

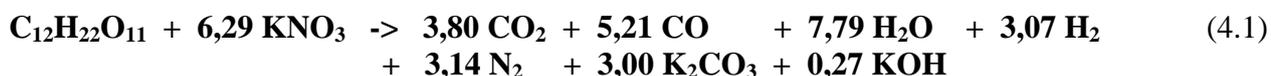
# Web site de foguetaria experimental de Richard Nakka

## Teoria de motor-foguete sólido

### 4 Combustão do Propelente

Um motor-foguete opera sobre o princípio básico de converter *energia térmica*, das reações químicas, em *energia cinética*. Em outras palavras, o calor liberado pela combustão do propelente fornece a energia térmica; a alta velocidade dos produtos de exaustão saindo do motor tem energia cinética aumentada. Isto ocorre porque a exaustão sofre uma queda significativa na temperatura ao escoar através da tubeira (como é mostrado posteriormente), uma exigência da lei da termodinâmica de “conservação da energia”.

Combustão é “simplesmente” uma reação química exotérmica. Para obter a ‘partida’, uma fonte de calor externa é exigida (ignitor) para fornecer a energia necessária a um nível *mínimo*. Esta combustão é representada por uma equação química. Por exemplo, para o propelente KN/Açúcar O/F 65/35, a equação da combustão é dada por (reagentes -> produtos):



onde as substâncias são simbolizadas como segue:

Substância	Estado físico	Fórmula
Açúcar	sólido	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
Nitrato de potássio	sólido	$\text{KNO}_3$
Dióxido de carbono	gasoso	$\text{CO}_2$
Monóxido de carbono	gasoso	$\text{CO}$
Vapor de água	gasoso	$\text{H}_2\text{O}$
Hidrogênio molecular	gasoso	$\text{H}_2$
Nitrogênio molecular	gasoso	$\text{N}_2$
Carbonato de potássio	líquido	$\text{K}_2\text{CO}_3$
Hidróxido de potássio	líquido	$\text{KOH}$

São formadas quantidades muito pequenas de outras substâncias, como KH e  $\text{CH}_4$ , mas estas podem ser desconsideradas com pequena consequência.

A obtenção da equação de combustão completa é potencialmente o passo mais complexo na análise de um motor-foguete. O propelente é queimado, à pressão constante (assumido), e forma um conjunto de produtos moleculares que estão em equilíbrio térmico e químico entre si. O primeiro passo é assumir quais *devem* ser os produtos da combustão. Para propelentes contendo somente carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio (C,H,O,N) há (pelo menos) doze produtos possíveis – carbono, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, vapor de água, oxigênio, nitrogênio, óxido nítrico assim como os produtos de dissociação H, O, N e OH. Se o propelente contém elementos metálicos como potássio (K), sódio (Na) ou alumínio (Al), ou contém cloro (Cl), isto resultará em produtos de combustão condensados (líquido ou sólido), como carbonato de potássio (ou equivalentes de sódio), óxido de alumínio ou cloreto de potássio (KCl).

Uma vez que um conjunto de produtos possíveis foi definido, o próximo passo é determinar o número de moles (ou frações) que resultará. O número de moles são os coeficientes na equação química. Para o exemplo acima [mas sem considerar KOH], os números de moles são 3,67, 5,19, 7,91, 3,09, 3,14 e 3,14 respectivamente para  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , para a combustão dos reagentes, sendo 1 mol de açúcar e 6,29 moles de  $\text{KNO}_3$ .

A determinação dos números de moles é executada pela solução simultânea de um conjunto de equações relacionando os reagentes e os produtos em relação às condições de:

- Balanço de massa
- Condições de equilíbrio químico
- Balanço de energia

O balanço de massa é direto, e refere-se ao princípio de *conservação de massa*. O número de moles de qualquer elemento dado (por exemplo C, H, O, N) *antes* de uma reação química deve ser igual a este *depois* de uma reação química. No exemplo acima, o número de moles de átomos nos reagentes são:

- 12 átomos de C,
- 22 átomos de H,
- 29,87 átomos de O [11 + 6,29x3]
- 6,29 átomos de K, e
- 6,29 átomos de N

e nos produtos:

- 12 átomos de C (3,67 + 5,19 + 3,14),
- 22 átomos de H (2x7,91 + 2x3,09),
- 29,86 átomos de O [2x3,67 + 5,19 + 7,91 + 3x3,14] [há erro de arredondamento]
- 6,28 átomos de K (2x3,14) [há erro de arredondamento], e
- 6,28 átomos de N (2x3,14) [há erro de arredondamento]

Muitas reagentes, quando misturados em quantidades definidas, reagem para formar somente produtos, em uma denominada *reação irreversível*. Um exemplo é a queima de um propelente (daí o símbolo “->” na equação). Em uma *reação reversível*, contudo, o processo vai para ambos os lados. Os reagentes formam os produtos na mesma taxa que os produtos formam os reagentes originais. Este é o tipo de reação com que as condições de equilíbrio químico de produtos de combustão quente estão envolvidos. Por exemplo, a reação



Mas o que determina a concentração relativa destes constituintes (isto é, se a reação ocorrerá mais para a esquerda ou para a direita nesta equação)? Para cada equação como esta, há uma *constante de equilíbrio* ( $K_p$ ) associada que determina isto. Esta constante é uma função da *temperatura* na qual a reação está ocorrendo, e é essencialmente independente de outras condições físicas, como a pressão. Valores para vários  $K_p$  podem ser encontrados em tabelas termoquímicas, como nas tabelas [JANNAF].

