

VAPORIZAÇÃO E COMBUSTÃO DE GOTAS PARTE II - CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

Aldélio Bueno Caldeira

Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais
Instituto Militar de Engenharia

Albino José Kalab Leiroz

Departamento de Engenharia Mecânica – POLI/ COPPE
Universidade Federal do Rio de Janeiro

A literature review on droplet interaction effects during vaporization and combustion of fuels under subcritical conditions is presented in the current work situating different aspects of the phenomena. Although focused multi-droplets works, the review also encompasses some isolated droplets studies for completeness of discussion. It is stressed that the small and large scales the phenomena impose limiting a factor for experimental, theoretical or pure numerical approaches.

1. Introdução

“Combustão envolve a rápida conversão de energia química em calor sensível” (Borman e Ragland, 1998). Apesar desta definição não ser precisa, a mesma se aplica a um importante campo do conhecimento que tem desafiado a Humanidade desde os seus primórdios e que certamente continuará merecendo a atenção do homem durante a sua existência.

Na história da Humanidade, a combustão sempre esteve presente. Na pré-história o homem, inicialmente, assim como os animais, temia o fogo. Porém, a aproximadamente 30000 anos atrás, o homem passou a dominar o fogo. O que proporcionou a possibilidade de benefícios como o cozimento de alimentos, o aquecimento nos dias de baixas temperaturas e, posteriormente, a manufatura de objetos metálicos, com o advento da incipiente metalurgia.

Na antiguidade os gregos estabeleceram em sua ciência que os elementos fundamentais do mundo eram água, ar, terra e fogo. Contudo, não só na ciência mas também na religião o fogo se fez presente. Não raros foram os povos que acreditavam na divindade do fogo. Na mitologia grega, o fogo foi roubado dos deuses por Prometeus e dado ao homem.

Ao longo do tempo o aprimoramento dos conhecimentos sobre combustão propiciou a invenção de diversas máquinas, produtos e processos, culminando na revolução industrial do século XVIII, com a introdução das máquinas à vapor como meio de produção.

No século XIX os motores de combustão interna começaram a ser desenvolvidos sendo de grande relevância os trabalhos de Lenoir, 1860, Otto, 1876, e Diesel, 1893, os quais deram origem aos ciclos padrão a ar que recebem, respectivamente, seus nomes.

Somente no século XX a Teoria de Combustão se estabeleceu como ciência, agregando os conhecimentos de Química, Termodinâmica, Mecânica dos Fluidos e Transferência de Calor e Massa.

Na atualidade, o conhecimento dos fenômenos de combustão tem merecido atenção especial não somente pela gama de equipamentos, como por exemplo: motores alternativos de combustão interna, turbinas à gás, motores de foguetes, fornos e fogões. Vale ainda mencionar serviços que tem em sua base processos de combustão, como por exemplo: geração de energia elétrica e aquecimento predial, como também a crescente necessidade de preservação do meio ambiente. Assim sendo, o desafio para ciência e a engenharia da combustão é desenvolver sistemas e equipamentos energeticamente mais eficientes, com baixo consumo de combustível, mais seguros, com baixo custo e com baixas emissões de poluentes. Outro grande desafio ambiental é o combate aos incêndios, principalmente, os florestais, os industriais e os em poços de petróleo.

A fim de se incrementar o processo de combustão dois métodos são muito utilizados: o primeiro consiste em aumentar a quantidade de energia térmica fornecida a mistura combustível-oxidante, e o segundo, consiste em melhorar a mistura, aumentando a área de contato entre o combustível e o oxidante. No segundo método se enquadram a utilização de *sprays* fluidos e sólidos.

O estado físico tanto do combustível como do oxidante são de elevada importância para a combustão, posto que, quanto menor o estado de agregação da matéria mais facilmente o combustível e o oxidante se misturam favorecendo a reação química de combustão.

Ao se estudar os processos de combustão duas classes se abrem quando se enfoca a mistura de combustível com o oxidante. Uma classe denominada combustão pré-misturada, a qual ocorre quando o combustível e o oxidante são previamente misturados, sendo o processo de combustão controlado pela taxa de reação química. Uma outra classe é denominada combustão difusiva e ocorre quando o oxidante e o combustível estão inicialmente segregados. No caso da

combustão difusiva, a difusão de massa do combustível e do oxidante controlam o processo de combustão. São exemplos de combustão difusiva os sistemas reativos que empregam *sprays*, líquidos e sólidos, e jatos combustíveis lançados em atmosferas oxidantes.

O conhecimento dos fenômenos de transferência de calor e massa em *sprays* reativos, em particular os associados a combustão em *spray*, é de fundamental importância para o desenvolvimento de injetores e câmaras de combustão, bem como, de sistemas de combate a incêndios e explosões. O melhor aproveitamento energético dos combustíveis e a redução das emissões de poluentes provenientes de processos de combustão estão entre os objetivos do estudo dos processos reativos em *sprays*.

Os processos de combustão de *sprays* estão presentes nos motores Diesel, nas turbinas à gás (Borman e Ragland, 1998), nos motores de foguetes (Sutton, 1986)(ver Figura 1.1) e em aplicações especiais como os canhões regenerativos com propelente líquido, “*Regenerative Liquid Propellant Gun – RLPG*” (Klingenberg *et al.*, 1995, Maag e Klingenberg, 1996, Zimmermann *et al.*, 1998)(ver Figura 1.2).

Nos sistemas *spray*-bipropelentes, como na Figura 1.1a, um *spray* de combustível é injetado na câmara de combustão que é um ambiente rico em oxidante. A câmara de combustão possui uma temperatura superior a do *spray*, estabelecendo-se assim as condições necessárias para a transferência de calor e massa. Contudo, em muitos sistemas de propulsão, como os que empregam LOX (oxigênio líquido) e hidrogênio, o oxidante é injetado na forma de *spray* na câmara de combustão, encontrando um ambiente rico em combustível. Nestes sistemas o processo de combustão difusiva é estabelecido.

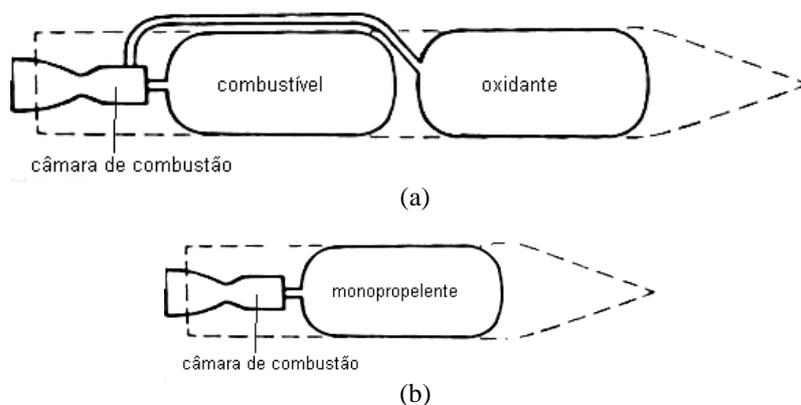


Figura 1.1. Esquema de sistemas propulsivos de foguetes (a) bipropelente e (b) monopropelente.

Nos sistemas *spray*-monopropelentes, como nas Figuras 1.1b e 1.2, o monopropelente é injetado na forma de *spray* na câmara de combustão, reagindo como uma mistura de combustível e oxidante. Nestes casos, o processo de combustão estabelecido pode ser classificado como de combustão pré-misturada ou difusiva, dependendo das características químicas e físicas do *spray* e do ambiente da câmara.

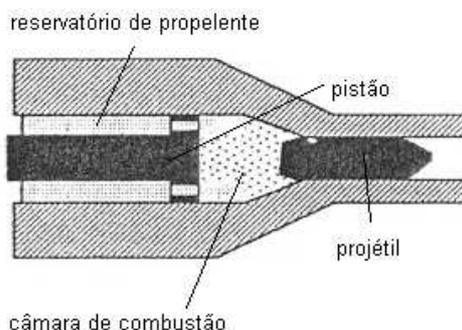


Figura 1.2. Esquema de um canhão RLPG (Maag e Klingenberg, 1996).

Os propelentes líquidos podem ser hipergólicos e não-hipergólicos. Os hipergólicos reagem ao serem misturados, não requerendo uma fonte auxiliar de calor para a ignição da mistura. De outra forma, os não-hipergólicos não reagem ao serem misturados, necessitando de uma fonte externa de calor a fim de que a combustão proceda (Maag e Klingenberg, 1996).

O estado termodinâmico local de um fluido em relação ao seu ponto crítico influencia fortemente o processo de combustão, podendo ser subcrítico, crítico ou supercrítico. Para uma mistura, garante-se que o estado supercrítico foi

atingido quando todas as espécies da mistura estiverem submetidas a condições de pressão e temperatura superiores às suas respectivas condições críticas.

O *spray* combustível (ou oxidante), bem como o ambiente oxidante (ou combustível) da câmara de combustão, podem se encontrar em estados subcríticos ou supercríticos. Porém, na maioria dos sistemas de interesse tecnológico, a câmara de combustão se encontra em condições de temperatura e pressão supercríticas em relação ao *spray*. Em sistemas propulsivos o combustível pode ser utilizado como fluido refrigerante, sendo pré-aquecido antes da injeção do *spray* na câmara de combustão, possibilitando a ocorrência de temperaturas supercríticas (Zhu e Aggarwal, 2000). Contudo, mesmo quando a injeção de combustível procede sob condições subcríticas de temperatura, verifica-se que rapidamente o combustível atinge a temperatura crítica e que a quantidade de combustível vaporizada, durante este período subcrítico, constitui uma pequena porcentagem do combustível da gota (Sánchez-Tarifa, *et al.* 1972, Hadelwang *et al.*, 1996). Desta forma, o processo em condições supercríticas se torna preponderante durante a combustão do *spray*.

O processo transcrito de vaporização e combustão de um *spray* procede nas vizinhanças do estado termodinâmico crítico, quando um *spray* subcrítico é injetado em uma câmara de combustão supercrítica, perdurando do instante em que a superfície do *spray* se aproxima do estado crítico até que todo o *spray* ultrapasse o referido estado (Aggarwal e Yan, 2002).

O processo de combustão em condições supercríticas de um *spray* apresenta características termofísicas bastante diferentes em relação ao processo de combustão subcrítica de *sprays*. Em situações subcríticas coexistem uma fase líquida, que constitui a gota de combustível, e uma fase de vapor, formada pela mistura combustível, oxidante e produtos da combustão. Na interface entre estas fases estão presentes os efeitos de tensão superficial e da entalpia de vaporização. Assim sendo, em condições subcríticas o processo de combustão está associado ao processo de vaporização da gota. Além disso, a gota é fisicamente definida pela interface líquido-vapor. Por outro lado, em condições supercríticas, a existência de apenas uma fase, constituída pela mistura combustível, oxidante e produtos da combustão, e portanto a ausência de uma interface líquido-vapor, acarreta na inexistência dos efeitos de tensão superficial e da entalpia de vaporização. Logo, não existe vaporização durante o processo de combustão em condições supercríticas de um *spray*. A gota não possui mais uma interface, sendo esta, arbitrariamente, definida por critérios de massa específica, espécie ou temperatura.

O *spray* é constituído por um conjunto de gotas e dependendo do espaçamento entre gotas, os processos de transferência de calor, de massa, de quantidade de movimento e de espécies que ocorrem ao redor de uma gota podem influenciar os referidos processos ao redor das gotas vizinhas. Na realidade, não só a distância entre gotas, mas outras condições físicas como por exemplo a geometria do arranjo de gotas e as propriedades termofísicas dos fluidos influenciam no grau de interação entre as gotas. Esta interação provoca mudanças nos campos de temperatura, velocidades e de concentração de espécies e conseqüentemente na forma da chama e das gotas. Em síntese, a proximidade entre gotas frias de combustível em um meio oxidante quente, promove entre as mesmas uma competição por energia e oxidante presentes no ambiente de tal sorte que, considerando a existência de um processo de combustão, a chama passa a circundar o conjunto de gotas e a região entre gotas tende a ser uma região mais pobre em oxidante. Por outro lado, se a distância entre as gotas for suficientemente grande, a ponto de as gotas poderem ser tratadas como isoladas ou não interativas, cada gota terá ao seu redor uma chama. Um exemplo esquemático deste fenômeno é apresentado na Figura 1.3, onde é representado qualitativamente o comportamento da chama em torno de uma gota esférica isolada e em torno de uma coluna infinita de gotas esféricas de mesmo diâmetro igualmente espaçadas (Labowsky, 1976, 1978, 1980, 1986; Sangiovanni e Labowsky, 1982; Marberry *et al.*, 1984; Annamalai e Ryan, 1992; Leiroz e Rangel, 1995, 1997; Leiroz, 1996).

