}^{**}} \right\} \quad (1.9)$$

$$\lambda_j = \sum_{i=1}^N \alpha_{ij} \cdot C_i \quad (1.10)$$

onde  $\alpha_{ij}$  é a eficiência da espécie i na reação j. Verifica-se, contudo, uma carência de dados disponíveis na literatura sobre a eficiência de diferentes moléculas sobre uma reação de dissociação. Neste caso, uma solução comumente adotada é considerar a eficiência de todas as espécies químicas igual à unidade, de modo que a concentração do terceiro corpo é igual à concentração total de moléculas existentes (BARROS *et al.*, 1990).

A obtenção da taxa de geração de massa de cada espécie i por unidade de volume ( $\dot{\omega}_i$ ), considerando todas as L reações, é obtida através de

$$\dot{\omega}_i = M_i \sum_{j=1}^L (\Delta \nu_{ij} \theta_j) \quad (1.11)$$

onde  $M_i$  é a massa molecular da espécie química  $i$ ,  $\dot{\omega}_i$  é dado em  $\text{g/cm}^3 \cdot \text{s}$  (portanto, é necessário multiplicá-lo por 1000 para obtê-lo em  $\text{kg/m}^3 \cdot \text{s}$ ) e  $\Delta \nu_{ij}$  é dado por

$$\Delta \nu_{ij} = \nu_{ij}^{\ddot{}} - \nu_{ij}^{\dot{}} \quad (1.12)$$

que representa a diferença entre o número de moles formado e consumido em uma dada reação  $j$  para cada espécie  $i$ .

## 1.2 MODELO NUMÉRICO

Conforme é apresentado nas seções 1.3 a 1.8, o programa Gibbs 1.3 apresenta seis modelos diferentes de reações químicas com taxa finita, resumidos na Tabela 1.1. Estes modelos possuem seis ou oito espécies químicas e 4, 6, 8 ou 18 reações elementares.

Algoritmo do programa Gibbs 1.3 para taxa finita de reação:

- 1) Ler os dados: número do modelo de reação, temperatura ( $T$ ), pressão total ( $p$ ) e frações mássicas ( $Y_i$ ).
- 2) Ler os coeficientes termodinâmicos ( $a_{ki}$ ) da Eq. (1.3), Tabela 1.2 do Relatório 1.
- 3) Calcular as concentrações mássicas ( $C_i$ ) das espécies e a total ( $C$ ) com as Eqs. (2.10) e (2.11) do Relatório 1.
- 4) Calcular a energia livre de Gibbs para cada espécie ( $g_i$ ) com a Eq. (1.3), a variação da energia livre de Gibbs de cada reação  $j$  ( $\Delta G_j$ ) com a Eq. (2.16) e a constante de equilíbrio de cada reação  $j$  baseada na pressão parcial ( $K_j$ ) com a Eq. (2.15); todas estas equações se referem ao Relatório 1.
- 5) Calcular as taxas de reação direta ( $kf_j$ ) com a Eq. (1.6) ou (1.7) para cada modelo de reação.
- 6) Calcular as taxas de reação inversa ( $kb_j$ ) para cada modelo de reação através das Eqs. (1.3) e (1.4).
- 7) Para cada modelo de reação, calcular os parâmetros  $\gamma_j$ ,  $\lambda_j$  e  $\theta_j$  com as Eqs. (1.8) a (1.10).
- 8) Calcular a taxa de geração de massa ( $\dot{\omega}_i$ ) de cada espécie química através da Eq. (1.11), para cada modelo de reação.

Tabela 1.1 Modelos de reações químicas com taxa finita implementados no programa Gibbs 1.3.

Modelo	Número de reações de dissociação	Número de espécies	Espécies envolvidas	Observações
3.1	4	6	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , OH, O, H	4 reações com 3º corpo; modelo de Barros <i>et al.</i> (1990)
3.2	4	6	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , OH, O, H	4 reações com 3º corpo; modelo de Smith <i>et al.</i> (1987)
5	8	6	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , OH, O, H	8 reações, sendo 4 com 3º corpo; modelo de Barros <i>et al.</i> (1990)
7	8	6	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , OH, O, H	8 reações, sendo 4 com 3º corpo; modelo de Smith <i>et al.</i> (1987)
10	6	8	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , OH, O, H, HO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6 reações com 3º corpo, sendo 4 reações do modelo 3.1 e 2 do modelo de Kee <i>et al.</i> (1990)
9	18	8	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , OH, O, H, HO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18 reações, sendo 5 com 3º corpo; modelo de Kee <i>et al.</i> (1990)

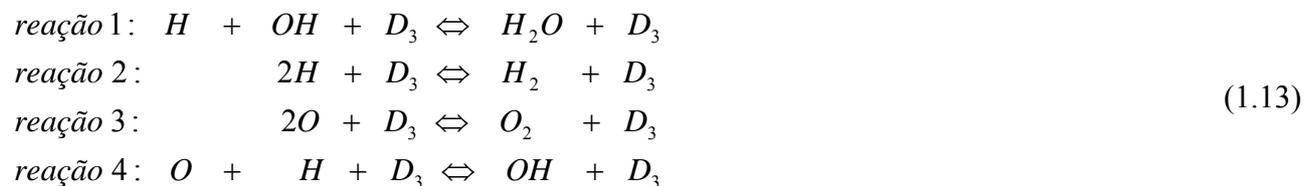
### 1.3 MODELO 3.1

A Tabela 1.2 apresenta as principais características do modelo 3.1. Verifica-se a existência de quatro reações químicas, todas com a presença de 3º corpo. Este modelo é parcialmente utilizado por Barros *et al.* (1990), de onde também são obtidas as taxas de reação direta, para cada uma das reações químicas.

Tabela 1.2 Principais características dos Modelos 3.1 e 3.2.

Número de espécies químicas	$N = 6$
Espécies químicas	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , OH, O, H
Número total de reações	$L = 4$
Número de reações com terceiro corpo	$L_3 = 4$

#### Reações:



**Taxas de reação direta (kf<sub>j</sub>):**

$$\begin{aligned}kf_1 &= 3.626 \cdot 10^{19} / T \\kf_2 &= 7.50 \cdot 10^{17} / T \\kf_3 &= 3.626 \cdot 10^{18} / T \\kf_4 &= 3.626 \cdot 10^{18} / T\end{aligned}\tag{1.14}$$

**Parâmetro  $\gamma_j$ :**

$$\begin{aligned}rea\c{c}{a}\tilde{o} 1: \quad \gamma_1 &= kf_1 \cdot C_4 \cdot C_6 - kb_1 \cdot C_1 \\rea\c{c}{a}\tilde{o} 2: \quad \gamma_2 &= kf_2 \cdot C_6^2 - kb_2 \cdot C_3 \\rea\c{c}{a}\tilde{o} 3: \quad \gamma_3 &= kf_3 \cdot C_5^2 - kb_3 \cdot C_2 \\rea\c{c}{a}\tilde{o} 4: \quad \gamma_4 &= kf_4 \cdot C_5 \cdot C_6 - kb_4 \cdot C_4\end{aligned}\tag{1.15}$$

Do trabalho de Barros *et al.* (1990) também foram obtidos os dados relativos à eficiência das espécies químicas nas reações. Tais dados são apresentados a seguir.

**Eficiência das espécies ( $\alpha_{ij}$ ):**

$$\alpha_{ij} = 1\tag{1.16}$$

para todas as espécies e todas as reações.

**Parâmetro  $\lambda_j$ :**

$$\lambda_j = C\tag{1.17}$$

devido às Eqs. (1.10) e (1.16).

**Parâmetro  $\theta_j$ :**

$$\begin{aligned}rea\c{c}{a}\tilde{o} 1: \quad \theta_1 &= C \cdot \gamma_1 \\rea\c{c}{a}\tilde{o} 2: \quad \theta_2 &= C \cdot \gamma_2 \\rea\c{c}{a}\tilde{o} 3: \quad \theta_3 &= C \cdot \gamma_3 \\rea\c{c}{a}\tilde{o} 4: \quad \theta_4 &= C \cdot \gamma_4\end{aligned}\tag{1.18}$$

**Taxas de geração de massa ( $\dot{\omega}_i$ ):**

$$\begin{aligned}
[\text{H}_2\text{O}] \quad \dot{\omega}_1 &= M_1 \cdot \theta_1 \\
[\text{O}_2] \quad \dot{\omega}_2 &= M_2 \cdot \theta_3 \\
[\text{H}_2] \quad \dot{\omega}_3 &= M_3 \cdot \theta_2 \\
[\text{OH}] \quad \dot{\omega}_4 &= M_4 \cdot (\theta_4 - \theta_1) \\
[\text{O}] \quad \dot{\omega}_5 &= -M_5 \cdot (2\theta_3 + \theta_4) \\
[\text{H}] \quad \dot{\omega}_6 &= -M_6 \cdot (\theta_1 + 2\theta_2 + \theta_4)
\end{aligned} \tag{1.19}$$

**1.4 MODELO 3.2**

A Tabela 1.2 apresenta as principais características do modelo 3.2. As reações químicas estudadas são as mesmas do modelo 3.1. A diferença, contudo, está no valor das taxas de reação direta, obtidas de Smith *et al.* (1987).

**Reações:** as mesmas da Eq. (1.13).

**Taxas de reação direta ( $kf_j$ ):**

$$\begin{aligned}
kf_1 &= 8.4 \cdot 10^{21} / T^2 \\
kf_2 &= 6.4 \cdot 10^{17} / T \\
kf_3 &= 1.9 \cdot 10^{13} \cdot \exp[1790 / (Ru \cdot T)] \\
kf_4 &= 3.62 \cdot 10^{18} / T
\end{aligned} \tag{1.20}$$

sendo  $Ru = 1.986 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ .

**Parâmetro  $\gamma_j$ :** as mesmas da Eq. (1.15).

**Eficiência das espécies ( $\alpha_{ij}$ ):**

Do trabalho de Dunn *et al.* (1997) foram obtidos os dados relativos à eficiência das espécies químicas nas reações. Tais dados são apresentados na Tabela 1.3 a seguir.

