

Modelo matemático para prever a vaporização em antecâmaras de combustão

Marcos Freitas de Moraes
Centro de Engenharias e Ciências Exatas - CECE – UNIOESTE
Caixa Postal 520, CEP 85903-000 – Toledo – PR
mmoraes@unioeste.br

Liliana Madalena Gramani Cumin
Departamento de Matemática – UFPR
Caixa Postal 19044, CEP 81531-990 – Curitiba – PR
gramani@mat.ufpr.br

(Recebido: 03 de novembro de 2005)

Resumo: Esta pesquisa estende-se a uma simulação da análise de combustíveis através de um sistema multicomponente multigotículas, gerada por um programa de computador denominado SMCMG (Sistema Multicomponente Multigotículas). Assim, a modelagem matemática inicia-se com a identificação do sistema, em seu estado termodinâmico, determinando todas as propriedades físico-químicas essenciais ao sistema multicomponente. Com isso, pode-se expressar um sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem no qual, algumas equações são calculadas por método algébrico, enquanto que, as equações da variação da temperatura das gotículas e da temperatura do gás têm suas aproximações através do método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem.

Palavras-chave: combustão, vaporização, método numérico.

Abstract: This research extends itself to a simulation of fuel analysis through a multidroplet multicomponent system, compiled by a program named SMCMG (Multidroplet Multicomponent System). Therefore, the mathematical modeling begins with the identification of the system, in its thermodynamical state, in order to establish all the physical-chemical properties considered essential for the multicomponent system. In this way, it is possible to express a system of ordinary differential equations of 1st order, in which some of the equations are calculated by the algebraic method, while the equations related to droplets and gas temperature variations have their approaches made through the Runge-Kutta numerical method of 4th order.

Key-words: combustion, vaporization, numerical method.

1 Introdução

Para uma melhor compreensão do fenômeno da combustão, (KUO, 1986) comenta que é fundamental o conhecimento dos mecanismos de evaporação e combustão das gotículas. Para a combustão ocorrer com eficiência, é necessária uma mistura de combustível e ar. Em casos especiais, a mistura é separada na combustão, mas em grande parte do processo de combustão por vaporização isto ocorre ao mesmo tempo. A combustão por vaporização ocorre nos motores dos foguetes que utilizam combustíveis líquidos, turbinas de gás, motores de automóveis movidos a álcool, gasolina e diesel, caldeiras industriais, entre outros. Em meio a esta variedade de aplicações, os modelos estudados e desenvolvidos para a combustão por vaporização reduzem os custos dos projetos, tendo assim, um papel importante no sistema.

Nesta pesquisa, foi desenvolvido um software que analisa os compostos dos combustíveis, através de um sistema multicomponente multigotículas. A mistura será selecionada pelo usuário bem como o raio das gotas, a quantidade de gotas e as frações mássicas de cada componente. Com estes dados de entrada, o software calcula várias equações que serão chamadas de equações auxiliares para posterior substituição nas equações diferenciais de 1ª ordem. Duas equações diferenciais de 1ª ordem terão sua solução pelo método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem. Os resultados encontrados pelo software são apresentados em gráficos e tabelas.

2 O Estudo da Vaporização

O estudo da vaporização envolve diversas áreas da engenharia referentes à dinâmica dos fluidos, transferência de calor e massa, atomização e dinâmica multifase. A solução de sistemas deste tipo inclui a solução de equações de conservação da massa, da energia e do movimento, para cada fase (SCHMEHL *et al.* 1986). Em algumas aplicações o fluxo de ar não é afetado pela presença das gotas, noutras ele é dependente destas, como no caso da nossa pesquisa.

Os modelos de vaporização apresentam-se com grande aceitação nas áreas de pesquisa e um dos seus objetivos principais é a redução de tempo e custo no desenvolvimento do processo, mesmo onde a modelagem é relativamente simplificada, os testes são caros, as penalidades por defeitos nos testes são severas e o tempo de desenvolvimento é limitado. Por exemplo, um modelo unidimensional de vaporização que é empregado para estimar a performance dos combustíveis líquidos dos foguetes demorou vinte anos para ser desenvolvido (SCHMEHL *et al.* 1986).

O estudo feito sobre vaporização visa analisar o comportamento dos compostos dos combustíveis na antecâmara de combustão através das gotículas geradas por esta atomização, em seu estado termodinâmico.

A termodinâmica é uma ciência com amplas aplicações na área tecnológica. O seu desenvolvimento tem se ampliado fortemente devido a resultados computacionais que sofisticam os estados de equilíbrio e a análise de suas perturbações (SMITH *et al*, 2000). Assim, a modelagem termodinâmica tem a sua importância fundamental para o avanço do conhecimento científico, o qual é definido por algumas propriedades mensuráveis, tais como energia interna, entalpia, calores latentes de vaporização de substâncias puras, pressão de vapor e calor específico. Essas propriedades dependerão de dimensões fundamentais tais como comprimento, tempo, massa, temperatura e quantidade de substância. As propriedades físico-químicas dos compostos também serão consideradas sendo descritas como as propriedades de uma mistura envolvendo a densidade, a massa atômica e molecular, a massa molar, o número de mols, a fração mássica, a difusividade mássica e o coeficiente de transferência de calor.

3 A Estrutura do Modelo de Vaporização Proposto

O modelo de vaporização proposto nesta pesquisa tem como base, um sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem que envolve a variação:

- do raio adimensional das gotas;
- do quociente entre a pressão parcial dos compostos pela temperatura do gás;
- do número de mols de vapor de água e do combustível evaporado;
- da fração volumétrica da água;
- da massa de vapor de água;
- da temperatura das gotas;
- da temperatura do gás.

O sistema de equações diferenciais é constituído de $2n+m+4$ equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem, em que n é a amostra de raios de gotas e m é o número de compostos contidos no combustível.

O combustível é formado por uma composição de compostos definida pelo usuário. Em seu estágio atual, o modelo considera que os diversos compostos evaporam à mesma taxa, logo suas concentrações permanecem constantes. Devido a isto a densidade do combustível também é considerada constante.