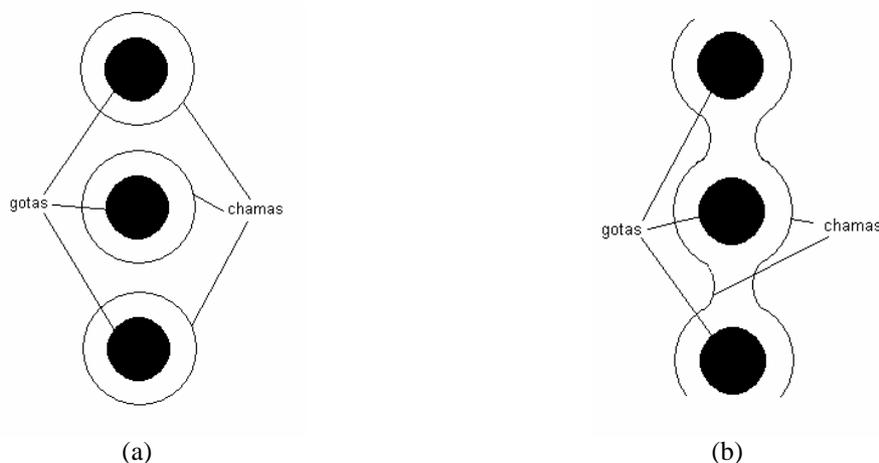


Figura 1.3. Esquema de um conjunto de gotas (a) isoladas e (b) interativas, quanto ao processo de combustão.

Devido à elevada complexidade associada à análise da transferência de calor e massa em *sprays* reativos de interesse tecnológico, o estudo do comportamento de gotas isoladas e interativas em arranjos espaciais pré-estabelecidos e não pré-estabelecidos têm sido objeto de vários trabalhos (Labowsky, 1976, 1978, 1980, 1986; Sangiovanni e Labowsky, 1982; Marberry et al., 1984; Bellan e Cuffel, 1987; Annamalai e Ryan, 1992; Jiang e Chiang, 1994; Leiroz e Rangel, 1995, 1997; Leiroz, 1996; Harstad e Bellan, 1998a, 2001). Nos arranjos espaciais pré-estabelecidos, as posições das gotas são conhecidas durante o processo de vaporização e combustão, como nas colunas de gotas. De outro modo, nos arranjos espaciais não pré-estabelecidos, o posicionamento espacial das gotas é desconhecido, sendo relevantes o número e o distanciamento entre gotas. Os trabalhos sobre combustão e vaporização de gotas visam fornecer subsídios para correlações que possam ser empregadas em modelos globais de *sprays* reativos, bem como, avaliar o efeito de diversas condições físicas sobre o *spray*, ampliando o conhecimento a cerca dos *sprays* reativos.

A Figura 1.4 apresenta o posicionamento dos principais grupos de problemas de combustão supercrítica de gotas e de *sprays* no âmbito da Teoria de Combustão.



Figura 1.4. Posicionamento dos principais grupos de problemas de combustão supercrítica de gotas e de *sprays* no âmbito da Teoria de Combustão.

2. Evolução histórica

A fim de se obter uma melhor compreensão dos fenômenos físicos, da modelagem físico-matemática e da evolução histórica da Teoria de Combustão nos regimes subcrítico, transcrítico e supercrítico de combustão, a presente seção é organizada em cinco sub-seções: vaporização e combustão de gotas em condições subcríticas, vaporização e combustão de gotas em condições transcríticas, vaporização e combustão de gotas em condições supercríticas, vaporização de nuvens e de grupos de gotas em arranjos não pré-estabelecidos e vaporização e combustão de gotas - experimentos.

2.1. Vaporização e combustão de gotas em condições subcríticas

A vaporização e a combustão de gotas subcríticas foram amplamente discutidas e estudadas ao longo do século XX, constituindo um dos pilares da Teoria de Combustão. Em particular, o processo difusivo de combustão, associado à combustão de gotas, é um assunto presente em vários livros (Williams, 1985; Kuo, 1986; Lewis e von Elbe, 1987; Oran e Boris, 1991; Glasman, 1997 e Borman e Ragland; 1998).

Os modelos mais simples de vaporização e combustão de gotas subcríticas se referem ao estudo de uma gota combustível líquida, esférica e fria, isolada em um ambiente quente e oxidante, a pressão e temperatura constantes, na ausência de campos gravitacionais e de efeitos convectivos, considerando-se, também, irrelevantes os efeitos de transferência de calor por radiação. Para este problema físico, o modelo de vaporização de Spalding (1953, 1955), devido a sua simplicidade, que permite a obtenção de uma solução analítica, tornou-se um dos mais populares. Este modelo considera propriedades físicas constantes e a condição de regime quase-permanente, isto é, os termos transientes nas equações de conservação não são considerados, o que fisicamente significa que os processos de transferência de calor e massa na fase gasosa ocorrem muito mais rapidamente que o tempo de regressão da superfície da esfera líquida. Aperfeiçoamentos no modelo de vaporização de Spalding contemplaram a combustão subcrítica. Como resultado da abordagem quase-permanente, estabeleceu-se a lei do quadrado do diâmetro para a regressão da superfície da gota, a qual foi comprovada ao ser confrontada com experimentos, indicando que a área superficial da gota diminui linearmente no tempo ao longo da vaporização.

Conhecida a validade do modelo de vaporização de Spalding para uma gota subcrítica, variações deste modelo procuraram descrever novas situações físicas, dentre as quais o efeito da proximidade entre gotas subcríticas durante os

processos de vaporização e combustão. Assim, vários arranjos espaciais pré-estabelecidos de gotas foram investigados, dos quais destacam-se as colunas finitas de gotas e os arranjos triangulares (Labowsky, 1976, 1978, 1980, 1986; Sangiovanni e Labowsky, 1982; Marberry et al., 1984; Annamalai e Ryan, 1992). Estes modelos apoiavam-se na hipótese quase-permanente e propunham soluções analíticas, através do método de imagens ou da aproximação das gotas por fontes de massa. A partir destes trabalhos foi verificado que os tempos de vida e de queima das gotas aumentam a medida que a proximidade entre gotas se intensifica. Este fato retrata a competição entre as gotas por energia térmica e oxidante, a fim de viabilizar o processo de vaporização e combustão. A região entre gotas é uma região mais pobre em oxidante, portanto o meio circundante à gota passa a possuir regiões menos propícias à transferência de calor e massa, aumentando os tempos de queima e de vida das gotas. Sangiovanni e Labowsky (1982) confrontaram resultados teóricos e experimentais comprovando o efeito da interação entre gotas sobre o tempo de vida das mesmas. Foi constatado ainda que os efeitos interativos passam a ser irrelevantes para espaçamento entre gotas superior a 25 diâmetros, e que a “lei D^2 ” é somente aproximadamente correta para gotas interativas.

Leiroz e Rangel (1995) se dedicaram ao estudo da vaporização de uma coluna infinita de gotas subcríticas em condições de Reynolds nulo, na ausência de campos gravitacionais. As gotas são consideradas esféricas com mesmo diâmetro e igualmente espaçadas. Nesta modelagem são consideradas propriedades físicas constantes, a hipótese quase-permanente, o escoamento como potencial e as superfícies das gotas isotérmicas. O sistema de equações diferenciais parciais referente ao escoamento potencial e a conservação de energia descrevem o comportamento da fase gasosa, não sendo avaliados os campos de velocidades e temperatura no interior da gota. A solução numérica pelo método das diferenças finitas empregou uma malha não uniforme. Foi verificado que em condições de gotas interativas a interface líquido-vapor não é uma superfície equipotencial, indicando a existência de velocidades tangenciais na superfície da gota e que a taxa de vaporização da coluna de gotas pode ser obtida pelo produto da taxa de vaporização de uma gota isolada por uma função do espaçamento entre gotas. Posteriormente, este modelo foi estendido ao caso de combustão de uma coluna infinita de gotas (Leiroz, 1996; Leiroz e Rangel, 1997), por meio da utilização do potencial de Shvab-Zel'dovich (Williams, 1985), considerando o número de Lewis unitário e o número de Damköhler infinito. A geometria da chama ao redor de uma gota isolada possui uma forma esférica. Em seguida, a medida que o espaçamento entre gotas é reduzido, a chama assume uma forma elipsoidal e posteriormente as chamas se unem originando uma única chama ao redor da coluna de gotas interativas.

A fim de estudar o processo de combustão de um arranjo estacionário de seis gotas em condições subcríticas em um meio convectivo, Dwyer (2000) propôs um modelo físico-matemático que considerava propriedades variáveis, gás ideal e reação química em um passo. As gotas estacionárias possuíam superfícies isotérmicas e apenas a condução de calor foi considerada no interior das gotas. A solução numérica via método de volumes finitos utilizava uma malha adaptativa, empregando a técnica Chimera, que acompanhava a regressão da superfície das gotas. Deste trabalho, concluiu-se que: a ignição e a chama na esteira do conjunto de gotas são fortemente influenciadas pela geometria do arranjo de gotas; a posição das gotas influenciam a forma da zona de reação; a taxa de vaporização é dependente da geometria do conjunto de gotas; a distribuição de forças, calor, espécies sobre as gotas são não uniformes; para baixos números de Reynolds, a interação entre gotas é intensa e o conjunto de gotas se comporta como um único objeto, enquanto para grandes valores do número de Reynolds, as gotas se comportam como se isoladas estivessem.

2.2. Vaporização e combustão de gotas em condições transcíticas

O processo transcítico de vaporização de gotas, chamado por Bellan (2000) de “emissão” transcítica devido a entalpia de vaporização nula às condições de temperatura e pressão iguais ou superiores às críticas, tem sido objeto de muitos estudos teóricos e experimentais (Givler e Abraham, 1996 ; Bellan, 2000).

Os motores Diesel são exemplos de equipamentos onde a vaporização e a combustão transcítica se encontram presentes. As condições de operação típicas de temperatura e pressão dos motores Diesel são 744 K e 51,8 atm para os IDI (injeção indireta) e 975 K e 58,8 atm para os DI (injeção direta), o que corresponde para o n-dodecano, respectivamente, a temperatura reduzida de 1,13 e a pressão reduzida de 2,85 (IDI), e a temperatura reduzida de 1,48 e a pressão reduzida de 3,23 (DI) (Curtis e Farrel, 1992). Contudo, as condições de operação dos motores Diesel tendem a ser mais supercríticas devido a busca por maior eficiência térmica.

As condições do ambiente oxidante que garantem que uma gota atinja o estado crítico, durante o processo de vaporização, são de pressão e temperatura reduzida maiores que 2 (Givler e Abraham, 1996). Para se garantir o estabelecimento do estado crítico durante a processo de combustão é necessário que a pressão reduzida seja maior que 2,5 (Givler e Abraham, 1996).

A presença de anomalias no comportamento das propriedades de transporte próximo ao ponto crítico é relatada por Givler e Abraham (1996), destacando o aumento da condutividade térmica e da viscosidade dos líquidos, os coeficientes de difusão de massa nulos e as descontinuidades na capacidade térmica. Curtis e Farrel (1992) mostram, por meio de um gráfico generalizado, que as propriedades de transporte podem variar em até 5 vezes o seu valor teórico de acordo com a proximidade com o estado crítico.

Os modelos de vaporização transcítica encontrados na literatura são bastante semelhantes, dedicando-se ao estudo da vaporização de uma gota esférica isolada de combustível (ou oxidante) em um ambiente estagnado oxidante (ou combustível), onde a temperatura inicial da gota é menor que a temperatura do ambiente, desconsiderando-se a força da

gravidade e a radiação térmica. Ademais, entre as semelhanças encontradas nestes trabalhos está o enfoque termodinâmico, destinado ao cálculo do equilíbrio transcrito de fases. São empregadas equações de estado para gases reais, destacando-se ainda a avaliação de propriedades físicas em função da pressão, da temperatura e das concentrações de espécies. A cerca destes aspectos, os autores citam, principalmente, o exposto por Reid et al. (1987). Outro ponto em comum entre os referidos trabalhos é o fato dos modelos propostos não resolverem as equação de quantidade de movimento no interior da gota. Apesar da vaporização transcrito ser o cerne destes trabalhos, alguns destes se propõem a modelar também situações subcríticas e supercríticas (Haldenwang et al. 1996). Contudo, vale ressaltar que existem discrepâncias terminológicas entre o que é o processo transcrito e o supercrítico, fato pelo qual classificam-se aqui estes trabalhos como primordialmente transcritos.

Haldenwang et al. (1996) propôs um modelo unidimensional baseado na equação de estado de Redlich-Kwong-Soave (RKS) e nas equações de conservação de massa, energia e espécies. A solução numérica empregou o método de volumes finitos com malha adaptativa, acompanhando a regressão da superfície da gota. Os resultados mostraram que para pressões elevadas o tempo de vida da gota é função apenas da temperatura do ambiente, mostraram também a existência de um tempo mínimo de vida da gota associada a transição entre os estados termodinâmicos subcrítico-supercrítico. Concluiu-se ainda que para elevadas pressões o regime quase-permanente não existe, porém a "lei D^2 " permanece válida durante uma parte significativa do período de vaporização.

