

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

FABIO BONGOSKI

**ANÁLISE DE UMA MISTURA SUBSTITUTA DA GASOLINA COM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ETANOL UTILIZANDO UM QUEIMADOR DE CHAMA
PLANA.**

Joinville

2024

FABIO BONGOSKI

**ANÁLISE DE UMA MISTURA SUBSTITUTA DA GASOLINA COM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ETANOL UTILIZANDO UM QUEIMADOR DE CHAMA
PLANA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração de Modelamento e Simulação Numérica.

Orientador Prof.: Dr. Roberto Wolf
Francisco Junior.

Joinville

2024

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Universitária Udesc,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Bongoski, Fabio

Análise de uma mistura substituta da gasolina com diferentes concentrações de etanol utilizando um queimador de chama plana / Fabio Bongoski. -- 2024.

84 p.

Orientador: Roberto Wolf Francisco Jr.
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Joinville, 2024.

1. Velocidade de chama laminar. 2. Energia de ativação global aparente. 3. Gasolina. 4. Mistura substituta de combustível com adição de tolueno e etanol. I. Wolf Francisco Jr., Roberto. II. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

FABIO BONGOSKI

**ANÁLISE DE UMA MISTURA SUBSTITUTA DA GASOLINA COM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE ETANOL UTILIZANDO UM QUEIMADOR DE CHAMA
PLANA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração de Modelamento e Simulação Numérica.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Wolf Francisco Jr.

Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Membros:

Prof. Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr.

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Dr. Julio César Sagás

Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Joinville, 18 de julho de 2024.

RESUMO

A pesquisa no campo da combustão está intrinsicamente ligada à eficiência energética, à redução de emissões e à compreensão de fenômenos fundamentais que ocorrem durante o processo de queima dos combustíveis. O estudo da velocidade de chama adiabática em misturas líquidas que representem combustíveis de uso geral é crucial para o desenvolvimento de modelos de cinética química, bem como para o projeto otimizado de motores e dispositivos de combustão. Entre os combustíveis mais utilizados atualmente, destaca-se a gasolina, devido à sua importância na utilização em automóveis de combustão interna. No Brasil, a gasolina comum recebe um acréscimo de 27% de etanol em sua composição, este teor é definido por lei e definições de macropolítica econômica que imperam nesta decisão. Por ser um produto derivado do petróleo, existem muitas espécies químicas em sua composição e, por esse motivo, é inviável desenvolver um mecanismo de cinética química detalhado que reproduza todos os comportamentos do combustível em todas as condições de interesse tecnológico e que possa ser utilizado em aplicações de projeto e análise de motores. Uma solução é utilizar a combinação de componentes químicos chamada de mistura substituta, com as mesmas características físico-químicas, para representar o combustível derivado do petróleo. Nesse contexto, o objetivo do trabalho é utilizar um queimador de chama plana para avaliar experimentalmente a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação global aparente de uma mistura de iso-octano, n-heptano, tolueno e etanol. A análise foi realizada na condição estequiométrica, com temperatura dos reagentes de 358 K e pressão atmosférica. Uma análise numérica utilizando o *software Python* com o pacote *CANTERA* foi realizada para obter os valores de velocidade de chama adiabática e energia de ativação global aparente utilizando dois mecanismos de cinética química. O resultado para a velocidade de chama adiabática do combustível substituto foi de $(50,8 \pm 1,5)$ cm/s e o valor da energia de ativação global aparente foi de $(239,92 \pm 7,23)$ J/mol. Os resultados foram condizentes com a simulação numérica que apresentou um valor de 48,86 cm/s com o mecanismo de cinética química LLNL e 49,09 cm/s com o mecanismo CRECK.

Palavras-Chave: Velocidade de chama laminar; Energia de ativação global aparente; Gasolina; Mistura substituta de combustível com adição de tolueno e etanol.

ABSTRACT

Research in the field of combustion is intrinsically linked to energy efficiency, emission reduction, and the understanding of fundamental phenomena that occur during the fuel burning process. The study of adiabatic flame speed in liquid mixtures representing commonly used fuels is crucial for the development of chemical kinetics models, as well as for the optimized design of engines and combustion devices. Among the most widely used fuels today, gasoline stands out due to its importance in the use of internal combustion automobiles. In Brazil, regular gasoline receives an addition of 27% ethanol in its composition, a level defined by law and macroeconomic policy decisions that govern this requirement. As a petroleum-derived product, there are many chemical species in its composition, and for this reason, it is impractical to develop a detailed chemical kinetics mechanism that reproduces all fuel behaviors under all technologically relevant conditions and can be used in engine design and analysis applications. One solution is to use a combination of chemical components called a surrogate mixture, with the same physicochemical characteristics, to represent the petroleum-derived fuel. In this context, the objective of this work is to use a flat flame burner to experimentally evaluate the adiabatic flame speed and the apparent global activation energy of a mixture of iso-octane, n-heptane, toluene, and ethanol. The analysis was conducted under stoichiometric conditions, with reactant temperatures of 358 K and atmospheric pressure. A numerical analysis using Python software with the CANTERA package was carried out to obtain the values of adiabatic flame speed and apparent global activation energy using two chemical kinetics mechanisms. The result for the adiabatic flame speed of the surrogate fuel was (50.8 ± 1.5) cm/s, and the value of the apparent global activation energy was (239.92 ± 7.23) J/mol. The results were consistent with the numerical simulation, which presented a value of 48.86 cm/s with the LLNL chemical kinetics mechanism and 49.09 cm/s with the CRECK mechanism.

Keywords: Laminar flame speed; Apparent global activation energy; Gasoline; Surrogate fuel mixture with toluene and ethanol addition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Regiões de uma chama plana laminar.....	18
Figura 2 - Método do queimador de chama cônica para medir S_{L0}	19
Figura 3 - Método do tubo cilíndrico para medir S_{L0}	20
Figura 4 - Método de volume constante para medir S_{L0}	21
Figura 5 - Método da chama contracorrente para medir S_{L0}	22
Figura 6 - Método do fluxo de calor para medir S_{L0}	23
Figura 7 - Esquema do modelo numérico da chama plana não adiabática.....	24
Figura 8 - S_{L0} obtida com a variação da concentração de N_2	25
Figura 9 - Regressão Linear para os pontos experimentais de $\ln(m^0)$ e $T_{ad} - 1$	26
Figura 10 - S_{L0} calculado em comparação com os valores experimentais.	27
Figura 11 - Expoente de temperatura α calculado para o metano.	27
Figura 12 - Comparação dos valores de E_a numérico e experimental.	28
Figura 13 - Fórmula estrutural do iso-octano.....	30
Figura 14 - Gráfico da velocidade de chama laminar adiabática do iso-octano + Ar.	31
Figura 15 - Fórmula estrutural do n-heptano.....	32
Figura 16 - Gráfico da velocidade de chama laminar adiabática do n-heptano + Ar.	32
Figura 17 - Fórmula estrutural do tolueno.	33
Figura 18 –Velocidade de chama laminar adiabática do tolueno em função da razão de equivalência.	34
Figura 19 - Fórmula estrutural do etanol.	34
Figura 20 - Gráfico da velocidade de chama laminar adiabática do etanol.....	35
Figura 21 - Queimador comercial McKenna.....	43
Figura 22 – Dispositivos da bancada experimental, a) Aquecedor de ar, b) Evaporador de combustível.	44
Figura 23 - Painel de operação.	44
Figura 24 - Reservatório e bomba de água.....	45
Figura 25 – Componentes da linha de combustível: a) Tanque de combustível, b) Tubo capilar, c) Balança analítica, d) Controlador de pressão.	45
Figura 26 – Controle da vazão mássica de combustível em litros por minuto no <i>software LabVIEW</i>	46
Figura 27 – Fornecimento de ar, a) Controlador de pressão, b) Controlador de vazão mássica.	46
Figura 28 - Aquisição de dados: a) Termorresistor PT100, b) Termopar tipo K e c) KEYSIGHT.	47
Figura 29 - Bancada experimental.	47
Figura 30 – Bancada experimental com isolamento térmico.....	48
Figura 31 – Representação esquemática da bancada experimental.....	48
Figura 32 - Esquema de discretização em 1-D usado pelo <i>CANTERA</i>	56

Figura 33 - Valores de S_{L0} do etanol anidro ao longo dos anos comparados com o valor medido no presente trabalho.....	57
Figura 34 - Valores de E_a do etanol anidro.	58
Figura 35 – Expoente da temperatura calculado para o etanol anidro na condição estequiométrica.	59
Figura 36 - Comparação da velocidade de chama laminar adiabática do etanol.	59
Figura 37 – Conjunto de regressões lineares experimentais.....	60
Figura 38 – S_{L0} experimental e numérico para os diferentes combustíveis.	61
Figura 39 - E_a experimental para os diferentes combustíveis CRT.	62
Figura 40 - Valores de E_a para o combustível CRT-e 27%.	63
Figura 41 - Análise de sensibilidade: a) CRT 0%, b) CRT-e 27%, c) CRT-e 50%, d) CRT-e 75 %, e) Etanol 100 %.	64
Figura 42 - Expoente de temperatura calculado para o combustível CRT-e 27%.....	66
Figura 43 - Comparação da velocidade de chama laminar adiabática do combustível CRT-e 27 %.....	66
Figura 44 – Comparativo das diferentes misturas de CRT da revisão bibliográfica, com os dados experimentais do presente estudo.	67
Figura 45 – Comparativo de S_{L0} da gasolina derivada do petróleo com o CRT 0% ..	68
Figura 46 – Comparativo de S_{L0} encontrado na literatura com CRT-e ..	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Condições experimentais utilizadas pelos autores.	39
Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas pelos autores Liao; Roberts. (2016) e Manna et al. (2015).	40
Tabela 3 - Características da gasolina comercial.	42
Tabela 4 – Composição e características dos combustíveis substitutos.	49
Tabela 5 - Erro de medição retirados do manual do fabricante.	54
Tabela 6 - Composição dos combustíveis avaliados numericamente.	55

LISTA DE SÍMBOLOS

A/F	Razão entre Ar e Combustível	-
C	Carbono	-
CO	Monóxido de Carbono	-
CO_2	Dióxido de Carbono	-
C_xH_y	Hidrocarboneto	-
E_a	Energia de Ativação Global Aparente	kJ/kmol
h	Entalpia	kJ/kg
H	Radical H	-
HO_2	Radical HO_2	-
H_2	Hidrogênio	-
H_2O	Água	-
H/C	Relação Hidrogênio Carbono	-
k_G	Fator Global de Reação	-
m	Ordem de Reação do Oxidante	-
m	Massa	kg
\dot{m}	Fluxo Mássico	kg/s
MW	Massa Molar	kg/mol
n	Ordem de Reação do Combustível	-
Pr	Produtos de Combustão	mol
q_{sw}	Taxa de Transferência de Calor para a Água	kJ/s
R	Constante Universal dos Gases	J/mol-K
S_L	Velocidade de Chama não Adiabática	cm/s
S_{L0}	Velocidade de Chama Adiabática	cm/s
S_{ref}	Velocidade de Chama de Referência	cm/s
T_r	Temperatura dos Reagentes	K
T_{ad}	Temperatura Adiabática	K
V	Vazão Volumétrica	m ³ /s
X	Concentração Molar	kmol/m ³
Y	Fração Mássica	-
ρ	Densidade	kg/m ³
ϕ	Razão de Equivalência	-

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Comb. Renováveis.
F	<i>Fuel.</i>
LNLL	<i>Lawrence Livermore National Laboratory</i>
MON	<i>Motor Octane Number</i>
RON	<i>Research Octane Number</i>
CPR	Combustível Primário de Referência
CRT	Combustível de Referência com Tolueno
CRT-e	Combustível de Referência com Tolueno e Etanol
CRT 0%	Mistura CRT Sem Adição de Etanol
CRT-e 27%	Mistura CRT-e com 27% de Adição de Etanol
CRT-e 50%	Mistura CRT-e com 50% de Adição de Etanol
CRT-e 75%	Mistura CRT-e com 75% de Adição de Etanol
Etanol 100%	Etanol

LISTA DE SUB-ÍNDICES

<i>a</i>	Ar
<i>ar</i>	Ar
<i>b</i>	Produtos
<i>f</i>	<i>Fuel</i>
<i>i</i>	Elemento químico
<i>mist</i>	Mistura
<i>ox</i>	Oxidante
<i>u</i>	Reagentes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	JUSTIFICATIVA	11
1.2	OBJETIVO GERAL	11
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	FUNDAMENTOS DA COMBUSTÃO.....	13
2.1.1	Estequiometria e razão de equivalência	13
2.1.2	Cinética química e seus mecanismos	14
2.1.3	Velocidade de chama	17
2.1.4	Métodos para medir velocidade de chama laminar adiabática pré-misturada	18
2.2	ENERGIA DE ATIVAÇÃO E O EXPOENTE DA TEMPERATURA	25
2.3	COMBUSTÍVEL GASOLINA	29
2.3.1	Iso-octano, n-heptano, tolueno e etanol	30
2.3.2	Misturas para combustíveis de referência	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	BANCADA EXPERIMENTAL	43
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
3.4	ANÁLISE DE ERROS	52
3.5	MÉTODO NUMÉRICO DE CHAMA LAMINAR 1D.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	VALIDAÇÃO DA BANCADA COM ETANOL.....	57
4.1.1	Análise numérica de α e S_{L0} para o etanol anidro	58
4.2	ESTUDO DO COMBUSTÍVEL DE REFERÊNCIA COM TOLUENO E ETANOL.....	60
4.2.1	Resultados experimentais e simulação numérica dos combustíveis ...	60
4.2.2	Análise numérica de α e S_{L0} para a mistura CRT-e 27%	65
4.2.3	Comparação dos resultados experimentais com a literatura	67
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	70
5.1	CONCLUSÕES	70
5.2	TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS	72

**APÊNDICE A – CODIGO DESENVOLVIDO EM *PYTHON* UTILIZADO
PARA DETERMINAR A VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR ADIABÁTICA.77**

1 INTRODUÇÃO

Combustíveis derivados do petróleo são fontes de energia mundialmente utilizadas. Nesse cenário, a gasolina ocupa posição de destaque entre os mais consumidos. De acordo com o artigo de Valev et al. (2022), no ano de 2021, o consumo global foi de $1,26 \cdot 10^4$ milhões de barris por dia do combustível, esse nível de consumo tem reflexos visíveis devido ao seu poder de poluição do meio ambiente.

Como apresentado por Turner et al. (2011), uma alternativa para o uso da gasolina é o etanol, pois é de origem renovável, favorece a sustentabilidade e detém um alto valor de octanas, necessário para utilização em motores de combustão interna. No Brasil, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis renováveis (ANP), a gasolina comum comercializada nacionalmente pode ter até 27% de etanol em sua composição, o que torna o combustível mais barato, melhora a sua característica de queima e reduz o nível de poluição.

Um trabalho abrangente conduzido para o estudo da gasolina, conforme Badia et al. (2021), mostra que a composição química complexa do combustível refinado a partir do petróleo é uma barreira para representar um modelo cinético químico adequado. Entretanto, a utilização de misturas de elementos primários da sua composição para a representação simples de um combustível substituto, que detém as mesmas características, é uma alternativa viável para o estudo do combustível derivado do petróleo, comumente chamado de gasolina substituta ou sintética (DIRRENBARGER et al., 2014; HU et al., 2019; PITZ et al., 2007).

Na sua versão mais simples, este combustível substituto é definido pela composição de iso-octanos, misturas formadas de iso-octano e n-heptano, chamados de combustíveis primários de referência (CPR) (MENG; LIANG; FANG, 2019; VAN LIPZIG et al., 2011). O tolueno também pode ser aplicado nas misturas, agregando uma cadeia aromática e recebendo o nome de combustível de referência com tolueno (CRT), o que favorece a octanagem do combustível substituto (LIAO; ROBERTS, 2016; PITZ et al., 2007).

Contudo, a composição da mistura substituta selecionada deve apresentar algumas características próximas da gasolina de petróleo, como por exemplo, a velocidade de chama laminar adiabática. Esta é uma propriedade físico-química que depende da composição do combustível, razão de equivalência, pressão e

temperatura (SILEGHEM et al., 2013). Existem vários métodos experimentais para medir a velocidade de chama laminar adiabática, cada um apresentando suas dificuldades e erros envolvidos. Porém, tratando-se de combustíveis líquidos, o número de pesquisas realizadas é escasso, devido às dificuldades em apresentar resultados adequados. Observa-se a existência de uma lacuna na bibliografia para os combustíveis de referência, contendo tolueno e etanol (CRT-e).

Desta forma, para contribuir com o preenchimento dessa lacuna, o objetivo do presente estudo é determinar a velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global aparente, para um combustível substituto à gasolina comum derivado do petróleo, composto por uma mistura de iso-octano, n-heptano e tolueno, com a adição de 27% de etanol.

Para conduzir o trabalho, primeiramente foi realizada uma revisão da literatura para verificar quais as composições das misturas que já foram utilizadas por outros autores, e assim definir o combustível substituto a ser analisado. A análise foi realizada em condição estequiométrica, temperatura dos reagentes de 358 K e pressão atmosférica. O método de medição experimental aplicado foi de chama plana, seguindo a metodologia apresentada por Francisco; Oliveira. (2018).

1.1 JUSTIFICATIVA

A justificativa do presente trabalho decorre da necessidade de estudar a velocidade de chama laminar adiabática e a energia de ativação global aparente de um combustível composto por uma mistura de n-heptano, iso-octano, tolueno e etanol substituto à gasolina comum brasileira. As propriedades avaliadas são importantes na área da engenharia, pelo uso da cinética química em *softwares* que simulam motores de combustão interna, turbinas e queimadores industriais.

1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar a velocidade de chama laminar adiabática e a energia de ativação global aparente de um combustível substituto a gasolina brasileira derivada do petróleo utilizando um queimador de chama plana.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os seguintes objetivos específicos serão atendidos:

- a) Atualizar a bancada existente do queimador *McKenna* para queimar a gasolina derivada do petróleo.
- b) Obter experimentalmente os valores de velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global aparente para os combustíveis substitutos.
- c) Determinar numericamente a velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global aparente utilizando mecanismos de cinética química e o *software CANTERA*.
- d) Comparar os resultados experimentais e numéricos com os dados da literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

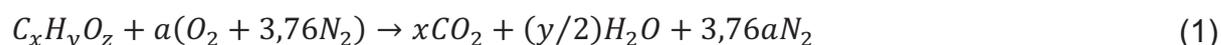
Quando o assunto é combustão, qualquer pessoa tem uma ideia do processo desencadeado, pois comumente é acompanhado da existência de uma chama. Para compreender melhor a vasta ciência que envolve a combustão, é necessário conhecer mais sobre a chama e suas propriedades. Nesse capítulo, apresenta-se os fundamentos e definições para compreensão do trabalho realizado, com uma revisão sobre os combustíveis substitutos e uma análise detalhada dos fatores que influenciam na velocidade de chama dos combustíveis.

2.1 FUNDAMENTOS DA COMBUSTÃO

2.1.1 Estequiometria e razão de equivalência

Para entender como um combustível pode queimar completamente, é preciso avaliar a quantidade de oxidante oferecida. Quando a quantidade correta de oxidante é oferecida para que o combustível queime por completo, sem sobra de oxidante nos produtos, temos uma condição de reação estequiométrica. Se a queima acontecer com mais oxidante, ou seja, mais ar do que o necessário, a mistura tem pouco combustível, sendo considerada uma mistura pobre. Se a quantidade de oxidante for menor do que o necessário, a mistura tem muito combustível e é considerada uma mistura rica.

De acordo com Turns. (2013), a razão entre o oxidante e o combustível na condição estequiométrica depende do tipo de combustível. Para um hidrocarboneto que de forma geral pode ser escrito como $C_xH_yO_z$, essa razão é calculada por um balanço de átomos, que reagem para formar produtos ideais. Uma formulação para uma reação estequiométrica, usando ar como oxidante, é apresentada como,



onde $a = x + y/4$. A composição do ar de maneira geral pode ser assumida como uma simplificação dos componentes com maior concentração na sua composição, como apresentado na Equação (1), assumimos que o ar é composto por 1 mol de O_2

e 3,76 mols de N_2 . A razão estequiométrica entre combustível e oxidante é representada pela seguinte expressão,

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{estq} = \left(\frac{m_A}{m_F}\right)_{estq} = \frac{4,76a MW_A}{1 MW_F} \quad (2)$$

onde $(A/F)_{estq}$ é a razão de ar e combustível estequiométrica, e (m_A/m_F) é a razão da massa de ar m_A pela massa de combustível m_F na condição estequiométrica. As variáveis MW_A e MW_F são as massas molares do ar e do combustível.

A razão de equivalência ϕ , é utilizada para determinar se uma mistura de oxidante e combustível é rica, pobre ou estequiométrica, sendo definida da seguinte maneira,

$$\phi = \frac{(A/F)_{estq}}{(A/F)_{real}} = \frac{(F/A)_{real}}{(F/A)_{estq}} \quad (3)$$

sendo $(A/F)_{real}$ a razão ar combustível real avaliada. Misturas com excesso de combustível ou ricas têm $\Phi > 1$, misturas com falta de combustível ou pobres têm $\Phi < 1$. Para uma mistura estequiométrica temos que $\Phi = 1$. Durante a combustão, a razão de equivalência é o principal fator que afeta o desempenho do sistema (TURNS, 2013).

2.1.2 Cinética química e seus mecanismos

A cinética química é essencial para o estudo numérico da combustão, pois as velocidades das reações é um dos fatores que influenciam na velocidade de chama laminar adiabática. A cinética química controla a formação e destruição de espécies químicas durante a combustão. Além disso, a ignição e a extinção das chamas também estão ligadas aos processos químicos abordados nos mecanismos de cinética química.