Uma simulação da mistura injetada na antecâmara de combustão por um atomizador, isto é, da vaporização, é feita através de um raio médio das gotas fornecido pelo usuário, o qual gera uma distribuição para os raios das gotas. Também serão fornecidos quantos diâmetros diferentes das gotas serão utilizados na distribuição e os compostos desejados com as suas respectivas frações mássicas. Posteriormente, determinadas quantidades são calculadas para que seus valores sejam inseridos nas equações. Estas quantidades referem-se ao cálculo:

- dos volumes iniciais das gotas;

- da densidade do estado gasoso;
- das difusividades mássicas;
- das pressões de vapor dos compostos;
- do coeficiente de transferência de calor;
- dos calores específicos do estado gasoso;
- do volume da antecâmara de combustão ocupado pelo ar necessário à combustão completa das gotas;
- da massa do estado gasoso.

As condições iniciais de pressão, temperatura e umidade também serão fornecidas como dados de entrada.

O método numérico aplicado a este PVI (problema de valor inicial) será o método de Runge-Kutta de 4ª ordem e o programa que irá encontrar a solução do sistema foi desenvolvido na plataforma Lahey-Fujitsu Fortran 95 v5.0.

4 Hipóteses Consideradas no Modelo que Envolve o Estudo da Gota

O processo individual da gota é um aspecto importante para o modelo de vaporização, para tanto, recentes trabalhos na área devem ser considerados. Em geral, os modelos do estudo da gota são abordados por controles computacionais particulares da análise de vaporização.

Na análise deve-se considerar os efeitos dos movimentos relativos da gota com respeito ao gás e ao fato de estar todo o processo em transição, isto é, as condições do ambiente e do líquido variam de acordo com o tempo de vida da gota na vaporização.

Portanto, praticamente um modelo que estude a gota deve considerar a fase líquida como multicomponente, pois os combustíveis são misturas de vários compostos.

A exemplo de Faeth (1983), Silva *et al.* (2002) e Bennett *et al.* (1978), algumas simplificações são adotadas nesta pesquisa:

I) as partículas são assumidas como esféricas, independente da possibilidade ou não de deformação aerodinâmica;

II) a vaporização é considerada diluída em todos os pontos do escoamento. A colisão das gotas é ignorada, assim como o efeito de gotas adjacentes no transporte de calor e massa, isto é, a correlação do arrasto e a convecção das gotas têm espaçamentos infinitos e são empregados sem correção;

III) o escoamento ao redor da gota é considerado como sendo quase-permanente, isto é, a cada instante o escoamento se ajusta às condições locais e ao tamanho da gota;

IV) a velocidade radial de evaporação da superfície da gota é desconsiderada;

V) os efeitos de arrasto e convecção são representados por correlações empíricas;

VI) o transporte da fase gasosa tem base nas propriedades do meio ambiente, e os efeitos de flutuações turbulentas são desconsiderados;

VII) durante a vaporização, a superfície líquida assume equilíbrio termodinâmico com o vapor da mistura gasosa, desconsiderando a tensão superficial da gota;

VIII) a pressão é considerada constante e igual à pressão do meio ambiente;

IX) a difusão de espécie deve-se apenas a gradientes de concentração, sendo desprezada a difusão térmica;

X) são desconsiderados quaisquer efeitos de radiação entre a gota e sua superfície. Sendo a taxa de transferência de calor da gota na vaporização alta, haverá redução na importância da radiação, pois a partícula é pequena;

XI) o número de Lewis⁴ é considerado unitário na modelação das trocas entre o ar e as gotas;

XII) as propriedades do meio gasoso são admitidas constantes para cada instante de tempo. Difusividade binária, calor específico e massa molecular são consideradas em todas as espécies;

XIII) não há transporte no interior da gota, sendo suas propriedades consideradas uniformes e constantes a cada intervalo de tempo através de difusividade térmica infinita.

XIV) a vaporização é considerada monodispersa.

5 Métodos de Série de Taylor

Os métodos que usam o desenvolvimento em Série de Taylor de $y(x)$ teoricamente fornecem solução para qualquer equação diferencial. No entanto, do ponto de vista computacional, os métodos de Série de Taylor de ordem mais elevada são considerados impróprios, pois a menos de uma classe restrita de funções $f(x,y)$ o cálculo das derivadas totais envolvidas é extremamente complicado.

Suponha-se que, de alguma forma, têm-se as aproximações y_1, y_2, \dots, y_n para $y(x)$, em x_1, x_2, \dots, x_n .

Se y for suficientemente "suave", a Série de Taylor de $y(x)$ em torno de $x = x_n$ é:

$$y(x) = y(x_n) + y'(x_n)(x-x_n) + \frac{y''(x_n)}{2!}(x-x_n)^2 + \dots + \frac{y^{(k)}(x_n)}{k!}(x-x_n)^k + \frac{y^{(k+1)}(\xi)}{(k+1)!}(x-x_n)^{k+1} \quad (1)$$

⁴ É a razão entre a taxa de energia transportada e a taxa de massa transportada (KUO, 1986).

Em que ξ_x é o um valor entre x_n e x e fará parte no erro de truncamento, o qual é dado por

$$e(x) = \frac{y^{(k+1)}(\xi_x)}{(k+1)!} h^{(k+1)} \quad (2)$$

Para aplicar o método de Série de Taylor de ordem k tem-se que calcular y_n'' , y_n''' , ..., $y_n^{(k)}$ (RUGGIERO *et al.* 1996).

5.1 Métodos numéricos de runge-kutta (rk)

A idéia básica destes métodos é aproveitar as qualidades dos métodos de Série de Taylor e ao mesmo tempo eliminar sua maior dificuldade que é o cálculo de derivadas de $f(x, y)$ que, torna os métodos de Série de Taylor computacionalmente impróprios.

Pode-se dizer que os métodos de Runge-Kutta de ordem n se caracterizam pelas três propriedades:

I) são de passo um ou simples;

II) não exigem o cálculo de qualquer derivada de $f(x, y)$; com isto, deve-se calcular $f(x, y)$ em vários pontos;

III) após expandir $f(x, y)$ por Série de Taylor para função de duas variáveis em torno de (x_n, y_n) e agrupar os termos semelhantes, sua expressão coincide com a do método da série de Taylor de mesma ordem (RUGGIERO *et al.* 1996).