**Tabela 1.3 Eficiência das espécies para o Modelo 3.2.**

Reação/Espécie		H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H
		i = 1	i = 2	i = 3	i = 4	i = 5	i = 6
reação 1	j = 1	17	6	5	12.5	12.5	12.5
reação 2	j = 2	10	1.5	4	25	25	25
reação 3	j = 3	5	11	5	12.5	12.5	12.5
reação 4	j = 4	5	5	5	12.5	12.5	12.5

**Parâmetro  $\theta_j$ :**

$$\begin{aligned}
\text{reação 1:} \quad \theta_1 &= \gamma_1 \cdot (\alpha_{11} \cdot C_1 + \alpha_{21} \cdot C_2 + \alpha_{31} \cdot C_3 + \alpha_{41} \cdot C_4 + \alpha_{51} \cdot C_5 + \alpha_{61} \cdot C_6) \\
\text{reação 2:} \quad \theta_2 &= \gamma_2 \cdot (\alpha_{12} \cdot C_1 + \alpha_{22} \cdot C_2 + \alpha_{32} \cdot C_3 + \alpha_{42} \cdot C_4 + \alpha_{52} \cdot C_5 + \alpha_{62} \cdot C_6) \\
\text{reação 3:} \quad \theta_3 &= \gamma_3 \cdot (\alpha_{13} \cdot C_1 + \alpha_{23} \cdot C_2 + \alpha_{33} \cdot C_3 + \alpha_{43} \cdot C_4 + \alpha_{53} \cdot C_5 + \alpha_{63} \cdot C_6) \\
\text{reação 4:} \quad \theta_4 &= \gamma_4 \cdot (\alpha_{14} \cdot C_1 + \alpha_{24} \cdot C_2 + \alpha_{34} \cdot C_3 + \alpha_{44} \cdot C_4 + \alpha_{54} \cdot C_5 + \alpha_{64} \cdot C_6)
\end{aligned} \tag{1.21}$$

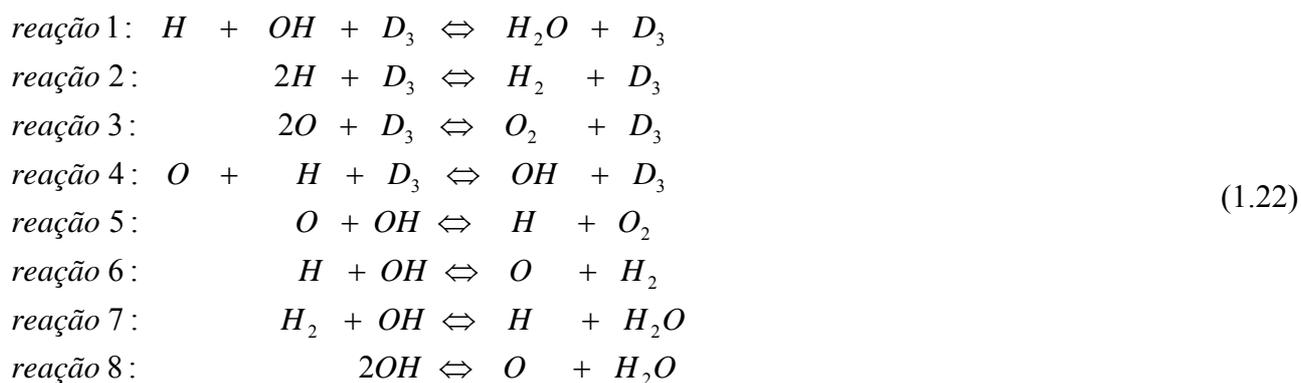
**Taxas de geração de massa ( $\dot{\omega}_i$ ):** as mesmas da Eq. (1.19).

**1.5 MODELO 5**

A Tabela 1.4 apresenta as principais características do modelo 5. Verifica-se a existência de oito reações químicas, sendo quatro com a presença de 3º corpo. Este modelo é utilizado por Barros *et al.* (1990), de onde também são obtidas as taxas de reação direta, para cada uma das reações químicas.

**Tabela 1.4 Principais características dos Modelos 5 e 7.**

Número de espécies químicas	$N = 6$
Espécies químicas	$H_2O, O_2, H_2, OH, O, H$
Número total de reações	$L = 8$
Número de reações com terceiro corpo	$L_3 = 4$

**Reações:**

**Taxas de reação direta (kf<sub>j</sub>):**

$$\begin{aligned}
kf_1 &= 3.626 \cdot 10^{19} / T \\
kf_2 &= 7.50 \cdot 10^{17} / T \\
kf_3 &= 3.626 \cdot 10^{18} / T \\
kf_4 &= 3.626 \cdot 10^{18} / T \\
kf_5 &= 4.50 \cdot 10^{14} \cdot T^{-0.5} \cdot \exp(-30/T) \\
kf_6 &= 4.90 \cdot 10^3 \cdot T^{2.8} \cdot \exp(-1950/T) \\
kf_7 &= 6.30 \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp(-1490/T) \\
kf_8 &= 2.10 \cdot 10^8 \cdot T^{1.4} \cdot \exp(200/T)
\end{aligned}
\tag{1.23}$$

**Parâmetro  $\gamma_j$ :**

$$\begin{aligned}
\text{reação 1: } \gamma_1 &= kf_1 \cdot C_4 \cdot C_6 - kb_1 \cdot C_1 \\
\text{reação 2: } \gamma_2 &= kf_2 \cdot C_6^2 - kb_2 \cdot C_3 \\
\text{reação 3: } \gamma_3 &= kf_3 \cdot C_5^2 - kb_3 \cdot C_2 \\
\text{reação 4: } \gamma_4 &= kf_4 \cdot C_5 \cdot C_6 - kb_4 \cdot C_4 \\
\text{reação 5: } \gamma_5 &= kf_5 \cdot C_4 \cdot C_5 - kb_5 \cdot C_2 \cdot C_6 \\
\text{reação 6: } \gamma_6 &= kf_6 \cdot C_4 \cdot C_6 - kb_6 \cdot C_3 \cdot C_5 \\
\text{reação 7: } \gamma_7 &= kf_7 \cdot C_3 \cdot C_4 - kb_7 \cdot C_1 \cdot C_6 \\
\text{reação 8: } \gamma_8 &= kf_8 \cdot C_4^2 - kb_8 \cdot C_1 \cdot C_5
\end{aligned}
\tag{1.24}$$

**Eficiência das espécies ( $\alpha_{ij}$ ):**

Para as reações  $j = 1$  a  $4$ , Eq. (1.16).

**Parâmetro  $\lambda_j$ :**

Para as reações  $j = 1$  a  $4$ , Eq. (1.17).

Para as reações  $j = 5$  a  $8$ , tem-se

$$\lambda_j = 1
\tag{1.25}$$

**Parâmetro  $\theta_j$ :**

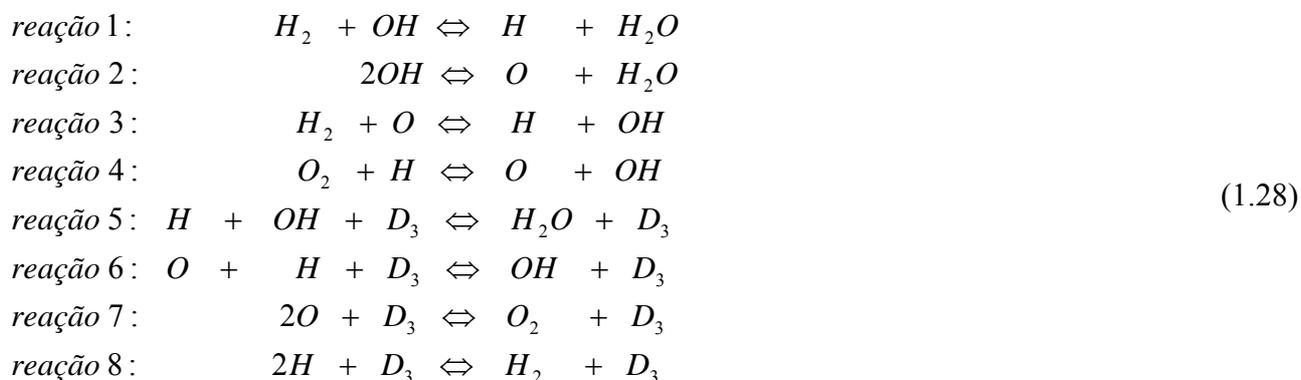
$$\begin{aligned}
\text{reação 1:} & \quad \theta_1 = C \cdot \gamma_1 \\
\text{reação 2:} & \quad \theta_2 = C \cdot \gamma_2 \\
\text{reação 3:} & \quad \theta_3 = C \cdot \gamma_3 \\
\text{reação 4:} & \quad \theta_4 = C \cdot \gamma_4 \\
\text{reação 5:} & \quad \theta_5 = \gamma_5 \\
\text{reação 6:} & \quad \theta_6 = \gamma_6 \\
\text{reação 7:} & \quad \theta_7 = \gamma_7 \\
\text{reação 8:} & \quad \theta_8 = \gamma_8
\end{aligned} \tag{1.26}$$

**Taxas de geração de massa ( $\dot{\omega}_i$ ):**

$$\begin{aligned}
[\text{H}_2\text{O}] & \quad \dot{\omega}_1 = M_1 \cdot (\theta_1 + \theta_7 + \theta_8) \\
[\text{O}_2] & \quad \dot{\omega}_2 = M_2 \cdot (\theta_3 + \theta_5) \\
[\text{H}_2] & \quad \dot{\omega}_3 = M_3 \cdot (\theta_2 + \theta_6 - \theta_7) \\
[\text{OH}] & \quad \dot{\omega}_4 = -M_4 \cdot (\theta_1 - \theta_4 + \theta_5 + \theta_6 + \theta_7 + 2\theta_8) \\
[\text{O}] & \quad \dot{\omega}_5 = M_5 \cdot (\theta_6 + \theta_8 - 2\theta_3 - \theta_4 - \theta_5) \\
[\text{H}] & \quad \dot{\omega}_6 = -M_6 \cdot (\theta_1 + 2\theta_2 + \theta_4 - \theta_5 + \theta_6 - \theta_7)
\end{aligned} \tag{1.27}$$

**1.6 MODELO 7**

A Tabela 1.4 apresenta as principais características do modelo 7. Verifica-se a existência de oito reações químicas, sendo quatro com a presença de 3º corpo. Este modelo é utilizado por Smith *et al.* (1987) e Dunn *et al.* (1997), de onde também são obtidas as taxas de reação direta, para cada uma das reações químicas.

**Reações:**

### Taxas de reação direta ( $kf_j$ ):

$$\begin{aligned}kf_1 &= 2.2 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-5150/(Ru \cdot T)] \\kf_2 &= 6.3 \cdot 10^{12} \cdot \exp[-1000/(Ru \cdot T)] \\kf_3 &= 1.8 \cdot 10^{10} \cdot T \cdot \exp[-8900/(Ru \cdot T)] \\kf_4 &= 2.2 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-16800/(Ru \cdot T)] \\kf_5 &= 8.4 \cdot 10^{21} / T^2 \\kf_6 &= 3.62 \cdot 10^{18} / T \\kf_7 &= 1.9 \cdot 10^{13} \cdot \exp[1790/(Ru \cdot T)] \\kf_8 &= 6.4 \cdot 10^{17} / T\end{aligned}\tag{1.29}$$

sendo  $Ru = 1.986 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ .

### Parâmetro $\gamma_j$ :

$$\begin{aligned}\text{reação 1: } \gamma_1 &= kf_1 \cdot C_3 \cdot C_4 - kb_1 \cdot C_1 \cdot C_6 \\ \text{reação 2: } \gamma_2 &= kf_2 \cdot C_4^2 - kb_2 \cdot C_1 \cdot C_5 \\ \text{reação 3: } \gamma_3 &= kf_3 \cdot C_3 \cdot C_5 - kb_3 \cdot C_4 \cdot C_6 \\ \text{reação 4: } \gamma_4 &= kf_4 \cdot C_2 \cdot C_6 - kb_4 \cdot C_4 \cdot C_5 \\ \text{reação 5: } \gamma_5 &= kf_5 \cdot C_4 \cdot C_6 - kb_5 \cdot C_1 \\ \text{reação 6: } \gamma_6 &= kf_6 \cdot C_5 \cdot C_6 - kb_6 \cdot C_4 \\ \text{reação 7: } \gamma_7 &= kf_7 \cdot C_5^2 - kb_7 \cdot C_2 \\ \text{reação 8: } \gamma_8 &= kf_8 \cdot C_6^2 - kb_8 \cdot C_3\end{aligned}\tag{1.30}$$

### Eficiência das espécies ( $\alpha_{ij}$ ):

A eficiência das espécies químicas nas reações só é considerada (Tabela 1.5) para as quatro últimas reações e são provenientes do trabalho de Dunn *et al.* (1997).

