

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUCAS MARTIN

**ANÁLISE NUMÉRICA E EXPERIMENTAL DA CHAMA PRÉ-MISTURADA DE
ETANOL E AR UTILIZANDO UM QUEIMADOR DE CHAMA PLANA**

JOINVILLE

2021

LUCAS MARTIN

**ANÁLISE NUMÉRICA E EXPERIMENTAL DA CHAMA PRÉ-MISTURADA DE
ETANOL E AR UTILIZANDO UM QUEIMADOR DE CHAMA PLANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Wolf Francisco Jr.

Coorientador: Prof. Dr. Amir Antônio Martins de Oliveira Jr.

JOINVILLE

2021

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CCT/UDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Martin, Lucas

Análise numérica e experimental da chama pré-misturada de etanol e ar utilizando um queimador de chama plana / Lucas Martin.
-- 2021.

55 p.

Orientador: Roberto Wolf Francisco Junior

Coorientador: Amir Antônio Martins Oliveira Junior

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Joinville, 2021.

1. Etanol. 2. Velocidade de chama adiabática. 3. Energia de ativação global aparente. 4. Queimador de chama plana. 5. Cinética Química. I. Francisco Junior, Roberto Wolf . II. Oliveira Junior, Amir Antônio Martins. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

LUCAS MARTIN

**ANÁLISE NUMÉRICA E EXPERIMENTAL DA CHAMA PRÉ-MISTURADA DE
ETANOL E AR UTILIZANDO UM QUEIMADOR DE CHAMA PLANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Wolf Francisco Júnior
Universidade do Estado de Santa Catarina

Membros:

Prof. Dr. Paulo Sergio Berving Zdanski
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Dr. Leonel Rincón Cancino
Universidade Federal de Santa Catarina

Joinville, 25 de fevereiro de 2021

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradecemos também à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento concedido para a realização da pesquisa (Termos de outorga 2019TR000779, 2017TR1748, 2017TR784 e Processo 427885/2018-3).

Tão ou mais importante que o apoio financeiro, foi também o apoio didático e psicológico que recebi de dezenas de pessoas ao longo dessa jornada. Mas aproveito este espaço para destacar aquelas que tiveram mais responsabilidade sobre o resultado efetivo desta pesquisa: meu orientador, quem propôs o desafio e seguiu ao meu lado até o último dia, mesmo com todas as dificuldades que surgiram. Professor Paulo Zdanski que agiu como professor, tutor e coordenador do programa sempre demonstrando interesse pelo desenvolvimento dessa nova linha de pesquisa na universidade e agindo de forma a incentivar a superação dos desafios. Professor Pablo Andres que demonstrou uma atitude única em sala de aula, com humildade e empatia sem esquecer do profissionalismo, que vou carregar como exemplo por toda minha carreira docente. Professores Ricardo Medeiros, Fernando Lafratta, Marcus Vinícius, Gustavo Charmillot e Nicodemus Neto, o secretário do programa Cleomir Waiczysk e a secretária do departamento Isabela Schweitzer que agiram dentro de suas possibilidades sempre para facilitar o meu trabalho. Meu sincero obrigado!

Agradeço também aos alunos de graduação Thiago Michels e Felipe Cipriani que me auxiliaram de forma imensurável na viabilização e operação da bancada de testes. Aos alunos que me auxiliaram dedicando seus trabalhos de conclusão de curso ao melhor entendimento das dificuldades deste trabalho. Ao colega de mestrado Gabriel Nagafuji pelas saudáveis conversas no laboratório e suporte remoto.

Agradeço imensamente à minha família, Mãe, Pai, Esposa e meus filhos que se sacrificaram de diversas formas para que eu tivesse tudo o que fosse necessário para me concentrar neste trabalho.

Enfim, foi um trabalho longo e complexo, que demandou interação com muitas outras pessoas as quais não consigo hoje nomear por completo, mas guardo dentro de mim uma imensa gratidão!

“O que não podemos alcançar voando, devemos alcançar claudicando.” Freud 1920, Além do princípio do prazer.

RESUMO

O etanol está consolidado como um biocombustível viável há mais de 20 anos, mesmo assim ainda existem lacunas no entendimento de sua combustão. A velocidade de chama laminar é uma propriedade intrínseca das misturas combustíveis, influenciada pela composição dos reagentes, temperatura e pressão da mistura, condensa fatores relativos à difusividade e reatividade da mistura. Os modelos de simulação de chama turbulenta utilizam este parâmetro para projetar e avaliar a reação de combustão nos mais variados equipamentos. A energia de ativação é um parâmetro de ajuste para o modelos de combustão de passo único e determinante nos estudos de ignição e extinção de chama. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é analisar numérica e experimentalmente uma chama pré-misturada de etanol e ar utilizando um queimador de chama plana não adiabática com posterior análise através de um modelo de chama assintótica com determinação simultânea de velocidade de chama laminar adiabática e da energia de ativação global aparente. Na análise experimental foi avaliada a faixa de estabilidade da chama para razões de equivalência entre 0,8 e 1,0 e temperatura de pré-aquecimento dos reagentes de 358K. Desta forma, foi possível determinar numericamente diversos parâmetros como: a velocidade de chama laminar adiabática, a energia de ativação, a distância da frente de chama em relação à superfície do queimador, a taxa de transferência de calor por condução da chama para superfície do queimador e a temperatura de reação da chama . A velocidade de chama laminar adiabática e a energia de ativação obtidos no trabalho foram comparados com os valores calculados utilizando-se o software Chemkin Pro e os mecanismos de cinética química de San Diego, LLNL e Konnov. A máxima diferença entre a velocidade de chama laminar medida no presente trabalho e o valor calculado com os mecanismos foi de 3,8, 12,2 e -11,1%, respectivamente. Os resultados de velocidade de chama laminar obtidos no presente trabalho também foram comparados com a literatura e apresentaram uma excelente concordância com as publicações mais recentes.

Palavras chave: Etanol, Velocidade de chama adiabática, Energia de ativação global aparente, Queimador de chama plana, Cinética química.

ABSTRACT

Ethanol has been consolidated as a viable biofuel for over 20 years, yet there are still gaps in the understanding of its combustion. The laminar flame speed is an intrinsic property of the combined mixtures, influenced by the composition of the reagents, temperature, and pressure of the mixture, which condenses factors related to the diffusivity and reactivity of the mixture. The turbulent flame simulation models use this parameter to design and evaluate a combustion reaction in the most varied equipment. The activation energy is an adjustment parameter for the single-step combustion models and determinant in the studies of ignition and flame extinction. In this context, the objective of this work is to analyze numerically and experimentally a pre-mixed ethanol and air flame using a non-adiabatic flat flame burner with subsequent analysis using an asymptotic flame model with simultaneous determination of the adiabatic laminar flame speed and the apparent global activation energy. In the experimental analysis, the flame stability range was evaluated for equivalence ratios between 0.8 and 1.0 and the preheating temperature of the reagents of 358K. In this way, it was possible to numerically determine several parameters such as the adiabatic laminar flame speed, the activation energy, the distance from the flame front to the burner surface, the heat transfer rate by conduction of the flame to the burner surface, and the reaction temperature of the flame. The adiabatic laminar flame speed and activation energy sought in the work were compared with the values calculated using the Chemkin Pro software and the chemical kinetic mechanisms of San Diego, LLNL, and Konnov. The maximum difference between the laminar flame speed measured in the present study and the value with the mechanisms was 3.8, 12.2, and -11.1%, respectively. The results of laminar flame speed obtained in the present study were also compared with the literature and source, an excellent agreement with the most recent publications.

Key words: ethanol, adiabatic flame speed, activation energy, flat flame burner, Chemical kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura básica de uma chama laminar.....	20
Figura 2 – Estabilização de uma chama laminar não adiabática.	23
Figura 3 – Estrapolação linear até a velocidade de chama laminar adiabática.....	24
Figura 4 – Análise experimental da velocidade de chama laminar	26
Figura 5 – Balanço de energia para um queimador de chama plana	27
Figura 6 – Diagrama de coordenadas e variáveis do queimador.....	28
Figura 7 – Resultados para medição simultânea da velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global aparente.....	29
Figura 7 – Queimador de chama plana.....	33
Figura 8 – Vista explodida do queimador de chama plana.....	34
Figura 9 – Vistas ortoédricas do evaporador	35
Figura 10 – Esquema da bancada de teste.	36
Figura 11 – Teste de malha.....	39
Figura 12 – Velocidade de chama laminar em função da energia extraída do queimador.....	41
Figura 13 – Comparação dos resultados de velocidade de chama laminar experimentais e numéricos com os resultados da literatura.....	42
Figura 14 – Comparação dos resultados de energia de ativação aparente.....	44
Figura 15 – Balanço de energia na matriz porosa em função da velocidade de chama $\Phi=0,8$	45
Figura 16 – Temperatura dos reagentes ao sair do queimador.	46
Figura 17 – Distância da zona de reações da chama à superfície do queimador e número de Peclet.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Entalpia de formação	16
Tabela 2 – Composição padrão do ar atmosférico	17
Tabela 3 – Publicações com resultados experimentais comparadas neste trabalho.	30
Tabela 4 – Características dos mecanismos utilizados.....	38
Tabela 5 – Parâmetros da malha adaptativa utilizados na solução dos mecanismos.	38
Tabela 6 – Impacto dos parâmetros da malha adaptativa sobre o número de pontos calculados.	40
Tabela 7 – Resultados do processamento dos dados experimentais.....	42
Tabela 8 – Diferença percentual relativa aos dados experimentais.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1-D	Unidimensional
CAPES	Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior
CF	Queimador de estagnação em contra fluxo
CNPq	Conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CP	Bomba de pressão constante
CV	Bomba de volume constante
EAC	Etanol anidro combustível
EHC	Etanol hidratado combustível
EHCP	Etanol hidratado combustível premium
ETBE	<i>Ethyl tert-butyl ether</i>
FAPESC	Fundação de amparo à pesquisa e inovação do estado de Santa Catarina
HF	Queimador do tipo <i>Heat flux</i>
H ₂ O	Água
LLNL	<i>Lawrence Livermore National Labs</i>
MCI	Motor de combustão interna
MTBE	<i>Methyl tert-butyl ether</i>
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PID	Controle proporcional integral derivativo
R _{a/c}	Relação ar-combustível
UDESC	Universidade do estado de Santa Catarina
UFSC	Universidade federal de Santa Catarina
VC	Volume de controle

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Coeficiente angular
b	Coeficiente linear
%	Percentual [1/100]
$\dot{E}$	Fluxo de energia [W]
E_a	Energia de ativação [J/mol]
h	Entalpia específica [J/kg]
$\dot{H}$	Fluxo de entalpia [J/s]
K	Unidade de temperatura absoluta, Kelvin
λ	Condutividade térmica [J/mK]
Ln	Logaritmo natural.
$\dot{m}$	Vazão mássica [kg/s]
M	Massa molar da espécie [kg/kmol]
Φ	Razão de equivalência
q_{sl}	Energia cedida pelo queimador à água [W]
q_{sg}	Energia cedida pelo queimador aos reagentes [W]
R	Constante universal dos gases
ρ	Massa específica [kg/m ³]
Pa	Pascal [N/m ²]
Pe	nº de Peclet
S_l	Velocidade de chama laminar [cm/s]
S_{lo}	Velocidade de chama laminar adiabática [cm/s]
T	Temperaturas [K]
X_m	Fração molar da espécie

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	14
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	CONCEITOS FUNDAMENTAIS	16
2.2	VELOCIDADE DE CHAMA.....	19
2.3	MÉTODOS DE MEDIÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR	21
2.3.1	<i>Métodos de chama esférica</i>	<i>22</i>
2.3.2	<i>Métodos de estagnação</i>	<i>22</i>
2.3.3	<i>Métodos de chama plana adiabática.....</i>	<i>22</i>
2.3.4	<i>Método da Chama Plana não adiabática.....</i>	<i>23</i>
2.4	MEDIÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	25
2.5	MÉTODO DE MEDIÇÃO SIMULTÂNEA DE EA E SL_0	26
2.5.1	<i>Resultados de velocidade de chama laminar do etanol</i>	<i>29</i>
2.6	CINÉTICA QUÍMICA	31
3	METODOLOGIA	33
3.1	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
3.2	METODOLOGIA NUMÉRICA.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5	CONCLUSÕES	48
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

Muito se discute a respeito do aquecimento global, se estamos vivendo uma consequência da emissão de gases de efeito estufa ou uma simples fase cíclica do planeta. Mas alguns fatos são incontestáveis. O primeiro é que cada porção de petróleo, xisto ou carvão mineral que é extraído da crosta traz à superfície uma porção de átomos de carbono que há milênios não participava do ciclo natural. O segundo é que estas reservas certamente irão acabar um dia.

Diante destes fatos um grande número de cientistas espalhados por todo o mundo buscam de forma incessante encontrar alternativas renováveis para os produtos de origem fóssil (ELDEEB; AKIH-KUMGEH, 2018; VRANCKX et al., 2011), seja pela substituição direta do produto ou pela substituição da demanda (DU et al., 2012). Entenda-se renovável toda forma de recurso que seja inesgotável ou naturalmente repostado em velocidade igual ou superior ao seu consumo.

Podemos citar a energia solar, eólica, geotérmica e de marés como fontes inesgotáveis, uma vez que a fração de energia que transformamos é tão pequena a ponto de não desestabilizar o sistema. Já como fontes renováveis podemos citar o uso de biomassa, tanto na forma direta como através da produção de biocombustíveis. Estes têm seu ciclo de regeneração fechado pela reação de fotossíntese, que captura o carbono que está na atmosfera ou no oceano na forma de dióxido de carbono (CO_2) e, na presença de água (H_2O) e luz, o converte para glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Posteriormente a glicose é transformada pelas células do organismo vegetal em diferentes classes de hidrocarbonetos conforme a sua necessidade, como a celulose e o amido por exemplo.

A produção de biocombustível a partir desta biomassa pode se dar por dezenas de processos, hoje fala-se em biocombustíveis de terceira e até quarta geração conforme a classificação adotada pelo autor. Mas os combustíveis de primeira geração, aqueles provenientes da fermentação ou transesterificação, ainda são os produzidos em maior escala. Os biocombustíveis de segunda geração, aqueles produzidos a partir da celulose e rejeitos de matéria vegetal ainda estão em fase de desenvolvimento dos processos produtivos para torná-los mais competitivos economicamente.

A grande desvantagem dos combustíveis de primeira geração, etanol e biodiesel, é que eles competem diretamente com a cadeia de alimentos (MASIERO; LOPES, 2008), isso não só faz com que incida sobre eles certa pressão para seu uso racional, mas também fomenta grande

quantidade de estudos sobre os processos que os consomem, ou seja, otimização dos sistemas de combustão.