Zhu e Aggarwal (2000) avaliaram a influência das equações de estado para gases reais sobre o processo de vaporização transcrito. Foram estudadas as equações de estado: Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong (RK) e Redlich-Kwong-Soave (RKS). O modelo proposto utilizou as equações de conservação de energia e espécies na gota e no ambiente, além da quantidade de movimento no ambiente. Uma solução numérica via método dos volumes finitos com uma malha adaptativa, acompanhando a regressão da gota, foi empregada. Observou-se que a equação PR apresentava melhores resultados quando comparadas com experimentos realizados com hidrcarbonetos. Contudo, quando altas temperaturas ambientais são consideradas, as diferenças na predição do tempo de vida da gota independem das equações de estado utilizadas. Vale destacar ainda, como resultados, a obtenção das condições ambientais de temperatura e pressão necessárias para que a superfície da gota atinja o estado crítico. De grande relevância é a avaliação da importância do uso das equações de estado para gases reais, por meio do cálculo do fator de compressibilidade. Verifica-se que as maiores influências residem em uma pequena região cujo raio é inferior a 5 vezes o raio inicial da gota. Observa-se também que para uma gota de n-heptano com 0,5 mm de diâmetro à 300 K submetida as condições ambientais de pressão entre 5 à 150 atm e temperatura à 750 K, o fator de compressibilidade varia entre 0,82 à 1,08.

A vaporização transcrito de gotas de misturas combustíveis (71,6% de n-pentano e 28,4% de n-octano em base mássica) foi modelada por Hsieh et al. (1991) de forma análoga a realizada por Zhu e Aggarwal (2000), considerando a equação de estado RK. Observou-se que o n-pentano vaporizou-se mais rapidamente que o n-octano e que em comparação com uma gota pura de n-pentano, houve uma redução na taxa de regressão da superfície da gota devido a presença do n-octano.

Zhu et al. (2001) utilizaram um modelo análogo ao de Zhu e Aggarwal (2000), confrontando-o com a aproximação quase-permanente. Os resultados apontam para um forte comportamento transiente durante o início do processo de vaporização, o qual aumenta linearmente à baixas temperaturas e aceleradamente à altas temperaturas, ressaltando que o efeito da temperatura ambiental sobre o comportamento transiente é superior ao da pressão ambiental.

O trabalho de Shuen et al. (1992) incorpora os efeitos de ignição e combustão, utilizando uma reação química de passo único, aproximação esta considerada razoável para a combustão de hidrcarbonetos (Westbrook e Dryer, 1981). Este modelo é análogo ao de Zhu e Aggarwal (2000) para vaporização transcrito e emprega a equação de estado RK para calcular o fator de compressibilidade. Observa-se que, em condições subcríticas, o tempo de queima diminui com o aumento da pressão, sendo o processo dominado pela vaporização da gota. De outro modo, em condições supercríticas, o mecanismo de difusão controla o processo e o aumento da pressão é acompanhado pelo tempo de queima. Shuen et al. (1992) reporta que efeitos de radiação térmica são tidos como irrelevantes para gotas pequenas (diâmetro ~ 100 μm , à 50 atm), correspondendo a 1% da energia necessária para vaporizar a gota (Lazar, 1970).

Kang e Baek (2001) apresentaram um modelo semelhante ao de Haldenwang et al. (1996), associando os efeitos de combustão por meio de um modelo de reação química global de um passo, empregando a equação RK (Shuen et al., 1992). Casos sob condições de microgravidade e com convecção natural, onde o efeito da gravidade é introduzido por uma correlação, são apresentados a fim de se avaliar os atrasos na ignição. Conclui-se que os atrasos na ignição crescem inversamente com a temperatura ambiente e decrescem diretamente com a pressão ambiente. Destacando-se que a convecção natural reduz o atraso na ignição.

Aggarwal e Yan (2002) utilizando a modelagem de Zhu e Aggarwal (2000) enfocam o processo de vaporização transcrito, segundo os parâmetros de pressão ambiente mínima e tempo mínimo necessários para que a superfície da gota atinja o estado crítico. Foi verificado que a pressão mínima decresce rapidamente com o aumento da temperatura do ambiente, sendo independente do diâmetro inicial da gota, enquanto o tempo mínimo, diminui com o crescimento da temperatura e da pressão no infinito e com o decréscimo do diâmetro inicial da gota.

Delplanque (1992) apresentou um modelo análogo ao de Kang e Baek (2001) abordando a combustão transcrito de uma gota em microgravidade. Seus resultados corroboram com os de Zhu e Aggarwal (2001), mostrando ainda que o tempo de vida da gota no regime subcrítico é da ordem de 6% do tempo total de vida da gota, podendo a atingir a

ordem de 1% quando efeitos convectivos são considerados. Os efeitos convectivos são considerados segundo o modelo de filme de Abramzon e Sirignano (1989) combinado com um modelo adaptado de camada limite, onde a gota é aproximada por uma esfera sólida. Delplanque (1992) propôs um modelo de coluna de gotas paralelas submetido à convecção, porém a conservação de quantidade movimento não é observada, considerando apenas um escoamento unidimensional externo às gotas e o interno é descrito por correlações. As gotas são representadas no modelo como fontes ou sumidouros pontuais de massa e energia, respectivamente.

O modelo de Harstad e Bellan (1998b) para “emissão” transcritical e supercritical de uma gota de LOX (oxigênio líquido) isolada se baseia na teoria de flutuação, a qual considera o processo em desequilíbrio termodinâmico, se colocando entre a teoria do contínuo e a teoria molecular. Destaca-se a importância dos efeitos Soret e Dufour, e o emprego de uma equação de estado proposta por Harstad et al. (1997), além das equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies. Este modelo difere dos demais, também, por considerar, inicialmente, uma concentração não nula de oxigênio no meio circundante a gota. A análise deste modelo (Harstad e Bellan, 2001) abre espaço para muitas discussões. Como a definição que considera temperatura ou pressão, separadamente, maiores que a crítica, e não ambas, simultaneamente, condições suficientes para o estabelecimento do estado supercritical. Os resultados mostram a não observância da hipótese quase-permanente e da “lei D^2 ” para pressões acima da atmosférica, a dependência da taxa de vaporização com as espécies, além de mostrar que o produto da massa específica pelo coeficiente de difusão de massa não é constante, variando entre 0 e $1,25 \times 10^{-3}$ g/(cm s), enquanto a difusividade de massa varia entre 0.7 a 1, possuindo um mínimo que se desloca para o interior da gota ao longo do tempo. Observa-se também que o tempo de vida da gota aumenta monotonicamente com a pressão à temperaturas subcriticals. Por outro lado, à temperaturas supercriticals um máximo é alcançado. Identificou-se que à altas pressões a taxa de vaporização depende do tamanho da gota durante o início do processo de vaporização, porém durante a maior parte do processo, 90% da vaporização da massa da gota, aquela é independente do tamanho da gota. Quanto ao efeito do número de Lewis, Harstad e Bellan (1999) propuseram a criação de um número de “Lewis Efetivo” a fim de contabilizar os fluxos de espécies e de calor, considerando a abordagem resultante da teoria de flutuação. Este “Lewis Efetivo” pode ser 40 vezes maior que o número de Lewis tradicional, o qual varia entre 0,5 e 4 durante o processo de emissão.

2.3. Vaporização e combustão de gotas em condições supercriticals

Os fenômenos relativos à transferência de calor e massa em sprays ou em gotas supercriticals são pouco conhecidos. Contudo, estes fenômenos possuem grande relevância, pois ocorrem em vários equipamentos, como motores Diesel, motores de foguetes e turbinas à gás. Na natureza, os processos de transferência de calor e massa em condições supercriticals estão presentes nos reservatórios subterrâneos de petróleo e na lava vulcânica (Bellan, 2000). “Comparado com o modo subcritical, existe pouco entendimento sobre o modo supercritical de vaporização, desde que não existe dados experimentais reportados sobre este modo” (Aggarwall e Yan, 2002).

Bellan (2000) e Givler e Abraham (1996) apresentam revisões sobre os processos de combustão e vaporização de gotas em ambiente supercritical. Nestes trabalhos, os experimentos com gotas referenciados não possuem pressões reduzidas maiores que 8,4 e temperatura reduzidas maiores que 2,38. Estes valores podem ser considerados baixos, pois as condições de operação de um motor foguete correspondem a 3000 K (Delplaque, 1992) e 80 MPa (Harstad e Bellan, 1998a), o que para o oxigênio representa uma temperatura reduzida de 19,4 e uma pressão reduzida de 15,9. Condições operacionais ainda mais severas são encontradas no canhões RLPG que podem operar a 400 MPa na câmara de combustão e a 480 MPa no reservatório (Zimmermann et al., 1998).

A modelagem da combustão supercritical de uma gota isolada tem como característica principal o tratamento da gota como uma porção de gás denso e frio de combustível (ou oxidante) em um meio oxidante (ou combustível) quente, posto que, em condições supercriticals não existe a interface líquido-gás e portanto a tensão superficial, bem como, a entalpia de vaporização inexistem. A geometria da gota é arbitrada por critérios de massa específica, temperatura ou concentração de espécie. A difusão de espécies e de calor dominam o processo de combustão supercritical e toda a energia térmica que chega a gota é utilizada para aumentar a temperatura da gota.

Uma solução analítica para o problema de combustão supercritical em um ambiente estagnado é exposta por Kuo (1986). Este modelo considera: que o fluido possui propriedades constantes, que a difusividade das espécies são iguais, que o campo de velocidades é nulo e adota o modelo de chama fina, com reação química em um passo. A equação transiente-difusiva de conservação de espécies é resolvida permitindo a localização da chama e a determinação do tempo de queima da gota.

Sánchez-Tarifa et al. (1972) propuseram um modelo para a combustão de uma gota supercritical em gravidade zero, considerando a gota como esférica, em condições de escoamento laminar, à pressão constante e considerando a hipótese de chama fina. O calor específico foi considerado constante, porém a condutividade térmica e a difusividade de espécies químicas foram consideradas funções apenas da temperatura. O sistema de equações contemplado consiste na conservação de massa da mistura, espécies e energia. Ademais, o produto da massa específica pela temperatura é considerado constante, o que é válido para estados termodinâmicos supercriticals distantes das condições críticas e para gases a baixa pressão. Em síntese, esta hipótese é tão melhor quanto mais próximo da unidade for o valor do fator de compressibilidade da mistura. Este fato fora apresentado por Zhu e Aggarwal (2000) e Harstad e Bellan (2000) para o caso da vaporização transcritical, onde se verificou que as maiores discrepâncias entre o fator de compressibilidade e o

valor unitário residem nas vizinhanças da região crítica. Corroborando com esta hipótese, Nelson e Obert (1954) mostraram por meio de gráficos generalizados para pressão e temperatura que, para pressões reduzidas, maiores que dez, quanto mais elevada a temperatura mais próximo do valor unitário estará o fator de compressibilidade. O modelo de Sánchez-Tarifa et al. (1972) apresenta uma solução numérica e outra assintótica para o caso em que a gota é muito mais fria que o meio circundante. Os resultados mostram os perfis de concentração de espécies e de temperatura para os casos sem reação química. Avaliou-se também que a taxa de queima não depende do tempo, e que a gota em condições supercríticas queima mais rápido que em condições subcríticas, quando o mesmo raio é considerado.

Extensões do modelo de Sánchez-Tarifa et al. (1972) foram realizadas a fim de se introduzir o efeito de convecção forçada sobre a gota. Sob estas condições, a gota pode se deformar não permanecendo esférica. Assim, Daou e Haldenwang (1997) estudaram a expansão térmica de uma porção de gás. Inicialmente, a porção de gás se movia com velocidade constante enquanto o ambiente encontrava-se estagnado. O problema se restringia a uma única espécie, inerte, com propriedades termofísicas constantes e empregando a equação de estado de gás ideal. O sistema de equações de conservação é composto pelas equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. O método de volumes finitos foi utilizado aliado a uma malha multiblocos adaptativa, de forma a manter o centro da gota concêntrico com domínio. O campo de pressão modificada, associada a expansão do gás denso, foi obtido por meio de um método de acoplamento pressão-velocidade. Contudo, o sistema foi considerado isobárico. Os resultados mostram a deformação da gota, partindo da forma esférica para a forma semelhante a de um cogumelo, segundo o autor. Porém, para baixos valores do número de Peclet a forma esférica da gota é preservada e o tempo de vida da gota é dependente da difusividade térmica. Por outro lado, para valores elevados do número de Peclet o tempo de vida da gota independe da difusividade térmica.