Para uma reação reversível geral:



a equação de equilíbrio químico é da forma:

$$K_p = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left( \frac{P}{P_o} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \quad (4.4)$$

onde  $y$  é a fração molar de equilíbrio dos constituintes A, B, C e D,  $\nu$  é o coeficiente para cada constituinte [número de moles] (2, 1 e 2 no exemplo acima para os constituintes  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ).

O termo  $P/P_o$  representa a razão de pressão na qual a reação ocorre e a pressão de referência (estado padrão). Deve-se notar que o equilíbrio dos gases de combustão é muito sensível à temperatura. Os produtos existentes à temperatura de combustão alta são muito diferentes daqueles existentes à temperatura de combustão mais baixa. Em temperaturas altas (acima de 3000 K), ocorre *dissociação* dos produtos, quando a energia térmica causa a quebra dos produtos em constituintes mais simples e monoatômicos, como



Em temperaturas de combustão mais baixas, quantidades insignificantes destes constituintes são produzidos (por exemplo para a combustão de KN/açúcar). A dissociação consome energia que de outro modo estaria disponível para conversão em energia cinética da exaustão, e tende a limitar a temperatura de combustão.

Com a hipótese declarada de combustão adiabática (nenhum calor é perdido para as vizinhanças) e bem como a hipótese de nenhuma variação na energia potencial e cinética, a lei de conservação de energia declara que a *entalpia dos reagentes* é igual à *entalpia dos produtos*:

$$H_R = H_P \quad (4.6)$$

A entalpia pode ser vista como o calor é envolvido em uma reação química. Posto de outra modo, considere uma reação envolvendo  $n$  moles de cada reagente (representado pelo subscrito  $i$ ), e  $n$  moles de cada produto (subscrito  $e$ ):

$$\sum_R n_i [h_f + \Delta h]_i = \sum_P n_e [h_f + \Delta h]_e \quad (4.7)$$

A equação acima declara que a soma da entalpia de formação ( $h_f$ ) mais a variação da entalpia ( $\Delta h$ ), vezes o número de moles ( $n$ ) de cada constituinte, é igual para ambos, reagentes e produtos. Notar que  $\Delta h$  representa a variação de entalpia em relação a uma temperatura de referência, geralmente 298 K (25 °C). Devido a isso,  $\Delta h$  é igual a zero para os reagentes se a temperatura inicial do propelente é admitida estar nesta temperatura.

Ambos,  $h_f$  e  $\Delta h$  dos reagentes e produtos podem ser encontrados em tabelas termoquímicas, por exemplo, as tabelas [JANNAF] ou no [NIST Chemistry WebBook](#).

A equação acima é particularmente útil, porque ela permite calcular a temperatura de combustão, que é geralmente chamada de *temperatura de chama adiabática* (AFT). Também, desta equação, pode ser visto que um maior calor de formação dos reagentes (por unidade de massa) é desejável, como é um menor calor de formação dos produtos, já que isso resultará em maior  $\Delta h$  disponível para os produtos (portanto maior AFT). Certamente, a presença de gases diatômicos (por exemplo,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) nos produtos é geralmente desejável simplesmente porque o calor de formação destes gases é zero.

Um exemplo de cálculo da temperatura de combustão para KN/Açúcar, razão O/F 65/35, é dado no [Apêndice A](#).

O acima descreve um conjunto completo de informação que é necessário para determinar o processo de combustão completo. Nós agora temos uma série de parâmetros desconhecidos, e equações que permitirão resolver as incógnitas. Em resumo, os parâmetros desconhecidos são:

1. Os números de moles (coeficientes) na equação de balanço de massa
2. As frações molares nas equações de equilíbrio químico
3. A Temperatura de Chama Adiabática
4. Valores de  $\Delta h$ , estes sendo uma função da temperatura
5. A pressão (da câmara) na qual as reações ocorrem

É desnecessário dizer que isto não é uma tarefa simples. O único modo prático de resolver o problema de combustão é uma solução computacional, que é, utilizar um procedimento iterativo. Isto envolve primeiro estimar uma pressão de câmara na qual a combustão ocorre (os resultados são muito fracamente dependentes da pressão). As iterações para resolver as equações começam em uma temperatura de combustão (AFT) estimada. Estas duas estimativas permitem determinar os números de moles e as frações molares para estas condições iniciais estimadas. Baseados nestes valores determinados, uma nova AFT é computada usando a equação da energia. Este valor de AFT é então usado na próxima iteração para computar os números de moles e as frações molares, e assim por diante. Eventualmente, a convergência é (esperançosamente) alcançada e a solução final obtida. De fato, vários anos atrás eu escrevi um tal programa computacional para analisar a combustão do propelente KN/Açúcar, em razões variáveis de O/F. Certamente, não foi uma tarefa pequena, mas funcionou bem no final.

Felizmente, não é mais necessário para o entusiasta interessado em foguetaria amadora ter que escrever um tal programa para análise de combustão de um propelente particular, porque há aplicativo disponível que fará este trabalho admiravelmente e com grande flexibilidade – tal como PROPEP, **GUIPEP**, ou CET, que serão discutidos posteriormente.