5.2 Método numérico de runge-kutta de 4ª. ordem

A fórmula clássica do método de Runge-Kutta de 4ª ordem, o qual será utilizado no trabalho, é apresentada em (VALENÇA, 1988):

$$y_{n+1} = y_n + 1/6(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4), \quad (3)$$

em que,

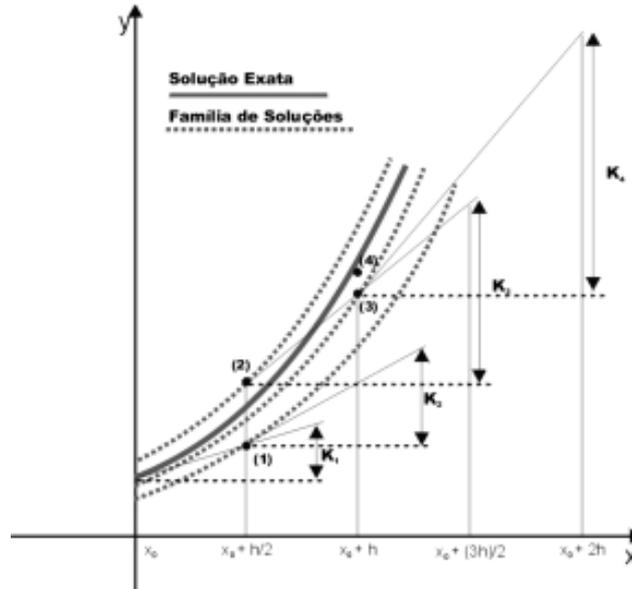
$$K_1 = hf(x_n, y_n) \quad (3a)$$

$$K_2 = hf(x_n + h/2, y_n + K_1/2), \quad (3b)$$

$$K_3 = hf(x_n + h/2, y_n + K_2/2), \quad (3c)$$

$$K_4 = hf(x_n + h, y_n + K_3).$$

Figura 1. Gráfico do Método de Runge-Kutta de 4ª Ordem (3d)



Na figura 1 observam-se os seguintes pontos:

- (0) (x_0, y_0) ,
- (1) $(x_0 + h/2, y_0 + K_1/2)$,
- (2) $(x_0 + h/2, y_0 + K_2/2)$,
- (3) $(x_0 + h, y_0 + K_3)$,
- (4) $(x_0 + h, y_1)$, onde $y_1 = y_0 + 1/6(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)$.

6 Modelo do Sistema Multicomponente Multigotículas

Para o modelo desta pesquisa, assume-se que a antecâmara contém combustível líquido na forma de "spray" e ar com certa umidade. O volume da antecâmara é calculado de forma que tenha ar em quantidade estequiométrica⁵ para a combustão completa. A umidade relativa tende a aumentar no decorrer do processo e, quando chega a 100% o ar fica saturado de vapor d'água e passa a ocorrer condensação do mesmo, formando água líquida. Como a vaporização é um fenômeno endotérmico, a temperatura da antecâmara decresce, podendo atingir valores abaixo de 0°C. Neste caso, passa a haver congelamento da água condensada,

⁵ Proporções dos elementos que se combinam ou dos compostos que reagem.

formando gelo. A condensação e a solidificação são fenômenos exotérmicos, logo abrandam a queda de temperatura (SIRIGNANO, 1986).

O combustível é formado por uma mistura cuja composição é definida pelo usuário. Em seu estágio atual, o modelo considera que os diversos compostos evaporam à mesma taxa, logo suas concentrações permanecem constantes. Devido a isso a densidade do combustível também é considerada constante.

A mistura é injetada na antecâmara por um bico injetor que promove uma distribuição gaussiana de raios de gotículas em torno de um raio médio fornecido pelo usuário. Outras informações como a quantidade de raios ou diâmetros, tempo de simulação, pressão inicial, temperatura inicial, umidade inicial e fração mássica dos compostos também são dados de entrada.

Os compostos selecionados para esta pesquisa são: o Benzeno, Ciclopentano, Decano, MTBE (Metil Terc Butil Eter), Metanol, Octano e Tolueno.

7 A Quantidade de Equações Diferenciais Necessárias no Modelo

Para um modelo multicomponente, (KUO, 1986) determina que o número de equações diferenciais seja dado por $m + 6$ equações, onde m é a quantidade de espécies (compostos) na mistura e o número 6 representa as incógnitas do sistema. Neste caso o diâmetro ou raio da gota é calculado e avaliado para apenas uma gota.

Para a pesquisa realizada, o número de equações diferenciais do sistema é dado por $2n + m + 4$ equações, com n sendo a quantidade de raios ou diâmetros multiplicado por dois, para determinar as equações da temperatura da gota T_j e a temperatura do gás T_g e m o número de compostos. O sistema terá $m + 4$ incógnitas, sendo elas a fração mássica Y_1, Y_2, \dots, Y_m , a pressão P , temperatura T e a umidade U . Por exemplo, se estivesse sendo analisado para apenas uma gota e um composto o resultado seria $2 \cdot 1 + 1 + 4 = 7$ equações diferenciais iniciais, as quais são determinadas na pesquisa. Este número será chamado nesta pesquisa de *nequ*.

8 Simbologia

Para um melhor entendimento do modelo, será usada a seguinte simbologia:

c_p - calor específico do estado gasoso - cal/(g.K);

$c_{p(gsl)}$ - calor específico da gasolina - cal/(g.K);

D_{ij} - difusividade mássica do composto i na gotícula j - (cm²/s);

h_{tc} - coeficiente de transferência de calor - (cal/(s.cm².K));

m_g - massa do estado gasoso - (g);

m_{ij} - massa do composto i na gotícula j - (g);

$m_{(H_2O)^v}$ - massa de vapor de água - (g);

- M_i - massa molar do composto i - (g/mol);
 $M_{(H_2O)}$ - massa molar da água - (g/mol);
 n_i - quantidade de gotículas de raio inicial r_{0j} ;
 N_T - número total de mols (vapor de água + gasolina) - (mol);
 N_i - número de mols do composto i - (mol);
 P - pressão total do sistema - (atm);
 P_i - pressão parcial do composto i - (atm);
 P_i^v - pressão de vapor do composto i - (atm);
 $P_{(H_2O)}^v$ - pressão de vapor de água - (atm);
 $P_{(H_2O)}$ - pressão da água - (atm);
 r_{0j} - raio inicial da gotícula - (cm);
 R - constante dos gases ideais, igual a $0,08206 \text{ Latm/mol.K}$;
 t - tempo - (s);
 T_g - temperatura do estado gasoso - (K);
 T_j - temperatura das gotículas de raio inicial r_{0j} - (K);
 T_0 - temperatura inicial - (K);
 U - umidade inicial - (%);
 V_{0j} - volume inicial das gotículas - (cm³);
 V - volume da antecâmara - (cm³);
 V_{tg} - volume total de gotículas - (cm³);
 $y_{(H_2O)}$ - fração volumétrica da água;
 η_j - raio adimensional;
 $\lambda_{(H_2O)}^c$ - calor de vaporização da água - (cal/g);
 λ_i - calor de vaporização do composto i - (cal/g);
 ρ - densidade do estado gasoso - (g/cm³);
 ρ_{gs} - densidade da gasolina - (g/cm³).