Aprimorando o modelo de Daou e Haldenwang (1997), Daou e Rogg (1998) introduziram o efeito de combustão por meio do potencial de Shvab-Zel'dovich (fração de mistura), combinando as equações de conservação de espécies e de energia em uma única equação de conservação, adotando o modelo de Burke-Schumann de chama fina e número de Lewis unitário. Os resultados indicam que, no caso em que a reação química não libera energia, a magnitude da difusividade não influencia o tempo de vida da gota, quando o número de Reynolds excede o valor 100. Porém, o tempo de vida da gota passa a ser proporcional a raiz quadrada da razão entre a massa específica da gota e a do meio. Observou-se também que para baixos valores do número de Reynolds o tempo de combustão diminui com o aumento do calor fornecido pela reação, contudo o inverso foi constatado para valores elevados do número de Reynolds.

Daou (1998) introduziu no modelo de Daou e Haldenwang (1998) os efeitos da combustão considerando uma reação química irreversível de um passo. O sistema de equações de conservação de massa da mistura, de oxidante, de combustível, de energia e de quantidade de movimento foi empregado. Neste modelo, o número de Lewis pode ser diferente de 1 e o número de Damköhler (Da) aparece associado aos termos de geração de energia ou consumo de espécies, os quais tem a forma exponencial da lei de Arrhenius. Essa abordagem permite a avaliação dos fenômenos de ignição da mistura. Identificou-se três períodos durante o processo de combustão: o primeiro, de indução, o segundo, de propagação da chama, e o terceiro, referente a consolidação da queima difusiva. Concluiu-se que, para elevados valores do número de Damköhler a ignição ocorre de forma esférica, sendo o tempo de indução independe do número de Reynolds, e inversamente proporcional a Da , porém para valores reduzidos do número de Damköhler o período de consolidação da queima difusiva praticamente inexistente devido a preponderância do efeito convectivo.

O sistema de equações utilizado por Daou e Rogg (1998) foi aplicado ao problema de combustão de uma coluna infinita de gotas em condições supercríticas por Caldeira (2004). Este trabalho enfocou o comportamento da chama difusiva associada a interação entre gotas, apresentando a evolução da deformação da gota e da chama ao longo do tempo. A comparação dos resultados obtidos por Caldeira (2004) e por Leiroz (1996) mostram que os efeitos interativos entre gotas durante o processo de combustão se restringem a regiões menores na vizinhança da coluna de gotas em condições supercríticas do que em condições subcríticas. Ou seja, a situação de gota isolada é mais facilmente alcançada em condições supercríticas.

2.4. Vaporização de nuvens e de grupos de gotas em arranjos não pré-estabelecidos

A combustão de uma nuvem esférica de combustível puro ou diluído em um meio oxidante estagnado é modelado por Librovich et al. (1999) de modo análogo ao realizado por Sánchez-Tarifa et al. (1972). Porém, a esfera de gás inicialmente em equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente é submetida a um aquecimento localizado em seu centro ou na interface esfera-vizinhança. Os resultados mostram o movimento da chama, a qual inicialmente se afasta da nuvem e posteriormente se aproxima da nuvem, atingindo o centro da esfera quando o combustível é totalmente consumido. Nestes resultados, observa-se que quanto maior a relação combustível-oxidante maior é a distância máxima da chama em relação a nuvem e maior é o tempo de queima da mistura.

No âmbito dos estudos de gotas interativas, a avaliação da vaporização de nuvens de gotas onde a posição das gotas não é relevante, mas a densidade do número de gotas da nuvem é o fator preponderante, vários modelos para o estudo da vaporização subcrítica, transcítica e supercrítica (Bellan e Cuffel, 1987, Annamalai e Ryan, 1992, Jiang e Chiang, 1994, Harstad e Bellan, 1998a, 2001) foram propostos. O modelo subcrítico de Bellan e Cuffel (1987) considerava uma nuvem esférica em um meio estagnado, dividindo a nuvem em células esféricas, as esferas de influência, concêntricas com as gotas. As gotas são consideradas adiabáticas, impermeáveis e rígidas. As equações diferenciais são formuladas

para a fase gasosa na esfera de influência e equações integrais de conservação são utilizadas para o gás fora das esferas de influência. As idéias deste modelo foram aperfeiçoadas, estendendo a condições transcricas (Jiang e Chiang, 1994), considerando equações de estado para gás real e posteriormente (Harstad e Bellan, 1998a, 2001) os efeitos Soret e Dufour aliados a conservação de massa, energia e espécies para as gotas e a teoria de flutuação (Harstad e Bellan, 1998b), incluindo a “vaporização supercrítica”. Estes modelos indicam que o tempo de vida das nuvens é maior que o tempo de vida das gotas isoladas, característica acentuada com o aumento da pressão. Diferentemente de gotas isoladas, os gradientes em nuvens são atenuados com o aumento da pressão. Quanto ao tamanho das gotas observou-se que nuvens compostas por gotas grandes aquecem mais lentamente.

2.5. Vaporização e combustão de gotas: experimentos

Os experimentos associados a vaporização e a combustão de gotas são de grande dificuldade operacional, tanto no aspecto de execução como no de observação (Nohara et al., 2000). Estas dificuldades são agravadas em condições de microgravidade e em regimes transcricos e supercricos. Assim sendo, não são raras as observações de resultados divergentes. Bellan (2000) relata que observações de experimentos indicavam que jatos líquidos lançados em ambientes supercricos permaneciam líquidos, o que é uma conclusão errada, pois as medidas óticas identificavam as grandes diferenças de massa específica entre o meio pré-existente e o fluido injetado. Outro ponto questionado (Bellan, 2000) são os experimentos com gotas suspensas, os quais não podem fornecer resultados supercricos, posto que a tensão superficial é necessária para que a gota permaneça suspensa. Quanto às condições de microgravidade (10^{-2} a 10^{-6} g), Bellan (2000) afirma que em pressões elevadas esses resultados devem ser observados com cautela, porque efeitos de convecção natural podem ser importantes.

Experimentos em microgravidade com vaporização de gotas de heptano suspensas (Sato, 1993; Nomura et al. 1996) mostram que com o aumento da pressão o período de aquecimento da gota aumenta provocando desvios em relação a “lei D^2 ”, que aumentado a pressão, a tempo de vida da gota aumenta à temperaturas subcricas, porém diminui à temperaturas supercricas, sugerindo a existência de uma temperatura onde o tempo de vida independeria da pressão (Bellan, 2000). Contudo, em condições normais de gravidade, aumentando a pressão, a tempo de vida da gota diminui no regime subcrítico, aumentando no regime supercrítico (Sato et al. 1990; Harstad e Bellan, 1998a).

A combustão de gotas em microgravidade (Faeth et al., 1969; Sato et al., 1990) foi investigada experimentalmente, constatando-se a existência de um tempo de queima mínimo na vizinhança da pressão crítica. Fato explicado pelo efeito combinado associado a redução da difusividade mássica e ao aumento da taxa de emissão, ao se aumentar a pressão (Bellan, 2000).

O trabalho de Nohara et al. (2000) foi dedicado a avaliação experimental dos fenômenos de ignição e combustão de uma coluna horizontal de gotas de mesmo diâmetro e igualmente espaçadas submetidas a condições de microgravidade e a um fluxo de ar quente transversal, com a direção e o sentido da força de campo. As gotas são compostas por esferas cerâmicas, com 1 mm de diâmetro, impregnadas com n-decano, à pressão atmosférica. A temperatura do ar é de 925 K e a velocidade variava entre 0 e 10 cm/s. As condições de gravidade eram de 10^{-4} a 10^{-6} g e o tempo de duração do teste era de 4,5 s. As seguintes conclusões foram obtidas: o tempo de ignição de uma gota aumenta com a velocidade do ar, não havendo ignição com a velocidade do ar maior que 8 cm/s, sendo a ignição iniciada à retaguarda da gota, e aumentando o espaçamento entre gotas, o tempo de ignição da coluna de gotas diminui quando pequenos espaçamentos são considerados, aumentando em grandes espaçamentos até alcançar o valor obtido para uma única gota, independentemente da velocidade do ar.

A partir das informações fornecidas, nesta seção, verifica-se que a combustão supercrítica de gotas ainda é um campo pouco conhecido da Teoria de Combustão, carente de experimentos e de modelos teóricos que avaliem os vários fenômenos físicos de interesse científico e tecnológico.

3. Combustão de gotas isoladas em condições supercricas: modelagem matemática

O problema físico a ser discutido consiste na combustão de uma gota de combustível, imersa em um ambiente oxidante infinito, na ausência de campos gravitacionais e à pressão constante. O processo é iniciado com a gota e o ambiente estagnados em estados termodinamicos supercricos. A temperatura no interior das gotas é inferior a do ambiente, sendo porém uniformes na condição inicial. Portanto, as discontinuidades, na forma de degraus, nos campos de temperatura e de concentrações de espécies químicas, existentes na condição inicial, potencializam o processo de transferência de calor, de massa e também de quantidade de movimento, pois o movimento do fluido é originado pelos efeitos de expansão e de variação da massa específica. Neste sistema físico, o transporte de massa, espécies, energia e quantidade de movimento possibilita a ocorrência das reações químicas de combustão.

Objetivando a avaliação global do processo de combustão e considerando as condições de elevada temperatura presentes nos estados supercricos, a hipótese de reação química simples irreversível pode ser utilizada, a fim de simplificar o modelo matemático. Procedendo desta forma, somente três espécies químicas estão envolvidas no processo de combustão: a espécie 1, inicialmente presente apenas na gota, a espécie 2, inicialmente presente apenas no ambiente circunvizinho à gota, e os produtos da combustão. Portanto, para a reação química, a relação entre as quantidades mássicas de reagentes e produtos pode ser representada na seguinte forma simplificada:

$$1 \text{ kg da espécie 1} + \varpi \text{ kg da espécie 2} \rightarrow (1+\varpi) \text{ kg de produtos} \quad (3.1)$$

Usualmente, no início do processo de combustão, o combustível é a espécie constituinte das gotas e o oxidante é a espécie constituinte do ambiente infinito. Entretanto, em algumas aplicações, como nos motores de foguetes à $\text{H}_2\text{-O}_2$, o oxidante (O_2) é a espécie, inicialmente, presente nas gotas e o combustível (H_2) é a espécie, inicialmente, presente no ambiente circunvizinho às gotas. Assim, a utilização das denominações “espécie 1” e “espécie 2”, em substituição às denominações “combustível” e “oxidante”, concedem uma maior generalidade ao modelo proposto (Daou, 1998).

A formulação matemática do problema físico acima exposto é fundamentada nos princípios de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas, considerando-se a hipótese do contínuo. As equações de conservação na forma adimensional são escritas a seguir.

Conservação de Massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u}) = 0 \quad (3.2)$$

Conservação de Quantidade de Movimento:

$$\rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \rho \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} = -\nabla p + \nabla \cdot (\text{Re}^{-1} \nabla \bar{u}) \quad (3.3)$$

sendo os termos associados ao efeito de expansão do fluido agrupados na pressão modificada (p) (Daou e Haldenwang, 1997; Daou e Rogg, 1998; Daou 1998).

Conservação de Energia:

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \bar{u} \cdot \nabla T = q \Omega + \nabla \cdot (\text{Pe}^{-1} \nabla T) \quad (3.4)$$

Conservação da Espécie Y_1 :

$$\rho \frac{\partial Y_1}{\partial t} + \rho \bar{u} \cdot \nabla Y_1 = -\Omega + \nabla \cdot [(\text{Pe Le}_1)^{-1} \nabla Y_1] \quad (3.5)$$

Conservação da Espécie Y_2 :

$$\rho \frac{\partial Y_2}{\partial t} + \rho \bar{u} \cdot \nabla Y_2 = -\varpi \Omega + \nabla \cdot [(\text{Pe Le}_2)^{-1} \nabla Y_2] \quad (3.6)$$

Nas equações acima os subscritos “1” e “2” referem-se às frações mássicas e as difusividades mássicas das espécies químicas, respectivamente, inicialmente na gota e no ambiente infinito. Os números adimensionais de Reynolds (Re), Peclet (Pe) e Lewis (Le) estão presentes, respectivamente, nos termos difusivos das equações de conservação de quantidade de movimento, energia e espécies. Nos termos-fonte das equações de conservação de energia e espécies, a função Ω está associada ao consumo de espécies e a liberação de energia durante a reação química, representando a taxa de reação química adimensionalizada. Na equação de conservação da espécie “2”, ϖ é o coeficiente estequiométrico e, na equação de conservação de energia, q é o calor liberado pela reação química escrito na forma adimensional.