Tabela 1.5 Eficiência das espécies para o modelo 7, reações  $j = 5$  a  $8$ .

Reação/Espécie		H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H
		$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
reação 5	$j = 5$	17	6	5	12.5	12.5	12.5
reação 6	$j = 6$	5	5	5	12.5	12.5	12.5
reação 7	$j = 7$	5	11	5	12.5	12.5	12.5
reação 8	$j = 8$	10	1.5	4	25	25	25

### Parâmetro $\lambda_j$ :

Para as reações  $j = 1$  a  $4$ , Eq. (1.25).

Para as reações  $j = 5$  a  $8$ , Eq. (1.10).

### Parâmetro $\theta_j$ :

$$\begin{aligned} \text{reação 1:} & \quad \theta_1 = \gamma_1 \\ \text{reação 2:} & \quad \theta_2 = \gamma_2 \\ \text{reação 3:} & \quad \theta_3 = \gamma_3 \\ \text{reação 4:} & \quad \theta_4 = \gamma_4 \\ \text{reação 5:} & \quad \theta_5 = \gamma_5 \cdot (\alpha_{15} \cdot C_1 + \alpha_{25} \cdot C_2 + \alpha_{35} \cdot C_3 + \alpha_{45} \cdot C_4 + \alpha_{55} \cdot C_5 + \alpha_{65} \cdot C_6) \\ \text{reação 6:} & \quad \theta_6 = \gamma_6 \cdot (\alpha_{16} \cdot C_1 + \alpha_{26} \cdot C_2 + \alpha_{36} \cdot C_3 + \alpha_{46} \cdot C_4 + \alpha_{56} \cdot C_5 + \alpha_{66} \cdot C_6) \\ \text{reação 7:} & \quad \theta_7 = \gamma_7 \cdot (\alpha_{17} \cdot C_1 + \alpha_{27} \cdot C_2 + \alpha_{37} \cdot C_3 + \alpha_{47} \cdot C_4 + \alpha_{57} \cdot C_5 + \alpha_{67} \cdot C_6) \\ \text{reação 8:} & \quad \theta_8 = \gamma_8 \cdot (\alpha_{18} \cdot C_1 + \alpha_{28} \cdot C_2 + \alpha_{38} \cdot C_3 + \alpha_{48} \cdot C_4 + \alpha_{58} \cdot C_5 + \alpha_{68} \cdot C_6) \end{aligned} \quad (1.31)$$

### Taxas de geração de massa ( $\dot{\omega}_i$ ):

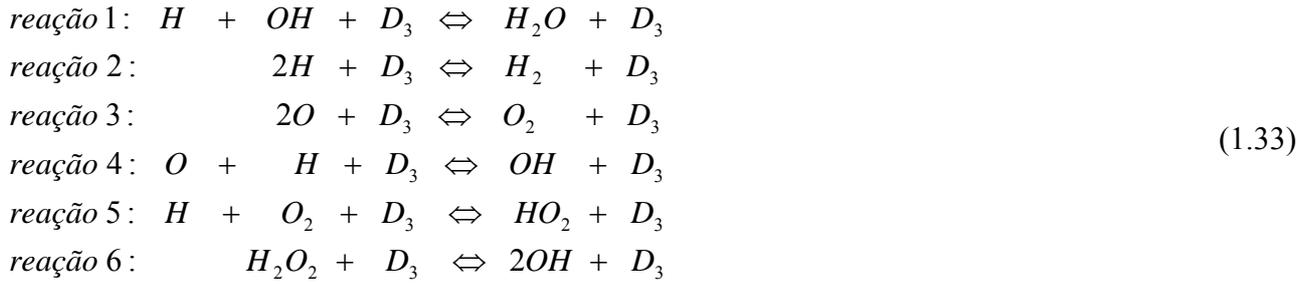
$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}] & \quad \dot{\omega}_1 = M_1 \cdot (\theta_1 + \theta_2 + \theta_5) \\ [\text{O}_2] & \quad \dot{\omega}_2 = M_2 \cdot (\theta_7 - \theta_4) \\ [\text{H}_2] & \quad \dot{\omega}_3 = M_3 \cdot (\theta_8 - \theta_1 - \theta_3) \\ [\text{OH}] & \quad \dot{\omega}_4 = M_4 \cdot (\theta_3 + \theta_4 + \theta_6 - \theta_1 - 2\theta_2 - \theta_5) \\ [\text{O}] & \quad \dot{\omega}_5 = M_5 \cdot (\theta_2 + \theta_4 - \theta_3 - \theta_6 - 2\theta_7) \\ [\text{H}] & \quad \dot{\omega}_6 = M_6 \cdot (\theta_1 + \theta_3 - \theta_4 - \theta_5 - \theta_6 - 2\theta_8) \end{aligned} \quad (1.32)$$

## 1.7 MODELO 10

A Tabela 1.6 apresenta as principais características do modelo 10. Verifica-se a existência de seis reações químicas, todas com a presença de 3º corpo. Este modelo é constituído por quatro reações utilizadas por Barros *et al.* (1990) e Smith *et al.* (1987); estas receberam a numeração de 1 a 4. As duas reações restantes foram obtidas do modelo de Kee *et al.* (1990), recebendo os números 5 e 6. As taxas de reação direta, para cada uma das reações químicas, respeitam as respectivas fontes: para as quatro primeiras reações, os dados foram obtidos do modelo de Barros *et al.* (1990), enquanto para as duas últimas reações, os dados provêm do modelo de Kee *et al.* (1990).

**Tabela 1.6 Principais características do Modelo 10.**

Número de espécies químicas	$N = 8$
Espécies químicas	$\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}_2, \text{OH}, \text{O}, \text{H}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$
Número total de reações	$L = 6$
Número de reações com terceiro corpo	$L_3 = 6$

**Reações:****Taxas de reação direta (kf<sub>j</sub>):**

$$\begin{aligned}
kf_1 &= 3.626 \cdot 10^{19} / T \\
kf_2 &= 7.50 \cdot 10^{17} / T \\
kf_3 &= 3.626 \cdot 10^{18} / T \\
kf_4 &= 3.626 \cdot 10^{18} / T \\
kf_5 &= 2.1 \cdot 10^{18} / T \\
kf_6 &= 1.3 \cdot 10^{17} \exp[-45500 / (Ru \cdot T)]
\end{aligned} \tag{1.34}$$

sendo  $Ru = 1.986 \text{ cal/mol} \cdot K$ .

**Parâmetro  $\gamma_j$ :**

$$\begin{aligned}
\text{reação 1: } & \gamma_1 = kf_1 \cdot C_4 \cdot C_6 - kb_1 \cdot C_1 \\
\text{reação 2: } & \gamma_2 = kf_2 \cdot C_6^2 - kb_2 \cdot C_3 \\
\text{reação 3: } & \gamma_3 = kf_3 \cdot C_5^2 - kb_3 \cdot C_2 \\
\text{reação 4: } & \gamma_4 = kf_4 \cdot C_5 \cdot C_6 - kb_4 \cdot C_4 \\
\text{reação 5: } & \gamma_5 = kf_5 \cdot C_2 \cdot C_6 - kb_5 \cdot C_7 \\
\text{reação 6: } & \gamma_6 = kf_6 \cdot C_8 - kb_6 \cdot C_4^2
\end{aligned} \tag{1.35}$$

**Eficiência das espécies ( $\alpha_{ij}$ ):**

Eq. (1.16) para todas as espécies e todas as reações, como no modelo 3.1 de Barros *et al.* (1990).

**Parâmetro  $\lambda_j$ :** Eq. (1.17).

**Parâmetro  $\theta_j$ :**

$$\begin{aligned}
\text{reação 1:} & \quad \theta_1 = C \cdot \gamma_1 \\
\text{reação 2:} & \quad \theta_2 = C \cdot \gamma_2 \\
\text{reação 3:} & \quad \theta_3 = C \cdot \gamma_3 \\
\text{reação 4:} & \quad \theta_4 = C \cdot \gamma_4 \\
\text{reação 5:} & \quad \theta_5 = C \cdot \gamma_5 \\
\text{reação 6:} & \quad \theta_6 = C \cdot \gamma_6
\end{aligned}
\tag{1.36}$$

**Taxas de geração de massa ( $\dot{\omega}_i$ ):**

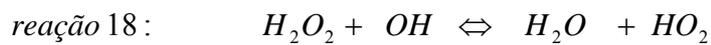
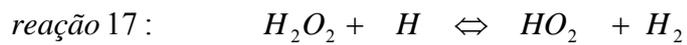
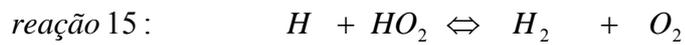
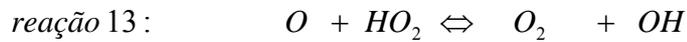
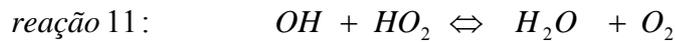
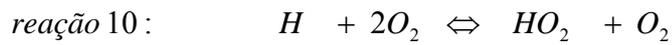
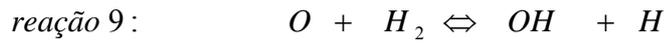
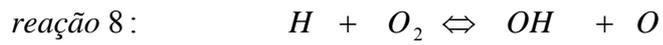
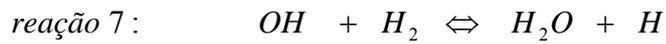
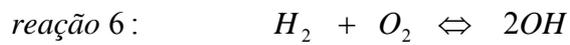
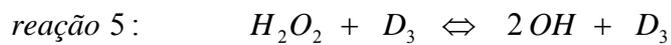
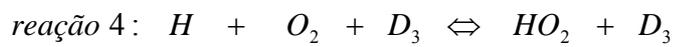
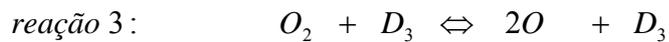
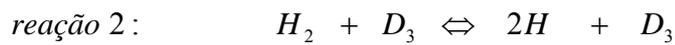
$$\begin{aligned}
[\text{H}_2\text{O}] & \quad \dot{\omega}_1 = M_1 \cdot \theta_1 \\
[\text{O}_2] & \quad \dot{\omega}_2 = M_2 \cdot (\theta_3 - \theta_5) \\
[\text{H}_2] & \quad \dot{\omega}_3 = M_3 \cdot \theta_2 \\
[\text{OH}] & \quad \dot{\omega}_4 = M_4 \cdot (\theta_4 + 2\theta_6 - \theta_1) \\
[\text{O}] & \quad \dot{\omega}_5 = -M_5 \cdot (2\theta_3 + \theta_4) \\
[\text{H}] & \quad \dot{\omega}_6 = -M_6 \cdot (\theta_1 + 2\theta_2 + \theta_4 + \theta_5) \\
[\text{HO}_2] & \quad \dot{\omega}_7 = M_7 \cdot \theta_5 \\
[\text{H}_2\text{O}_2] & \quad \dot{\omega}_8 = -M_8 \cdot \theta_6
\end{aligned}
\tag{1.37}$$

**1.8 MODELO 9**

A Tabela 1.7 apresenta as principais características do modelo 9. Verifica-se a existência de dezoito reações químicas, sendo cinco com a presença de 3º corpo. Este modelo é adotado no programa CHEMKIN (Kee *et al.*, 1990), de onde também são obtidas as taxas de reação direta para as reações químicas.