Os avanços na área da combustão ocorreram pela possibilidade de estabelecer as reações detalhadas que ocorrem durante a queima dos reagentes até a formação dos produtos de combustão. As reações são descritas em um conjunto de dados chamados de mecanismos de cinética química, utilizados para calcular as velocidades

das interações que ocorrem durante o processo de combustão. Com esse conhecimento, engenheiros e cientistas podem desenvolver modelos computacionais que simulam sistemas reativos. A resolução de problemas contendo cinética química pode ser solucionado de duas maneiras, pelo método de uma única reação global ou o método de reações elementares (TURNS, 2013).

O método da reação global utiliza uma equação para demonstrar como o combustível e o oxidante reagem e se transformam nos produtos de forma simples e direta, como apresentado pela equação a seguir.



Utilizando valores experimentais para a taxa de consumo do combustível a Equação (4) pode ser representada da seguinte forma,

$$\frac{d[X_F]}{dt} = -k_G(T)[X_F]^n[X_{O_x}]^m \quad (5)$$

onde X_F e X_{O_x} são as concentrações molares de cada espécie química que compõem o combustível e o oxidante respectivamente, k_G é o coeficiente de taxa global que é explicado como uma função da temperatura, os expoentes m e n estão relacionados com a ordem de reação e para o método de reação global, dependem do ajuste do modelo e de medições experimentais da taxa de reação. Assim, a reação se descreve de ordem n para o combustível e m para o oxidante e a reação global é de ordem $(n + m)$. Pela característica da dependência de valores experimentais, esse método fica limitado a faixas de pressão e temperatura já analisados, para descrever a taxa com que se consome o combustível e o oxidante para formar os produtos de combustão (TURNS, 2013).

O mecanismo de reação global é útil para resolver alguns problemas de cinética química, mas devido a sua característica de utilizar uma reação que engloba somente os produtos e reagentes não é capaz de demonstrar como cada um dos componentes presentes no combustível e no oxidante interagem entre si quimicamente para formar os produtos. De acordo com o estudo químico envolvido no processo de combustão não podemos dizer que determinada molécula de combustível colide com determinada molécula de oxidante para formar os produtos, esse desenvolvimento é muito mais

complicado. Na realidade, ocorrem diversos processos que envolvem várias espécies químicas intermediárias, desde a destruição dos reagentes para formação dos produtos (TURNS, 2013).



Pelo mecanismo de reação global a transformação de hidrogênio e oxigênio em água seria feita somente conforme a Equação (6), mas essa transformação depende de várias outras reações intermediárias, que entre outras, as mais importantes são:



Assim, é fato que a transformação de hidrogênio mais oxigênio em água não ocorre em uma única reação global, mas sim em uma sequência de reações. Durante o processo podemos observar a formação intermediária de radicais livres como o H , HO_2 e OH , essas espécies químicas apresentam uma distribuição de elétrons não equilibrada, o que torna sua existência durante a reação muito instável e rapidamente vem a reagir novamente com outros elementos para formação de espécies químicas com distribuição de elétrons equilibrada (TURNS, 2013).

O conjunto de reações elementares necessários para descrever uma reação global a partir de diversas reações elementares é chamado de mecanismo de cinética química. Essas reações são divididas em três categorias, sendo elas, uni-moleculares, bi-moleculares e tri-moleculares. As reações uni-moleculares consideradas de primeira ordem, englobam o rearranjo de uma única espécie química, que se dissocia na combustão e forma uma ou duas espécies químicas como produto. Reações bi-moleculares envolvem duas espécies químicas, que colidem para formar duas espécies químicas como produto, sendo uma reação de segunda ordem. Por fim, nas reações tri-moleculares, três espécies químicas sofrem uma reação de recombinação,

formando uma nova espécie química e mais um terceiro corpo de colisão $[M]$, previamente mostrado na Equação (10) (TURNNS, 2013).

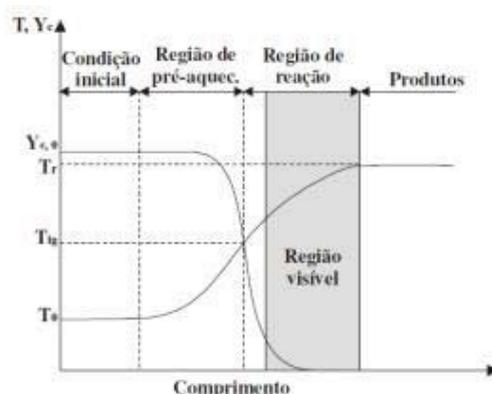
2.1.3 Velocidade de chama

A velocidade de chama é uma propriedade intrínseca dos combustíveis, tem origem da reação química entre um determinado combustível com oxidante (comumente ar atmosférico). Quando essa mistura é submetida a uma fonte de calor capaz de realizar a ignição, ocorrem muitas reações químicas de caráter exotérmico que tem como característica a liberação de energia na forma de calor. A reação cria uma frente de chama que consome os reagentes e se propaga pela mistura transformando-os em produtos de combustão, a velocidade com que os reagentes são consumidos é expressa pela velocidade de chama.

Algumas características de dependência que variam a velocidade de chama são a temperatura, pressão, razão de equivalência e tipo de combustível. Esses fatores interferem diretamente na chama produzida, determinando se a combustão terá propagação de chama mais rápida ou mais lenta. Essas características decorrem da alteração da energia disponível para as reações entre os radicais, que atuam modificando o equilíbrio cinético entre as reações de ramificação. Quando temos uma frente de chama plana sobre um queimador com determinada área bem definida, é possível identificar a velocidade da chama que se propaga. Essa condição é possível devido ao controle do escoamento dos reagentes (mistura ar e combustível) que entram no queimador (TURNNS, 2013).

Quando observamos uma chama plana, bem definida e estabilizada sobre o queimador, a velocidade de chama é igual a velocidade média do escoamento dos reagentes. O consenso geral é que a estrutura apresentada para sustentar a chama é dividida em duas regiões, sendo uma de pré-aquecimento dos reagentes e outra onde se observa as reações. A primeira teoria para explicar o comportamento da velocidade de chama foi apresentada por Mallard e Le Chatelier, onde em seu trabalho foi estabelecido que o controle da chama é unicamente térmico (TURNNS, 2013).

Figura 1 – Regiões de uma chama plana laminar.



Fonte: (TURNS, 2013)

Com a dificuldade de determinar a temperatura de ignição apresentada pelo modelo de Mallard e Le Chatelier, outras teorias foram apresentadas com o intuito de aprimorar a maneira de representar o comportamento da velocidade de chama. O trabalho de Zeldovich, Frank-Kamenetski e Semenov apresenta um modelo que contempla a difusão de radicais, com a solução da equação da massa das espécies químicas e da energia. Essas considerações culminaram no desenvolvimento de uma teoria para representar a velocidade de chama que utiliza uma região de pré-aquecimento inerte seguida de uma fina região de reação onde ocorre as reações de consumo do combustível terminando na zona dos produtos de combustão como apresentado na Figura 1 (ROGG; PETERS, 1990).

Baseando-se na teoria de uma estrutura de chama com três regiões e utilizaram um queimador de chama plana comercial que contempla um meio poroso na saída dos reagentes foi possível determinar a velocidade de chama laminar adiabática pela relação entre área do meio poroso e a vazão dos reagentes injetados no queimador isso ocorre pela garantia da homogeneidade dos gases não queimado logo antes da formação da frente de chama (PEREIRA; OLIVEIRA; FACHINI, 2009).

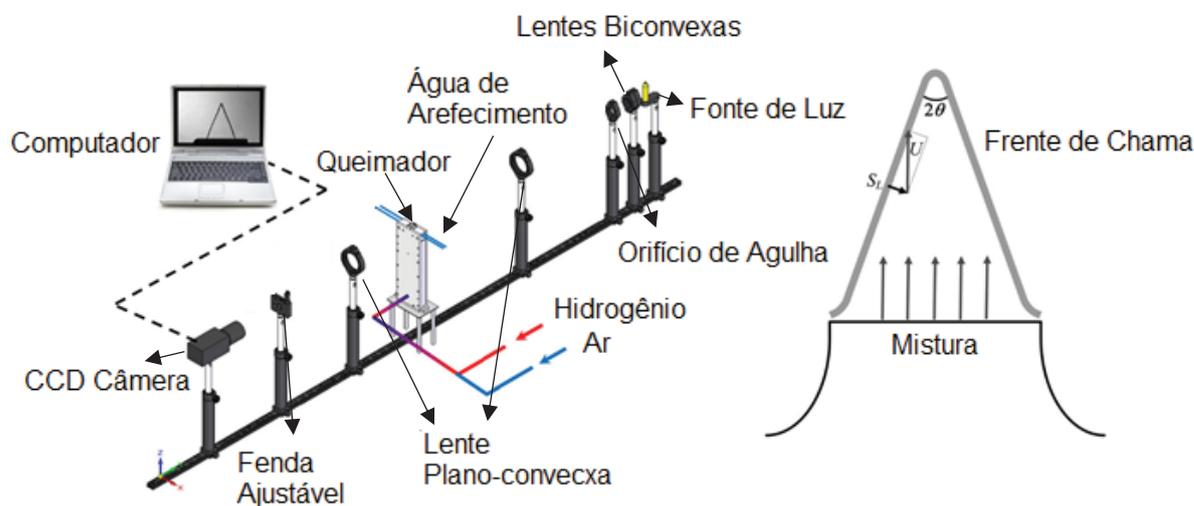
2.1.4 Métodos para medir velocidade de chama laminar adiabática pré-misturada

A medição da velocidade de chama laminar adiabática acompanha o desenvolvimento tecnológico dos motores a combustão interna, essa dependência surge pela dificuldade em determinar uma velocidade de chama turbulenta dentro da câmara de combustão. Assim, no decorrer dos anos alguns métodos foram

desenvolvidos para mensurar a velocidade de chama laminar adiabática pré-misturada com ar, sendo que cada qual apresenta suas dificuldades e erros envolvidos.

Uma maneira de medir a velocidade de chama laminar adiabática é pelo método do queimador de chama cônica (Figura 2), onde injeta-se em um lado de um tubo cilíndrico uma mistura de ar e combustível. A chama cônica aparece com a ignição dos reagentes, que estão saindo pela superfície de saída do tubo, sendo que, o tipo de queimador mais utilizado nesse método é o Bico de Bunsen. Uma dificuldade em utilizar esse método é a geração de chamas não uniformes, primeiramente devido à perda de calor da chama para parede do tubo na base da chama, o que diminui a temperatura de reação fazendo com que a velocidade de chama diminua, depois no topo da chama, onde as velocidades aumentam devido a maior temperatura de reação, sendo que essas variações são as maiores fontes de erro desse método (PAREJA et al., 2011).

Figura 2 - Método do queimador de chama cônica para medir S_{L0} .

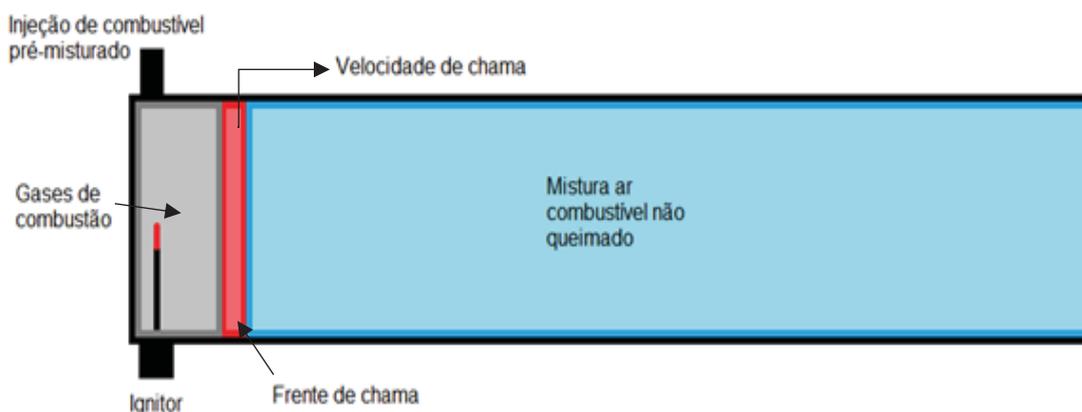


Fonte: Adaptado de Pareja et al. (2011).

O método do tubo cilíndrico (Figura 3) é bem simples, utilizando um tubo cilíndrico comprido posicionado na horizontal com uma das faces aberta. Os reagentes previamente misturados são alocados no interior do tubo e então são ignitados. Observa-se uma frente de chama que percorre o tubo, mas essa chama

observada é tridimensional, curva e oscilante esses fatores impossibilitam o desenvolvimento de um modelo para determinar a velocidade de chama laminar adiabática, assim esse método é comumente utilizado para determinar o limite de inflamabilidade dos combustíveis (GLASSMAN; YETTER, 2008).

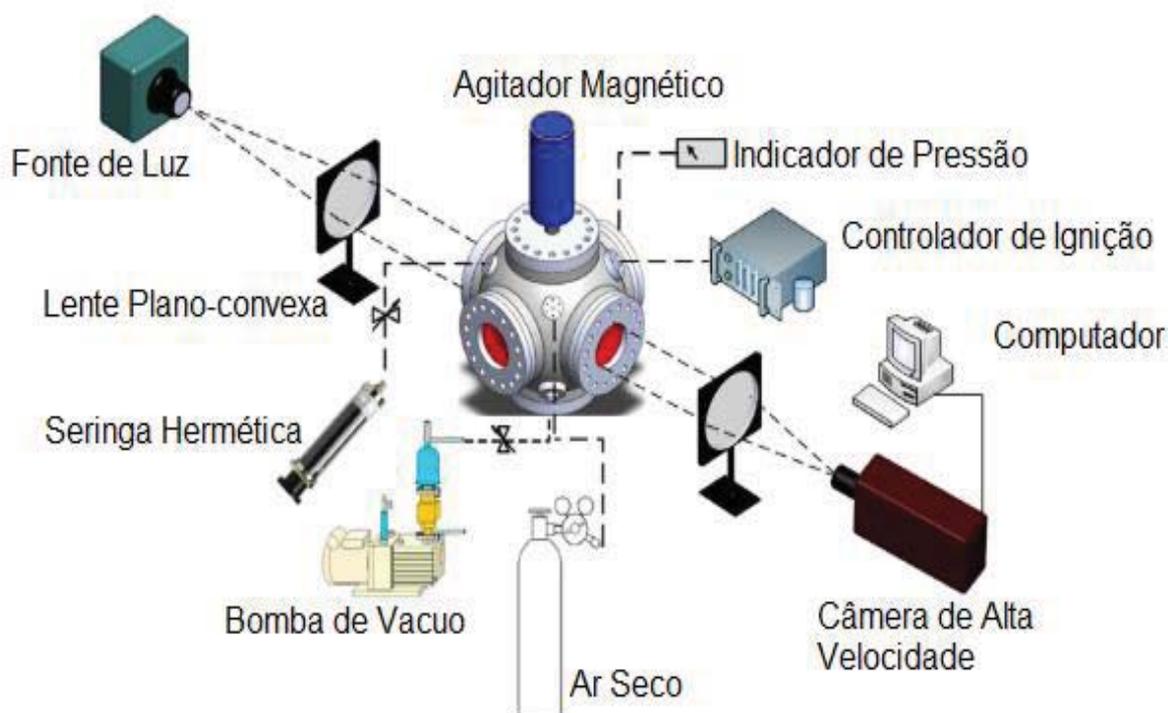
Figura 3 - Método do tubo cilíndrico para medir S_{L0} .



Fonte: O autor.

O método do volume constante (Figura 4) utiliza um recipiente esférico, como o próprio nome diz, sua característica é manter o volume constante quando o combustível é ignitado. Assim, durante a queima dos reagentes temos a formação de uma frente de chama em forma de esfera. Enquanto ocorre a queima do combustível existe um aumento da temperatura e da pressão dentro da câmara. Para observar a frente de chama esférica é necessária uma câmera de alta velocidade. Esse método é capaz de medir a velocidade de chama laminar adiabática em elevadas pressões e abrangem uma ampla faixa de razão de equivalência e temperatura dos reagentes. Por outro lado, existem algumas desvantagens, como a dificuldade em determinar matematicamente uma velocidade de chama plana pela chama curva obtida durante o experimento, a instabilidade de chama que limita a faixa de aplicabilidade do método, e por fim a construção e instrumentação um recipiente esférico capaz de conter as grandes pressões geradas durante os experimentos, também pela rápida abertura da frente de chama é preciso um dispositivo óptico adequado (GLASSMAN; YETTER, 2008).

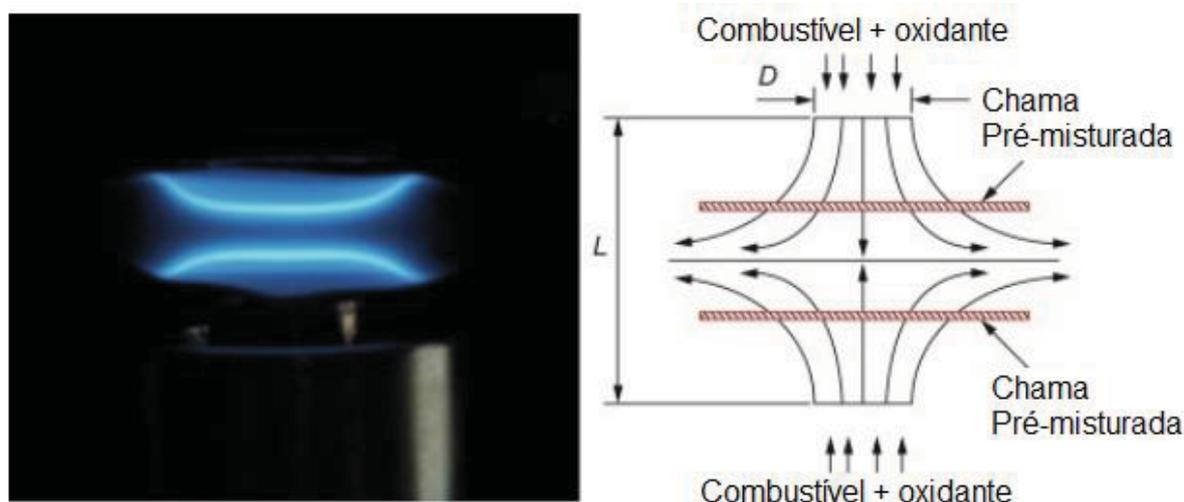
Figura 4 - Método de volume constante para medir S_{LO} .



Fonte: Adaptado de Manna et al. (2015).

O método da chama contracorrente (Figura 5) utiliza dois queimadores de chama plana posicionados na vertical um de frente para o outro, mas com um espaço entre eles de modo que a saída dos reagentes se encontre. Essa configuração gera um campo de pressão e um perfil de escoamento que estabiliza uma chama quase laminar entre os dois queimadores. A mesma condição pode ser observada substituindo o queimador superior por uma superfície de estagnação, outra característica é que os reagentes do queimador superior podem ser substituídos por um gás inerte como o N_2 . A chama é estabilizada em algum lugar no espaço entre os queimadores, com isso é possível determinar a velocidade de chama estirada. Assim, por uma extrapolação das medições para taxa de estiramento nula, se obtém a velocidades de chama adiabática (WU; LAW, 1985).

Figura 5 - Método da chama contracorrente para medir S_{L0} .



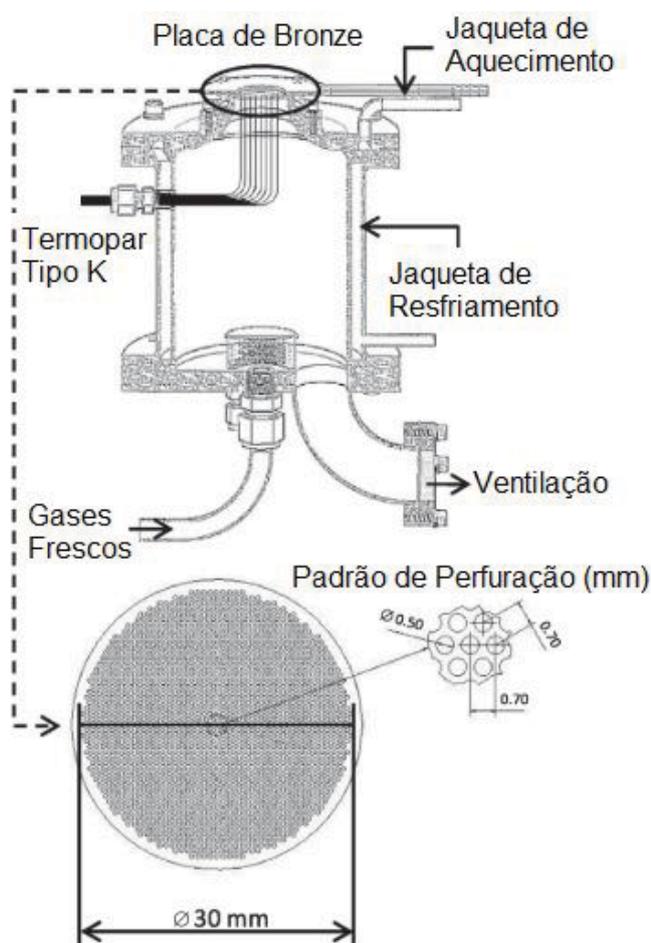
Fonte: Adaptado de Dagaut. (2019).

Um método que é utilizado há muito tempo para medir velocidade de chama laminar adiabática pré-misturada é do queimador de chama plana. A sua construção é feita a partir de um tubo cilíndrico posicionado na vertical, onde na superfície do tubo é anexado um disco de metal com vários furos com diâmetro de um milímetro ou inferior. Os reagentes são injetados pela parte inferior do tubo e pela utilização do disco perfurado na parte superior é possível gerar uma chama plana na superfície do queimador. As vazões de ar e combustível são ajustadas para gerar a chama plana e estável, quando isso acontece a velocidade de chama laminar adiabática é obtida pela divisão da vazão volumétrica dos reagentes pela área da chama, ou seja, a área da placa perfurada (BOTHA, J. P. SPALDING, 1954; GÜNTHER; JANISCH, 1972; SHER; OZDOR, 1992).