A adimensionalização empregada nas equações de conservação assume como valores característicos do problema as condições de temperatura (T_∞^+), viscosidade (μ_∞^+) e massa específica (ρ_∞^+) em uma região afastada da gota, bem como, o raio inicial da gota (R_0^+). A velocidade característica do problema (u_c^+) é definida como a razão entre a viscosidade cinemática, em uma região muito afastada da gota, e o raio inicial da gota. Esta velocidade característica acarreta em um número de Reynolds (Re) de valor unitário, conforme definição de Re a ser apresentada a posteriori.

$$u_c^+ = \frac{\mu_\infty^+}{\rho_\infty^+ R_0^+} \quad (3.7)$$

Logo, as grandezas adimensionais são definidas segundo:

$$\vec{R} = \frac{\vec{R}^+}{R_0^+} \quad t = \frac{u_c^+ t^+}{R_0^+} \quad \vec{u} = \frac{\vec{u}^+}{u_c^+} \quad (3.8)$$

$$\rho = \frac{\rho^+}{\rho_\infty^+} \quad T = \frac{T^+}{T_\infty^+} \quad Re = \frac{\rho_\infty^+ u_c^+ R_0^+}{\mu_\infty^+}$$

$$Le_1 = \frac{k_\infty^+}{\rho_\infty^+ c_{p,\infty}^+ D_1^+} \quad Le_2 = \frac{k_\infty^+}{\rho_\infty^+ c_{p,\infty}^+ D_2^+} \quad Pe = \frac{\rho_\infty^+ c_{p,\infty}^+ u_c^+ R_0^+}{k_\infty^+}$$

$$p = \frac{p^+}{\rho_\infty^+ u_c^+ u_c^+} \quad q = \frac{q^+}{c_{p,\infty}^+ T_\infty^+} \quad \Omega = \frac{R_0^+}{\rho_\infty^+ u_c^+} \Omega^+$$

Nas definições acima o subscrito “+” refere-se às grandezas dimensionais, o subscrito “∞” está relacionado às grandezas avaliadas em uma região muito afastada da gota e \vec{R} é o vetor posição adimensional.

Para o fechamento do sistema de equações, além das condições iniciais e de contorno, faz-se necessária uma equação de estado para descrever o fluido no estado supercrítico. A equação de estado para o gás ideal pode ser adotada, tendo como base os modelos de combustão de gotas em condições supercríticas que consideram que o produto da massa específica pela temperatura é constante (Daou, 1998, Daou e Rogg, 1998, Daou e Haldenwang, 1997, e Sanchez-Tarifa et al., 1972). A equação de estado para o gás ideal é adequada para avaliar o processo de combustão de gases à baixa pressão ou a combustão de fluidos supercríticos em condições termodinâmicas muito superiores à condição crítica. Nestas situações, o fator de compressibilidade dos fluidos tende a ser aproximadamente unitário (Nelson e Obert, 1954). Assim, a equação de estado adimensional é escrita na seguinte forma:

$$\rho T = 1 \quad (3.9)$$

Os efeitos Soret e Dufour não são considerados nesta modelagem, por serem na maioria dos problemas de combustão efeitos de segunda ordem, não constando portanto das equações de conservação das espécies químicas e da energia. Contudo, existem trabalhos que consideram estes efeitos e afirmam que os mesmos são relevantes em condições supercríticas (Belan, 2000, Harstad e Bellan, 2001, 2000, 1998). Por outro lado, vários autores desprezam tais efeitos (Daou, 1998, Daou e Rogg, 1998, Daou e Haldenwang, 1997, Hadelwang et al., 1996, Daou et al., 1995, Sánchez-Tarifa et al., 1972). Na verdade, a ausência de experimentos em combustão de gotas em condições supercríticas inviabiliza a comprovação da importância dos efeitos Soret e Dufour na modelagem dos problemas em questão (Aggarwal e Yan, 2002).

A hipótese simplificadora de propriedades termofísicas constantes, a menos da massa específica, pode ser adotada sem prejuízo para a avaliação global do comportamento da chama e do processo de combustão.

A condição inicial para o sistema de equações de conservação é de velocidade nula em todo o domínio, considerando que existe apenas a espécie “1” e a temperatura adimensional reinante é uniforme e igual a um valor prescrito “e” (onde $e < 1$), no interior da gota e no ambiente circundante considera-se que existe apenas a espécie “2” com temperatura unitária. Matematicamente as condições iniciais são:

$$\vec{u} = \vec{0} \quad (3.10)$$

$$T = e = \frac{T_0^+}{T_\infty^+}, \text{ onde } R \leq 1 \quad T = 1, \text{ onde } R > 1 \quad (3.11)$$

$$Y_1 = 1, \text{ onde } R \leq 1$$

$$Y_1 = 0, \text{ onde } R > 1 \quad (3.12)$$

$$Y_2 = 0, \text{ onde } R \leq 1$$

$$Y_2 = 1, \text{ onde } R > 1 \quad (3.13)$$

As condições de contorno para o modelo matemático são de fluxo nulo para todas as variáveis dependentes em decorrência da condição de simetria no centro da gota e da condição de infinito.

Observando a semelhança das equações de conservação de espécies e de energia, uma abordagem simplificadora utilizando o potencial de Shvab-Zel'dovich (Williams, 1985) foi proposta por Daou e Rogg (1998), resultando na substituição das equações de conservação de espécies e energia por uma única equação de conservação homogênea para o potencial de Shvab-Zel'dovich (f). A introdução deste potencial restringe a análise do problema à condição de número de Lewis igual a um e ao modelo químico SCRS (Simple Chemical Reacting System, Versteeg e Malalasekera, 1995;

Kuo 1986; Glassman, 1987), considerando que a reação química procede na razão estequiométrica com taxa infinita. Portanto, todo reagente localmente em excesso provoca o consumo estequiométrico dos outros reagentes, o que acarreta na adoção da hipótese de chama fina. O cálculo das frações mássicas das espécies químicas e da temperatura no domínio passa a ser obtido por meio de relações algébricas dependentes do potencial de Shvab-Zel'dovich. A utilização deste potencial não permite a análise dos processos de ignição e de extinção.

No modelo SCRS a posição da chama está associada a condição de concentração de reagentes nula e concentração máxima de produtos. Existe na chama um valor constante para o potencial de Shvab-Zel'dovich (fração de mistura), relacionado com o coeficiente estequiométrico (f_{st}). Assim, valores de f maiores que f_{st} indicam que não existe a espécie "2" naquela posição, enquanto valores de f menores que f_{st} indicam que localmente a espécie "1" não existe.

As relações algébricas que associam o potencial de Shvab-Zel'dovich às frações mássicas das espécies e a temperatura são obtidas por meio de manipulações algébricas efetuadas sobre as equações de conservação de espécies e de energia. Estas relações são escritas conforme (Williams, 1985; Kuo, 1986; Versteeg e Malalasekera, 1995; Daou e Rogg, 1998).

$$f_{st} = \frac{1}{\omega + 1} \quad (3.14)$$

$$Y_1 = \frac{f - f_{st}}{1 - f_{st}}, \text{ onde } f > f_{st}$$

$$Y_1 = 0, \quad \text{onde } f \leq f_{st} \quad (3.15)$$

$$Y_2 = \frac{f_{st} - f}{f_{st}}, \text{ onde } f < f_{st}$$

$$Y_2 = 0, \quad \text{onde } f \geq f_{st} \quad (3.16)$$

$$T = 1 - (1 - e)f + qf, \quad \text{onde } f \leq f_{st}$$

$$T = 1 - (1 - e)f + qf_{st} \frac{(1 - f)}{(1 - f_{st})}, \text{ onde } f \geq f_{st} \quad (3.17)$$

A equação de conservação do potencial de Shvab-Zel'dovich é mais simples que as equações de conservação de espécies e de energia, não possuindo o termo fonte relacionado a taxa de reação química (Williams, 1985; Kuo, 1986; Versteeg e Malalasekera, 1995; Daou e Rogg, 1998). Tal equação é escrita como:

$$\rho \frac{\partial f}{\partial t} + \rho \bar{u} \cdot \nabla f = \nabla \cdot (\text{Pe}^{-1} \nabla f) \quad (3.18)$$

Vale ressaltar que o potencial de Shvab-Zel'dovich assume várias definições de acordo com a grandeza de interesse a ser avaliada (Williams, 1985; Kuo, 1986; Versteeg e Malalasekera, 1995; Daou e Rogg, 1998), Y_1 , Y_2 e T . Porém, a equação de conservação do potencial de Shvab-Zel'dovich independe da definição adotada, fornecendo como resultado sempre o mesmo campo escalar f para um dado conjunto de condições iniciais e de contorno.

A partir da condição inicial para conservação de espécies e de energia, obtém-se a condição inicial para o potencial de Shvab-Zel'dovich:

$$\begin{aligned} f &= 1, \text{ onde } R \leq 1 \\ f &= 0, \text{ onde } R > 1 \end{aligned} \quad (3.19)$$

As mesmas condições de contorno de fluxo nulo nas fronteiras do domínio também são aplicáveis ao potencial de Shvab-Zel'dovich.

O modelo proposto é fundamentado nas equações de conservação de massa, quantidade de movimento e do potencial de Shvab-Zel'dovich, além da equação de estado do gás ideal, sendo útil na avaliação dos processos de combustão de fluidos supercríticos e de gases à baixa pressão (Daou 1998, Daou e Rogg, 1998, Daou e Haldenwang, 1997, Sánchez-Tarifa *et al.* 1972). Os parâmetros que controlam este modelo são: a razão inicial de temperatura entre a gota e o ambiente (e), o calor liberado pela reação química de combustão (q), o potencial de Shvab-Zel'dovich estequiométrico (f_{st}) e o número de Peclet (Pe).

O problema de combustão supercrítica de uma gota isolada, corresponde a casos limites dos problemas modelados por Daou e Rogg (1998) e por Caldeira (2004). Daou e Rogg (1998) avaliou a combustão supercrítica de uma gota em

movimento, tendo como caso limite a situação em que a velocidade da gota tende a zero (baixo número de Reynolds), enquanto Caldeira (2004), que estudou a combustão supercrítica de uma coluna infinita de gotas, tem como caso limite a situação em que a distância entre gotas tende a infinito. Ambos os trabalhos apresentaram soluções numéricas baseadas no método de volumes finitos. Daou e Rogg (1998) utilizou um arranjo deslocado de variáveis (Patankar, 1980), com malhas multi-grid e tratou o acoplamento pressão velocidade com o algoritmo SIMPLE (Patankar, 1980), enquanto Caldeira (2004) empregou um arranjo colocalizado de variáveis (Maliska, 1995), com uma malha híbrida em um sistema de coordenadas generalizadas, abordando o acoplamento pressão velocidade com o algoritmo SIMPLEC (Van Dormaal e Raithby, 1984).

Os resultados a seguir mostram o consumo da espécie inicialmente constituinte da gota e o comportamento da chama ao longo do tempo. Dois problemas são apresentados, ambos consideram uma gota de combustível fria imersa em um ambiente oxidante quente. O primeiro problema considera que a reação química não libera calor ($q = 0$), enquanto o segundo problema considera uma reação química exotérmica ($q = 2$). Os parâmetros empregados em ambos os problemas são $\epsilon = 0,1$, $f_{st} = 0,8$ e $Pe = 1$, sendo consideradas as situações limites acima descritas para os modelos de Daou e Rogg (1998) e Caldeira (2004).

É importante observar que o modelo de Daou e Rogg (1998) define um tempo adimensional baseando-se nas escalas de tempo convectivas enquanto o modelo de Caldeira (2004) emprega as escalas de tempo difusivas na definição do tempo adimensional. Logo, existe um fator de escala entre os tempos adimensionais dos modelos, o qual é dado por:

$$t = \frac{t_{\text{Daou \& Rogg(1998)}}}{Re_{\text{Daou \& Rogg(1998)}}} \tag{3.20}$$

Ressalta-se que dificuldades numéricas foram identificadas no problema exotérmico por Caldeira (2004), quando ao final do processo de combustão, elevados gradientes de velocidades são obtidos nas vizinhanças da origem do sistema de coordenadas. Os referidos gradientes estão associados a posição da chama que ao final do processo se aproxima do centro da gota (origem do sistema de coordenadas), a referida dificuldade numérica consiste na necessidade de atender a condição de contorno de 2^o tipo, aplicada na origem do sistema de coordenadas, simultaneamente aos elevados gradientes de velocidade existentes ao final do processo de combustão, induzidos pela chama.

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram as curvas da massa de combustível normalizada (MCN) ao longo do tempo. Define-se a massa de combustível normalizada como sendo a massa de combustível (espécie 1) no sistema em um tempo t dividida pela massa inicial de combustível no sistema.

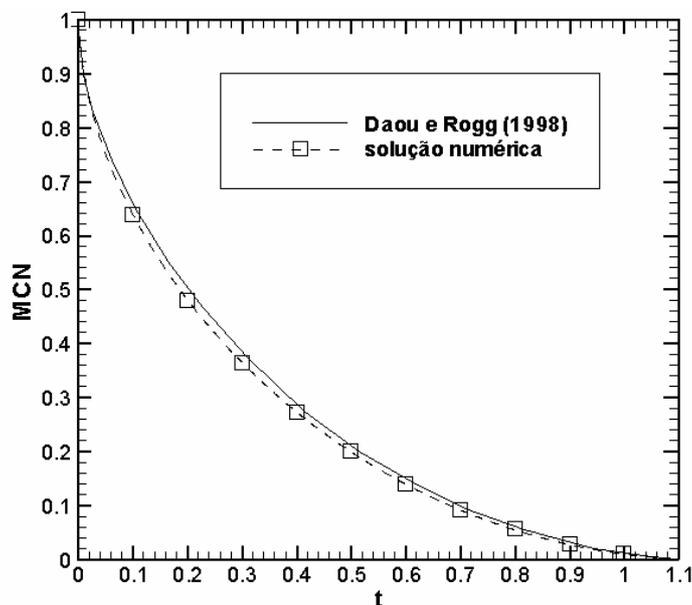


Figura 3.1. Massa de combustível normalizada ao longo do tempo ($q = 0$).