**Tabela 1.7 Principais características do Modelo 9.**

Número de espécies químicas	$N = 8$
Espécies químicas	$\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}_2, \text{OH}, \text{O}, \text{H}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$
Número total de reações	$L = 18$
Número de reações com terceiro corpo	$L_3 = 5$

**Reações:**

(1.38)

**Taxas de reação direta (kf<sub>j</sub>):**

$$kf_1 = 7.5 \cdot 10^{23} / T^{2.6}$$

$$kf_2 = 2.23 \cdot 10^{12} \cdot T^{0.5} \cdot \exp[-92600/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_3 = 1.85 \cdot 10^{11} \cdot T^{0.5} \cdot \exp[-95560/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_4 = 2.1 \cdot 10^{18} / T$$

$$kf_5 = 1.3 \cdot 10^{17} \cdot \exp[-45500/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_6 = 1.7 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-47780/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_7 = 1.17 \cdot 10^9 \cdot T^{1.3} \cdot \exp[-3626/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_8 = 5.13 \cdot 10^{16} \cdot T^{-0.816} \cdot \exp[-16507/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_9 = 1.8 \cdot 10^{10} \cdot T \cdot \exp[-8826/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_{10} = 6.7 \cdot 10^{19} \cdot T^{-1.42}$$

$$kf_{11} = 5.0 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-1000/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_{12} = 2.5 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-1900/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_{13} = 4.8 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-1000/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_{14} = 6.0 \cdot 10^8 \cdot T^{1.3}$$

$$kf_{15} = 2.5 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-700/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_{16} = 2.0 \cdot 10^{12}$$

$$kf_{17} = 1.6 \cdot 10^{12} \cdot \exp[-3800/(Ru \cdot T)]$$

$$kf_{18} = 1.0 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-1800/(Ru \cdot T)]$$

sendo  $Ru = 1.986 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ .

(1.39)

**Parâmetro  $\gamma_j$ :**

$$\text{reação 1: } \gamma_1 = k_{f1} \cdot C_4 \cdot C_6 - k_{b1} \cdot C_1$$

$$\text{reação 2: } \gamma_2 = k_{f2} \cdot C_3 - k_{b2} \cdot C_6^2$$

$$\text{reação 3: } \gamma_3 = k_{f3} \cdot C_2 - k_{b3} \cdot C_5^2$$

$$\text{reação 4: } \gamma_4 = k_{f4} \cdot C_2 \cdot C_6 - k_{b4} \cdot C_7$$

$$\text{reação 5: } \gamma_5 = k_{f5} \cdot C_8 - k_{b5} \cdot C_4^2$$

$$\text{reação 6: } \gamma_6 = k_{f6} \cdot C_2 \cdot C_3 - k_{b6} \cdot C_4^2$$

$$\text{reação 7: } \gamma_7 = k_{f7} \cdot C_3 \cdot C_4 - k_{b7} \cdot C_1 \cdot C_6$$

$$\text{reação 8: } \gamma_8 = k_{f8} \cdot C_2 \cdot C_6 - k_{b8} \cdot C_4 \cdot C_5$$

$$\text{reação 9: } \gamma_9 = k_{f9} \cdot C_3 \cdot C_5 - k_{b9} \cdot C_4 \cdot C_6$$

$$\text{reação 10: } \gamma_{10} = k_{f10} \cdot C_2 \cdot C_6 - k_{b10} \cdot C_7$$

$$\text{reação 11: } \gamma_{11} = k_{f11} \cdot C_4 \cdot C_7 - k_{b11} \cdot C_1 \cdot C_2$$

$$\text{reação 12: } \gamma_{12} = k_{f12} \cdot C_6 \cdot C_7 - k_{b12} \cdot C_4^2$$

$$\text{reação 13: } \gamma_{13} = k_{f13} \cdot C_5 \cdot C_7 - k_{b13} \cdot C_2 \cdot C_4$$

$$\text{reação 14: } \gamma_{14} = k_{f14} \cdot C_4^2 - k_{b14} \cdot C_1 \cdot C_5$$

$$\text{reação 15: } \gamma_{15} = k_{f15} \cdot C_6 \cdot C_7 - k_{b15} \cdot C_2 \cdot C_3$$

$$\text{reação 16: } \gamma_{16} = k_{f16} \cdot C_7^2 - k_{b16} \cdot C_2 \cdot C_8$$

$$\text{reação 17: } \gamma_{17} = k_{f17} \cdot C_6 \cdot C_8 - k_{b17} \cdot C_3 \cdot C_7$$

$$\text{reação 18: } \gamma_{18} = k_{f18} \cdot C_4 \cdot C_8 - k_{b18} \cdot C_1 \cdot C_7$$

(1.40)

**Eficiência das espécies ( $\alpha_{ij}$ ):**

A eficiência das espécies químicas nas reações só é considerada (Tabela 1.8) para as cinco primeiras reações e são provenientes do trabalho de Kee *et al.* (1990).

Tabela 1.8 Eficiência das espécies para o modelo 9, reações  $j = 1$  a 5.

Reação/Espécie		H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		$\bar{i} = 1$	$\bar{i} = 2$	$\bar{i} = 3$	$\bar{i} = 4$	$\bar{i} = 5$	$\bar{i} = 6$	$\bar{i} = 7$	$\bar{i} = 8$
reação 1	$\bar{j} = 1$	20	1	1	1	1	1	1	1
reação 2	$\bar{j} = 2$	6	1	3	1	1	2	1	1
reação 3	$\bar{j} = 3$	1	1	1	1	1	1	1	1
reação 4	$\bar{j} = 4$	21	0	3.3	1	1	1	1	1
reação 5	$\bar{j} = 5$	1	1	1	1	1	1	1	1

**Parâmetro  $\lambda_j$ :**

Para as reações  $j = 1$  a 5, Eq. (1.10).

Para as reações  $j = 6$  a 18, Eq. (1.25).

**Parâmetro  $\theta_j$ :**

$$\begin{aligned} \text{reação 1:} \quad \theta_1 &= \gamma_1 \cdot (\alpha_{11} \cdot C_1 + \alpha_{21} \cdot C_2 + \alpha_{31} \cdot C_3 + \alpha_{41} \cdot C_4 + \\ &\quad \alpha_{51} \cdot C_5 + \alpha_{61} \cdot C_6 + \alpha_{71} \cdot C_7 + \alpha_{81} \cdot C_8) \\ \text{reação 2:} \quad \theta_2 &= \gamma_2 \cdot (\alpha_{12} \cdot C_1 + \alpha_{22} \cdot C_2 + \alpha_{32} \cdot C_3 + \alpha_{42} \cdot C_4 + \\ &\quad \alpha_{52} \cdot C_5 + \alpha_{62} \cdot C_6 + \alpha_{72} \cdot C_7 + \alpha_{82} \cdot C_8) \\ \text{reação 3:} \quad \theta_3 &= \gamma_3 \cdot (\alpha_{13} \cdot C_1 + \alpha_{23} \cdot C_2 + \alpha_{33} \cdot C_3 + \alpha_{43} \cdot C_4 + \\ &\quad \alpha_{53} \cdot C_5 + \alpha_{63} \cdot C_6 + \alpha_{73} \cdot C_7 + \alpha_{83} \cdot C_8) \\ \text{reação 4:} \quad \theta_4 &= \gamma_4 \cdot (\alpha_{14} \cdot C_1 + \alpha_{24} \cdot C_2 + \alpha_{34} \cdot C_3 + \alpha_{44} \cdot C_4 + \\ &\quad \alpha_{54} \cdot C_5 + \alpha_{64} \cdot C_6 + \alpha_{74} \cdot C_7 + \alpha_{84} \cdot C_8) \\ \text{reação 5:} \quad \theta_5 &= \gamma_5 \cdot (\alpha_{15} \cdot C_1 + \alpha_{25} \cdot C_2 + \alpha_{35} \cdot C_3 + \alpha_{45} \cdot C_4 + \\ &\quad \alpha_{55} \cdot C_5 + \alpha_{65} \cdot C_6 + \alpha_{75} \cdot C_7 + \alpha_{85} \cdot C_8) \\ \text{reação 6:} \quad \theta_6 &= \gamma_6 \\ \text{reação 7:} \quad \theta_7 &= \gamma_7 \\ \text{reação 8:} \quad \theta_8 &= \gamma_8 \\ \text{reação 9:} \quad \theta_9 &= \gamma_9 \\ \text{reação 10:} \quad \theta_{10} &= \gamma_{10} \\ \text{reação 11:} \quad \theta_{11} &= \gamma_{11} \\ \text{reação 12:} \quad \theta_{12} &= \gamma_{12} \\ \text{reação 13:} \quad \theta_{13} &= \gamma_{13} \\ \text{reação 14:} \quad \theta_{14} &= \gamma_{14} \\ \text{reação 15:} \quad \theta_{15} &= \gamma_{15} \\ \text{reação 16:} \quad \theta_{16} &= \gamma_{16} \\ \text{reação 17:} \quad \theta_{17} &= \gamma_{17} \\ \text{reação 18:} \quad \theta_{18} &= \gamma_{18} \end{aligned} \tag{1.41}$$

**Taxas de geração de massa ( $\dot{\omega}_i$ ):**

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}] \quad \dot{\omega}_1 &= M_1 \cdot (\theta_1 + \theta_7 + \theta_{11} + \theta_{14} + \theta_{18}) \\ [\text{O}_2] \quad \dot{\omega}_2 &= M_2 \cdot (\theta_{11} + \theta_{13} + \theta_{15} + \theta_{16} - \theta_3 - \theta_4 - \theta_6 - \theta_8 - \theta_{10}) \\ [\text{H}_2] \quad \dot{\omega}_3 &= M_3 \cdot (\theta_{15} + \theta_{17} - \theta_2 - \theta_6 - \theta_7 - \theta_9) \\ [\text{OH}] \quad \dot{\omega}_4 &= M_4 \cdot (2\theta_5 + 2\theta_6 + \theta_8 + \theta_9 + 2\theta_{12} + \theta_{13} - \theta_1 - \theta_7 - \theta_{11} - 2\theta_{14} - \theta_{18}) \\ [\text{O}] \quad \dot{\omega}_5 &= M_5 \cdot (2\theta_3 + \theta_8 + \theta_{14} - \theta_9 - \theta_{13}) \\ [\text{H}] \quad \dot{\omega}_6 &= M_6 \cdot (2\theta_2 + \theta_7 + \theta_9 - \theta_1 - \theta_4 - \theta_8 - \theta_{10} - \theta_{12} - \theta_{15} - \theta_{17}) \\ [\text{HO}_2] \quad \dot{\omega}_7 &= M_7 \cdot (\theta_4 + \theta_{10} + \theta_{17} + \theta_{18} - \theta_{11} - \theta_{12} - \theta_{13} - \theta_{15} - 2\theta_{16}) \\ [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \dot{\omega}_8 &= M_8 \cdot (\theta_{16} - \theta_5 - \theta_{17} - \theta_{18}) \end{aligned} \tag{1.42}$$

## 1.9 COMPARAÇÕES

Na Tabela 1.9 são mostrados os dados dos problemas solucionados utilizando-se o programa Gibbs 1.3. A inexistência de dados relativos somente à taxa de geração de massa não permitiu que fossem efetuadas comparações com outros programas ou fontes da literatura. Sendo assim, são apresentados somente os resultados obtidos utilizando-se o programa Gibbs 1.3 para seus diversos modelos.