O método de fluxo de calor (Figura 6) utiliza um queimador de chama plana, onde alguns furos da placa perfurada são substituídos por termopares que registram a temperatura da placa durante a medição da velocidade de chama laminar adiabática. Utilizando dois canais de arrefecimento, um para a placa e outro para o tubo do queimador, aplica-se o conceito baseado no balanço de energia entre a placa perfurada, a mistura dos reagentes e a frente de chama. Assim, para cada razão de

equivalência se estabiliza uma chama plana em diversas velocidades dos reagentes. Registrando o perfil de temperatura da placa perfurada, e observando quando a temperatura registrada no perfil for aproximadamente constante, temos que a velocidade do escoamento é igual a velocidade de chama laminar adiabática (VAN MAAREN; THUNG; DE GOEY, 1994).

Figura 6 - Método do fluxo de calor para medir S_{LO} .



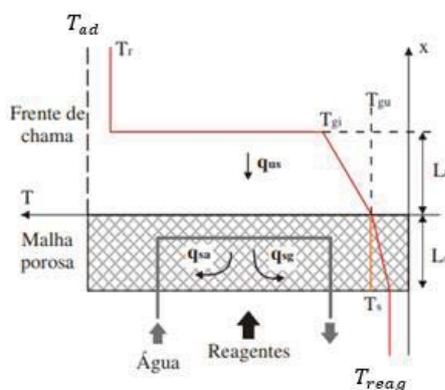
Fonte: Adaptado de Dirrenberger et al. (2014).

Outro método para determinar a velocidade de chama laminar adiabática é o da chama plana com perda de calor, onde ocorre uma transferência de calor da frente de chama para um sistema de arrefecimento. A vantagem deste método é a possibilidade de obter simultaneamente a velocidade de chama laminar adiabática e a energia de ativação global aparente, por meio de um modelo assintótico de chama plana. O desenvolvimento do modelo e a descrição do método podem ser encontrados

em Francisco; Oliveira. (2018). Este método permite avaliar diversas velocidades de chamas com diferentes razões de equivalência. Para tanto utiliza-se um queimador de chama plana comercial *McKenna* e avalia-se a transferência de calor da frente de chama para o sistema de arrefecimento. A temperatura dos reagentes na superfície de saída do queimador e a temperatura da placa de injeção são estimadas pelo modelo, com base nas medições das temperaturas da água na entrada e saída do queimador, da temperatura dos reagentes na entrada do queimador e das vazões mássicas de ar, combustível e água.

A Figura 7 apresenta um desenho esquemático do modelo proposto pelos autores. As condições adotadas são: regime permanente, escoamento unidimensional na direção axial, transferência de calor por condução e convecção na direção axial, sem perdas de calor na superfície de entrada dos reagentes, sem perdas de calor na lateral do meio poroso para o ambiente, não equilíbrio térmico entre as fases gás e sólido na malha porosa, e temperatura da placa porosa constante (FRANCISCO; OLIVEIRA, 2018b).

Figura 7 – Esquema do modelo numérico da chama plana não adiabática.



Fonte: adaptado de (FRANCISCO; OLIVEIRA, 2020).

O modelo abordado mostra que a região da chama onde ocorre a liberação de energia devido a combustão, transfere calor por difusão para o meio sólido q_{us} , que por sua vez, transfere calor para o sistema de arrefecimento q_{sa} e para os reagentes q_{sg} . Como os reagentes entram na malha porosa em temperatura ambiente T_{reaggo} , recebem calor do meio sólido até atingir a temperatura T_{gu} . Depois, os reagentes continuam sendo aquecidos por difusão térmica até atingir a temperatura de ignição

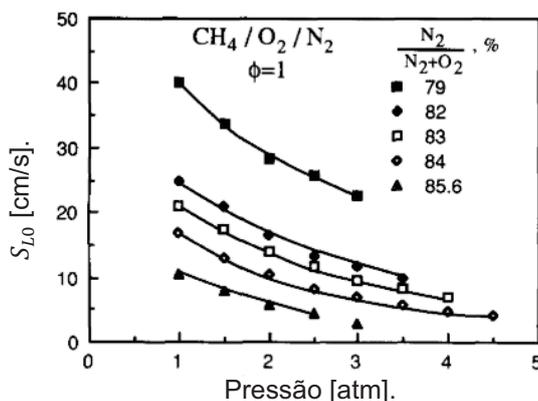
T_{gi} . A temperatura de reação está representada por T_r , onde ocorrem as reações químicas (chama visível), e T_{ad} representa a temperatura de chama adiabática quando a perda de calor para a água é determinada como zero (FRANCISCO; OLIVEIRA, 2018).

2.2 ENERGIA DE ATIVAÇÃO E O EXPOENTE DA TEMPERATURA

A energia de ativação é a quantidade mínima de energia necessária para que a colisão entre as partículas dos reagentes resulte em reação química. Quando a colisão entre as partículas dos reagentes ocorre com energia igual ou superior à energia de ativação, antes da formação dos produtos, forma-se um estado intermediário e instável. Nesse estado, as ligações dos reagentes estão enfraquecidas e as ligações dos produtos estão sendo formadas, dessa forma, podemos concluir que a energia de ativação E_a é a diferença entre a energia necessária para que a reação tenha início e a energia própria contida nos reagentes.

Egolfopoulos; Law. (1990) determinaram empiricamente a energia de ativação global aparente por meio de uma relação entre velocidade de chama laminar adiabática e a temperatura de chama adiabática, utilizando o método de chama contracorrente. Ou seja, determinaram a velocidade de chama laminar adiabática para o metano (CH_4) com diferentes frações de diluição de N_2 (de 79% até 86,5%), mantendo-se a razão de equivalência constante para cada pressão avaliada, conforme Figura 8.

Figura 8 - S_{L0} obtida com a variação da concentração de N_2 .

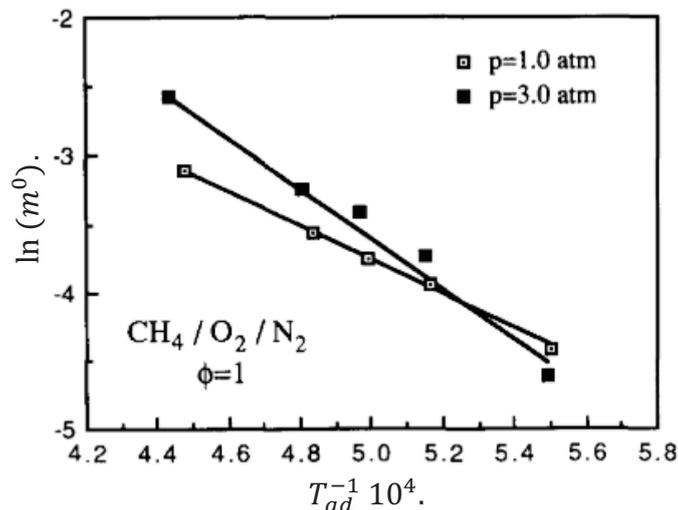


Fonte: Adaptado de Egolfopoulos; Law. (1990).

Em seguida, para determinar a energia de ativação E_a , geraram um gráfico (Figura 9) com os pontos de $\ln(m^0)$, sendo $m^0 = \rho S_{L0}$, em função de $(1/T_{ad})$, onde T_{ad} é a temperatura de chama adiabática. Derivando a equação da reta obtida pela regressão linear dos pontos experimentais e aplicando-se na Equação (11) determina-se a energia de ativação global aparente.

$$E_a = -2R \left\{ \frac{\partial(\ln m^0)}{\partial(1/T_{ad})} \right\} \quad (11)$$

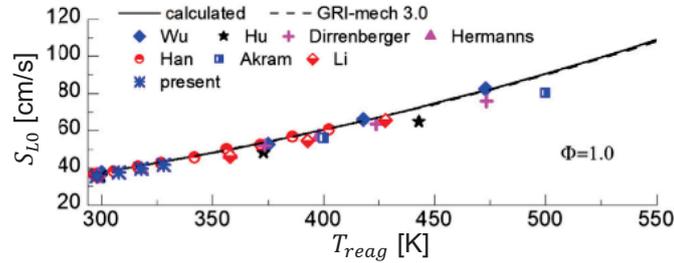
Figura 9 - Regressão Linear para os pontos experimentais de $\ln(m^0)$ e T_{ad}^{-1} .



Fonte: (EGOLFOPOULOS; LAW, 1990)

Ainda, a dependência da velocidade de chama laminar adiabática com a temperatura dos reagentes pode ser representada pelo expoente da temperatura α . Por ser obtido de forma empírica, para diferentes temperaturas dos reagentes e para cada combustível analisado, obtê-lo torna-se uma tarefa trabalhosa do ponto de vista experimental. No trabalho realizado por Han et al. (2019), é abordado um cálculo para o expoente de temperatura α a partir da medição da velocidade de chama laminar adiabática S_{L0} do metano para diferentes temperaturas dos reagentes T_{reag} , Figura 10.

Figura 10 - S_{L0} calculado em comparação com os valores experimentais.

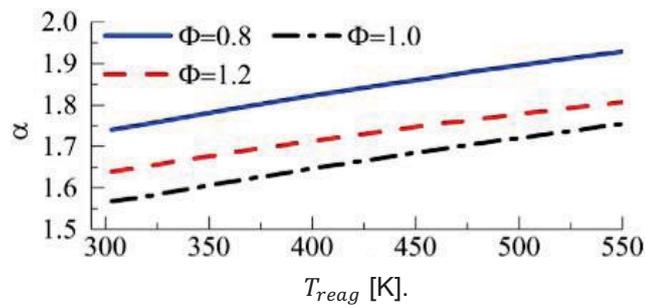


Fonte: (HAN et al., 2019).

A partir dos valores obtidos experimentalmente para a velocidade de chama laminar adiabática o expoente de temperatura é determinado pela Equação (12).

$$\left(\frac{S_{L0}}{S_{L0,ref}} \right) = \left(\frac{T_{reag}}{T_{reag,ref}} \right)^\alpha \quad (12)$$

Figura 11 - Expoente de temperatura α calculado para o metano.



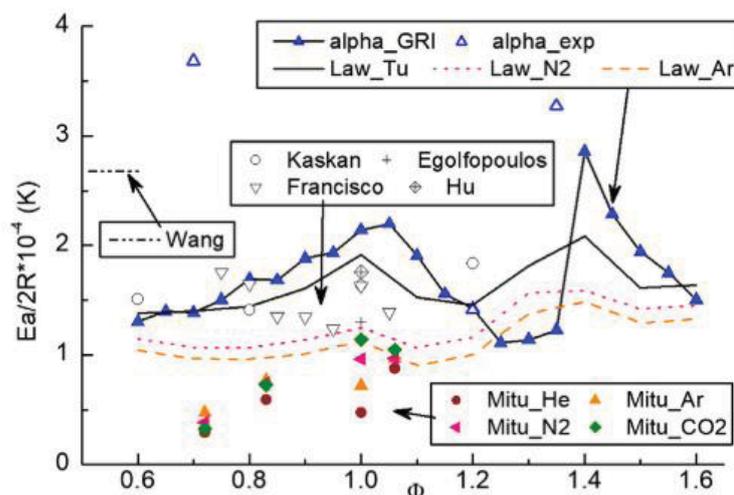
Fonte: (HAN et al., 2019).

Com os valores do expoente de temperatura é possível determinar a energia de ativação global aparente E_a utilizando a Equação (13).

$$\alpha = \frac{E_a}{2R} \frac{1}{\ln T_{reag} - \ln T_{reag,ref}} \left(\frac{1}{T_{ad,ref}} - \frac{1}{T_{ad}} \right) + 1 \quad (13)$$

A energia de ativação global aparente é apresentada na Figura 12, onde os valores obtidos pelo método de Egolfopoulos; Law. (1990), são representados por Law_Tu com o pré-aquecimento dos reagentes, Law-N₂ variando a concentração de nitrogênio nos reagentes e Law_Ar diluindo os reagentes com argônio. O método de Han et al. (2019) é representado por alpha_GRI.

Figura 12 - Comparação dos valores de E_a numérico e experimental.



Fonte: (HAN et al., 2019).

A energia de ativação global aparente apresenta tendências parecidas entre os valores obtidos pelos três métodos propostos por Egolfopoulos; Law. (1990), sendo que pelos dois métodos de diluição dos reagentes, a diferença ficou em aproximadamente 10%. Utilizado a variação da temperatura dos reagentes para obter a energia de ativação, a diferença para os métodos com diluição dos reagentes é aproximadamente entre 20 e 30%.

Comparando os resultados numéricos de Egolfopoulos; Law, (1990), com os valores obtidos por Han et al. (2019), observa-se que apesar da divergência entre os valores obtidos, existe uma tendência do aumento de E_a para as razões de equivalência entre 0,6 e 1,0, voltando a reduzir de 1,0 até 1,2 e novamente apresentando um pico em 1,4 e retornando a reduzir de 1,4 para 1,6. Como reportado pelos autores, os trabalhos numéricos apresentam grande variação quando se utiliza diferentes métodos para determinar E_a , sendo normal observar variações entre 30 e

40% para os valores encontrados devido a característica de ser uma propriedade global.

2.3 COMBUSTÍVEL GASOLINA

As refinarias de petróleo possuem estruturas interdependentes, que produzem uma variedade de componentes combustíveis. As propriedades do combustível dependem principalmente do processo de produção e da matéria-prima utilizada. Os principais critérios que determinam a adequação dos componentes da gasolina envolvem os números de octanagem (*RON* e *MON*), a volatilidade (características de ebulição e pressão de vapor) e a composição química (presença de aromáticos, ausência de benzeno, olefinas e enxofre). Os combustíveis derivados do petróleo, como a gasolina, consistem em centenas de substâncias químicas individuais, predominantemente classificadas em três grupos: aromáticos, parafinas e olefinas (DABELSTEIN et al., 2007).

No desenvolvimento do estudo experimental alguns parâmetros foram observados para determinar as características do combustível analisado, sendo elas o cálculo do número de octanas *RON* (*Research Octane Number*) apresentado na Equação (14), a relação hidrogênio carbono (*H/C*), massa molar (*MW*) e a massa específica (ρ).

$$\sum_i^n (X_i \cdot RON_i) = RON_{fuel} \quad (14)$$

O *RON* é uma medida que reflete na qualidade antidetonante do combustível automotivo. Ele mede a capacidade de resistência à detonação do combustível em motores de ignição, como os encontrados em veículos com motores a gasolina. É uma métrica que influencia diretamente no desempenho e na eficiência dos motores a gasolina. Combustíveis com alto *RON* têm capacidade de suportar altas taxas de compressão sem ocorrer detonação, garantindo assim maior potência e menor consumo de combustível. A relação da mistura de iso-octano, n-heptano, tolueno e etanol é relevante, pois manter o *RON* próximo da gasolina derivada do petróleo é um requisito para os combustíveis substitutos CRT-e (DABELSTEIN et al., 2007; MANNAA et al., 2015).

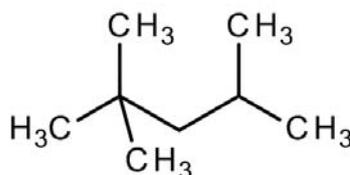
Outro aspecto observado é a relação H/C , conhecida como relação hidrogênio e carbono, a qual é uma medida que indica a proporção de átomos de hidrogênio (H) para átomos de carbono (C) em uma mistura de hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos principalmente por átomos de carbono e hidrogênio, sendo eles a base dos combustíveis fósseis como a gasolina, diesel e etanol (DABELSTEIN et al., 2007).

Essa relação está associada à quantidade de energia armazenada em um hidrocarboneto, ou seja, quanto mais átomos de hidrogênio em relação aos átomos de carbono na molécula maior o potencial energético. Portanto, a relação H/C é utilizada para avaliar o desempenho de diferentes tipos de combustíveis, sendo útil para compreender a estabilidade, a capacidade de combustão e o potencial energético das misturas de hidrocarbonetos (DABELSTEIN et al., 2007; MANNAA et al., 2015).

2.3.1 Iso-octano, n-heptano, tolueno e etanol

O iso-octano (C_8H_{18}) é um hidrocarboneto pertencente à classe dos alcanos, também conhecido como 2,2,4-trimetilpentano (alcano ramificado) (Figura 13). Considerado um importante composto da gasolina, seu número de octanas RON é igual a 100, o que torna esse combustível excelente em sua capacidade antidetonante. Apresenta menor tensão interna pelos átomos de carbono serem mais espaçados e as forças de *Van der Waals* entre as moléculas serem menores, devido a menor área de contato entre as moléculas em comparação com hidrocarbonetos lineares. Esse composto é comumente utilizado para representar a gasolina derivada do petróleo, pois é um dos componentes encontrado em maior abundância na composição do combustível.

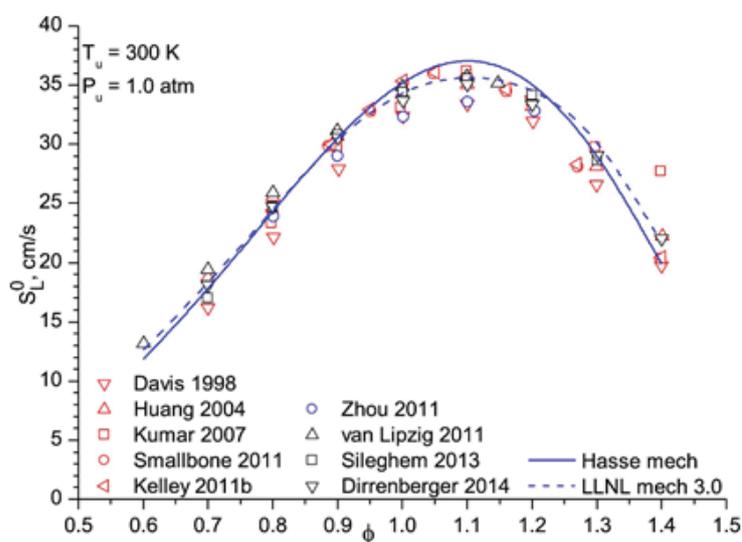
Figura 13 - Fórmula estrutural do iso-octano.



Fonte: O autor.

Vários estudos experimentais utilizando diferentes métodos e para diferentes temperaturas dos reagentes e pressões foram realizados por diversos autores para determinar a velocidade de chama laminar adiabática do iso-octano. Os dados publicados ao longo dos anos sobre velocidade de chama laminar adiabática com temperatura dos reagentes de 300 K e pressão 1 atm (Figura 14), foram compilados e apresentados por (KONNOV et al., 2018).

Figura 14 - Gráfico da velocidade de chama laminar adiabática do iso-octano + Ar.



Fonte: Adaptado de Konnov et al. (2018).

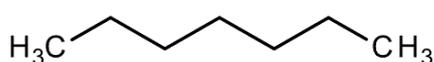
As linhas sólida e tracejada representa dois mecanismos de cinética química, ou seja, análise numérica da velocidade de chama, os símbolos em vermelho são os resultados obtidos pelo método da chama de estagnação com modelo de extrapolação linear, os símbolos azuis são os resultados do método de chama esférica com modelo de extrapolação não linear, e por fim os símbolos pretos são os resultados obtidos pelo método de fluxo de calor.

A velocidade de chama laminar adiabática na condição estequiométrica, com temperatura dos reagentes 300 K e pressão atmosférica, fica entre 32,0 e 35,5 cm/s, onde a condição de velocidade de chama mais rápida apresentou melhor concordância com os modelos numéricos avaliados. Essa condição foi observada utilizando o método da chama de estagnação com modelo de extrapolação linear. A

condição mais lenta foi registrada pelo método de chama esférica com modelo de extrapolação não linear, que também apresentou o resultado mais distantes dos modelos numéricos avaliados.

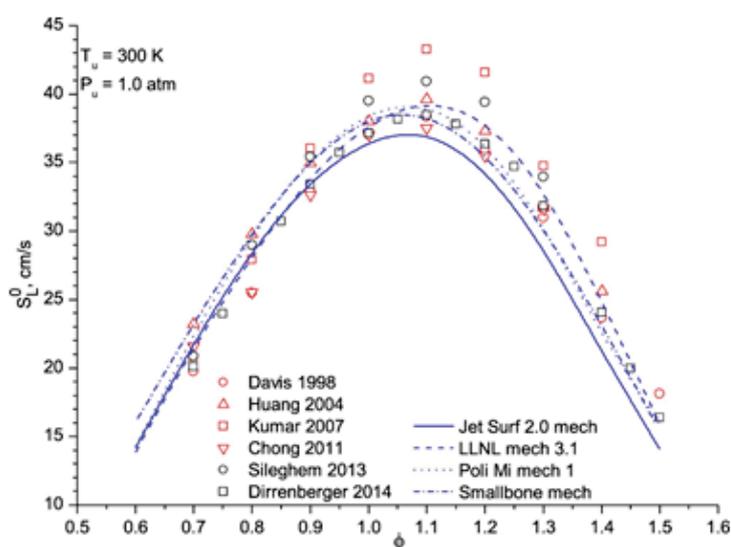
O n-heptano (C_7H_{16}) também é um hidrocarboneto que pertence à classe dos alcanos, porém, apresenta uma estrutura molecular linear (Figura 15), o que facilita a formação de radicais primários, que são menos estáveis que os radicais terciários formados pelos hidrocarbonetos de estrutura ramificada. Essa condição reflete em um processo de oxidação mais rápido e descontrolado, refletindo no aumento da tendência a detonação em motores de combustão interna. Ainda, apresenta um número de octanas RON igual a zero e é comumente utilizado como combustível primário para representar a gasolina. A Figura 16 mostra os valores de S_{L0} para o n-heptano com temperatura dos reagentes de 300 K e pressão de 1 atm (KONNOV et al., 2018).

Figura 15 - Fórmula estrutural do n-heptano.



Fonte: O autor.

Figura 16 - Gráfico da velocidade de chama laminar adiabática do n-heptano + Ar.