O etanol tanto pode ser empregado como um substituto total ao combustível fóssil, como também pode ser utilizado de forma parcial, em razoável proporção chamamos de diluente e em pequenas proporções chamamos de aditivo. Como aditivo, aumenta significativamente a resistência a detonação da gasolina (YATES; BELL; SWARTS, 2010) e substitui a outros componentes como *ethyl tert-butyl ether* (ETBE), *methyl tert-butyl ether* (MTBE) e Tetraetila de chumbo (PEREIRA et al., 2018). Nas concentrações maiores a adição de etanol contribui para a diminuição da emissão de carbono por motores de combustão interna (MCI), um pouco pelo aumento da eficiência do motor (ZHUANG; HONG, 2013) e muito pelo seu ciclo biológico, principalmente no caso do etanol de cana de açúcar produzido no Brasil (HINTON et al., 2018a).

Para que estes processos sejam otimizados é fundamental conhecer as características físico-químicas do combustível.

Parâmetros como octanagem, poder calorífico, ponto de fulgor, ponto de ebulição, calor específico e latente, e temperatura de autoignição não são suficientes para avançar no aperfeiçoamento dos sistemas de combustão atuais. É preciso entender o processo de oxidação de forma mais detalhada, investigando as reações intermediárias que transformam a matéria dos reagentes nos produtos. Dessa investigação surgem novos parâmetros, como energia de ativação e velocidade de chama laminar, que nos permitem ajustar os mecanismos de cinética química que serão aplicados na simulação destes processos.

Diversos estudos já foram realizados para caracterização do etanol (GÜLDER, 1982; KONNOV; MEUWISSEN; DE GOEY, 2011; LEPLAT et al., 2011; OLM et al., 2016; SAXENA; WILLIAMS, 2007) com ênfase na medição da velocidade de chama laminar. Contudo, estes poucos resultados apresentam razoável dispersão e a energia de ativação global aparente, parâmetro importante para os modelos simplificados de passo único, ainda não foi explorada de forma consistente para o etanol. Isso se deve principalmente ao fato de que nos experimentos publicados, para se obter energia de ativação experimentalmente seria necessário medir a velocidade e a temperatura de chama adiabática em distintos pontos dentro de uma faixa de temperatura dos reagentes e então aplicar uma linearização logarítmica nos resultados onde a inclinação da melhor reta seria proporcional à Energia de ativação. Esse método foi apresentado por Egolfopoulos e Law (1990) apresenta bons resultados, porém demanda um esforço experimental considerável.

Francisco e Oliveira (2018) apresentaram um método de medição baseado no acoplamento de medições experimentais com um modelo assintótico de chama plana. Este método permite a determinação simultânea da velocidade de chama laminar adiabática e da energia de ativação global aparente com baixas incertezas de medição por não aplicar uma extrapolação linear. Ainda, outros parâmetros relacionados à combustão também podem ser diretamente obtidos, como a taxa de transferência de calor por difusão da chama para a superfície do queimador, a distância entre a frente de chama e a superfície e a temperatura de reação da chama.

Desta forma, propõe-se para o presente trabalho avaliar a chama pré-misturada de etanol e ar utilizando o método apresentado por Francisco e Oliveira (2018), contribuindo assim com a determinação de diferentes parâmetros de combustão deste combustível, cuja utilização tem apresentado ser bastante promissora por se tratar de uma fonte renovável de energia.

Com base neste contexto, a seguir são apresentados os objetivos geral e específicos deste trabalho.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é analisar numérica e experimentalmente uma chama pré-misturada de etanol e ar utilizando um queimador de chama plana. Esta análise seguirá a metodologia apresentada por Francisco e Oliveira (2018) desenvolvida para o estudo de misturas gasosas. Contudo, como no presente trabalho será estudado um combustível líquido, tanto a bancada experimental quanto a metodologia de ensaio apresentadas por Francisco e Oliveira (2018) foram adaptadas para a queima de misturas líquidas.

O queimador de chama plana selecionado foi o McKenna, também utilizado por Francisco e Oliveira (2018) por se tratar de um equipamento comercial, padronizado e amplamente explorado por diversos pesquisadores da área de combustão, sendo que o mesmo é fabricado pela Holthuis & Associates.

Os objetivos específicos são:

- a) projetar e construir uma bancada experimental para o estudo de combustíveis líquidos pré-misturados com ar.
- b) identificar na literatura os mecanismos de cinética química mais recentes para análise do etanol.
- c) determinar os parâmetros de combustão para o etanol e ar pré-misturados, como velocidade de chama e energia de ativação global aparente.

- d) comparar os valores de velocidade de chama laminar adiabática determinados no presente trabalho com os dados fornecidos pela literatura e os valores calculados com o software Chemkin Pro.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O capítulo 1 apresenta uma introdução ao tema do trabalho

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica com os principais conceitos de combustão. Os métodos mais utilizados para medição de velocidade de chama laminar e os resultados experimentais e numéricos para etanol disponíveis.

O capítulo 3 apresenta a metodologia experimental e numérica para determinação da velocidade de chama laminar e energia de ativação, incluindo os detalhes construtivos da bancada experimental para evaporação do combustível e estabilização da chama no queimador plano.

O capítulo 4 apresenta os resultados experimentais e numéricos bem como as discussões a respeito.

O capítulo 5 apresenta as conclusões finais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os conceitos fundamentais da combustão necessários para a compreensão do trabalho, além dos métodos e resultados experimentais e numéricos da medição da velocidade de chama laminar adiabática para misturas etanol-ar.

2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

A combustão é uma reação química de oxidação com alto grau de exotermia, ou seja, liberação de calor. Para sua existência precisamos unir três fatores: um combustível, um agente oxidante também chamado de comburente, e uma fonte inicial de calor para iniciar a reação em cadeia.

Existe uma infinidade de combustíveis e grande quantidade de comburentes a nossa disposição, sejam eles naturais ou sintéticos, distribuídos por uma larga gama de classificações físico-químicas que abrangem os três estados físicos da matéria. Mas para a grande maioria das aplicações práticas o combustível será um hidrocarboneto e o comburente será o oxigênio presente no ar atmosférico, formando assim o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O) como produtos da combustão completa.

A energia liberada na reação, também chamada de entalpia de combustão ΔH_c de acordo com Turns (2014), é consequência da diferença entre a entalpia padrão de formação (H°) dos produtos e dos reagentes. Para os elementos básicos carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), e seus produtos CO_2 e H_2O , temos as suas respectivas entalpias de formação apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Entalpia de formação

Elemento	Entalpia de formação [kJ/mol]
$\text{C}_{\text{grafite}}$	0
H_2	0
O_2	0
N_2	0
CO_2	-393,546
$\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$	-241,845

Fonte: adaptado de Turns (2014, p. 364–374)

Note-se que os valores para os elementos básicos foram padronizados como 0 na forma como se apresentam na natureza e em alguma condição de referência termodinâmica. Neste

trabalho adotou-se a condição de temperatura e pressão padrão de 25°C e 10⁵ Pa, respectivamente.

Então, em uma reação hipotética de 1 mol de carbono na forma de grafite, com 1 mol de oxigênio molecular teríamos a formação de 1 mol de dióxido de carbono conforme apresentado na equação (1).



E a liberação de energia conforme o balanço de entalpia desenvolvido na equação 2.

$$\begin{aligned} H_C^0 + H_{O_2}^0 &\rightarrow H_{CO_2}^0 \\ 1.0 + 1.0 &\rightarrow 1. (-393,546) \\ \Delta H_c &= 0 - (-393,546) = 393,546 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (2)$$

No caso de outros combustíveis, cada molécula terá sua própria entalpia de formação que deverá ser considerada no balanço energético e, no lado do comburente, como a fonte de oxigênio mais barata é o ar atmosférico, é preciso considerar também os outros gases presentes na mistura. A Tabela 2 apresenta a composição média do ar e percebemos a dominação do oxigênio e do nitrogênio em sua composição.

Tabela 2 – Composição padrão do ar atmosférico

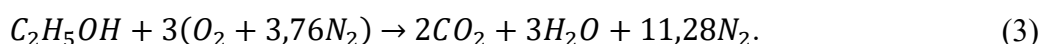
Espécie	Concentração molar [%vol]
N ₂	78,084
O ₂	20,946
Ar	0,9340
CO ₂	0,0407
Ne	0,001818
He	0,000524
CH ₄	0,00018
Kr	0,000114
H ₂	0,000055

Fonte: Helmenstine (2021)

Os outros gases, além de aparecer em menor quantidade ainda apresentam comportamento quimicamente inerte em relação à combustão. O nitrogênio (N₂) presente no ar a princípio se comporta como gás inerte e não participa das reações, somente ao atingir altas temperaturas haverá alguma reação dele com o oxigênio, formando o óxido de nitrogênio.

Porém a formação deste está fora do escopo deste trabalho e vamos assumi-lo como totalmente inerte por enquanto e soma-lo aos outros componentes em menor quantidade. Sendo assim consideramos o ar como uma mistura binária de O_2 e N_2 na proporção volumétrica de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio. Como a mistura sempre estará em equilíbrio termodinâmico, a proporção volumétrica será idêntica à proporção molar e, normalizando em função da quantidade de oxigênio, teremos então 3,76 moles de nitrogênio para cada mol de oxigênio.

Para o etanol de fórmula C_2H_5OH e entalpia de formação igual a $-277,816 \text{ kJ/mol}$ temos o balanço de combustão estequiométrica com o ar conforme a Equação (3).



Como a massa molar do etanol é $46,07 \text{ g/mol}$, faz-se o balanço de entalpia de formação e encontra-se o calor de combustão de $26,8 \text{ MJ/kg}$. O calor de combustão também pode ser referido como entalpia de combustão, ou poder calorífico, nesse último ainda podemos distinguir o estado final da água proveniente da combustão, se líquido chamaremos de poder calorífico superior (PCS) e se gasoso como no exemplo mostrado chamaremos de poder calorífico inferior (PCI), a diferença entre os dois será a entalpia de vaporização da água formada pelo hidrogênio presente no combustível.

No caso de uma chama ideal adiabática, todo o calor de combustão irá se manifestar na forma de entalpia sensível nos produtos, ou seja, na forma da elevação da temperatura destes em relação à temperatura dos reagentes, respeitando o balanço de energia:

$$\dot{H}_{\text{reagentes}} = \dot{H}_{\text{produtos}}, \quad (4)$$

sendo as entalpias avaliadas em função da entalpia de formação padrão.

A partir da análise mássica da equação (3) encontra-se nos produtos $46,07 \text{ g}$ de etanol como já foi mencionado e, também, $411,99 \text{ g}$ de ar padrão, o que significa uma relação de $8,94$ gramas de ar para cada grama de combustível. Essa é a chamada relação ar/combustível (Ra/c) estequiométrica do etanol, que corresponde há uma fração volumétrica de $6,5\%$.

Porém, a combustão ainda pode ocorrer com alguma variação dessa concentração, no caso do etanol pode variar entre $3,3\%$ e 19% que corresponde a uma relação ar/combustível entre $17,6$ e $3,1$. Como a relação ar/combustível varia de um combustível para outro, costuma-se publicar os resultados em função de um índice, que pode ser o índice de excesso de ar normalmente representado pela letra grega λ ou seu inverso, o índice de excesso de combustível também conhecido como riqueza ou razão de equivalência e representado normalmente pela letra Φ , sendo

$$\Phi = \frac{Ra/c_{estequiométrica}}{Ra/c_{real}}. \quad (5)$$

Quando $\Phi < 1$ a equação (3) apresentará oxigênio em excesso junto aos produtos, pois não há combustível suficiente para consumi-lo. Por outro lado, quando $\Phi > 1$ faltará oxigênio para oxidação completa do carbono, então teremos monóxido de carbono (CO) somado aos produtos da combustão e, conforme o grau de excesso, ainda traços de hidrogênio e/ou combustível não queimado.

Este trabalho se limita ao estudo de misturas com relação estequiométrica ou com excesso de ar.

2.2 VELOCIDADE DE CHAMA

O conceito de chama é algo familiar a qualquer pessoa que já tenha acendido uma vela ou um fogão, mas a sua definição é mais ampla do que essa porção visível que nos vem à mente ao se deparar com o termo. Tecnicamente a chama é uma região no espaço que separa outras duas regiões, uma onde estão os reagentes no seu estado de equilíbrio e a outra onde estão os produtos da combustão, também em equilíbrio. Dentro desta região ocorre todo o processo de transformação físico-química que chamamos de combustão, desde o preaquecimento da mistura até a estabilização dos produtos. Segundo Turns (2013, p. 256): “Chama é uma propagação autossustentada, em velocidades subsônicas, de uma zona de combustão localizada.”.

Conforme o referencial escolhido esta região poderá estar em repouso ou em movimento, mas sempre haverá uma velocidade relativa dela em relação aos reagentes. A esta velocidade damos o nome de velocidade de chama, e será dita laminar quando seu deslocamento sobre a mistura estiver livre de vórtices. Importante frisar sua relação com a velocidade do som no meio, quando for inferior a esta chamaremos de deflagração, independentemente de ser laminar ou turbulenta, mas quando for superior à velocidade do som será denominada detonação.

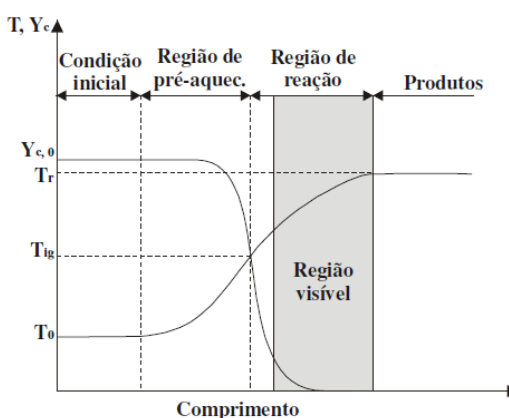
Quando temos a mistura em repouso e promovemos a ignição em um local podemos perceber o deslocamento da chama sobre os reagentes, por outro lado quando vemos a chama estabilizada em relação a um referencial, significa que os reagentes estão se movendo em direção a região de combustão com velocidade igual a velocidade de chama. Essas duas abordagens formam a base para os meios de medição de velocidade de chama, sendo que os mais conhecidos são o bico de Bunsen, estagnação em contrafluxo, volume constante, fluxo de calor e chama plana, (KONNOV et al., 2018).

Ainda, a velocidade será função da pressão, temperatura, espécie e concentração dos reagentes. Pois conforme estes fatores são alterados, muda-se tanto a energia disponível para as reações iniciais de formação dos complexos ativos, também chamados de radicais, como o equilíbrio cinético entre as reações de ramificação e terminação, que vão determinar se a onda de combustão segue em propagação ou será extinguida, conforme discutido por Egolfopoulos e Law (1990).