Deve-se notar que são apresentados resultados relativos aos mesmos problemas constantes do Relatório 1 (no capítulo de equilíbrio químico). A diferença, contudo, se faz na inclusão de um novo caso, denominado problema 6, cuja temperatura é fixada em 3000 K e a pressão em 200 bar. Exceto pelos resultados relativos ao problema E1, obtidos de simulação utilizando-se o código Gibbs 1.3 em um microcomputador Pentium IV de 3.4 GHz e 3 GB RAM, os demais problemas foram solucionados em um microcomputador Pentium IV de 2.4 GHz e 1 GB RAM. Tais resultados, bem como demais dados fixos empregados nos problemas envolvendo taxa finita, são apresentados na Tabela 1.10.

**Tabela 1.9 Definição dos problemas solucionados com o programa Gibbs 1.3.**

<b>Problema</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>Pressão (bar)</b>
E1	4000	200
E2	3000	20
E3	2000	2
E4	1500	0.2
E5	600	0.02
E6	3000	200

**Tabela 1.10 Dados fixos usados para executar o programa Gibbs.**

<b>Variável</b>	<b>Valor</b>
Programa Gibbs	Versão 1.3, Release 3 Mai 2005
Tipo de cálculo	5 (Taxa finita)
Razão em massa oxidante/combustível (OF)	7.936682739 ( $\Phi = 1$ )
Microcomputadores	Pentium IV, 3.4 GHz, 3 GB RAM (problema E1) Pentium IV, 2.4 GHz, 1 GB RAM (demais problemas)

A Tabela 1.11 apresenta os arquivos originais obtidos com os resultados das simulações utilizando-se o programa Gibbs 1.3. O tempo de computação demandado por cada modelo reativo é praticamente nulo, inferior a 0.001 s. Em função disso, para o problema E1, o programa Gibbs foi executado usando-se o dado “repete” =  $1 \times 10^7$ , isto é, os itens 4 a 8 do algoritmo descrito na seção 1.2 foram repetidos  $1 \times 10^7$  vezes; estes resultados do tempo de computação são mostrados na Tabela

1.11. Pode-se perceber que os modelos com seis espécies (5, 7, 3.2 e 3.1) precisam respectivamente de 50%, 38%, 20% e 18% do tempo do modelo 9, de oito espécies e com 18 reações. Lembra-se que os modelos 3.1 e 3.2 têm quatro reações e os modelos 5 e 7, oito. O modelo 10 com oito espécies e seis reações precisa de 26% do tempo do modelo 9 sendo, portanto, mais rápido do que os modelos 5 e 7 de seis espécies, mas com oito reações. Assim, pode-se concluir que, a grosso modo, o tempo de computação está diretamente ligado ao número de reações do modelo empregado.

**Tabela 1.11 Arquivos com os resultados originais do programa Gibbs 1.3.**

<b>Problema</b>	<b>Modelo reativo</b>	<b>Nome do arquivo</b>	<b>Data da simulação</b>	<b>Tempo de CPU (s)</b>
E1	3.1	Gibbs_1p3_taxa_finita_001_comp_a.out	8 Fev 06	11.3
E1	3.2	Gibbs_1p3_taxa_finita_001_comp_b.out	8 Fev 06	12.5
E1	5	Gibbs_1p3_taxa_finita_001_comp_c.out	8 Fev 06	31.6
E1	7	Gibbs_1p3_taxa_finita_001_comp_d.out	8 Fev 06	23.9
E1	10	Gibbs_1p3_taxa_finita_001_comp_e.out	8 Fev 06	16.6
E1	9	Gibbs_1p3_taxa_finita_001_comp_f.out	8 Fev 06	63.4
E2	3.1	Gibbs_1p3_taxa_finita_002_comp_a.out	6 Dez 05	
E2	3.2	Gibbs_1p3_taxa_finita_002_comp_b.out	6 Dez 05	
E2	5	Gibbs_1p3_taxa_finita_002_comp_c.out	6 Dez 05	
E2	7	Gibbs_1p3_taxa_finita_002_comp_d.out	6 Dez 05	
E2	10	Gibbs_1p3_taxa_finita_002_comp_e.out	7 Dez 05	
E2	9	Gibbs_1p3_taxa_finita_002_comp_f.out	7 Dez 05	
E3	3.1	Gibbs_1p3_taxa_finita_003_comp_a.out	6 Dez 05	
E3	3.2	Gibbs_1p3_taxa_finita_003_comp_b.out	6 Dez 05	
E3	5	Gibbs_1p3_taxa_finita_003_comp_c.out	6 Dez 05	
E3	7	Gibbs_1p3_taxa_finita_003_comp_d.out	6 Dez 05	
E3	10	Gibbs_1p3_taxa_finita_003_comp_e.out	5 Dez 05	
E3	9	Gibbs_1p3_taxa_finita_003_comp_f.out	5 Dez 05	
E4	3.1	Gibbs_1p3_taxa_finita_004_comp_a.out	6 Dez 05	
E4	3.2	Gibbs_1p3_taxa_finita_004_comp_b.out	6 Dez 05	
E4	5	Gibbs_1p3_taxa_finita_004_comp_c.out	6 Dez 05	
E4	7	Gibbs_1p3_taxa_finita_004_comp_d.out	6 Dez 05	
E4	10	Gibbs_1p3_taxa_finita_004_comp_e.out	5 Dez 05	
E4	9	Gibbs_1p3_taxa_finita_004_comp_f.out	5 Dez 05	
E5	3.1	Gibbs_1p3_taxa_finita_005_comp_a.out	6 Dez 05	
E5	3.2	Gibbs_1p3_taxa_finita_005_comp_b.out	6 Dez 05	
E5	5	Gibbs_1p3_taxa_finita_005_comp_c.out	6 Dez 05	
E5	7	Gibbs_1p3_taxa_finita_005_comp_d.out	6 Dez 05	
E5	10	Gibbs_1p3_taxa_finita_005_comp_e.out	5 Dez 05	
E5	9	Gibbs_1p3_taxa_finita_005_comp_f.out	5 Dez 05	
E6	3.1	Gibbs_1p3_taxa_finita_006_comp_a.out	6 Dez 05	
E6	3.2	Gibbs_1p3_taxa_finita_006_comp_b.out	6 Dez 05	
E6	5	Gibbs_1p3_taxa_finita_006_comp_c.out	6 Dez 05	
E6	7	Gibbs_1p3_taxa_finita_006_comp_d.out	6 Dez 05	
E6	10	Gibbs_1p3_taxa_finita_006_comp_e.out	5 Dez 05	
E6	9	Gibbs_1p3_taxa_finita_006_comp_f.out	5 Dez 05	

Na Tabela 1.12 são apresentadas as frações mássicas iniciais fornecidas como dados ao programa Gibbs 1.3, no caso do problema E1. Tais frações mássicas são as mesmas obtidas pelo próprio programa Gibbs 1.3, porém, utilizando-se o módulo de Equilíbrio (capítulo 2 do Relatório 1), para o problema utilizando os mesmos dados de pressão, temperatura e o modelo reativo número 3. Isto também é feito para os demais problemas (E2 a E6) e para todos os modelos de reações químicas. Exceção se faz para os problemas E4 e E5, nos quais, para o modelo 10, as frações mássicas utilizadas são as obtidas, com o módulo de Equilíbrio, para o modelo 9. Isto se deve ao fato de que o modelo 10, para tais problemas, não alcança a convergência (problema E4) ou simplesmente diverge (problema E5).

**Tabela 1.12 Frações mássicas iniciais para o problema E1.**

Modelo	Frações mássicas (adimensional)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	7.527E-01	7.729E-02	1.735E-02	1.289E-01	2.113E-02	2.691E-03	---	---
3.2	7.527E-01	7.729E-02	1.735E-02	1.289E-01	2.113E-02	2.691E-03	---	---
5	7.527E-01	7.729E-02	1.735E-02	1.289E-01	2.113E-02	2.691E-03	---	---
7	7.527E-01	7.729E-02	1.735E-02	1.289E-01	2.113E-02	2.691E-03	---	---
10	7.521E-01	7.691E-02	1.738E-02	1.287E-01	2.108E-02	2.694E-03	9.280E-04	2.120E-04
9	7.521E-01	7.691E-02	1.738E-02	1.287E-01	2.108E-02	2.694E-03	9.280E-04	2.120E-04

**Tabela 1.13 Taxas de geração de massa resultantes para o problema E1.**

Modelo	Taxa de geração de massa (kg/m <sup>3</sup> ·s)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	-1.538E+09	-2.356E+07	-1.255E+06	1.427E+09	4.738E+07	8.881E+07	---	---
3.2	-1.263E+09	-4.066E+06	-1.239E+07	1.032E+09	1.550E+08	9.254E+07	---	---
5	-1.538E+09	-2.356E+07	-1.255E+06	1.427E+09	4.738E+07	8.881E+07	---	---
7	-1.263E+09	-4.066E+06	-1.239E+07	1.032E+09	1.550E+08	9.254E+07	---	---
10	-1.537E+09	2.679E+07	-1.257E+06	1.879E+09	4.723E+07	9.034E+07	-5.183E+07	-4.530E+08
9	-7.306E+08	8.255E+10	-4.880E+05	1.143E+09	2.712E+04	2.642E+09	-8.515E+10	-4.530E+08

Para o problema E1, os resultados das taxas de geração de massa, para cada um dos modelos reativos utilizados, são apresentados na Tabela 1.13. Nota-se que há uma grande variação entre os resultados obtidos, até 4 ordens de grandeza no caso do oxigênio atômico [O], que para os modelos 3.2 e 7 apresenta uma taxa de geração de 1.550e+08 e no modelo 9, sua taxa é de 2.712e+04.

Na seqüência, são apresentados os resultados obtidos para os demais problemas (E2 a E6), para as taxas de geração de espécies químicas, bem como os valores das frações mássicas utilizadas em cada uma das simulações, Tabelas 1.14 a 1.23.

As tabelas 1.14 e 1.15 referem-se ao problema E2, cuja temperatura é fixada em 3000 K e a pressão em 20 bar. De uma breve comparação entre os resultados das tabelas 1.13 (problema E1) e 1.15 (problema E2), observa-se que a taxa de geração de espécies sofre uma redução significativa,

sendo em geral, três (ou mais) ordens de grandeza menor para o problema E2. Essa tendência de redução da taxa de geração de espécies é ainda mais significativa no caso do problema E3 (cujos dados são apresentados nas Tabelas 1.16 e 1.17).