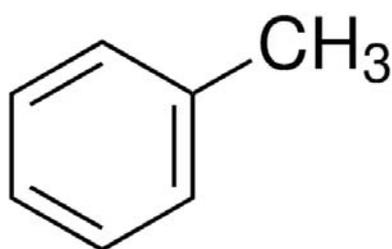
Fonte: (KONNOV et al., 2018).

Como mencionado anteriormente, as linhas representam mecanismos de cinética química, esse componente contempla mais mecanismos para o estudo numérico. Os símbolos vermelhos representam os experimentos com o método de chama de estagnação com modelo de extrapolação linear e os símbolos pretos são os resultados obtidos pelo método de fluxo de calor.

Os valores para velocidade de chama laminar adiabática na condição estequiométrica, temperatura dos reagentes 300 K e pressão atmosférica, são um pouco maiores que as do iso-octano, entre 37,0 e 41,0 cm/s. Os experimentos realizados para esse combustível mostram que os maiores e menores valores registrados foram obtidos pelo método de chama de estagnação com modelo de extrapolação linear, sendo que os menores valores experimentais apresentaram as melhores concordâncias com a análise numérica.

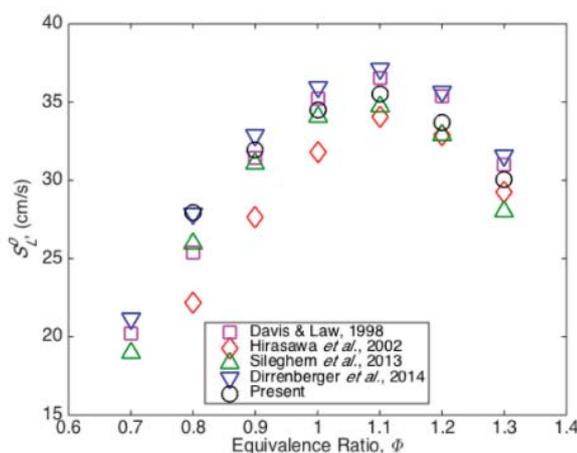
O tolueno (C_7H_8) é um composto incolor pertencente a classe dos aromáticos, devido à estrutura molecular consistir em um anel benzênico ligado a um grupo metil (Figura 17). Por ser um composto aromático, apresenta uma melhor estabilidade química quando comparado com os alcanos, refletindo em uma oxidação mais controlada durante o processo de combustão. Por esse motivo, é adicionado à gasolina para aumentar as propriedades antidetonantes. O estudo realizado por Liao; Roberts (2016), avaliou a velocidade de chama laminar adiabática do tolueno com temperatura dos reagentes de 298 K e pressão de 1 atm, e comparou com estudos da literatura (Figura 18).

Figura 17 - Fórmula estrutural do tolueno.



Fonte: O autor.

Figura 18 –Velocidade de chama laminar adiabática do tolueno em função da razão de equivalência.

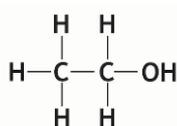


Fonte: (LIAO; ROBERTS, 2016).

Para o tolueno na condição estequiométrica a velocidade de chama laminar adiabática experimental encontra-se entre 31,5 e 36,0 cm/s, um intermediário entre o n-heptano e o iso-octano.

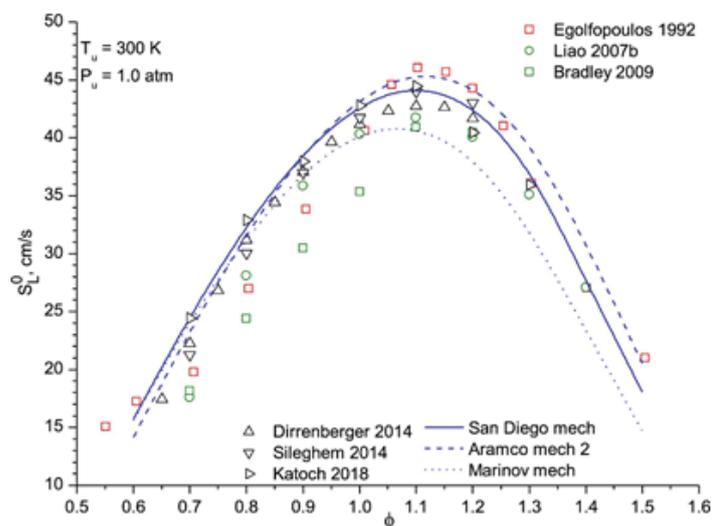
O etanol (C_2H_6O) tem a fórmula estrutural como apresentado na Figura 19 é um combustível que pode ser obtido tanto do refinamento do petróleo quanto de fontes renováveis. Esse combustível pode ser utilizado diretamente em veículos automotores *flex*, mas a sua mistura com gasolina também é atraente por ter excelente propriedade antidetonante e pela redução de poluentes como os gases do efeito estufa durante a combustão. Algumas concentrações são amplamente utilizadas na Europa e EUA, como a E10 (90% gasolina e 10% etanol) e E15 (85% gasolina e 15% etanol). No Brasil temos a gasolina comum com 73% gasolina e 27% etanol, além de uma cadeia de produção, transporte e comercialização do etanol puro para uso em automóveis *flex*. Os autores Konnov et al. (2018), em seu trabalho apresentam um estudo sobre a velocidade de chama laminar adiabática do etanol como mostrado na Figura 20.

Figura 19 - Fórmula estrutural do etanol.



Fonte: O autor.

Figura 20 - Gráfico da velocidade de chama laminar adiabática do etanol.



Fonte: (KONNOV et al., 2018).

Novamente as linhas apresentam os resultados numéricos utilizando mecanismos de cinética química, os símbolos verdes são os resultados obtidos pelo método da chama esférica com modelo de extrapolação linear, o símbolo vermelho pelo método da chama de estagnação com modelo de extrapolação linear, e os símbolos pretos pelo método de fluxo de calor.

Quando isolamos o resultado de Bradley 2009, que apresentou um valor muito abaixo do que a maioria, a faixa de velocidade de chama laminar adiabática do etanol em condição estequiométrica ficou entre 40,0 e 42,5 cm/s. A maioria dos resultados experimentais encontram-se em concordância com as análises numéricas.

2.3.2 Misturas para combustíveis de referência

A gasolina derivada do petróleo apresenta uma grande quantidade de espécies químicas individuais, compostas principalmente de parafinas, naftalenos e aromático. As refinarias precisam atender parâmetros rigorosos na produção do combustível, cumprindo uma série de fatores para padronizar o índice de octanas, teor de volatilidade, estabilidade e outros. Dependendo do local de extração e refinamento é

possível observar uma variação na composição do combustível que é considerada normal pelas refinarias de petróleo (PITZ et al., 2007).

No trabalho de Pitz et al. (2007), foram realizados testes experimentais e resultados da literatura para determinar a melhor combinação possível para um combustível substituto. Esse estudo teve como parâmetro resultados de pesquisa envolvendo motores de ignição por compressão de carga homogênea, máquina de compressão rápida, tubo de choque e ainda se a espécie química avaliada contém um mecanismo de cinética química conhecido.

Nesses experimentos foram avaliados os resultados em diferentes condições para os elementos primários, assim como a mistura de dois, três e quatro elementos. Para determinar a importância de cada elemento foi apresentada uma tabela classificativa que determina quais compostos devem ser aplicados na mistura de um combustível substituto. O estudo aponta que a mistura mais adequada deve conter as espécies químicas iso-octano, n-heptano e tolueno, com uma ressalva dos autores sugerindo que esses três componentes em diferentes concentrações devem ser avaliados para chegar a uma composição aceitável para o combustível substituto a gasolina derivada do petróleo.

Conforme apresentado por Sileghem et al. (2013), antes do ano de 2013 o estudo de um combustível líquido para representação da gasolina se limitava aos combustíveis de referência, como o iso-octano e n-heptano, e suas misturas para formação de combustíveis primários de referência. Os autores perceberam que apesar de bem representativos, os valores obtidos apresentavam divergência em determinadas condições, para razão de equivalência, pressão e temperatura dos reagentes mais altos. Nessa época os dados publicados para velocidade de chama dos combustíveis de referência apresentavam grande dispersão, e os valores encontrados frequentemente ultrapassam a incerteza de medição experimental, o que levou a discussão sobre a avaliação dos combustíveis utilizados como representantes da gasolina convencional.

Os autores Sileghem et al. (2013), seguiram o estudo realizado por Pitz et al. (2007), que apresentam em suas conclusões a observação que um combustível bem representativo para a gasolina deve ser concebido a partir de uma mistura contendo iso-octano, n-heptano e tolueno, sendo que os dois primeiros são utilizados por serem os principais compostos de um combustível de referência e o terceiro por ser o aromático mais abundante na gasolina derivada do petróleo. Os autores determinaram

a velocidade de chama laminar adiabática para uma mistura contendo 1/3 da porcentagem em volume de cada componente. Utilizando o método de fluxo de calor, avaliaram a razão de equivalência entre 0,7 a 1,3 em uma faixa de temperatura dos reagentes entre 298 e 358 K, em pressão atmosférica. Em suas conclusões, observam que essa mistura é bem representativa para a gasolina derivada do petróleo, superando os combustíveis primários de referência.

Outro trabalho baseado na premissa de Pitz et al. (2007), para um combustível de referência com tolueno foi apresentado por Liao; Roberts. (2016), onde os autores utilizaram um queimador de chama plana McKenna para determinar a velocidade de chama laminar adiabática para misturas com diferentes concentrações de iso-octano, n-heptano e tolueno. As condições iniciais abordadas foram temperatura dos reagentes de 298 a 400 K, razão de equivalência de 0,8 a 1,3, e pressão de 1 atm. A conclusão dos autores é que a utilização de um combustível de referência com tolueno apresenta resultados mais compatíveis com a gasolina derivada do petróleo quando comparados com a utilização de iso-octano puro. Apresentam ainda que a quantidade de tolueno com frações semelhantes de n-heptano tem um impacto relativamente pequeno na velocidade de chama.

Outro estudo da velocidade de chama laminar adiabática para misturas substitutas da gasolina foi realizado por Manna et al. (2015), onde os autores utilizaram combustíveis primários de referência e combustíveis de referência com tolueno para simular uma gasolina europeia premium, chamada (*FACE C*) com RON 85. A decisão de estender os estudos para os combustíveis referência com tolueno surgiu a partir da premissa de adquirir mais dados experimentais baseados no trabalho de Pitz et al. (2007). O estudo foi conduzido utilizando o método de volume constante, avaliando a razão de equivalência de 0,8 a 1,6, temperatura dos reagentes em 358 K e pressão de até 0,6 MPa. A conclusão dos autores foi que o combustível substituto que mais representou a gasolina derivada do petróleo foi uma mistura de combustível de referência com tolueno e RON de 85.

Em um trabalho subsequente de Manna et al. (2016), utiliza um combustível de referência com tolueno e RON 85 e a gasolina *FACE C*, agora com adição de etanol na composição mantendo as concentrações dos outros componentes em volume e utilizando o mesmo método experimental. Foram avaliados os combustíveis adicionando 60% e 80% de etanol em volume. O comportamento da velocidade de

chama adiabática para os dois combustíveis foi semelhante, aumentando com o acréscimo da concentração de etanol, mas essa condição não se mostrou linear.

Para avaliar uma gasolina comercial da Europa Di Lorenzo et al. (2019) utilizaram um combustível de referência com tolueno, baseados no trabalho de Pitz et al. (2007). Para uma boa representatividade do combustível derivado do petróleo foi adicionado em sua composição 5% de etanol em volume. Utilizando o método de volume constante, a velocidade de chama laminar adiabática foi determinada para razão de equivalência de 0,8 a 1,3, temperatura dos reagentes de 373, 423 e 473 K, pressão de 0,1 a 0,5 MPa. Os resultados apresentados mostram que o combustível de referência com tolueno e etanol foi bem representativo, e essa condição se manteve mesmo com a variação de pressão e temperatura dos reagentes aplicados.

Os autores Zhang et al. (2018) em seu estudo de uma mistura para um combustível referência com tolueno, se basearam nos trabalhos realizados por Dirrenberger et al. (2014), Sileghem et al. (2013), Mannaa et al. (2015) e Mannaa et al. (2016), que por sua vez desenvolveram seus trabalhos baseados nos estudos de Pitz et al. (2007) para a formulação de uma mistura substituta para a gasolina. Assim como Sileghem et al. (2013), os autores utilizaram uma distribuição igualitária de 33,3% de iso-octano, n-heptano e tolueno no combustível estudado. Os valores de velocidade de chama laminar adiabática obtidos mostraram-se superiores aos apresentados por Sileghem et al. (2013), mas os autores não desenvolveram uma discussão detalhada explicando essa diferença.

O trabalho realizado por Hu et al. (2019), determinou a velocidade de chama laminar adiabática de uma mistura combustível de referência com tolueno, contendo 16,97% de iso-octano, 22,65% de n-heptano e 60,66% de tolueno. As condições impostas foram a variação da razão de equivalência entre 0,8 e 1,5, com temperaturas dos reagentes de 358, 403 e 448 K e pressões de 1, 2 e 5 atm. O método utilizado foi de chama esférica em um vaso de volume constante. O estudo foi baseado nos trabalhos realizados por Dirrenberger et al. (2014), Sileghem et al. (2013) e Mannaa et al. (2015), que tiveram como base o trabalho realizado por Pitz et al. (2007). O combustível substituto não apresentou boa concordância para velocidade de chama da gasolina em toda a faixa de razão de equivalência e condições de operação.

No desenvolvimento de seu trabalho sobre a velocidade de chama laminar adiabática Yang et al. (2020) avaliaram experimentalmente uma mistura de 23,33% de iso-octano, n-heptano e tolueno, acrescentando 30% de etanol para desenvolver

uma mistura sintética substituta a gasolina derivada do petróleo. As condições impostas foram a variação do Φ de 0,7 até 1,4, a temperatura dos reagentes de 408, 453, e 498 K com pressões de 1, 2 e 3 bar. Essa condição para mistura surgiu a partir do estudo realizado por Sileghem et al. (2013), que utilizou as concentrações de 33,3% de iso-octano, n-heptano e tolueno. Os resultados sugerem que a velocidade de chama laminar adiabática aumenta com o aumento da temperatura inicial, diminui com o aumento da pressão inicial. Com a adição de etanol, a velocidade de chama laminar adiabática é significativamente aumentada em até 28,6%, independentemente da temperatura inicial e da pressão inicial, os picos das velocidades de chama adiabática ocorrem sempre na razão de equivalência 1,1.

Uma revisão bibliográfica detalhada da literatura foi realizada para verificar quais misturas de combustíveis líquidos de referência com tolueno e combustíveis líquidos de referência com tolueno e etanol já foram estudados e avaliados experimentalmente. A Tabela 1 apresenta a revisão dos artigos encontrados.

Tabela 1– Condições experimentais utilizadas pelos autores.

Autores	Método	T (K)	Razão de Equivalência	Pressão	etanol	iso-octano	n-heptano	tolueno
(HE et al., 2023)	Volume Constante	400, 453	0,8 – 1,5	1 bar	-	39,5%	35,2%	25,3%
(WANG et al., 2022)	Volume Constante	358, 373, 400, 443	0,7 – 1,4	1, 3 e 5 bar	-	33,33%	33,33%	33,33%
(YANG et al., 2020)	Volume Constante	408, 453, 498	0,7 – 1,4	1, 2 e 3 bar	30%	23,33%	23,33%	23,33%
(DI LORENZO et al., 2019)	Volume Constante	373, 423, 473	0,8 – 1,4	1, 2, 3 e 5 bar	85%	44%	15%	36%
(HU et al., 2019)	Volume Constante	358, 403	0,8 – 1,5	1 e 2 atm	-	16,69%	22,65%	60,66%
(ZHANG et al., 2018)	Volume Constante	400	0,6 – 1,6	1 atm	-	33,33%	33,33%	33,33%

(MANNAA et al., 2016)	Volume Constante	358	0,8 – 1,5	0,1, 0,4 e 0,6 Mpa		77,4%	17,6%	5%
					15%	65,79%	14,96%	4,25%
(LIAO; ROBERTS, 2016)	Chama Plana	298, 338, 358 e 400	0,8 – 1,3	1 atm	Apresentado na Tabela 2			
(MANNAA et al., 2015)	Volume Constante	358	0,8 – 1,6	até 0,6 Mpa	Apresentado na Tabela 2			
(DIRRENBERGER et al., 2014)	Fluxo de Calor	358	0,6 – 1,5	1 atm	-	42,9%	13,7%	43,4%
					15%	36,46%	11,65%	36,89%
(SILEGHEM et al., 2013)	Fluxo de Calor	298, 318, 328, 338 e 358	0,7 – 1,3	1 atm	-	33,33%	33,33%	33,33%

Fonte: do autor.

Como mencionado na Tabela 1, dois autores apresentaram um trabalho detalhado abordando várias composições diferentes. As concentrações das misturas utilizadas por esses autores são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas pelos autores Liao; Roberts. (2016) e Manna et al. (2015).

Autores	Combustível	Iso-octano (%)	n-heptano (%)	tolueno (%)
(LIAO; ROBERTS, 2016)	TRF86	80	15	5
	TRF91	85	10	5
	TRF93	80	10	10
	TRF94	75	10	15
	TRF96	90	5	5

	surrogate A	77,4	17,6	5
	surrogate B	69	17	14
	surrogate C	58,1	21,9	20
	surrogate D	33	26	41
	surrogate E	42	17	41
(MANNAA et al., 2015)	TRF-70-1	63,32	31,68	5
	TRF-70-2	56,7	33,3	10
	TRF-70-3	43,65	36,35	20
	TRF-70-4	17,94	42,06	40
	TRF-70-5	0,79	46,21	53
	TRF-85-1	77,4	45,94	5
	TRF-85-2	70,89	19,11	10
	TRF-85-3	58,08	21,92	20
	TRF-85-4	33,15	26,85	40
	TRF-85-5	79,00	32,10	60
	TRF-95-1	88,47	6,53	5
	TRF-95-2	82,04	6,1	10
	TRF-95-3	69,42	10,58	20
	TRF-95-4	45,10	14,9	40
	TRF-95-5	21,30	45,25	60

Fonte: do autor.

A mistura que representa a gasolina derivada do petróleo deve ser avaliada de acordo com parâmetros que ajudem na identificação do combustível. Como o presente estudo tem como objetivo avaliar uma mistura de combustível de referência com tolueno e etanol que represente de forma geral a gasolina comercializada nos postos de abastecimento do Brasil, algumas características do combustível substituto devem ser observadas. Para a formulação da composição da mistura do combustível substituto da gasolina foi utilizado como base a resolução da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) N° 807 DOU 23.01.2020 – RETIFICADA DOU 27 DE JANEIRO DE 2020 (BRASIL, 2020). A Tabela 3 apresenta alguns dos requisitos que a gasolina brasileira deve cumprir para ser comercializada.

Tabela 3 - Características da gasolina comercial.

Características	Uidade	Limite
Teor de Etanol Anidro Combustível (EAC)	% volume	27
Massa específica a 20°C, mínimo.	kg/m ³	715
Nº de Octano Pesquisa - RON, mínimo.	-	93
Aromáticos, máximo.	% volume	35
Olefínicos, máximo.	% volume	25

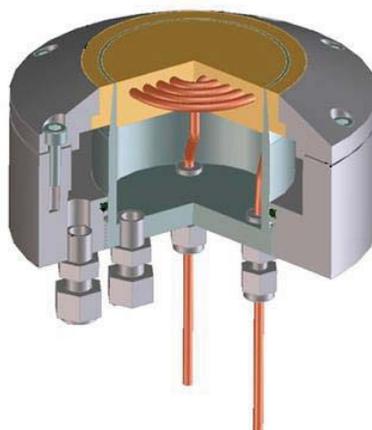
Fonte: adaptado de Brasil. (2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 BANCADA EXPERIMENTAL

Estudo experimental para obter simultaneamente a velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global foi desenvolvido utilizando o método de chama plana com perda de calor e um queimador comercial *McKenna* apresentado na Figura 21 (HOLTHUIS, 2023).

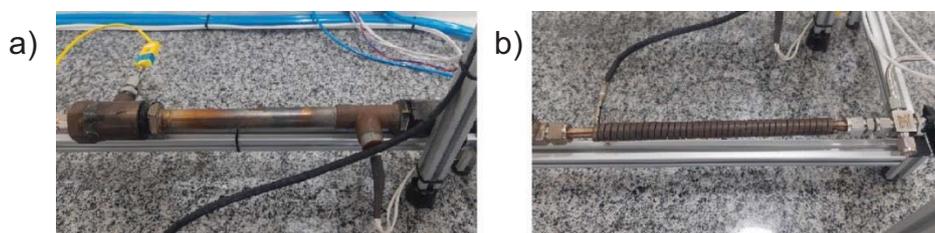
Figura 21 - Queimador comercial McKenna.



Fonte: Adaptado de Holthuis. (2023).

O aquecedor de ar é um equipamento da marca *OMEGA* modelo AHPF-NPT12 (Figura 22a) com temperatura máxima de trabalho 500 °C, capaz de atingir rapidamente a temperatura de trabalho e mantê-la constante durante todo o experimento. O evaporador de combustível (Figura 22b) foi construído com tubo de aço inox com diâmetro de 5/8" e comprimento de 220 mm, com resistência microtubular enrolada no tubo. Esse tipo de resistência elétrica aumenta a área de contato entre a resistência e o tubo do evaporador. Esferas de inox com diâmetro de 4 mm foram colocadas dentro do tubo para preencher a maior parte possível da área livre interna. Essa configuração aumenta a área superficial de contato e melhora a troca térmica, favorecendo a evaporação do combustível.

Figura 22 – Dispositivos da bancada experimental, a) Aquecedor de ar, b) Evaporador de combustível.



Fonte: O autor.