9 Equações Auxiliares

A seguir, são apresentadas as equações que fornecerão resultados iniciais auxiliares, os quais, serão utilizados posteriormente pelas equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem.

9.1 Cálculo dos raios iniciais das gotículas

$r_{0j} = \left(\frac{n}{2} + j - 0,5\right) \frac{\bar{r}_0}{n}$, em que n é o número de raios das gotas e \bar{r}_0 é o raio médio inicial fornecidos pelo usuário (SIRIGNANO, 1986).

9.2 Distribuição gaussiana ou normal das gotas

$$f(r) = n_j = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_r} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r_{0j} - \bar{r}_0}{\sigma_r}\right)^2\right], \text{ com } \sigma_r = \sqrt{\frac{(r_{0j} - \bar{r}_0)^2}{n}}, \text{ onde } n$$

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{(r_{0j} - \bar{r}_0)^2}{n-1}} \text{ caso}$$

é o número de raios ou diâmetros fornecido pelo usuário, ou o número da amostra de raios fornecido for inferior a 30 elementos.

9.3 Cálculo dos volumes iniciais das gotículas

$$V_{0j} = \frac{4}{3} \pi r_{0j}^3.$$

9.4 Massa de uma gotícula

$$m = \rho V \quad \text{ou} \quad m = \frac{4}{3} \pi r_{0j}^3 \rho.$$

9.5 Número de Mols

$N_i = \frac{m_i}{M_i}$, em que m_i é a massa do composto i em (g) e M_i é a massa molar do composto i em (g/mol).

9.6 Cálculo da densidade do gás

$\rho = \frac{PM_g}{RT_g}$, em que M_g é a massa molar do estado gasoso e é dada por (SIRIGNANO, 1986),

$M_g = M_{ar} + (18 - M_{ar}) \frac{P_{H2O}}{P} + \sum_{i=1}^m \frac{P_i}{P} (M_i - M_{ar})$, sendo m o número de compostos da mistura, M_{ar} a massa molar do ar (constante e igual a 16 g/mol), P a

pressão total, P_{H_2O} a pressão parcial da água, P_i a pressão parcial do composto i e M_i a massa molar do composto i (SIRIGNANO, 1986).

9.7 Pressão parcial dos compostos

$$P_i = \frac{N_i RT_0}{V_{tg}}$$
, com N_i o número de mols do composto i , R a constante dos gases ideais, T_0 a temperatura inicial em Kelvin (K) e V_{tg} o volume total das gotas em litros l .

9.8 Pressão parcial da água

$$P_{H_2O} = \frac{UP_{H_2O}^v}{100}$$
, que é a pressão parcial da água em relação à porcentagem de umidade inicial U e a pressão de vapor de água $P_{H_2O}^v$ (SIRIGNANO, 1986).

9.9 Difusividades mássicas

$$D_{ij} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k^3}{\pi^3 m_i}} \frac{T^{3/2}}{P (r_{0j})^2}$$
, apresentada por (KUO, 1986).

9.10 Cálculo do coeficiente de transferência de calor

$$h_{tc} = [13,2 - 0,0313 \cdot (370 - T_g)] \left(\frac{T_g}{370} \right)^{2 - 0,0372 \left(\frac{T_g}{370} \right)^2}$$
, obtida experimentalmente em função da temperatura do estado gasoso (SIRIGNANO, 1986).

9.11 Cálculo dos calores específicos

$$c_p = 0,26 + \frac{P_{H_2O}}{P} + \sum_{i=1}^m \frac{P_i}{P} c_{pi}$$
, em que c_{pi} é o calor específico do composto i .

Já a equação do calor específico da gasolina é dada por,

$$c_{p(gsl)} = \sum_{i=1}^m \tau_i c_{pi}$$
, τ_i é a fração mássica do composto i (SIRIGNANO, 1986).

9.12 Cálculo do volume da antecâmara

$$V = V_0 \left(1 + \frac{UP_{H_2O}}{100P} \right), \text{ com}$$

$$V_0 = \frac{m_{gs} RT_0}{P 0,21} \sum_{i=1}^m e_i \frac{\tau_i}{M_i}, \text{ em que } m_{gs} \text{ é a massa de combustível na}$$

antecâmara, T_0 é a temperatura inicial e e_i é o coeficiente estequiométrico⁶ do composto i (SIRIGNANO, 1986).

9.13 Raio adimensional

Para dar maior estabilidade ao método numérico, emprega-se o raio adimensional η , que assumirá valores entre 0 e 1 e é dado por

$$\eta_j = \left(\frac{r_j}{r_{0j}} \right)^2.$$

Isolando r_j , tem-se

$$r_j = \eta_j^{1/2} r_{0j}.$$

Para o instante inicial, considera-se $\eta_j = 1$.

9.14 Cálculo da massa do estado gasoso

$$m_g = m_{ar} + m_{H_2O}^v + \sum_{j=1}^m n_j m_j.$$

Nesta equação, n_j é a quantidade de raios da gota j e r_j é o raio adimensional (KUO, 1986).

9.15 Cálculo das pressões de vapor

Existem diversas equações para se calcular a pressão de vapor de um composto. Para esta pesquisa foi selecionada a equação de Antoine baseada nos estudos de Poling *et al.*, (2001),

$$\ln P_i^v = A - \frac{B}{T + C}$$

⁶ Mesmo que Número de Mols.

onde os coeficientes A, B e C são as constantes de Antoine para gases ideais, particulares a cada composto apresentadas na tabela 1 abaixo, e T é a temperatura em °C. Para o cálculo da pressão do vapor de água, utiliza-se a mesma equação.