**Tabela 1.14 Frações mássicas iniciais para o problema E2.**

Modelo	Frações mássicas (adimensional)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	9.096E-01	3.829E-02	7.171E-03	4.106E-02	3.408E-03	5.162E-04	---	---
3.2	9.096E-01	3.829E-02	7.171E-03	4.106E-02	3.408E-03	5.162E-04	---	---
5	9.096E-01	3.829E-02	7.171E-03	4.106E-02	3.408E-03	5.162E-04	---	---
7	9.096E-01	3.829E-02	7.171E-03	4.106E-02	3.408E-03	5.162E-04	---	---
10	9.095E-01	3.825E-02	7.174E-03	4.105E-02	3.406E-03	5.164E-04	8.855E-05	1.932E-05
9	9.095E-01	3.825E-02	7.174E-03	4.105E-02	3.406E-03	5.164E-04	8.855E-05	1.932E-05

**Tabela 1.15 Taxas de geração de massa resultantes para o problema E2.**

Modelo	Taxa de geração de massa (kg/m <sup>3</sup> ·s)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	-3.612E+05	-2.354E+03	-1.773E+02	3.380E+05	5.184E+03	2.056E+04	---	---
3.2	-4.407E+05	-2.761E+02	-1.554E+03	3.998E+05	1.554E+04	2.717E+04	---	---
5	-3.612E+05	-2.354E+03	-1.773E+02	3.380E+05	5.184E+03	2.056E+04	---	---
7	-4.407E+05	-2.761E+02	-1.554E+03	3.998E+05	1.554E+04	2.717E+04	---	---
10	-3.612E+05	1.605E+04	-1.774E+02	4.579E+05	5.180E+03	2.114E+04	-1.898E+04	-1.199E+05
9	-3.558E+05	2.540E+08	-8.414E+01	4.558E+05	4.151E+00	8.020E+06	-2.620E+08	-1.199E+05

**Tabela 1.16 Frações mássicas iniciais para o problema E3.**

Modelo	Frações mássicas (adimensional)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	9.945E-01	3.412E-03	5.221E-04	1.591E-03	1.856E-05	4.430E-06	---	---
3.2	9.945E-01	3.412E-03	5.221E-04	1.591E-03	1.856E-05	4.430E-06	---	---
5	9.945E-01	3.412E-03	5.221E-04	1.591E-03	1.856E-05	4.430E-06	---	---
7	9.945E-01	3.412E-03	5.221E-04	1.591E-03	1.856E-05	4.430E-06	---	---
10	9.945E-01	3.412E-03	5.221E-04	1.591E-03	1.856E-05	4.430E-06	5.757E-07	2.210E-07
9	9.945E-01	3.412E-03	5.221E-04	1.591E-03	1.856E-05	4.430E-06	5.757E-07	2.210E-07

**Tabela 1.17 Taxas de geração de massa resultantes para o problema E3.**

Modelo	Taxa de geração de massa (kg/m <sup>3</sup> ·s)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	-6.687E-01	-3.889E-04	-7.272E-05	6.305E-01	1.126E-03	3.753E-02	---	---
3.2	-1.310E+00	-3.214E-05	-6.194E-04	1.233E+00	3.719E-03	7.416E-02	---	---
5	-6.687E-01	-3.888E-04	-7.272E-05	6.305E-01	1.126E-03	3.753E-02	---	---
7	-1.310E+00	-3.200E-05	-6.194E-04	1.233E+00	3.719E-03	7.416E-02	---	---
10	-6.687E-01	7.802E-02	-7.272E-05	1.341E+00	1.125E-03	4.000E-02	-8.087E-02	-7.107E-01
9	-1.435E+00	8.545E+03	-5.449E-05	2.065E+00	2.409E-06	2.692E+02	-8.814E+03	-7.107E-01

Menores taxas de geração de espécies químicas são esperadas à medida que há redução da temperatura e da pressão: gases nas formas atômicas (como H e O) e radicais (como a hidroxila, OH), necessitam de maiores níveis de energia cinética (ou seja, temperaturas mais elevadas) para se manter estáveis. Em condições de temperatura menor, elas tendem a se recombinar, dando origem a gases moleculares, mais estáveis às temperaturas mais próximas da ambiente. Deste modo, observando-se os resultados da Tabela 1.19 (problema E4), bem como os da Tabela 1.21 (problema E5), verifica-se que as taxas de geração de massa são praticamente nulas.

**Tabela 1.18 Frações mássicas iniciais para o problema E4.**

Modelo	Frações mássicas (adimensional)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	9.996E-01	2.762E-04	3.820E-05	5.779E-05	1.011E-07	4.096E-08	---	---
3.2	9.996E-01	2.762E-04	3.820E-05	5.779E-05	1.011E-07	4.096E-08	---	---
5	9.996E-01	2.762E-04	3.820E-05	5.779E-05	1.011E-07	4.096E-08	---	---
7	9.996E-01	2.762E-04	3.820E-05	5.779E-05	1.011E-07	4.096E-08	---	---
10	9.996E-01	2.762E-04	3.820E-05	5.779E-05	1.011E-07	4.096E-08	3.374E-09	2.262E-09
9	9.996E-01	2.762E-04	3.820E-05	5.779E-05	1.011E-07	4.096E-08	3.374E-09	2.262E-09

**Tabela 1.19 Taxas de geração de massa resultantes para o problema E4.**

Modelo	Taxa de geração de massa (kg/m <sup>3</sup> ·s)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	-7.136E-07	-3.664E-11	-1.975E-11	6.736E-07	1.545E-10	3.995E-08	---	---
3.2	-1.873E-06	-2.627E-12	-1.685E-10	1.767E-06	5.909E-10	1.050E-07	---	---
5	-7.136E-07	2.603E-11	-2.211E-11	6.735E-07	1.235E-10	3.996E-08	---	---
7	-1.873E-06	6.768E-11	-1.703E-10	1.767E-06	5.559E-10	1.050E-07	---	---
10	-7.136E-07	1.864E-07	-1.975E-11	3.522E-06	1.545E-10	4.583E-08	-1.923E-07	-2.848E-06
9	-2.444E-06	1.719E-01	-9.069E-11	5.155E-06	7.078E-13	5.416E-03	-1.774E-01	-2.848E-06

O problema E6 constitui-se em um problema intermediário entre os problemas E1 e E2: ele apresenta a mesma pressão fixada para o problema E1 (200 bar) e a mesma temperatura do problema E2 (3000 K). Nota-se que, por apresentar uma pressão 10 vezes maior que a do problema E2, a fração mássica de vapor de água (H<sub>2</sub>O) no problema E6 é superior ao encontrado no problema E2. As taxas de geração de espécies, para o problema E6, também são superiores às encontradas para o problema E2, decorrente da maior pressão do problema E6. Atenta-se, no entanto, que as taxas de geração de espécies no problema E6 são menores em módulo que no problema E1, visto que a temperatura no problema E1 é 1000 K superior à do problema E6.

Da observação dos resultados referentes aos problemas E1, E2, E3 e E6, nota-se que os resultados obtidos utilizando-se os modelos 3.1 e 5 são equivalentes entre si, bem como aqueles obtidos com os modelos 3.2 e 7. Isto se deve ao fato de que os modelos 3.1 e 5 apresentam exatamente as mesmas reações químicas envolvendo terceiro corpo, e, portanto, as mesmas taxas de

reação direta (kf) para tais reações, que são várias ordens de grandeza superior às demais 4 reações do modelo 5. O mesmo ocorre com os modelos 3.2 e 7. Observa-se, assim, que as demais reações químicas presentes nos modelos 5 e 7 não alteram significativamente as taxas de geração de massa.

**Tabela 1.20 Frações mássicas iniciais para o problema E5.**

Modelo	Frações mássicas (adimensional)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	1.000E+00	2.219E-31	7.618E-13	5.724E-13	1.775E-30	4.240E-15	---	---
3.2	1.000E+00	2.219E-31	7.618E-13	5.724E-13	1.775E-30	4.240E-15	---	---
5	1.000E+00	7.935E-20	7.225E-12	1.364E-12	3.357E-19	7.700E-19	---	---
7	1.000E+00	1.184E-18	8.085E-13	1.288E-12	7.336E-26	6.186E-20	---	---
10	1.000E+00	8.007E-13	8.590E-13	4.231E-13	3.214E-20	1.948E-20	1.531E-15	1.230E-14
9	1.000E+00	8.007E-13	8.590E-13	4.231E-13	3.214E-20	1.948E-20	1.531E-15	1.230E-14

**Tabela 1.21 Taxas de geração de massa resultantes para o problema E5.**

Modelo	Taxa de geração de massa (kg/m <sup>3</sup> ·s)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	3.224E-24	4.977E-59	9.327E-28	-3.043E-24	8.370E-42	-1.813E-25	---	---
3.2	2.116E-23	3.514E-60	7.959E-27	-1.998E-23	4.178E-41	-1.192E-24	---	---
5	-4.547E-20	4.909E-26	5.082E-21	4.297E-20	-4.303E-23	-2.541E-21	---	---
7	1.103E-20	6.546E-33	4.066E-22	-2.426E-20	1.303E-20	-2.033E-22	---	---
10	1.095E-29	3.004E-25	1.969E-38	1.177E-22	-9.483E-38	9.462E-27	-3.099E-25	-1.177E-22
9	-6.472E-22	1.628E-18	7.519E-23	7.275E-22	1.197E-24	5.125E-20	-1.680E-18	-1.177E-22

**Tabela 1.22 Frações mássicas iniciais para o problema E6.**

Modelo	Frações mássicas (adimensional)							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	9.581E-01	1.813E-02	3.422E-03	1.952E-02	7.312E-04	1.112E-04	---	---
3.2	9.581E-01	1.813E-02	3.422E-03	1.952E-02	7.312E-04	1.112E-04	---	---
5	9.581E-01	1.813E-02	3.422E-03	1.952E-02	7.312E-04	1.112E-04	---	---
7	9.581E-01	1.813E-02	3.422E-03	1.952E-02	7.312E-04	1.112E-04	---	---
10	9.580E-01	1.808E-02	3.427E-03	1.951E-02	7.302E-04	1.113E-04	9.280E-05	4.489E-05
9	9.580E-01	1.808E-02	3.427E-03	1.951E-02	7.302E-04	1.113E-04	9.280E-05	4.489E-05

**Tabela 1.23 Taxas de geração de massa resultantes para o problema E6.**

Modelo	Taxa de geração de massa [kg/m <sup>3</sup> ·s]							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O	H	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3.1	-3.914E+07	-1.147E+05	-8.707E+03	3.680E+07	2.531E+05	2.207E+06	---	---
3.2	-4.965E+07	-1.274E+04	-7.489E+04	4.611E+07	7.274E+05	2.898E+06	---	---
5	-3.914E+07	-1.147E+05	-8.707E+03	3.680E+07	2.531E+05	2.207E+06	---	---
7	-4.965E+07	-1.274E+04	-7.489E+04	4.611E+07	7.274E+05	2.898E+06	---	---
10	-3.914E+07	1.869E+06	-8.717E+03	6.546E+07	2.527E+05	2.270E+06	-2.046E+06	-2.866E+07
9	-4.160E+07	2.774E+09	-4.356E+03	6.793E+07	2.019E+02	8.970E+07	-2.861E+09	-2.866E+07

Com relação aos problemas E4 e E5, no entanto, os resultados entre os diversos modelos apresentam maiores diferenças. Deve-se ressaltar, contudo, que para as condições de temperatura

(1500 e 600 K, respectivamente) e pressão (0.2 e 0.02 bar, nesta ordem), as taxas de geração de espécies encontradas são praticamente nulas.