A parte elétrica foi montada em um painel conforme Figura 23, a alimentação elétrica do circuito conta com uma entrada de energia para todo o sistema elétrico, tornando a bancada experimental segura durante a operação. Contém dois controladores de temperatura da marca NOVUS modelo N1030, sendo um para o aquecedor de ar e outro para o evaporador de combustível. Os equipamentos têm parâmetros automáticos para controle da temperatura, garantindo precisão durante o experimento.

Figura 23 - Painel de operação.



Fonte: O autor.

O sistema de arrefecimento foi construído com uma caixa plástica de 20 L mostrada na Figura 24 que serve de reservatório de água, um sistema de boia de nível foi acoplado para manter o volume de água na caixa constante. A água de arrefecimento é injetada no queimador por meio de uma bomba de circulação da marca *Solus*, sendo que a água que deixa o queimador é descartada, desta forma, se mantém o fluxo de água constante durante o experimento.

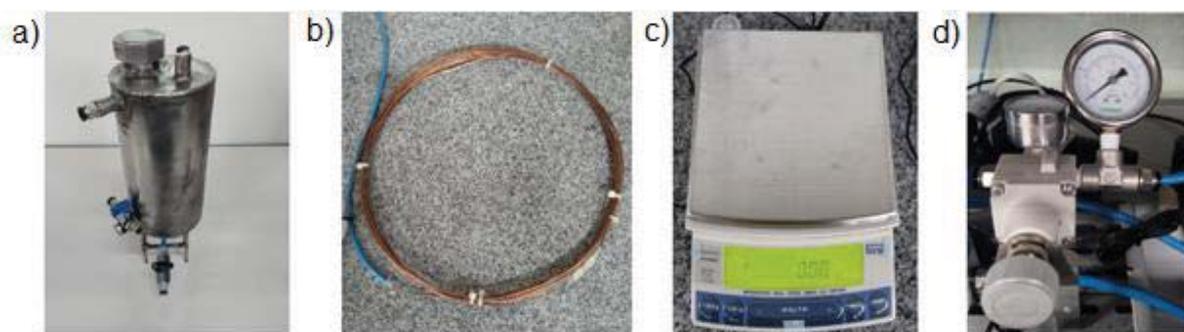
Figura 24 - Reservatório e bomba de água.



Fonte: O autor.

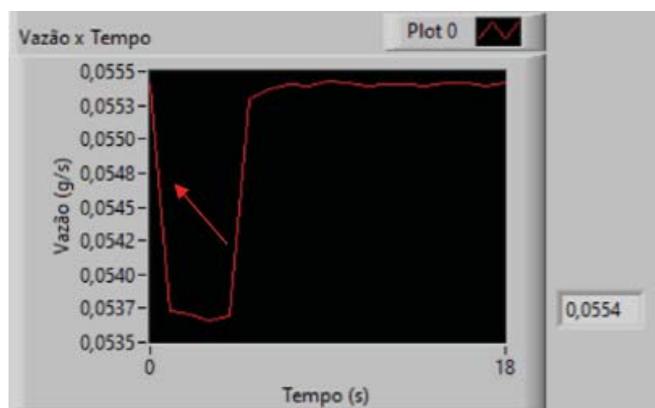
Para o fornecimento de combustível a linha de alimentação é composta por um tanque de combustível de aço inox, um tubo capilar, uma balança de precisão da marca *SHIMADZU* modelo (UX4200H), um controlador de pressão da marca *Fluir*, um computador com *software LabVIEW* conforme apresentado na Figura 25, e o evaporador (mencionado anteriormente). A injeção do combustível que entra no evaporador é feita controlando a pressão dentro do tanque de combustível por meio do controlador de pressão, juntamente com a perda de carga exercida pelo tubo capilar. Para determinar a vazão mássica de combustível desejada controla-se a diferença de massa (Δm) registrada pela balança e pelo programa no *software LabVIEW* como mostrado na Figura 26.

Figura 25 – Componentes da linha de combustível: a) Tanque de combustível, b) Tubo capilar, c) Balança analítica, d) Controlador de pressão.



Fonte: O autor.

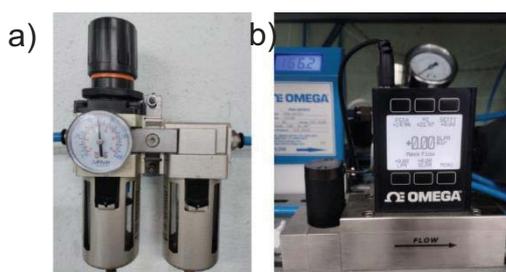
Figura 26 – Controle da vazão mássica de combustível em litros por minuto no software LabVIEW.



Fonte: O autor.

A linha de fornecimento de ar consiste em um regulador de pressão com filtro coalescente ajustado para 5 bar, um controlador de fluxo de ar da marca OMEGA, modelo (FMA-2609A) (Figura 27) e o aquecedor elétrico como (mencionado anteriormente).

Figura 27 – Fornecimento de ar, a) Controlador de pressão, b) Controlador de vazão mássica.

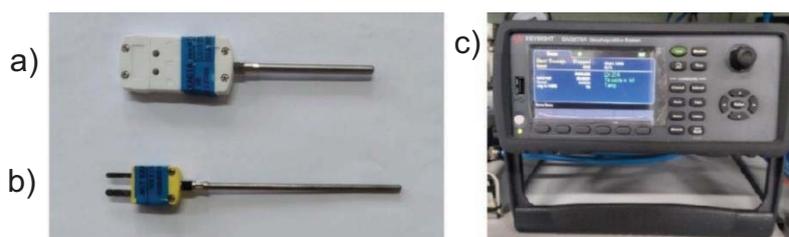


Fonte: O autor.

Para medir a temperatura da água de arrefecimento foram posicionados termoresistores PT100 em bainha inox – Classe A 1/10 (MIT EXACTA TR) na entrada e saída da água de arrefecimento, garantindo assim a precisão necessária para medição da taxa de transferência de calor da chama para o sistema de arrefecimento. O controle da temperatura dos reagentes é feita por termoresistores PT100 em bainha inox – Classe A 1/10 (MIT EXACTA TR) posicionado na entrada do queimador.

A temperatura do ar e do evaporador são controlados por termopares tipo K. O sistema de aquisição de dados utilizados foi o (KEYSIGHT DAQ970A) como mostrado na Figura 28. A vazão mássica de água é feita coletando a água descartada durante o experimento por um determinado tempo e pesando na balança de precisão.

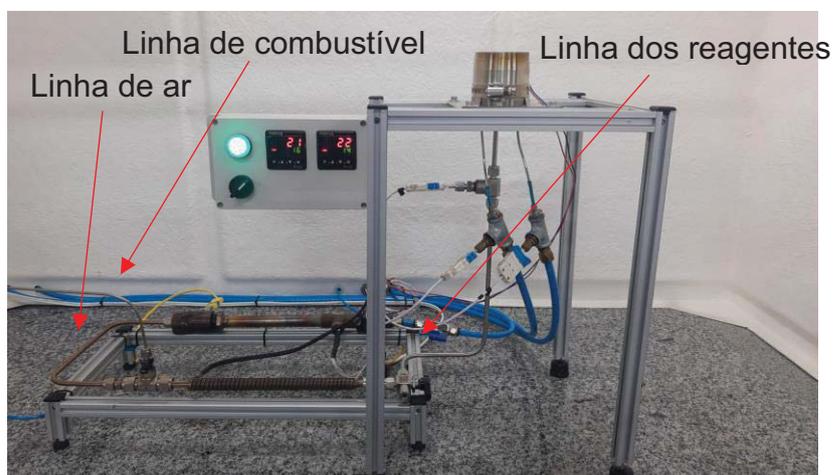
Figura 28 - Aquisição de dados: a) Termorresistor PT100, b) Termopar tipo K e c) KEYSIGHT.



Fonte: O autor.

A linha de transporte de ar e dos reagentes (Figura 29) foi construída em tubo de inox 3/8", a linha de transporte de combustível foi confeccionada com tubo de inox 1/16", foram utilizadas conexões da marca *Swagelok* para garantir a vedação e integridade do aparato experimental, assim como garantir a facilidade em desmontar qualquer parte do aparato com facilidade. A Figura 30 mostra uma imagem da bancada experimental com o isolamento térmico e a Figura 31 apresenta um desenho esquemático da bancada utilizada.

Figura 29 - Bancada experimental.



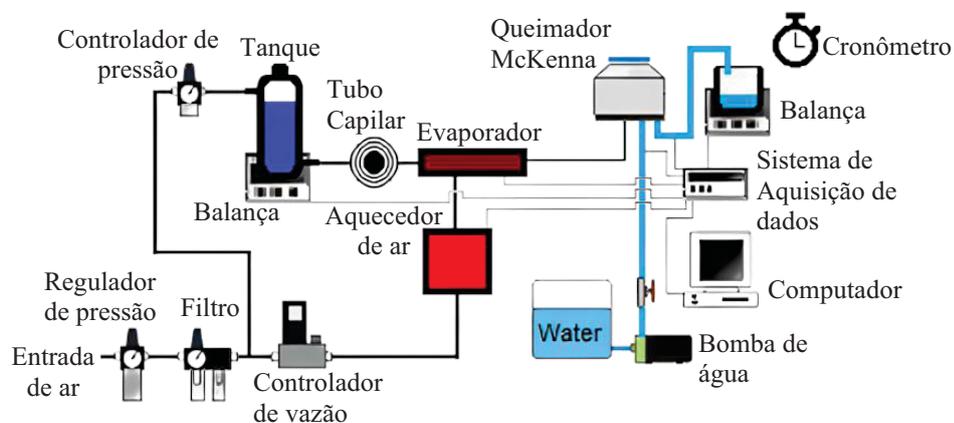
Fonte: O autor.

Figura 30 – Bancada experimental com isolamento térmico.



Fonte: O autor.

Figura 31 – Representação esquemática da bancada experimental.



Fonte: do autor.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho realizado por Cancino et al. (2020), apresenta o estudo da autoignição de um combustível substituto a gasolina brasileira composto por seis elementos, sendo 27% etanol, 11,5% n-heptano, 30% iso-octano, 5% 1-hexeno, 7% metilciclohexano e 19,5% tolueno, chamado (AL-PIONA) com RON = 101,5. Cada componente da mistura representa um grupo químico do combustível derivado do

petróleo como álcoois, n-parafinas, i-parafinas, olefinas, naftalenos e aromáticos respectivamente. Usando um tubo de choque em alta pressão se determinou o tempo de atraso de ignição experimental para o combustível, e aplicando uma modificação na equação de Arrhenius foi possível descrever matematicamente os tempos de atraso de ignição para o combustível substituto.

O presente estudo é baseado na caracterização de uma mistura substituta para gasolina brasileira derivada do petróleo contendo componentes primários de referência. Simplificando a composição apresentada por Cancino et al. (2020), o presente estudo utiliza quatro elementos principais iso-octano, n-heptano, tolueno e etanol. Durante a simplificação a quantidade dos elementos retirados da mistura desenvolvida por Cancino et al. (2020), foi distribuída igualmente para o iso-octano, n-heptano e tolueno, mantendo a concentração de etanol em 27%. A Tabela 4 mostra as concentrações dos elementos e algumas características das misturas estudadas.

Tabela 4 – Composição e características dos combustíveis substitutos.

Comb	iso-octano (Vol. %)	n-heptano (Vol. %)	Tolueno (Vol. %)	Etanol (Vol. %)	RON	MW (kg/kmol)	H/C	ρ (kg/m ³)	PCI (kJ/kg)
CRT 0%	49,18	18,9	31,92	0	90,96	102,64	1,80	760,05	43177
CRT-e 27%	35,9	13,8	23,3	27	98,89	76,33	2,36	771,80	38582
CRT-e 50%	24,59	9,45	15,96	50	102,55	62,95	2,64	777,75	34772
CRT-e 75%	12,29	4,73	7,98	75	105,88	53,09	2,85	782,14	30737
Etanol 100%	0	0	0	100	108,00	46,07	3,00	789,00	26808

* Valores a 25 °C.

Fonte: do autor.

Inicialmente para realizar a mistura dos componentes, utilizou-se um picnômetro de 25 ml e uma balança analítica, para obter a massa específica ρ_i das espécies químicas do combustível substituto. Em seguida, por meio da fração molar de cada componente, determinou-se a massa específica da mistura, conforme Equação (15),

$$\rho_{mist} = \sum_i X_i \rho_i \quad (15)$$

Definindo X_i , encontra-se pela Equação (16) a fração de massa Y_i de cada espécie química i na mistura,

$$Y_i = \frac{X_i MW_i}{MW_{mist}} \quad (16)$$

sendo que MW_i é a massa molar de cada componente e MW_{mist} a massa molar da mistura. Multiplicando o resultado da fração de massa de cada componente pelo peso total da mistura, obtém-se a quantidade em massa de cada componente que se deve adicionar na mistura para formar o combustível substituto (TURNS, 2013).

O software EES (*Engineering Equation Solver*) foi utilizado para realizar os cálculos matemáticos e foi a fonte utilizada para obter as propriedades termodinâmicas das espécies químicas. Para obter as vazões mássicas de ar e determinar a vazão mássica de combustível que deve ser injetado no evaporador, primeiramente conforme a Equação (17) se escolhe um valor de velocidade de chama não adiabática S_L e, juntamente com a área do queimador $A_{queimador}$, determina-se a vazão volumétrica dos reagentes \dot{V}_{reag} .

$$S_L = \frac{\dot{V}_{reag}}{A_{queimador}} \quad (17)$$

Com a vazão volumétrica dos reagentes, calcula-se a vazão mássica dos reagentes Equação (18),

$$\dot{m}_{reag} = \dot{V}_{reag} \rho_{reag} \quad (18)$$

onde ρ_{reag} é a massa específica dos reagentes. As vazões mássicas de ar e combustível que devem ser ajustadas no experimento são resultantes da solução do sistema de equações abaixo, contendo o balanço de massa aplicado no queimador e a equação para a razão de equivalência, conforme Equações (19) e (20),

$$\dot{m}_{reag} = \dot{m}_{ar} + \dot{m}_{comb} \quad (19)$$

$$\phi = \frac{(A/F)_{estq}}{(A/F)_{real}} \quad (20)$$

sendo \dot{m}_{ar} e \dot{m}_{comb} as vazões mássicas de ar e combustível, respectivamente. A razão de ar e combustível estequiométrica $(A/F)_{estq}$ e real $(A/F)_{real}$ são determinadas pelas Equações (21) e (22),

$$(A/F)_{estq} = \frac{m_{ar,estq}}{m_{comb,estq}} \quad (21)$$

$$(A/F)_{real} = \frac{\dot{m}_{ar}}{\dot{m}_{comb}} \quad (22)$$

Segundo Francisco; Oliveira. (2018), para determinar a velocidade de chama laminar adiabática S_{L0} , a taxa de transferência de calor da chama para o sistema de refrigeração é medida para várias velocidades de chama laminar não adiabáticas S_L , mantendo-se a razão de equivalência constante.

Em seguida, aplicando-se um balanço de energia global no queimador, pode-se determinar a entalpia dos produtos, conforme Equação (23),

$$\dot{m}_{ar}h_{ar} + \dot{m}_{comb}h_{comb} = \dot{m}_g h_p + q_{sw} \quad (23)$$

onde \dot{m}_{ar} é o fluxo de massa de ar, \dot{m}_{comb} é o fluxo de massa de combustível, \dot{m}_g é a soma dos dois fluxos anteriores e q_{sw} é a perda de calor para a água do sistema de arrefecimento.

Em seguida, usando um modelo de chama assintótica (Equação (24)), de Francisco e Oliveira (2018), é possível obter a relação entre a velocidade de chama laminar não adiabática S_L e a velocidade de chama laminar adiabática S_{L0} , bem como o valor para a energia de ativação global aparente.

$$\ln\left(\frac{S_L}{S_{ref}}\left(\frac{T_{ad}}{T_r}\right)^{5/4}\right) = \ln\left(\frac{S_{L0}}{S_{ref}}\right) + \frac{E_a}{2RT_{ad}}\left(1 - \frac{T_{ad}}{T_r}\right) \quad (24)$$

Determinando a perda de calor para o sistema de arrefecimento (q_{sw}) pela diferença da temperatura da água de entrada e saída do sistema de arrefecimento do queimador, determina-se a temperatura de reação (T_r), quando essa diferença é extrapolada para zero determina-se a temperatura de chama adiabática (T_{ad}). O termo R é a constante universal dos gases, S_{ref} é o valor de referência para a velocidade de chama laminar adiabática. Uma reconfiguração do tipo $Y = b + mX$ pode ser aplicada à Equação (25) para obter as variáveis transformadas X e Y ,

$$Y = \ln\left(\frac{S_L}{S_{ref}}\left(\frac{T_{ad}}{T_r}\right)^{5/4}\right) \text{ e } X = \left(1 - \frac{T_{ad}}{T_r}\right) \quad (25)$$

sendo o intercepto b e a inclinação m dados por,

$$b = \ln\left(\frac{S_{L0}}{S_{ref}}\right) \text{ e } m = \frac{E_a}{2RT_{ad}} \quad (26).$$

Desta forma, o modelo representa a curva ajustada com os valores de S_L e T_{ad} . Assim, a velocidade de chama laminar adiabática S_{L0} e a energia de ativação global aparente E_a são obtidas através da interseção do gráfico e da inclinação da curva (FRANCISCO; OLIVEIRA, 2018).

3.4 ANÁLISE DE ERROS

Para a análise da propagação de erros, primeiramente precisamos citar os parâmetros mais importantes para medir a velocidade de chama laminar adiabática utilizando o modelo de chama assintótica e um queimador de chama plana McKenna. Os fatores analisados são, a razão de equivalência derivada da quantidade de ar e combustível presente na mistura injetada no queimador, velocidade de chama associada a vazão dos reagentes com a área do queimador e, por fim, a taxa de transferência de calor para a água de resfriamento. A incerteza de medição dos fatores é realizada pela Equação (27).

$$IM_A = \left[\left(IM_B \frac{\partial A}{\partial B} \right)^2 + \left(IM_C \frac{\partial A}{\partial C} \right)^2 \dots \right]^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

Modificando a Equação (27) para os parâmetros que interferem na velocidade de chama a partir da razão de equivalência temos a Equação (28),

$$IM_\phi = \left[\left(IM_{\dot{V}_{ar}} \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{ar}} \right)^2 + \left(IM_{\dot{V}_F} \frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_F} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

onde IM_ϕ é a incerteza de medição referente a razão de equivalência, \dot{V}_{ar} é a vazão volumétrica de ar, e \dot{V}_F é a vazão volumétrica de combustível.

Para modificar a equação levando em consideração os parâmetros avaliados a partir da velocidade de chama S_L temos a Equação (29),

$$IM_{S_L} = \left[\left(IM_{\dot{V}_{ar}} \frac{\partial S_L}{\partial \dot{V}_{ar}} \right)^2 + \left(IM_{\dot{V}_F} \frac{\partial S_L}{\partial \dot{V}_F} \right)^2 + \left(IM_{dq} \frac{\partial S_L}{\partial dq} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

onde IM_{S_L} é a incerteza de medição da velocidade de chama, e dq está associado a área do queimador, especificamente ao seu diâmetro.

A equação modificada para determinar a incerteza de medição a partir da transferência de calor para água de arrefecimento $IM_{\dot{Q}_l}$ fica como a Equação (30),

$$IM_{\dot{Q}_l} = \left[\left(IM_{\dot{m}_l} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial \dot{m}_l} \right)^2 + 2 \left(IM_{T_l} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial T_l} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

onde \dot{m}_l é a medição associada a vazão mássica de água, T_l é a medição da temperatura da água de entrada e saída do queimador.

Por fim, a Equação (31) da incerteza de medição modificada para a incerteza da massa de combustível IM_m injetada no evaporador,

$$IM_m = \left[\left(IM_{\dot{m}_{comb}} \frac{1}{\partial t} \right)^2 + \left(IM_t \frac{-\partial \dot{m}_{comb}}{\partial t} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

onde ∂t é a variação do tempo e \dot{m}_{comb} é a vazão mássica de combustível durante a coleta de dados, e IM_t é a incerteza de medição do tempo associado ao cronometro.

Para encontrar os valores associados a incerteza de medição é necessário avaliar o erro de medição de cada equipamento utilizado pelo manual do fabricante. A Tabela 5 apresenta os erros de medição de cada equipamento.

Tabela 5 - Erro de medição retirados do manual do fabricante.

Equipamento	Variável	Erro
Medidor de vazão de ar	\dot{V}_{ar} (lpm)	0,004
Paquímetro analógico	dq (mm)	0,1
Balança	m (kg)	0,01
Termoresistores	T_i (°C)	0,1
Cronômetro	t (s)	1

Fonte: do autor.

3.5 MÉTODO NUMÉRICO DE CHAMA LAMINAR 1D

A análise numérica foi conduzida com *software Python* de código aberto com o pacote *CANTERA* de Goodwin et al. (2023), o código desenvolvido conforme o Apêndice A, foi utilizado para calcular vários combustíveis em sequência, assim como diversas condições de temperatura, pressão e razão de equivalência. Os resultados fornecem a velocidade de chama laminar adiabática, a fração molar dos produtos de combustão e a análise de sensibilidade para cada combustível e condições iniciais avaliadas. As condições iniciais avaliadas na parte experimental foram as mesmas utilizadas na análise numérica, sendo a composição do combustível conforme Tabela 6, temperatura do reagente de 358 K, temperatura ambiente de 298 K, $\Phi = 1$ e $P = 1$ atm. As condições de convergência foram *ratio 2*, *slope* e *curve 0,05*.

Tabela 6 - Composição dos combustíveis avaliados numericamente.