O entendimento do que acontece dentro da região de chama é objeto de estudo há muito tempo e três modelos distintos tentam explicar o processo, um deles através do fluxo térmico, um através da difusão de radicais e outro chamado modelo compreensivo, que engloba os dois efeitos. A evolução do entendimento da combustão segue a mesma ordem cronológica.

Em todos os modelos disponíveis é consenso que a estrutura da chama pode ser dividida em duas regiões conforme mostra a Figura 1, uma de pré-aquecimento dos reagentes e outra onde ocorrem as reações.

Figura 1 – Estrutura básica de uma chama laminar



Fonte: (FRANCISCO, 2014)

O primeiro modelo aceito globalmente é o de fluxo térmico, ele foi proposto por Mallard e Le Chatelier (1883, apud Glassman; Yetter, 2008, p.153) e assume que a manutenção/propagação da chama se dá pela difusão do calor gerado sobre os reagentes até que estes atinjam a temperatura de ignição e iniciem as reações químicas. Então teríamos a divisão das duas regiões da chama determinada pela temperatura de ignição. Porém, a dificuldade para determinar tal temperatura levou à procura por um novo modelo.

O modelo de difusão de radicais postula que é o avanço dos radicais ativos formados pela combustão sobre os reagentes que determina a velocidade da chama, e não o fluxo térmico. Como a formulação para difusão térmica tem a mesma estrutura matemática que a da difusão

de espécies fica difícil isolar os dois efeitos para a validação experimental de um ou outro. Mas muitos estudos foram conduzidos nesta tentativa e culminaram em uma constatação importante para qualquer aproximação, que os autovalores da solução da velocidade de chama são independentes da temperatura de ignição, o que contribuiu para a evolução da abordagem térmica (GLASSMAN; YETTER, 2008, p. 155).

Os modelos de expansão assintótica derivados dos trabalhos de Semenov (1940) e de Zeldovich e Barenblatt (1959) são os que têm demonstrado melhor representação do comportamento da combustão.

2.3 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DA VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR

A velocidade de chama laminar é um parâmetro de fundamental importância no desenvolvimento de sistemas de combustão. Embora suas aplicações práticas diretas sejam limitadas, os modelos de simulação de chama turbulenta acoplam este parâmetro aos modelos de escoamento turbulento para avaliar o desenvolvimento da combustão nos equipamentos mais variados baseados na amplificação da velocidade laminar (BRANDENBURG; HAUGEN; BABKOVSKAIA, 2011; FOGLA; Creta; Matalon, 2017).

Uma profunda revisão dos métodos de avaliação da velocidade de chama laminar é apresentada por Konnov *et al.* (2018). Esse parâmetro tem sido avaliado há décadas, e dentro de uma certa margem de incerteza, os métodos apresentados convergem para os mesmos valores em análises de combustíveis monocomponentes (ATEF *et al.*, 2017; CURRAN *et al.*, 1998).

Há diversas formas de gerar uma chama em condições controladas para seu estudo. Cada método diferente foi desenvolvido com o intuito de isolar uma ou um conjunto de variáveis de interesse dos fatores que as influenciam e assim entender melhor o comportamento destas variáveis.

Os métodos mais utilizados para medição da velocidade de chama laminar adiabática de combustíveis líquidos são os métodos de chama esférica, que podem ser com volume ou pressão constante, e os métodos de chama plana, que pode ser adiabática como o método de fluxo de calor e do canal divergente ou não adiabática em queimadores de placa porosa com extração de calor. Cada método apresenta vantagens e desvantagens em relação as incertezas de medição, faixa de razão de equivalência, pressão e temperatura de operação. Como não foram encontrados trabalhos utilizando o método do bico de Bunsen para combustíveis líquidos em mistura gasosa homogênea, não será abordado neste trabalho.

2.3.1 Métodos de chama esférica

Os métodos de chama esférica consistem em uma câmara preenchida com uma mistura homogênea de comburente e combustível, que é preparada em uma condição termodinâmica inicial e, estando em repouso, dois eletrodos posicionados em seu centro recebem uma descarga elétrica para promover a ignição. A combustão resultante poderá ser avaliada pela análise da variação da pressão e ionização dentro do reservatório no caso de ser uma bomba de volume constante (CV) como fez Gülder (1982), ou através da análise ótica da propagação da frente de chama como descrito por Eisazadeh-Far *et al.* (2011), neste caso tanto pode ser uma bomba de volume constante ou de pressão constante (CP). Seja qual for a forma de construção da câmara e forma de análise da propagação da chama, esse método apresenta uma peculiaridade, como a combustão é iniciada em um ponto e expande tridimensionalmente na forma de uma esfera, a área que a chama atravessa desde o pré-aquecimento até a estabilização dos produtos não é uniforme. Então um pesado tratamento matemático precisa ser empregado para compensar o estiramento da chama, e conforme o referencial utilizado para aplicar esse tratamento grande discrepâncias de resultados são encontrados (GIANNAKOPOULOS *et al.*, 2015).

2.3.2 Métodos de estagnação

Os métodos de chama em fluxo de estagnação, seja contra anteparo ou seja em contra fluxo (CF), também possuem uma chama com estiramento, porém é possível estabilizar uma determinada condição por mais tempo e identificar sua estrutura, condições de estabilização e extinção, (EGOLFOPOULOS *et al.*, 2014).

Na configuração de contrafluxo, ao se estabilizar duas chamas idênticas face a face, pode-se assumir chama adiabática e o estiramento é analiticamente compensado (WILLIAMS, 1985).

2.3.3 Métodos de chama plana adiabática

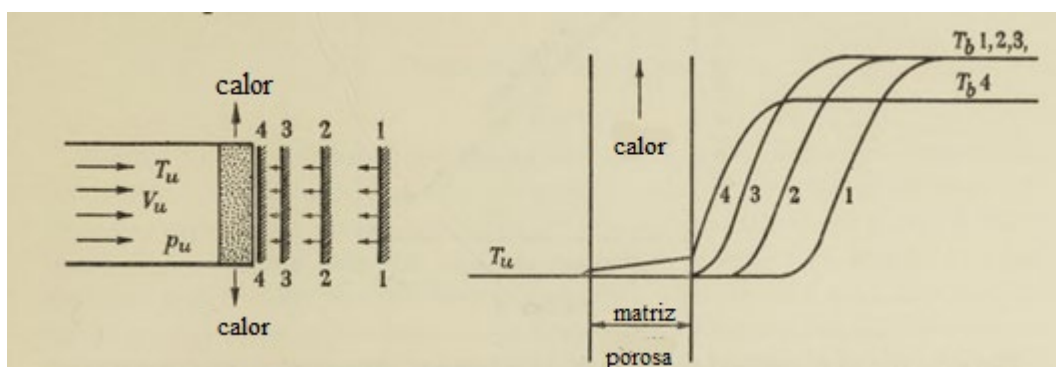
Os métodos de chama plana adiabática se baseiam na estabilização de um fluxo laminar de reagentes com velocidade constante ao longo de uma seção com área conhecida. O mais difundido é de uma placa perfurada como o utilizado por Konnov, Meuwissen e De Goey (2011) e comumente referenciado como método *Heat Flux*, mas também pode ser utilizado um canal de paredes divergentes como descrito por Katoch, Millán-Merino e Kumar (2018a), em ambos

os casos um sistema de aquecimento instalado na periferia do queimador promove um aporte de calor que equilibra o balanço de energia da chama de tal forma a poder ser considerada adiabática.

2.3.4 Método da Chama Plana não adiabática

O método da chama plana foi desenvolvido inicialmente por Botha e Spalding (1954). A formulação deste experimento se baseia na estabilização da chama em velocidades inferiores à velocidade de chama adiabática utilizando um queimador de placa porosa com resfriamento. Essa extração de calor faz com que a chama, iniciada a uma determinada distância do queimador, se aproxime dele até uma posição tal que a quantidade de calor absorvida pela superfície do queimador reduza a velocidade de propagação da chama até se igualar à velocidade do escoamento dos reagentes, conforme pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Estabilização de uma chama laminar não adiabática.



Fonte: adaptado de Botha e Spalding (1954).

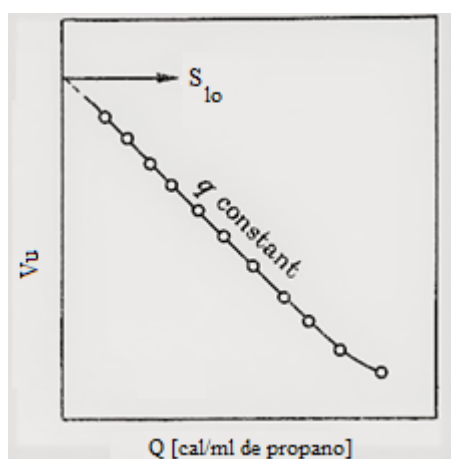
A chama iniciada na posição 1, mais afastada do queimador, apresenta uma velocidade de propagação se não igual muito parecida com velocidade de chama adiabática. Garantindo que V_u seja inferior a esta, a frente de chama irá deslocar em direção ao queimador, passando pelas posições 2 e 3 até começar a perder energia térmica para o queimador e ter sua velocidade reduzida equiparando-se com a velocidade dos reagentes na posição 4.

Através da medição da vazão mássica dos reagentes, bem como temperatura e pressão para identificar sua massa específica, e conhecendo a área da superfície porosa podemos calcular a velocidade do fluxo de reagentes. Da mesma forma mede-se a vazão mássica do líquido de arrefecimento e suas temperaturas de entrada e saída para mensurar a potência removida da chama.

Variando a vazão mássica dos reagentes dentro de uma certa faixa, para cada ponto de equilíbrio anota-se os dois resultados e monta-se um gráfico semelhante ao da Figura 3, com a velocidade do reagentes no eixo das ordenadas e fração do poder calorífico no eixo das abcissas. Traçando uma reta de tendência sobre os pontos anotados, faz-se uma extrapolação para o caso de zero extração de calor para identificar a velocidade de chama laminar adiabática.

Buscando um modelamento que incluísse os limites de inflamabilidade, Spalding (1957) encontrou um modelo que oferecia duas soluções de velocidade de chama para cada taxa de remoção de calor, o que mais tarde foi comprovado experimentalmente por Spalding e Yumlu (1959). Mas só foi finalmente compreendido por completo no trabalho de Eng, Zhu e Law(1995). Muitos laboratórios acabaram migrando para o queimador do tipo *heat flux* (HF), porém seguem utilizando o queimador de placa porosa não adiabática para caracterização de espécies intermediárias durante o processo de combustão.

Figura 3 – Estrapolação linear até a velocidade de chama laminar adiabática.



Fonte: adaptado de Botha e Spalding (1954).

Trabalhos de medição de velocidade laminar adiabática utilizando esse arranjo experimental, como o de Liao e Roberts (2016) estão cada vez mais raros, porém, trabalhos de caracterização como os de Tran *et al.* (2015), Zeng *et al.* (2017) e de Tang, Wang e You (2019) seguem em andamento.

O método de expansão assintótica para reações com grande energia de ativação foi apresentado formalmente por Liñán (1974), embora ele tenha sugerido condições de contorno para chamas pré-misturadas, o foco do seu trabalho foi para chamas difusivas, onde combustível e comburente estão em contra fluxo e a combustão se desenvolve na região de estagnação entre as duas correntes.

Esse método foi aplicado para combustão de mistura homogênea em meios porosos por Pereira, Oliveira e Fachini (2009), onde maior atenção foi dada ao efeito conhecido como superadiabaticidade, que é a elevação da temperatura de reação acima da temperatura adiabática teórica, promovida por meios com alta condutividade térmica sobre as chamas aprisionadas em seu interior.

A consolidação destes modelos foi realizada por Francisco (2014), que desenvolveu a formulação assintótica para uma chama aprisionada na superfície externa de um queimador poroso com extração de energia, e assim obteve-se um modelo mais completo e assertivo do que a extrapolação linear proposta por Botha e Spalding (1954).

2.4 MEDIÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A energia de ativação representa o nível de excitação que as moléculas devem apresentar para garantir que ao se encontrarem no espaço, a intensidade do choque seja suficiente para promover a quebra de suas ligações e formar um determinado produto desse choque independentemente da orientação geométrica que as moléculas reagentes apresentem no momento do choque.

Conforme será discutido mais adiante, no processo de combustão não acontece apenas uma reação química e sim um conjunto considerável delas, cada uma com a sua própria energia de ativação. Então, quando se analisa esse conjunto de reações de forma macro, através de um modelo de combustão de passo único, surge um termo que sintetiza essa barreira a ser superada chamado de energia de ativação global aparente (E_a) doravante chamado apenas de energia de ativação.

Essa energia é uma característica físico-química da mistura dos reagentes e pode ser encontrada, por exemplo, ao se medir a velocidade de chama laminar adiabática para uma mesma mistura, com a temperatura inicial dos reagentes variando dentro de uma faixa conhecida, conforme demonstrado por Egolfopoulos e Law (1990), pode-se utilizar a equação (6) para encontrar o valor da energia de ativação.

$$E_a = -2R \frac{\partial [\ln(\rho_o S_{lo})]}{\partial \left[\frac{1}{T_{ro}} \right]} \quad (6)$$

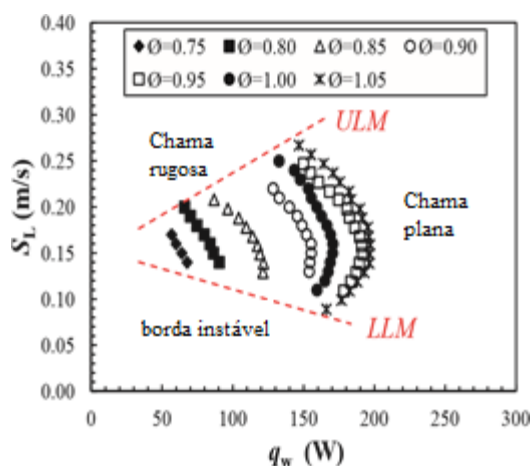
2.5 MÉTODO DE MEDIÇÃO SIMULTÂNEA DE EA E SL_0

A medição simultânea da velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação foi apresentada por Francisco e Oliveira (2018), cujo método é desenvolvido em duas etapas, experimental e numérica. Experimentalmente são medidos os fluxos de calor para o sistema de arrefecimento e os fluxos mássicos de ar e combustível utilizando um queimador de chama plana não adiabático. Em seguida, numericamente é aplicado um balanço de energia entre a chama e o queimador, cujos resultados são associados a um modelo de estrutura de chama assintótica e permitem a determinação da velocidade de chama adiabática e da energia de ativação global aparente.