Tabela 1. Constantes de Antoine para Pressão de Vapor (LIDE, 2002)

Compostos	A	B	C
Benzeno	13,7819	2726,81	217,5721
Ciclopentano	13,9727	2653,90	234,510
Decano	13,9748	3442,76	193,858
MTBE	14,1334	2838,24	218,690
Metanol	16,5785	3638,27	239,500
Octano	13,9346	3123,13	209,635
Tolueno	13,9320	3056,96	217,625

10 O Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias de 1ª Ordem para o Modelo

O Modelo para Prever a Vaporização em Antecâmaras de Combustão pode ser expresso pelo Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias de 1ª Ordem (EDOs) da seguinte forma:

10.1 Variação do raio adimensional

$$\frac{d\eta_j}{dt} = \frac{2\rho}{\rho_{gs} r_{0j}^2} \sum_{i=1}^n D_{ij} \left(\frac{P_i}{P_i^v} - 1 \right) \quad (4)$$

10.2 Variação do quociente entre a pressão parcial dos compostos pela temperatura do gás

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{P_i}{T_g} \right) = \frac{4\pi\rho D_{ij} R}{VM_i} \left(1 - \frac{P_i}{P_i^v} \right) \sum_{i=1}^n n_j r_{0j} \eta^{1/2} \quad (5)$$

10.3 Variação do número de mols do sistema

$$\frac{dN_T}{dt} = \frac{1}{M_{H_2O}} \frac{dm_{H_2O}^v}{dt} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{1}{M_i} \frac{dm_{ij}}{dt} \quad (6)$$

10.4 Variação da fração volumétrica da água

$$\frac{dy_{H_2O}}{dt} = \begin{cases} \frac{1}{P} \frac{dT_g}{dt}, & \text{se } y_{H_2O} \geq \frac{P_{H_2O}^v}{P} \\ 0, & \text{se } y_{H_2O} < \frac{P_{H_2O}^v}{P} \end{cases} \quad (7)$$

10.5 Variação da massa de vapor de água

$$\frac{dm_{H_2O}^v}{dt} = \begin{cases} M_{H_2O} \left(N_T \frac{dy_{H_2O}}{dt} + y_{H_2O} \frac{dN_T}{dt} \right), & \text{se } y_{H_2O} \geq \frac{P_{H_2O}^v}{P} \\ 0, & \text{se } y_{H_2O} < \frac{P_{H_2O}^v}{P} \end{cases} \quad (8)$$

As EDOs de (4) à (8) são calculadas por substituição das equações físico-químicas auxiliares.

10.6 Variação da temperatura das gotículas

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{3h}{r_{0j} \eta_j^{1/2} \rho_{gsl} c_{p(gsl)}} (T_g - T_j) - \frac{3T_j}{2\eta_j} \frac{d\eta_j}{dt} - \frac{1}{V_{0j} \rho_{gsl} \eta_j^{3/2} c_{p(gsl)}} \sum_{i=1}^m \lambda_i \frac{dm_{ij}}{dt} \quad (9)$$

10.7 Variação da temperatura do gás

$$\frac{dT_g}{dt} = \frac{\alpha}{1 + \beta + \gamma}, \quad (10)$$

em que

$$\alpha = \frac{4\pi h}{m_g c_p} \sum_{j=1}^n n_j r_{0j}^2 \eta_j (T_g - T_j) + \frac{3}{2m_g} \rho_{gsl} \sum_{j=1}^n n_j (T_j - T_g) V_{0j} \eta_j^{1/2} \frac{d\eta_j}{dt}$$

$$\beta = \begin{cases} \frac{1}{M_g} \left(T_g - \frac{\lambda_{H_2O}}{c_p} \right) \frac{M_{H_2O} V}{R} \frac{d}{dt} \left(\frac{P_{H_2O}^v}{T_g} \right), & \text{se } y_{H_2O} \geq \frac{P_{H_2O}^v}{P} \\ 0, & \text{se } y_{H_2O} < \frac{P_{H_2O}^v}{P} \end{cases}$$

$$\gamma = \begin{cases} 1, & \text{se } y_{H_2O} \geq \frac{P_{H_2O}^v}{P} \text{ e } T_g \leq 0 \\ 0, & \text{se } y_{H_2O} < \frac{P_{H_2O}^v}{P} \text{ e } T_g > 0 \end{cases}$$

As EDOs (9) e (10) têm sua solução pelo Método de Runge-Kutta de 4ª Ordem. O método é aplicado por serem as equações que determinam as temperaturas da gota e do gás, portanto sua aproximação deve ser bem significativa.

Na EDO (10), β e γ possuem condições por dependerem do processo de condensação e congelamento da água, respectivamente.

11 Programação Computacional do Modelo

A programação computacional da pesquisa foi elaborada na linguagem Fortran (CRISTO, 2003), utilizando a ferramenta Lahey-Fortran 95 5.0.

O programa possui sete arquivos auxiliares, com extensão .DAT, que possuem as informações de cada composto na seguinte ordem: massa molar, constantes de Antoine⁷, calor específico e calor de vaporização [5, 6], as quais são lidas no início do processo.

Os resultados são armazenados em três arquivos: um com todas as informações calculáveis do programa para verificação de alguma falha no processo chamado de Resulta.dat, outro com os resultados necessários finais (Finais.dat) e o último com os valores prontos para serem exportados para um programa de Planilha de Cálculo (por exemplo, Microsoft Excel) para geração dos gráficos (Graficos.dat).

O programa possui plataforma MS-DOS, mas executável em qualquer versão do Microsoft Windows do mercado. Foi estabelecida esta plataforma para agilizar o desenvolvimento, pois o programa só possui duas telas de apresentação, permitindo assim, uma transformação futura para a versão MS – Visual.

11.1 A metodologia do programa computacional

O programa inicia com a seleção dos compostos pelo usuário, através da tela de entrada. A seguir aparecem as opções dos dados de entrada como: raio médio, número de raios, tempo final de simulação, pressão inicial, temperatura inicial, umidade inicial e as frações mássicas dos compostos selecionados na tela anterior.