Verifica-se, também, que a taxa de geração de espécies é fortemente dependente das taxas de reação direta utilizadas em cada modelo. Este fato é mais facilmente notado comparando-se os resultados obtidos com os modelos 3.1 e 3.2. Neles, as reações empregadas são exatamente as mesmas; o que diferencia ambos os modelos são as taxas das reações diretas ( $k_{fj}$ ) e o valor da eficiência das espécies ( $\alpha_{ij}$ ). Nota-se que a variação entre as taxas de geração de espécies atinge uma ordem de grandeza para o caso do hidrogênio molecular ( $H_2$ ): obteve-se uma taxa de  $-1.255E+06$  para o modelo 3.1 e  $-1.239E+07$  para o modelo 3.2 (ambos os valores obtidos para o problema E1). Isto torna o problema de taxa finita fortemente dependente dos valores das taxas de reação, como apresentado por Anderson Jr. (1990). Esses valores, contudo, apresentam diversas incertezas, seja pela dificuldade de serem medidas experimentalmente, ou mesmo pela falta de precisão para cálculos acurados. Isto explica as grandes variações encontradas para as taxas de geração de espécies.

Quando comparados os modelos de oito espécies (modelos 9 e 10) aos modelos de seis espécies (3.1, 3.2, 5 e 7), os resultados podem ser bastante diferentes: por exemplo, no caso da taxa de geração de oxigênio molecular ( $O_2$ ), no problema E1, enquanto os modelos de seis espécies apresentam taxas de geração negativas para essa espécie, os modelos de oito espécies apresentam taxas de geração positivas. Tem-se, ainda, o agravante de a diferença entre as ordens de grandeza de tal taxa de geração ser de  $10^3$ , quando comparados os resultados do modelo 10 ( $2.679E+07 \text{ kg/m}^3\cdot\text{s}$ ) e do modelo 9 ( $8.255E+10 \text{ kg/m}^3\cdot\text{s}$ ). Deste modo, não se pode determinar, *a priori*, qual dos modelos reativos apresenta os resultados mais realísticos, pela falta de padrões para comparação com os resultados obtidos.

## **1.10 CONCLUSÃO**

Neste capítulo apresentou-se a teoria envolvida no cálculo da taxa de geração de massa de espécies químicas para seis modelos químicos com taxa finita de reação, sintetizados na Tabela 1.1. Quatro desses modelos têm seis espécies e dois deles têm oito espécies, com número de reações químicas variando de quatro a dezoito.

Também neste capítulo foram apresentados resultados para seis problemas. Com base neles, verificou-se que: (1) os valores obtidos para as taxas de geração de espécies são fortemente dependentes do modelo reativo adotado; (2) mesmo para modelos com igual número de espécies ou de reações, os resultados podem ser muito diferentes; e (3) a grosso modo, o tempo de computação está diretamente ligado ao número de reações do modelo empregado.

## 2 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

### Objetivos:

- 1) Apresentar a teoria usada no programa Gibbs 1.3 para calcular a viscosidade ( $\mu$ ) e a condutividade térmica ( $k$ ) congelada para mistura de gases.
- 2) Comparar os resultados de  $\mu$  e  $k$  fornecidos pelos programas Gibbs 1.3 e CEA da NASA. São considerados cinco problemas com a temperatura variando entre 600 e 4000 K e a pressão entre 0.02 e 200 bar, para a razão em massa oxidante/combustível na condição estequiométrica dos reagentes H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

### 2.1 DEFINIÇÕES

A viscosidade ( $\mu$ ) de uma mistura de gases pode ser dada, conforme Bird *et al.* (1960), pela equação semi-empírica de Wilke (1950):

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N X_i \mu_i}{\sum_{j=1}^N X_j \Theta_{ij}} \quad (2.1)$$

com

$$\Theta_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (2.2)$$

onde  $N$  é o número total de espécies químicas na mistura; os subíndices  $i$  e  $j$  indicam as espécies químicas  $i$  e  $j$ , respectivamente;  $X_i$  é a fração molar da espécie  $i$ ;  $\mu_i$  é a viscosidade da espécie  $i$ ;  $M_i$  é a massa molecular da espécie  $i$ . O parâmetro  $\Theta_{ij}$  é adimensional; quando  $i = j$ , tem-se  $\Theta_{ij} = 1$ . Em geral, o erro de  $\mu$  calculado com a Eq. (2.1) é de  $\pm 2\%$  para resultados experimentais (Bird *et al.*, 1960), com o valor correto de cada  $\mu_i$ . As Eqs. (2.1) e (2.2) também são adotadas no programa CEA da NASA, conforme Gordon e McBride (1994, p. 21 e 22).

A condutividade térmica ( $k$ ) congelada de uma mistura de gases é obtida com o método de Mason e Saxena (1958), conforme Bird *et al.* (1960):

$$k = \frac{\sum_{i=1}^N X_i k_i}{\sum_{j=1}^N X_j \Theta_{ij}} \quad (2.3)$$

onde  $X_i$  e  $k_i$  são, respectivamente, a fração molar e a condutividade térmica da espécie  $i$ . O parâmetro  $\Theta_{ij}$  é o mesmo obtido através da Eq. (2.2), calculado com base na viscosidade. Em geral, o erro de  $k$  calculado com a Eq. (2.3) é de  $\pm 4\%$  para resultados experimentais (Bird *et al.*, 1960), com o valor correto de cada  $k_i$ . A Eq. (2.3) é um pouco diferente daquela adotada no programa CEA da NASA, conforme Gordon e McBride (1994, p. 21 e 22).

A viscosidade  $\mu_i$  e a condutividade térmica  $k_i$  de cada espécie  $i$  são calculadas através de (adaptado de McBride *et al.*, 1993):

$$\mu_i = 10^{-7} \exp \left[ b_1 \ln(T) + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + b_4 \right]_i \quad (\text{Pa.s}) \quad (2.4)$$

$$k_i = 10^{-4} \exp \left[ c_1 \ln(T) + \frac{c_2}{T} + \frac{c_3}{T^2} + c_4 \right]_i \quad (\text{W/m.K}) \quad (2.5)$$

sendo  $b_{ki}$  e  $c_{ki}$  ( $k = 1$  a  $4$ ) os coeficientes particulares de cada espécie química  $i$  e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

## **2.2 COMPARAÇÕES**

Dependendo do modelo químico escolhido (Tabela 2.8 do Relatório 1 ou Tabela 1.1 do presente relatório), o programa Gibbs 1.3 permite que sejam consideradas entre três e oito espécies químicas: vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ), hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ), radical hidroxila (OH), oxigênio atômico (O), hidrogênio atômico (H), radical hidroperóxi ( $\text{HO}_2$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Para todas as espécies, os coeficientes  $b_{ki}$  e  $c_{ki}$ , obtidos de McBride *et al.* (1993), são válidos para a faixa de temperaturas entre 300 e 5000 K. No programa CEA, além das espécies já citadas, também é considerado o ozônio ( $\text{O}_3$ ), resultando em nove espécies químicas, que é o máximo possível para este programa com o sistema LOX/LH2.

Nesta seção são feitas comparações entre os resultados obtidos com o programa Gibbs 1.3 e CEA (da NASA). Os valores de temperatura e pressão das simulações, apresentados na Tabela 2.9 do Relatório 1, foram escolhidos para cobrir suas variações aproximadas desde a câmara de combustão até uma razão de expansão de tubeira de 1000:1. Para cada problema abordado foram utilizados todos os modelos de reações químicas de equilíbrio, como forma, também, de se avaliar o comportamento dos resultados obtidos em função do modelo adotado. Para os testes, considerou-se que os valores de referência seriam aqueles apresentados pelo programa CEA (Tabela 2.10 do Relatório 1), da NASA.

As Tabelas 2.12 e 2.13, do Relatório 1, apresentam os dados relativos aos parâmetros fixos utilizados na execução do programa Gibbs 1.3 e informações sobre seus arquivos de saída. As Tabelas 2.1 e 2.2, abaixo, apresentam os valores dos coeficientes  $b_{ki}$  e  $c_{ki}$ , usados no cálculo da viscosidade ( $\mu$ ) e condutividade térmica ( $k$ ) congelada da mistura de gases. Devido à inexistência de dados, em McBride *et al.* (1993), para o radical hidroperóxi ( $\text{HO}_2$ ), são usados os mesmos coeficientes do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) nos modelos reativos 9 e 10, que têm oito espécies químicas.

**Tabela 2.1** Coeficientes  $b_{ki}$  usados no programa Gibbs 1.3 para calcular  $\mu$ .

Para temperatura menor do que 1000 K				
espécie	b1	b2	b3	b4
H2O	7.83877800E-01	-3.82604080E+02	4.90401580E+04	8.52227850E-01
O2	6.19363570E-01	-4.46086070E+01	-1.34607140E+03	1.95975620E+00
H2	6.88876440E-01	4.87271680E+00	-5.95650530E+02	5.55695770E-01
OH	7.85301330E-01	-1.65249030E+02	1.26215440E+04	6.97889720E-01
O	7.31019890E-01	6.04683460E+00	3.56303720E+03	1.09557720E+00
H	5.81905870E-01	4.69414240E+01	-6.87595820E+03	9.15919090E-01
HO2	9.96868710E-01	-4.14610680E+01	8.71729000E+03	-1.57702560E+00
H2O2	9.96868710E-01	-4.14610680E+01	8.71729000E+03	-1.57702560E+00
Para temperatura maior ou igual a 1000 K				
espécie	b1	b2	b3	b4
H2O	5.07149930E-01	-6.89669130E+02	8.74547500E+04	3.02851550E+00
O2	6.38395630E-01	-1.23444380E+00	-2.28858100E+04	1.80569370E+00
H2	7.05043810E-01	3.62876860E+01	-7.22555500E+03	4.19216070E-01
OH	5.89366350E-01	-3.62234180E+02	2.33553060E+04	2.23634550E+00
O	7.98325500E-01	1.80396260E+02	-5.32432440E+04	5.11310260E-01
H	5.16318980E-01	-1.46132020E+03	7.14461410E+05	2.15590150E+00
HO2	5.74194810E-01	-5.04089830E+02	4.88982340E+04	1.76215370E+00
H2O2	5.74194810E-01	-5.04089830E+02	4.88982340E+04	1.76215370E+00

**Tabela 2.2** Coeficientes  $c_{ki}$  usados no programa Gibbs 1.3 para calcular  $k$ .

Para temperatura menor do que 1000 K				
espécie	c1	c2	c3	c4
H2O	1.55414430E+00	6.61063050E+01	5.59698860E+03	-3.92595980E+00
O2	8.15953430E-01	-3.43668560E+01	2.27850800E+03	1.00509990E+00
H2	9.37249450E-01	1.90133110E+02	-1.97019610E+04	1.75451080E+00
OH	1.06575000E+00	4.53005260E+01	-3.72578020E+03	-4.98947570E-01
O	7.38245030E-01	1.12213450E+01	3.16682440E+03	1.70853070E+00
H	5.81905870E-01	4.69414240E+01	-6.87595820E+03	4.34779610E+00
HO2	1.10755950E+00	-2.07463820E+02	2.39303960E+04	-1.26852430E+00
H2O2	1.10755950E+00	-2.07463820E+02	2.39303960E+04	-1.26852430E+00
Para temperatura maior ou igual a 1000 K				
espécie	c1	c2	c3	c4
H2O	7.93495030E-01	-1.33400630E+03	3.78643270E+05	2.35914740E+00
O2	8.08057880E-01	1.19821810E+02	-4.73359310E+04	9.51891930E-01
H2	7.43683970E-01	-5.49418980E+02	2.56763760E+05	3.55539970E+00
OH	5.84155520E-01	-8.75335410E+02	2.08305030E+05	3.53710170E+00
O	7.98192610E-01	1.79704930E+02	-5.29008890E+04	1.17976400E+00
H	5.16318980E-01	-1.46132020E+03	7.14461410E+05	5.58777860E+00
HO2	4.69812130E-01	-1.19376570E+03	2.20769930E+05	3.92038300E+00
H2O2	4.69812130E-01	-1.19376570E+03	2.20769930E+05	3.92038300E+00

As Tabelas 2.3 a 2.7, a seguir, apresentam os resultados obtidos para os diversos problemas ao se utilizar os programas Gibbs e CEA. Para fins de comparação, os resultados do Gibbs foram arredondados para o mesmo número de algarismos dos resultados do CEA. Os erros relativos são calculados com

$$Erro = 100 \frac{(\phi_{CEA} - \phi_{Gibbs})}{\phi_{CEA}} \quad (2.6)$$

onde  $\phi$  representa a viscosidade ou a condutividade térmica, e os índices *CEA* e *Gibbs* referem-se a procedência dos resultados.