Experimentalmente, para cada razão de equivalência são impostas diversas velocidades ao queimador, e nota-se um comportamento similar e coerente dentro de dois limites, para vazões muito altas temos a formação de bolhas na camada de radiação visível, e para velocidades muito baixas há a tendência de descolamento das bordas da frente de chama.

Além desses limites práticos, ao avaliar a troca de calor da chama com o queimador nota-se um ponto de máximo aporte de calor em uma determinada velocidade, e a tendência a encontrar o eixo das ordenadas em dois pontos distintos: um abaixo do ponto de máximo, pois reduzindo-se a vazão mássica, a tendência é ter cada vez menos energia para ser dissipada.

Figura 4 – Análise experimental da velocidade de chama laminar

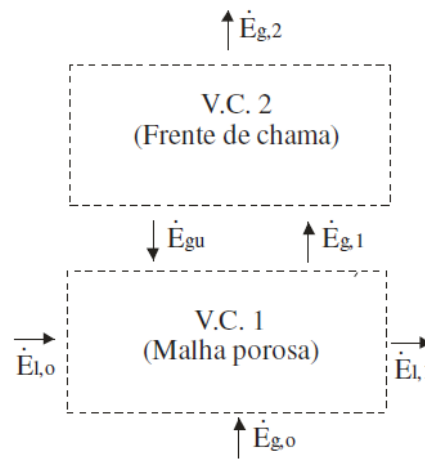


Fonte: adaptado de Francisco e Oliveira (2018)

Outro acima do ponto de inflexão, conforme a Figura 4, pois conforme se aumenta a velocidade dos reagentes a chama irá se afastar tanto do queimador a ponto de não haver mais troca significativa de calor com ele.

Na etapa numérica o modelo de chama assintótica foi desenvolvido por meio de dois volumes de controle (VC), um sobre a malha porosa do queimador e outro sobre a chama, conforme a Figura 5.

Figura 5 – Balanço de energia para um queimador de chama plana



Fonte: (FRANCISCO, 2014)

Onde para o volume de controle 1 (VC1) $E_{l,0}$ e $E_{l,1}$ são a energia de entrada e saída da água de resfriamento, respectivamente. $E_{g,0}$ é a energia de entrada e $E_{g,1}$ a energia de saída dos reagentes ao passar pela malha porosa, e E_{gu} é a energia cedida pela chama ao queimador. Já para o volume de controle 2 (VC2) além dos fluxos já citados temos $E_{g,2}$ que é a energia remanescente nos produtos da queima.

Define-se como $q_{sl} = E_{l,1} - E_{l,0}$ a energia em W cedida para a água de resfriamento pela matriz porosa e $q_{sg} = E_{g,1} - E_{g,0}$ a energia cedida aos reagentes. $E_{gu} = q_{us} = q_{sl} + q_{sg}$ é a energia cedida pela chama ao queimador. Assim podemos construir o balanço global baseado nas energias de entrada e saída dos fluxos como

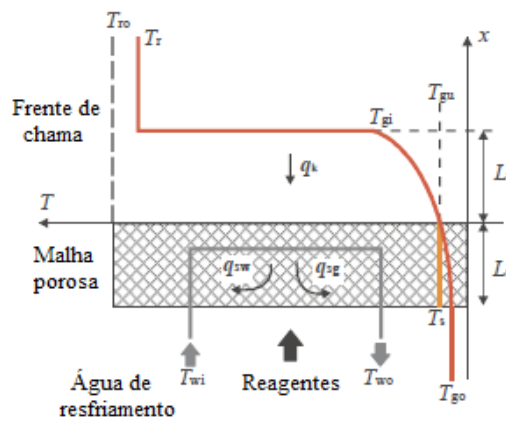
$$E_{g,0} = E_{g,2} + q_{sl} \quad (7)$$

A forma que temos de mensurar os fluxos de energia é através da vazão mássica e suas respectivas temperaturas, conforme a Figura 6, então reescrevemos o balanço de energia global como,

$$\dot{m}_{ar} h_{ar} + \dot{m}_{comb} h_{comb} = \dot{m}_{gás} h_{gás} + q_{sl} \quad (8)$$

Onde $\dot{m}_{ar}$ é a vazão mássica do ar de combustão, $\dot{m}_{comb}$ é a vazão mássica de combustível, h_{ar} e h_{comb} são as entalpias desses dois fluxos avaliados na entrada do queimador onde a temperatura da mistura é T_m . No lado direito da equação $\dot{m}_{gás}$ é a vazão mássica dos produtos da combustão, que deve ser a soma algébrica dos reagentes, e $h_{gás}$ a entalpia desses produtos, avaliados na temperatura de reação T_r . Na Figura 6 também encontramos a temperatura da superfície do queimador T_s , a temperatura dos reagentes na saída da matriz porosa T_{gu} , a temperatura de ignição T_{gi} e a temperatura de chama adiabática T_{ro} .

Figura 6 – Diagrama de coordenadas e variáveis do queimador



Fonte: adaptado de Francisco e Oliveira (2018)

Observa-se que na equação (7) pode-se calcular a taxa de transferência de calor para o sistema de arrefecimento (q_{sl}), ao passo que as vazões mássicas e as entalpias dos reagentes são obtidas experimentalmente, sendo assim, a incógnita obtida da equação é a entalpia dos produtos da combustão. Desta forma, assumindo-se o equilíbrio químico e combustão completa e saturada pode-se determinar a temperatura de reação.

E da aplicação do modelo de chama assintótica chega-se a relação apresentada na equação (7) :

$$\frac{S_l}{S_{lo}} = \left(\frac{T_r}{T_{ro}} \right)^{5/4} \exp \left\{ \frac{-E_a}{2R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ro}} \right) \right\}, \quad (9)$$

que, conforme descrito em detalhes por Francisco e Oliveira (2018), pode ser linearizada para a forma $Y=b+aX$ conforme a equação (10)

$$\ln \left[\frac{S_l}{S_{ref}} \left(\frac{T_{ro}}{T_r} \right)^{5/4} \right] = \ln \left(\frac{S_{lo}}{S_{ref}} \right) + \frac{E_a}{2RT_{ro}} \left(1 - \frac{T_{ro}}{T_r} \right), \quad (10)$$

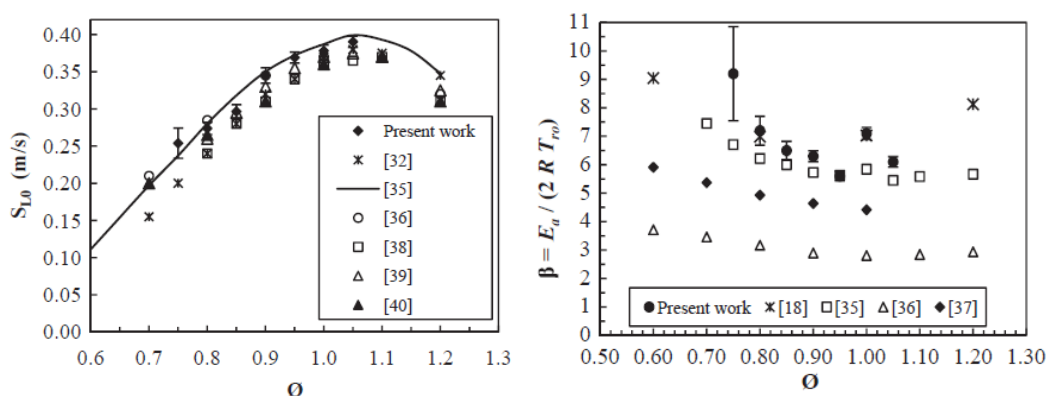
onde o termo dependente Y e o termo independente X são determinados a partir dos resultados experimentais, permitindo a definição dos coeficientes linear e angular que carregam a informação da velocidade de chama laminar adiabática e a energia de ativação global aparente conforme as equações (9) e (10) , respectivamente.

$$b = \ln\left(\frac{S_{lo}}{S_{ref}}\right) \quad (11)$$

$$a = \frac{E_a}{2RT_{ro}} \quad (12)$$

Este método foi validado por Francisco e Oliveira (2018) em experimentos com metano a 298K de temperatura dos reagentes, pressão de 1bar e razão de equivalência variando de 0,75 a 1,05. Os resultados para velocidade de chama adiabática e energia de ativação aparecem na Figura 7, onde foram comparados com resultados experimentais de outros autores e com os resultados do modelo de cinética química GRIMECH (FRENKLACH et al., 1995), modelo esse extensamente refinado e validado para simulação da combustão do metano.

Figura 7 – Resultados para medição simultânea da velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global aparente.



Fonte: (FRANCISCO; OLIVEIRA, 2018)

2.5.1 Resultados de velocidade de chama laminar do etanol

Resultados para a velocidade de chama laminar do etanol vem sendo publicados com alguma frequência desde o trabalho de Gülder (1982), porém o interesse em biocombustíveis cresceu exponencialmente nos últimos dez anos, e percebe-se um aumento proporcional nas publicações.

Em um reator de volume constante foi medida a velocidade de chama laminar do etanol em altas temperaturas, desde 358 até 550K (LIAO et al., 2007) e em outro trabalho desde 300K até 650K (EISAZADEH-FAR et al., 2011).

Em outros trabalhos com o mesmo método foi comparada a velocidade de chama laminar do etanol nas temperaturas de 333K, 363K e 393K: com gasolina e os outros três ésteres (BADAWY; WILLIAMSON; XU, 2016) e com 2-metil-tetrahidrofurano (JIANG et al., 2017).

No método de fluxo de calor a velocidade de chama do etanol foi comparada com iso-octano e n-heptano nas temperaturas de 298K e 338K (VAN LIPZIG et al., 2011).

Também existe grande interesse nas misturas de etanol com água devido ao seu processo de fabricação (KUN-BALOG; SZTANKÓ; JÓZSA, 2017), e na expectativa de encontrar um ponto de ótima relação custo/benefício na destilação do etanol como o trabalho de Ruoso *et al.* (2020), muitos pesquisadores tem publicado resultados da medição da velocidade de chama laminar adiabática do etanol misturado com água em diferentes concentrações: Liang et al. (2014) mediu em uma bomba de volume constante com até 30% de água em volume, Hinton *et al.* (2018a) utilizou o mesmo método para medir a velocidade com até 40% de água e em pressões variando de 0,5 a 4 bar e outra equipe mediu com até 5bar de pressão inicial (GARZÓN LAMA; SOTTON; MARTINS, 2020).

Tabela 3 – Publicações com resultados experimentais comparadas neste trabalho.

Autor	Método	Temperatura	Raz. Equiv.	Pressão
(DIRRENBERGER et al., 2014)	<i>Heat Flux</i>	298, 358 e 398K	0,6 a 1,5	1 bar
(SILEGHEM et al., 2014)	<i>Heat Flux</i>	298, 338 e 358K	0,7 a 1,4	1 bar
(AGHSAEE et al., 2015)	Volume Constante	318 a 473K	0,7 a 1,5	1 -2 - 5 bar
(HAAS; HERMANNNS, 2015)	<i>Heat Flux</i>	318 a 373K	0,7 a 1,4	1 bar
(KATOCH; MILLÁN-MERINO; KUMAR, 2018b)	Canal Divergente	350 a 620K	0,7 a 1,3	1 bar
(VAN TREEK et al., 2019)	<i>Heat Flux</i>	358K	0,7 a 1,4	1 bar
(BRADLEY; LAWES; MORSY, 2019)	Volume Constante	360K	0,8 a 1,4	1 bar

Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Como nesses quase 40 anos muito se evoluiu nos métodos de ensaio e tratamento de resultados, foram selecionados apenas alguns resultados mais recentes e relevantes para comparação neste estudo, todos se limitam ao estudo do etanol e estão detalhados na Tabela 3, aqueles que examinaram misturas de etanol com outros componentes tiveram apenas os resultados para etanol puro considerados, e aqueles que testaram com outras temperaturas e pressões tiveram apenas os resultados em condições similares a este trabalho considerados. Não foi encontrado resultado experimental para energia de ativação do etanol.

2.6 CINÉTICA QUÍMICA

Há mais de um século estudamos as reações de combustão, o estudo da cinética química nasceu como uma solução para os problemas estudados por químicos em geral dedicados a área da físico-química. Há 70 anos atrás já se comentava como as máquinas de calcular “modernas” estavam ajudando a superar o atraso no desenvolvimento da matéria provocado pela segunda guerra mundial (DANIELS, 1950), mas só nas últimas décadas com a evolução dos computadores baseados em semicondutores que tivemos real avanço no tema, (KAUFMAN, 1982).

O processo de oxidação de um combustível consiste em uma série de reações primárias de fracionamento por colisão. Esse choque entre os reagentes promove a formação de complexos ativados, também chamados de radicais, que serão os responsáveis tanto pela propagação da condição reativa ao se chocar com os reagentes da vizinhança, como pela evolução da reações locais ao chocarem-se entre si. Somente ao final do processo esses radicais passarão por reações de terminação que culminarão nos produtos.

A modelagem desse processo por si só representa um desafio de engenharia, modelos para queima do metano podem conter mais de 300 reações intermediárias, desde as reações de iniciação entre CH_4 , O_2 e N_2 até a estabilização dos produtos CO_2 , H_2O e N_2 . Essa complexidade só aumenta no estudo de combustíveis com maior cadeia carbônica e, mais ainda, quando são multicomponentes.

Uma revisão interessante sobre as reações iniciais da queima do etanol é mostrada por Leplat *et al.* (2011), neste estudo uma chama plana foi estabilizada em uma câmara de baixa pressão e analisada por um espectrômetro de massa com ionização por impacto de elétrons. Eles identificaram um conjunto de reações primárias que formam três radicais isômeros e um conjunto de reações secundárias que derivam esses radicais específicos do etanol em outros radicais que já são conhecidos na literatura mais o acetaldeído. O modelo proposto por eles

apresenta boa adesão aos resultados experimentais da época para chamas estequiométricas ou com excesso de ar.

O mecanismo de cinética química mais referenciado para estudos com etanol é o desenvolvido pela universidade de San Diego na Califórnia e publicado inicialmente por Saxena e Williams (2007). Sua versão mais moderna 2016-14-12 recebeu a última atualização em 2018. Outros autores utilizaram esse mecanismo como base de partida para o desenvolvimento dos seus próprios (MILLÁN-MERINO et al., 2018) e (OLM et al., 2016).

Uma ótima revisão sobre a evolução histórica, forma de desenvolvimento e aplicações para mecanismos de cinética química de combustão é apresentada por Curran (2019).