Após a entrada dos dados, o programa faz uma leitura dos arquivos: Benzeno.dat, Ciclopentano.dat, Decano.dat, Metanol.dat, MTBE.dat, Octano.dat e Tolueno.dat dos compostos selecionados, carregando na memória as informações da massa molar, as constantes de pressão de vapor, calor específico e calor de vaporização de cada composto (LIDE, 2002) e em seguida inicia os cálculos das equações auxiliares.

Ao término das equações auxiliares, o programa transfere todos os cálculos efetuados para as equações diferenciais e inicia a resolução das cinco primeiras

⁷ Parâmetros utilizados para o cálculo das pressões de vapor do combustível e da água (ver seção 11.15).

equações. Em seguida prepara para o cálculo das temperaturas das gotículas e do gás e refaz o cálculo até o último passo registrado pelo intervalo de integração, utilizando método de Runge-Kutta de 4ª ordem.

Ao final do processo, o programa chama automaticamente os arquivos *resulta.dat*, *finais.dat* e *graficos.dat* para que o usuário possa utilizar e checar da melhor forma possível os resultados obtidos.

12 Resultados Numéricos e Discussões

O modelo matemático de vaporização deve considerar a gota em sua fase líquida como um processo físico multicomponente, pois, os combustíveis são misturas de vários compostos. Com isto, as características de cada composto e da mistura são implementadas nos cálculos para aproximar os resultados da realidade. Estas características são: a difusividade mássica de cada espécie, o raio inicial das gotículas, a temperatura das gotículas, o calor específico do combustível a uma pressão constante, o coeficiente de transferência de calor gotícula-gás obtido por métodos experimentais, a massa molar de cada composto, a pressão parcial de cada composto, a pressão total do sistema, que é a soma das pressões parciais dos compostos, o volume da antecâmara, o calor de vaporização de cada composto, a densidade do combustível, etc. O volume da antecâmara é calculado para que exista ar suficiente para uma boa combustão (Sirignano, 1986). As condições iniciais, tais como, o raio médio, a amostra de raios, o tempo final de simulação, a pressão inicial, a temperatura inicial, a umidade inicial e as frações mássicas de cada composto, são apresentadas na simulação 1. A composição das gotículas varia de acordo com a composição do combustível.

12.1 Simulação 1

Para a simulação 1, foram escolhidos o Benzeno e o Ciclopentano com um raio médio inicial alto e uma umidade relativa inicial também alta para validar duas hipóteses: (i) quanto maior a umidade relativa, maior será a temperatura final, (ii) quanto maior o raio, menor será a queda de temperatura.

O raio médio inicial é de $35\mu m$, a amostra de raios é 10, o tempo final de simulação é de $5ms$ (milésimos de segundo), a pressão inicial de $1 atm$, a temperatura inicial é $25^{\circ}C$, a umidade de 90% e as frações mássicas do Benzeno e Ciclopentano são 50% para ambos. A variação no raio e na temperatura das gotículas são apresentados na tabela 2. A tabela 3 traz o resumo geral do comportamento da temperatura das gotas e do gás, da umidade e da massa evaporada com o passar do tempo.

Considerou-se o percentual de solidificação igual a zero, pois a temperatura da gota teve uma queda média de $15,3^{\circ}C$, como mostra a Tabela 3. Já para a temperatura do gás, obteve-se uma queda de temperatura de $20,1910^{\circ}C$.

Tabela 2. Temperatura Final das Gotículas na Simulação 1

Raio Inicial (μm)	Raio Final (μm)	Temperatura Final $^{\circ}\text{C}$
19,2500	2,0000E-8	9,7723
22,7500	2,0000E-8	9,7766
26,2500	2,0000E-8	9,7800
29,7500	1,0000E-8	9,7841
33,2500	1,0000E-8	9,7873
36,7500	1,0000E-8	9,7900
40,2500	1,0000E-8	9,7923
43,7500	1,0000E-8	9,7946
47,2500	1,0000E-8	9,7961
50,7500	1,0000E-8	9,7982

Com o raio médio de $35\mu\text{m}$, nota-se que a queda de temperatura das gotículas foi branda.

Tabela 3. Resumo Geral da Simulação 1

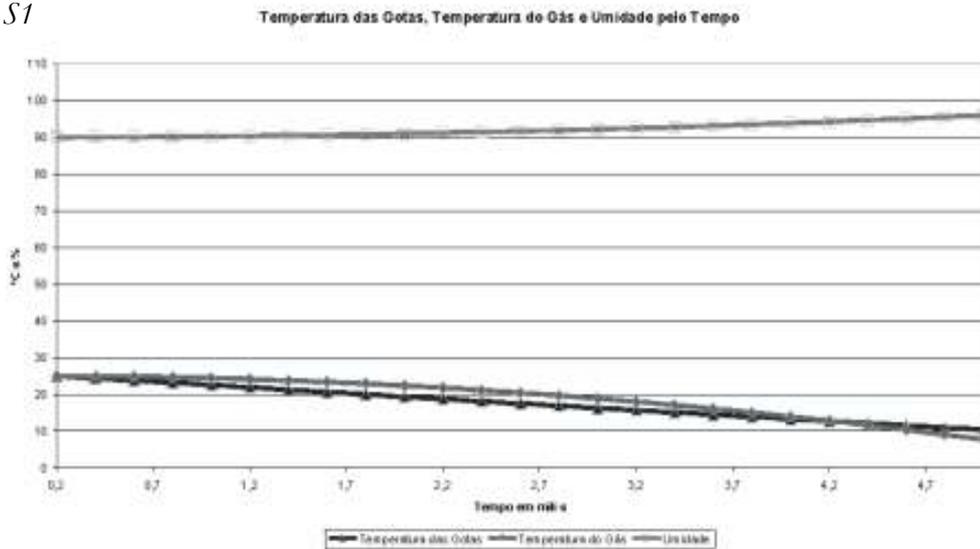
Tempo Ms	Temp. Gotículas $^{\circ}\text{C}$	Temp. do Gás $^{\circ}\text{C}$	Umidade %	Massa Evaporada g
0,2000	25,0000	25,0000	90,1800	2,4776E-03
0,4000	24,4036	25,0000	90,2162	1,5143E-05
0,6000	23,8075	24,8807	90,2703	3,2192E-06
0,8000	23,1898	24,7019	90,3425	2,1236E-06
1,0000	22,5426	24,4636	90,4326	1,9926E-06
1,2000	21,8895	24,1660	90,5414	2,0722E-06
1,4000	21,2424	23,8092	90,6680	2,2087E-06
1,6000	20,6036	23,3935	90,8136	2,3573E-06
1,8000	19,9722	22,9190	90,9763	2,5040E-06
2,0000	19,3472	22,3861	91,1588	2,6447E-06
2,2000	18,7275	21,7950	91,3593	2,7790E-06
2,4000	18,1124	21,1461	91,5789	2,9070E-06
2,6000	17,5013	20,4398	91,8160	3,0295E-06
2,8000	16,8937	19,6765	92,0738	3,1471E-06
3,0000	16,2893	18,8566	92,3490	3,2603E-06
3,2000	15,6879	17,9805	92,6452	3,3695E-06