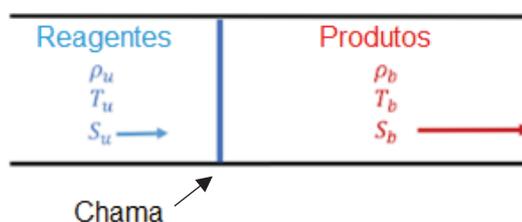
Combustível	iso-octano (Vol. %)	n-heptano (Vol. %)	Tolueno (Vol. %)	Etanol (Vol. %)
CRT 0%	49,18	18,9	31,92	0
CRT-e 27%	35,9	13,8	23,3	27
CRT-e 50%	24,59	9,45	15,96	50
CRT-e 75%	12,29	4,73	7,98	75
Etanol 100%	0	0	0	100

Fonte: O autor.

Como o desenvolvimento de mecanismos de cinética química para combustíveis substitutos a gasolina é restrita a poucos laboratórios no mundo, dois mecanismos foram selecionados por contemplar as espécies químicas utilizadas no presente estudo. Um dos mecanismos cinéticos utilizados foi do Laboratório Nacional de *Lawrence Livermore*, também conhecido como (LLNL). Desenvolvido para simulação de misturas substitutas para gasolina derivada do petróleo, foi utilizada a primeira redução disponível contendo 679 espécies químicas, pois contempla o iso-octano, n-heptano, tolueno e etanol (MEHL et al., 2011). O segundo mecanismo utilizado foi o mecanismo CRECK, que contém 339 espécies químicas, desenvolvido pelo grupo de modelagem CRECK, em Milão na Itália, esse mecanismo também foi selecionado por contemplar as espécies químicas avaliadas no presente estudo (RANZI et al., 2012).

O domínio 1-D (Figura 32) é discretizado em uma malha de volumes de controle ao longo da direção de propagação da chama. As equações governantes são formuladas para cada volume de controle, a conservação de massa garante que a massa é conservada através do domínio, a equação de energia considera a condução de calor e a liberação de calor das reações químicas, e as equações de espécies químicas levam em conta a difusão e as reações químicas de cada espécie individual. Essas equações são resolvidas utilizando o método de volumes finitos, para que as conservações das propriedades em cada volume de controle sejam mantidas. Os fluxos difusivos são calculados nas interfaces usando médias apropriadas das propriedades de transporte, enquanto os fluxos convectivos são ajustados para garantir a conservação da massa (GOODWIN G. et al., 2023).

Figura 32 - Esquema de discretização em 1-D usado pelo *CANTERA*.



Fonte: Adaptado de Goodwing et al. (2023).

Para resolver o sistema de equações acopladas, o *software* contido no pacote *CANTERA* utiliza o método implícito iterativo de Newton para resolver os sistemas de equações não-lineares. Durante o processo de solução, a velocidade de queima laminar é ajustada iterativamente para garantir que o perfil da chama se estabilize, uma vez que os perfis de temperatura e composição das espécies ao longo do domínio estejam estáveis, a velocidade de chama laminar adiabática é determinada (GOODWIN G. et al., 2023).

Outro critério avaliado com o *software* foi a análise de sensibilidade para identificar quais reações químicas dentro de um mecanismo têm o maior impacto sobre a velocidade de chama laminar adiabática. Este processo envolve a introdução de pequenas perturbações nas constantes de taxa das reações individuais do mecanismo, seguida pelo cálculo da variação resultante na propriedade de interesse.

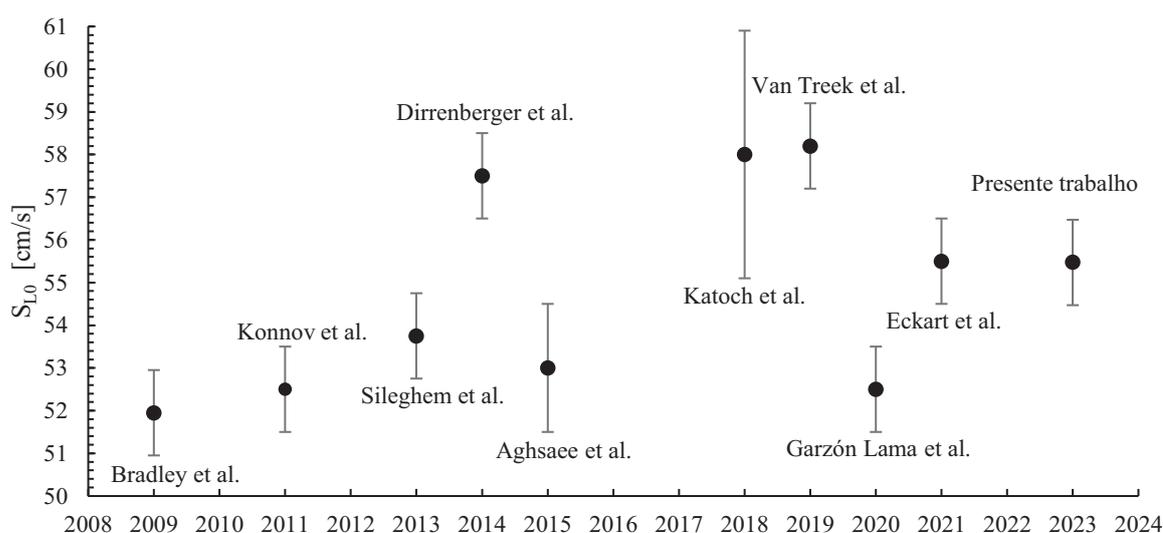
Ajustando iterativamente as constantes de taxa de cada reação, observa-se como essa variação afeta a velocidade de chama laminar adiabática. Pequenas mudanças nas reações com maiores sensibilidades causam grandes variações na velocidade de chama. Através deste processo, a análise de sensibilidade permite identificar quais reações são mais influentes (GOODWIN G. et al., 2023).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 VALIDAÇÃO DA BANCADA COM ETANOL

A validação da bancada experimental foi realizada com o combustível etanol anidro da marca *Synth*, com pureza de 99,8%, pré-misturado com ar. Este combustível líquido foi selecionado devido a quantidade de trabalhos publicados em revistas científicas internacionais. A Figura 33 apresenta uma comparação do resultado obtido no presente trabalho para S_{L0} do etanol anidro com uma série de valores encontrados na literatura ao longo dos anos, com as mesmas condições de operação, $\phi = 1$ e temperatura dos reagentes de 358 K.

Figura 33 - Valores de S_{L0} do etanol anidro ao longo dos anos comparados com o valor medido no presente trabalho.

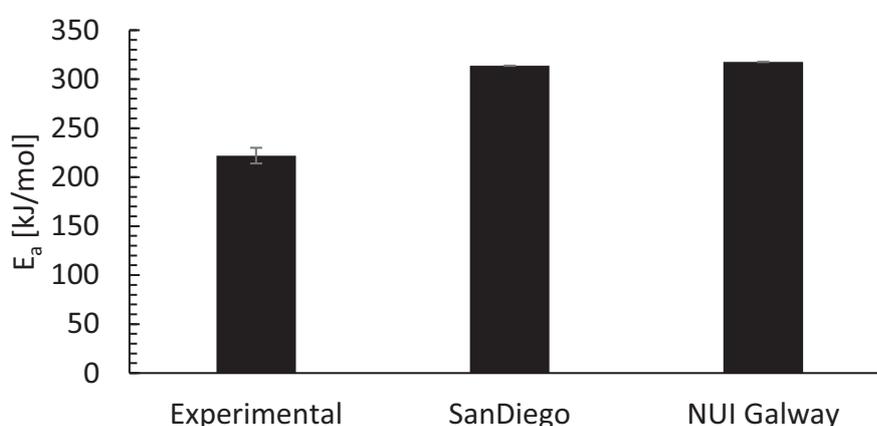


Fonte: do autor.

Os valores obtidos estão em concordância com os dados apresentados na literatura por diferentes autores, confirmando assim a validação da bancada experimental. O resultado de Katoch et al. (2018), foi o que apresentou maior erro na medição da velocidade de chama laminar adiabática do etanol anidro, em torno de 6 cm/s, devido ao método de medição de tubo divergente que foi utilizado no experimento. Os demais autores, assim como esse trabalho, realizaram o experimento utilizando métodos mais precisos e todos obtiveram um erro inferior a 2 cm/s.

A energia de ativação global aparente do etanol anidro (Figura 34) foi determinada experimentalmente e o resultado foi comparado com o valor calculado numericamente utilizando-se o método apresentado por Egolfopoulos; Law. (1990), conforme Equação (11). Os resultados numéricos da velocidade de chama laminar adiabática para diferentes temperaturas dos reagentes foram obtidos por meio do *software Python* com o pacote *CANTERA*. Os mecanismos de cinética química selecionados para análise foram o San Diego (WILLIAMS, 2018) e NUI Galway (MITTAL et al., 2014).

Figura 34 - Valores de E_a do etanol anidro.



Fonte: O autor.

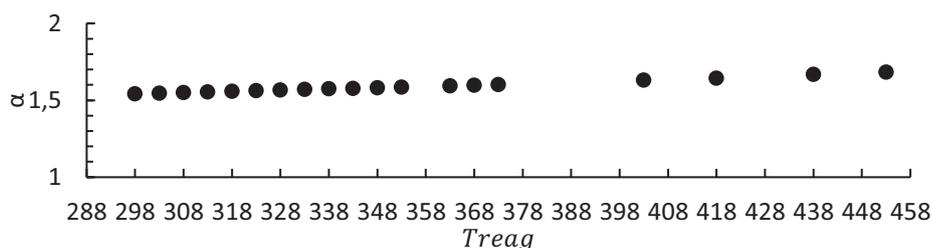
O valor da E_a experimental foi de 221,95 kJ/mol, sendo aproximadamente 30% menor que os valores calculados pela Equação (11). O valor obtido utilizando-se o mecanismo SanDiego foi 313,70 kJ/mol e com o mecanismo NUI Galway 317,63 kJ/mol. Estas diferenças podem ser atribuídas aos diferentes valores de S_{L0} para cada T_{reag} calculados pelos mecanismos, necessários para a determinação da E_a . Contudo, diferenças na ordem de 30 a 40% são aceitáveis para medição deste parâmetro (HAN et al., 2019).

4.1.1 Análise numérica de α e S_{L0} para o etanol anidro

Ainda, utilizando-se do valor de energia de ativação global aparente obtido experimentalmente, foi possível obter o expoente da temperatura (Figura 35) para

cada temperatura dos reagentes (relação apresentada por Han et al. (2019), Equação (13)) e a velocidade de chama laminar adiabática (por meio da lei de potência, Equação (12)), para temperaturas dos reagentes entre 298 e 453 K.

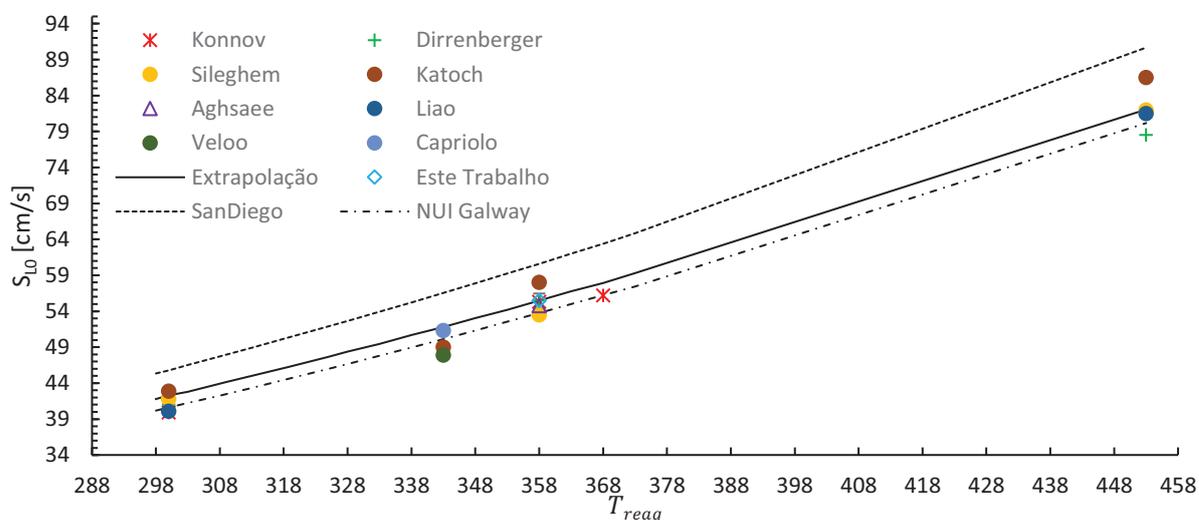
Figura 35 – Expoente da temperatura calculado para o etanol na condição estequiométrica.



Fonte: O autor.

Os resultados obtidos pela simulação numérica com os dois mecanismos foram comparados com as velocidades determinadas utilizando-se a E_a e a $S_{LO,ref}$ obtidas experimentalmente. A temperatura dos reagentes de referência ($T_{reag,ref}$) utilizada foi de 358 K. A Figura 36 apresenta os resultados comparados com dados da literatura para velocidade de chama laminar adiabática do etanol, utilizando-se diferentes métodos de medição.

Figura 36 - Comparação da velocidade de chama laminar adiabática do etanol.



Fonte: O autor.

A diferença da velocidade de chama laminar adiabática calculada utilizando simulação numérica entre os dois mecanismos de cinética química é observada devido a quantidade de espécies químicas e reações que cada um contempla. O mecanismo de SanDiego tem 57 espécies químicas e 268 reações elementares, o mecanismo NUI Galway apresenta 448 espécies químicas e 1004 reações elementares.

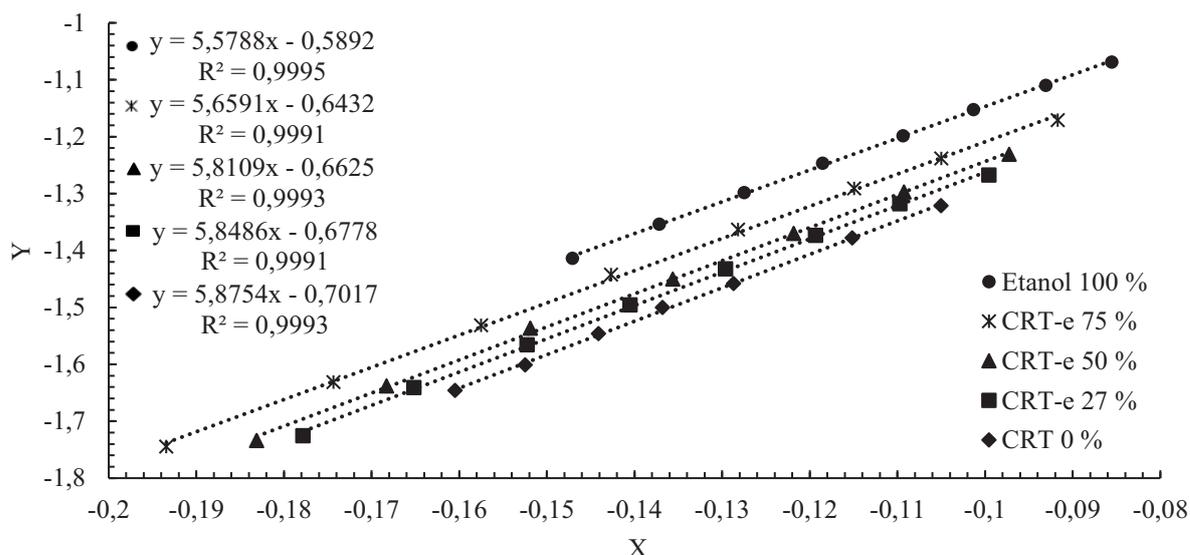
A velocidade de chama laminar adiabática calculada com os dados experimentais se aproxima mais dos resultados simulados pelo mecanismo mais robusto (NUI Galway), sendo que a maior diferença observada foi de 3,99%, o mecanismo de SanDiego apresentou uma diferença maior de 9,48%. Essa análise sugere que $S_{L0,ref}$ tem maior influência na determinação da velocidade de chama laminar adiabática extrapolada para as diferentes temperaturas dos reagentes, por meio da lei de potência, do que a E_a . O método de cálculo pela Equação (13) apresenta resultados satisfatórios para o etanol quando comparados com os valores simulados numericamente.

4.2 ESTUDO DO COMBUSTÍVEL DE REFERÊNCIA COM TOLUENO E ETANOL

4.2.1 Resultados experimentais e simulação numérica dos combustíveis

O experimento seguiu com a queima dos combustíveis substitutos da gasolina derivada do petróleo em suas diferentes concentrações. Primeiramente, os valores das componentes X e Y conforme Equação (25) foram obtidas experimentalmente, para determinar os coeficientes linear de intercepção m e o coeficiente angular de inclinação b , conforme Equação (26). A Figura 37, apresenta o gráfico com a regressão linear de todas as misturas avaliadas experimentalmente.

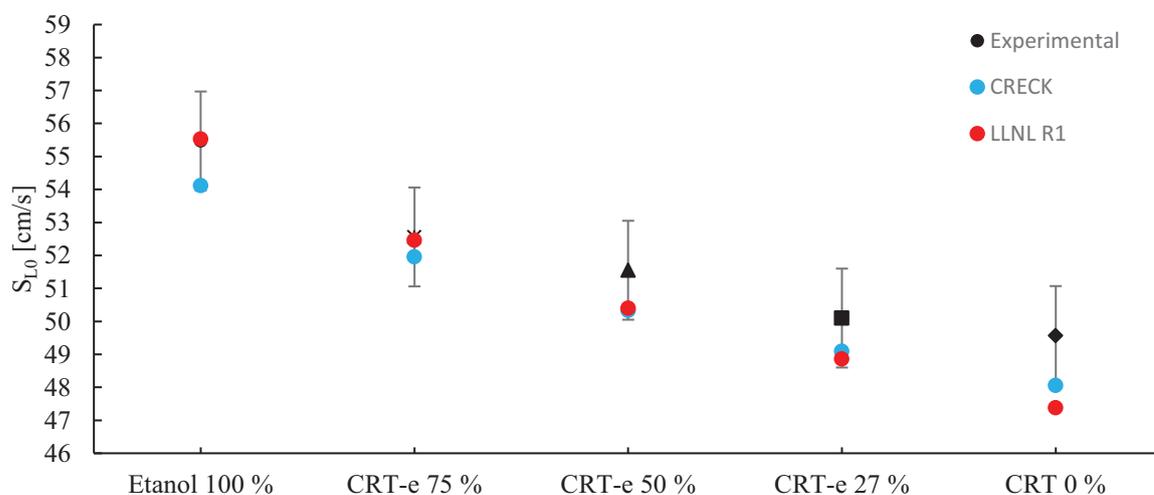
Figura 37 – Conjunto de regressões lineares experimentais.



Fonte: do autor.

O método utiliza o conjunto de pontos obtidos experimentalmente sem variar o Φ , para obter uma regressão linear de cada mistura avaliada, com isso obtém-se os coeficientes b e m . A quantidade de pontos experimentais utilizados ficou entre sete e oito, pois dessa foram os valores de R^2 são superiores a 99,9%. A obtenção de mais pontos resultaria puramente em gasto de combustível desnecessário. Implementando os valores dos coeficientes b e m obtidos da regressão linear na Equação (26), se obtém a velocidade de chama laminar adiabática como mostrado na Figura 38.

Figura 38 – S_{L0} experimental e numérico para os diferentes combustíveis.



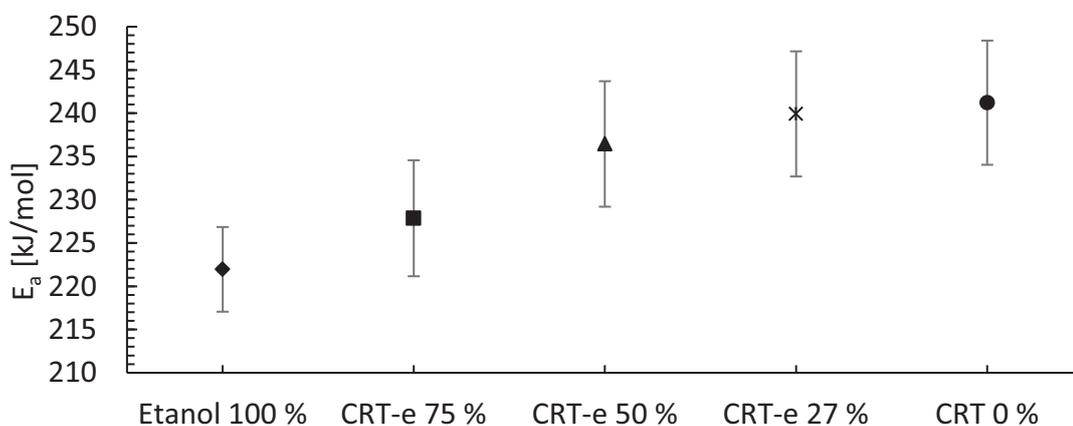
Fonte: do autor.

A simulação numérica da velocidade de chama laminar adiabática apresenta resultados condizentes com os valores experimentais, sendo que o maior erro encontrado para S_{L0} foi com o mecanismo LNLL e ficou em 4,41% para o combustível substituto sem adição de etanol, e o mecanismo CRECK foi de 3,38% na mesma condição de mistura substituta.

Os valores experimentais de 0 a 75% de etanol refletem em um aumento de aproximadamente 1 cm/s na velocidade de chama laminar adiabática. Essa condição não é observada na variação da mistura de 75% para o etanol puro (anidro), nesse caso o aumento da velocidade de chama foi aproximadamente 3 cm/s. Essa condição também é observada nos valores numéricos simulados pelos dois mecanismos de cinética química.

A avaliação da energia de ativação global aparente foi realizada de forma experimental para todos os combustíveis avaliados como mostrado na Figura 39. Como discutido anteriormente, a E_a representa a medida da energia mínima necessária para iniciar o processo de oxidação dos reagentes (combustão).

Figura 39 - E_a experimental para os diferentes combustíveis CRT.