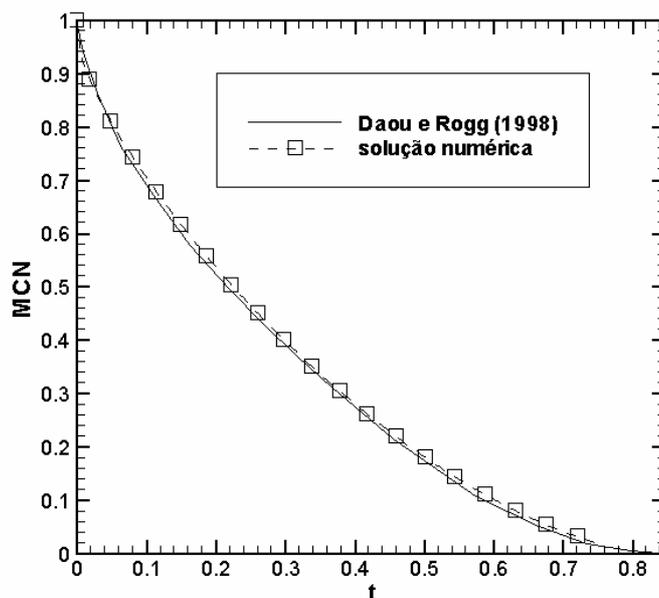


Figura 3.2. Massa de combustível normalizada ao longo do tempo ($q = 2$).

Nas Figuras 3.1 e 3.2 é possível avaliar o consumo de combustível ao longo do processo de combustão, bem como, confrontar os resultados obtidos por Daou e Rogg (1998) com os resultados de Caldeira (2004), respectivamente, para o problema reativo, sem liberação de calor, e para o problema exotérmico. A discrepância absoluta máxima presente entre os resultados apresentados nas referidas figuras é menor que 0,01. Nestas figuras, pode-se observar a influência da energia liberada pela reação química sobre o tempo de consumo do combustível, constatando-se que quanto maior a energia liberada pela reação de combustão mais rapidamente o combustível é consumido.

A Figura 3.3 apresenta evolução espacial da chama ao longo do tempo para o caso com reação química exotérmica. Os resultados de Daou e Rogg (1998) apresentam a posição radial esférica média (R_f) da chama, enquanto os resultados de Caldeira (2004) apresentam a posição da chama sobre os eixos coordenados cilíndricos r e z (cuja origem é o centro da gota), sendo denominadas, respectivamente, r_{st} e z_{st} . A maior discrepância relativa encontrada entre os dados presentes na Figura 3.3 é menor que 2,5%. Pode-se inferir a partir da Figura 3.3 a esfericidade da solução numérica proposta por Caldeira (2004), posto que, as curvas r_{st} e z_{st} são coincidentes.

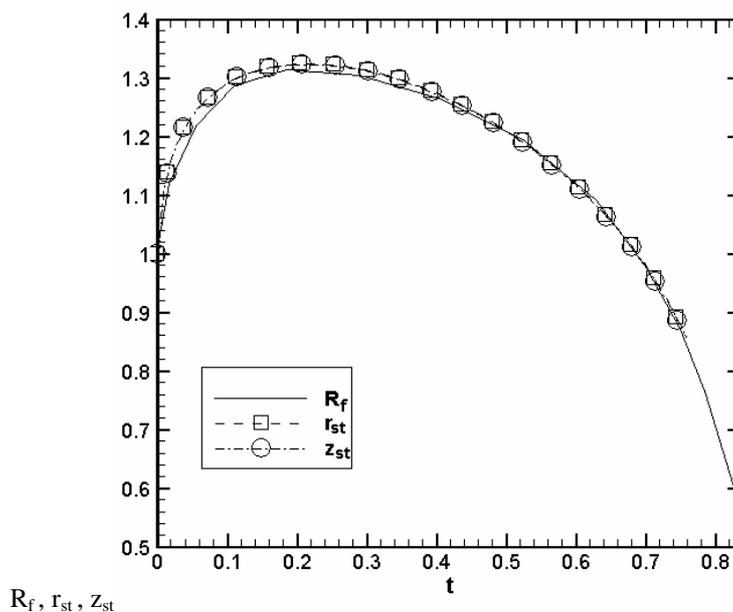


Figura 3.3. Posição da chama.

O comportamento da chama descrito na Figura 3.3 indica que ao longo do processo de combustão a chama se afasta do centro da gota e posteriormente se aproxima desta região. Este fenômeno reside no fato de que, no início do processo de combustão, a elevada disponibilidade de combustível (espécie 1) no sistema faz com que a condição estequiométrica

seja gradativamente obtida em regiões mais distantes do centro da gota, em face da difusão de espécies. Por outro lado, a medida que a quantidade de combustível no sistema passa a se tornar mais escassa, a condição estequiométrica tende a ocorrer em regiões cada vez mais próximas do centro da gota.

O modelo matemático proposto considera que o movimento da gota é proveniente do processo de expansão térmica, tal efeito pode ser verificado na Figura 3.4 onde são apresentados alguns perfis de velocidade e de temperatura ao longo do tempo. Nesta figura, constata-se que a evolução temporal dos máximos de temperatura está associada a evolução temporal dos máximos de velocidade e que a atenuação dos gradientes de temperatura provoca a redução dos valores das velocidades. Ou seja, o gradiente de temperatura, ou de massa específica, pois os mesmos estão ligados pela equação de estado, induzem o movimento do fluido.

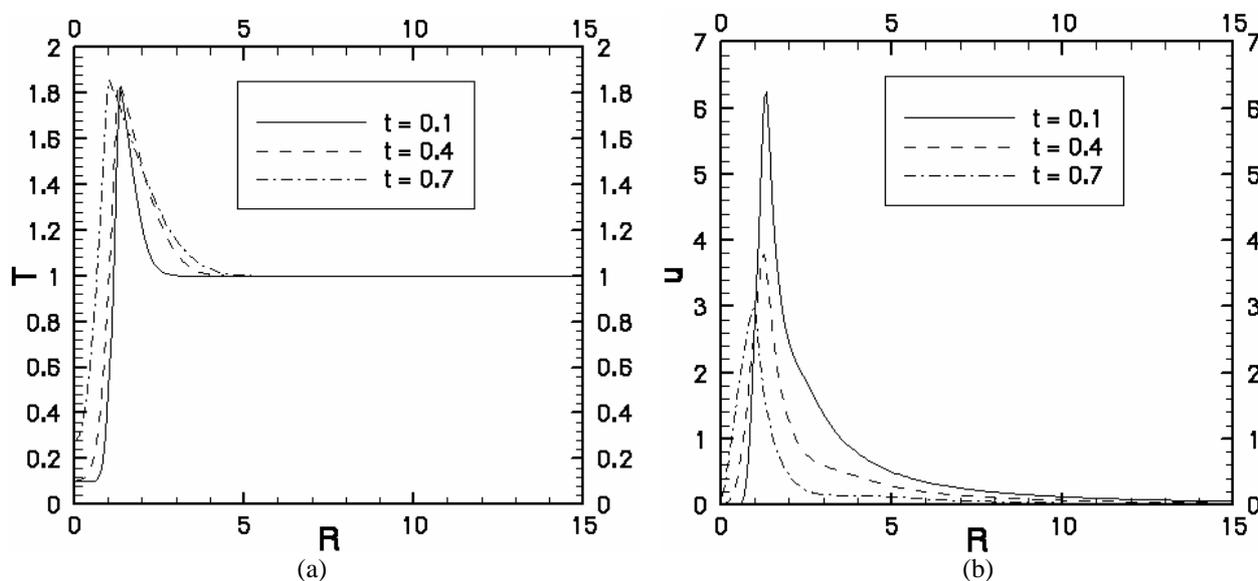


Figura 3.4. Perfis de velocidade e temperatura durante a combustão supercrítica de gotas isoladas, $q = 2$ (Caldeira et al., 2004).

As influências dos parâmetros e , f_{st} e Pe sobre o processo de combustão podem ser analisadas com base no significado físico de cada parâmetro e nos fenômenos acima discutidos. Portanto, quanto maior o valor do parâmetro “ e ”, menor o degrau inicial de temperatura, acarretando em menores velocidades no fluido. Ademais, maiores valores de “ e ” indicam que existe inicialmente menos combustível no sistema. Com relação ao parâmetro f_{st} sabe-se que o mesmo está relacionado a posição da chama e a condição estequiométrica, desta forma, quanto menor o valor deste parâmetro maior o tempo de combustão e maior a distância alcançada pela chama em relação ao centro da gota. A avaliação do número de Peclet deve considerar que no modelo matemático apresentado o número de Lewis é igual a 1, logo, a difusividade térmica é igual a difusividade de espécies e portanto quanto menor o valor do parâmetro Pe mais intenso é o processo difusivo, acelerando a atenuação dos gradientes de temperatura e o consumo de combustível.

4. Combustão de uma coluna infinita gotas em condições supercríticas: modelagem matemática

O modelo matemático apresentado, na seção anterior, para uma gota isolada em condições supercríticas foi aplicado a uma coluna infinita de gotas por Caldeira (2004). Este trabalho objetivava estudar as deformações das gotas e das chamas associadas à proximidade entre as gotas. Motivado pelo fato de que quanto menor a distância entre gotas maior o tempo de combustão. Desta forma, a distância entre gotas é um parâmetro importante no processo de combustão de sprays.

O mais simples arranjo pré-estabelecido de gotas que pode ser utilizado com a finalidade de avaliar a influência da distância entre gotas sobre o processo de combustão é o da coluna infinita de gotas. Esta simplicidade se deve às simetrias presentes no problema, conforme pode ser observado na Figura 4.1. Nesta figura se verifica a simetria axial à coluna de gotas, a simetria no plano equatorial da gota e a simetria no plano entre gotas. Estas simetrias aliadas a fronteira de truncamento do domínio em $r^+ \rightarrow \infty$ definem o domínio matemático a ser analisado mostrado na Figura 4.1b. Estas simplificações são possíveis somente quando todas as gotas possuírem as mesmas características geométricas, termofísicas e químicas e forem submetidas as mesmas condições iniciais.

O modelo matemático proposto ao ser aplicado a coluna infinita de gotas sofre a influência de mais um parâmetro: a semi-distância entre gotas, b (onde b é b^+ dividido pelo raio inicial da gota), além dos parâmetros apresentados no modelo matemático para a gota isolada.

Caldeira et al. (2004b) utilizando o modelo matemático proposto, nesta seção, avaliou a combustão de uma coluna infinita de gotas em condições supercríticas considerando os seguintes parâmetros: $e = 0,1$, $b = 2$, $Pe = 1$, $q = 2$ e $f_{st} = 0,8$. Estes resultados são mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3. A partir destas figuras é possível observar que a proximidade entre gotas modifica significativamente os campos de velocidade radial (Figura 4.2) e o campo do potencial de Shvab-Zel'dovich (Figura 4.3). As isosuperfícies de velocidade radial e as superfícies isopotenciais mostradas nas Figuras 4.2 e 4.3 apresentam-se deformadas devido ao processo interativo entre gotas. A deformação destas superfícies aumentam ao longo do tempo, entretanto os gradientes de velocidade e do potencial de Shvab-Zel'dovich são atenuados ao longo do tempo. Por outro lado, em condições de combustão de uma gota isolada, a simetria esférica dos campos de velocidade radial e do potencial de Shvab-Zel'dovich é uma característica da solução.