3,4000	15,0891	17,0489	92,9602	3,4752E-06
3,6000	14,4928	16,0622	93,2958	3,5777E-06
3,8000	13,8989	15,0211	93,6490	3,6772E-06
4,0000	13,3072	13,9260	94,0240	3,7740E-06
4,2000	12,7176	12,7777	94,4190	3,8682E-06
4,4000	12,1300	11,5768	94,8344	3,9602E-06
4,6000	11,5444	10,3240	95,2708	4,0500E-06
4,8000	10,9606	9,02009	95,7288	4,1378E-06
4,9999	10,3786	7,66567	96,2062	4,2237E-06
5,1910	9,79841	6,26159	96,7070	4,3078E-06

Já a porcentagem de massa evaporada deu-se da seguinte forma: Massa de Combustível Inicial: 2,0366E-04g; Massa de Combustível Final: 4,3078E-06g; e Porcentagem da Massa de Combustível Evaporado: 97,88%. Esta porcentagem é encontrada dividindo a massa de combustível final pela inicial, menos 1 (-1) que representa 100%.

Com isso, pode-se concluir que com o passar do tempo a porcentagem de massa evaporada aumenta com a queda de temperatura. Outra observação importante é que nesta simulação não houve o fenômeno de condensação, pois só se dá quando a umidade relativa atinge 100% e a fração volumétrica é maior que a razão entre a pressão de vapor de água pela pressão total do sistema.

Figura 2. Gráfico da Temperatura das Gotículas, Temperatura do Gás e da Umidade pelo Tempo - S1



A figura 2 nos mostra a queda de temperatura das gotículas, da temperatura do gás e o comportamento da umidade relativa. A umidade relativa não alcança 100%, confirmando assim, o não surgimento da condensação.

12.2 Simulação 2

A simulação 2 foi proposta a fim de validar as seguintes hipóteses: o tempo final de simulação e a quantidade de compostos. Foram selecionados os compostos: Benzeno, Ciclopentano, Decano e MTBE.

Para a simulação 2, o raio médio inicial é de $80 \mu m$, a amostra de raios é 5, o tempo final de simulação é de $12 ms$ (milésimos de segundo), a pressão inicial de $1 atm$, a temperatura inicial é $20 ^\circ C$, a umidade de 90% e as frações mássicas do Benzeno, Ciclopentano, Decano e MTBE são, respectivamente, 40% , 20% , 20% e 20% . Nesta simulação o percentual de solidificação é diferente de zero, pois a temperatura da gota teve uma queda brusca média de $29^\circ C$, como mostra a tabela 4. A temperatura do gás ficou em $-6,7455 ^\circ C$ e teve uma queda de temperatura de $26,7455^\circ C$.

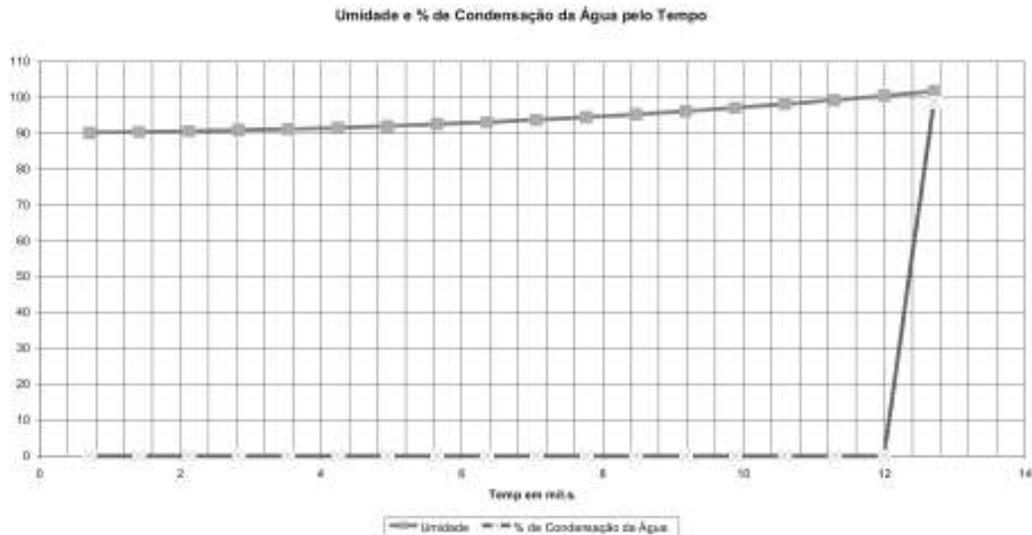
Tabela 4. Temperatura Final das Gotículas na Simulação 2

Raio Inicial (μm)	Raio Final (μm)	Temperatura Final $^\circ C$
40,0000	1,0000E-6	-9,8238
56,0000	7,0000E-7	-9,8486
72,0000	6,0000E-7	-9,8666
88,0000	5,0000E-7	-9,8808
104,0000	4,0000E-7	-9,8925

Esta queda de temperatura brusca se deu pelos fatores: tempo de simulação e quantidade de compostos. Quanto maior o tempo final de simulação, maior será a queda de temperatura, pois é o fator que faz variar os valores. O outro diz respeito à quantidade de compostos, quanto maior a quantidade de compostos, mais variáveis são os valores dos calores de vaporização, influenciando assim no comportamento das temperaturas.

A porcentagem de massa evaporada ficou sendo: Massa de Combustível Inicial: $4,4411E-04g$; Massa de Combustível Final: $2,6510E-05g$; Porcentagem da Massa de Combustível Evaporado: $94,03\%$.