3 METODOLOGIA

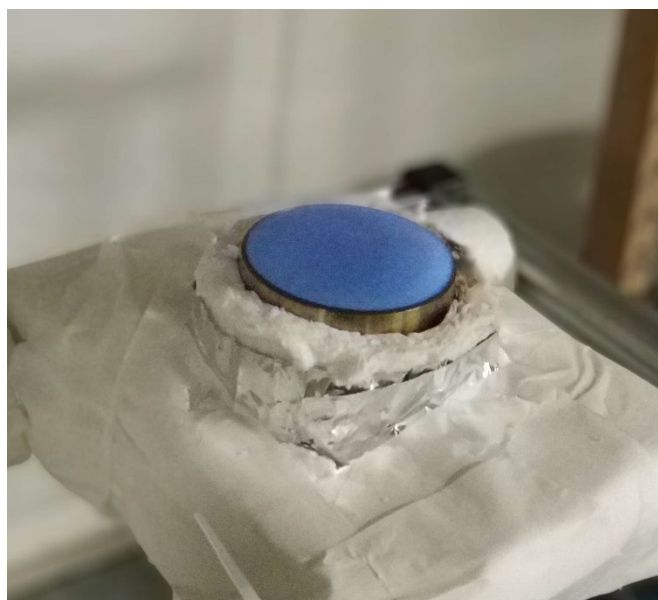
A metodologia de medição dos parâmetros de combustão consistiu em uma etapa experimental e outra numérica. Na etapa experimental foi estabilizada uma chama plana na superfície do queimador e medidos os fluxos de calor da chama para o sistema de arrefecimento, a temperatura da mistura reagente e os fluxos mássicos de ar e combustível. Na etapa numérica foram determinados os parâmetros de combustão com base nos valores medidos experimentalmente, por meio de um modelo assintótico de chama plana.

A seguir serão descritos detalhadamente os procedimentos experimental e numérico.

3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A chama plana foi obtida por meio de um queimador de chama plana tipo McKenna como ilustra a Figura 8.

Figura 8 – Queimador de chama plana.

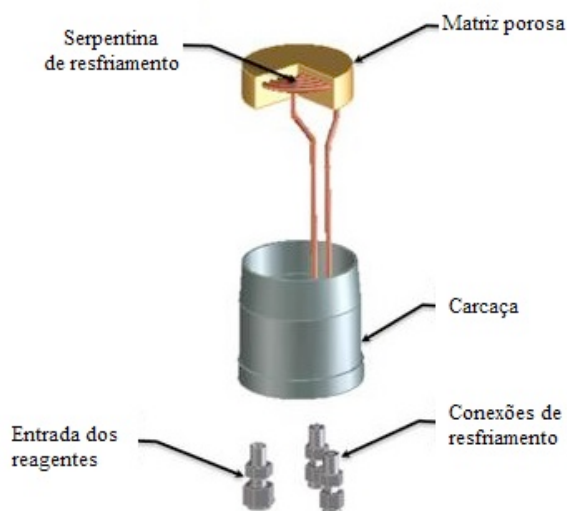


Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Este queimador é constituído por uma matriz porosa de aço inox 316, sobre a qual estabiliza-se a chama plana. Esta matriz possui uma serpentina interna para resfriamento e está montada em um suporte (carcaça) também em aço inox com uma pré-câmara de distribuição dos reagentes e possui três conexões na sua porção inferior: uma entrada para os reagentes

combustível e ar) e duas para passagem dos tubos de resfriamento (entrada e saída da água). Uma vista explodida do queimador é apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Vista explodida do queimador de chama plana.



Fonte: adaptado de Holtuis & Associates, <http://flatflame.com/>

Para garantir que a única forma de troca de calor relevante fosse pelo líquido de resfriamento todo o sistema foi isolado com lã de fibra cerâmica, tanto o queimador como o seu suporte na bancada, o sistema de condicionamento dos reagentes, e as conexões e tubulação de água até 10 cm distante do respectivo sensor de temperatura.

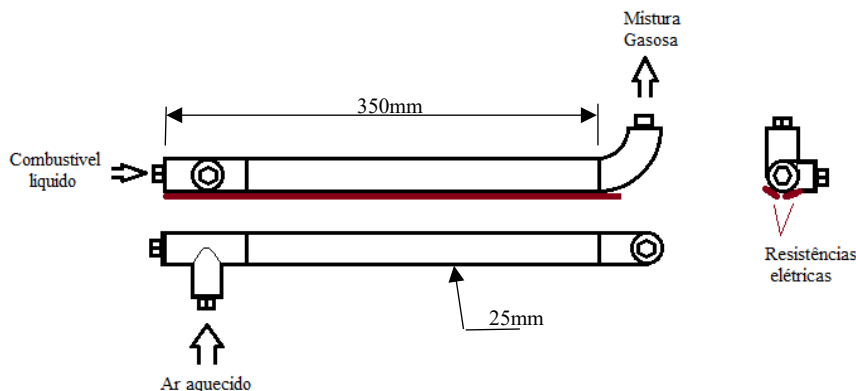
A Figura 11 apresenta um desenho esquemático da bancada experimental desenvolvida para os ensaios, para facilitar o entendimento de todo circuito

A massa de ar de combustão proveniente da linha de ar comprimido passou por uma associação em série de dois sistemas de redução de pressão e filtragem com separação de condensado e oleosidades. Na primeira etapa a pressão foi reduzida para 4 bar e na segunda etapa para 2 bar, assim garantiu-se um fornecimento de ar com baixa flutuação de pressão ao medidor e controlador de vazão mássica.

A massa de ar já quantificada passou ainda por dois equipamentos antes de atingir o queimador: aquecedor e evaporador. No aquecedor o fluxo de ar puro foi pré-aquecido a 70°C para melhor estabilidade de funcionamento do evaporador.

O evaporador foi objeto de grande estudo ao longo deste trabalho, gerando outras publicações (Guaragni, 2018 e Santos, 2018), mais de uma geometria foi construída até obter a necessária estabilidade de funcionamento. O ponto chave de sua estabilização foi evitar a ebulição do combustível, o que foi possível com a geometria representada na Figura 10.

Figura 10 – Vistas ortoédricas do evaporador



Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

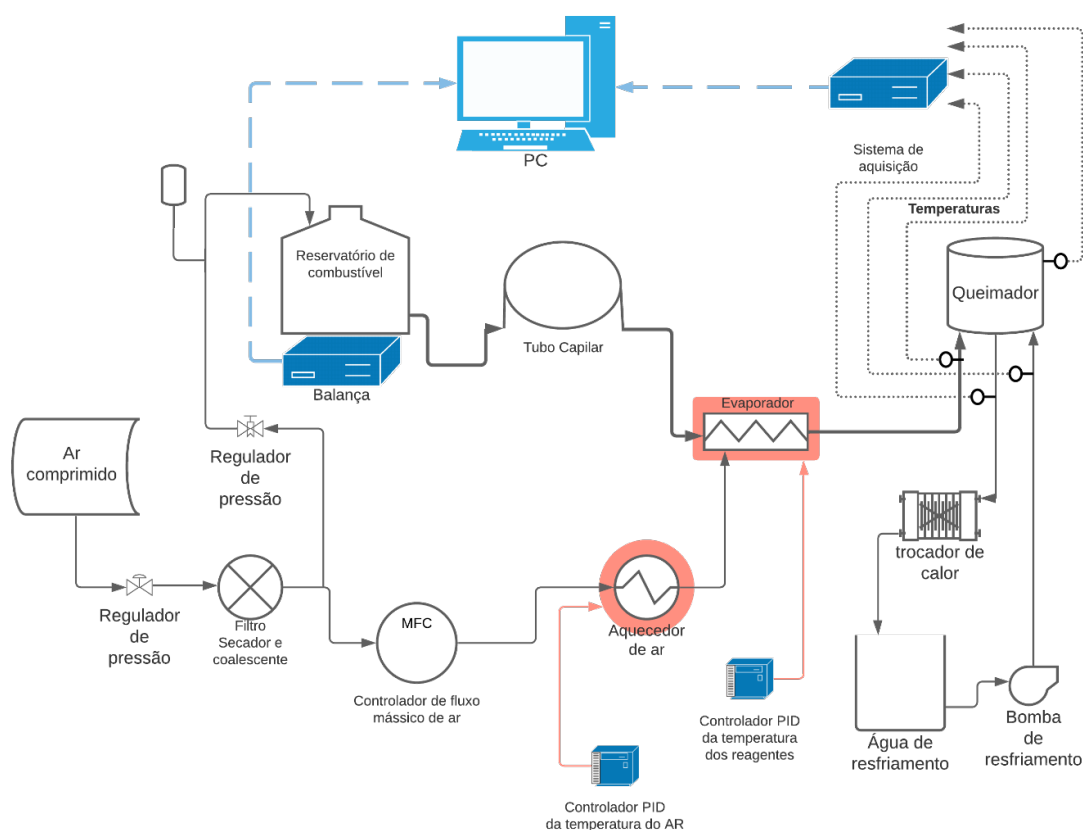
No Evaporador o combustível líquido, já dosado, entra em contato com a corrente de ar de combustão previamente aquecida e com a parede do tudo evaporador também aquecida, como o tubo está montado com inclinação descendente de aproximadamente 1% forma-se uma pequena poça de combustível na primeira porção do tubo. O aporte de calor tanto da parede como do ar favorece a evaporação por difusão do combustível. Após a extremidade final da poça a mistura formada ainda encontra um certo comprimento de tubo aquecido, que cederá a energia necessária aos reagentes para que alcancem o queimador na temperatura desejada. As resistências do aquecedor do ar e do evaporador são reguladas por controladores digitais com controle PID para garantir a estabilidade do ensaio de forma independente da rede elétrica.

A rejeição de calor da chama para o queimador é avaliada através da diferença de temperatura entre entrada e saída da água de refrigeração do queimador. Essa água de refrigeração provém de um sistema auxiliar, composto por um reservatório com boia de nível, uma bomba de circulação e um trocador de calor para resfriar a água de recirculação. Assim oscilações de pressão na rede de abastecimento, e na rede elétrica foram atenuadas de forma a não impactar na estabilidade do queimador.

Na passagem entre o evaporador e o queimador está instalado o sensor de temperatura dos reagentes, do tipo PT100 classe A 1/10 em bainha de inox com 4mm de diâmetro, através do qual é realizada a avaliação da entalpia de entrada dos reagentes no queimador.

A temperatura do fluxo de água é medida a jusante e a montante do queimador por dois sensores tipo PT100 classe A 1/10, no mesmo modelo do utilizado na medição da temperatura dos reagentes. A vazão da água de refrigeração é medida pelo método gravimétrico.

Figura 11 – Esquema da bancada de teste.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

O combustível na fase líquida está armazenado em um reservatório de aço inoxidável apoiado em uma balança de precisão SHIMADZU UX4200H com resolução de 0,01g. Este reservatório é pressurizado com ar-comprimado e o fluxo de combustível para o queimador é controlado por uma válvula reguladora de pressão de precisão na alimentação de ar e um tubo capilar entre o reservatório e o evaporador. O tubo capilar foi dimensionado com 0,787mm de diâmetro (0,031”) e 12m de comprimento para atender as vazões previstas no plano de ensaios dentro da faixa de atuação do regulador de pressão.

O etanol comercializado no Brasil é regulado pela resolução ANP nº19 de 2015. Esta define o teor de água máximo admissível nas três variações possíveis do combustível. Etanol anidro combustível (EAC) 0,74%, Etanol Hidratado Combustível (EHC) 7,5% e Etanol Hidratado Combustível Premium (EHCP) 4,5%. Para este estudo foi utilizado etanol anidro PA,

com pureza mínima de 99,8% fornecido por Dinâmica Química Contemporânea LTDA. A pureza foi confirmada por ensaio de densidade utilizando balão volumétrico e balança de precisão.

O controle da razão de equivalência é obtido por análise individual das vazões de alimentação.

Os sensores de temperatura são monitorados por sistema de aquisição Keysight DAQ970A, e a calibração do offset da escala dos sensores foi realizado em banho de gelo com água destilada, os três ao mesmo tempo e na mesma profundidade.

Durante os ensaios a coleta dos pontos se deu após pelo menos dez minutos de estabilização das temperaturas de entrada e saída da água de refrigeração dentro de uma margem de 0,2°C, e da temperatura dos reagentes dentro de uma margem de 0,5°C. Cada ponto foi representado pela média das leituras dentro desse tempo de estabilização. Com isso pequenas oscilações momentâneas das vazões dos reagentes ou da água de resfriamento ficam insignificantes, bem como a variação da quantidade de energia acumulada na massa do sistema pode ser considerada constante. Neste último item, um termopar posicionado na parede externa do queimador ajudou a ter certeza da estabilidade.

A condutividade térmica da mistura dos reagentes λ_g foi avaliada segundo a equação (13) proposta por Perry&Chilton(1980)

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{ar} X_{m,ar} M_{ar}^{1/3} + \lambda_{eth} X_{m,eth} M_{eth}^{1/3} + \lambda_{H2O} X_{m,H2Oc} M_{H2O}^{1/3}}{X_{m,ar} M_{ar}^{1/3} + X_{m,eth} M_{eth}^{1/3} + X_{m,H2Oc} M_{H2O}^{1/3}} \quad (13)$$

Onde λ_i é a condutividade térmica de cada componente da mistura avaliada na temperatura dos reagentes, $X_{m,i}$ é a fração molar de cada componente da mistura e M_i é a massa molar do componente.

Por fim, a velocidade de chama adiabática e a energia de ativação são obtidas utilizando-se as equações (9) e (10), conforme apresentadas na seção 2.4.

A determinação dos coeficientes foi realizada através da aplicação de uma regressão ortogonal nos pontos experimentais com o cálculo da incerteza segundo a teoria formal da estatística, (DE MAGALHÃES, 2020).

3.2 METODOLOGIA NUMÉRICA

Os resultados obtidos pelo método de medição simultânea de velocidade de chama e energia de ativação foram comparados com os valores obtidos a partir de simulações numéricas aplicando-se mecanismos de cinética química.

Estas simulações numéricas foram conduzidas por meio do software ANSYS CHEMKIN-PRO 2019 R3, para resolver o modelo de chama adiabática estacionária 1-D com as propriedades de transporte avaliadas na média da mistura e o efeito Soret computado.

Os mecanismos selecionados para a realização deste estudo foram: LLNL (MEHL et al., 2010), San Diego (Chemical-Kinetic Mechanisms, 2016) e Konnov (CAPRIOLO; ALEKSEEV; KONNOV, 2018), conforme apresentado na Tabela 4.

O mecanismo LLNL foi desenvolvido para hidrocarbonetos mais pesados e é reconhecido como um bom mecanismo para simulação de gasolinas e similares, (JAVED et al., 2016). Os mecanismos San Diego e Konnov foram desenvolvidos para hidrocarbonetos menores e têm sido largamente aplicados em estudo com etanol.