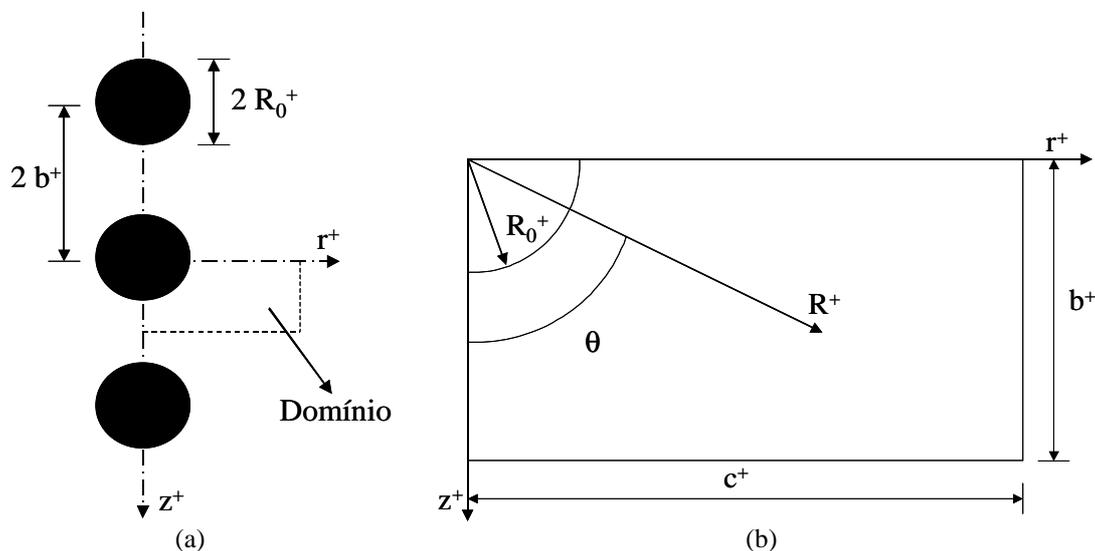


Figura 4.1. Coluna infinita de gotas: (a) geometria e (b) domínio.

Na Figura 4.3 o comportamento da isosuperfície referente ao potencial de Shvab-Zel'dovich estequiométrico ($f_{st} = 0,8$) indica que a chama, inicialmente esférica, assume uma geometria elipsoidal. Ademais, arbitrando-se que a geometria da gota pode ser definida pela isosuperfície $f = 0,9999$, constata-se, na Figura 4.3a, que a gota se deforma, modificando a sua geometria inicialmente esférica e assumindo uma geometria elipsoidal alongada em relação ao plano equatorial da gota no tempo $t = 0,1$.

A evolução morfológica da chama durante a combustão supercrítica de uma coluna infinita de gotas pode ser constituída por seis fases distintas, as quais são representada na Figura 4.4. Na primeira fase, no início do processo de combustão, a chama possui a forma esférica, em seguida a chama assume uma forma elipsoidal alongada na direção do plano equatorial da gota, pois no início do processo de combustão ocorre o fenômeno de expansão térmica, resultando em maiores velocidades ao longo do plano equatorial da gota do que sobre o eixo da coluna de gotas. A referida expansão térmica empurra a chama para as regiões mais distantes da gota, entretanto, na região entre gotas, a interação entre gotas se contrapõem a este processo. O fluxo convectivo se opõem ao fluxo difusivo de oxidante, sendo este efeito maior sobre o plano equatorial da gota do que sobre o eixo da coluna de gotas. Avançando no tempo, a chama se torna esférica, correspondendo a fase 3 da evolução morfológica da chama. A geometria esférica da chama na fase 3 é resultado da redução da concentração de oxidante ao longo da região entre gotas aliada a redução de combustível no sistema. A intensificação deste processo de transferência da massa implica no surgimento da fase 4, onde a chama assume a forma elipsoidal alongada na direção do eixo da coluna de gotas, e posteriormente da fase 5, quando a ocorre o coalescimento da chama. A sexta e última fase decorre da atenuação dos gradientes de temperatura e do potencial f , aliado ao movimento de afastamento da chama em relação ao eixo da coluna de gotas. Assim, para a chama o eixo da coluna de gotas apresenta-se como uma fonte aproximadamente uniforme de combustível, fazendo com que geometria da chama seja aproximada por um cilindro de seção transversal reta.

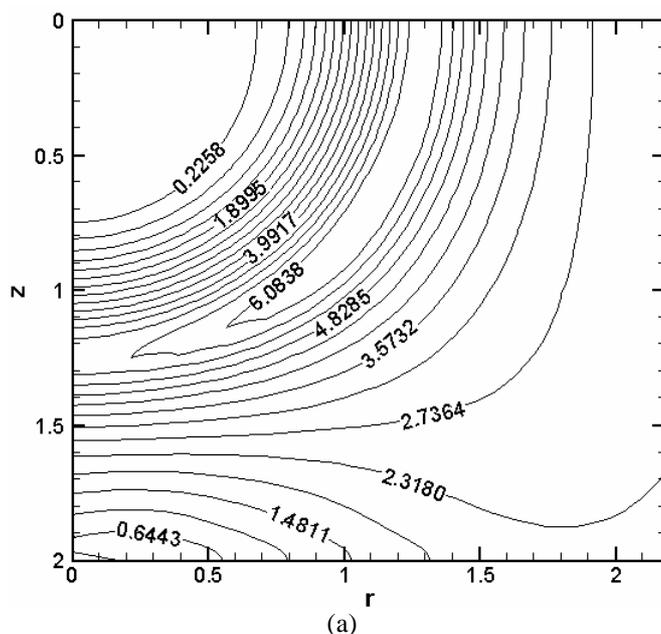


Figura 4.2. Velocidade radial nos tempos $t = 0,1$ (a) e $t = 0,7$ (b) (Caldeira et al., 2004b).

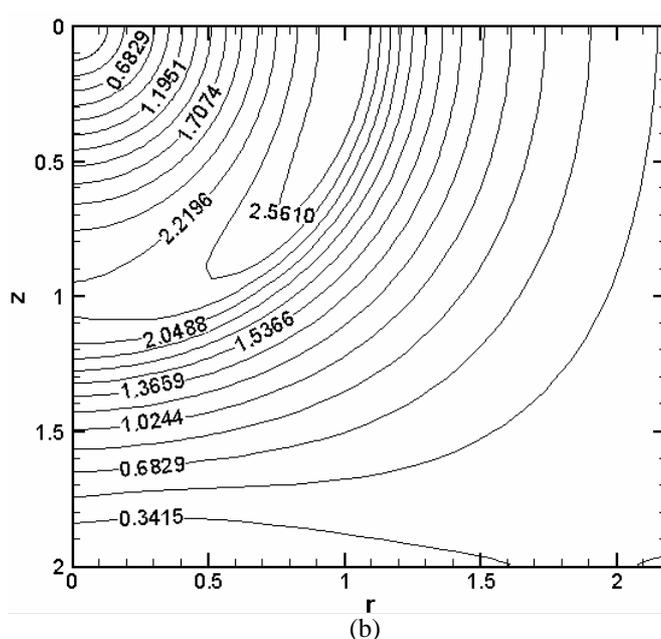


Figura 4.2 (cont.). Velocidade radial nos tempos $t = 0,1$ (a) e $t = 0,7$ (b) (Caldeira et al., 2004b).

O movimento de afastamento e, posteriormente, de aproximação da chama em relação a coluna de gotas, é análogo ao discutido com relação a gota isolada. Nas primeiras etapas do processo de combustão, a chama se desloca em direção às regiões mais ricas em oxidante, implicando no movimento de afastamento da chama em relação a coluna de gotas. Por outro lado, as gotas se comportam como fontes de combustível para a reação química, com capacidade limitada. De outro modo, o ambiente circundante possui uma capacidade ilimitada de fornecer oxidante para a reação química. Desta forma, em etapas mais avançadas no tempo, a chama se aproxima do eixo da coluna de gotas, posto que, a reação de combustão promove o aquecimento da região próxima ao eixo da coluna de gotas, além de reduzir a concentração de combustível no sistema.

É importante observar que durante o processo de combustão de uma coluna infinita de gotas em condições supercríticas, nem todas as fases da evolução morfológica da gota, representadas na Figura 4.4, necessariamente se manifestam. Ademais, em princípio, a seqüência evolutiva descrita na Figura 4.4 não é obrigatória, fases podem estar

ausentes, podendo também ocorrer o fenômeno de reversão do processo evolutivo. Ou seja, ocorrer uma involução morfológica da chama.

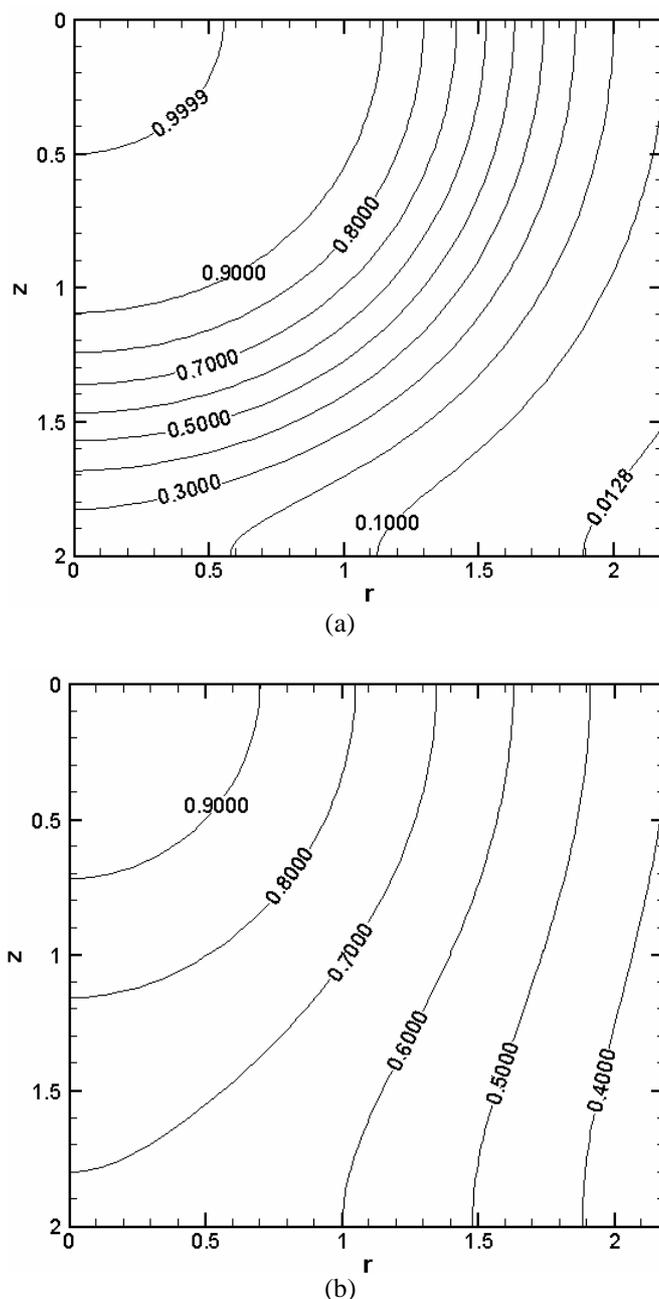


Figura 4.4 – Potencial f nos tempos $t = 0,1$ (a) e $t = 0,7$ (b) (Caldeira et al., 2004b).

A evolução morfológica da gota é semelhante a evolução morfológica da chama. Assim, a gota parte de uma geometria esférica, estabelecida pela condição inicial (fase 1). Se deforma assumindo uma geometria elipsoidal alongada sobre o plano equatorial da gota (fase 2). Em seguida, a gota passa a forma aproximadamente esférica (fase 3), podendo evoluir para a fase 4, constituindo uma geometria elipsoidal alongada na direção do eixo da coluna de gotas. As fases 5 e 6 são mais difíceis de existir durante o processo de combustão, porém as mesmas poderão ocorrer se a distância entre gotas for muito pequena, ou seja, as gotas precisam estar praticamente encostadas uma a outra. É importante observar que a reação de combustão perdura após a extinção da gota.

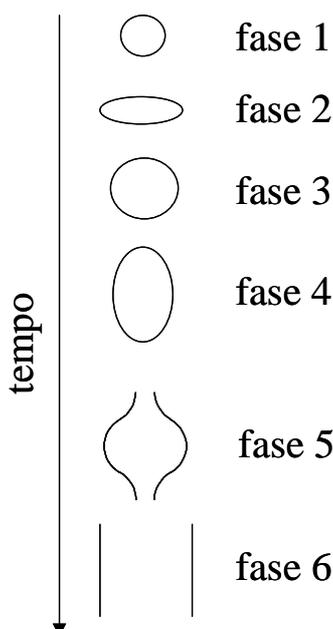


Figura 4.4. Evolução morfológica da chama.

Ressalta-se que as fases da evolução morfológica da gota e da chama não ocorrem simultaneamente. Logo, para um mesmo tempo, a gota e a chama podem estar em fases evolutivas diferentes.

Acrescenta-se que os fenômenos físicos determinantes na deformação da gota são os mesmos discutidos com relação a deformação da chama. Estes fenômenos fundamentam-se, principalmente, nos processos de transferência de calor e de espécies, acarretados pela disputa por calor pelas gotas e pelo consumo de reagentes na chama.