Figura 3. Gráfico da Umidade e % de Condensação de Água pelo Tempo - S2



A figura 3 confirma que somente haverá o fenômeno da condensação (exotérmico) caso a umidade relativa chegue a 100%, com isto, a fração volumétrica da água passou a ser maior do que a razão entre a pressão de vapor de água pela pressão total do sistema.

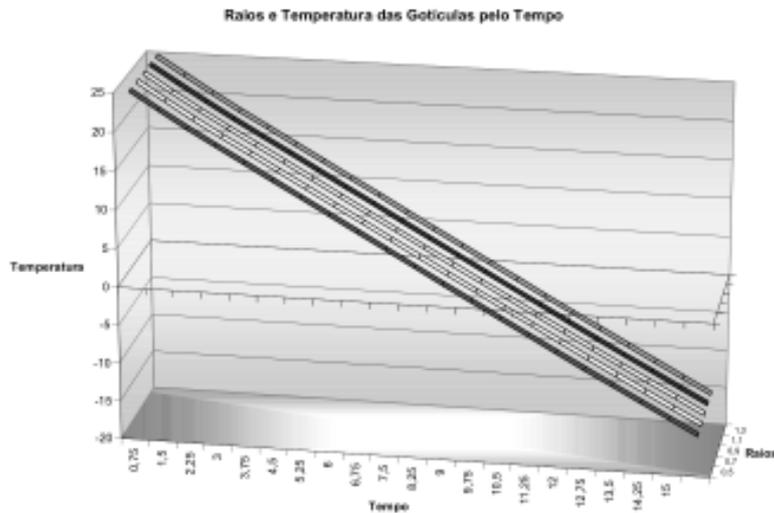
12.3 Simulação 3

A simulação 3 foi efetuada para todos os compostos com o raio médio inicial de $1\mu m$, a amostra de raios é 5, o tempo final de simulação é de $15 ms$ (milésimos de segundo), a pressão inicial de $1 atm$, a temperatura inicial é $25^{\circ}C$, a umidade de 85% e a fração mássica do Benzeno é de 10% e a dos demais compostos 15% .

A porcentagem de massa evaporada ficou sendo: Massa de Combustível Inicial: $6,9393E-02g$; Massa de Combustível Final: $1,4965E-08g$; Porcentagem da Massa de Combustível Evaporado: $99,99\%$.

Esta simulação mostra que, quanto menor for o raio da gotícula maior a queda de temperatura, pois sua condutividade térmica é maior e mais calor será absorvido no processo em menos tempo (figura 4).

Figura 4. Gráfico dos Raios e Temperatura das Gotículas pelo Tempo - S3



13 Conclusões

A partir da análise dos resultados numéricos, conclui-se que:

I) a temperatura das gotículas e do gás cai com o decorrer do tempo, pois a vaporização é um fenômeno endotérmico, isto é, ocorre absorção de calor durante sua realização, fazendo com que a temperatura da antecâmara também caia, podendo chegar a valores abaixo de 0°C . Caso isso ocorra, passa a haver congelamento da água condensada, formando gelo;

II) quanto maior for a umidade relativa inicial, maior será a temperatura final, pois a umidade abranda a queda térmica;

III) quanto menor o raio inicial, maior será a queda de temperatura. Isto ocorre porque a gotícula sendo menor, maior será sua condutividade térmica e, conseqüentemente, mais calor será absorvido em menos tempo;

IV) quando os compostos são vaporizados para uma antecâmara de combustão, cada composto por possuir características específicas de viscosidade e tensão superficial, gera um raio médio específico de gotícula, com isto, se for possível trabalhar com o raio médio real analisado em laboratório, mais próximo do resultado real estará a simulação;

V) a porcentagem de combustível evaporado aumenta com a queda da temperatura no decorrer do tempo;

VI) a condensação do vapor de água, que é um fenômeno exotérmico, isto é, desprende calor, só aparece quando a umidade relativa atinge 100% , ou seja, quando

a fração volumétrica da água passa a ser maior que a razão entre a pressão de vapor de água e a pressão total do sistema. Este processo abranda a queda de temperatura;

VII) a respeito do método de Runge-Kutta de 4ª ordem, pode-se concluir que a aplicação do método numérico nas equações (9, 10) foi eficiente para as aproximações das temperaturas finais das gotículas e do gás.

Uma extensão desta linha de pesquisa para trabalhos futuros seria a seleção de novos combustíveis que estão surgindo no mercado, como por exemplo, os biocombustíveis (óleo de babaçu, óleo de mamona), o gás natural, entre outros, para novas análises e padronizações.

14 Referências

- [1] BENNETT, C. O.; Myers, J. E. *Fenômenos de transporte: quantidade de movimento, calor e massa*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1978.
- [2] CRISTO, H. Pereira. *Programação em Linguagem Fortran*. Arquivo Livre: Fortran.pdf; www.geocities.com/helderpc/fortran/. Belo Horizonte, 2003.
- [3] FAETH, G. M.. Evaporation and Combustion of Sprays. - *Progress in Energy and Combustion Science*, pergamon Press, 9:1-76, 1983.
- [4] KUO, Kenneth K.. *Principles of Combustion*. John Wiley & Sons. 1986.
- [5] LIDE, David R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 83th ed. CRC Press. 2002.
- [6] POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P.. *The Properties of Gases and Liquids*. 5th ed. App. A, MacGraw-Hill, New York, 2001.
- [7] RUGGIERO, Márcia A. G.; LOPES, Vera Lúcia da R. *Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais*. 2ªed. São Paulo: Makron Books, 1996.
- [8] SCHMEHL, R.; Klose, G.; MAIER G.; WITTING, S.. *Efficient Numerical Calculation of Evaporating Sprays in Combustion Chamber Flows*. Lehrstuhl und Institut für Thermische Strömungsmaschinen - Karlsruhe: Universität Karlsruhe (T. H.). Germany, 1986.
- [9] SILVA, Antonio C. S. B.; NETO, José A. B. da C.; LAMBERTS, Roberto. Modelo de Evaporação de Sprays em Escoamento Livre. *Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas. ENCIT 2002*. Caxambu, MG. 2002.
- [10] SIRIGNANO, William A. *Fluid Dynamics and Transport of Droplets and Sprays*. 2.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [11] SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- [12] VALENÇA, M. R. *Métodos Numéricos*. I.N.I.C., Braga, 1988.