**Tabela 2.3 Resultados para viscosidade e condutividade do problema E1.**

Modelo Gibbs	Viscosidade $\mu$ (Pa·s)	Erro relativo de $\mu$ (%)	Condutividade térmica $k$ (W/m·K)	Erro relativo de $k$ (%)
0	1.1737E-04	3.2	5.6004E-01	-0.89
1	1.1636E-04	4.0	6.2587E-01	-13
2	1.1538E-04	4.8	6.2006E-01	-12
3	1.1534E-04	4.9	6.3917E-01	-15
4	1.1534E-04	4.9	6.3917E-01	-15
5	1.1534E-04	4.9	6.3917E-01	-15
7	1.1534E-04	4.9	6.3917E-01	-15
10	1.1526E-04	4.9	6.3904E-01	-15
9	1.1526E-04	4.9	6.3904E-01	-15
CEA	1.2123E-04	***	5.5509E-01	***

**Tabela 2.4 Resultados para viscosidade e condutividade do problema E2.**

Modelo Gibbs	Viscosidade $\mu$ (Pa·s)	Erro relativo de $\mu$ (%)	Condutividade térmica $k$ (W/m·K)	Erro relativo de $k$ (%)
0	9.6177E-05	1.9	4.0625E-01	-0.90
1	9.5903E-05	2.1	4.3051E-01	-6.9
2	9.5630E-05	2.4	4.3116E-01	-7.1
3	9.5616E-05	2.4	4.3477E-01	-8.0
4	9.5616E-05	2.4	4.3477E-01	-8.0
5	9.5616E-05	2.4	4.3477E-01	-8.0
7	9.5616E-05	2.4	4.3477E-01	-8.0
10	9.5610E-05	2.4	4.3476E-01	-8.0
9	9.5610E-05	2.4	4.3476E-01	-8.0
CEA	9.8007E-05	***	4.0261E-01	***

Da observação dos resultados apresentados nas Tabelas 2.3 a 2.7, verifica-se que o erro relativo máximo é menor que 5% para a viscosidade. Nota-se, contudo, que para um determinado problema, os erros são menores para o modelo de reações ideal (modelo 0), ou seja, para o modelo sem reações de dissociação. Verifica-se, também, que de um modo geral, os resultados são melhores para valores menores de pressão e de temperatura: por exemplo, considerando-se o modelo 9 de reações químicas, para o problema E1 ( $T = 4000\text{K}$  e  $P = 200\text{ bar}$ ), o erro relativo chega a 4.9%, enquanto para o problema E5 ( $T = 600\text{ K}$  e  $P = 0.02\text{ bar}$ ), o erro diminui para 0.12%.

Comportamento semelhante é observado no caso da condutividade térmica. A magnitude do erro relativo, no entanto, é maior do que o encontrado para a viscosidade, chegando a 15%.

**Tabela 2.5 Resultados para viscosidade e condutividade do problema E3.**

<b>Modelo Gibbs</b>	<b>Viscosidade <math>\mu</math> (Pa·s)</b>	<b>Erro relativo de <math>\mu</math> (%)</b>	<b>Condutividade térmica <math>k</math> (W/m·K)</b>	<b>Erro relativo de <math>k</math> (%)</b>
0	7.0651E-05	0.68	2.4851E-01	0.55
1	7.0649E-05	0.69	2.5000E-01	-0.048
2	7.0642E-05	0.70	2.5007E-01	-0.076
3	7.0642E-05	0.70	2.5010E-01	-0.088
4	7.0642E-05	0.70	2.5010E-01	-0.088
5	7.0642E-05	0.70	2.5010E-01	-0.088
7	7.0642E-05	0.70	2.5010E-01	-0.088
10	7.0642E-05	0.70	2.5010E-01	-0.088
9	7.0642E-05	0.70	2.5010E-01	-0.088
CEA	7.1137E-05	***	2.4988E-01	***

**Tabela 2.6 Resultados para a viscosidade e a condutividade para o problema E4.**

<b>Modelo Gibbs</b>	<b>Viscosidade <math>\mu</math> (Pa·s)</b>	<b>Erro relativo de <math>\mu</math> (%)</b>	<b>Condutividade térmica <math>k</math> (W/m·K)</b>	<b>Erro relativo de <math>k</math> (%)</b>
0	5.5363E-05	0.18	1.7046E-01	0.99
1	5.5364E-05	0.18	1.7056E-01	0.93
2	5.5364E-05	0.18	1.7056E-01	0.93
3	5.5364E-05	0.18	1.7056E-01	0.93
4	5.5364E-05	0.18	1.7056E-01	0.93
5	5.5364E-05	0.18	1.7056E-01	0.93
7	5.5364E-05	0.18	1.7056E-01	0.93
9	5.5364E-05	0.18	1.7056E-01	0.93
CEA	5.5463E-05	***	1.7216E-01	***

**Tabela 2.7 Resultados para viscosidade e condutividade para o problema E5.**

<b>Modelo Gibbs</b>	<b>Viscosidade <math>\mu</math> (Pa·s)</b>	<b>Erro relativo de <math>\mu</math> (%)</b>	<b>Condutividade térmica <math>k</math> (W/m·K)</b>	<b>Erro relativo de <math>k</math> (%)</b>
0	2.1383E-05	0.12	4.648E-02	-0.32
1	2.1383E-05	0.12	4.648E-02	-0.32
2	2.1383E-05	0.12	4.648E-02	-0.32
3	2.1383E-05	0.12	4.648E-02	-0.32
4	2.1383E-05	0.12	4.648E-02	-0.32
5	2.1383E-05	0.12	4.648E-02	-0.32
7	2.1383E-05	0.12	4.648E-02	-0.32
9	2.1383E-05	0.12	4.648E-02	-0.32
CEA	2.1409E-05	***	4.633E-02	***

A explicação para as diferenças entre os resultados obtidos pelos programas Gibbs e CEA é que os coeficientes dos polinômios interpoladores para as propriedades de transporte são diferentes:

enquanto o programa Gibbs utiliza dados provenientes do trabalho de McBride *et al.* (1993), o programa CEA usa dados de Svehla (1995). Além disso, os resultados do programa CEA se baseiam em nove espécies e do programa Gibbs, de três a oito espécies. Porém, estes níveis de erro podem ocorrer, conforme exemplos de Reid *et al.* (1987), e dependem da equação usada para calcular  $\mu$  e  $k$ : para diversos sistemas binários, o erro de  $\mu$  é de  $\pm 12\%$ ; e para um caso particular de sistema binário, o erro de  $k$  é de  $16\%$ , sendo geralmente de 5 a  $7\%$ .

### **2.3 CONCLUSÃO**

Neste capítulo abordou-se a determinação das propriedades de transporte com o programa Gibbs 1.3. A metodologia adotada é a mesma empregada para a obtenção das propriedades termodinâmicas das espécies químicas, que é baseada na utilização de bibliotecas para propriedades de transporte (por meio de polinômios interpoladores), obtidas do trabalho de McBride *et al.* (1993).

Os resultados alcançados foram comparados aos provenientes de simulações utilizando-se o programa CEA da NASA. Com base nessas comparações, verificou-se que:

- 1) Como ocorrido para as propriedades termodinâmicas e de equilíbrio químico, as propriedades de transporte também dependem somente do número de espécies químicas empregado no modelo. Deste modo, os modelos 3, 4, 5 e 7, que apresentam as mesmas seis espécies químicas, apresentam também resultados idênticos entre si para a viscosidade e condutividade térmica.
- 2) O erro relativo entre os resultados do programa Gibbs e do CEA é menor para pares de temperatura e pressão menores, sendo em geral menor que  $5\%$  para a viscosidade e podendo chegar a  $15\%$  para a condutividade térmica. Estes níveis de erro são comuns na literatura.
- 3) Diferentemente do ocorrido para a determinação do equilíbrio químico (e propriedades termodinâmicas), o modelo que apresentou menor erro relativo em relação ao programa CEA foi o modelo ideal (modelo sem reações de dissociação).

### 3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON JR, J. D. **Modern Compressive Flow**. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1990.

BARROS, J. E. M.; ALVIM FILHO, G. F.; PAGLIONE, P. **Estudo de escoamento reativo em desequilíbrio químico através de bocais convergente-divergente**. In: III ENCONTRO NACIONAL DE CIÊNCIAS TÉRMICAS. Anais... Itapema, 1990.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. Singapore: John Wiley & Sons, 1960.

DUNN, S. S.; COATS, D. E. Nozzle performance predictions using the TDK 97 code. In: 33<sup>rd</sup> JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT. **Proceedings...** Seattle, 1997. AIAA Paper 1997 – 2807.

GLENN RESEARCH CENTER. **CEA - Chemical Equilibrium with Applications**, 2005a. Disponível em: <<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>> . Acesso em: 16 fev. 2005.

GORDON, S.; McBRIDE, B. J. **Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications; I. Analysis**. Cleveland: NASA Lewis Research Center, 1994. NASA RP-1311.

KEE, R. J.; GRCAR, J. F.; SMOOKE, M. D.; MILLER, J. A. **A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimension Premixed Flames**. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1990. SAND85-8240 • UC-401.

MARCHI, C. H.; ARAKI, L. K. **Relatório técnico 1: programa Gibbs 1.3; propriedades termodinâmicas, equilíbrio químico e temperatura de combustão**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

MASON, E. A.; SAXENA, S. C. **The Physics of Fluids**, 1, 361-369 (1958).

McBRIDE, B. J.; GORDON, S.; RENO, M. A. **Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species**. Cleveland: NASA Lewis Research Center, 1993. NASA TM-4513.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4<sup>th</sup> ed. Boston: McGraw-Hill, 1987.

SMITH, T. A.; PAVLI, A. J.; KACYNSKI, K. J. **Comparison of Theoretical and Experimental Thrust Performance of a 1030:1 Area Ratio Rocket Nozzle at a Chamber Pressure of 2413 kN/m<sup>2</sup> (350 psia)**. Cleveland: NASA Lewis Research Center, 1987. NASA Technical Paper 2725.

SVEHLA, R. A. **Transport Coefficients for the NASA Lewis Chemical Equilibrium Program**. Cleveland: NASA Lewis Research Center, 1995. NASA TM-4647.

WILKE, C. R. J. **Chem. Phys.**, 18, 517-519 (1950).