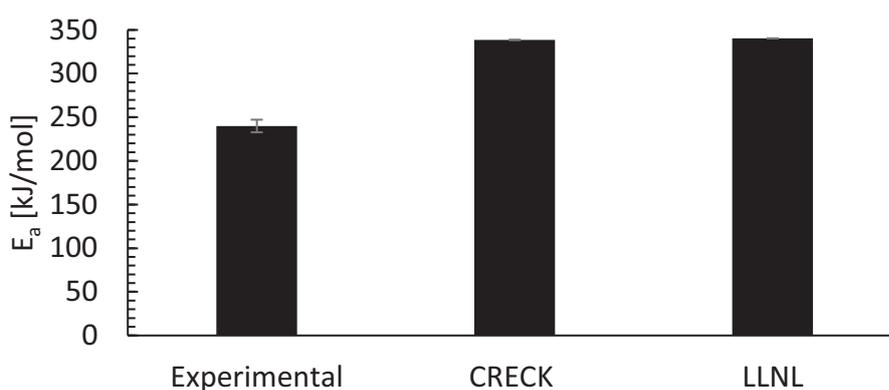
Fonte: O autor.

A adição de etanol na mistura substituta da gasolina mostra uma tendência de redução da energia de ativação global aparente de 241,21 kJ/mol para mistura sem etanol chegando em 221,95 kJ/mol com o etanol anidro, um decréscimo de 19,26 kJ/mol. O etanol, sendo um combustível oxigenado, tem uma estrutura química que facilita a quebra de ligações e a formação de intermediários reativos como H, OH e O,

que ajudam a iniciar e sustentar as reações de combustão, o que pode refletir em uma menor E_a e uma velocidade de chama laminar adiabática maior.

A energia de ativação global aparente da mistura sintética com 27% de etanol (Figura 40) foi determinada experimentalmente e o resultado foi comparado com o valor calculado numericamente utilizando-se o método apresentado por Egolfopoulos; Law. (1990), conforme Equação (11). Os resultados numéricos da velocidade de chama laminar adiabática para diferentes temperaturas dos reagentes foram obtidos por meio do *software Python* com o pacote *CANTERA*. Os mecanismos de cinética química selecionados para análise foram o CRECK (RANZI et al., 2012) e LLNL (MEHL et al., 2011b).

Figura 40 - Valores de E_a para o combustível CRT-e 27%.

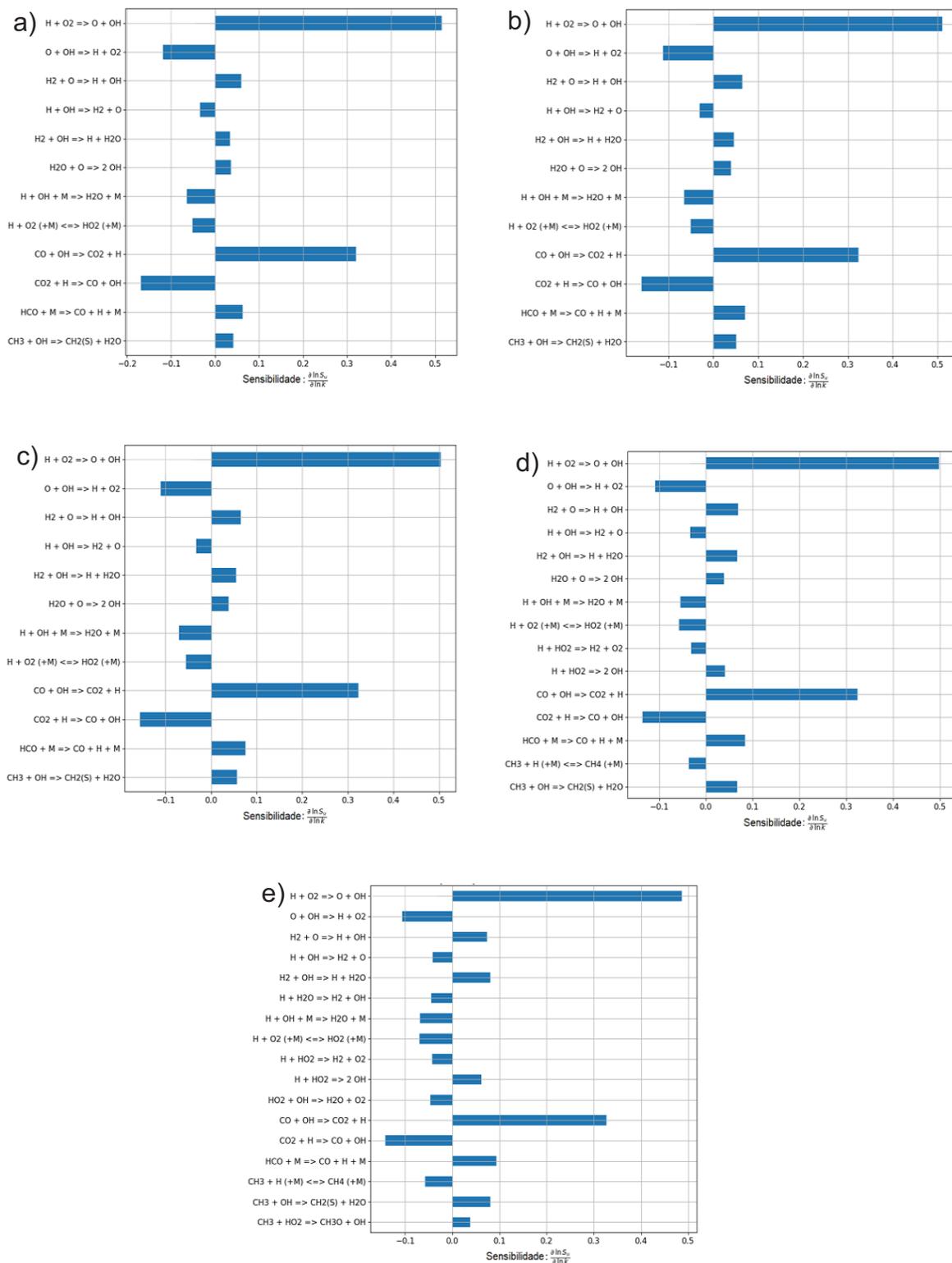


Fonte: O autor.

O valor da E_a experimental foi de 239,92 kJ/mol, sendo aproximadamente 30% menor que os valores calculados pela Equação (11). O valor obtido utilizando-se o mecanismo CRECK foi 338,55 kJ/mol e com o mecanismo LLNL 340,29 kJ/mol. Estas diferenças podem ser atribuídas aos diferentes valores de S_{L0} para cada T_{reag} calculados pelos mecanismos, necessários para a determinação da E_a . Contudo, diferenças na ordem de 30 a 40% são aceitáveis para medição deste parâmetro (HAN et al., 2019).

Uma análise de sensibilidade conforme Figura 41 foi realizada para determinar quais as reações elementares são mais significativas, ou seja, quais reações tem maior capacidade de modificar a propriedade analisada. A análise foi realizada utilizando-se o *software Python* com o pacote *CANTERA* para os combustíveis avaliados experimentalmente.

Figura 41 - Análise de sensibilidade: a) CRT 0%, b) CRT-e 27%, c) CRT-e 50%, d) CRT-e 75%, e) Etanol 100%.



Fonte: O autor.

Os gráficos da análise de sensibilidade mostram como as variações (κ) aplicadas nos valores da taxa de reação influenciam na velocidade de chama laminar adiabática. Cada barra dos gráficos representa a sensibilidade da velocidade de chama laminar para uma reação química específica, as barras positivas indicam um aumento na velocidade de chama com a variação de (κ), e por consequência as barras negativas refletem na redução. As principais reações que interferem positivamente na velocidade de chama laminar adiabática são as que geram radicais livres (H, OH e O), responsáveis pela sustentação da reação de oxidação.

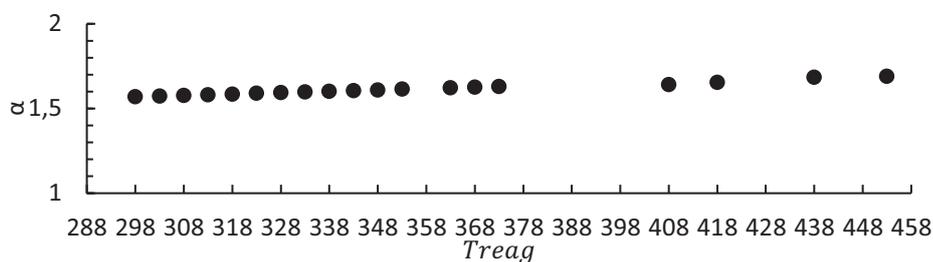
Algumas reações que alimentam a reação principal ($\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$) merecem ser consideradas nessa análise, como a reação de recombinação ($\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \text{H} + \text{O}_2$). Embora consuma radicais OH, é responsável pela geração de radicais H, que participam da primeira reação novamente. A presença de etanol na mistura aumenta a disponibilidade de H_2 favorecendo a reação ($\text{H}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{H} + \text{OH}$) que gera radicais OH. A presença do etanol tende a reduzir a taxa de reação de ($\text{H} + \text{OH} + \text{M} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$), por ser uma reação de terminação é responsável por remover radicais H e OH livres formando H_2O . Com a redução dessa reação de terminação é possível manter mais radicais H e OH no sistema de oxidação, que pode refletir em um aumento da velocidade de chama laminar adiabática.

A velocidade de chama laminar adiabática aumenta com a adição de etanol, isso acontece devido a influência significativa da reação ($\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$), principal responsável pela produção de radicais OH que são altamente reativos. Outra característica é que o aumento do etanol na mistura contribui para formação do componente metil (CH_3), que é responsável pelo aumento da produção de OH pela reação de decomposição do metil em formaldeído (CH_2O) e OH pela reação ($\text{CH}_3 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$). A formação de OH a partir de CH_3 e O_2 pode ser um dos fatores que contribui para o aumento da velocidade de chama laminar adiabática.

4.2.2 Análise numérica de α e S_{L0} para a mistura CRT-e 27%

Ainda, utilizando-se os valores de energia de ativação global aparente obtidos numericamente, foi possível obter o expoente (Figura 42) da temperatura para cada temperatura dos reagentes (relação apresentada por Han et al. (2019)) e a velocidade de chama laminar adiabática (por meio da lei de potência Equação (13)), para temperaturas dos reagentes entre 298 e 453 K.

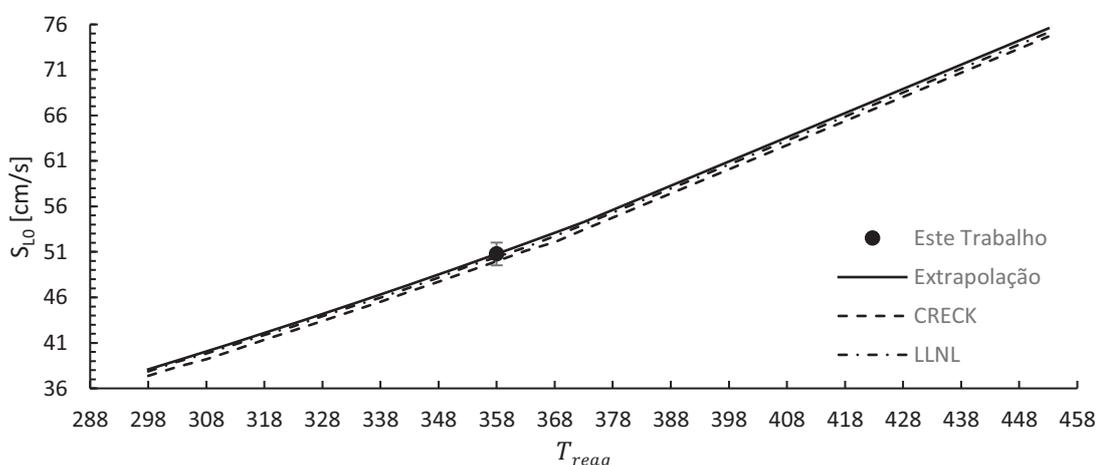
Figura 42 - Expoente de temperatura calculado para o combustível CRT-e 27%.



Fonte: O autor.

Os resultados obtidos pela simulação numérica com os dois mecanismos foram comparados com as velocidades determinadas utilizando-se a E_a e a $S_{L0,ref}$ obtidas experimentalmente como apresentado na Figura 43. A temperatura dos reagentes de referência ($T_{reag,ref}$) utilizada foi de 358 K.

Figura 43 - Comparação da velocidade de chama laminar adiabática do combustível CRT-e 27%.



Fonte: O autor.

A diferença entre a velocidade de chama laminar adiabática simulada numericamente com os dois mecanismos de cinética química e a calculada com os valores experimentais é praticamente insignificante. Os dois mecanismos utilizados apresentam uma boa concordância com o resultado experimental. O mecanismo LLNL representou melhor os resultados experimentais, a maior diferença encontrada ficou em 0,84% para temperatura dos reagentes de 368 K, o mecanismo LLNL também

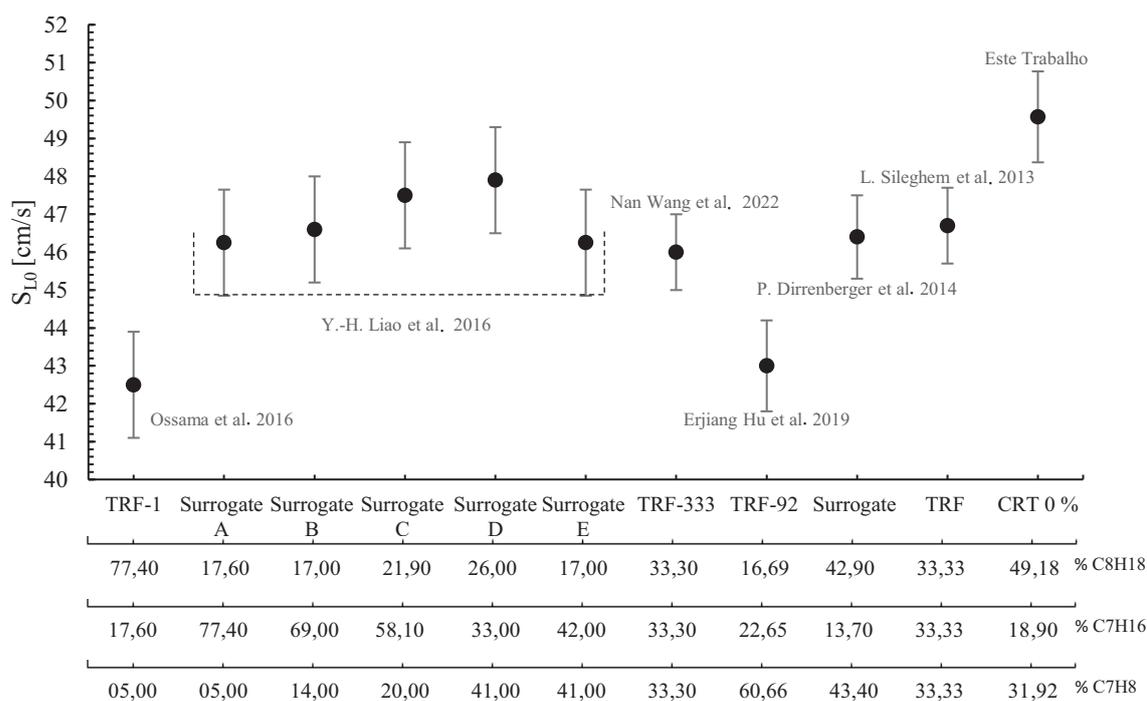
apresentou boa concordância, mas a maior diferença encontrada ficou em 2,14% para temperatura dos reagentes de 308 K.

Dessa forma os resultados extrapolados sugerem que $S_{L0,ref}$ tem maior influência na determinação da velocidade de chama laminar adiabática pelo pré-aquecimento dos reagentes do que a E_a . O método de cálculo pela Equação (12) apresenta resultados satisfatórios para a velocidade de chama laminar adiabática variando a temperatura dos reagentes para o combustível substituto avaliado.

4.2.3 Comparação dos resultados experimentais com a literatura

Os autores citados nas tabelas 1 e 2 avaliaram a velocidade de chama laminar adiabática para diversas composições e condições iniciais para os combustíveis CRT. A Figura 44 apresenta a comparação de S_{L0} desse trabalho com os valores encontrados na literatura para as diferentes misturas de CRT com as mesmas condições iniciais avaliadas nesse trabalho.

Figura 44 – Comparativo das diferentes misturas de CRT da revisão bibliográfica, com os dados experimentais do presente estudo.

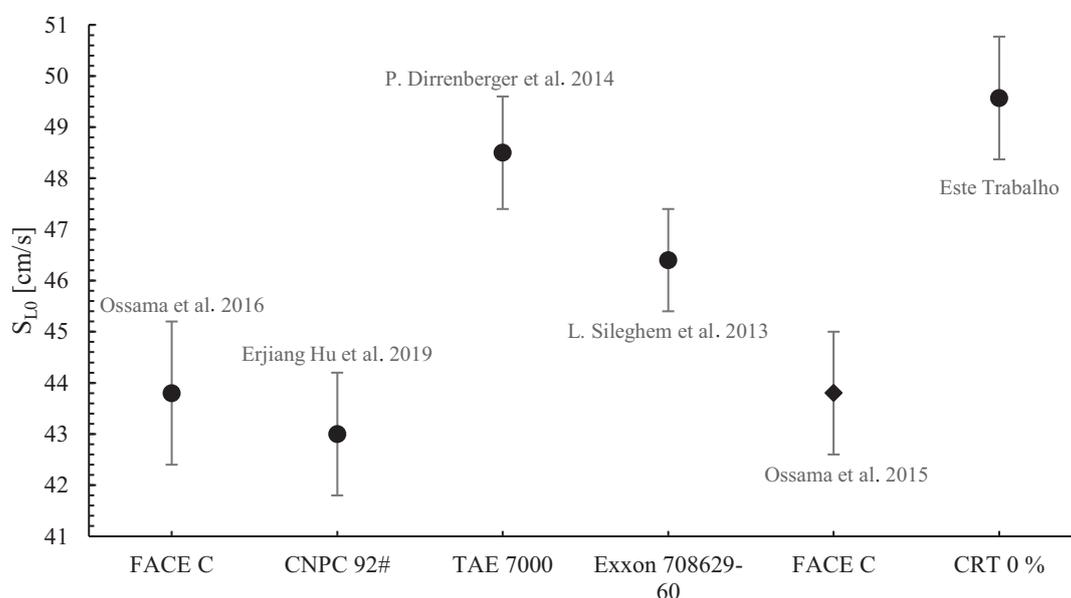


Fonte: do autor.

Devido as diferentes concentrações de iso-octano, n-heptano e tolueno, observa-se pequenas variações nos valores de S_{L0} . Como apresentado por Liao; Roberts. (2016), a variação da quantidade de tolueno de 5% para 41%, não apresenta mudanças significativas na velocidade de chama laminar adiabática. Mesmo com uma grande variação nas concentrações das espécies químicas presentes no combustível de referência somente dois autores apresentaram valor de S_{L0} menor que 46 cm/s.

A avaliação de S_{L0} para a gasolina derivada do petróleo obtidas da literatura foram comparadas com a mistura CRT 0% avaliada no presente estudo na Figura 45.

Figura 45 – Comparativo de S_{L0} da gasolina derivada do petróleo com o CRT 0%

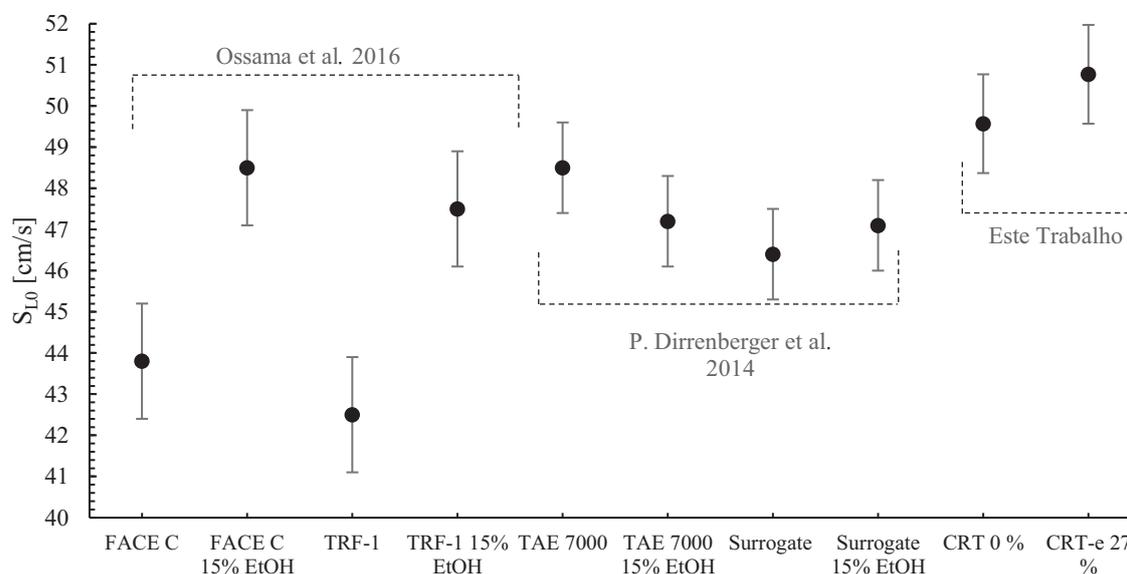


Fonte: do autor.

A mistura CRT 0% consegue representar a velocidade de chama laminar adiabática da gasolina derivada do petróleo TAE 7000 com resultados dentro da margem de erro do combustível analisado experimentalmente pelo autor Dirrenberger et al. (2014).

Os autores Manna et al. (2016) e Dirrenberger et al. (2014), avaliaram a gasolina derivada do petróleo com adição de 15% de etanol, assim como um combustível substituto com adição e 15% de etanol os resultados para velocidade de chama laminar adiabática estão apresentados na Figura 46.

Figura 46 – Comparativo de S_{L0} encontrado na literatura com CRT-e



Fonte: do autor.