Tabela 4 – Características dos mecanismos utilizados

Mecanismo	Espécies	Reações
San Diego	57	268
Konnov	119	1419
LLNL	323	1486

Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Revisando os artigos de medição de velocidade laminar de combustíveis nota-se grande dispersão nos parâmetros de ajuste da malha adaptativa utilizada na aplicação dos mecanismos. Portanto, foi realizado um estudo prévio variando estes parâmetros de acordo as configurações apresentadas na Tabela 5 , para identificar a influência destes no resultado da velocidade de chama laminar adiabática e na temperatura dos gases queimados.

Tabela 5 – Parâmetros da malha adaptativa utilizados na solução dos mecanismos.

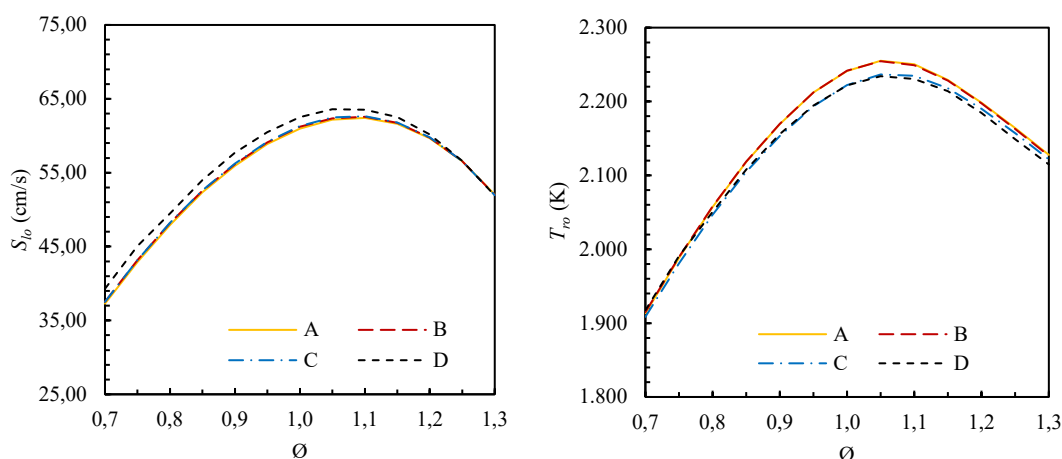
Grupo de parâmetros	Gradiente	Curvatura	Limite de pontos da malha
A	0.01	0.01	2000
B	0.02	0.02	2000
C	0.02	0.10	1000
D	0.10	0.50	250

Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Inicialmente os parâmetros de ajuste de malha previstos na Tabela 4 foram avaliados através do mecanismo San Diego, com temperatura inicial de 358K. A Figura 12 apresenta o efeito da variação dos parâmetros GRAD e CURV sobre a velocidade de chama laminar adiabática e sobre a temperatura de chama adiabática como funções da razão de equivalência.

Na Figura 12(a) é apresentada a velocidade de chama laminar adiabática calculada para as razões de equivalência entre 0,7 e 1,3, onde é possível notar que o ajuste de malha mais grosseiro apresentou um resultado de velocidade de chama cerca de 2cm/s maior do que as outras configurações para razões de equivalência até 1,0. Para misturas mais ricas nota-se um decremento progressivo no desvio até a convergência de valores para $\Phi \geq 1,2$. As outras três configurações apresentaram resultados similares entre si.

Figura 12 – Teste de malha.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

A Figura 12(b) apresenta a temperatura dos produtos da combustão adiabática em função da mesma faixa de razão de equivalência calculada a partir das quatro configurações. É possível notar que as duas configurações mais grosseiras (C e D) apresentam uma faixa de descolamento dos resultados das malhas mais refinadas (A e B), com um resultado inferior de temperatura entre a razões de equivalência de 0,9 a 1,15. As duas malhas mais refinadas apresentam resultados similares em toda faixa calculada.

Assim os conjuntos de parâmetros de malha A e B apresentaram resultados similares e satisfatórios, porém o conjunto A demandou de 3 a 5 vezes mais tempo computacional, conforme a razão de equivalência. Essa maior demanda é explicada pelo número de nós da

malha gerada, que foi em média o dobro de nós para o conjunto A em relação ao B, conforme pode ser visto na Tabela 5.

Como pode ser visto, o conjunto B apresentou resultados similares ao conjunto A, porém com esforço computacional similar ao conjunto C.

Portanto, todos os resultados apresentados na próxima seção foram calculados com a configuração B.

Após a seleção da malha, as simulações foram conduzidas em uma faixa de temperatura inicial de 358K a 600K e razão de equivalência entre 0,7 e 1,3. Como combustível foi considerado o etanol comercial mais puro no mercado, com 99,8 % de concentração mássica em água. A pressão foi mantida constante em 1 bar.

Tabela 6 – Impacto dos parâmetros da malha adaptativa sobre o número de pontos calculados.

Conjunto de parâmetros	Número médio de pontos da malha
A	1737
B	877
C	708
D	141

Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

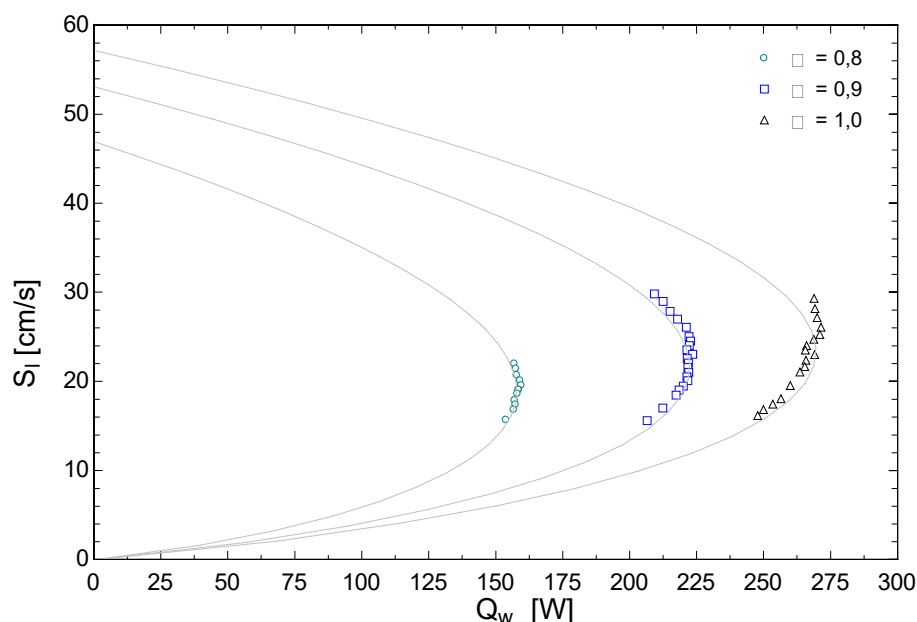
A velocidade de chama laminar adiabática do etanol foi avaliada pelos três mecanismos dentro da mesma faixa de razão de equivalência, 0,7 a 1,3, em intervalos de 0,05, com temperatura inicial dos reagentes de 358K .

A mesma avaliação foi repetida para temperaturas iniciais de 400, 453, 500, 550 e 600K de forma a possibilitar o cálculo da energia de ativação segundo o método descrito na seção 2.4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios foram efetuados conforme a metodologia exposta, para as razões de equivalência com excesso de ar foi possível variar a velocidade dos reagentes entre os limites de planicidade da chama, já para a relação estequiométrica a velocidade superior ficou limitada pela vazão máxima do sistema de alimentação de combustível. Os pontos coletados aparecem na Figura 13 junto com as curvas geradas a partir dos valores de energia de ativação e velocidade de chama adiabática aplicados na equação (9).

Figura 13 – Velocidade de chama laminar em função da energia extraída do queimador.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

O resultado do cálculo dos coeficientes a e b a partir da regressão ortogonal, bem como de E_a e S_{lo} a partir das equações (9) e (10), está registrado na Tabela 7 – Resultados do processamento dos dados experimentais.. Também consta na tabela o cálculo da incerteza da regressão propagada para os resultados de interesse dentro de um intervalo de confiança de 95%. Uma revisão das planilhas de cálculo das vazões para realização do ensaio demonstrou um erro sistemático na interpretação da vazão mássica de ar, o que gerou um desvio dos valores reais da razão e equivalência em relação aos valores objetivo, por isso na tabela aparecem os valores alvo da razão de equivalência Φ e, também, o valor realizado $\bar{\Phi}$. Para efeito de clareza nas explicações os conjuntos de dados serão referenciados pelo valor alvo.

Na tabela nota-se que as incertezas relativas ficaram mais baixas para ϕ 0,9, da ordem de 1,0 e 1,3% para velocidade de chama e energia de ativação respectivamente. E ficaram mais altas para ϕ 0,8 com 2,0 e 2,4% de erro. Já a mistura estequiométrica apresentou erro de 1,3% para velocidade de chama e 1,6% para energia de ativação.

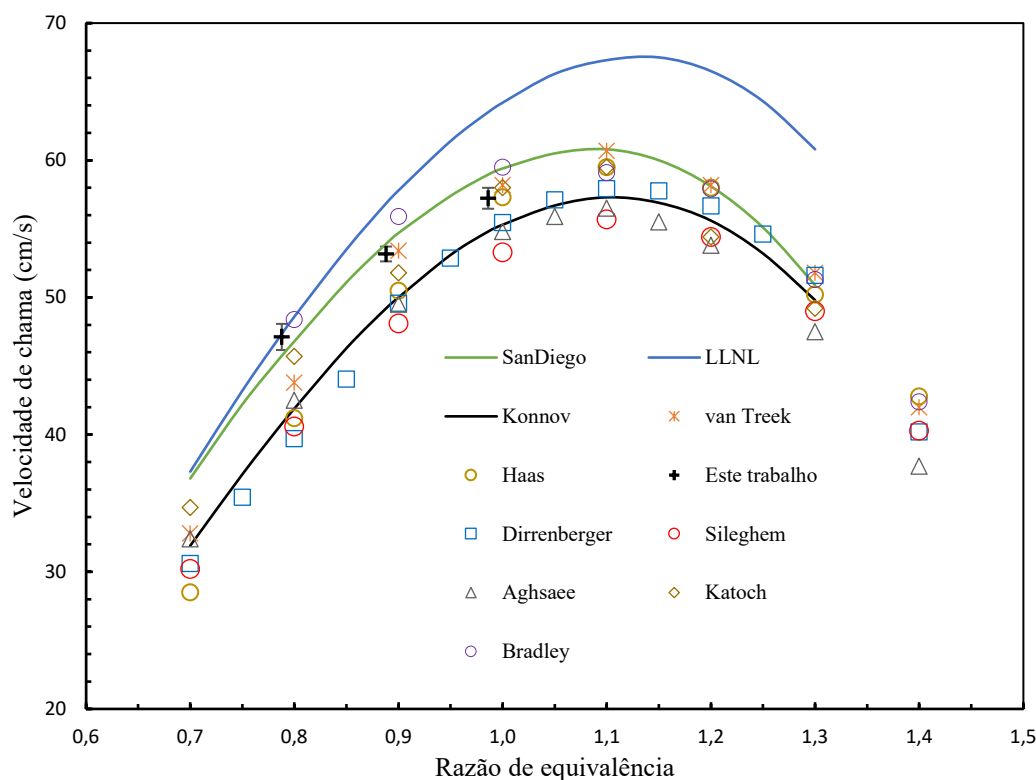
Tabela 7 – Resultados do processamento dos dados experimentais.

Φ	$\bar{\Phi}$	a	b	T_{ro}	E_a	uE_a	S_{lo}	uS_{lo}
				K	kJ/mol	kJ/mol	cm/s	cm/s
0,8	0,788	7,827	0,856	2261	294,3	7,1	47,1	0,95
0,9	0,888	6,602	0,977	2410	264,6	3,4	53,1	0,54
1,0	0,986	6,239	1,051	2549	264,4	4,1	57,2	0,76

Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Estes resultados para velocidade de chama laminar adiabática, bem como os resultados das simulações com os mecanismos de cinética química elencados na Tabela 4, são comparados graficamente na Figura 14 com os resultados publicados nos trabalhos selecionados e descritos na Tabela 3.

Figura 14 – Comparação dos resultados de velocidade de chama laminar experimentais e numéricos com os resultados da literatura.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Nota-se de imediato a grande dispersão dos resultados experimentais, que é da ordem de 18% para razões de equivalência inferiores à estequiométrica, 15% na região de estequiometria e tende a 10% nas misturas mais ricas.

Os mecanismos desenvolvidos para etanol, San Diego e Konnov, apresentam boa adesão aos pontos experimentais. Já o mecanismo LLNL, que foi desenvolvido para *surrogates* de gasolina, superestima a velocidade de chama do etanol para razões de equivalência superiores a 0,9, justamente onde os experimentos e os outros mecanismos tendem a convergir nos resultados.

Com um olhar mais atento à faixa de razão de equivalência que foi experimentada nota-se na Tabela 8 que o maior desvio por parte dos mecanismos foi de 12,2% para ϕ 1,0 com o mecanismo LLNL, seguido de -11,1% para ϕ 0,8 com o mecanismo Konnov. Já por parte dos experimentos de outros autores o maior desvio foi de -15,7% para ϕ 0,8 encontrado por Dirrenberger, seguido de -13,8% na mesma razão de equivalência encontrado por Sileghem, ambos realizados pelo método *Heat Flux*. Em um somatório simples dos módulos dos erros percentuais os resultados encontrados por Katoch com o método do canal divergente são os que mais se aproximam deste trabalho.

Tabela 8 – Diferença percentual relativa aos dados experimentais.