5. Bibliografia

- Abramzon, B., Sirignano, W. A., 1989, "Droplet Vaporization Model for Spray Combustion Calculations", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 32, pp. 1605-1618.
- Aggarwal, S. K., Yan, C., 2002, "Transcritical Vaporization of Liquid Fuel Droplet in a Supercritical Ambient", *Combustion Science and Technology*, v. 174, pp. 103-130.
- Annamalai, K., Ryan, W., 1992, "Interactive Processes in Gasification and Combustion. Part I: Liquid Drop Arrays and Clouds", *Progress in energy and Combustion Science*, v. 18, pp. 221-295.
- Bellan, J., 2000, "Supercritical (and Subcritical) Fluid Behavior and Modelling: Drops, Steams, Shear and Mixing Layers, Jets and Sprays", *Progress in energy and Combustion Science*, v. 26, pp. 329-366.
- Bellan, J., Cuffel, R., 1987, "A Theory of Non-Dilute Spray Evaporation Based Upon Multiple Drop Interactions", *Combustion and Flame*, v. 51, pp. 55-67.
- Borman, G. L., Ragland, W. K., 1998, *Combustion Engineering*, Singapura, McGraw-Hill.
- Caldeira, A. B., 2004, "Combustão de Uma Coluna Infinita de Gotas em Condições Supercríticas", D. C. tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- Caldeira, A. B., Leiroz, A. J. K., Orlande, H., R., B., 2004, "Numerical Modeling of Supercritical Droplet-Stream Combustion", In: *Proceedings of X Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas*, CD ROM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Caldeira, A. B., Leiroz, A. J. K., Orlande, H., R., B., 2004b, "Geração de Malhas Híbridas para Problemas de Vaporização e Combustão de Uma Coluna de Gotas", In: *Proceedings of III Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*, CD ROM, Belém, PA, Brasil.
- Curtis, E. W., Farrel, P. V., 1992, "A Numerical Study of High-Pressure Droplet Vaporization", *Combustion And Flame*, v. 90, pp. 85-102.
- Daou, J., 1998, "Ignition and Combustion of Fuel Pockets Moving in an Oxidizing Atmosphere", *Combustion and Flame*, v. 115, pp. 383-394.
- Daou, J., Haldenwang, P., 1997, "Lifetime and Dynamics of a Pocket of Dense Gas in a Hot Gas Flow", *European Journal of Mechanics B/ Fluids*, v. 16, n. 1, pp. 141-161.
- Daou, J., Rogg, B., 1998, "Convective Burning of Gasous Fuel Pockets and Supercritical Droplets", *Combustion and Flame*, v. 115, pp. 145-157.
- Daou, J., Haldenwang, P., Nicoli, C., 1995, "Supercritical Burning of Liquid Droplet with Detailed Chemistry", *Combustion and Flame*, v. 101, pp. 153-169.

- Delplanque, J. P., 1992, Liquid-Oxygen Droplet Vaporization and Combustion: Analysis of Transcritical Behavior and Application to Liquid-Rocket Combustion Instability, Ph.D. dissertation, University of California at Irvine, Irvine, California, USA.
- Dwyer, H. A., Stapf, P., Maly, R., 2000, "Unsteady Vaporization and Ignition of a Three-Dimensional Droplet Array", *Combustion and Flame*, v. 121, pp. 181-194.
- Faeth, G. M., Dominicus, D. P., Tulpinsky, J. F., Olson, D. R., 1969, "Supercritical Bipropellant Droplet Combustion", In: *Proceedings of 12th Symposium (International) on Combustion*, pp. 9-18.
- Glassman, I., 1997, *Combustion*, 3 ed, New York, Academic Press.
- Gliver, S. D., Abraham, J., 1996, "Supercritical Droplet Vaporization and Combustion Studies", *Progress in energy and Combustion Science*, v. 22, pp. 1-28.
- Hadelwang, P., Nicoli, C., Daou, J., 1996, "High Pressure Vaporization of LOX Droplet Crossing the Critical Conditions", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 39, pp. 3453-3464.
- Harstad, K., Bellan, J., 2001, "Evaluation of Commonly Used Assumptions for Isolated and Cluster Heptane Drops in Nitrogen At All Pressures", *Combustion and Flame*, v. 127, pp. 1861-1879.
- Harstad, K., Bellan, J., 2000, "An All-Pressure Fluid Drop Model Applied to a Binary Mixture: Heptane in Nitrogen", *International Journal of Multiphase Flow*, v. 26, pp. 1675-1706.
- Harstad, K., Bellan, J., 1999, "The Lewis Number Under Supercritical Conditions", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 42, pp. 961-970.
- Harstad, K., Bellan, J., 1998a, "Interactions of Fluid Oxygen Drops in Fluid Hydrogen at Rocket Chamber Pressures", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 41, pp. 3537-3550.
- Harstad, K., Bellan, J., 1998b, "Isolated Fluid Oxygen Drop Behavior in Fluid Hydrogen at Rocket Chamber Pressures", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 41, pp. 3551-3558.
- Harstad, K., Miller, R. S., Bellan, J., 1997, "Efficient High Pressure State Equations", *AIChE*, v. 46, pp. 1605-1610.
- Hohmann, S., Renz, U., 2003, "Numerical Simulation of Fuel Sprays at High Ambient Pressure: the Influence of Real Gas Effects and Gas Solubility on Droplet Vaporisation", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 46, pp. 3017-3028.
- Hsieh, K. C., Shuen, J. S., Yang, V., 1991, "Droplet Vaporization In High-Pressure Environments I: Near Critical Conditions", *Combustion Science and Technology*, v. 76, pp. 111-132.
- Jiang, T. L., Chiang, W. T., 1994, "Vaporization of a Dense Spherical Cloud of Droplets at Sub- and Super-Critical Conditions", *Combustion and Flame*, v. 99, pp. 658-708.
- Kang, S. H., Baek, S. W., 2001, "Natural Convection Effect on the Droplet Ignition in High Pressure Condition", *Combustion Science and Technology*, v. 164, pp. 279-305.
- Klingenberg, G., Knöchel, H., Maag, H. J., 1995, "Gun Propulsion Concepts. Part I: Fundamentals", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 20, pp. 304-310.
- Kuo, K. K., 1986, *Principles of Combustion*, USA, Wiley-Interscience.
- Labowsky, M., 1986, "Comments Arising from: "Effects of Multiple Particle Interactions on Burning Droplets" by M. Maberry, A. K. Ray and K. Leung, *Combust. Flame* 57:237 (1984)", *Combustion and Flame*, v. 65, pp. 367-369.
- Labowsky, M., 1980, "Calculation of the Burning Rates of Interacting Fuel Droplets", *Combustion Science and Technology*, v. 22, pp. 217-226.
- Labowsky, M., 1978, "A Formalism for Calculating the Evaporation Rates of Evaporating Interacting Particles", *Combustion and Flame*, v. 18, pp. 145-151.
- Labowsky, M., 1976, "The Effect of Nearest Neighbor Interactions on the Evaporation Rate of Cloud Particles", *Chemical Engineering Science*, v. 31, pp. 803-813.
- Lazar, R. S., 1970, Ph.D. dissertation, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA.
- Leiroz, A. J. K., 1996, Numerical Study of Droplet-Stream Vaporization and Combustion, Ph.D. dissertation, University of California at Irvine, Irvine, California, USA.
- Leiroz, A. J. K., Rangel, R. H., 1997, "Flame and Droplet Interaction Effects During Droplet-Stream Combustion at Zero Reynolds Number", *Combustion and Flame*, v. 108, pp. 287-301.
- Leiroz, A. J. K., Rangel, R., 1995, "Numerical Study of Droplet-Stream Vaporization at Zero Reynolds Number", *Numerical Heat Transfer, Part A*, v. 27, pp. 273-296.
- Lewis, B., von Elbe, G., 1987, *Combustion Flames and Explosions of Gases*, 3 ed, New York, Academic Press.
- Librovich, B. V., Makhviladze, G. M., Roberts, J. P., Yakush, S. E., 1999, "Numerical Analysis of Laminar Combustion of Fuel Gas Clouds", *Combustion and Flame*, v. 118, pp. 669-683.
- Maag, H. J., Klingenberg, G., 1996, "Gun Propulsion Concepts. Part II: Solid and Liquid Propellants", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v.21, pp. 1-7.
- Maberry, M., Ray, A. K., Leung, K., 1984, "Effects of Multiple Particle Interactions on Burning Droplets", *Combustion and Flame*, v. 57, pp. 237-245.
- Maliska, C. R., 1995, *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*, LTC.
- Mikami, M., Kono, M., Sato, J., Dietrich, D. L., 1998, "Interactive Effects in Two Droplets Combustion of Miscible Binary Fuels at High Pressure, In: *Proceedings of 27th Symposium (International) on Combustion*, pp. 2643-2649.

- Mikami, M., Kato, H., Sato, J., Kono, M., 1994, "Interactive Combustion of Two Droplets in Microgravity, In: Proceedings of 25th Symposium (International) on Combustion, pp. 431-438.
- Moreira Filho, E. G., Mejias, M. M., Orlande, H. R. B., Leiroz, A. J. K., 2002, "Computational Aspects of Metrics Evaluation for the Finite Volume Method", In: Proceedings of IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas, CD ROM, Caxambú, MG, Brasil.
- Nelson, L. C., Obert, E. F., 1954, "Generalized p v T Properties of Gases", Transactions of ASME, v. 76, pp. 1057-1066.
- Nohara, H., Maruta, K., Hasegawa, S., Kobayashi, Nioka, T., 2000, "Microgravity Ignition Experiment on the Droplet Array in High-Temperature Low-Speed Airflow", Combustion Science and Technology, v. 153, pp. 169-178.
- Nomura, H., Ujiie, Y., Rath, H. J., Sato, J., Kono, M., 1996, "Experimental Study on High Pressure Droplet Evaporation Using Microgravity Conditions", In: Proceedings of 26th Symposium (International) on Combustion, pp. 1267-1273.
- Okai, K., Tsue, M., Kono, M., Sato, J., Dietrich, D. L., Williams, F., 2003, "An Experimental Study of Microgravity Combustion of a Droplet Near a Wall", Combustion and Flame, v. 133, pp. 169-172.
- Oran, E. S., Boris, J. P., 1991, Numerical Approaches to Combustion Modeling, Progress in Astronautics and Aeronautics, v. 135, AIAA.
- Patankar, S. V., 1980, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Taylor & Francis.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., 1987, The Properties of Gases and Liquids, New York, McGraw-Hill.
- Sánchez-Tarifa, C., Crespo, A., Fraga, E., 1972, "A Theoretical Model for the Combustion of Droplets in Super-critical Conditions and Gas Pockets", Astronautica Acta, v. 17, pp. 685-692.
- Sangiovanni, J. J., Labowsky, M., 1982, "Burning Times of Linear Fuel Droplet Arrays: A Comparison of Experiment and Theory", Combustion and Flame, v. 47, pp. 15-30.
- Sato, J., 1993, "Studies on Droplet Evaporation and Combustion in High Pressures", AIAA 93-0813, 31st Aerospace Science Meeting, pp. 11-14, Reno, NV.
- Sato, J., Tsue, M., Niwa, M., Kono, M., "Effects of Natural Convection on High-Pressure Droplet Combustion", Combustion and Flame, v. 82, pp. 142-150.
- Shaw, B. D., Dwyer, H. A., Wei, J. B., 2002, "Studies on Combustion of Single and Double Streams of Methanol and Methanol/ Dodecanol Droplets", Combustion Science and Technology, v. 174, n. 3, pp. 29-50.
- Shuen, J. S., Yang, V. e Hsiao, C. C., 1992, "Combustion of Liquid-Fuel Droplets in Supercritical Conditions", Combustion and Flame, v. 89, pp. 299-319.
- Spalding, D. B., 1953, "The Combustion of Liquid Fuels", In: Proceedings of the 4th International Symposium of Combustion, pp. 847-864, Cambridge, MA, USA.
- Spalding, D. B., 1955, Some Fundamentals of Combustion, chapter 4, Butterworths, London.
- Sutton, G. P., 1986, Rocket Propulsion Elements – An Introduction to the Engineering of Rockets, 5 ed, Wiley-interscience.
- Van Dormaal, J. P., Raithby, G. D., 1984, "Enhancements of the Simple Method for Predicting Incompressible Fluid Flows", Numerical Heat Transfer B, v. 7, pp. 147-163.
- Westbrook, C. K., Dryer, F. L., 1981, Combustion Science and Technology, v. 27, pp. 31-43.
- Williams, F. A., 1985, Combustion Theory, 2 ed, Addison Wesley.
- Zhu, G. S., Aggarwal, S. K., 2000, "Transient Supercritical Droplet Evaporation with Emphasis on the Effects of Equation of State", International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 43, pp. 1157-1171.
- Zhu, G. S., Reitz, R. D., 2002, "A Model for High-Pressure Vaporization of Droplets of Complex Liquid Mixtures Using Continous Thermodynamics", International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 45, pp. 495-507.
- Zhu, G. S., Reitz, R. D., Aggarwal, S. K., 2001, "Gas-Phase Unsteadiness and Its Influence on Droplet Vaporization in Sub and Super-Critical Enviroments", International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 44, pp. 3081-3093.
- Zimmermann, G., Glütin, E., Klingenberg, G., Bertels, W. Ch., 1998, "Regenerative Liquid Propellant Gun of Caliber 40mm", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, v. 23, pp. 167-171.