O etanol é um combustível que apresenta velocidade de chama laminar adiabática maior quando comparado com a gasolina, e conseqüentemente maior quando comparado com os elementos químicos utilizados para produzir a mistura CRT. No estudo apresentado por Manna et al. (2016), a adição de etanol na gasolina FACE-C resultou em um aumento de S_{L0} , a mesma condição se repetiu para o combustível substituto TRF-1 com a adição de etanol. O estudo conduzido por Dirrenberger et al. (2014), apresenta uma redução da velocidade de chama quando implementado 15% de etanol na gasolina TAE7000, com a mesma concentração de etanol na mistura substituta chamada *Surrugate*. Os dados apresentados nesse estudo comparando os combustíveis CRT 0% e CRT-e 27% mostram a tendência da velocidade de chama laminar adiabática aumentar com a adição de etanol.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

O trabalho foi desenvolvido para determinar a velocidade de chama laminar adiabática e a energia de ativação global aparente para uma mistura CRT-e que represente o combustível comercializado no Brasil. A primeira avaliação foi feita para o etanol puro na condição anidro, e posteriormente foi analisada uma mistura de combustível contendo iso-octano, n-heptano, tolueno e etanol. Os valores encontrados experimentalmente foram comparados numericamente com dois mecanismos de cinética química e com os resultados obtidos na literatura.

A atualização da bancada para queima da gasolina derivada do petróleo foi bem sucedida e validada com etanol anidro, visto que os resultados experimentais para a velocidade de chama laminar adiabática ficaram dentro do conjunto de valores obtidos da literatura. A extrapolação numérica utilizada para determinar diferentes valores de velocidade de chama laminar adiabática pelo pré-aquecimento dos reagentes, apresentou-se eficaz como demonstrado pela comparação com os resultados obtidos da literatura.

Os valores experimentais demonstram que a velocidade de chama laminar adiabática tende a aumentar com a adição de etanol, e que o valor experimental obtido para a mistura CRT-e 27% ficou em $(50,8 \pm 1,5)$ cm/s. A simulação numérica pelo mecanismo CRECK apresentou o melhor resultado de 49,09 cm/s, o mecanismo LLNL também proporcionou boa concordância com o resultado experimental 48,86 cm/s. A extrapolação numérica dos resultados para diferentes temperaturas dos reagentes exibiu boa concordância com os dois mecanismos de cinética química utilizados com diferenças menores que 2%.

Quanto a energia de ativação global aparente, os resultados experimentais sugerem uma diminuição com a adição de etanol no combustível de referência caindo de 241,2 para 221,95 kJ/mol. A análise numérica para o combustível CRT-e 27% apresentaram valores aproximadamente 30% acima do valor experimental, porém como se trata de um valor global, essa magnitude de erro é aceitável e atribuída ao método matemático, utilizado para calcular o parâmetro.

A revisão bibliográfica encontrou doze trabalhos relacionados, que tem por objetivo, determinar experimentalmente a velocidade de chama laminar adiabática

para combustíveis de referência com tolueno e combustíveis de referência com tolueno e etanol. Foi possível identificar que o combustível CRT 0% representa bem a gasolina TAE 7000. Os demais resultados não apresentaram uma boa base para comparação, pois a falta de dados sobre combustíveis de referência com tolueno e etanol e a variação da composição dos combustíveis em trabalhos disponíveis, dificulta a formulação de uma análise mais profunda.

Algumas limitações da bancada experimental foram observadas durante o desenvolvimento do estudo. Quando utilizada para combustíveis líquidos, o controle da vazão mássica do combustível depende de um cuidado criterioso, pois qualquer anomalia durante a coleta de dados gera um grande erro nos valores. Outra questão, é a impossibilidade de obter dados com pressões diferentes da atmosférica, pois a implantação de um sistema de pressurização pode ser aplicada na bancada para conseguir resultados em pressões diferentes. Por fim, o controle da vazão mássica de água que sai do queimador utilizada para determinar o balanço de energia, pode ser automatizada, resultado em valores mais precisos dessa variável.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para continuidade desse trabalho:

1. A queima de uma gasolina de posto de abastecimento derivada do petróleo foi realizada durante o desenvolvimento desse trabalho, mas os resultados se mostraram acima do valor esperado. Avaliar um combustível de referência obtido diretamente da refinaria.
2. Avaliar diferentes composições e concentrações dos componentes utilizados para desenvolver o combustível substituto e como essa característica afeta a velocidade de chama laminar adiabática.
3. Avaliar a velocidade de chama laminar adiabática de misturas de etanol e hidrogênio.
4. Construir e acoplar uma câmera no queimador para medir a velocidade de chama laminar adiabática em pressões diferentes da atmosférica.
5. Melhorar o sistema de medição de vazão mássica de combustível e da água que sai do queimador.

REFERÊNCIAS

AGHSAEE, M. et al. Experimental study of the kinetics of ethanol pyrolysis and oxidation behind reflected shock waves and in laminar flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n. 1, p. 393–400, 2015.

BADIA, J. H. et al. New Octane Booster Molecules for Modern Gasoline Composition. **Energy and Fuels**, American Chemical Society, 15 jul. 2021.

BOTHA, J. P. SPALDING, D. B. The laminar flame speed of propane / air mixtures with heat extraction from the flame. n. 1951, 1954.

BRADLEY, D.; LAWES, M.; MANSOUR, M. S. Explosion bomb measurements of ethanol-air laminar gaseous flame characteristics at pressures up to 1.4 MPa. **Combustion and Flame**, v. 156, n. 7, p. 1462–1470, 2009.

BRASIL. **RESOLUÇÃO ANP Nº 807, DE 23.01.2020, DOU 24.01.2020- RETIFICADA DOU 27 DE JANEIRO DE 2020**. 2020.

CANCINO, L. R. et al. A six-compound, high performance gasoline surrogate for internal combustion engines: Experimental and numerical study of autoignition using high-pressure shock tubes. **Fuel**, v. 261, n. October 2019, p. 116439, 2020.

DABELSTEIN, W. et al. Automotive Fuels. Em: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley, 2007.

DAGAUT, P. Experiments for kinetic mechanism assessment. 1. ed. **Elsevier B.V.** 2019. v. 45.

DI LORENZO, M. et al. Validation of TRF-E as gasoline surrogate through an experimental laminar burning speed investigation. **Fuel**, v. 253, n. January, p. 1578–1588, 2019.

DIRRENBERGER, P. et al. Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol. **Fuel**, v. 115, p. 162–169, 2014.

ECKART, S. et al. Determining the laminar burning velocity of nitrogen diluted dimethoxymethane (OME1) using the heat-flux burner method: Numerical and experimental investigations. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 2, p. 2824–2836, 2021.

EGOLFOPOULOS, F. N.; LAW, C. K. Chain mechanisms in the overall reaction orders in laminar flame propagation. **Combustion and Flame**, v. 80, n. 1, p. 7–16, 1990.

FRANCISCO, R. W.; OLIVEIRA, A. A. M. Simultaneous measurement of the adiabatic flame velocity and overall activation energy using a flat flame burner and a flame asymptotic model. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 90, n. March 2017, p. 174–185, 2018.

FRANCISCO, R. W.; OLIVEIRA, A. A. M. Measurement of the adiabatic flame speed and overall activation energy of a methane enriched H₂/CO/CO₂/N₂ low heating value mixture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 29533–29545, 30 out. 2020.

GARZÓN LAMA, L.; SOTTON, J.; MARTINS, C. A. Experimental burning velocities of ethanol-water-air at elevated pressure and temperature. **Fuel**, v. 265, n. October 2019, p. 116933, 2020.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. **Combustion**. 2008.

GOODWIN G., D. et al. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. 2023.

GÜNTHER, R.; JANISCH, G. Measurements of burning velocity in a flat flame front. **Combustion and Flame**, v. 19, n. 1, p. 49–53, 1972.

HAN, X. et al. Parametrization of the temperature dependence of laminar burning velocity for methane and ethane flames. **Fuel**, v. 239, n. November 2018, p. 1028–1037, 2019.

HE, X. et al. The reduction in laminar burning velocity and Markstein length extrapolation uncertainty for TRF-air mixtures. **Fuel**, v. 335, n. December 2022, 2023.

HOLTHUIS, A. **Holthuis and Associates Flat Flame Burner**. Disponível em: <<https://www.flatflame.com/>>.

HU, E. et al. Experimental and numerical study on laminar burning velocity of gasoline and gasoline surrogates. **Fuel**, v. 256, 15 nov. 2019.

KATOCH, A.; MILLÁN-MERINO, A.; KUMAR, S. Measurement of laminar burning velocity of ethanol-air mixtures at elevated temperatures. **Fuel**, v. 231, n. May, p. 37–44, 2018.

KONNOV, A. A. et al. A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures. **Progress in Energy and Combustion**, ScienceElsevier Ltd, 1 set. 2018.

LIAO, Y. H.; ROBERTS, W. L. Laminar Flame Speeds of Gasoline Surrogates Measured with the Flat Flame Method. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 2, p. 1317–1324, 2016.

MANNA, O. et al. Laminar burning velocities at elevated pressures for gasoline and gasoline surrogates associated with RON. **Combustion and Flame**, v. 162, n. 6, p. 2311–2321, 1 jun. 2015.

MANNA, O. A. et al. Laminar Burning Velocities of Fuels for Advanced Combustion Engines (FACE) Gasoline and Gasoline Surrogates with and without Ethanol Blending Associated with Octane Rating. **Combustion Science and Technology**, v. 188, n. 4–5, p. 692–706, 2016.

MEHL, M. et al. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 1, p. 193–200, 2011.

MENG, Z.; LIANG, K.; FANG, J. Laminar burning velocities of iso-octane, toluene, 1-hexene, ethanol and their quaternary blends at elevated temperatures and pressures. **Fuel**, v. 237, p. 630–636, 1 fev. 2019.

MITTAL, G. et al. Autoignition of ethanol in a rapid compression machine. **Combustion and Flame**, v. 161, n. 5, p. 1164–1171, 2014.

PAREJA, J. et al. Laminar burning velocities and flame stability analysis of hydrogen/air premixed flames at low pressure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 6317–6324, 2011.

PEREIRA, F. M.; OLIVEIRA, A. A. M.; FACHINI, F. F. Asymptotic analysis of stationary adiabatic premixed flames in porous inert media. **Combustion and Flame**, v. 156, n. 1, p. 152–165, 2009.

PITZ, W. J. et al. **Development of an experimental database and chemical kinetic models for surrogate gasoline fuels** SAE Technical Papers. 2007.

RANZI, E. et al. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 468–501, 2012.

ROGG, B.; PETERS, N. The asymptotic structure of weakly strained stoichiometric methane-air flames. **Combustion and Flame**, v. 79, n. 3–4, p. 402–420, 1990.

SHER, E.; OZDOR, N. Laminar burning velocities of n-butane/air mixtures enriched with hydrogen. **Combustion and Flame**, v. 89, n. 2, p. 214–220, 1992.

SILEGHEM, L. et al. Laminar burning velocity of gasoline and the gasoline surrogate components iso-octane, n-heptane and toluene. **Fuel**, v. 112, p. 355–365, 2013.

TURNER, D. et al. Combustion performance of bio-ethanol at various blend ratios in a gasoline direct injection engine. **Fuel**, v. 90, n. 5, p. 1999–2006, maio 2011.

URNS, S. R. **Introdução à combustão: conselhos e aplicações**. 2013.

VAN LIPZIG, J. P. J. et al. Laminar burning velocities of n-heptane, iso-octane, ethanol and their binary and tertiary mixtures. **Fuel**, v. 90, n. 8, p. 2773–2781, ago. 2011.

VAN MAAREN, A.; THUNG, D. S.; DE GOEY, L. P. H. Measurement of Flame Temperature and Adiabatic Burning Velocity of Methane/Air Mixtures. **Combustion Science and Technology**, v. 96, n. 4–6, p. 327–344, 1994.

VAN TREEK, L. et al. Experimental and modelling study of laminar burning velocity of aqueous ethanol. **Fuel**, v. 257, n. August, p. 116069, 2019.

WANG, N. et al. Effects of CO₂ on the laminar burning velocities of toluene reference fuel (TRF) with increasing initial temperatures and pressures. **Fuel**, v. 318, n. November 2021, 2022.

WILLIAMS, F. Chemical-kinetic mechanisms for combustion applications. San Diego Mechanism web page, Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), **University of California at San Diego**. 2018.

WU, C. K.; LAW, C. K. On the determination of laminar flame speeds from stretched flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 20, n. 1, p. 1941–1949, 1985.

YANG, Q. et al. Measurements of laminar flame speeds and flame instability analysis of E30-air premixed flames at elevated temperatures and pressures. **Fuel**, v. 259, n. September 2019, 2020.

ZHANG, S. et al. Experimental and kinetic studies on laminar flame characteristics of acetone-butanol-ethanol (ABE) and toluene reference fuel (TRF) blends at atmospheric pressure. **Fuel**, v. 232, n. May, p. 755–768, 2018.

APÊNDICE A – CODIGO DESENVOLVIDO EM *PYTHON* UTILIZADO PARA DETERMINAR A VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR ADIABÁTICA.

```

import cantera as ct
import time
import numpy as np
import csv
import pandas as pd
import plotly.graph_objects as go
from tqdm import tqdm

# Simulation conditions and inputs
Temp_values = [358] # List of temperature values to iterate over
Pressure_values = [1.01325] # List of pressure values to iterate over
Mechanism = 'mech.yaml' # Replace with the actual path
phi_values = [1.0] # Vary phi values

# Define different oxidant compositions
O2_values = [21]
N2_values = [79]

# List of species for analysis
species_to_plot = ['C2H5OH', 'H2O', 'CO2', 'CO']

# Define different fuel compositions
fuels = [
    {'IC8H18' : 0.411, 'NC7H16' : 0.1769, 'C7H8' : 0.4121}, # Fuel 1
    {'IC8H18' : 0.2198, 'NC7H16' : 0.09462, 'C7H8' : 0.2204, 'C2H5OH' : 0.4652}, # Fuel 2
    {'IC8H18' : 0.1226, 'NC7H16' : 0.05278, 'C7H8' : 0.120, 'C2H5OH' : 0.7016}, # Fuel 3
    {'IC8H18' : 0.05103, 'NC7H16' : 0.02196, 'C7H8' : 0.05117, 'C2H5OH' : 0.8758}, # Fuel 4
    {'C2H5OH' : 1}, # Fuel 5
    # Add more fuel compositions here if needed
]

# Initialize lists for storing results
results = []
fuel_labels = []

# Function to calculate the density of the mixture before combustion
def calculate_density(fuel_dict, phi, mechanism, oxidant, temp, pressure):
    gas = ct.Solution(mechanism)
    gas.set_equivalence_ratio(phi, fuel_dict, oxidant)
    gas.TP = temp, pressure * ct.one_atm
    return gas.density

# Function to run the simulation
def run_simulation(fuel_dict, phi, mechanism, oxidant, temp, pressure, width=0.014, loglevel=1):
    gas = ct.Solution(mechanism)
    gas.set_equivalence_ratio(phi, fuel_dict, oxidant)
    gas.TP = temp, pressure * ct.one_atm

    flame = ct.FreeFlame(gas, width=width)

```

```

flame.set_refine_criteria(ratio=2.0, slope=0.05, curve=0.05)

flame.solve(loglevel=loglevel, auto=True)
Su0 = flame.velocity[0]
max_temperature = np.max(flame.T)

return Su0 * 100, max_temperature, flame

# Function to plot the results
def plot_results(flame, species_to_plot, fuel_label, i, temp, pressure, phi):
    fig = go.Figure()
    fig.add_trace(go.Scatter(x=flame.grid * 100, y=flame.T, mode='lines+markers', name='Temperature (K)'))
    fig.update_layout(title_text=f"Temperature Distribution for Fuel {i + 1}, T={temp}K, P={pressure}bar, Phi={phi}",
                      xaxis_title="Distance (cm)", yaxis_title="Temperature (K)", template="plotly_white")
    fig.show()

    fig = go.Figure()
    for specie_name in species_to_plot:
        try:
            index = flame.gas.species_index(specie_name)
            fig.add_trace(go.Scatter(x=flame.grid * 100, y=flame.X[index, :], mode='lines+markers',
name=specie_name))
        except ValueError:
            print(f"Species '{specie_name}' does not exist in the mechanism.")

    fig.update_layout(title_text=f"Fuel {i + 1}, T={temp}K, P={pressure}bar, Phi={phi}",
                      xaxis_title="Distance (cm)", yaxis_title="Mole Fractions", template="plotly_white")
    fig.show()

# Function to perform sensitivity analysis
def sensitivity_analysis(flame, gas, base_Su0, fuel_index, temp, pressure, phi):
    sensitivities = pd.DataFrame(index=gas.reaction_equations(), columns=["base_case"])
    dk = 1e-2

    for m in range(gas.n_reactions):
        gas.set_multiplier(1.0) # Reset multiplier
        gas.set_multiplier(1 + dk, m) # Perturb reaction m
        flame.solve(loglevel=0, refine_grid=False, auto=False) # Resolve with perturbed reaction
        Su = flame.velocity[0] # Get new flame speed
        sensitivities.iloc[m, 0] = (Su - base_Su0) / (base_Su0 * dk) # Calculate sensitivity

    gas.set_multiplier(1.0) # Reset all multipliers
    sensitivities['absolute'] = sensitivities['base_case'].abs() # Calculate absolute values for filtering
    sensitivities_sorted = sensitivities.sort_values(by='absolute', ascending=False).drop(columns='absolute') # Sort
and drop the absolute column

    # Plot Sensitivity Analysis with only significant reactions
    significant_sensitivities = sensitivities_sorted.head(10) # Adjust the number of reactions to show
    significant_sensitivities = significant_sensitivities.iloc[:-1]
    fig = go.Figure(data=[go.Bar(x=significant_sensitivities['base_case'], y=significant_sensitivities.index,
orientation='h')])
    fig.update_layout(title_text=f"Sensitivity Analysis for Fuel {fuel_index + 1}, T={temp}K, P={pressure}bar,
Phi={phi}",
                      xaxis_title="Sensitivity", yaxis_title="Reaction", template="plotly_white")

```

```

fig.update_traces(marker_color='blue', marker_line_color='rgb(8,48,107)', marker_line_width=1.5, opacity=0.6)
fig.show()

# Main simulation loop with progress bar
for i, fuel_dict in enumerate(tqdm(fuels, desc="Processing Fuels")):
    for temp in Temp_values:
        for pressure in Pressure_values:
            for phi in phi_values:
                for o2, n2 in zip(O2_values, N2_values):
                    oxidant = {'O2': o2 / 100, 'N2': n2 / 100}
                    tic = time.time() # Start time
                    try:
                        # Calculate density before combustion
                        rho_reactants = calculate_density(fuel_dict, phi, Mechanism, oxidant, temp, pressure)

                        # Run the flame simulation
                        flame_speed, max_temp, flame = run_simulation(fuel_dict, phi, Mechanism, oxidant, temp,
pressure)

                        # Perform sensitivity analysis
                        sensitivity_analysis(flame, flame.gas, flame_speed / 100, i, temp, pressure, phi)

                    toc = time.time() # End time after sensitivity analysis

                    results.append({
                        'Fuel Composition': fuel_dict,
                        'Temperature (K)': temp,
                        'Pressure (bar)': pressure,
                        'Phi Value': phi,
                        'O2 (%)': o2,
                        'N2 (%)': n2,
                        'Flame Speed (cm/s)': flame_speed,
                        'Max Temperature (K)': max_temp,
                        'Density before combustion (kg/m^3)': rho_reactants,
                        'Simulation Time (s)': toc - tic
                    })
                    plot_results(flame, species_to_plot, fuel_dict, i, temp, pressure, phi)
                except Exception as e:
                    print(f"Simulation failed for Fuel {i + 1}, T={temp}K, P={pressure}bar, Phi={phi}, O2={o2}%,
N2={n2}%: {e}")
            finally:
                with open("Results.txt", "a") as Output:
                    Output.write("*****\n")
                    Output.write("LFF => Laminar Flat Flame simulation - Free Flame\n")
                    Output.write(f"Detailed Kinetics model = {Mechanism}\n")
                    Output.write(f"Running condition => {fuel_dict} + {oxidant}, phi = {phi}, {pressure} bar, {temp}K\n")
                    Output.write(f"Flame Speed is: {flame_speed:.2f} cm/s\n")
                    Output.write(f"Density before combustion is: {rho_reactants:.4f} kg/m^3\n")
                    Output.write(f"Maximum Flame Temperature is: {max_temp:.4f} K\n")
                    Output.write(f"Simulation took {toc - tic:.2f} s to compute\n")
                    Output.write("*****\n")

                with open('Results-LSF.csv', 'a', newline='') as file_LST:
                    writer = csv.writer(file_LST)

```

```

writer.writerow([flame_speed])

# Store the label for the current fuel
fuel_labels.append(fuel_dict)

# Create a DataFrame to store results
df_results = pd.DataFrame(results)

# Save the results to a CSV file
df_results.to_csv("Flame_Speeds_and_Temperatures.csv", index=False)

# Plotting flame speed vs. phi for each combination of conditions
for temp in Temp_values:
    for pressure in Pressure_values:
        for fuel_dict in fuels:
            df_filtered = df_results[(df_results['Temperature (K)'] == temp) &
                                     (df_results['Pressure (bar)'] == pressure) &
                                     (df_results['Fuel Composition'] == fuel_dict)]
            fig = go.Figure()
            for i, row in df_filtered.iterrows():
                fig.add_trace(go.Scatter(x=df_filtered['Phi Value'], y=df_filtered['Flame Speed (cm/s)'],
                                         mode='lines+markers', name=f'Fuel {fuels.index(row["Fuel Composition"]) + 1}'))
            fig.update_layout(title_text=f"Flame Speed vs. Phi at T={temp}K, P={pressure}bar",
                              xaxis_title="Phi", yaxis_title="Flame Speed (cm/s)", template="plotly_white")
            fig.show()

```