Φ	Mecanismos					Experimentais				
	SanDiego	LLNL	Konnov	Dirrenberger	Sileghem	Aghsae	Katoch	Haas	van Treek	Bradley
0,8	-0,7	3,1	-11,1	-15,7	-13,8	-9,8	-3,0	-12,6	-7,0	2,7
0,9	2,9	8,7	-6,0	-6,8	-9,5	-6,9	-2,6	-5,0	0,4	5,1
1	3,8	12,2	-3,4	-3,1	-6,9	-4,2	1,3	0,1	1,7	4,0

Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

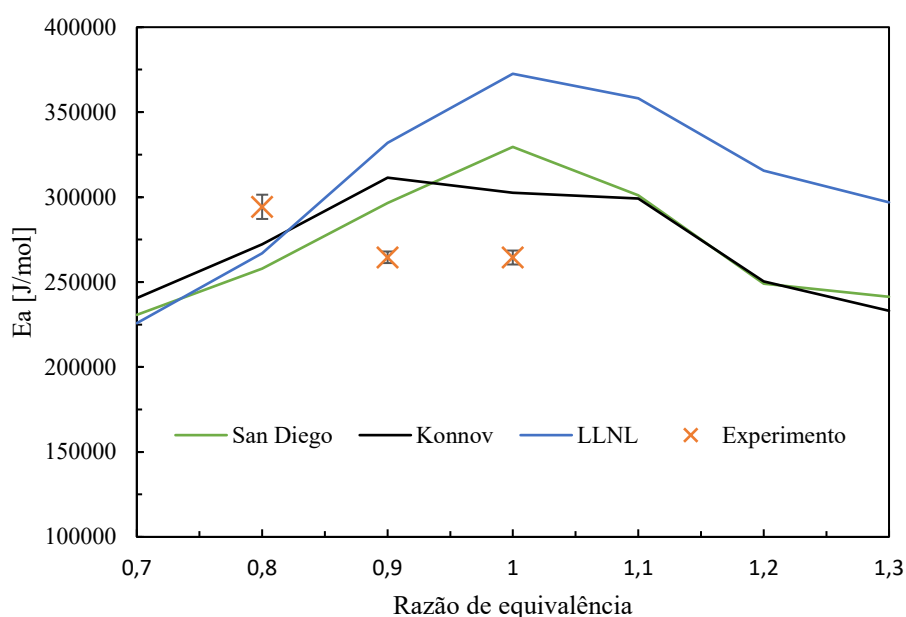
Também é possível notar que os resultados experimentais deste trabalho e dos trabalhos de Katoch e de Bradley apresentam boa aderência com o resultado do mecanismo San Diego, enquanto os outros resultados experimentais têm melhor aderência ao mecanismo Konnov.

Os valores de energia de ativação global aparente, resultantes dos experimentos que estão declarados na Tabela 7, foram somados ao conjunto de valores calculados a partir da simulação com os mecanismos de cinética química para formar a Figura 15, onde são ordenados pela razão de equivalência.

Esses valores numéricos surgiram da simulação da velocidade laminar de chama adiabática para temperaturas iniciais de 358 até 600K e posterior análise da dependência desta com a temperatura de combustão adiabática, conforme a equação (6).

Os valores absolutos da energia de ativação aparente, tanto numéricos como experimentais, ficaram dentro de uma mesma ordem de grandeza para ϕ 0,8 e 0,9. Apenas para a relação estequiométrica e superiores que o mecanismo LLNL divergiu e apresentou valores 15 a 25% superiores aos outros.

Figura 15 – Comparação dos resultados de energia de ativação aparente.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Interessante notar que tanto o resultado experimental como os resultados do mecanismo Konnov na faixa $0,9 \leq \phi \leq 1,1$ demonstram um mínimo na região próxima à estequiométrica, com tendência a aumentar a energia de ativação aparente conforme a mistura fica mais pobre. Esse comportamento está totalmente de acordo com o que foi encontrado nos experimentos com metano de Francisco; Oliveira (2018) já relatado na seção 2.5, e com os resultados de Gu et al. (2000) também para metano, porém este com os valores encontrados a partir do método descrito na seção 2.4.

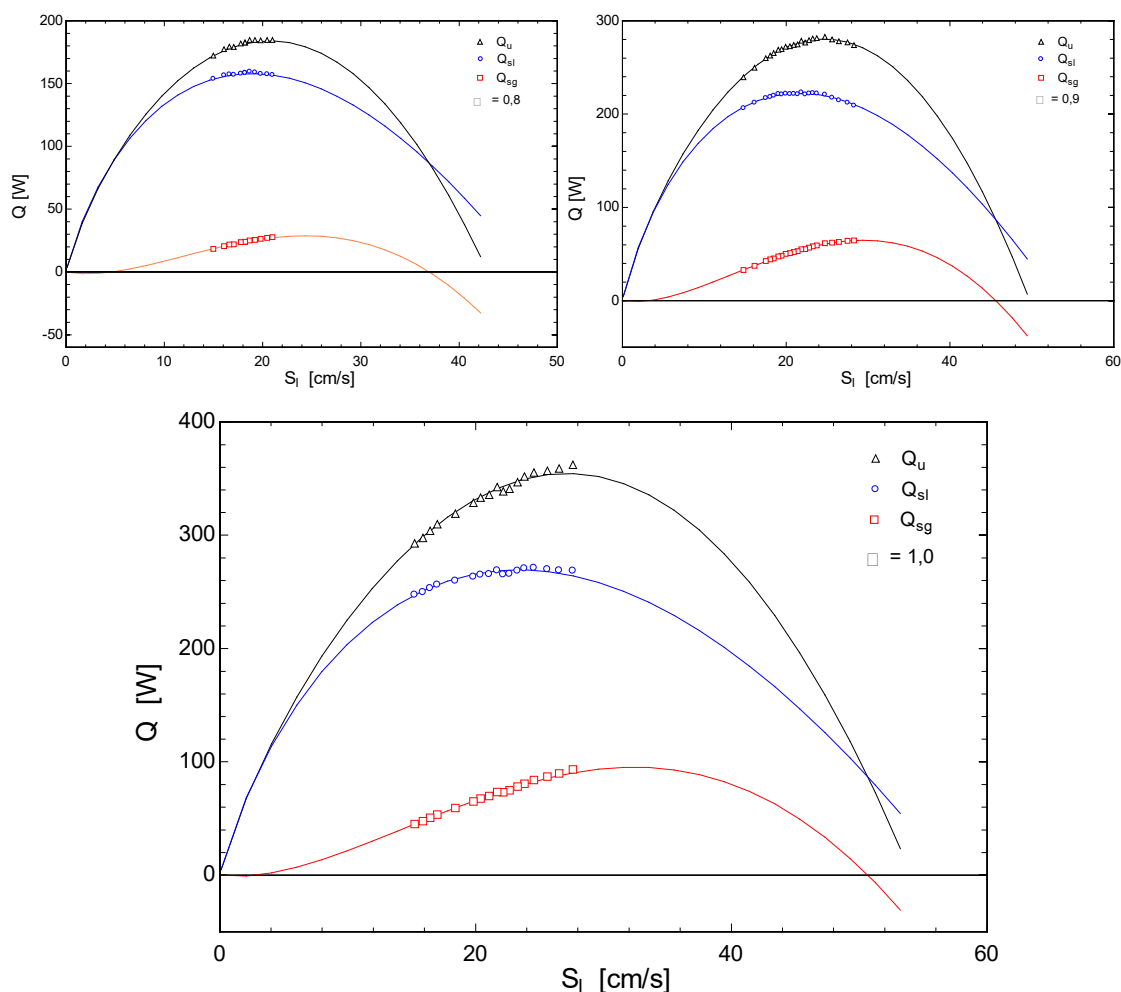
Por outro lado, os mecanismos LLNL e San Diego em toda extensão de razão de equivalência, mais o mecanismo Konnov nos extremos da escala, apresentaram um comportamento inverso, com tendência a um ponto de máximo próximo à estequiometria, e diminuição da energia de ativação aparente quando há excesso de qualquer um dos reagentes.

Este comportamento também foi verificado nas simulações para n-heptano e iso-octano em Han et al. (2020) e para metano, etano e propano em Han et al. (2019) usando tanto o LLNL como outros mecanismos.

Isso por si só demonstra que mais estudos experimentais são necessários para entender o cálculo da energia de ativação global aparente a partir de mecanismos. Tanto que diz respeito aos mecanismos em si, como sobre a metodologia empregada para identificar a energia de ativação a partir deles. Aquele que lê a declaração de Law (2006, p. 67) que diz que a energia de ativação é o salto de entalpia total entre os reagentes e seus respectivos complexos ativados não poderia imaginar encontrar os resultados experimentais de Mitu et al. (2017), onde foi encontrado influência da espécie inerte diluidora na energia de ativação do metano.

Voltando a atenção para o método experimental, o modelamento assintótico nos permite extrair mais informações pertinentes ao método de ensaio, que nos ajudam a entender as interações termodinâmicas entre o queimador e a chama.

Figura 16 – Balanço de energia na matriz porosa em função da velocidade de chama .



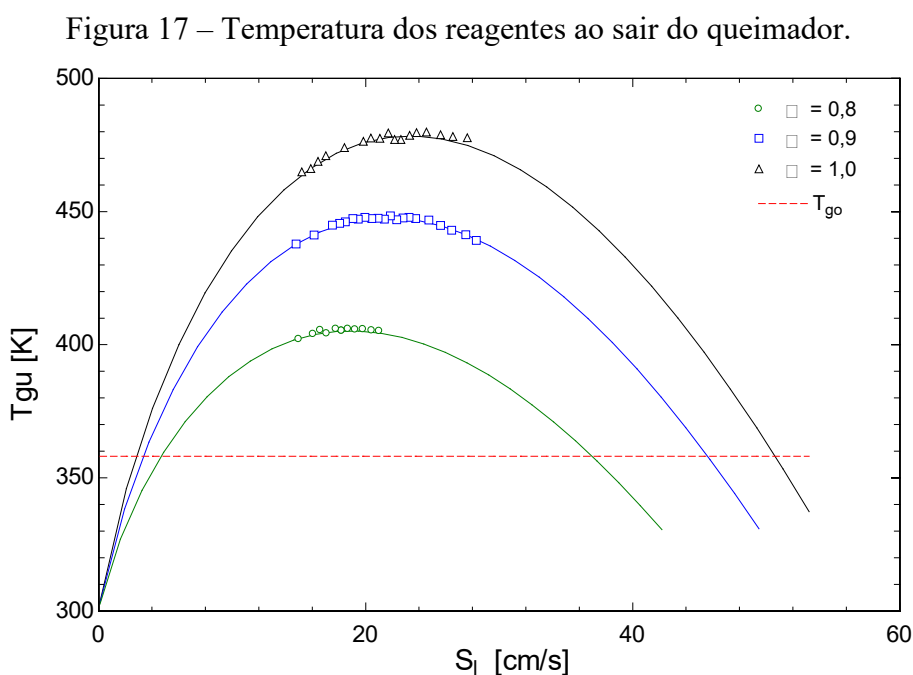
Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Na Figura 16 podemos observar os fluxos de calor entre a chama e o queimador Q_u , queimador e os reagentes Q_{sg} e entre o queimador e a água de resfriamento Q_{sl} para as três razões de equivalência. Com destaque para a relação estequiométrica.

Onde os símbolos representam os valores calculados para cada ponto experimental e as linhas representam o comportamento calculado a partir dos resultados de velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação aparente aplicados na equação (9) e respectivos balanços de energia.

Podemos notar que para velocidades menores a perda de calor para a água é mais intensa, porém, conforme aumenta a velocidade do escoamento dos reagentes, o coeficiente de convecção começa a aumentar e há mais energia transferida para a mistura, diminuindo a rejeição para água de resfriamento.

Vale lembrar que $Q_u = Q_{sg} + Q_{sl}$ e, embora poderia se esperar que no caso da velocidade de chama adiabática o calor trocado fosse igual a zero, na Figura 17 podemos verificar que nas velocidades limítrofes a temperatura dos reagentes na saída da matriz está abaixo da temperatura dos reagentes proposta para o ensaio. Isso ocorre porque a água de resfriamento é alimentada com vazão fixa e temperatura abaixo da temperatura dos reagentes. Então, nos casos em que a troca de calor entre a chama e o queimador é muito pequena, a água acaba retirando uma quantidade maior de energia térmica, proveniente do fluxo de reagentes.

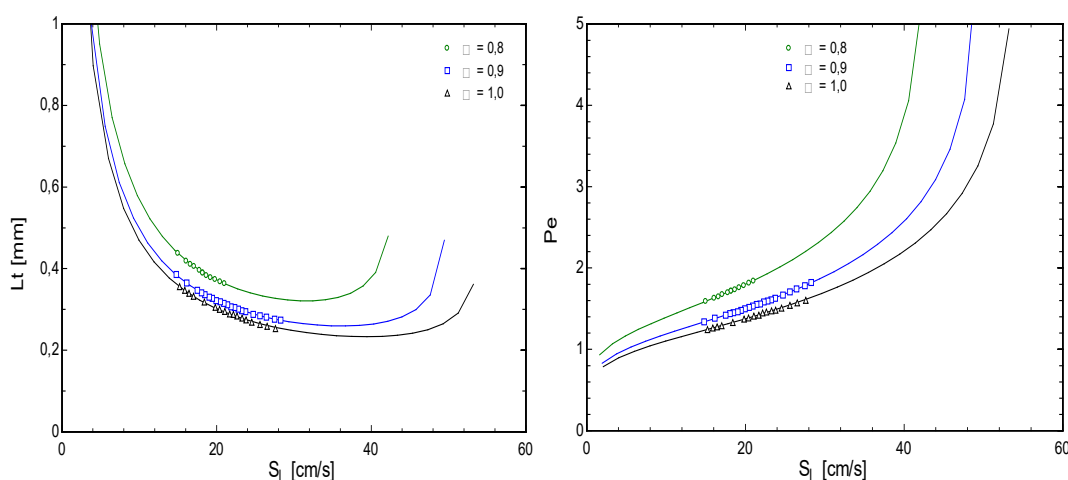


Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Outras duas informações que extraímos do método são a distância de estabilização da chama sobre o queimador e o número de Peclet, neste caso comparando a taxa de transferência de calor advectiva com a taxa de difusão do calor sobre fluxo dos reagentes. Ambos estão registrados na Figura 18, a distância à esquerda e o número de Peclet à direita.

Da mesma forma que nas figuras anteriores, os pontos são os resultados calculados a partir dos pontos experimentais, e as linhas são geradas a partir da solução do equacionamento. É sempre importante frisar este detalhe pois, o fato dos pontos estarem todos sobre as linhas significa que não houve divergência na solução.

Figura 18 – Distância entre a zona de reações e a superfície do queimador e número de Peclet



Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

Analisando o lado esquerdo da figura podemos notar que existe uma velocidade mínima dos reagentes praticamente igual para as três razões de equivalência, embora os fluxos e energia sejam diferentes. Também fica evidente que conforme aumentamos o fluxo mássico, o aumento da energia térmica disponível faz com que a chama se aproxime cada vez mais da superfície do queimador, mesmo que a velocidade de saída dos gases seja maior.

Ao analisar o lado direito da figura vemos um comportamento do número de peclet de acordo com o que já foi relatado para metano e biogás nos trabalhos de Francisco e Oliveira (2018) e (2020) respectivamente. Chama a atenção que para as razões de equivalência de 0,8 e 0,9 o limite de estabilidade superior da chama se deu com aproximadamente o mesmo número de Peclet. No ensaio com razão estequiométrica, cujo aparato experimental não permitiu atingir a condição de chama celular, o número de Peclet não atingiu o valor máximo das outras misturas.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho demandou grande esforço para o desenvolvimento de uma bancada experimental que permitisse o estudo dos parâmetros de combustão de misturas homogêneas de combustíveis líquidos com ar, gerando algumas considerações a seu respeito:

1 – O sistema de alimentação de ar de combustão limpo e dosado funcionou com excelente estabilidade graças a qualidade do controlador de vazão mássica empregado, porém a temperatura de pré-aquecimento do ar sofria grande influência do ciclo de trabalho do compressor de ar e das intempéries, e só foi possível estabilizá-la com a calibração de um controlador PID para controle das resistências de aquecimento.

2 – O sistema de alimentação de combustível com sistema de dosagem por tubo capilar funcionou com boa estabilidade dentro de uma faixa de vazões de interesse, para trabalhar em faixas mais largas se faz necessário alterar o comprimento do capilar sob pena de instabilidade em baixas vazões ou excesso de difusão gasosa no combustível em altas vazões.

3 – O evaporador e misturador dos reagentes só atingiu estabilidade de funcionamento que permitisse a execução de experimentos após garantirmos uma superfície interação entre combustível líquido e o ar que fosse grande o suficiente para a garantir a transferência de massa por difusão. Modelos que forçavam a mudança de fase com grande fluxo de calor se mostraram demasiadamente instáveis.

4 – O total isolamento térmico destes sistemas e do queimador, aliado ao emprego dos sensores de temperatura com a menor incerteza de medição disponível no mercado garantiram alta repetibilidade e baixa incerteza propagada para o resultado de velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global aparente quando comparada com outros ensaios que utilizaram o mesmo método sem isolamento adicional ao previsto pelo fabricante e com sensores de temperatura do tipo termopar.

5 – Os parâmetros de combustão do etanol foram mensurados pelo método de medição simultânea de velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global aparente, sendo encontradas as velocidades de $57,2 \pm 0,76$ cm/s para $\Phi=1,0$, $53,1 \pm 0,54$ cm/s para $\Phi=0,9$ e $47,1 \pm 0,95$ cm/s para $\Phi=0,8$. Os valores de energia de ativação encontrados foram de $264,4 \pm 4,1$ kJ/mol para $\Phi=1,0$, $264,6 \pm 3,4$ kJ/mol para $\Phi=0,9$ e $294,3 \pm 7,1$ kJ/mol para $\Phi=0,8$. Os resultados foram comparados com os valores experimentais de velocidade de chama laminar adiabática disponíveis na literatura e verificou-se boa adesão do método à margem de dispersão já existente.

6 – Foi identificado na literatura os mecanismos de cinética química completa mais recentes para análise do etanol, mais um mecanismo utilizado para misturas de gasolina com ou sem etanol. Os dois primeiros apresentaram boa adesão aos valores de velocidade de chama laminar experimental, com destaque para o mecanismo San Diego que apresentou melhor adesão aos resultados deste trabalho. O mecanismo para gasolina, LLNL, apresentou razoável adesão para misturas pobres, porém com grande divergência acima da estequiometria. O mecanismo Konnov apresenta boa adesão aos resultados experimentais que subestimam a velocidade de chama do etanol.

7 – A medição de energia de ativação global aparente por meio de mecanismos de cinética química é um tema que carece de estudo, pois entrega valores com ordem de grandeza razoável, mas com comportamento questionável diante da variação da razão de equivalência.

8 - O presente trabalho mostrou que é possível medir a velocidade de chama laminar adiabática de combustíveis líquidos com um queimador do tipo McKenna associado ao método de medição simultânea de velocidade de chama laminar adiabática e energia de ativação global aparente. Mostrou também que esse método apresenta resultados alinhados com os métodos mais modernos de medição de velocidade de chama, oferecendo um necessário contraponto aos métodos baseados em modelos simplistas.

Recomenda-se para o futuro uma análise sobre os coeficientes e condições de aplicação dos mecanismos de cinética química para entender melhor o comportamento destes na inferência da energia de ativação.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Como em qualquer trabalho científico, muitas questões surgiram a partir deste estudo. Há que se ponderar sobre suas relevâncias, mas entende-se como boa contribuição à comunidade o seguimento dos estudos em algumas linhas complementares listadas a seguir:

1 – Realizar mais ensaios com razão de equivalência distintas para completar a curva de tendência da velocidade de chama laminar adiabática em função da razão de equivalência.

2 – Realizar ensaios com diferentes graus de diluição do etanol com água para verificar sua influência sobre a velocidade de chama.

3 – Realizar um estudo de sensibilidade dos parâmetros do mecanismo de cinética química sobre o cálculo da energia de ativação para tentar compreender melhor o seu comportamento com a variação da razão de equivalência.

4 – Repetir estes ensaios com um analisador de gases na descarga, e comparar com a composição de descarga apresentada pelos mecanismos.

5 – Realizar ensaios com substitutos de gasolina com diferentes taxas de diluição de etanol para identificar o seu comportamento como aditivo na combustão de outros hidrocarbonetos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- ATEF, N. et al. A comprehensive iso-octane combustion model with improved thermochemistry and chemical kinetics. **Combustion and Flame**, v. 178, p. 111–134, 2017.
- BADAWY, T.; WILLIAMSON, J.; XU, H. Laminar burning characteristics of ethyl propionate, ethyl butyrate, ethyl acetate, gasoline and ethanol fuels. **Fuel**, v. 183, 2016.
- BOTHA, J. P.; SPALDING, D. B. The laminar flame speed of propane / air mixtures with heat extraction from the flame. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A**, v. 225, n. 1951, p. 71–96, 1954.
- BRADLEY, D.; LAWES, M.; MORSY, M. E. Flame speed and particle image velocimetry measurements of laminar burning velocities and Markstein numbers of some hydrocarbons. **Fuel**, v. 243, n. November 2018, p. 423–432, 2019.
- BRANDENBURG, A.; HAUGEN, N. E. L.; BABKOVSKAIA, N. Turbulent front speed in the Fisher equation: Dependence on Damköhler number. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 83, n. 1, p. 1–8, 2011.
- CAPRIOLO, G.; ALEKSEEV, V. A.; KONNOV, A. A. An experimental and kinetic study of propanal oxidation. **Combustion and Flame**, v. 197, p. 11–21, 2018.
- CURRAN, H. J. et al. A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. **Combustion and Flame**, v. 114, n. 1–2, p. 149–177, 1998.
- CURRAN, H. J. Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 1, p. 57–81, 2019.
- DANIELS, F. Journal of the American Chemical Society: Editorial. **Annual Review Physical Chemistry**, v. 1, p. 233–270, 1950.
- DE MAGALHÃES, W. F. Uncertainty calculation of quantities obtained by least squares regression of linearized physical-chemical models, a statistical and metrological approach. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 5, p. 1253–1277, 2020.
- DIRRENBERGER, P. et al. Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol. **Fuel**, v. 115, p. 162–169, jan. 2014.
- DU, C. et al. Hydrogen production by steam-oxidative reforming of bio-ethanol assisted by Laval nozzle arc discharge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 10, p. 8318–8329, 2012.
- EGOLFOPOULOS, F. N. et al. Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 43, p. 36–67, 2014.
- 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.
- EISAZADEH-FAR, K. et al. Laminar burning speeds of ethanol/air/diluent mixtures. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 1, p. 1021–1027, 2011.

ELDEEB, M. A.; AKIH-KUMGEH, B. Recent trends in the production, combustion and modeling of furan-based fuels. **Energies**, v. 11, n. 3, p. 1–47, 2018.

ENG, J. A.; ZHU, D. L.; LAW, C. K. On the structure, stabilization, and dual response of flat-burner flames. **Combustion and Flame**, v. 100, n. 4, p. 645–652, 1995.

FOGLA, N.; CRETA, F.; MATALON, M. The turbulent flame speed for low-to-moderate turbulence intensities: Hydrodynamic theory vs. experiments. **Combustion and Flame**, v. 175, p. 155–169, 2017.

FRANCISCO, R. **Desenvolvimento de Método de Medição Simultâneo de Velocidade de Chama Laminar e Energia de Ativação Aparente e Aplicação em Misturas Combustíveis com Baixo Poder Calorífico**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2014.

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, 2020.

FRENKLACH, M. et al. GRI-Mech—an optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion. **Gas Research Institute topical report, Gas Research Institute, Chicago**, 1995.

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

GIANNAKOPOULOS, G. K. et al. The curvature Markstein length and the definition of flame displacement speed for stationary spherical flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n. 1, p. 737–743, 2015.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. **Combustion**. 4th. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2008.

GUARAGNI, G. V. **Análise computacional de transferência de massa por difusão entre vapor de gasolina e ar em um misturador para um queimador de chama laminar**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica). Universidade do estado de Santa Catarina, Joinville, 2018.

GÜLDER, Ö. L. Laminar burning velocities of methanol, ethanol and isooctane-air mixtures. **Symposium (International) on Combustion**, v. 19, n. 1, p. 275–281, 1982.

HAAS, R.; HERMANN, E. Measurements of the Laminar Burning Velocity of Ethanol-Water-Air Mixtures. **OWI Oel-Waerme-Institut GmbH**, p. 6, 2015.

HAN, X. et al. Over-rich combustion of CH₄, C₂H₆, and C₃H₈ +air premixed flames investigated by the heat flux method and kinetic modeling. **Combustion and Flame**, v. 210, p. 339–349, 2019.

HAN, X. et al. Temperature dependence of the laminar burning velocity for n-heptane and iso-octane/air flames. **Fuel**, v. 276, n. April, p. 118007, 2020.

HINTON, N. et al. Aqueous ethanol laminar burning velocity measurements using constant volume bomb methods. **Fuel**, v. 214, n. November 2017, p. 127–134, 2018a.

HINTON, N. et al. Aqueous ethanol laminar burning velocity measurements using constant volume bomb methods. **Fuel**, v. 214, n. July 2017, p. 127–134, 2018b.

JAVED, T. et al. Ignition studies of n-heptane/iso-octane/toluene blends. **Combustion and Flame**, v. 171, 2016.

JIANG, Y. et al. Laminar burning characteristics of 2-MTHF compared with ethanol and isooctane. **Fuel**, v. 190, p. 10–20, 2017.

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, 2018a.

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

KAUFMAN, F. Chemical kinetics and combustion: Intricate paths and simple steps. **Symposium (International) on Combustion**, v. 19, n. 1, p. 1–10, 1982.

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 Science**, v. 68, p. 197–267, 2018.

KONNOV, A. A.; MEUWISSEN, R. J.; DE GOEY, L. P. H. The temperature dependence of the laminar burning velocity of ethanol flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 1, p. 1011–1019, 2011.

KUN-BALOG, A.; SZTANKÓ, K.; JÓZSA, V. Pollutant emission of gaseous and liquid aqueous bioethanol combustion in swirl burners. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 896–903, 2017.

LAW, C. K. (PRINCETON, U. **Combustion Physics**. [s.l.] Cambridge University Press, 2006.

LEPLAT, N. et al. Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 4, p. 705–725, 2011.

LIANG, J. et al. Experimental and numerical studies on laminar premixed flames of ethanol-water-air mixtures. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 7, p. 4754–4761, 2014.

LIAO, S. Y. et al. Determination of the laminar burning velocities for mixtures of ethanol and air at elevated temperatures. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, n. 2–3, p. 374–380, 2007.

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

LIÑÁN, A. The asymptotic structure of counterflow diffusion flames for large activation energies. **Acta Astronautica**, v. 1, n. 7–8, p. 1007–1039, 1974.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: Perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v. 51, n. 2, p. 60–79, 2008.

MEHL, M. et al. Detailed Kinetic Modeling of Low-Temperature Heat Release for PRF Fuels in an HCCI Engine. **SAE Technical Paper Series**, v. 1, 2010.

- MILLÁN-MERINO, A. et al. A multipurpose reduced mechanism for ethanol combustion. **Combustion and Flame**, v. 193, p. 112–122, 2018.
- MITU, M. et al. Inert gas influence on the laminar burning velocity of methane-air mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 440–448, 2017.
- OLM, C. et al. Development of an Ethanol Combustion Mechanism Based on a Hierarchical Optimization Approach. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 48, n. 8, p. 423–441, 2016.
- 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.
- PEREIRA, I. L. G. et al. DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 137, n. 10, 2018.
- RUOSO, A. C. et al. Análise energética e economica da utilização do etanol hidratado. v. 17, n. 34, p. 220–239, 2020.
- SANTOS, M. P. **Simulação numérica da transferência de massa por difusão entre diferentes espécies químicas através da fluidodinâmica computacional**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica). Universidade do estado de Santa Catarina, Joinville, 2018.
- SAXENA, P.; WILLIAMS, F. A. Numerical and experimental studies of ethanol flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31 I, n. 1, p. 1149–1156, 2007.
- SEMENOV, N. N. **Thermal Theory of Combustion and Explosion iii. Theory of Normal Flame Propagation**. [s.l: s.n.]. v. 24
- SILEGHEM, L. et al. Laminar burning velocities of primary reference fuels and simple alcohols. **Fuel**, v. 115, p. 32–40, 2014.
- SPALDING, D. B. A Theory of Inflammability Limits and Flame-Quenching. **Proc. Roy. Soc. A.**, v. 240, n. 1220, p. 83–100, 1957.
- SPALDING, D. B.; YUMLU, V. S. Experimental demonstration of the existence of two flame speeds. **Combustion and Flame**, v. 3, n. C, p. 553–556, 1959.
- TANG, Q.; WANG, M.; YOU, X. Measurements of sooting limits in laminar premixed burner-stabilized stagnation ethylene, propane, and ethylene / toluene flames. **Fuel**, v. 235, n. July 2018, p. 178–184, 2019.
- TRAN, L. S. et al. An experimental and modeling study of the combustion of tetrahydrofuran. **Combustion and Flame**, v. 162, n. 5, p. 1899–1918, 2015.
- URNS, S. **Introdução à Combustão - Conceitos e aplicações**. [s.l: s.n.].
- 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, 2011.
- VAN TREET, L. et al. Experimental and modelling study of laminar burning velocity of aqueous ethanol. **Fuel**, v. 257, n. July, p. 116069, 2019.

VRANCKX, S. et al. Role of peroxy chemistry in the high-pressure ignition of n-butanol - Experiments and detailed kinetic modelling. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 8, p. 1444–1455, 2011.

WILLIAMS, F. A. **Combustion Theory**, (1985). [s.l: s.n.].

YATES, A.; BELL, A.; SWARTS, A. Insights relating to the autoignition characteristics of alcohol fuels. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 83–93, 2010.

ZELDOVICH, Y. B.; BARENBLATT, G. I. Theory of flame propagation. **Combustion and Flame**, v. 3, p. 183–188, 1959.

ZENG, M. et al. Experimental and kinetic modeling study of laminar premixed decalin flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 36, n. 1, p. 1193–1202, 2017.

ZHUANG, Y.; HONG, G. Primary investigation to leveraging effect of using ethanol fuel on reducing gasoline fuel consumption. **Fuel**, v. 105, p. 425–431, 2013.